

Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

Graphenoxid in Funktionalisierung mit Polymeren und zur Herstellung von Nanopartikel-Hybridmaterialien

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

vorgelegt von

Gregor Karl Backert

geboren in Heppenheim an der Bergstraße

Mainz, August 2015



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Die vorliegende Dissertation wurde, unter der Betreuung von [REDACTED]
[REDACTED], in der Zeit von Juni 2011 bis Juli 2015 am Institut für Organische
Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Dekan:

[REDACTED]

1. Berichterstatter:

[REDACTED]

2. Berichterstatter:

[REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 24.09.2015

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Doktorarbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel und zitierten Quellen verwendet habe.

Diese Dissertation wurde weder in der jetzigen, noch in einer abgewandelten Form bei einer anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinem sonstigen Prüfungszweck gedient.

Mainz, August 2015

Gregor Karl Backert

Inhaltsverzeichnis

Abstract	V
Kurzdarstellung	VII
1. Einführung	1
1.1. Graphen.....	1
1.2. Graphenoxid.....	4
1.2.1. Funktionalisierung von Graphenoxid.....	12
1.2.2. Graphenoxid in Flüssigkristallinen Phasen	17
1.3. Mikroporöse Filme aus „Atmungsfiguren“	22
1.4. Lithium-Ionen Batterien.....	30
1.5. Polymerisationsmethoden.....	35
1.5.1. Atom Transfer Radikal Polymerisation	36
1.5.2. Reversible Additions Fragmentierungs Kettentransfer-Polymerisation	37
2. Zielsetzung	39
3. Ergebnisse	41
3.1. Graphenoxid.....	41
3.1.1. Beobachtung Flüssigkristalliner Phasen von dispergiertem GO.....	49
3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid	59
3.2.1. Amin-funktionalisiertes Polystyrol	59
3.2.2. Polymere mit Pyren-Bausteinen.....	62
3.2.3. Perylenbisimide mit Poly(ethylenglycol)-Seitenketten.....	73
3.3. Funktionalisierung mit Polymeren	77
3.3.1. Kovalentes Funktionalisieren von Graphenoxid mit Polystyrol	77
3.3.2. Nicht-kovalente Funktionalisierung mit Polymeren.....	90
3.4. Orientierung von PS-GO in Filmen und in der Schmelze	99
3.5. Filme mit „Atmungsfiguren“	107
3.6. Sulfatiertes Graphenoxid.....	116
3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO	130
3.7.1. Ni@Fe ₂ O ₃ Superpartikel.....	131
3.7.1.1. Verwendung als Aktivmaterial in LIBs	137
3.7.1. Nanopyrit.....	141
3.7.2. Fe ₂ O ₃ Nanoreis	146
4. Zusammenfassung und Fazit	151

5. Analysemethoden und Synthesen	155
5.1. Analysemethoden und -geräte	155
5.2. Chemikalien	158
5.3. Synthesen	159
5.3.1. Graphenoxid	159
5.3.2. GO-Reduktion mit Hydrazin	161
5.3.3. Amin-funktionalisiertes Polystyrol	162
5.3.3.1. Polystyrol mit ω -ständigem Brom	162
5.3.3.2. Polystyrol mit ω -ständigem Azid	163
5.3.3.3. Polystyrol mit ω -ständigem Amin	164
5.3.4. DIC-Kopplung von ω -Amino-Polystyrol an Graphenoxid	166
5.3.5. Pyren-Monomer	168
5.3.5.1. 1-Pyrenbutanol	168
5.3.5.2. 1-(4-Pyrenyl) butyl methacrylat (PBMA)	169
5.3.6. P(DEGMEMMA)-b-P(PBMA)	170
5.3.7. Poly(ethylenglycol) methylether 2-brom isobutyrat	172
5.3.7.1. mPEG ₇₅₀ 2-brom isobutyrat	172
5.3.7.2. mPEG ₂₀₀₀ 2-brom isobutyrat	173
5.3.7.3. mPEG ₅₀₀₀ 2-brom isobutyrat	173
5.3.7.4. Spektroskopische Daten	173
5.3.8. mPEG-b-P(PBMA)	174
5.3.9. Poly(ethylenglycol) methylether amin	176
5.3.9.1. mPEG ₇₅₀ -NH ₂	177
5.3.9.2. mPEG ₂₀₀₀ -NH ₂	177
5.3.9.3. Spektroskopische Daten	178
5.3.10. <i>N,N'</i> -[Poly(ethylenglycol) methylether]perylene-3,4:9,10-tetracarboxy diimid	180
5.3.11. Sulfatiertes Graphenoxid	182
5.3.11.1. Aufarbeitung mit Diethylether	182
5.3.11.2. Aufarbeitung mit Wasser	183
5.3.12. Hybridmaterial mit Ni@Fe ₂ O ₃ Partikeln	183
5.3.12.1. Synthese der Ni@Fe ₂ O ₃	183
5.3.12.2. Synthese der sGO-Ni@Fe ₂ O ₃ Hybridmaterialien	184
5.3.12.3. Elektrochemische Charakterisierung	185
5.3.13. Hybridmaterial mit Fe ₂ O ₃ -Nanoreis	186
5.3.13.1. Synthese der Nanoreis-Partikel	186
5.3.13.2. Synthese des sGO@Nanoreis-Hybridmaterials	186

5.3.14. Hybridmaterial mit Nanopyrit	186
5.3.14.1. Synthese der Nanopyrit-Partikel	186
5.3.14.2. Synthese des sGO@Nanopyrit-Hybridmaterials	186
5.3.15. Herstellung von Atmungsfiguren	187
6. Literaturverzeichnis	189
7. Abkürzungsverzeichnis	203
8. Publikationen	207
9. Danksagung	209

Abstract

Since the first report on its isolation by Novoselov and Geim, graphene has evolved as the rising star in material science.

Starting from the low-cost graphite, graphene oxide is the starting point of this thesis. Due to its shape anisotropy it was found to show liquid crystalline phases in water and DMF. The graphene oxide's properties are then adapted with selective functionalizations.

In combination with polymers a dispersibility in organic solvents is expected. Using polymers that carry Pyrene-blocks or Perylene-units as anchoring moieties, a non-covalent functionalization of reduced graphene oxide can be expected due to π - π -interaction. However, the variation of solubilising polymer and solvents yielded no stable dispersions.

When coupling an ω -amino-functionalized polystyrene to the carboxylic acid of graphene oxide, stable dispersions could be achieved in various solvents. This material was used to produce polymer films that showed birefringence when external stress was applied during preparation. Furthermore, microporous films of this compound were achieved by using the so-called breathing figure method.

In a second part of this thesis, graphene oxide was introduced into fuming sulphuric acid. The reaction led to reduced and sulfonated graphene oxide, whereby the workup procedure was accelerated and improved by introducing aqueous washing.

This material was combined with various inorganic nanoparticles, yielding new hybrid materials by a wet-chemical route. This wrapping-process showed to be highly versatile and facile.

In combination with Ni@Fe₂O₃-superparticles, the properties as anode material in Lithium-Ion batteries were examined. In comparison with the un-wrapped material, the hybrid material showed an outstanding performance with respect to reversible capacity and C-rate capability. The improved electrochemical performance underlines the potential of this method.

Kurzdarstellung

Seit der ersten Isolierung von Graphen durch Novoselov und Geim ist dieses zweidimensionale Material – wie auch andere Kohlenstoffnanopartikel zuvor – im zentralen Forschungsinteresse.

Eine gut zugängliche Variante des Graphens – das Graphenoxid – soll in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial für gezielte Funktionalisierungen verwendet werden. Über die Oxidation von Graphit hergestellt, konnten damit sowohl in Wasser als auch in DMF Flüssigkristalline Phasen beobachtet werden.

Die Funktionalisierung des Graphenoxids mit Polymeren sollte dieses form-anisotrope Material in organischen Lösungsmitteln dispergierbar machen. Für eine nicht-kovalente Funktionalisierung wurden Polymeren mit Pyren-Block oder Perylenbisimidin als Ankergruppe hergestellt. Stabile Dispersionen mit reduziertem Graphenoxid konnten damit jedoch nicht erhalten werden.

Eine kovalente Funktionalisierung durch Kopplung von ω -Amino-Polystyrol an die Säuregruppen des Graphenoxids war erfolgreich und das Produkt gut dispergierbar. Dieses Polystyrol-funktionalisierte Graphenoxid zeigte in Polymerfilmen eine gewisse Ordnung wenn bei der Herstellung äußere Kräfte eingebracht wurden. Auch die Herstellung von mikroporösen Filmen über Atmungsfiguren konnte mit diesem Material erfolgreich gezeigt werden.

Eine andere Funktionalisierung wurde durch Eintragen von Graphenoxid in Oleum erreicht. Die Herstellung des so erhaltenen reduzierten und sulfatierten Graphenoxids konnte durch die Entwicklung einer wässrigen Aufarbeitung verbessert werden.

Dieses Material wurde in der Kombination mit anorganischen Nanopartikeln wiederum zur Herstellung von Hybridmaterialien verwendet. Das Konzept der Nanopartikel-Umwicklung erwies sich als hochflexibel und gut realisierbar.

Besonders gute Eigenschaften zeigte eines der Hybridmaterialien mit Ni@Fe₂O₃-Superpartikeln in der Verwendung als Anoden-Material in Lithium-Ionen Batterien. Hier konnten im Vergleich mit den unmodifizierten Partikeln sowohl in Bezug auf Langzeitstabilität, als auch auf spezifische Kapazität deutliche Verbesserungen erzielt werden, was das Potential dieser Methode unterstreicht.

1. Einführung

1.1. Graphen

In der Welt der Kohlenstoffnanopartikel haben sich in den letzten 30 Jahren eine ganze Reihe an Teilchen hervor getan. Kroto et al beschrieben 1985 das erste Buckminsterfulleren: Ein sphärisches Molekül aus 60 Kohlenstoffatomen.¹ Im Jahr 1991 konnte Iijima als erster die Existenz von Kohlenstoffnanoröhrchen nachweisen.²

Beide Strukturen leiten sich wie in Abbildung 1–1 veranschaulicht, quasi aus dem Graphit ab und sind aufgebaut aus dessen hexagonalem Grundgerüst sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome.³ Sind für die Wölbung des Buckminsterfulleren neben den Sechsringen auch noch Fünfringe nötig, kann man bei Kohlenstoffnanoröhren auch von einer zusammengerollten, einzelnen Ebene des Graphits sprechen. Aus dem 3D Graphit lässt sich also ein 0D Fulleren und eine 1D Kohlenstoffnanoröhre entwickeln. Der fehlende Schritt und die dabei eigentliche Grundstruktur für die zunächst gefundenen Strukturen ist das lange theoretisch diskutierte und 2004 erstmals von Novoselov et al isolierte zweidimensionale Graphen.^{4–7}

Bereits 1986 wurde der Begriff Graphen von Boehm et al vorgeschlagen und leitet sich aus dem Graphit und der Endung „-en“ für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Trivialnamen, wie beispielsweise Anthracen oder Pyren, ab.^{7,8} Im Jahr 1997 wurde die Bezeichnung solcher graphitischer Monolagen auch von der IUPAC kanonisiert.⁷

Ebenso wie die früheren Kohlenstoffnanopartikel löste auch die nun beschriebene Handhabbarkeit von Graphen ein großes Forschungsinteresse aus. Für Materialwissenschaftler sind dabei im Besonderen die hohen Young-Moduln ($>0.5-1.0$ TPa), die großen Federkonstanten (1-5 Nm), große spezifische Oberflächen ($400-700$ m² g⁻¹) sowie eine hohe optische, von der Feinstrukturkonstante des Materials abhängige Transparenz ($\sim 97.7\%$) interessante Charakteristika.^{7,9–11}

1. Einführung

Bei den physikalischen Eigenschaften sei das relativistische Verhalten der Elektronen hervorzuheben. Deren Verhalten lässt sich nicht anhand der Schrödingergleichung, sondern als Quasiteilchen ohne Masse aus der (2+1)-dimensionalen Dirac-Gleichung beschreiben. Die Messung der elektronischen Eigenschaften von Graphen eröffnet damit eine neue Möglichkeit für Untersuchungen in der Quantenelektrodynamik.^{3,5} Darüberhinaus haben die Elektronen des Graphen als Ladungsträger eine herausragende Beweglichkeit, das Material zeigt ungewöhnliche Quanten-Hall-Effekte und es handelt sich dabei auch um einen Halbleiter mit der Bandlücke 0, weshalb sich die Ladungsträger kontinuierlich zwischen Elektron und Loch verschieben lassen.^{3,9,12} Es sei dabei angemerkt, dass man deutliche Bandlücken finden kann, wenn das System wie in sogenannten Graphen-Nanobändern in mindestens einer Richtung räumlich auf wenige Nanometer eingeschränkt wird.¹³

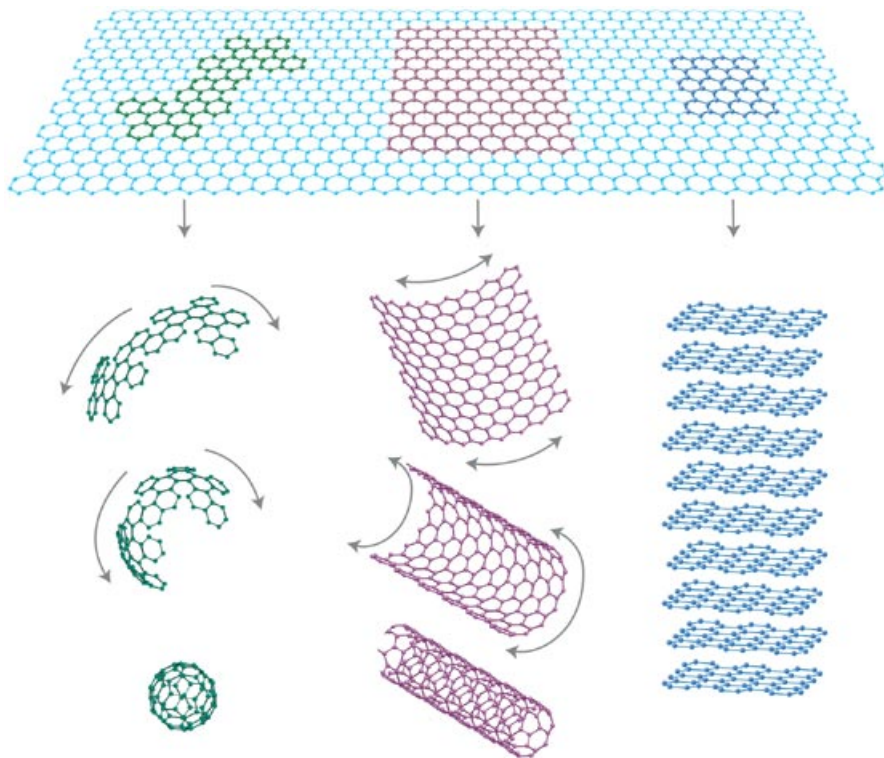


Abbildung 1-1: Ableitung der Strukturen von Kohlenstoffnanopartikeln wie dem 0D Buckminsterfulleren (dunkelgrün), der 1D Kohlenstoffnanoröhre (rot) und dem 3D Graphit (dunkelblau) aus der „Mutter aller graphitischen Materialien“ (Geim & Novoselov) – dem 2D Graphen (hellblau).³

Die Isolation einer eigentlich physikalisch nicht zu erwartenden und trotz seiner großen Oberfläche chemisch stabilen Kohlenstoffmonolage hat ihren Ursprung in der zunächst verwendeten Top-down Herstellung.^{3,8} Entsprechend der Ab-

Abbildung 1–2 a werden mit einem Klebeband zunächst die obersten Schichten eines kristallinen Graphitblockes abgenommen. Dieses Abtragen wird an der genommenen Probe mehrfach wiederholt und schließlich die Probe auf ein Substrat gepresst. Nach dem Entfernen des Klebebandes bleiben einige Flokken zurück, bei denen es sich um Graphen handeln kann.^{8,14}

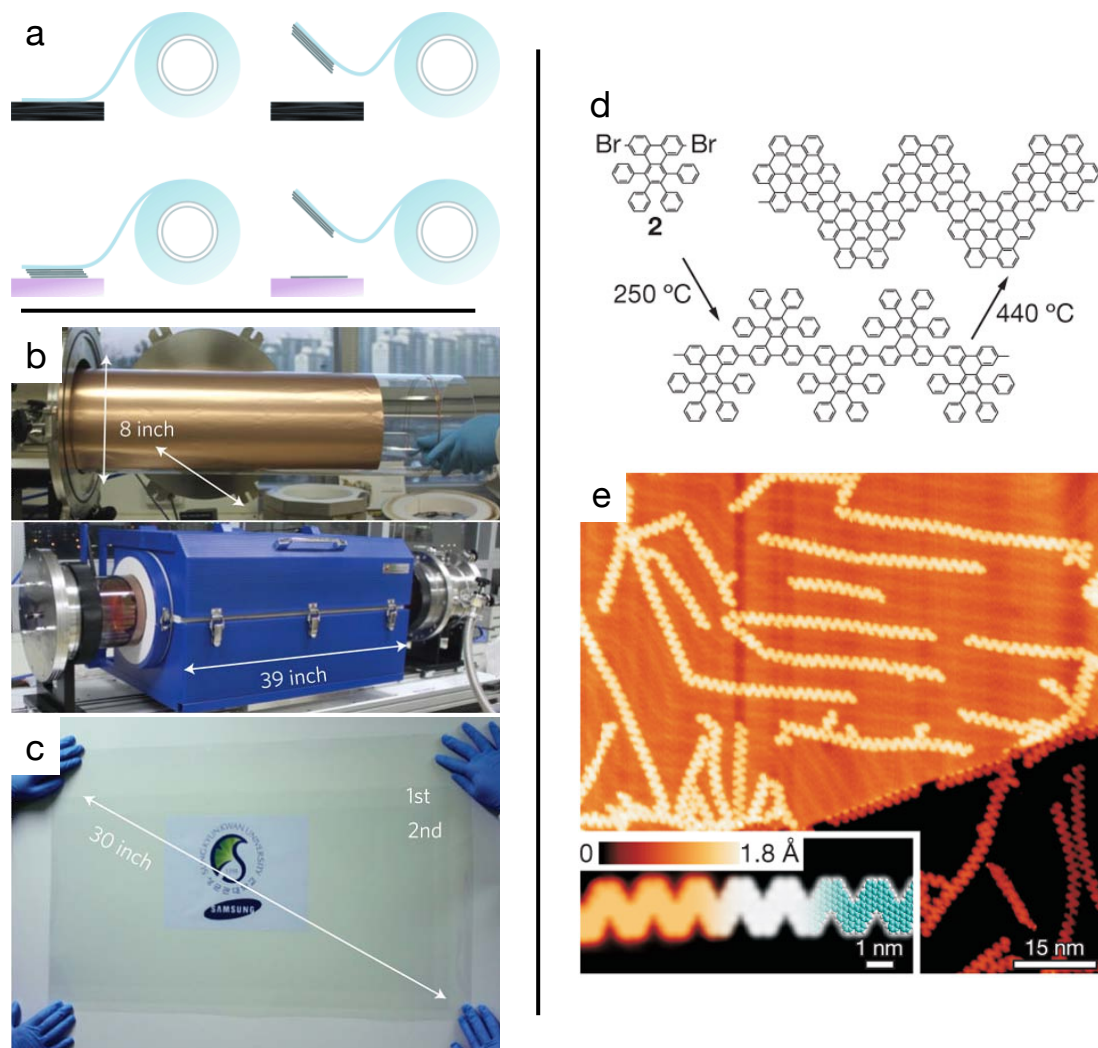


Abbildung 1–2: a) Graphenherstellung mittels mikromechanischer Spalttechnik (Klebeband), zunächst wird die oberste Schicht eines Graphitblockes abgetragen (oben), dann auf ein Substrat gepresst und der Rückstand nach Abziehen des Klebebandes verwendet (unten);¹⁴ b) oben: Kupferfolie in einer Quarzglasröhre, unten: Ofen um die Quarzröhre, die Kupferfolie reagiert hier mit Methan und Wasserstoffgas bei hohen Temperaturen;¹⁵ c) der im Reaktor aus b) hergestellte Graphenfilm nach Rolle-zu-Rolle Übertragung auf ein PET-Substrat;¹⁵ d) Reaktionsschema für die Synthese von zickzackförmigen Graphen-Nanobändern aus 6,11-Dibromo-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylen als Monomer;¹³ e) Rastertunnelmikroskopieaufnahmen der zickzackförmigen Graphen-Nanobänder auf Gold(111) Oberfläche.¹³

Da dieser Vorgang zwar sehr reines und einfach zugängliches Material liefert, dabei aber sehr zeitintensiv und von geringer Ausbeute ist, sind auch andere

1. Einführung

Wege zu Graphen beschrieben: Ein Bottom-up Prozess wird beispielsweise bei der Synthese von kleineren, in der Regel präziseren Graphenstrukturen verwendet. Dabei werden Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe entweder oberflächengestützt oder in Lösung oxidativ gekoppelt, wodurch beispielsweise Graphen-Nanobänder (vgl. Abbildung 1–2 d/e) oder auch Graphen-Quantenpunkte erhalten werden können.^{13,16–18}

Für gleichmäßige und großflächige Graphenschichten wie sie für Displays Verwendung finden könnten, bietet sich die chemische Gasphasenabscheidung auf metallischem Substrat an (Abbildung 1–2 b/c). Bei geringem Druck und Temperaturen um 1000 °C wächst das Graphen auf einer Kupferfolie auf, sobald die Gasphase mit einer Kohlenstoffquelle wie Methan beschickt wird.^{15,19} Dabei hat sich Kupfer gegenüber anderen Metallen wie Nickel als vorteilhaft erwiesen.¹⁹ Es konnte darüberhinaus gezeigt werden, dass die Kohlenstoffquelle prinzipiell frei wählbar ist.²⁰

Auch die Synthese von einzelnen Graphenflocken aus Graphit in Suspension mit kationischem Detergens,²¹ oder mittels kovalenter Funktionalisierung von interkaliertem Graphit konnte gezeigt werden.²²

Für großtechnische Anwendungen sind die hier genannten Herstellungsverfahren mit Ausnahme der Gasphasenabscheidung nicht geeignet. Im Zuge des Forschungsdrangs rund um Graphen wurden deshalb chemische Entwicklungen aus dem 19. Jahrhundert wiederentdeckt.

1.2. Graphenoxid

Die gute Verfügbarkeit von Graphit spricht dafür, dieses als preiswerte Quelle für Graphenmaterialien zu verwenden. Die Untersuchung von Graphit aus verschiedenen Abbaugebieten und seine Verwendung für die Stahlherstellung führte im 19. Jahrhundert zu vielen Versuchen mit diesem Mineral. Erste Untersuchungen von Schafhaeutel im Jahr 1840 zeigten ein Exfolieren von Graphit durch Zugabe von Schwefel- und Salpetersäure.^{23,24} Dies lässt sich mitunter durch die Interkalation von Graphit durch Schwefelsäure erklären.⁷ In späteren Versuchen zeigte Brodie die Oxidation von Graphit, welches – in rauchender

Salpetersäure dispergiert – wiederholt mit Kaliumchlorat versetzt wurde.²⁵ Brodie nannte das gelbe Material aufgrund seiner sauren Eigenschaften „graphic acid“.^{25,26} Eine praktische Verbesserung der „Darstellung von Graphitsäure“ konnte Staudenmaier zeigen, indem er Schwefel- und Salpetersäure zum Dispergieren verwendete und das Kaliumchlorat in kleinen Portionen zugab.²⁷ In seiner Publikation von 1898 machte Staudenmaier bereits die Feststellung, dass er mit Kaliumpermanganat ebenfalls Graphit oxidieren könne.²⁷ Erst 1957 wurde von Hummers und Offeman jedoch die Herstellung von „graphitic oxide“ – also Graphitoxid – aus in konzentrierter Schwefelsäure dispergiertem Graphit durch Zugabe von Natriumnitrat und kleinen Portionen von Kaliumpermanganat beschrieben.²⁸ Diese Darstellung von Graphitoxid ist inzwischen allgegenwärtig und wird in verschiedenen Modifikationen als „Hummers-Methode“ bezeichnet.^{26,29–31} Als aktives Oxidationsmittel darf dabei Dimanganheptoxid angenommen werden, welches beim Lösen von Kaliumpermanganat in Schwefelsäure entsteht und auch die grünlich-braune Farbe während der Reaktion erklärt:²⁶

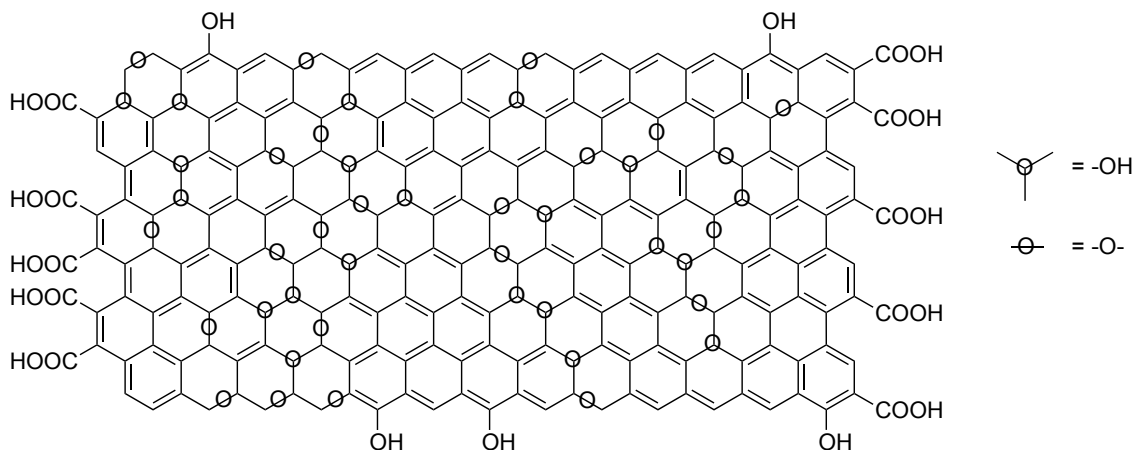
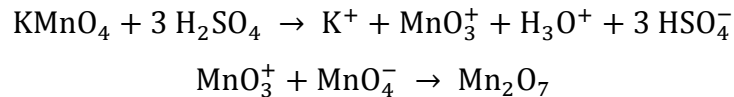


Abbildung 1–3: Struktur des Graphit/Graphen Oxids nach dem Modell von Lerf-Klinowski mit Hydroxy- und Epoxygruppen auf der Ebene, sowie Carbonsäuregruppen am Rand. Angepasst nach Klinowski et al.³²

Über die Struktur des Graphitoxids wurden diverse Annahmen gemacht, welche sowohl geordnete, als auch ungeordnete Oxidationen zur Grundlage hatten.^{26,33} Die aktuell am weitesten akzeptierte Struktur basiert auf einem nicht-stöchiometrischen und amorphen Modell von Lerf und Klinowski und ist in Ab-

1. Einführung

bildung 1–3 gezeigt.^{26,32} Die Entwicklung des Modells basiert dabei auf verschiedenen NMR-Messungen des „reinen“ Graphitoxids, sowie diverser NMR-spektroskopischer Untersuchungen auf sein Einlagerungs- und Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Substanzen.³² Auf der Ebene finden sich dem Modell nach Epoxid- und Hydroxygruppen. Die Ränder sind darüberhinaus auch mit Carbonsäuregruppen belegt. Eine wichtige Erkenntnis ist darüberhinaus das Vorliegen zusammenhängender, aromatischer Bereiche.

Der Charme des Graphitoxids liegt in der durch die Oxidation hervorgerufene Polarisierung der einzelnen Graphitschichten. Der Abstand zwischen den Atomlagen wächst durch den Aufbruch des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffgerüst von 3.35 Å im Graphit auf etwa 6.8 Å im Graphitoxidpulver.³⁴ Aufgrund dieser Strukturveränderung ist der Zusammenhalt der dreidimensionalen Struktur mit Hilfe der Van-der-Waals-Kräfte sowie π - π -Wechselwirkungen deutlich geschwächt und ein Abblättern wie beispielsweise durch Ultraschall in polaren Medien wird begünstigt.^{7,34} Auf diese Weise kann das Graphitoxid zu monolagigem Graphenoxid umgewandelt werden. Dieses ist in einigen polaren Medien wie Wasser oder DMF stabil dispergierbar.³⁵ Die Einfügung in Abbildung 1–4 a zeigt eine solche verdünnte Dispersion. Darüberhinaus kann man in dem gezeigten AFM-Bild die bei einer Monolage von Graphenoxid zu erwartende Höhe von 1 nm erkennen.³⁶

Abbildung 1–4 b und c zeigen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen großer Graphenoxid-Flocken, welche durch Tauchbeschichtung von Silicium-Wafern im Langmuir-Blodgett-Trog erhalten wurde.³⁰ Gut zu erkennen ist die Polydispersität, welche aufgrund des Ausgangsmaterials Graphits nicht zu vermeiden ist. Darüberhinaus ist in der zweiten Abbildung auch zu erkennen, dass der Kontrast durch Aufbringen einer zweiten Schicht deutlich steigt. Bereits die Untersuchung im REM kann im Vergleich also einen Eindruck von der Mono- oder Mehrlagigkeit der Probe ermöglichen.

Die Polydispersität der Graphenoxid-Proben ist auch in Abbildung 1–4 e deutlich zu sehen. Es wird darüberhinaus auch erkennbar, dass die Form des Ausgangsmaterials Einfluss auf die allgemein erreichbare Größe und das Aspektverhältnis der Graphenoxid-Flocken hat.³⁷

Eine direkte Anwendungsmöglichkeit konnten beispielsweise Ruoff et al zeigen, indem sie sogenanntes Graphenoxid-Papier herstellten. Dieses Papier wird durch Filtration einer Graphenoxid-Dispersion hergestellt und ist – wie in Abbildung 1–4 d zu sehen – lamellar aufgebaut. Seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften könnten es für neuartige Hybridmaterialien interessant machen.

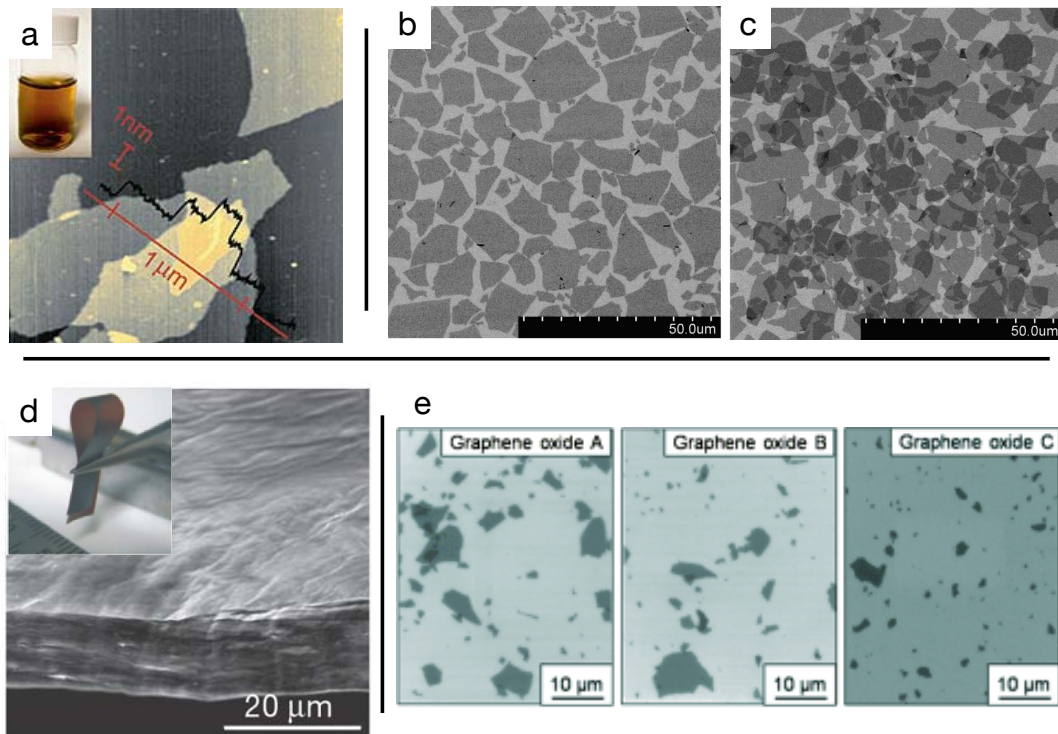


Abbildung 1–4: **a)** AFM-Bild von Graphenoxid auf Mica. Der Linienscan zeigt Höhen der einzelnen Scheiben von etwa 1 nm. Ein Foto der verwendeten wässrigen Graphenoxid-Dispersion ist eingefügt.³⁶ **b)** REM-Bild einer Graphenoxid-Monolage nach Tauchbeschichten im Langmuir-Blodgett-Trog. (Maßstab: 50 µm);³⁰ **c)** REM-Bild einer Graphenoxid-Doppellage nach wiederholtem Tauchbeschichten im Langmuir-Blodgett-Trog bei gleichem Oberflächendruck wie b). (Maßstab: 50 µm);³⁰ **d)** REM-Bild des Querschnitts von Graphenoxid-Papier mit sichtbarer Lamellenstruktur und Fotografie des Graphenoxid-Papiers (Einfügung).²⁹ **e)** REM-Bilder von Graphenoxid aus verschiedenen Graphit-Quellen.³⁷

Um das Graphenoxid (GO) in das oftmals gewünschte Graphen zu überführen, muss es reduziert werden. Da die Struktur des Graphits bereits im Oxidations-schritt Schaden nimmt und die Reduktion diesen in der Regel nicht kompensieren kann, spricht man bei dem erhaltenen Material von reduziertem Graphenoxid – kurz rGO.^{26,34}

Die Reduktion kann dabei auf unterschiedliche Weisen ablaufen: Zum einen ist eine thermische Behandlung möglich. Dabei werden bei Temperaturen zwi-

1. Einführung

schen 500 und 1000 °C die oxidischen Strukturen zu einem großen Teil als Kohlenoxide abgetrennt und das Kohlenstoffgerüst bleibt zurück.^{7,38,39} Durch die Gasentwicklung wird zudem eine Exfolieren des trockenen Materials ermöglicht (vgl. Abbildung 1–5).^{7,39} Dem Nachteil der Begünstigung topologischer Defekte durch Abspaltungen kleiner Moleküle, tritt der Vorteil fehlender chemischer Verunreinigung entgegen.

Die vielfältigen chemischen Reduktionsverfahren können zwar zu einer Verunreinigung mit Heteroatomen führen, sind dafür aber nicht zwingend von höheren Temperaturen abhängig und können auch in Lösung durchgeführt werden.⁷ Beispiele chemischer Reduktionsmittel sind Jodwasserstoffsäure (vgl. Abbildung 1–5 b), Natriumborhydrid, Ascorbinsäure und Hydrazin.^{7,40–43} Insbesondere Hydrazin – als Hydrat oder Dampf – hat sich trotz seiner Toxizität als effektives Reduktionsmittel etabliert.^{4,42,43} Die genauen Mechanismen der Reduktion mit Hydrazin sind nicht geklärt, wobei es mechanistische Annahmen für die Reduktion von Epoxidgruppen gibt (Abbildung 1–5 c).²⁶ Jede Reduktionsmethode hat dabei diverse Schwächen. Die Reaktion mit Hydrazin führt beispielsweise zu einer Gasentwicklung, welche die Ausbildung glatter Oberflächen behindert.⁴⁰ Auch verliert das GO bei Reduktion in wässriger Dispersion seine polaren Gruppen: Die Abstoßung zwischen den rGO-Partikeln sinkt und das Material beginnt zu agglomerieren. Diesem Mechanismus kann durch ein basisches Milieu entgegengewirkt werden – restliche Gruppen bleiben geladen. Auch die Konzentration von Fremdsalzen sollte auf ein Minimum reduziert werden – der in Abbildung 1–5 d gezeigte Effekt gilt im Besonderen auch für reine GO-Dispersionen.^{34,37,43}

Auch in einer Wasserstoffatmosphäre kann Graphenoxid bei hohen Temperaturen reduziert werden. Dabei ermöglicht die gezielte Beimischung von Ammoniak-Gas auch eine Dotierung des reduzierten Graphenoxids mit Stickstoff.⁴⁴ Einen Sonderfall stellt die Hydrothermale Umwandlung dar. Hierbei wird das GO in wässriger Dispersion in einem Autoklaven erhitzt und ein protonenkatalysierter Dehydrierungsprozess ermöglicht eine teilweise Wiederherstellung des aromatischen Systems.⁴⁵

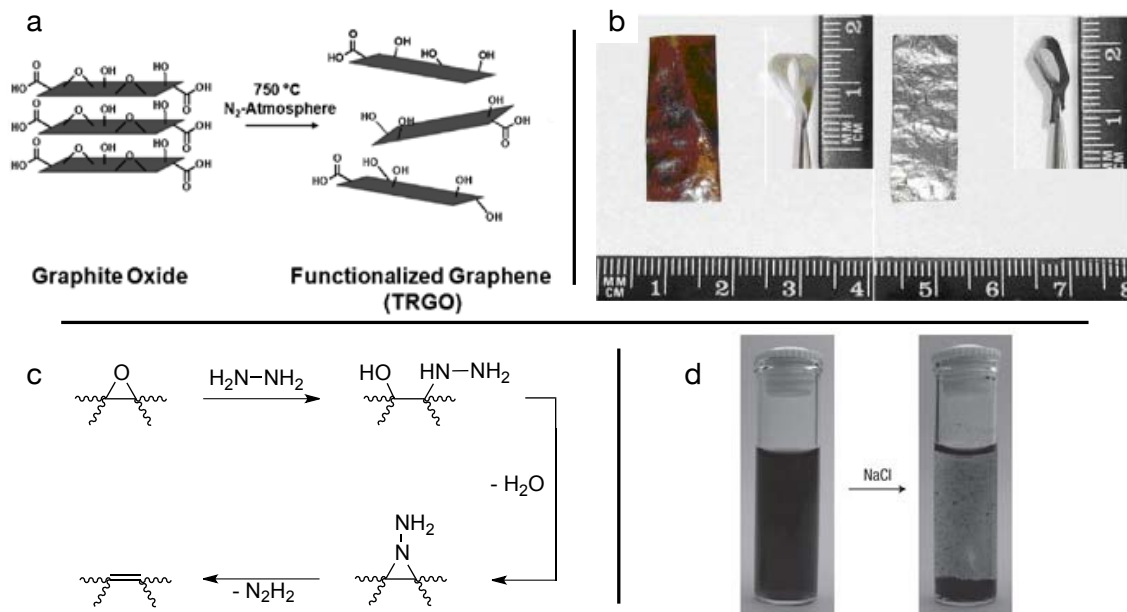


Abbildung 1-5: **a)** Schematische Darstellung der thermischen Reduktion von Graphenoxid.³⁹ **b)** Graphenoxid-Papier vor (links) und nach der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei 100 °C;⁴⁰ **c)** Vorgeschlagerener Mechanismus für die Reduktion der Epoxidgruppen auf Graphenoxid durch Hydrazin;^{26,46} **d)** In ammoniakalischer Hydrazin-Lösung reduziertes Graphenoxid vor (links) und nach der Zugabe von Natriumchlorid.⁴³

Um die Qualität der Reduktion, oder auch die des Ausgangsmaterials zu ermitteln gibt es keinen durchweg aussagekräftigen Weg.^{26,47} Prinzipiell ist bereits ein erster optischer Eindruck aussagekräftig: Das Graphenoxid ist entsprechend seinem Oxidationsgrad gelb bis braun, das reduzierte Material hingegen ist schwarz-braun bis silbrig glänzend – die Absorptionsbande im UV-vis-Spektrum wird rotverschoben (vgl. Abbildung 1-5 b, Abbildung 1-6 b).^{40,41,43,45} Darüberhinaus ist auch das Messen der Leitfähigkeit bei Filmen, oder die Ermittlung der Oberfläche über BET-Messungen möglich.^{26,34,40,42,48} Bei der Ermittlung von Fremdatomen und funktionellen Gruppen findet die XPS Anwendung (Abbildung 1-6 a).^{40,42,45,46,48} Neben XPS kann auch die Elementaranalyse Aufschluss über das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff bringen: Für Graphenoxid ist das C/O-Verhältnis um 1.3-3.0:1; für rGO gibt es selbst bei gleichen Reduktionsmethoden große Unterschiede und Werte von 6.2:1 bis 15.1:1.^{26,33,34,46} Untersuchungen mit AFM sowie REM-Aufnahmen können Aufschluss über strukturelle Veränderungen geben.^{49,50} Mittels FT-IR Spektroskopie kann die Anwesenheit funktioneller Gruppen überprüft werden, wohingegen

1. Einführung

TGA Messungen Aufschluss über die thermische Stabilität (noch) vorhandener Gruppen gibt (Abbildung 1–6 c).^{33,42,43,46,48,51}

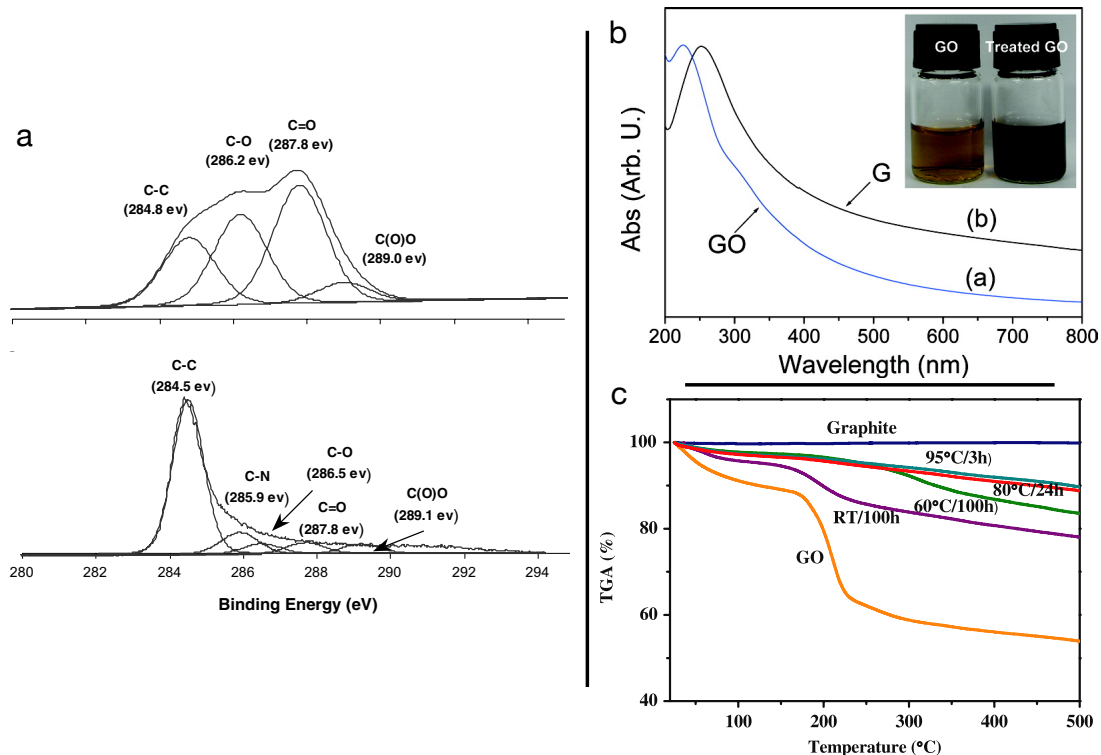


Abbildung 1–6: a) C1s XPS von Graphenoxid (oben) und mit Hydrazin reduziertem Graphenoxid (unten);⁴² b) UV-vis Absorptions-Spektrum von Graphenoxid (GO) und Hydrothermal reduziertem Graphenoxid (G), die Fotografie zeigt den optischen Eindruck der Lösungen.⁴⁵ c) TGA Kurve von Graphit (blau), Graphenoxid (GO, gelb) und bei verschiedenen Bedingungen mit Hydrazin reduziertem Graphenoxid (violett, grün, rot, türkis).⁴⁶

Regelmäßig wird auch die Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung der erhaltenen Graphen-Variationen verwendet. Typisch für das Raman-Spektrum von Graphenoxid sind die sogenannte G-Bande bei $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ und die D-Bande bei $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$. Die G-Bande wird allgemein der Streuung der zweifach entarteten Phonon-Moden ($i\text{TO}$ und LO) mit E_{2g} -Symmetrie im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ) des Graphits zugeordnet (vgl. Abbildung 1–7 a). Sie ist charakterisierend für das konjugierte Netzwerk hybridisierter sp^2 -C-Atome. Eine G-Bande verifiziert also das Vorhandensein aromatischer Strukturen. Die D-Bande hingegen wird Phononenzweigen innerhalb der graphitischen Brillouin-Zone zugeordnet, welche durch Streuung an Defekten aktiviert werden.^{*} Da diese Bande bei defekt-freiem Graphen nicht auftritt (Abbildung 1–7 b), kann

^{*} Für genauere Details zur Raman-Spektroskopie an Graphen und Graphenoxid sei auf Literatur von Govindaraj et al und Saito et al verwiesen.^{10,52}

sie durch ihre Intensität und Breite im Spektrum von Graphenoxid-Materialien einen Eindruck für den Anteil der Grenzen graphitartiger Bereiche geben. Diese Grenzen sind zum einen von der Kristallitgröße des verwendeten Graphits abhängig, entstehen bei GO-Materialien aber insbesondere durch das Oxidieren – die Ausbildung von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen.^{9,10,42,45,52–54}

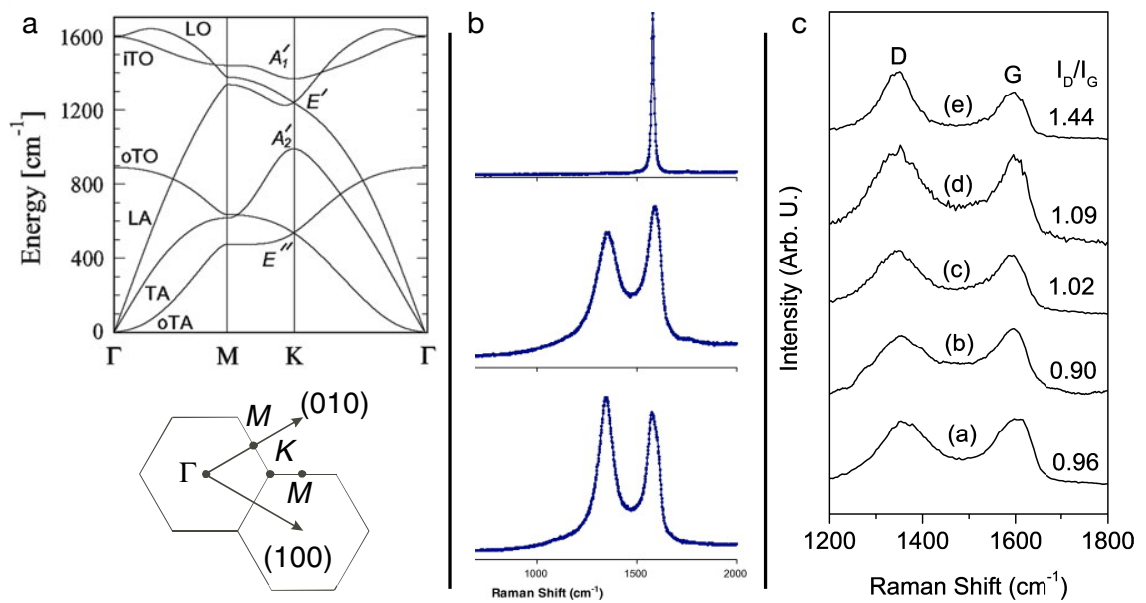


Abbildung 1-7: a) oben: Berechnete Phononen-Dispensionsrelation von zweidimensionalem Graphit;⁵² unten: Brillouin-Zone von zweidimensionalem Graphit mit dem Zentrum Γ und weiteren Symmetriepunkten K und M;⁵⁴ b) Raman-Spektren von Graphit (oben), Graphenoxid (mitte) und mit Hydrazin reduziertem Graphenoxid (unten);⁴² c) Raman-Spektren von Graphenoxid (a), Hydrothermal reduziertem Graphenoxid (je 6 h bei (b) 180 °C, (c) 150 °C, (d) 120 °C) und mit Hydrazin reduziertem Graphenoxid (e) mit Verhältnis der Intensität von D- zu G-Bande.⁴⁵

Bei der Betrachtung von Raman-Spektren wird in der Regel auch ein direkter Vergleich der Intensitäten von D- zu G-Bande herangezogen.^{10,42,52} Dieses Verhältnis soll dabei Auskunft geben über die Größe der Bereiche mit konjugierten sp^2 -C-Atomen. Die in Abbildung 1-7 b gezeigten Spektren zeigen zum einen das Spektrum von Graphit mit einer hier vernachlässigbar kleinen D-Bande und prominenter G-Bande: Ein hochreiner $SP-1^*$ Graphit.⁴² Im Gegensatz dazu sind das Spektrum von Graphenoxid und mit Hydrazin reduziertem Graphenoxid gezeigt. Beide haben sowohl eine G-, als auch eine D-Bande. Entgegen der eigentlichen Erwartung gegenüber der Reduktion wird in diesem Fall das Verhältnis I_D/I_G größer. Dieser Befund wird im Allgemeinen so erklärt, dass die Re-

* $SP-1$ ist eine Produktlinie der Firma BAY CARBON INC., Michigan, USA

1. Einführung

duktion zwar neue aromatische Bereiche erzeugt, diese im Verhältnis aber kleiner sind. Da kleinere Bereiche mehr Ränder haben, wird die D-Bande relativ größer. Besonders bei der Reduktion mit Hydrazin wird dieser Effekt häufig beobachtet, wobei durch Variationen der Reaktionsparameter auch eine Stabilität, bzw. Abnahme des I_D/I_G -Verhältnisses beschrieben werden konnte.^{42,45,46,53,55} Wie in Abbildung 1–7 c gezeigt, konnten für die Hydrothermale Reduktion von Graphenoxid Bedingungen gefunden werden, bei welchen die Umsetzung das I_D/I_G -Verhältnis zugunsten der G-Bande verschiebt.⁴⁵ Das Produkt sollte dementsprechend größere zusammenhängende aromatische Bereiche bei einer verringerten Zahl von oxidischen Verunreinigungen besitzen.

1.2.1. Funktionalisierung von Graphenoxid

Die Funktionalisierung von Graphenoxid und reduziertem Graphenoxid ist vielfältig, wobei allgemein eine Differenzierung zwischen kovalenter und nicht-kovalenter Funktionalisierung gemacht werden kann.

Eine Methode der nicht-kovalenten Funktionalisierung ist die Ausnutzung elektrostatischer Wechselwirkungen. Müllen et al konnten Amin-funktionalisierte Silica-, Co_3O_4 und Fe_3O_4 -Nanopartikel mit negativ geladenem Graphenoxid verkapseln.^{38,56} Eine Reduktion des Graphenoxids und die damit einhergehende Stabilisierung um die Partikel, wurde anschließend mit Hydrazin oder hydrothermal und thermisch durchgeführt. Die Gruppe um Park et al nutzte diese Methode um amorphe TiO_2 -Nanopartikel zu umschichten.⁵⁷ Die hydrothermale Reduktion des GO führte darüberhinaus auch zu einer teilweisen Kristallisation des TiO_2 , welches ein Netzwerk von Anatas-Nanokristallen innerhalb der rGO-Verkapselung bildete.

Char et al konnten zeigen, dass eine kovalente, EDC-Methyliodid-vermittelte Anbindung von Ethylendiamin an die Carbonsäure- und/oder die Epoxidgruppen von GO zu einer stabilen Dispersion positiv geladenen Graphenoxids führt.⁵⁸ Wie Cho et al zeigten, kann dieses Material in Kombination mit unbe-

handeltem Graphenoxid für den schichtweisen (LbL) Aufbau von Feldeffekttransistoren genutzt werden (Abbildung 1–8 a).⁵⁹ Einen ähnlichen schichtweisen Aufbau über diese elektrostatischen Wechselwirkungen verwendete Char et al zur Armierung von aminfunktionalisierten Polystyrolkugeln, wobei das Graphenoxid vor der Beschichtung mit Hydrazin reduziert wurde. Wie in Abbildung 1–8 b gezeigt, konnten durch das Herauslösen der Polystyrolkerne auch rGO-Hohlkugeln erhalten werden.⁵⁸

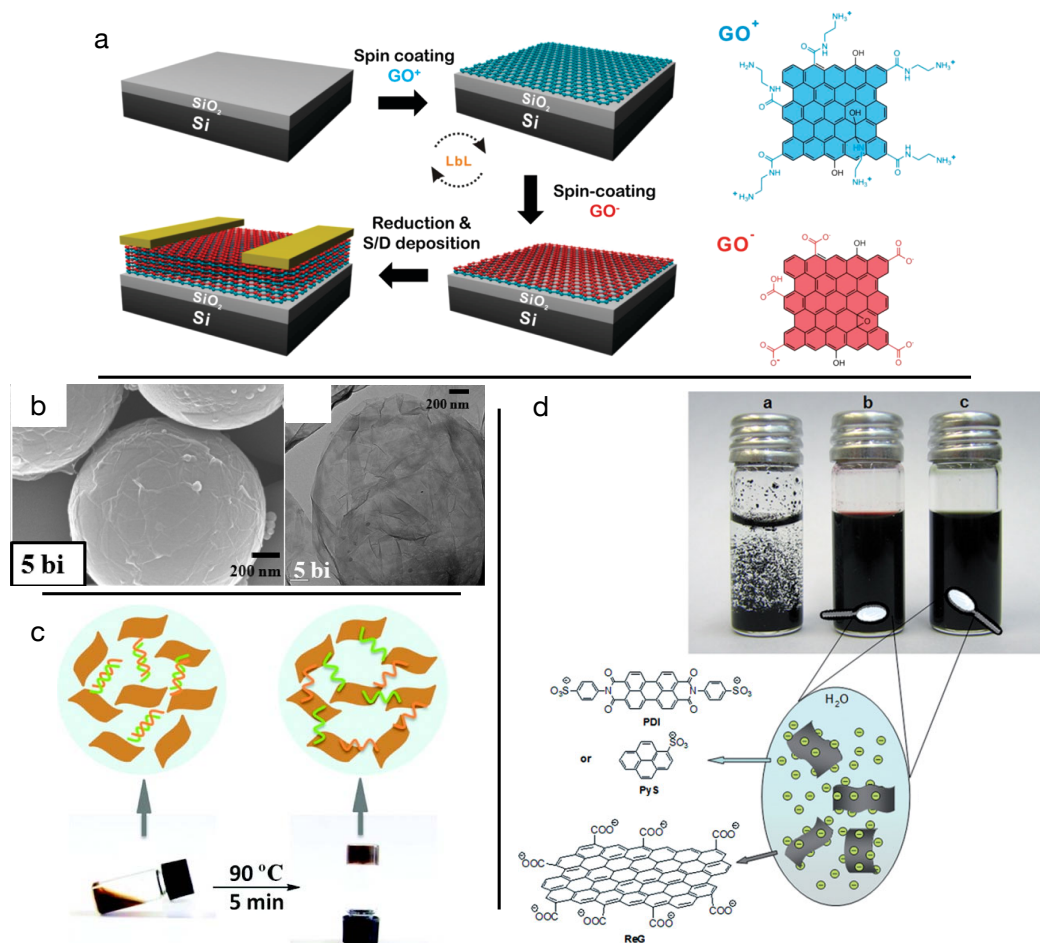


Abbildung 1–8: a) Schematische Darstellung für die Herstellung von Graphen-basierten Feldeffekttransistoren über schichtweises Auftragen von wechselnd kationisch und anionisch geladenem Graphenoxid.⁵⁹ b) Schichtweises Auftragen von gegensätzlich geladenem rGO auf Polystyrolkugeln, jeweils fünf Doppellagen; links: REM-Bild von Polystyrolkugeln mit GO-Armierung, rechts: TEM-Bild zeigt die Armierung nach dem Entfernen des PS-Kernes mit THF. (Maßstab: 200 nm)⁵⁸ c) Schematische Darstellung der Selbstanordnung von Graphenoxid-ssDNA-Hydrogelen über nicht-kovalente Wechselwirkungen,⁶⁰ d) oben: Fotografien von wässrigen Dispersionen reduzierten Graphenoxids (a) ohne stabilisierende Spezies bei der Reduktion, (b) mit Zugabe von 3,4,9,10-Perylenbisdicarbonsäureimid-bisbenzolsulfonsäure (PDI) bei der Reduktion, (c) mit Zugabe von Natrium-Pyren-1-sulfonat (PyS) bei der Reduktion; unten:

* LbL = layer by layer

1. Einführung

Schematische Darstellung der elektrostatischen Stabilisierung der rGO-Dispersion durch Wechselwirkung der großen aromatischen Moleküle mit rGO.⁶¹

Eine andere Methode für nicht-kovalente Funktionalisierung ist die Wechselwirkung aromatischer Systeme mit den sp^2 -hybridisierten Bereichen des GO, bzw. des rGO, wie dies bereits von Kohlenstoffnanoröhren bekannt ist.^{62,63} Die auf Van der Waals-Kräften und π - π -Wechselwirkung beruhende reversible Interaktion findet vielfältige Anwendungsbeispiele: PEG-Benzothiadiazol-Dendrimere mit Triphenylamin-Kern für Fluoreszenz-Sensoren,⁶⁴ Fluoreszenz-Quenching bei Porphyrin-Systemen,⁶⁵ Hydrogelbildung mit ssDNA (Abbildung 1–8 c).⁶⁰ Müllen et al konnten mit Sulfonaten von Perylendiimiden und Pyren das Ausfallen von rGO während der Reduktion von GO mit Hydrazin verhindern (Abbildung 1–8 d). Die Wechselwirkung mit Pyren wurde von Davis et al verwendet um Pyren-endfunktionalisiertes Poly-N-Isopropylacrylamid (PNIPAM) an rGO zu binden.⁶⁶ Dieses Material zeigt in wässriger Dispersion einen LCST bei ~ 24 °C, also um etwa 9 °C niedriger als bei reinem PNIPAM.

Auch für Wirkstofftransporte kann Graphenoxid verwendet werden: Dai et al zeigen ein „nano“ GO welches durch die amidische Anbindung verzweigter PEG-Ketten selbst in Zellmedium und Serum stabil dispergiert ist.⁶⁷ Die Dispergierbarkeit wasserunlöslicher Wirkstoffe mit Hilfe des PEG-GO-Systems konnte dabei gezeigt werden.

Eine weitere kovalente Reaktion mit Graphenoxid ist die in Abbildung 1–9 a gezeigte Reaktion mit diversen Isocyanaten. Ruoff et al beschreiben dabei die Ausbildung von Amiden und Carbamaten bei der Reaktion mit Carboxy- respektive Hydroxygruppen.⁶⁸

Mülhaupt et al verwenden Schwefel-funktionalisiertes Graphenoxid als Makro-RAFT-Agens und konnten so verschiedene Polystyrol-Graphenoxid-Hybridmaterialien erhalten (Abbildung 1–9 b).⁶⁹

Die Ausbildung von Estern auf der GO-Oberfläche durch Reaktion von Säurebromiden mit den Hydroxygruppen des GO konnten verschiedene Gruppen zeigen.^{70–72} Tu et al nutzten dies zur Einführung einer Bromid-Funktion, welche wiederum mit NaN_3 zum Azid umgesetzt wurde.⁷¹ Anschließend wurde diese Funktion für die Anbindung eines Alkin-funktionalisierten Polystyrols mittel Cu-katalysierter Click-Reaktion verwendet (Abbildung 1–9 c). Ruoff et al verwen-

ten das mit α -Bromisobuttersäurebromid umgesetzte GO als Makroinitiator für die ATRP und konnte verschiedene Polymere wegpolymerisieren (Abbildung 1–10 b).⁷²

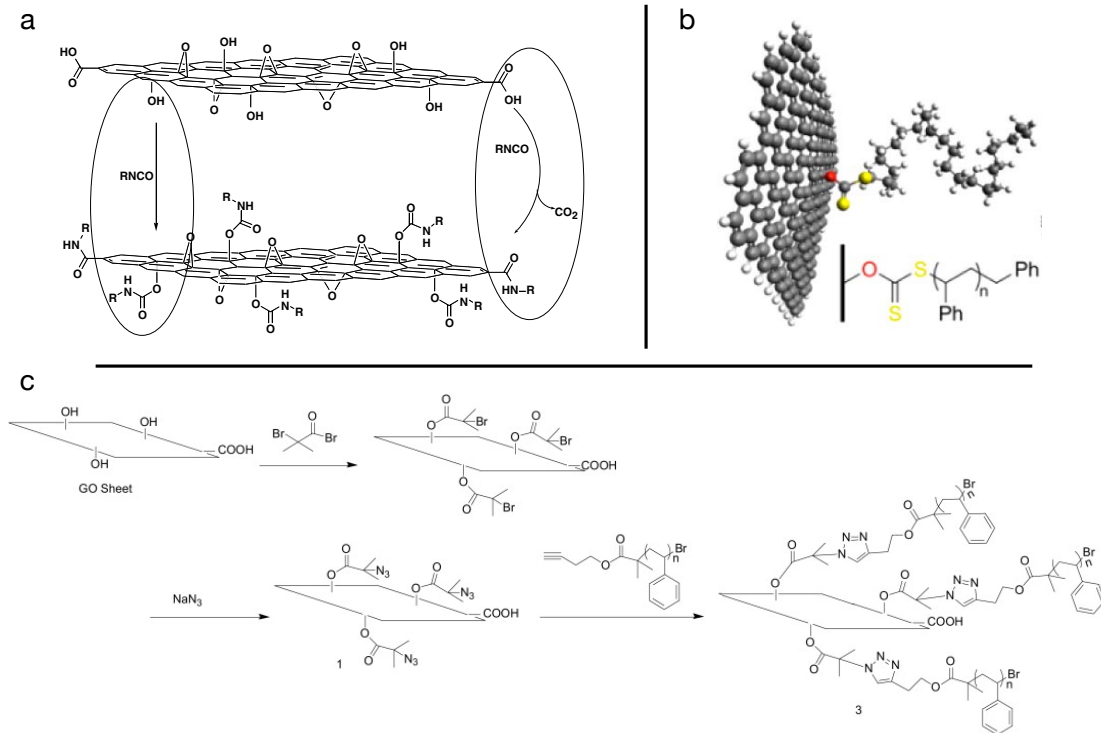


Abbildung 1–9: a) Von Ruoff et al vorgeschlagene Mechanismen der Behandlung von Graphenoxid mit organischen Isocyanaten: Hydroxygruppen (linke Ellipse) bilden Carbamate, Carbonsäuren (rechts) bilden Amide.⁶⁸ **b)** Schematische Darstellung eines Graphen-RAFT-Agens nach dem Aufpolymerisieren von Polystyrol.⁶⁹ **c)** Syntheseroute für Graphenoxid mit aufgepfropftem Polystyrol: Die Kupplung mittels Cu-katalysierter Click-Reaktion findet zwischen Azid-funktionalisiertem GO und einem Alkin-funktionalisierten Polystyrol (per ATRP) statt.⁷¹

Eine umgekehrte Veresterung mit Säurechloriden auf dem GO und der Zugabe von Alkoholen oder Amiden wurde ebenfalls gezeigt: Dabei wird zunächst aus der Carbonsäure mit Thionylchlorid ein Säurechlorid erzeugt. Wu et al zeigten darauf folgend eine Umsetzung des Säurechlorids mit Propargylamin und im Anschluss mit der nach außen zeigenden Alkin-Gruppe eine Click-Reaktion mit Azid-funktionalisiertem Polystyrol.⁷³ Dai et al nutzten das Säurechlorid zur Anbindung von Hydroxy-endfunktionalisiertem P3HT an GO und konnten bei der Verwendung des Materials in geschichteten Photovoltaik Zellen eine hohe Effizienzsteigerung beobachten (Abbildung 1–10 a).⁷⁴

1. Einführung

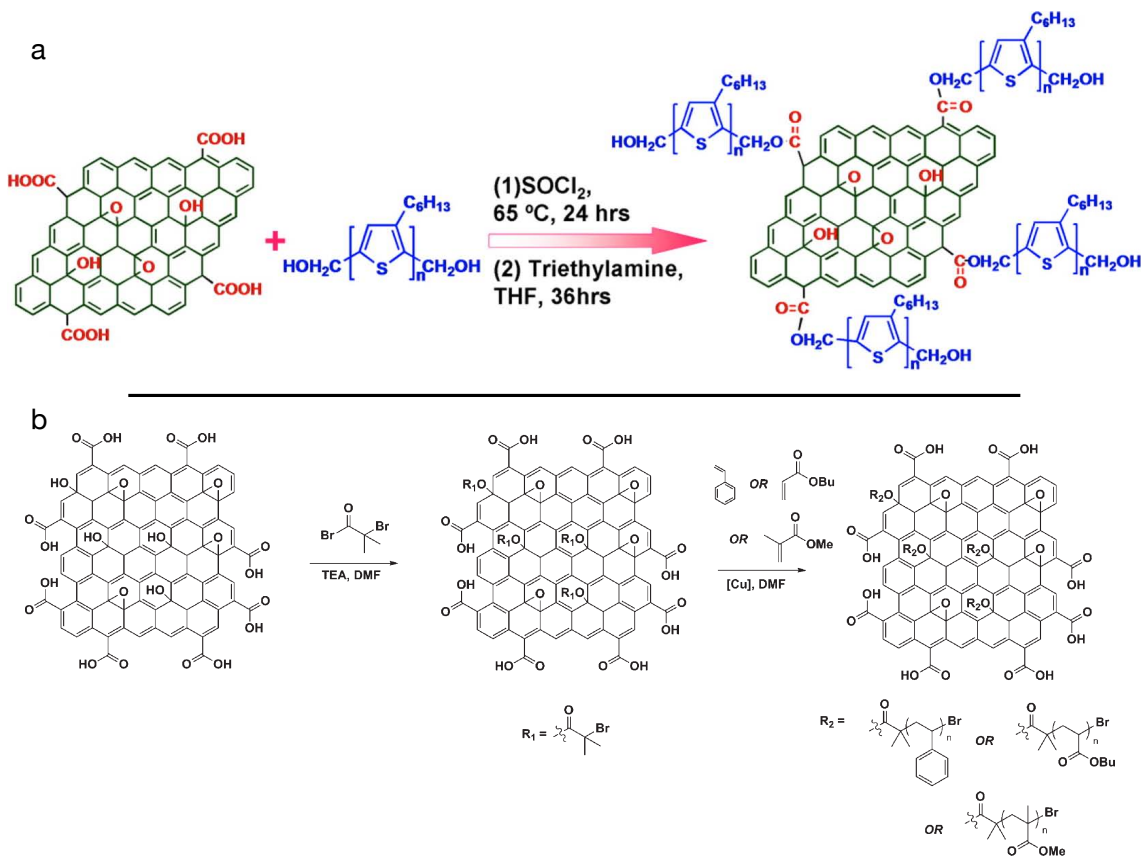


Abbildung 1–10: a) Syntheseroute für das Aufpfropfen von P3HT an Graphenoxid: 1. Die Carbonsäuregruppen des GO werden mit Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt, 2. Veresterung der aktivierten Säuregruppe durch Reaktion mit $-\text{CH}_2\text{OH}$ -endfunktionalisiertem P3HT.^{74,75}

b) Syntheseroute für oberflächenfunktionalisiertes GO durch Anbringen eines ATRP-Initiators (α -Bromisobuttersäurebromid) und anschließendes Aufpolymerisieren von Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polybutylacrylat.⁷²

Eine andere Richtung schlagen Swager et al ein, die mit Triethylphosphit in Gegenwart von Lithiumbromid Graphen-Phosphat-Monolithe herstellt. Dabei wird ein nukleophiler Angriff am Epoxid-Kohlenstoff oder Chinonartigen Strukturen des GO mit anschließender Polymerisation des Phosphates als Mechanismus vorgeschlagen.⁷⁶

Eine weitere Modifikation ist die von Dai et al gezeigte Herstellung von sulfatiertem Graphenoxid.⁷⁷ Dabei wird Graphenoxid in rauchender Schwefelsäure behandelt, wodurch ein Teil der Hydroxy- und Epoxygruppen entfernt, ein anderer Teil zu Sulfat-Gruppen umgesetzt wird. Das so erhaltene Material wurde erfolgreich als Hole-Extraction-Layer in Polymer Solarzellen verwendet.

1.2.2. Graphenoxid in Flüssigkristallinen Phasen

Auch über 125 Jahre nach ihrer Entdeckung sind Flüssigkristalle ein hochaktuelles Forschungsgebiet im Bereich der weichen Materie.^{78,79} Flüssigkristalle haben die Möglichkeit in sogenannten Mesophasen Ordnung und Beweglichkeit zu kombinieren. Die Mesophase beschreibt also einen Zustand zwischen „klassisch“ kristallinen und flüssig isotropen Phasen.

Die molekulare Ursache für dieses makroskopische Verhalten von gewisser Fernordnung in Kombination mit der Mobilität von Flüssigkeiten ist das sogenannte Form-anisotrope Mesogen.

Aufgrund seiner hochanisotropen, pseudo-2D-Struktur sind deshalb auch Graphen und Graphenoxid mit deren Flüssigkristallinen Phasen in den Focus der Forschung gerückt.

Zwei Hauptaspekte sind bei der Entstehung von Flüssigkristallinen Graphen-Materialien zu berücksichtigen: Erstens das bereits erwähnte hohe Aspektverhältnis und zweitens eine gute Dispergierbarkeit des Materials.*

Da sich das Aspektverhältnis bei Graphen-Materialien aus der einatomigen Dicke (D) und der basalen Fläche (F) ergibt, sind abhängig von dem als Ausgangsmaterial verwendeten Graphit Werte zwischen 500 und 3×10^4 ermittelt worden.^{37,80,81} Entsprechend den theoretischen Berechnungen von Onsager sollte ein idealer 2D-Partikel imstande sein, oberhalb eines kritischen Volumenanteils ($\phi_{krit} \approx 4D/F$) flüssigkristalline Phasen zu bilden.^{31,82,83} Wichtig für das thermodynamische Gleichgewicht der Flüssigkristallinen Phase ist die Konkurrenz von Translations- und Rotationsentropie, was bei höheren Konzentrationen zu einer Fernordnung der Partikel führt.^{82,84} Für eine Berücksichtigung der starken Größenunterschiede innerhalb eines verwendeten Graphen-Materials wird auf bekannte Untersuchungen an polydispersen anorganischen Plättchen zurückgegriffen.^{31,37,85-87}

Da die Dispergierbarkeit von Graphen allgemein sehr niedrig ist, wird ein ausreichender Volumenanteil zur Beobachtung von Flüssigkristallinen Phasen in der Regel nicht erreicht. Eine Ausnahme bildet dabei die Beobachtung von

* Bei Graphen-Materialien ist die Flüssigkristalline Phase nur im dispergierten/gelösten, also in einer lyotropen Phase zu beobachten.

1. Einführung

Pasquali et al bei der Dispersion von Graphit in Chlorschwefelsäure.⁸⁸ Ab einer Konzentration des monolagig dispergierten Graphens von etwa 2 wt% konnten Schlieren-Texturen beobachtet werden, welche einer diskotisch-nematischen Phase zugeordnet wurden.

Bei Dispersionen von Graphenoxid macht man sich hingegen die elektrostatische Abstoßung der einzelnen Partikel zunutze. Für ausreichend hohe Konzentration ist das Entfernen abschirmender Salze ebenso erforderlich wie stabile pH-Bereiche.^{37,80} Ähnlich wie anorganische Plättchen, wurden die ersten Flüssigkristallinen Phasen von GO durch eine Phasenseparation (Isotrop-Nematisch) nach langsamem Sedimentieren beobachtet.^{31,37,85} Wie in Abbildung 1–11 a gezeigt trennt sich die zunächst homogene Dispersion in eine obere isotrope und eine untere anisotrope Phase. Unterschiedliche Ausgangskonzentrationen führen zu unterschiedlicher Ausprägung der Phasen im *I-N*-Gleichgewicht.³⁷

Entscheidend für die Ausbildung der doppelbrechenden Flüssigkristallinen Phase ist dabei die Konzentration, bzw. der Volumenanteil der GO-Partikel. Xu und Gao konnten den Übergang zwischen isotropem Zustand, erster Texturbildung und ausgeprägter, farbiger Schlierentextur mit zunehmender GO-Gewichtsanteil (0.01 – 2.0 wt%) zeigen.³¹ Wie der reine Masseanteil, so ist auch das Aspektverhältnis der GO-Partikel ausschlaggebend für den Übergang von der isotropen zur nematischen Phase. In Abbildung 1–11 b zeigen Kim et al mit verschiedenen Graphenoxid-Materialien, dass GO mit kleinerem Aspektverhältnis einen höheren Volumenanteil benötigt um an sich eine nematische Phase im *I-N*-Gleichgewicht zu bilden.³⁷ Auch der Übergang zu einer rein nematischen Phase liegt in diesem Fall bei höheren Konzentrationen. Im Gegenzug sind bei Aspektverhältnissen größer 1×10^4 deutlich kleinere Konzentrationen von etwa 0.15 wt% für homogene nematische Phasen ausreichend, wie die Beobachtungen von Smalyukh et al oder Kim et al zeigen.^{81,83}

Kim et al machten darüberhinaus die Feststellung, dass der flüssigkristalline Zustand bei jeder untersuchten Konzentration bis zum Siedepunkt des Wassers stabil ist.³⁷

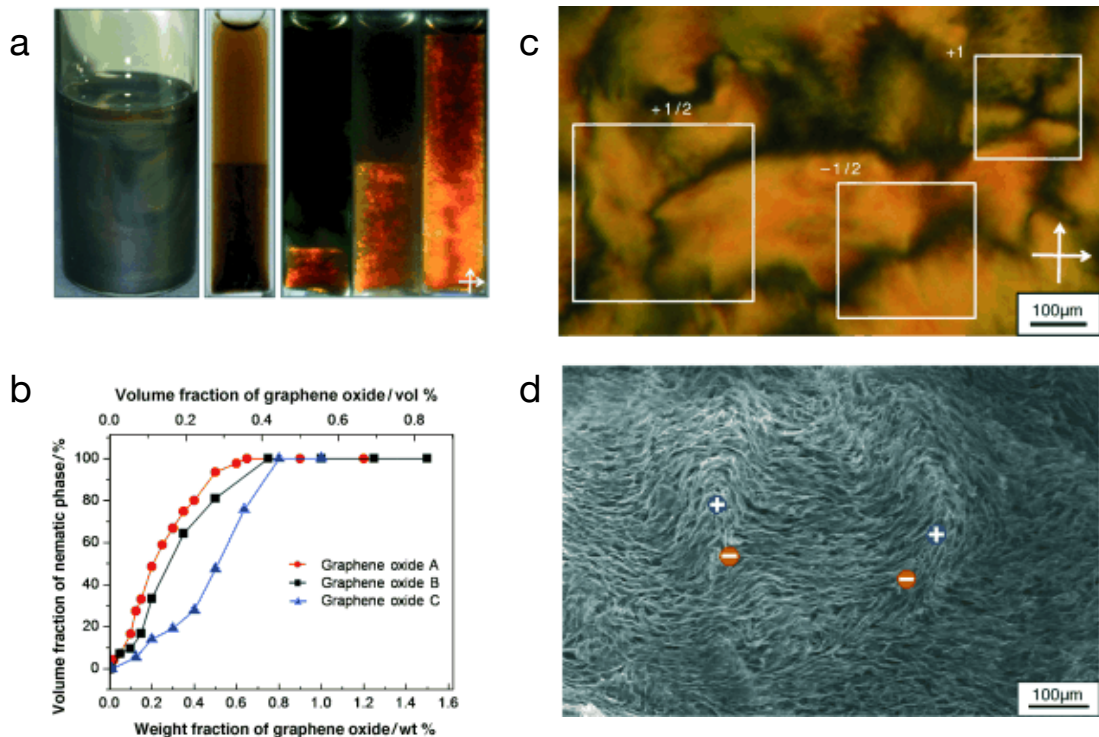


Abbildung 1–11: **a)** Wässrige GO-Dispersionen (von links nach rechts): Fotografie unter Normlicht einer 0.5 wt% GO-Dispersion mit milchiger Trübung; Phasenseparierte GO-Dispersion (Ausgangskonz. 0.2 wt%) drei Wochen nach Herstellung (Normlicht); drei phasenseparierte GO-Dispersionen (0.05, 0.2, 0.5 wt%) zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern; **b)** Volumenanteil der Nematischen Phase (%) gegen den Gewichts-, bzw. Volumenanteil von GO-Proben mit verschiedenen Aspektverhältnissen (GO A: ~1600, GO B: ~1200, GO C: ~700); **c)** Typische nematische Schlieren-Textur mit $\pm 1/2$ - und $+1$ -Defekten (GO-Dispersion mit 0.3 wt%); **d)** REM-Bild einer gefriergetrockneten GO-Flüssigkristall-Probe (0.5 wt%), die blauen und roten Punkte symbolisieren $\pm 1/2$ -Defekte. Alle Abbildungen aus Kim et al.³⁷

Abbildung 1–11 c zeigt mit einer Aufnahme aus dem Polarisationsmikroskop die für nematische Phasen typischen Schlieren-Texturen.^{37,89} Der Wechsel zwischen in sich geordneten Bereichen wird deutlich durch Bereiche, welche in dieser Position der gekreuzten Polarisatoren keine Doppelbrechung zeigen und deshalb schwarz erscheinen. Typisch sind auch die dabei auftretenden und markierten Defekte ($\pm 1/2$, $+1$). Diese lassen sich ebenso wie die gleichgerichteten Bereiche der Flüssigkristallinen Phase auch im Rasterelektronenmikroskop beobachten, wobei die Probe in flüssigem Stickstoff fixiert und schließlich gefriergetrocknet wurde (Abbildung 1–11 d).^{31,37,90}

Die Anordnung der GO-Partikel in Bereichen gleicher Ordnung ist schematisch in Abbildung 1–12 a dem isotropen Zustand gegenübergestellt. Da es sich bei den beobachteten Flüssigkristallphasen um ein diskotisch nematisches System handelt, steht der Direktor (n) senkrecht auf der GO-Ebene.⁸⁹ Der Brechungsin-

1. Einführung

dex bei Graphen ist aufgrund seiner Polarisierbarkeit entlang der Ebene größer als entlang des Direktors (vgl. Indicatrix in Abbildung 1–12 b). Aus diesem Grund wird die Doppelbrechung des Systems im Polarisationsmikroskop nur sichtbar, wenn die Beobachtung gekippt zum Direktor stattfindet.^{80,83,89}

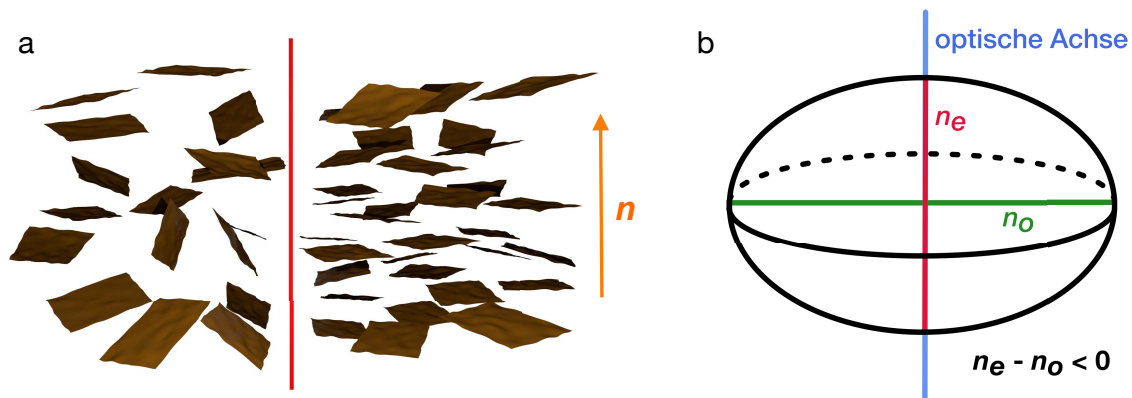


Abbildung 1–12: a) Schematische Darstellung einer isotropen Dispersion von GO bei niedriger Konzentration (links) und die Ausbildung einer anisotropen Dispersion von GO bei höherer Konzentration mit Direktor n ; **b)** Indicatrix zur Darstellung der optische Eigenschaften von uniaxialen anisotropen Materialien. In dieser Zeichnung fallen optische Achse und Direktor n (aus a)) zusammen. Der außerordentliche Brechungsindex n_e ist kleiner als der ordentliche Brechungsindex n_o : Im Polarisationsmikroskop wird Doppelbrechung nur senkrecht zum Direktor sichtbar. Adaptiert nach Stegemeyer.⁸⁹

Die Ausrichtung des Graphenoxids und die damit einhergehende Doppelbrechung lässt sich auch für die Analyse der Anordnung der Mesogene relativ zu Ober- bzw. Grenzflächen ausnutzen. In Abbildung 1–13 a ist ganz links die Probe ohne Polarisationsfilter gezeigt. Gleich daneben sieht man die Probe mit gekreuzten Polarisatoren, wobei die Polarisatoren parallel bzw. senkrecht zur Kapillarwand stehen. Das polarisierte Licht wird mit Ausnahme am Meniskus, also der gebogenen Grenzfläche zur Luft offensichtlich nicht gedreht: Die Probe bleibt dunkel. Anders verhält es sich, wenn die Polarisatoren um 45° gedreht werden. Große Teile der Probe – insbesondere im Bereich der Kapillarwand – leuchten hell. Eine Doppelbrechung kann beobachtet werden, da die Mesogene nun nicht mehr parallel zum einfallenden polarisierten Licht stehen und die Wechselwirkung mit diesem eine Drehung des Lichtes verursacht was ein passieren des Analysators ermöglicht. Hurt et al erklären diesen Befund mit der schematischen Darstellung ganz rechts. Das Graphenoxid ordnet sich parallel zu den Grenzflächen von Glas und Luft an. Der Direktor der Flüssigkristal-

linen Phase steht damit senkrecht zur Oberfläche und man spricht von einer homeotropen Oberflächenanordnung.

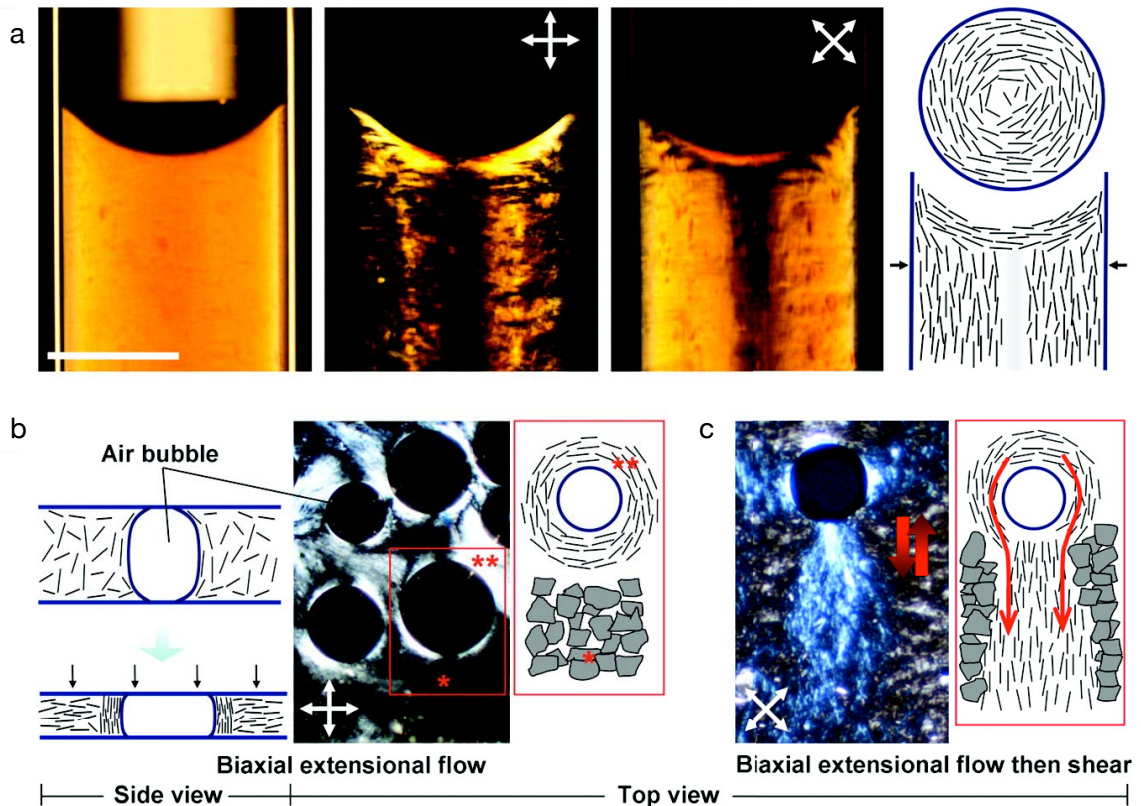


Abbildung 1-13: **a)** GO-Dispersion (10 mg/mL) in zylindrischer Kapillare (Ø 1 mm) ohne und mit gekreuzten Polarisatoren: die gut geordnete konzentrische Schichtstruktur (schematisch ganz rechts gezeigt) erklärt sich durch die homeotrope Ausrichtung an der Glaswand mitinduziert durch den Scherfluss beim Füllen (Maßstab: 400 µm); **b)** Biaxiale Dehnströmung durch Druck auf Deckglas führt zur Ausrichtung der GO-Plättchen mit dem Fluss, homeotrop zum Glas: in diesen Bereichen ist keine Doppelbrechung zu sehen (schwarze Bereiche*), in Gegenwart von Luftblasen ordnen sich die GO-Plättchen homeotrop zu diesen an, man sieht Doppelbrechung (helle Bereiche**); **c)** Ausrichtung der GO-Plättchen durch Wirbelströmung nach Umlaufen einer Luftblase. Alle Abbildungen aus Hurt et al.⁹¹

Erklären lässt sich diese Ausrichtung sowohl durch einen Entropiegewinn – das ungenutzte Volumen an der Oberfläche wird minimiert – als auch durch das amphiphile GO welches gut auch mit hydrophoben Oberflächen wechselwirkt.⁹¹ Die Ordnung an der Oberfläche wird durch die Fernordnung in die flüssigen Regionen weitergegeben.

Diese Ausrichtung an Oberflächen kann auch beobachtet werden, wenn die Dispersion einem Fluss ausgesetzt ist. So zeigen Hurt et al in Abbildung 1-13 b und c eine Art Scherfluss, welcher durch die Umströmung von Luftblasen die GO-Plättchen an diesen parallel ausrichtet, wohingegen in anderen Bereichen die Glasplatten als Ankerpunkt der Ausrichtung dienen.⁹¹ Eine ähnliche Be-

1. Einführung

obachtung konnten Smalyukh et al bei der Orientierung von GO an Melaminharz- bzw. Glas-Kugeln machen.^{83,92} Eine über mehrere Zentimeter homogene Ordnung der Flüssigkristallinen Phase zeigten Tu et al durch kontinuierlichen Fluss in Kapillaren.⁸⁴ Bei verschiedenen Konzentrationen zeigten sie in Viskositätsmessungen zudem ein starkes scherverdünnendes Verhalten, welches für lyotrope Flüssigkristalle aufgrund der Mesogen-Anordnung in Scherrichtung typisch ist.

Auch in einigen polaren organischen Lösungsmitteln konnten Flüssigkristalline Phasen beobachtet werden.⁹³ Wallace et al berichten von Schlierentexturen in beispielsweise DMF, CHP*, THF, Ethanol und Aceton.⁹⁴ Da CHP auch für SWCNTs ein gutes Dispersionsmittel ist, konnten sie in Kombination mit der Flüssigkristalline Phase von GO ein schichtweise geordnetes Hybridmaterial herstellen.

Smalyukh et al nutzten die Fernordnung wiederum zur Anordnung von Glas-Mikrostäbchen und Gold-Mikrodreiecken in der wässrigen GO-Dispersion als Beispiel für die Entwicklung neuer Metamaterialien oder optoelektronischer Materialien.⁸³

Gao et al berichten von der Herstellung poröser GO/rGO-Fasern welche in der Regel durch das Fixieren der Flüssigkristallinen Phase durch Einfrieren und anschließendes Gefriertrocknen gewonnen werden.^{90,95,96} Die geordnete Überstruktur innerhalb der Faser führt zu einem starken, leichtgewichtigen Material, welches nach einer Reduktion auch gute elektrische Leitfähigkeit zeigt.

1.3. Mikroporöse Filme aus „Atmungsfiguren“

Für die Herstellung von Mikrostrukturen ist die Verwendung von Photolithography oder Soft Lithography weit verbreitet.⁹⁷ Nachteil dieser top-down Prozesse ist, dass entweder ein Licht-Maske-Photoresist-System, oder diverse Stempel-Substrat-Systeme benötigt werden. Nutzt man alternativ innere physikalische oder chemische Effekte die zu einer (molekularen) Selbstanordnung führen, spricht man von einem bottom-up Prozess.⁹⁸

* CHP = *N*-Cyclohexyl-2-pyrrolidon

1.3. Mikroporöse Filme aus „Atmungsfiguren“

Eine solche Möglichkeit der Herstellung von Mikrostrukturen ist die Fixierung sogenannter Atmungsfiguren mit Hilfe von beispielsweise Polymeren. Als „breath figures“ bezeichnet man dabei die bereits von Lord Rayleigh beschriebene Selbstanordnung feinsten Wassertropfen die beim „Beatmen“ von kalten Oberflächen – wie zum Beispiel Objektivlinsen – entsteht.⁹⁹

Eine erste Fixierung dieser Wassertropfenformationen in regelmäßiger Honigwabenähnlicher Anordnung mit Hilfe von Polymeren konnte von François et al beobachtet werden.^{100,101} Verwendet wurde dabei eine Schwefelkohlenstofflösung von sternförmigen Polystyrolen. Verdunstet das organische Lösungsmittel, so kondensiert in feuchter Atmosphäre Wasser auf der Oberfläche auf und einzelne Tröpfchen entstehen. Werden diese Tröpfchen entsprechend stabilisiert, so wird ein Zusammenfließen verhindert. Nach dem vollständigen Trocknen der Filme entstehen mikroporöse Filme (Abbildung 1–14).¹⁰⁰

Zunächst wurde diese Beobachtung im Besonderen mit sternförmigem Polystyrol oder sternartigen Strukturen von Polystyrol gezeigt. François et al konnten so auch aus in Schwefelkohlenstoff als Mizelle vorliegendem Polystyrol-*b*-Polyparaphenylen oder aus C60(PS)6-Partikeln ebensolche Honigwaben-Strukturen erzeugen.^{100–103}

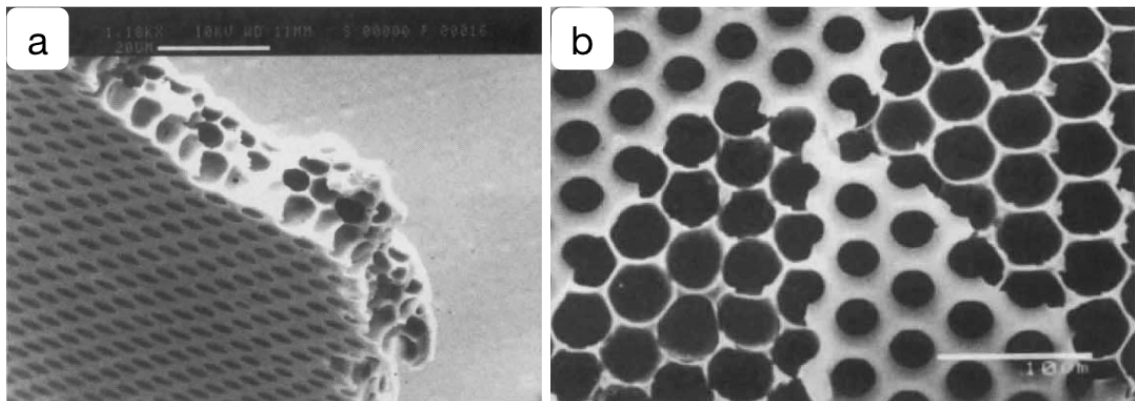


Abbildung 1–14: **a)** Film aus Polystyrol-*b*-polyparaphenylen (relative Molmassen 30k-*b*-7k), **b)** Film aus sternförmigem Polystyrol (7 Arme mit je 10k relativer Molmasse) bei dem ein Teil der obersten Schicht abgetragen wurde. REM-Bilder mit Maßstab: a) 20 μm , b) 10 μm .¹⁰⁰

Die sternförmigen Strukturen aufgreifend zeigten Stenzel et al mit Polymeren aus ATRP und RAFT-Polymerisation ebenfalls Atmungsfiguren.^{104–106} Unter anderem wurde dabei der Einfluss der Armlänge, bzw. des Molekulargewichtes auf die Porengröße untersucht, oder verschiedene, zum Teil kohlehydratbasierte Kernstrukturen verwendet.^{104,105} Das Augenmerk verschiebt sich bei diesen

1. Einführung

Untersuchungen jedoch zunehmend auf den Einfluss der Endgruppen. So werden beispielsweise hydrophile Salicylat und hydrophobe Perfluoralkane eingeführt und deren Einfluss auf die Porengröße bei sonst unverändertem System analysiert: Die Porengröße steigt zum hydrophilen System um etwa 18%.¹⁰⁴ Auch lineares Polystyrol mit einer terminalen Carbonsäuregruppe ermöglicht selbst bei niedrigem Molekulargewicht eine regelmäßige Struktur, welche jedoch nach dem Verestern der Säuregruppe mit Methanol nicht mehr erhalten werden kann.¹⁰⁵

Es liegt deshalb die Annahme nahe, dass polare Endgruppen an der Grenzfläche zwischen hydrophobem Lösungsmittel und Wassertropfen stabilisierend wirken.^{104,105,107,108} Darüberhinaus könnte auch die Ausbildung micellarer Strukturen in Schwefelkohlenstoff eine Rolle spielen, welche nach François et al bei Polystyrolen eine Viskositätserhöhung beim Abkühlen erzeugen und damit eine Stabilisierung der Tropfen zur Folge hätte.^{100,101,103}

Das effizienteste System zur Erzeugung von Atmungsfiguren ist die Verwendung von Polystyrolsystemen und Schwefelkohlenstoff.¹⁰⁷ Es gibt allerdings keine Beschränkung auf Polystyrol und Copolymere mit diesem. Ein besonderes Beispiel beschreibt Wu et al mit Atmungsfiguren aus Polyoxometallat-DODA-Komplexen ((Dioctadecylammonium)₄H-[Eu(H₂O)SiW₁₁O₃₉]).¹⁰⁹ Im Bereich polymerer Materialien zeigen beispielsweise Bunz et al an verschiedenen stäbchenförmigen, halbleitenden Polymeren die Ausbildung von Atmungsfiguren welche in Heteroübergängen Verwendung finden könnten.¹¹⁰ Shimomura et al zeigen hingegen Figuren aus Polyamidsäure-Komplexen, welche im Film zu Polyimiden umgesetzt werden wodurch sich die Struktur stabilisiert.¹¹¹

Bei der Wahl des Lösungsmittels ist der hohe Dampfdruck von Schwefelkohlenstoff vorteilhaft und Temperaturabfälle in der Lösung auf bis zu -12 °C konnten beobachtet werden, was der gleichmäßigen Kondensation von Wassertropfen zuträglich ist.¹⁰⁷ Die Atmungsfiguren können aber auch aus anderen Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform, Dichlormethan oder Toluol erhalten werden.^{44,105,109,112,113} Ma et al konnten auch zeigen, dass die Verwendung von Methanol- und Ethanol-Dampf anstelle von Wasser in der Atmosphäre zur Ausbildung von Atmungsfiguren führen kann.¹¹⁴ Interessant ist dabei die Porenform des zuvor in Schwefelkohlenstoff gelösten Polystyrol-b-

1.3. Mikroporöse Filme aus „Atmungsfiguren“

Polydimethylsiloxan-Filmes: In wässriger Atmosphäre bilden sich kugelförmige Poren aus, welche in ethanolischer Atmosphäre eher oval und in methanolischer Atmosphäre nahezu rechteckig sind (vgl. Abbildung 1–15). Die unterschiedliche Ausbildung und auch Größe der Poren wird unter anderem mit der unterschiedlichen Oberflächenspannung und Verdampfungsenthalpie der kondensierenden Tropfen, aber auch in der unterschiedlichen Interaktion mit dem Lösungsmittel und Polymer erklärt.

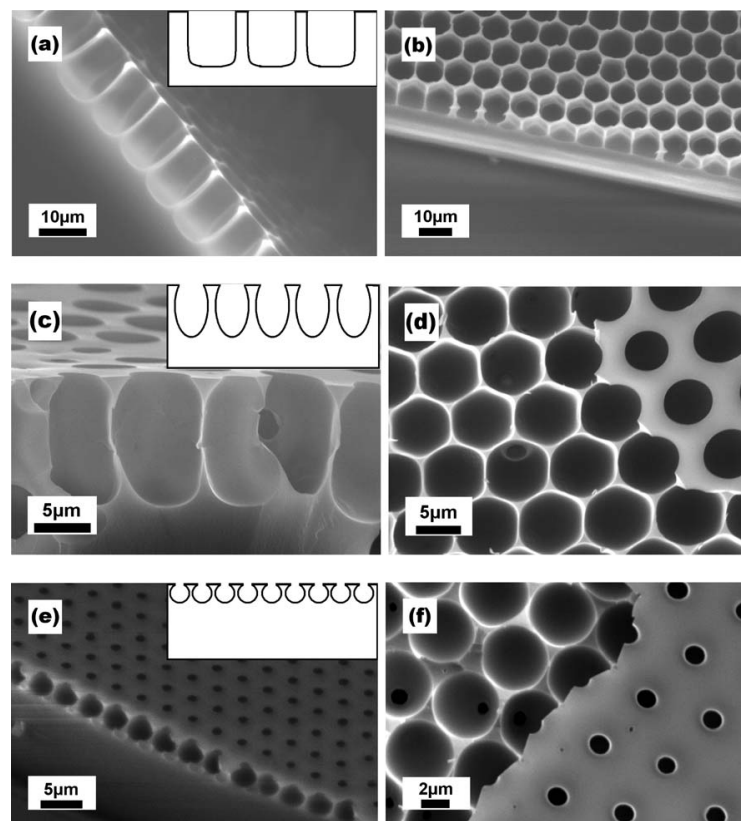


Abbildung 1–15: REM-Bilder zur Veranschaulichung der Porenformen in verschiedenen Atmosphären mit Querschnitten und Aufsicht. a)/b) Methanol-Dampf, c)/d) Ethanol-Dampf, e)/f) Wasser-Dampf. Die Porenform ist in den Konturzeichnungen veranschaulicht.¹¹⁴

Der Prozess für die Ausbildung und erfolgreiche Stabilisierung von Atmungsfiguren ist nicht trivial und als Nichtgleichgewichtsprozess schwer zu beschreiben. Allgemein folgt der Prozess folgenden Abläufen:^{107,108,115,116} 1. Verdampfen des Lösungsmittels; 2. Abkühlen des Lösungsmittelfilmes; 3. Aufkondensieren von Wasser und Tropfenbildung; 4. Ausbildung einer stabilisierenden Schicht an der Film/Wasser-Grenzfläche; 5. Zwei- und Dreidimensionale Anordnung der stabilisierten Tropfen im Lösungsmittelfilm unter anderem durch Marango-

1. Einführung

ni-Konvektion; 6. Vollständiges Verdampfen von Lösungsmittel und Wasser. Schematisch ist dies in Abbildung 1–16 dargestellt.

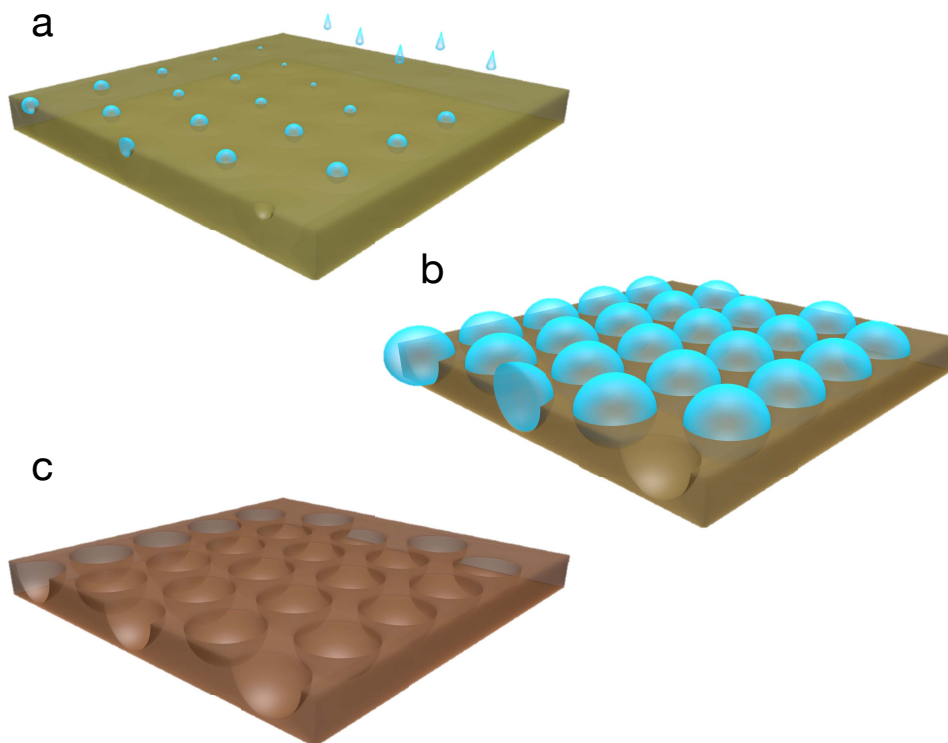


Abbildung 1–16: Schematische Darstellung der Entstehung von Atmungsfiguren: **a)** Verdampfen des Lösungsmittels im Film und Einkondensieren kleiner Wassertropfen; **b)** Wachstum und Selbstorganisation der Wassertropfen mit Stabilisierung durch das Polymer; **c)** Vollständiges Verdampfen aller flüchtigen Substanzen und Zurückbleiben der mikroporösen Atmungsfigur.

Als Anwendungsbereich für diese mikroporösen Strukturen werden beispielsweise Mikrofiltration, oder auch (biologisch funktionalisierte) Mikroreaktionsgefäße aufgeführt.^{107,108,117,118} Ein makroskopischer Effekt dieser Mikrostrukturen wird dagegen bei der Betrachtung als superhydrophobe Oberfläche beobachtet.^{107,108,119}

Zur Bestimmung der Hydrophilie respektive der Hydrophobie von Oberflächen wird in der Regel die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit Wasser herangezogen. Messgröße ist hierbei der sogenannte Kontaktwinkel θ welcher, wie in Abbildung 1–17 a dargestellt, den inneren Winkel zwischen Substratoberfläche und einer Tangente am unteren Rand des Tropfens beschreibt. Je größer also der Kontaktwinkel desto kleiner ist die Kontaktfläche zwischen Oberfläche und Wassertropfen. Man spricht deshalb allgemein von einer hyd-

1.3. Mikroporöse Filme aus „Atmungsfiguren“

rophilen Oberfläche bei einem Kontaktwinkel von $\theta < 90^\circ$ und von einer hydrophoben Oberfläche bei einem Kontaktwinkel von $\theta > 90^\circ$.¹²⁰

Bei sogenannten superhydrophoben Oberflächen wird darüberhinaus ein Kontaktwinkel von $\theta > 150^\circ$ erwartet. Da es sich bei diesen Oberflächen im Allgemeinen um nano- oder mikrostrukturierte raue Oberflächen handelt, wird hier in der Regel ein apparenter Kontaktwinkel gemessen, welcher sich von einer Messung auf der entsprechend glatten Oberfläche unterscheidet.¹²⁰ Die Benetzung einer rauen Oberfläche kann dabei in zweierlei Art geschehen: entweder das Wasser liegt auf den Erhebungen, wobei die Hohlräume mit Luft gefüllt bleiben (Abbildung 1–17 b), oder das Wasser benetzt die Erhebungen und Vertiefungen vollständig (Abbildung 1–17 c). Entsprechend der zugrunde liegenden Theorien spricht man im ersten Fall von einem Cassie-Baxter-Zustand, im zweiten Fall von einem Wenzel-Zustand.^{108,120}

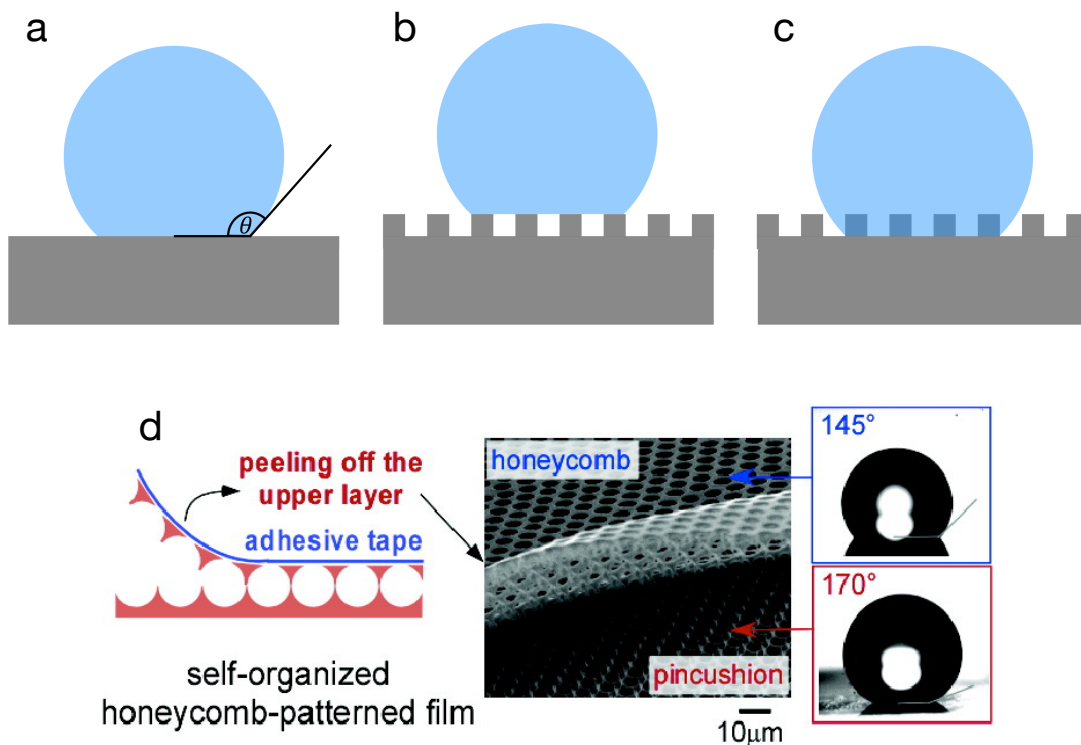


Abbildung 1–17: **a)** Bestimmung des Kontaktwinkels θ am Wassertropfen; **b)** Cassie-Baxter Zustand: Der Wassertropfen steht auf der Struktur; **c)** Wenzel Zustand: Der Wassertropfen benetzt die Struktur vollständig; **d)** Unterschied der Kontaktwinkel zwischen Oberseite des Filmes von Atmungsfiguren und der Nadelkissenstruktur nach Entfernen der obersten Schicht.¹¹⁹

Betrachtet man sich die Atmungsfiguren, so tritt bei den zumeist verwendeten hydrophoben Polymeren in der Regel der Cassie-Baxter-Zustand auf. Shimo-

1. Einführung

mura et al konnten dabei zeigen, dass bereits die Porenstruktur der Atmungsfiguren von P(MMA)-co-P(HDFDMA) (50/50) stark hydrophob ist und einen Kontaktwinkel von 145° zeigt.¹¹⁹ Entfernten sie die oberste Schicht mit Klebeband, so wurde eine Nadelkissenstruktur erhalten und der Kontaktwinkel stieg auf 170° (vgl. Abbildung 1–17 d). Dies macht insofern Sinn, da sich der Kontaktwinkel beim Cassie-Baxter-Zustand mit folgender Formel beschreiben lässt:

$$\cos(\theta_a) = f_1 \cos(\theta_1) + f_2 \cos(\theta_2)$$

Dabei ist θ_a der apparente Kontaktwinkel, f_1 und f_2 beschreiben den Oberflächenanteil von Phase 1 und 2, θ_1 und θ_2 die Kontaktwinkel zur Phase 1 und 2. Mit der Annahme, dass es nur eine feste Phase in der Mikrostruktur gibt und alles Übrige von Luft besetzt ist gilt:

$$\cos(\theta_{Luft}) = \cos(180^\circ) = -1$$

$$f_{Luft} = (1 - f_1)$$

$$\cos(\theta_a) = f_1(1 + \cos(\theta_1)) - 1$$

Um einen möglichst hohen Kontaktwinkel zu erreichen, sollte die Kontaktfläche des Materials möglichst klein gewählt werden. Beispielsweise erhält das Blatt des Lotus seine Hydrophobizität mit einem Kontaktwinkel von 161° durch eine Verfeinerung der Mikrostruktur (ca. $10 \mu\text{m}$) mit einer Nanofeinstrukturierung (ca. 100 nm). Der Effekt der verringerten Kontaktfläche wird bei Betrachtung des Wachssekrets ohne Feinstrukturierung deutlich: Der Kontaktwinkel beträgt dann nur noch 110° .¹²⁰

Die Kontaktwinkelmessungen können darüber hinaus auch Aufschluss über die Bildung der Atmungsfiguren geben. Stenzel et al beschreiben die Herstellung von Atmungsfiguren aus Polystyrol-*block*-Poly(*N*-isopropyl acrylamid).¹²¹ Das Poly(*N*-isopropyl acrylamid) zeigt allgemein in wässriger Lösung eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST): Es verliert seine Löslichkeit oberhalb einer Temperatur von etwa 32°C und das Polymer fällt aus. Wird nun der Kontaktwinkel auf den Poren der Atmungsfigur abhängig von der Temperatur gemessen, so findet sich keine Veränderung. Entfernt man hingegen die oberste Schicht und misst den Kontaktwinkel auf der Poreninnenseite, so ist – neben einem allgemein verringerten Kontaktwinkel – eine Veränderung mit der Tem-

¹ HDFDMA = 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyl methacrylate

1.3. Mikroporöse Filme aus „Atmungsfiguren“

peratur feststellbar. Der Kontaktwinkel steigt bei höheren Temperaturen um einige Grad, die Oberfläche wird also hydrophober. Dies deutet darauf hin, dass während der Bildung der Atmungsstruktur der hydrophilere Poly(*N*-isopropyl acrylamid)-Block bei der Stabilisierung der Tröpfchen beteiligt ist, wohingegen auf der luftzugewandten Seite kein Vorzug zu erkennen ist.^{107,108,121}

Atmungsfiguren konnten auch aus Graphenoxid-haltigen Dispersionen hergestellt werden. Lee et al beschreiben zunächst die Herstellung von einer toluolischen Octadecylamin-Graphenoxid Dispersion.¹²² In feuchter Atmosphäre erhielten sie beim Verdunsten des Toluols Atmungsfiguren mit gewisser Ordnung. Verbrennen des Octadecylamins und die Reduktion des verbleibenden Graphenoxids mit Hydrazindampf führt zu sehr dünnen mikroporösen Filmen.

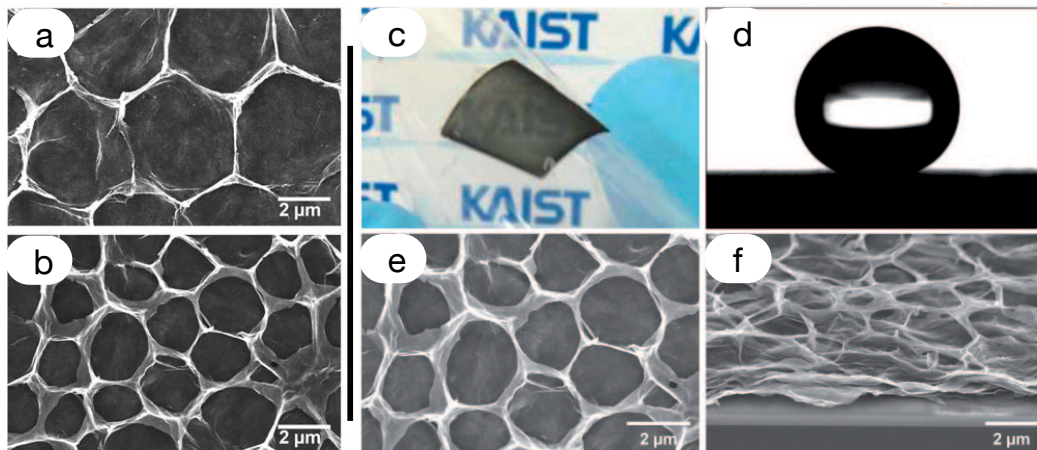


Abbildung 1–18: a, b) SEM-Bilder von makroporösem Polystyrol-*g*-Graphenoxid Film bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen in Toluol: a) 3.5 mg mL⁻¹, b) 7 mg mL⁻¹; c) Photographie eines Atmungsfigurenfilms von reduziertem Graphenoxid auf PET-Substrat; d) Wassertropfen auf makroporösem Film aus reduziertem Graphenoxid mit einem Kontaktwinkel von 152°; e, f) SEM-Bilder des reduzierten Graphenoxid-Filmes: e) Aufsicht, f) gekippt um 60°. Alle Abbildungen aus Kim et al.⁴⁴

In ähnlicher Weise verfahren Chen et al, welche Graphenoxid mit DODA stabilisiert in Chloroform dispergierten.¹²³ Die erhaltenen Atmungsfiguren wurden mit Hydrazin-Dampf reduziert und als Interkalationsmatrix für Lithium-Ionen in Lithium-Ionen-Batterien verwendet.

Graphenoxid mit aufpolymerisiertem Polystyrol (GO-PS) wurde hingegen von Kim et al verwendet.⁴⁴ Die Atmungsfiguren aus der benzolischen GO-PS-Dispersion zeigten eine Verkleinerung der Poren bei zunehmender Konzentration, wie in Abbildung 1–18 a/b beispielsweise dargestellt. Auch hier wurde das solubilisierende Polystyrol thermisch entfernt und das Graphenoxid in Wasser-

1. Einführung

stoffatmosphäre bei 1000 °C reduziert. Der mikroporöse Film aus reduziertem Graphenoxid zeigte dabei mit einem Kontaktwinkel von 154° superhydrophobe Eigenschaften (Abbildung 1–18 d). Wie in den SEM-Bildern aus Abbildung 1–18 e/f zu sehen ist, bleibt die dreidimensionale Struktur auch über den Reduktionsprozess weitgehend intakt.

1.4. Lithium-Ionen Batterien

Lithium-Ionen Batterien (LIBs) zeichnen sich durch einen kontinuierliches Hin- und Herbewegen von Li^+ -Ionen aus. Dieses findet zwischen der Lithium-freisetzenden Kathode (meist ein schichtförmiges Lithium-Metalloxid) und einer Lithium-aufnehmenden Anode (gewöhnlich Graphit) statt.¹²⁴ Wie in Abbildung 1–19 a gezeigt, ist für den Aufbau von LIBs darüberhinaus ein Li-Ionen-leitender Elektrolyt und leitende Peripherie notwendig. Die Zahl der in den Elektroden gespeicherten Lithium-Ionen pro Gramm oder Volumen bestimmt die Kapazität[†] der Batterie, und damit ihre verwendbare Energie.¹²⁵

Das im Prinzip einfach Konzept der LIB wird in der Praxis erschwert durch verschiedene stabilitätsbestimmende Nebenreaktionen. Beispielsweise kommt es vor, dass der Spannungsbereich der Zelle nicht mit dem Stabilitätsbereich des Elektrolyten übereinstimmt. Es ist dann für die kinetische Stabilisierung der Zelle die reduktive Bildung einer sogenannten festen Elektrolytgrenzfläche (SEI[†]) an der Anode wichtig (siehe auch Abbildung 1–19 a).¹²⁴ Veränderungen der Morphologie des aktiven Materials in den Elektroden spielen ebenso eine wichtige Rolle. Beispielsweise wird der Einsatz von Lithium-Legierungen (Li-Si 4000 mAh g⁻¹, Li-Sn 990 mAh g⁻¹)[‡] oder Metalloxiden (SnO₂ 782 mAh g⁻¹) in der Anode als Ersatz für Graphit (Li-C 370 mAh g⁻¹) durch große Volumenänderungen (>100%) und die damit einhergehende Pulverisierung des Materials beeinträchtigt.^{124,126,127}

[†] Kapazität nicht im Sinne eines Kondensators (Farad), sondern als Ladungsträgerkapazität (Amperestunden). Das Energiespeichervermögen (Wattstunden) ergibt sich erst aus der Betrachtung des Gesamtsystems mit der abgreifbaren Spannung (Volt).

[†] SEI = solid electrolyte interface

[‡] Die beispielhaft angegebenen Werte sind theoretische Lithium-Ionen Speicher-Kapazitäten.

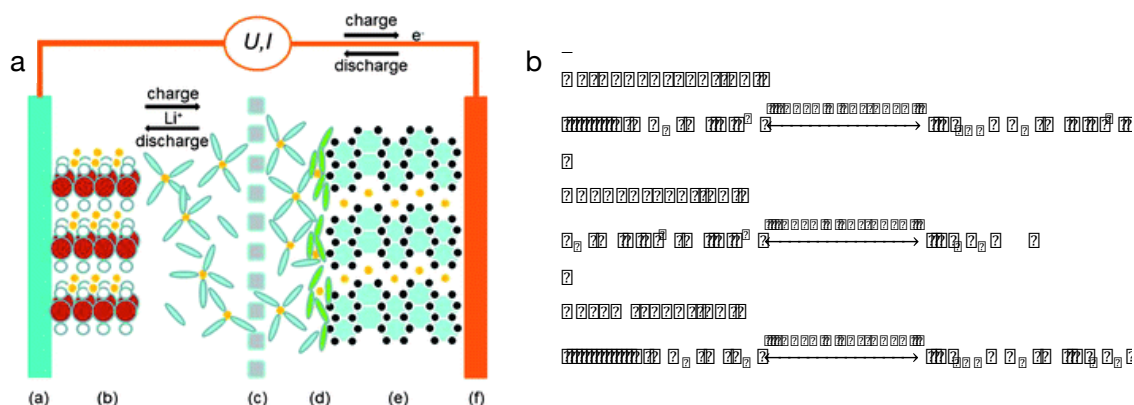


Abbildung 1–19: a) Schematische Darstellung einer LIB mit (a) Aluminium-Stromabnehmer, (b) Kathode, (c) Trennmembran und Elektrolyt, (d) feste Elektrolytgrenzfläche (SEI), (e) Anode, (f) Kupfer-Stromabnehmer;¹²⁸ **b)** Allgemein mögliche Elektrodenreaktionen von LIBs bei Verwendung von Metalloxiden (mit M = z.B. Co) in der Kathode und Kohlenstoffmaterialien (C, z.B. Graphit) in der Anode.

Zur Komplexität der Elektrodenkonstruktion trägt auch die geringe Leitfähigkeit vieler Aktivmaterialien* – speziell der Metalloxide wie LiFePO_4 – bei.^{124,129} Um den Elektronentransport und die Diffusion von Lithium-Ionen zu verbessern werden deshalb in der Regel spezielle Rußpartikel zugesetzt, welche zwischen den am besten wenige nanometergroßen Partikeln einen leitfähigen Pfad aufbauen (Abbildung 1–20 b).^{124,125,130,131}

Diverse Metalloxide wie zum Beispiel LiMn_2O_4 und $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ können darüberhinaus auch andere Metall-Ionen als Li^+ an den Elektrolyten abgeben, wodurch die Kapazität der Batterie irreversibel verringert wird.^{124,126,129} Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei Lithium-Schwefel-Batterien beobachten, wobei hier Polysulfide (Li_2S_x , $1 \leq x \leq 8$) in den Elektrolyt diffundieren.^{124,125,128,132}

Die meisten dieser Herausforderungen können durch den Einbau von Graphen-Materialien positiv beeinflusst werden, was auch durch die große Menge an Publikationen in den letzten Jahren verdeutlicht wurde.¹²⁵ Im Folgenden sollen kurz verschiedene Einsatzgebiete aufgezeigt werden, wobei für weitergehende Informationen auf die Übersichtsartikel von Passerini et al¹²⁵, Zhao et al¹²⁸, Kleperis et al¹²⁹, Cheng et al¹³¹ und Qian et al¹³³ verwiesen sei.

* Aktivmaterial ist verantwortlich für das Fixieren von Li^+ -Ionen in Anode und Kathode und nimmt am Redoxprozess teil. Passivmaterial kann jede andere Aufgabe innerhalb des Elektrodenmaterials übernehmen.

1. Einführung

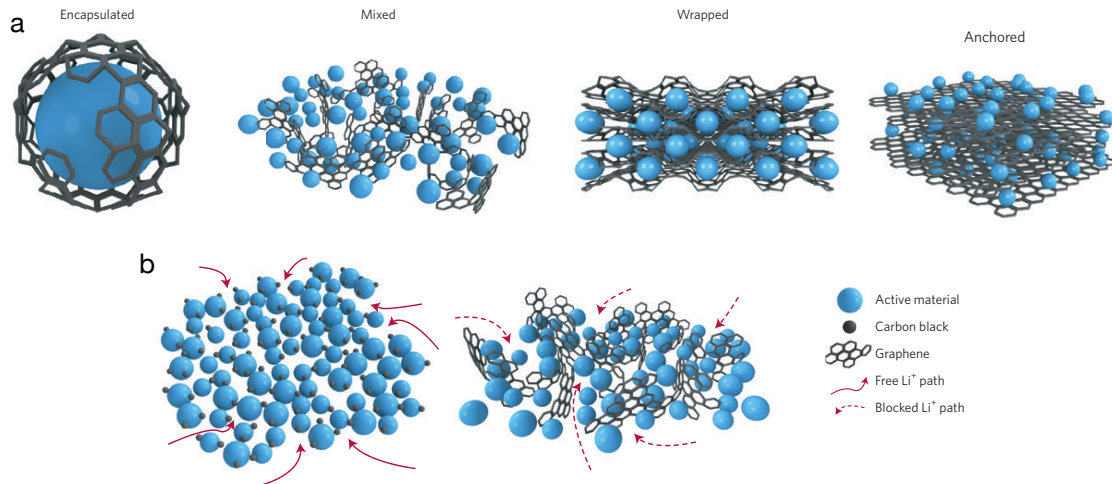


Abbildung 1–20: a) Schematische Darstellung verschiedener Strukturmodelle von Graphen-Kompositmaterialien für Elektroden: Verkapselt, Vermengt, Verwickelt, Verankert (v. l. n. r.);^{125,131} **b)** Mögliche Probleme der Li⁺-Diffusion beim Einsatz von Graphen in Elektrodenmaterialien (rechts) im Vergleich zum Einsatz von Rußpartikeln.¹²⁵

Zunächst sei die Möglichkeit erwähnt, Graphen – bzw. reduziertes Graphenoxid – als Aktivmaterial in der Anode einzusetzen. Dabei verhält es sich in der Theorie nicht wie das Graphit als Interkalationsmaterial, sondern in seiner monolagigen Form als Adsorptionsmaterial für Lithium. Dadurch verdoppelt sich der Lithiumanteil pro Kohlenstoffatom zu stöchiometrisch Li₂C₆ bei einer verdoppelten spezifischen Kapazität von 740 mA g⁻¹.¹²⁵ Die hohe Kapazität ist also in großem Maße von der spezifischen Oberfläche des Materials abhängig. Bereits bei der Herstellung des Graphen-Materials, z.B. durch Oxidation und Reduktion von Graphenoxid¹³⁴, muss – genauso wie beim Zyklisieren – deshalb ein Stapeln der einzelnen Scheiben verhindert werden. Dies kann beispielsweise durch Oberflächenmodifizierung, den Einbau von C₆₀ oder Kohlenstoffnanoröhren, sowie durch Überstrukturbildung wie den in Kapitel 1.3 gezeigten Atmungsfiguren aus GO erreicht werden.^{123,125,127,131}

Anders verhält es sich, wenn Graphen-Materialien primär als Passivmaterial^{*} eingesetzt wird. Für die Elektrodenmaterialien gelten dabei im Prinzip die von Cheng et al entwickelten und in Abbildung 1–20 a gezeigten Strukturmodelle.^{125,131} Je nach Herstellung des Kompositmaterials können Verkapselte Partikel; mit Graphen-Material vermischte Partikel; eingewickelte,

^{*} Wird Graphenmaterial in der Anode eingesetzt, tritt dieses im richtigen Spannungsbereich sowohl als Passiv- und Aktivmaterial auf. Die eingesetzten Mengen sind i.d.R. aber klein.

weitgehend isolierte Partikel oder durch Wechselwirkung mit dem Graphen-Material verankerte Partikel gefunden werden.

Wird die gemischte Variante in der Regel nur bei direktem mechanischem Vermahlen von Metalloxiden mit Graphen-Materialien gefunden, gibt es für die anderen Modelle verschiedene Herangehensweisen:

Das Verkapseln hat dabei den Vorteil vollständig isolierte Nanopartikel zu erzeugen. Wie in Kapitel 1.2.1 bereits beschrieben, zeigten Müllen et al das Umwickeln von Nanopartikeln über elektrostatische Wechselwirkungen.⁵⁶ Die Verkapselung von Co_3O_4 mit GO und anschließender Reduzierung konnte sowohl die Kapazität, als auch die Zyklenstabilität des Materials im Vergleich ohne Verkapselung oder einfachem Vermengen verbessern. Von Polymeren ausgehend konnten Oschmann et al Anatas-Nanostäbchen mit einem dünnen graphenartigen Film umschichten, was auch in diesem Fall zu einer Stabilisierung des Aktivmaterials führte.^{135,136} Ein Nachteil der vollständigen Verkapselung kann – wie in Abbildung 1–20 b gezeigt – die eingeschränkte Lithium-Ionen Diffusion sein.

Nanostrukturen die direkt in Gegenwart von Graphen-Materialien hergestellt werden sind in der Regel dem verankerten Schema zuzuordnen. Beispiele dafür gibt es für die verschiedensten Materialien: Fe_2O_3 als Nanoreis oder Nanokugel^{137,138}, LiFePO_4 ^{129,139}, Fe_3O_4 ^{38,140}, Co_3S_4 -Stäbchen¹⁴¹, TiO_2 -Stäbchen¹⁴², Nickel Sulfide¹⁴³.

Der stabilisierende Effekt von Graphen-Materialien auf Metalloxide ist beispielhaft in Abbildung 1–21 gezeigt. Kommerzielles Fe_3O_4 zeigt nach 30 Lade/Entladezyklen deutliche Veränderungen in der Morphologie sowie einen graduellen Abfall der Kapazität. Wurde hingegen das Fe_3O_4 in Gegenwart von rGO in Lösung hergestellt, sodass die Nanopartikel sich auf dem Graphen-Material verankern, wird die Morphologieveränderung gepuffert und es findet kein Abfall der Kapazität statt.¹⁴⁰

1. Einführung

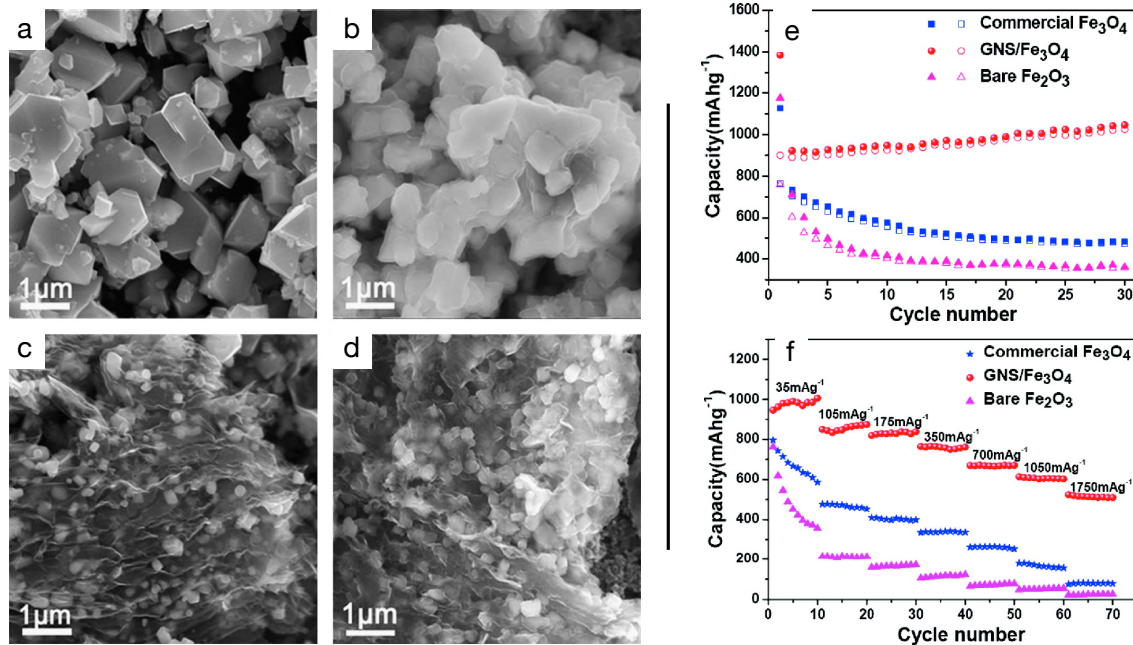


Abbildung 1-21: a – d) TEM-Bilder von kommerziellen Fe₃O₄-Partikeln (a, b) und rGO/Fe₃O₄-Kompositmaterial vor (a, c) und nach (b, d) 30 Lade/Entladezyklen; e) Zyklisierungsverhalten von kommerziellen Fe₃O₄-Partikeln, rGO^{*}/Fe₃O₄-Kompositmaterial und reinem Fe₂O₃ bei einer konstanten Stromdichte von 35 mA g⁻¹ (Entladen: Vollsymbole, Laden: Hohlsymbole); f) Zyklisierungsverhalten bei steigender Stromdichte mit gleichen Materialien wie in e). Alle Abbildungen aus Cheng et al.¹⁴⁰

Aufgrund seiner guten Dispergierbarkeit und Zugänglichkeit, wird für die Herstellung von Kompositmaterialien in der Regel Graphenoxid verwendet. Da GO für sich ein Isolator ist, wird bei der Herstellung von Elektrodenmaterialien dieses reduziert. Die Zahl der Möglichkeiten ist sehr groß, so kann die Reduktion vor dem Zusammenführen mit dem Aktivmaterial geschehen, mit der Herstellung des Aktivmaterials verbunden sein oder mit einem an sich fertigen Aktivmaterial/GO-Kompositmaterial durchgeführt werden.¹²⁹ Von den in Kapitel 1.2 vorgestellten Reduktionsmethoden wird am häufigsten die Reduktion mit Hydrazin, die thermische Reduktion und die hydrothermale Reduktion genannt.^{38,128,129,131} Zu Berücksichtigen ist dabei auch immer die Stabilität des Aktivmaterials gegenüber den eingesetzten Bedingungen. Auch Dotierungen mit beispielsweise Stickstoff oder Bor können die Leitfähigkeit von Elektronen, aber auch die Lithium-Ionen Migration verbessern.^{126,143}

Verallgemeinernd lässt sich sagen, dass bei Graphen/Metalloxid-Kompositen durch Größeneffekte und Grenzflächenwechselwirkungen deutliche synergisti-

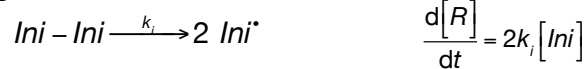
* In der Grafik wird rGO als GNS (graphene nanosheet) bezeichnet.

sche Effekte auftreten und die Leistungsfähigkeit der Elektrodenmaterialien gegenüber den einfachen Metalloxiden verbessert werden kann.^{125,129,131}

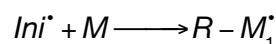
1.5. Polymerisationsmethoden

Führt man eine klassische frei-radikalische Polymerisation durch, so findet sich der in der Regel kurzlebige und unkontrollierte Charakter der Radikale im Polymer wieder. Die Kontrolle des Molekulargewichts ist in Verbindung mit einem stabilisierenden und irreversiblen Abbruch nur bedingt möglich und durch das ungleichmäßige Wachsen der einzelnen Polymerketten entsteht eine breite Verteilung des Molekulargewichtes. Ermittelt man die Einheitlichkeit anhand des Quotienten von Gewichts- zu Zahlenmittel, findet man eine Polydispersität (\bar{D}) von 2, die Verteilung ist also breit.¹⁴⁴ Ein präzises Einstellen von Kettenlänge und Kettenzusammensetzung ist auf diese Weise nicht möglich. Durch gezielte Betrachtung der Kinetik der radikalischen Polymerisation und unter Berücksichtigung chemischer Gegebenheiten lassen sich die Schwächen der radikalischen Polymerisation allerdings umgehen.

Initiierung:



Startreaktion:



Wachstumsreaktion:



Abbruchreaktion:



Abbildung 1–22: Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation mit Beschreibung der Kinetik.¹⁴⁴

Da die freie radikalische Polymerisation zur Klasse der Kettenpolymerisationen gehört, folgt sie im Allgemeinen den folgenden drei Schritten (Abbildung 1–22): Nach der Initiierung mit Startreaktion folgt das Wachstum durch Addition von

1. Einführung

Monomeren. Schließlich finden Abbruchreaktionen statt. Für die fehlende Kontrolle über die Reaktion sind im Besonderen die Abbruchreaktionen, sowie diverse Kettenübertragungsreaktionen verantwortlich.^{144,145}

In Abbildung 1–22 kann man bei Betrachtung der Kinetik feststellen, dass die Radikalkonzentration entscheidend ist für die Abbruchreaktionen. Will man die störende Abbruchreaktion also gering halten, so muss auch die Konzentration an freien Radikalen möglichst niedrig eingestellt sein. Diese Technik macht man sich bei kontrollierten radikalischen Polymerisationen zu eigen: Statt einer hohen Zahl von freien Radikalen werden Radikale durch die Gegenwart von Mediatoren von der aktiven in eine schlafende Spezies überführt.^{144,145}

In der Praxis haben sich zwei grundlegende Typen entwickelt. Ersterer bedient sich dabei einer reversiblen Terminierung des Radikals mithilfe persistenter Radikale (NMP: Nitroxid-vermittelte Polymerisation) oder auch metallkatalysierter Redox-Prozesse (ATRP, Abschnitt 1.5.1). Im zweiten Typ nutzt man Radikalübertragungsreaktionen geschickt aus, ohne das Radikal zu terminieren (RAFT, Abschnitt 1.5.2).

In Analogie zu lebenden ionischen Polymerisationen spricht man bei diesen kontrolliert radikalischen Polymerisationen auch von lebenden radikalischen Polymerisationen. Der lebende Charakter zeichnet sich dabei aus durch eine enge Molekulargewichtsverteilung, ein voraussagbares Molekulargewicht, ein lineares Kettenwachstum in Relation zum Monomerenverbrauch und die Möglichkeit der Herstellung von Blockcopolymeren. Die im Vergleich zur ionischen Polymerisation etwas geringere Präzision kann durch die Vielseitigkeit der verwendbaren Monomere und Synthesebedingungen ausgeglichen werden.¹⁴⁶

1.5.1. Atom Transfer Radikal Polymerisation

Eine der populärsten Methoden der kontrolliert radikalischen Polymerisation ist die von Matyjaszewski und Sawamoto nahezu gleichzeitig entwickelte Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP).^{147,148}

Die Polymerisation von vinylogenen Monomeren wird hierbei mit Hilfe einer reversiblen Terminierung durch einen Redoxprozess gesteuert. Als Kettenstarter

wird allgemein ein Alkylhalogenid verwendet, wobei dieser Initiator auch funktionelle Gruppen tragen kann. In der Lösung muss zudem eine redoxaktive Spezies vorliegen, welche in der Regel ein komplexiertes Übergangsmetallkation wie Kupfer, Ruthenium oder Eisen ist.¹⁴⁹ Das Übergangsmetallkation kann dabei zwischen verschiedenen Oxidationsstufen wechseln, was bei der Initiierung der Polymerisation durch die Übertragung eines Halogenatoms vom Alkylhalogenid auf die Metallspezies passiert. Wie in Abbildung 1–23 schematisch dargestellt, verbleibt der Initiator als Radikal und kann als aktive Spezies Monomer addieren. Um eine quasi-lebende Polymerisation zu erhalten, sollte dieser erste Schritt schnell und möglichst gleichzeitig erfolgen. Im Weiteren wechselt die wachsende Polymerkette durch einen erneuten Redox-Prozess von einem radikalischen Zustand erneut in ein Alkylbromid. Das Polymer ist nun die schlafende Spezies und die für die kontrollierte radikalische Polymerisation notwendige, kleine Konzentration des freien Radikals stellt sich über ein Gleichgewicht ein. Bedingt durch dieses Gleichgewicht trägt das fertige Polymer am Ende eine Halogenid-Endgruppe. Weitere Reaktionen oder auch die Herstellung von Blockcopolymeren sind somit möglich.^{144–146,150}

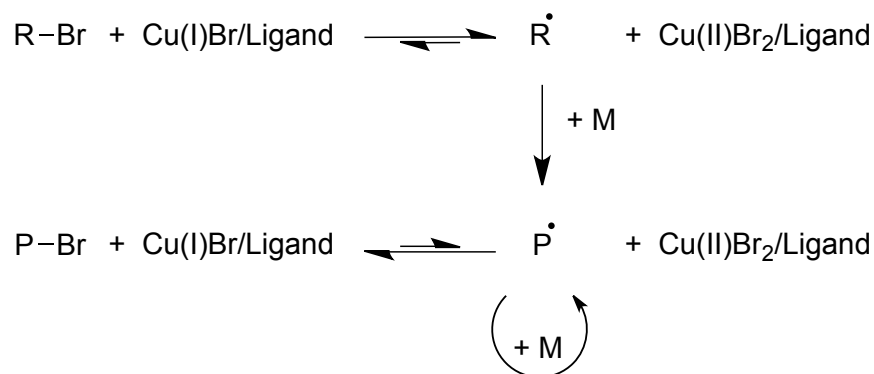


Abbildung 1–23: Schematische Darstellung des Mechanismus der ATRP.

1.5.2. Reversible Additions Fragmentierungs Kettentransfer-Polymerisation

Eine metallsalzfreie kontrollierte radikalische Polymerisation ist die auf Radikalübertragungsreaktionen beruhende Reversible Additions Fragmentierungs Kettentransfer-Polymerisation (RAFT-Polymerisation).

1. Einführung

Prinzipiell verläuft diese Reaktion ähnlich einer klassischen frei-radikalischen Polymerisation, allerdings unter der Zugabe einer Kettentransferagens (CTA). In der Regel haben diese Kettentransferagenzien eine Dithioester, bzw. Trithio-carbonatgruppe. Wie in Abbildung 1–24 veranschaulicht, reagiert der carbonylanaloge Schwefel mit dem freien Radikal und überträgt dieses auf eine andere Kette unter Rückbildung eines carbonylanalogen Schwefelatoms. Im Gegensatz zur ATRP wird bei dieser Polymerisation kein Redox-, sondern ein Fragmentierungsgleichgewicht erreicht. Durch dieses Gleichgewicht von Addition und Fragmentierung wird jedes Polymer wiederholt zu einer aktiven Spezies, was zu einem gleichmäßigen Wachstum der Polymere führt.^{145,151}

Durch den großen Überschuss an Transferagens relativ zum Initiator und aufgrund der hohen Transferrate des CTA, kann angenommen werden, dass die meisten Polymerketten mit einem „lebenden“ Ende verbleiben, also einen Makro-CTA darstellen.¹⁵¹

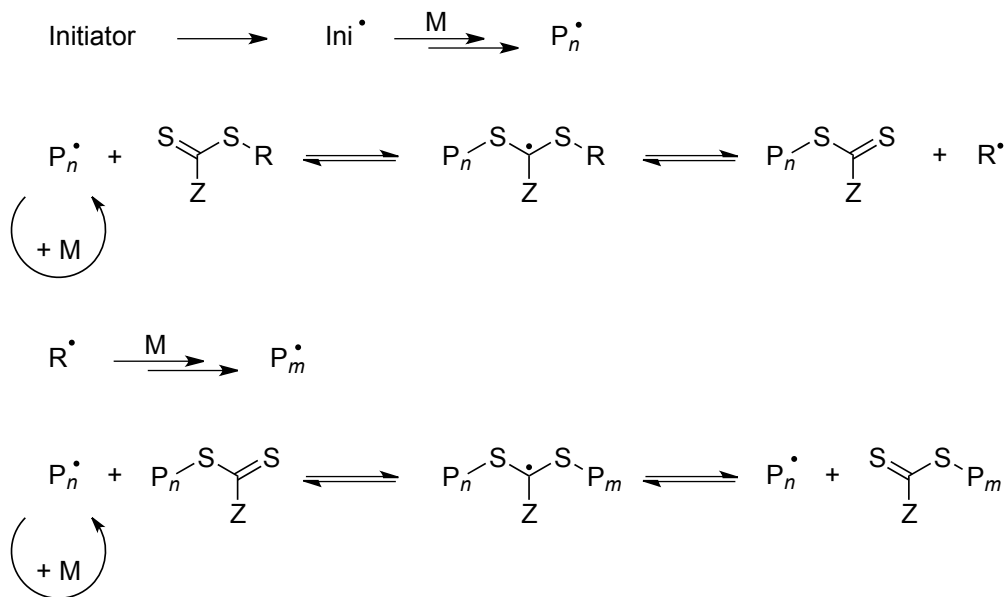


Abbildung 1–24: Schematische Darstellung des Mechanismus der RAFT-Polymerisation mit einem Dithiobenzoessäurederivat.

Dieser Makro-CTA kann wiederum zur Synthese von Blockcopolymeren verwendet werden. Durch die Wahl der Kettentransferagens lassen sich, ähnliche der ATRP durch Wahl des Kettenstarters, auch bei der RAFT-Polymerisation Funktionalitäten in α - und ω -Position einführen. Entsprechend der weiteren Verwendung des hergestellten Polymers ist auch eine Entfernung des Dithiocarbonylrestes durch Radikalüberschuss durchzuführen.^{151,152}

2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, Graphenoxid herzustellen und so zu modifizieren, dass es auf verschiedene Weisen genutzt werden kann. Dabei soll sowohl eine Kombination mit Polymeren, als auch mit anorganischen Nanopartikeln im Vordergrund stehen.

Mit Herstellung von Graphenoxid und der Beobachtung von Flüssigkristallinen Phasen bei diesem Material soll es über zwei verschiedene Ansätze mit Polymer funktionalisiert werden. Ziel ist zum einen ein Aufpropf-Ansatz über die Ankopplung eines ω -aminofunktionalisierten Polymers. Ein nicht-kovalenter Ansatz zur Funktionalisierung von (reduziertem) Graphenoxid soll ebenfalls versucht werden. Dabei sollen verschiedene Polymere mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Ankergruppe verwendet werden.

Ziel dieser Funktionalisierung ist im Besonderen eine gute Löslichkeit des funktionalisierten Graphenoxids in organischen Lösungsmitteln. Damit einhergehend soll untersucht werden, ob die anisotropen Eigenschaften des Materials auch in diesen Lösungsmitteln oder in Polymermatrices zu Flüssigkristallinen Phasen führen können.

Mit der verbesserten Löslichkeit sollte auch die Herstellung von Atmungsfiguren möglich sein und der Einfluss des Graphenoxids auf die Stabilisierung einkondensierter Wassertropfen soll untersucht werden.

In einem zweiten Teil der Arbeit soll reduziertes Graphenoxid hergestellt werden und dieses mit verschiedenen anorganischen Nanopartikeln zu einem Hybridmaterial umgesetzt werden. Dabei soll mit dem reduzierten Graphenoxid ein nasschemischer Ansatz möglich sein und thermische Belastungen des Hybridmaterials gering gehalten werden. Funktionelle Gruppen auf dem Graphenoxid sollten darüber hinaus die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffmaterial und anorganischen Partikeln verstärken.

Die unterschiedlichen Hybrid-Materialien sollen weitergehend auf ihre Eignung als Aktivmaterial in Lithium-Ionen Batterien analysiert werden. Dabei ist im Be-

2. Zielsetzung

sonderen der Einfluss des reduzierten Graphenoxids auf die Stabilität und spezifische Kapazität der Zelle zu untersuchen.

3. Ergebnisse

3.1. Graphenoxid

Die reproduzierbare Gewinnung von Graphenoxid (GO) stellte sich als nicht triviale Aufgabe heraus. Gegenüber der klassischen Synthese nach Hummers und Offeman²⁸ in Kombination mit Graphit aus synthetischer oder auch natürlicher Quelle, zeigte sich die von Xu und Gao³¹ veröffentlichte Modifikation der klassischen Variante als zuverlässiger. Sie liegt daher den hier beschriebenen Proben zugrunde. Im Gegensatz zu der sehr knapp gehaltenen Synthesevorschrift von Graphenoxid in den allermeisten Publikationen, wurden hier die einzelnen Prozessschritte und Parameter umfänglich aufgeführt. Teil der durchgeführten Synthese ist eine Voroxidation des Graphits mit Kaliumpersulfat ($K_2S_2O_8$) in konzentrierter Schwefelsäure und Gegenwart von Phosphorpentoxid. Nach Auswaschen der Säure und Trocknen, wird in konzentrierter Schwefelsäure die Oxidation mit Kaliumpermanganat durchgeführt. Wichtige Schritte bei der anschließenden Aufarbeitung sind das repetitive Verdünnen, Beschallen der Dispersion im Ultraschallbad und aufmerksames Zentrifugieren. Dies bedeutet das gezielte Verwenden einer mittleren Phase mit hoher Konzentration ohne die farblose obere oder die von nicht-delaminiertem Graphitoxid gebildete untere Phase aufzunehmen. Die so gesammelten Dispersionen von Graphenoxid werden zur vollständigen Entfernung noch vorhandener Salze über eine Woche gegen entionisiertes Wasser dialysiert. Nach der Dialyse sind die braunen, sich leicht seifig anfühlenden Dispersionen über Monate stabil. Zur weiteren Umsetzung des GO in nicht wässrigen Medien wurden die Dispersionen gefriergetrocknet und ein trockener, hellbrauner Schaum erhalten, welcher sich leicht redispergieren lässt. Dieser Schaum wurde auch für Charakterisierungen verwendet, sofern diese ein trockenes Material benötigen.

3. Ergebnisse

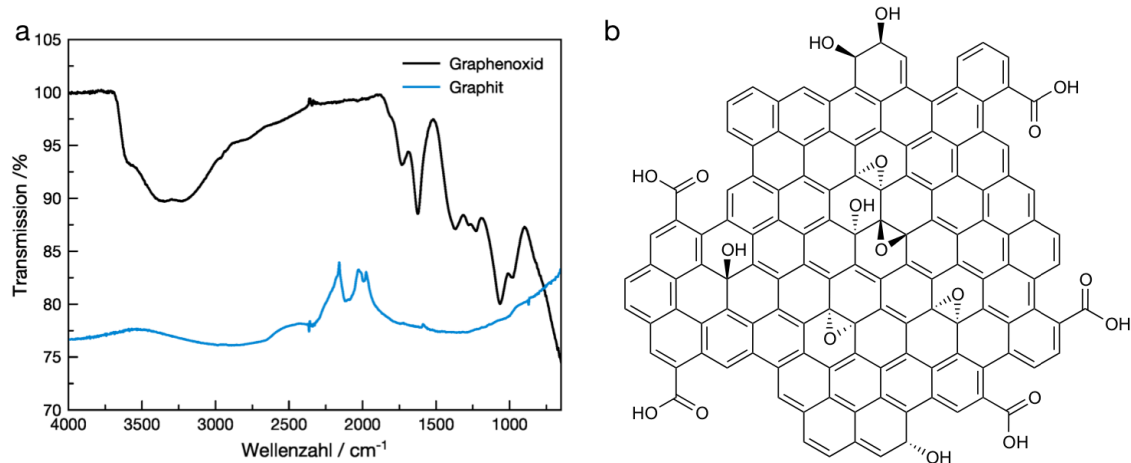


Abbildung 3-1: a) Infrarot-Spektrum von gefriergetrocknetem Graphenoxid und Graphit. Die tatsächliche Absorption von Graphit ist stärker: zur besseren Veranschaulichung wurde die Transmission um 40% erhöht. b) Graphenoxid nach dem Strukturmodell von Lerf-Klinowski.³²

Die FT-IR-Spektroskopie wurde zur Analyse funktioneller Gruppen herangezogen. Abbildung 3-1 a zeigt das Transmissionsspektrum von GO im Vergleich mit reinem Graphit. Die Zahl der Banden von Graphenoxid ist an sich überschaubar, jedoch kann aufgrund der nichtstöchiometrischen Art des Materials und der noch unvollständig geklärten Struktur nicht jede Bande eindeutig zugeordnet werden.⁵¹ Im Rahmen des Interpretationsspielraumes und früherer Literatur^{51,68,153,154} lassen sich allerdings verschiedene Sauerstoff-haltige Gruppen ausmachen: Es gibt Valenzschwingungen von Epoxid-Gruppen (C-O-C, 1230 cm^{-1}), Carboxyl-Gruppen (-C=O , 1733 cm^{-1}) sowie Hydroxy-Gruppen von Alkoholen, Säuren und Wasser (adsorbiert) (-O-H , $3200\text{-}3580\text{ cm}^{-1}$). Auch finden sich Streckschwingungen von C-OH (1367 cm^{-1}) und C-O (1065 cm^{-1}). Die Bande bei 1624 cm^{-1} ist Ringschwingungen nicht-oxidierter aromatischer Bereiche zuzuordnen, könnte darüberhinaus aber auch anteilig von adsorbiertem Wasser stammen (H-O-H Deformationsschwingung). In den analysierten Banden finden sich somit die Strukturparameter des Lerf-Klinowski-Modells³² wieder (vgl. Abbildung 3-1 b).

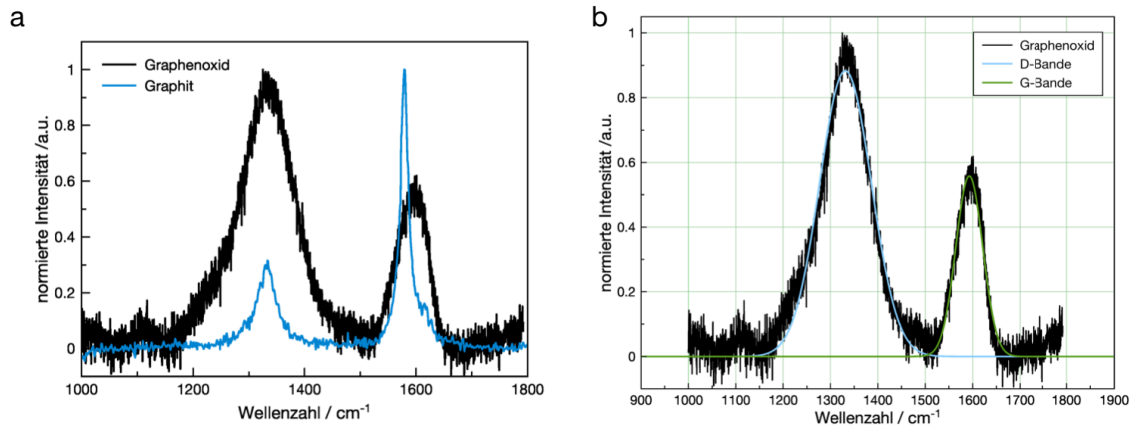


Abbildung 3–2: a) Raman-Spektren von Graphenoxid und Graphit mit normierten Intensitäten. b) Raman-Spektrum von Graphenoxid mit zwei gaußförmig angeglichenen Kurven.

Das Raman-Spektrum von Graphenoxid zeigt in Abbildung 3–2 a eine deutliche D- und G-Bande. Im Vergleich mit den Raman-Messungen an Graphit wird deutlich, wie das Verhältnis von D- und G-Bande verändert wird und der Anteil von Bereichen konjugierter sp^2 -C-Atome beim Oxidieren abnimmt. Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G wurde zu 1.79 bestimmt, wobei die Voroxidation und die Verwendung von Graphit aus natürlicher Quelle berücksichtigt werden muss. Dieses Graphit zeigt bereits eine deutliche D-Bande. In der Literatur finden sich für I_D/I_G Werte in der Spanne von 0.96 bis 1.73.^{45,155} Ein Problem bei dieser Messung ist das ungünstige Signal-Rausch-Verhältnis. In Abbildung 3–2 b wird deshalb in jede Bande ein gaußförmiger Fit gelegt, was die starken Intensitätsschwankungen etwas kompensieren kann. Ein Vergleich der Maxima beider Fitkurven führt dann zu einem I_D/I_G von 1.58.

Die kontrollierte thermische Zersetzung von Graphenoxid und Graphit mittels Thermogravimetrischer Analyse ist in Abbildung 3–3 a gezeigt. Graphit zeigt erwartungsgemäß über den gesamten Temperaturbereich nahezu keine Veränderung. Anders verhält es sich bei Graphenoxid: Die Zersetzung entspricht den Beobachtungen in der Literatur^{32,42,155}: Der Gewichtsverlust von etwa 5.5% bis 100 °C kann zum einen durch sehr labile funktionelle Gruppen, zum anderen durch adsorbiertes Wasser erklärt werden. Eine massive thermische Zersetzung mit einem Verlust von 31% der Masse findet im Temperaturbereich zwischen 190 und 250 °C statt. Dies wird der Eliminierung von Hydroxy- und Carboxy-Funktionen zugeschrieben, wobei die Hauptzersetzungsprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind. Die Entwicklung großer Mengen Gas lässt

3. Ergebnisse

sich in TGA-Messungen beobachten. Wird das gefriergetrocknete Graphenoxid beim Einfüllen in den Tiegel zu stark komprimiert, baut sich in der Probe ein Druck auf, welcher diese durch eine kleine Verpuffung im Meßraum verteilen kann.

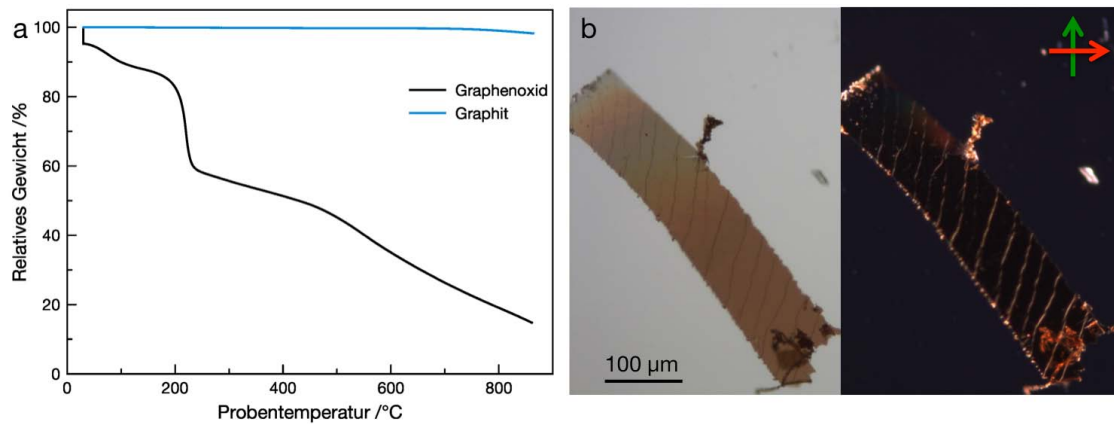


Abbildung 3-3: a) Thermogravimetrische Untersuchung von Graphenoxid und Graphit unter Stickstoffatmosphäre. b) Lichtmikroskopieaufnahmen ohne (links) und mit (rechts) gekreuzten Polarisatoren. Gezeigt ist ein Stück dünner Film aufgetrockneten Graphenoxids.

Die hellbraune Farbe eines langsam aus Lösung gezogenen GO-Filmes spricht für die hohe Oxidation des Graphits (Abbildung 3-3 b). Da das Graphenoxid beim Auftrocknen von außen nach innen trocknet und sich in Schichten anordnet – was im Folgenden noch bei REM-Aufnahmen gezeigt wird – kommt es zu einem Faltenwurf. In diesen Bereichen kann man bei der Betrachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Doppelbrechung sehen.

Ergänzend zu den vorherigen Messungen wurde die Elementanalyse verwendet (Tabelle 3-1). Die Analyse zeigt, dass trotz sorgfältiger Aufreinigung noch geringe Schwefelreste vorhanden sind. Es ist anzunehmen, dass dieser in der Form von Schwefelsäure adsorbiert ist. Das in der TGA bereits aufgefallene adsorbierte Wasser ist ebenfalls eine Fehlerquelle. Da der Sauerstoff-Anteil nicht direkt bestimmt wird, ist das C/O-Verhältnis aus der Elementaranalyse immer fehlerbehaftet. Die große Variation des C/O-Verhältnisses legt dies nahe. Der im Literaturvergleich^{42,46} (C/O bei 2.7 bzw. 1.65) etwas höhere Anteil von Sauerstoff ist mit dem Wasser-Anteil aber auch mit der Voroxidation* des Graphits zu erklären.

* Die für die Synthese verwendete Vorschrift³¹ macht keine Angaben über das C/O-Verhältnis.

Tabelle 3–1: Ergebnisse der Elementaranalyse von verschiedenen Graphenoxid-Proben. Das C/O-Verhältnis wurde unter der Annahme ermittelt, dass aller Schwefel als H_2SO_4 vorliegt. Adsorbiertes Wasser konnte nicht berücksichtigt werden.

Probe	C /%	H /%	N /%	S /%	C/O
GO-1	45.61	2.25	-	1.53	1.19
GO-2	47.18	2.41	-	1.68	1.43
GO-3	46.65	3.39	-	1.29	1.35

Ein weiterer Einblick in die chemische Zusammensetzung des Graphenoxids ist möglich durch den Einsatz der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Eine entsprechende Messung ist in Abbildung 3–4 a gezeigt, wobei deutliche Intensitäten im Bereich von O1s und C1s zu erkennen sind. Für den C1s-Bereich wurde auch eine hochaufgelöste Messung durchgeführt (Abbildung 3–4 b). Das Signal kann in drei Komponenten zerlegt werden, wie die hinzugefügten Fits deutlich machen. Dabei erkennt man die Beiträge von C=C (-282.0 eV), C-O (284.0 eV) und COOH (-285.6 eV). Über die Bestimmung der Flächen unter den C1s- und O1s-Signalen kann auch das Verhältnis von Kohlenstoff und Sauerstoff bestimmt werden. Das Verhältnis der Integrale von C1s/O1s ist in diesem Fall 2.3. Dieses Ergebnis zeigt im Vergleich mit der Elementaranalyse einen deutlich höheren Anteil von Kohlenstoff gegenüber Sauerstoff. Tatsächlich dürfte das bei der TGA angesprochene, an Graphenoxid adsorbierte Wasser in der Elementaranalyse gewichtet werden, in der XPS-Analyse hingegen nicht. Eine ähnliche Beobachtung konnten auch Ren et al⁴⁶ machen, die im direkten Vergleich von Elementaranalyse und XPS bei Graphenoxid (EA: 1.65, XPS: 3.0) und reduziertem Graphenoxid (EA: 13.25, XPS: 15.1) ebenfalls deutliche Unterschiede feststellten. Der Trend stimmt jedoch bei beiden Analysemethoden.

3. Ergebnisse

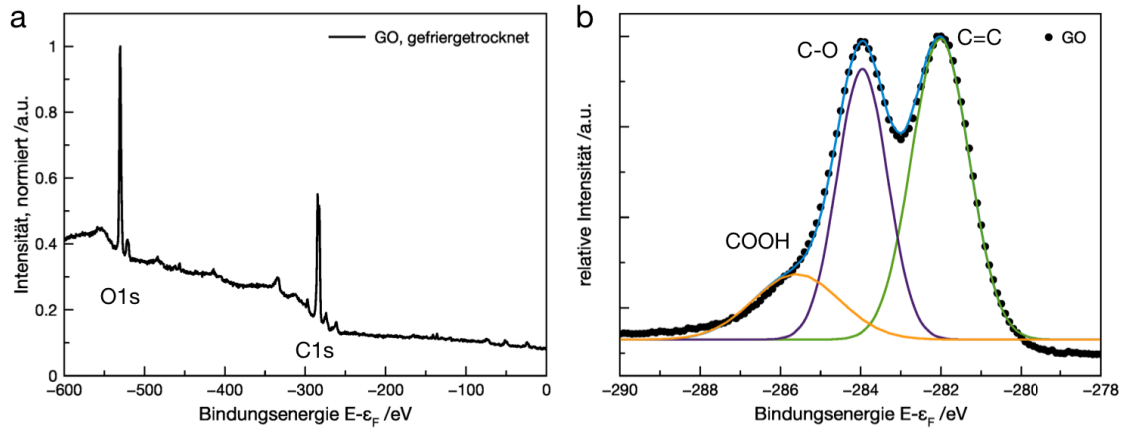


Abbildung 3–4: a) Röntgenphotoelektronen-Übersichtsspektrum (XPS) von Graphenoxid. b) Hocho aufgelöstes XP-Spektrum des C1s-Bereiches mit Gauß-Fits (mit Fitsumme) für verschiedene Kohlenstoff-Bindungen.

Für die Aussage ob es sich bei dem erhaltenen Produkt um Graphitoxid oder Graphenoxid handelt reichen die bisher gemachten Untersuchungen nicht aus. Wichtig hierfür ist die Feststellung ob das oxidierte Graphit in Dispersion auch vollständig delaminiert ist, es sich also um monolagiges Graphitoxid handelt. Um dies im Detail zu untersuchen wurden GO-Dispersionen auf gereinigte Silicium-Wafer aufgeschleudert und im Rasterkraftmikroskop untersucht. Abbildung 3–5 zeigt eine Aufnahme mit mehreren Graphenoxid-Partikeln übereinander liegend. Die eingefügten Höhenprofile sind sehr homogen und zeigen, dass zwischen den einzelnen Partikel und dem Untergrund, bzw. darunterliegenden Partikeln Höhenunterschiede von knapp 1 nm sind. Dieser Wert für die apparente Höhe von einzelnen Partikeln ist auch in der Literatur^{42,49,154} verbreitet und wird im Allgemeinen als charakteristisch für einlagiges Graphenoxid angenommen. Für Graphitoxid würde man entsprechend dem unvollständigen Abblättern höhere Partikel (≥ 2 nm) erwarten.

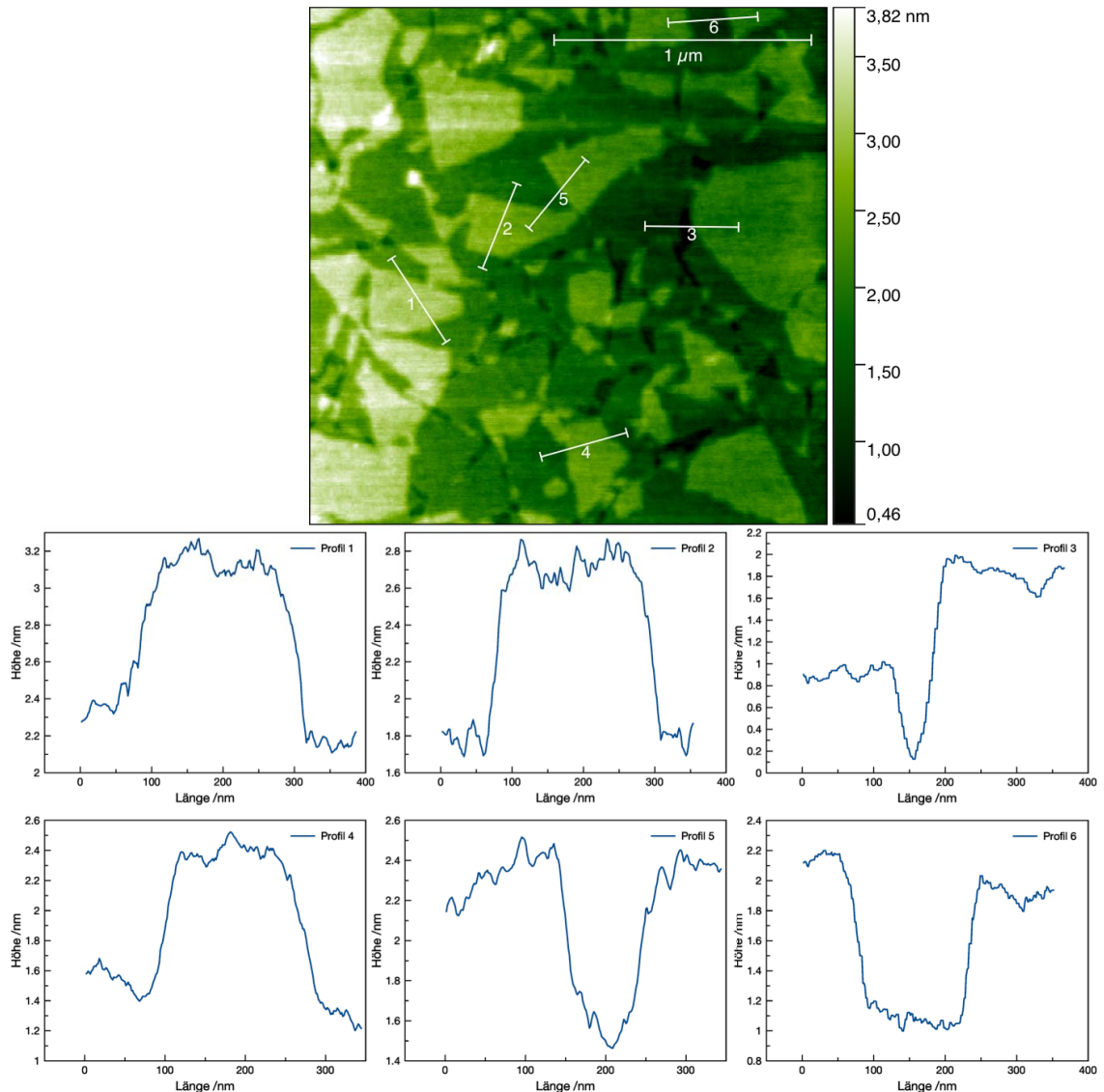


Abbildung 3–5: AFM-Höhenbild von GO mit verschiedenen Höhenprofilen. Die Probe wurde aus verdünnter wässriger Dispersion aufgeschleudert.

Bei einer zweiten Probe ist in der Abbildung 3–6 zu erkennen, dass die GO-Partikel verteilt und einzeln auf dem Si-Wafer liegen. Auch hier sind die apparenten Höhen einzelner vermessener Partikel etwa 1 nm. Die AFM-Bilder sprechen damit für das Vorliegen von einlagigem Graphenoxid. In dieser Abbildung sieht man darüberhinaus auch die hohe Polydispersität mit Partikelgrößen von etwa 90 nm bis 2 μm . Die Ursache hierfür liegt in dem graphitischen Ausgangsmaterial und im wiederholten Behandeln mit Ultraschall.

3. Ergebnisse

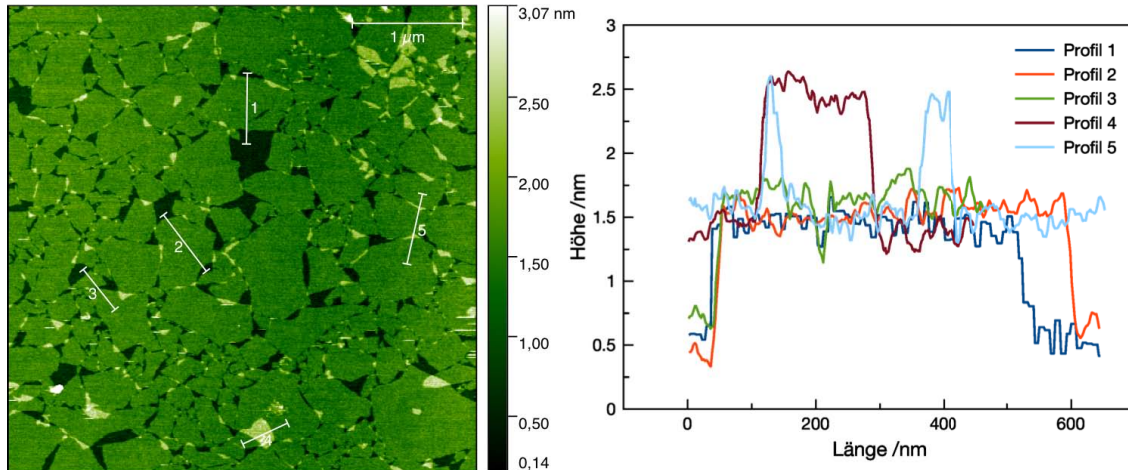


Abbildung 3-6: AFM-Höhenbild von GO mit verschiedenen Höhenprofilen. Gut zu sehen ist die Polydispersität der Partikel und eine gelegentliche Überlappung. Die Probe wurde aus verdünnter wässriger Dispersion auf einen Si-Wafer aufgeschleudert.

Die Polydispersität kann man auch in den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen aus Abbildung 3-7 erkennen. Auch größere Objekte mit Längen von über 10 µm sind dabei zu sehen. Überdies zeigen aufeinander liegende Partikel einen deutlich höheren Kontrast gegenüber den anderen.

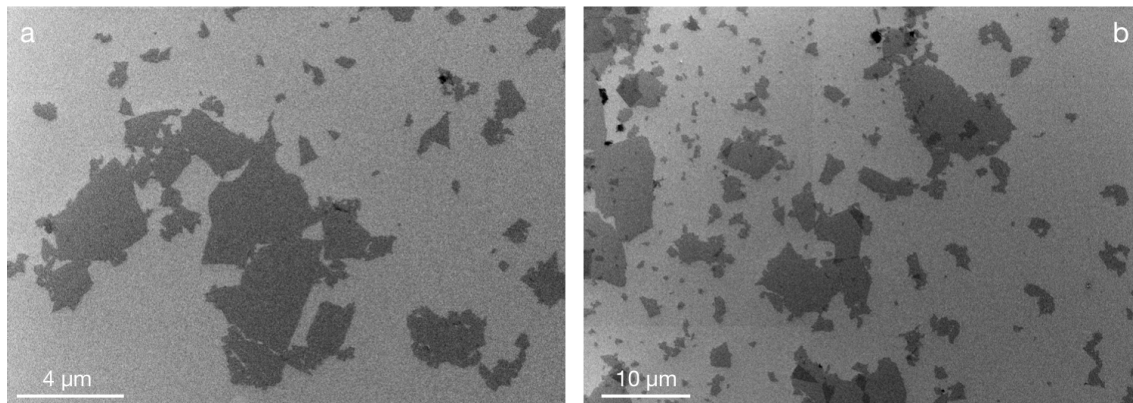


Abbildung 3-7: a/b) REM-Aufnahmen von Graphenoxid, welches aus verdünnter wässriger Dispersion auf Si-Wafer aufgeschleudert wurde.

Ergänzend zu den Aufnahmen einzeln verteilter GO-Partikel zeigt Abbildung 3-8 a/b einen eingetrockneten Film von Graphenoxid mit einem eingebrachten Kratzer. Dabei ist gut die Schichtstruktur des Films zu erkennen, sowie die bereits bei der Lichtmikroskopie erwähnte Faltenbildung beim Trocknen. Diese Bilder beschreiben den Fall des einfachen Trocknens von GO-Dispersionen, wohingegen die Aufnahmen aus Abbildung 3-8 c/d die Situation nach dem Gefriertrocknen zeigt. Man findet einen Schaum vor, welcher aus einzelnen,

bzw. wenigen miteinander verklebten GO-Partikeln besteht. Dieses Bild gibt auch eine gute Erklärung für die einfachere Redispergierbarkeit des gefriergetrockneten GO gegenüber einfach getrocknetem GO.

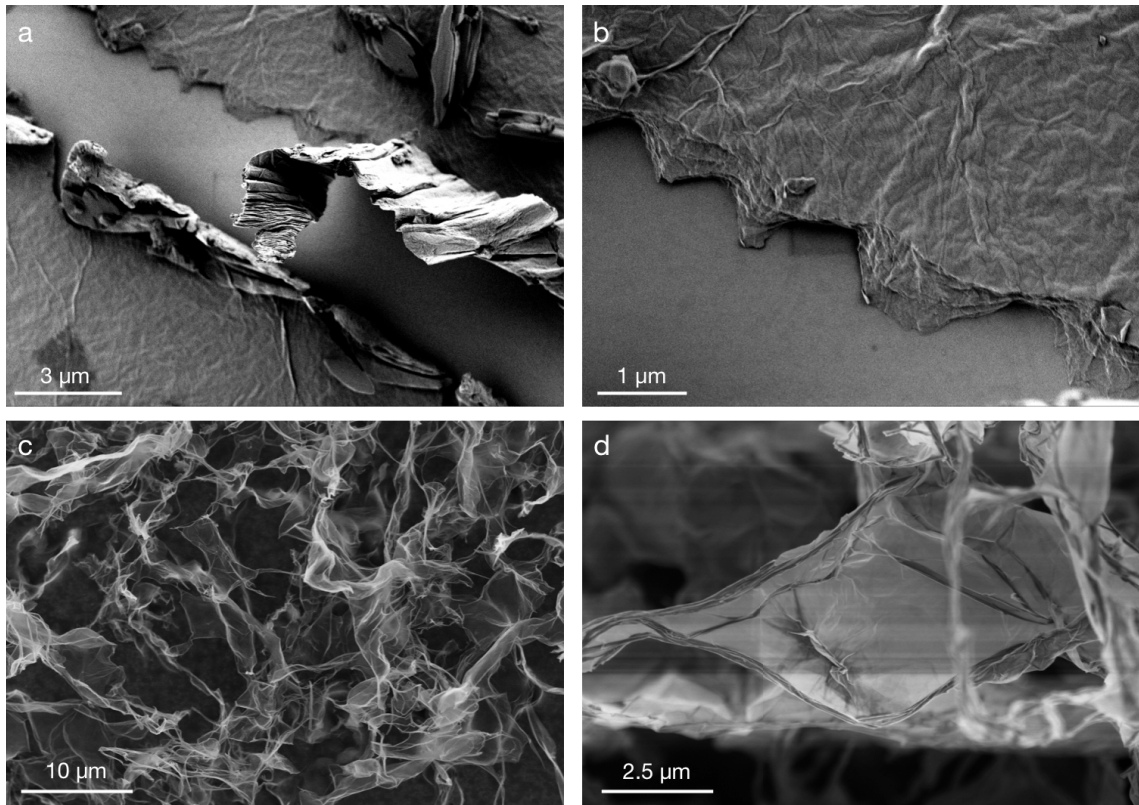


Abbildung 3-8: a/b) REM-Aufnahmen eines Graphenoxid-Films, aufgetrocknet auf einen Si-Wafer. Mit einem Glasrohr wurde der Kratzer und die entsprechende GO-Späne erzeugt. c/d) REM-Aufnahme von gefriergetrocknetem Graphenoxid.

3.1.1. Beobachtung Flüssigkristalliner Phasen von dispergiertem GO

Bei nahezu allen Dispersionen von Graphenoxid kann ab einer gewissen Konzentration und unter Berücksichtigung äußerer Einflüsse Doppelbrechung mit unterschiedlicher Ausprägung beobachtet werden.

In Abbildung 3-9 a-d ist eine wässrige GO-Dispersion mit einer Konzentration von 0.54 wt% GO gezeigt. Dabei zeigt das erste Bild die Dispersion nach 14 Tagen Stehen. Im oberen und unteren Teil des Reagenzglases erkennt man dunkle Bereiche, zu Mitte hin ist die Probe heller. Das zweite Bild zeigt die gleiche Probe vorsichtig gekippt um 15°. Im Vergleich der beiden Bilder erkennt

3. Ergebnisse

man im obersten Bereich keine Veränderung der Helligkeit. Im unteren Bereich hingegen „wandert“ der dunkle Bereich. Ähnlich den Beobachtungen von Kim et al³⁷ zeigt sich bei dieser Probe eine makroskopische Phasentrennung mit einer sehr kleinen isotropen oberen Phase und einer unteren Phase mit höherer GO-Dichte, welche Doppelbrechung zeigt.

Abgesehen vom oberen Rand verändert sich die Helligkeit in anderen Bereichen der Probe, was für flüssigkristalline Eigenschaften der Dispersion spricht. Da im Besonderen die Bereiche hell erscheinen, in denen der Betrachter entlang der Ebene gleichmäßig orientierten Graphenoxids blickt und dieses zu den gekreuzten Polarisatoren verkippt ist (vgl. Abbildung 1–12), erkennt man, dass beispielsweise eine Orientierung homeotrop zum linken Glasrand vorliegt. Über den Großteil der Probe ist die Orientierung allerdings recht homogen und nur wenige Schlieren sind sichtbar.

Anders verhält es sich bei der Probe, wenn diese wie in Abbildung 3–9 c neu durchmischt wird. Aufgrund der Durchströmung der Probe orientieren sich einzelne Bereiche neu und die Glaswand ist nicht mehr bestimmend für die Orientierung. Durchläuft die Probe eine Durchmischung von unten nach oben zeigt sich nach kurzer Zeit das in Abbildung 3–9 d gezeigte Bild. Der Fluss hat die Orientierung maßgeblich beeinflusst und die Doppelbrechung zeigt große homogene Bereiche, wobei sich an der linken Glaswand wieder eine homeotrope Orientierung entwickelt.

In Abbildung 3–9 e ist die Probe in der Situation des Bildes d ohne Polarisationsfilter zu sehen und man erkennt die dunkle, braune Färbung der Dispersion.

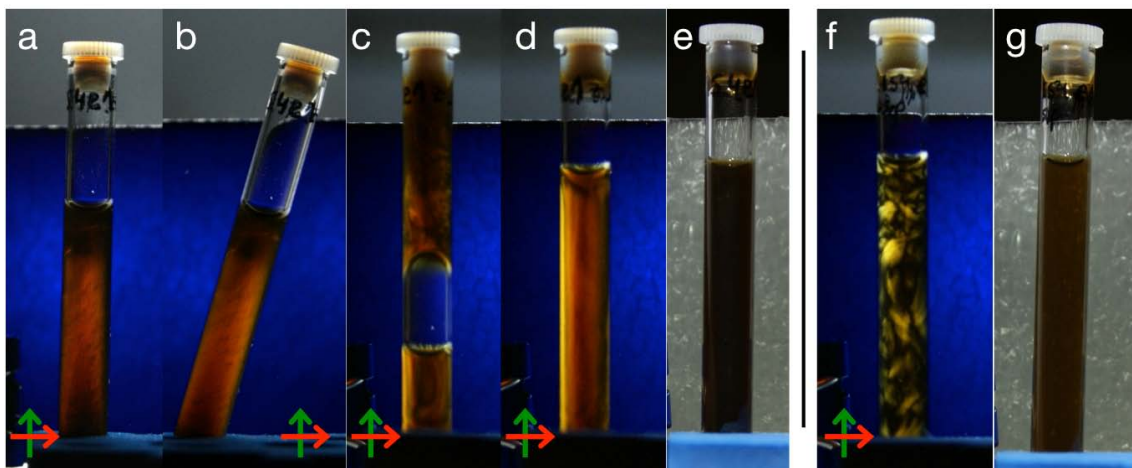


Abbildung 3–9: a) Wässrige GO-Dispersion (0.53 wt%) nach Stehen über 14 Tage zwischen gekreuzten Polarisatoren. b) gleiche Dispersion um 15° verkippt. c) gleiche GO-Dispersion

beim langsamen Vermischen der oberen und unteren Schicht. **d)** gleiche GO-Dispersion nach vollständigem Vermischen und Orientierung im Fluss. **e)** Fotografie der gleichen GO-Dispersion mit Beleuchtung von vorne. **f)** Wässrige GO-Dispersion (0.24 wt%) kurz nach kräftigem Schütteln **g)** Fotografie der gleichen GO-Dispersion mit Beleuchtung von vorne. **INFO:** Die Fotografien a/b/c/d/f wurden zwischen gekreuzten Polarisatoren aufgenommen, Fotografien e/g wurden ohne Polarisatoren aufgenommen. Der Reagenzglas-Durchmesser ist 7 mm.

Eine GO-Dispersion mit etwa halbiertes Konzentration (0.24 wt%) ist in Abbildung 3–9 f/g gezeigt. Diese Probe wurde kurz vor der Aufnahme geschüttelt und man erkennt eine ausgeprägte Schlieren-Textur. Diese ist über Minuten stabil, wobei die Doppelbrechung langsam schwächer wird und eine Neuorientierung der Mesogene am Glas stattfindet. Nach Stehen über 14 Tage ist die Doppelbrechung nur sichtbar wenn Probe und Polarisatoren einen Winkel von 45° zueinander haben: Die Bereiche parallel zur Glaswand erscheinen dann hell. Alternativ kann die Probe angetippt werden, wodurch die homogenen Bereiche in ihrer Orientierung leicht verkippt werden und aufgrund der Doppelbrechung leuchtet die Probe kurz auf. Die Entstehung einer oberen isotropen und unteren doppelbrechenden Phase wie bei Abbildung 3–9 a konnte auch nach Stehen über längere Zeit nicht beobachtet werden – die Probe bleibt homogen.

Bei der Betrachtung von Flüssigkristallinen Phasen im Mikroskop ist man besonders bei niedrigeren Konzentrationen mit verschiedenen Herausforderungen konfrontiert. Die Beobachtung zwischen zwei Objektträgern ist – ohne Luftblasen oder Störstellen – aufgrund der homeotropen Anordnung des GO an der Glaswand nicht möglich. Fügt man eine Störstelle hinzu, so ist in der Regel keine statische Aufnahme möglich, da die wässrigen Dispersionen rasch relaxieren, bzw. sich am Objektträger orientieren. Der Wärme-Eintrag durch die Mikroskop-Leuchte führt überdies zu thermischer Fluktuation in der Probe und zu einem zügigen Auftrocknen der Dispersionen.

Es ist daher nicht immer eindeutig festzustellen, ob die vorhandene Dispersion ein Flüssigkristallines Verhalten zeigt. Wenn eine Doppelbrechung mit dem bloßen Auge – beispielsweise durch Scheren – zu sehen ist, kann diese mit der Mikroskop-Kamera oft nicht festgehalten werden.

3. Ergebnisse

Für eine erfolgversprechende Beobachtung sollte es also eine Orientierungsmöglichkeit entlang der optischen Achse des Betrachters geben ohne dabei Störstellen einzubringen. Außerdem sollte das Verdampfen des Lösemittels eingeschränkt sein, bzw. unterbunden werden können. Die Möglichkeit einfach Scherkräfte einzubringen wäre darüberhinaus von Vorteil.

Für die Untersuchungen haben sich deshalb Glaskapillaren mit quadratischem Querschnitt (Innendurchmesser 1 mm) der Firma VITROCOM als praktisch erwiesen. Mit Ausnahme der Glaswände zeigen diese auch keine Doppelbrechung durch Spannungen aus dem Herstellungsprozess.

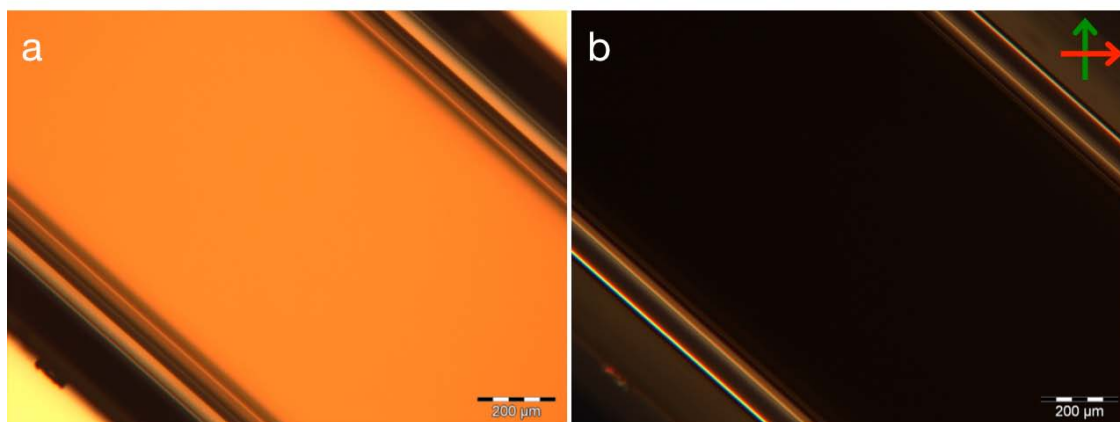


Abbildung 3–10: **a)** Wässrige GO-Dispersion (0.18 wt%) ohne Polarisator, **b)** gleiche Dispersion und Position zwischen gekreuzten Polarisatoren. **INFO:** Alle Maßstäbe zeigen 200 µm. Die Dispersion wurde mit Kapillarkräften in die quadratische Kapillare gefüllt (Kantenlänge innen: 1 mm).

In Abbildung 3–10 a/b ist eine solche Kapillare mit einer GO-Dispersion bei einer Konzentration von 0.18 wt% zu sehen. Die Probe wird ohne und mit Polarisatoren gezeigt, wobei hier ganz klar keine Doppelbrechung zu erkennen ist. Es sei erwähnt, dass die Probe auch beim Scheren durch Bewegen der Kapillare keine Doppelbrechung zeigt.

Diese Dispersion wurde beim Aufkonzentrieren mit einer Zentrifuge isoliert. Dabei wurde eine wässrige GO-Dispersion für insgesamt 2 h bei 10000 rpm und 10 °C zentrifugiert. Sehr langsam stellt sich eine graduelle Änderung der braunen Farbtintensität ein, wobei nur der unterste Teil deutlich dunkler wurde. Der Inhalt der verwendeten 2 mL Zentrifugenröhrchen wurde schließlich in 0.5 mL Schritten isoliert. Nur die unterste Fraktion zeigte ein gelartiges, scherverdünnendes Verhalten. Die in Abbildung 3–10 gezeigte Dispersion ist aus der zweituntersten Fraktion. Zum direkten Vergleich ist in Abbildung 3–11 die un-

terste Fraktion gezeigt. Diese hat mit 1.29 wt% eine etwa siebenmal so hohe Konzentration von Graphenoxid, was auch in der dunkleren Farbe des analysatorfreien Bildes zu sehen ist.

Betrachtet man die Dispersion in Abbildung 3–11 b/c mit gekreuzten Polarisatoren unterschiedlicher Ausrichtung, so sieht man zwei sehr unterschiedliche, intensiv-farbige Bilder der gleichen Position.

Die linke Abbildung zeigt eine Orientierung der Polarisatoren parallel, bzw. senkrecht zur Kapillare. Es tritt im Bereich der in der optischen Achse liegenden Glaswände kaum Doppelbrechung auf. Vom Rand her zeigen sich allerdings verschiedene Schlieren-Texturen mit unterschiedlicher Helligkeit und Farbe. Die Mitte der Kapillare ist ein schwarzer Bereich. Eine Erklärung für diese unterschiedlichen Bereiche ist die homeotrope Anordnung des GO an den Glaswänden: Die schematische Darstellung in Abbildung 3–11 zeigt, dass das GO am Kapillarrand parallel ausgerichtet ist, also keine Änderung in der Polarisation des Lichtes verursacht. In den Übergangsbereichen hingegen sieht man eine Doppelbrechung, da die Ausrichtung – der Direktor – kippt um schließlich wieder homeotrop an der Glaswand zu orientieren. In dieser Ausrichtung senkrecht zur optischen Achse ist keine Doppelbrechung sichtbar, was den schwarzen Bereich erklärt.

Auch im rechten Bild findet sich aus dem gleichen Grund der schwarze Bereich in Mitte. Es zeigt sich jedoch, dass das Drehen der Polarisatoren um 45° nun die Doppelbrechung der Flüssigkristallinen Phase an der Kapillarwand sichtbar macht. Die Doppelbrechung im Übergangsbereich nimmt darüberhinaus graduell zur Mitte hin ab – was der Vorstellung aus der schematischen Zeichnung entspricht.

3. Ergebnisse

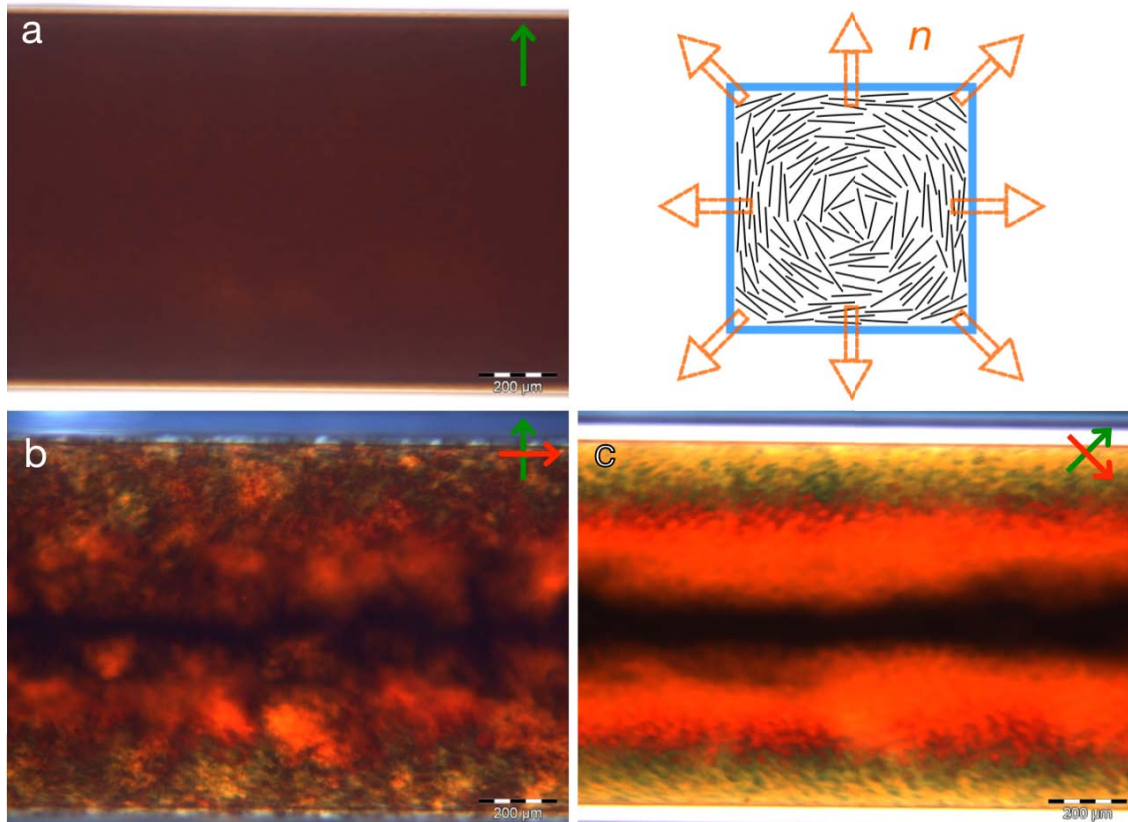


Abbildung 3–11: **a)** Wässrige GO-Dispersion (1.29 wt%) ohne Polarisator, **b)** gleiche Dispersion und Position zwischen gekreuzten Polarisatoren; **c)** analog b) jedoch mit um 45° gedrehten Polarisatoren. **ZEICHNUNG:** Schematische Darstellung der Anordnung von GO (schwarz) in der Kapillare mit homeotroper Orientierung an der Glaswand (blau). Die Pfeile stellen den Direktor n der einzelnen Bereiche dar. **INFO:** Alle Maßstäbe zeigen 200 μm . Die Dispersion wurde mit Kapillarkräften in die quadratische Kapillare gefüllt (Kantenlänge innen: 1 mm).

Für die verschiedenen Farben lassen sich zwei Effekte ausmachen: Einer ist die braune Eigenfarbe der GO-Dispersion. Der andere – für den bunten Eindruck verantwortlich – ist das verwendete polychromatische Licht (Halogen-Leuchte). Für das mit der Probe wechselwirkende Licht ergibt sich eine Phasendifferenz $\Delta\varphi$, welche sich aus dem Brechungsindexunterschied $\Delta n = n_e - n_o$, der Schichtdicke d und der Wellenlänge λ zusammensetzt:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d$$

Die resultierende Drehung des polarisierenden Lichtes ist aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit* und der in jedem Bereich unterschiedlich Dicke homogener Ordnung variabel. Jede Wellenlänge passiert also mit unterschiedlicher Intensität den Analysator, was den teils fleckig bunten Eindruck verursacht.

* Die Wellenlängenabhängigkeit findet sich auch im Brechungsindex wieder.

Die gleiche Dispersion wurde in einem zweiten Versuch wieder in eine quadratische Kapillare gefüllt und im Polarisationsmikroskop betrachtet (Abbildung 3–12). Im Unterschied zur ersten Probe (Abbildung 3–11) wurden die Aufnahmen a/b kurz nach dem Befüllen gemacht, wodurch noch Reste der Ausrichtung im Fluss zu sehen sind. Dies zeigt sich beispielsweise an der noch hellen Mitte im Bild mit gekreuzten Polarisatoren.

Dieser Effekt kann noch verstärkt werden, wenn man die Probe auf einem Heiztisch erhitzt* (Abbildung 3–12 c). Der entstehende Fluss führt zu einer homogeneren Ausrichtung des Graphenoxids untereinander, die homeotrope Ausrichtung an der Glaswand wird weniger bestimmend. In den Ecken der Kapillaren wirkt sich der Fluss nicht so stark aus und topologische Defekt bleiben bestehen, was man an den inhomogen grünlich gefärbten Bereichen erkennen kann. Ähnliche Beobachtungen einer flussverstärkten Doppelbrechung bei GO-Dispersionen konnten Tu et al⁸⁴ mit gepumpten GO-Dispersionen zeigen.

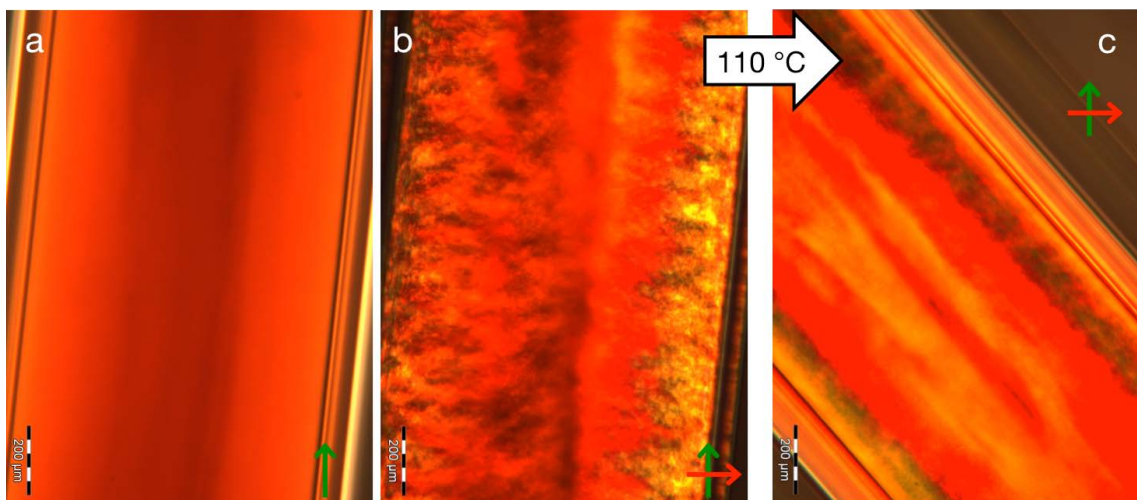


Abbildung 3–12: **a)** Wässrige GO-Dispersion (1.29 wt%) ohne Analysator, **b)** gleiche Dispersion und Position zwischen gekreuzten Polarisatoren; **c)** gleiche Dispersion zwischen gekreuzten Polarisatoren auf Heiztisch bei 110 °C nach dem Entstehen eines Flusses. **INFO:** Alle Maßstäbe zeigen 200 μm . Die Dispersion wurde mit Kapillarkräften in eine quadratische Kapillare gefüllt (Kantenlänge innen: 1 mm).

Wird die Probe aus Abbildung 3–11 mit Wasser verdünnt, so sieht man oberhalb von etwa 0.5 wt% eine deutlich schwächere, aber stabile diskotisch ne-

* Die Temperatur des Heiztisches wurde auf 110 °C eingestellt, die effektive Temperatur der Probe dürfte aufgrund des dazwischenliegenden Objektträgers knapp 100 °C betragen. Zudem besteht ein Temperaturgradient vom unteren Rand der Probe zum oberen.

3. Ergebnisse

matische Phase in den Kapillaren. Bei größerer Verdünnung zeigt sich die Doppelbrechung nur gut während des Scherens der Dispersion durch Kippen der Kapillare.

Instabile Schlieren-Texturen sind in Abbildung 3–13 gezeigt. Dabei sieht man, dass in einer stark verdünnten GO-Dispersion (0.04 wt%) eine Doppelbrechung unmittelbar nach dem Schütteln gut zu beobachten ist. Insgesamt ist die Doppelbrechung bei dieser Verdünnung jedoch nur schwach ausgeprägt.



Abbildung 3–13: **a)** Wässrige GO-Dispersion (0.04 wt%) unter Normallicht. **b)** gleiche Dispersion in ruhiger Position. **c)** gleiche Dispersion unmittelbar nach Agitation. **INFO:** Proben a/b) wurden zwischen gekreuzten Polarisatoren aufgenommen. Der Durchmesser des Glases ist: 21 mm.

Um die Orientierung des Graphenoxids in verdünnter Lösung auch über einen längeren Zeitraum beobachten zu können, wurde deshalb versucht mit einer Erhöhung der Viskosität ein verzögertes Relaxieren zu erreichen. Dafür wurden 2 mL einer GO-Dispersion (0.12 wt%, $\rho = 1.0 \text{ g mL}^{-1}$) mit 9 mL einer Poly(ethylenglycol) methylether-Lösung (50 wt%, $M_n(\text{mPEG}) = 2000 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1.08 \text{ g mL}^{-1}$) vermischt. Die resultierende GO-Dispersion (0.02 wt% GO) mit einem Anteil von 41.5 wt% mPEG zeigt tatsächlich ein verzögertes Verschwinden der Doppelbrechung. Als Beispiel ist in Abbildung 3–14 die Orientierung des Graphenoxids an einem Teflon-Rührkern gezeigt. Schematisch lässt sich das Bild der Doppelbrechung inklusive der dunklen Bereiche wieder durch eine homeotrope Anordnung des GO an der Oberfläche des Rührkerns erklären. Die Doppelbrechung ist – statt wenigen Sekunden wie im vorherigen

[†] Die Dichte wurde bestimmt zu $\rho_{295 \text{ K}} = 1.08 \pm 0.14 \text{ g mL}^{-1}$. Trotz der großen Standardabweichung findet sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten von PEG/Wasser-Mischungen.²¹⁹

Beispiel – über eine halbe Minute gut sichtbar, wobei von den äußeren Bereichen her ein graduelles Verschwinden beobachtet werden kann.

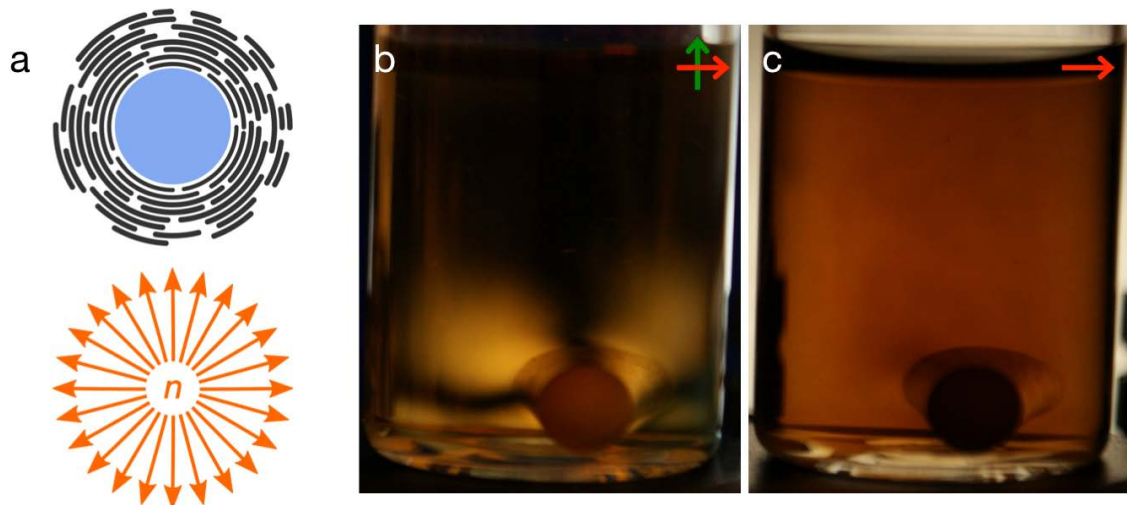


Abbildung 3-14: a) oben: Schematische Darstellung der Anordnung von GO am Teflon-Rührkern wie in b), unten: schematische Darstellung des Direktors der flüssigkristallinen Bereiche. b) Fotografie einer PEG-haltigen (0.02 wt%), wässrigen GO-Dispersion (41.5 wt%) mit Teflon-Rührkern der für die Mesogene zur homeotropen Orientierung dient. Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren; c) gleiche Dispersion jedoch ohne Polarisator. **INFO:** Der Durchmesser der Gläser ist bei b/c): 26 mm.

Auch bei der Dispersion von Graphenoxid in DMF können Schlierentexturen beobachtet werden. Zur Herstellung der Probe wurde zunächst eine 0.21 wt% Dispersion aus gefriergetrocknetem GO durch Rühren und Sonden-Beschallen hergestellt. Die klare Dispersion wurde anschließend für 15 s bei 13300 rpm zentrifugiert um nicht-dispergierte Partikel abzutrennen. Diese überstehende Dispersion unbekannter Konzentration zeigte nach dem Einfüllen in eine rechteckige Glaskapillare zunächst keine Doppelbrechung. In Anlehnung an die Vorgehensweise von Smalyukh et al.⁸³ wurde ein Aufkonzentrieren der Dispersion durch langsames Verdampfen des DMF erreicht. Nachdem etwa ein Drittel des Lösungsmittels verdampft ist, bilden sich zunehmend Bereiche höherer Konzentration beginnend beim Meniskus. Diese Bereiche zeigen im Polarisationsmikroskop Doppelbrechung. Ein weiteres Aufkonzentrieren der Dispersion führte auch im Inneren der Kapillare zur Ausbildung höher konzentrierter Bereiche welche eine Ordnung zeigen. In Abbildung 3-15 a/b sieht man sehr gut die entstehenden Schlierentexturen – typisch für eine nematisch flüssigkristalline Phase. Durch die Drehung der Polarisatoren um 45° konnte die ungefähre Orientierung und Ordnung des GO ermittelt werden. Für einen ausgewählten Be-

3. Ergebnisse

reich (Oval, Abbildung 3–15) wird die Orientierung des GO schematisch gezeigt, wobei der Direktor senkrecht zu den Linien steht. Die Doppelbrechung tritt nur auf, wenn die Orientierung in diesem Bereich nicht parallel zum Polarisator respektive Analysator ist und wenn wie in Abschnitt 1.2.2 beschrieben die Betrachtung entlang der Ebenen von GO stattfindet.

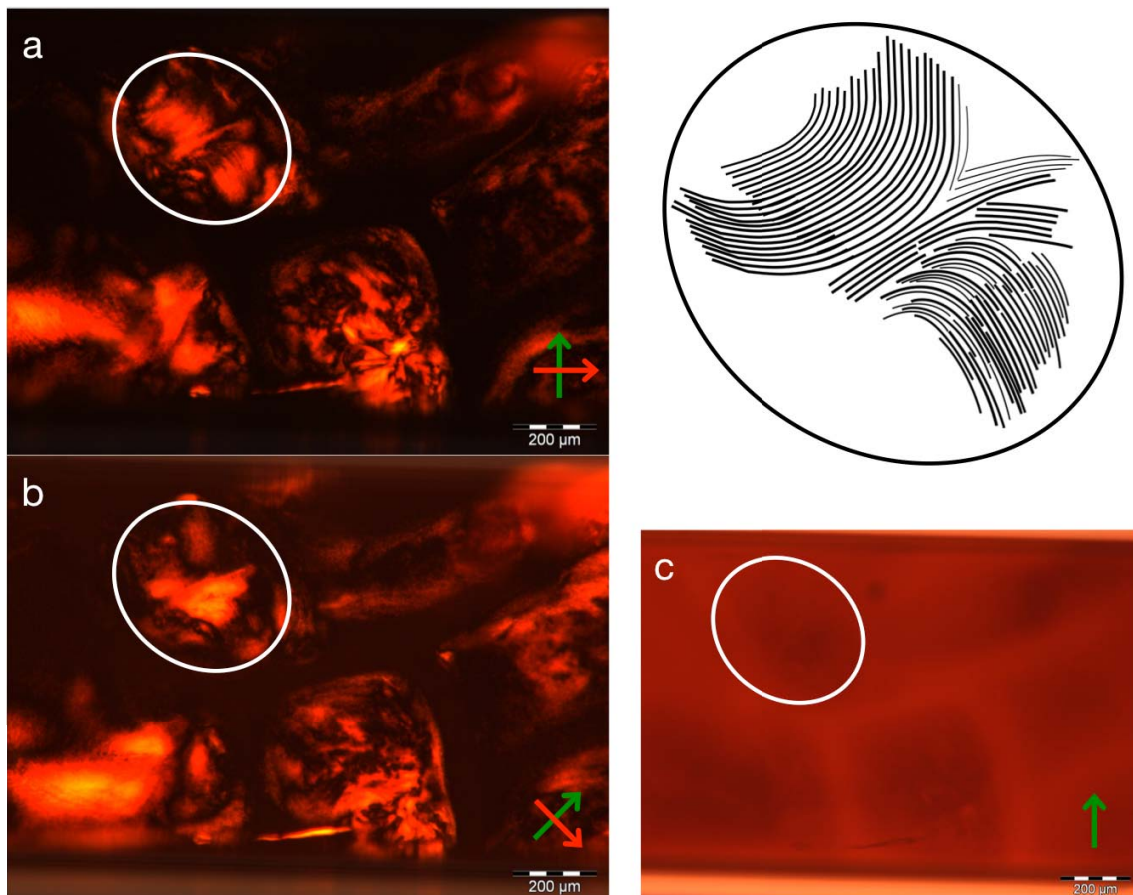


Abbildung 3–15: a) GO-Dispersion in DMF mit Bereichen verschiedener Konzentration in quadratischer Kapillare (Kantenlänge innen: 1 mm). Die Polarisatoren stehen wie gezeigt. b) Gleiche Dispersion und Position aber mit um 45° verdrehten Polarisatoren. c) Gleiche Dispersion und Position nach Entfernen des Analysators. **Oval:** schematische Darstellung der Ausrichtung orientierter Bereiche, wobei der Direktor senkrecht zu den Linien steht. Die weißen Ovale entsprechen dem skizzierten Bereich. **INFO:** Alle Maßstäbe 200 µm.

In der Abbildung 3–15 c ohne Analysator wird die inhomogene Verteilung der Bereiche unterschiedlicher Konzentration deutlich. Es kann vermutet werden, dass die Bereiche niedriger Konzentration durch Nachfließen des DMF beim Verdampfungsprozess entstehen. Dafür spricht auch, dass die Probe beim Entfernen des Polarisators – hier in der Funktion als Graufilter – durch den thermischen Eintrag der Leuchte in weniger als einer Minute zerfließt. Die Be-

reiche hoher Konzentration gehen in den Bereichen niedriger Konzentration auf und die Doppelbrechung verschwindet weitgehend.

Ein Vorgehen analog des Aufkonzentrierens in der Zentrifuge (Abbildung 3–12) konnte mit den vorhandenen DMF-Dispersionen nicht erreicht werden. Die Stabilität der Dispersionen bei höheren Konzentrationen ist nicht ausreichend und ein Agglomerieren und Sedimentieren tritt anstelle einer gelartigen unteren Phase auf. Es sei dabei angemerkt, dass GO-Dispersionen in DMF bis zu einer Konzentration von mindestens 0.27 wt% analog den wässrigen Dispersionen über Monate stabil sind.

3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid

Um das Graphenoxid in unpolaren Lösemitteln zu dispergieren, soll es mit verschiedenen Ansätzen über Polymere funktionalisiert werden. Im Folgenden wird deshalb die Synthese der verschiedenen Polymere beschrieben.

3.2.1. Amin-funktionalisiertes Polystyrol

Ziel der Synthese ist ein ω -endfunktionalisiertes Polystyrol, welches mittels Kupplungsreaktion amidisch an das Graphenoxid gebunden werden soll. Ausgangspunkt ist die Herstellung von Polystyrol mit Brom-Endgruppe (PS-Br) mittels literaturbekannter¹⁵⁰ ATRP. Wie im Reaktionsschema der Abbildung 3–16 gezeigt, folgt eine von Matyjaszewski et al¹⁴⁶ beschriebene Nukleophile Substitution des Bromids mit Natriumazid in DMF (PS-N₃). Die Umsetzung zum Amin wird mit einer Adaption der von Matyjaszewski et al¹⁵⁶ beschriebenen Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion durchgeführt.

3. Ergebnisse

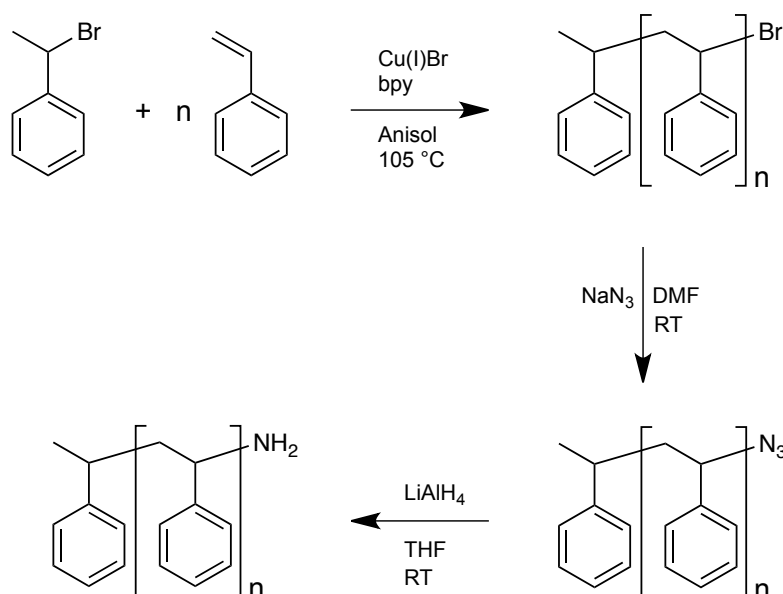


Abbildung 3–16: Reaktionsschema für die Synthese von ω-Aminofunktionalisiertem Polystyrol.

Die Vollständigkeit der Umsetzung konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie ermittelt werden. In Abbildung 3–17 sind die Spektren des Methin-Protons am ω-Ende der Polystyrols gezeigt, wobei die Signale den in der Literatur^{156–158} diskutierten entsprechen. Jede Umsetzung resultiert in einer Hochfeldverschiebung des Methin-Protons um etwa 0.5 ppm.

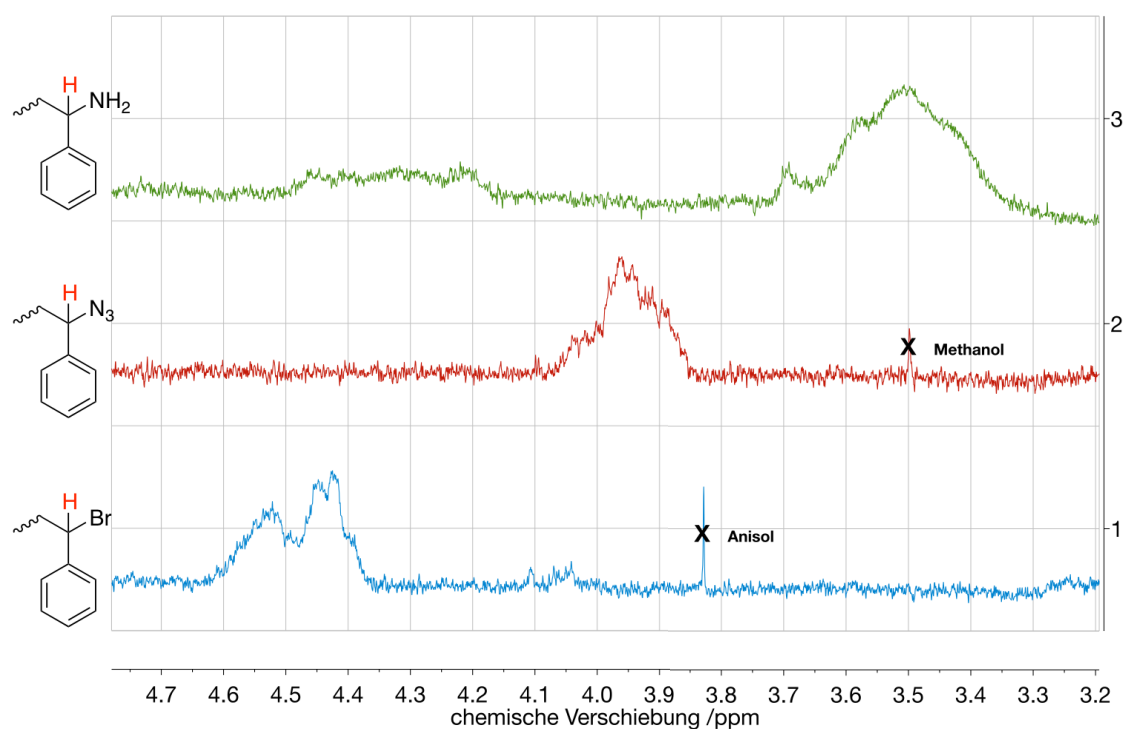


Abbildung 3–17: $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Methin-Protons an den ω-Enden der drei Polystyrole mit Bromid (unten), Azid (mittig) und Amino-Gruppe (oben) am gleichen Kohlenstoff.

3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid

Obwohl die oben genannte Literatur dies nicht kommentiert, kann auch die IR-Spektroskopie – besonders in Bezug auf die Azid-Funktion – eine qualitative Aussage machen. Abbildung 3–18 zeigt, dass die IR-Spektren der drei Polymere kaum Unterschiede aufweisen was bei einer alleinigen Änderung der Endgruppe auch zu erwarten ist. Allein bei PS-N₃ findet sich eine Bande mit der Wellenzahl von 2096 cm⁻¹, welche dem Azid zugeordnet werden kann. Dass diese Bande im Spektrum von PS-NH₂ nicht mehr zu sehen ist, spricht für ein vollständiges Umsetzen des Azids.

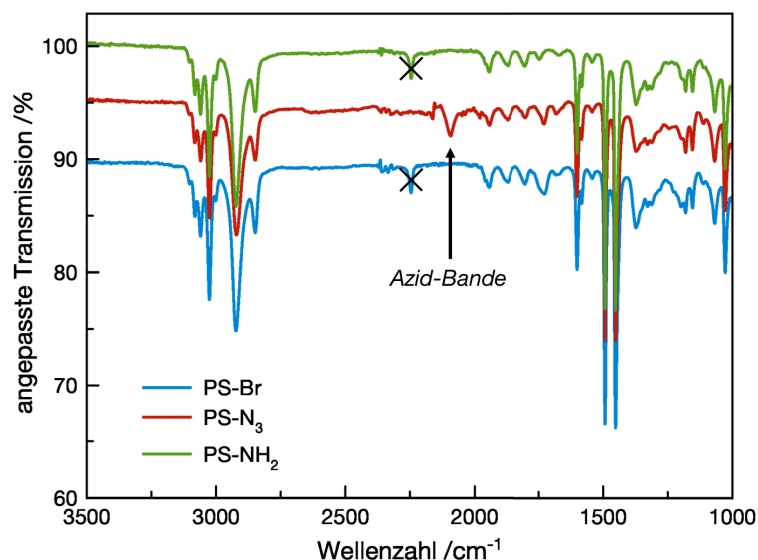


Abbildung 3–18: IR-Spektren der verschiedenen Polymere PS-Br, PS-N₃ und PS-NH₂. Hervorgehoben ist die Azid-Bande bei 2096 cm⁻¹. **INFO:** Die Transmission wurde so angepasst, dass die Spektren gut zu differenzieren sind. Die Banden unter den Kreuzen (2240 cm⁻¹) stammen von CDCl₃^{*}.

Für die Umsetzung mit Graphenoxid wurden zwei verschiedene Polystyrole verwendet. Für beide gelten die zuvor gemachten spektroskopischen Ergebnisse. Die Molekulargewichte wie sie in der Größenausschlusschromatographie (GPC) ermittelt wurden, inklusive Dispersität, sind in Tabelle 3–2 aufgeführt.

^{*} Die IR-Spektren wurden nach Auftropfen und Abdampfen der für die NMR-Messung verwendeten Lösung auf den ATR-Kristall gemessen. Es kann dabei zu Lösungsmitelein-schlüssen (CDCl₃) kommen welche im IR-Spektrum zu sehen sind.

3. Ergebnisse

Tabelle 3-2: Molekulargewicht (Zahlenmittel) und Dispersitäten für die verschiedenen Stufen der zwei verwendeten Polymere. Werte ermittelt aus GPC-Messungen (UV-Detektor).

Stufe	$M_n(\text{PS-X-1})$ /g mol ⁻¹	$\mathcal{D}(\text{PS-X-1})$	$M_n(\text{PS-X-2})$ /g mol ⁻¹	$\mathcal{D}(\text{PS-X-2})$
PS-Br	5100	1.09	8400	1.11
PS-N ₃	5200	1.09	8200	1.12
PS-NH ₂	5100	1.11	7700	1.15

Die ermittelten Werte zeigen, dass sich bei der Umsetzung keine signifikanten Änderungen im Molekulargewicht ergeben. Auch die Dispersität verändert sich nur geringfügig. Es ist anzunehmen, dass die vermeintliche Verschiebung des Molekulargewichtes im zweiten Polymer *PS-X-2* auf eine fehlerhafte interne Kalibration (Toluol) zurückzuführen. Vergleicht man die GPC-Elutionskurven aus Abbildung 3-19, so ist kein Unterschied in den Banden oder in der Lage des Maximums auszumachen.

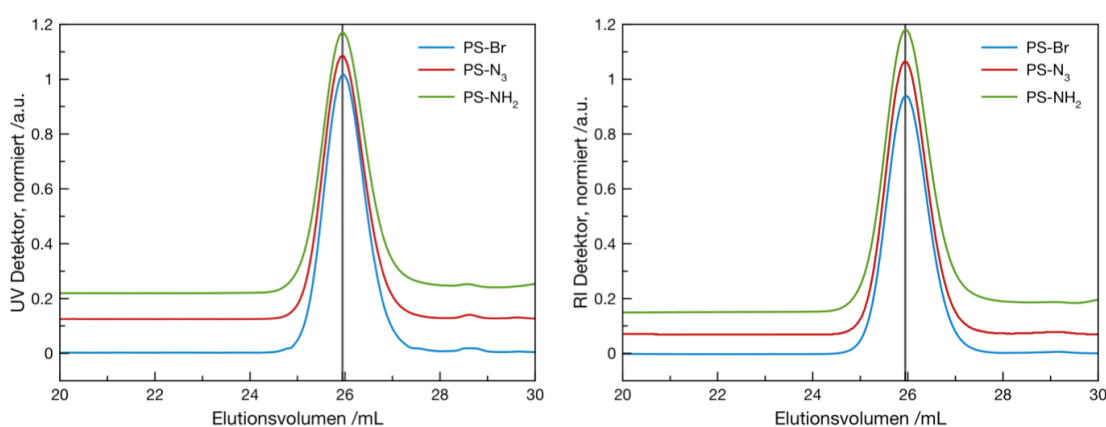


Abbildung 3-19: GPC-Elutionskurven der Polymere *PS-Br-2*, *PS-N₃-2* und *PS-NH₂-2*. Signal des UV-Detektors (links) und des RI-Detektors (rechts). **INFO:** Das normierte Signal wurde zur besseren Differenzierung in der Höhe versetzt.

3.2.2. Polymere mit Pyren-Bausteinen

Im Gegensatz zur kovalenten Anbindung von Polystyrol an Graphenoxid soll auch ein nicht-kovalenter Ansatz verfolgt werden. Die Wechselwirkung von Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den konjugierten, aromatischen Bereichen von reduziertem Graphenoxid konnten Müllen et al⁶¹ oder

3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid

auch Davis et al⁶⁶ zeigen. In der letztgenannten Publikation wurde ein Pyren als α -Endfunktion an ein P(NIPAM) gebunden und damit ein Solubilisieren von rGO in Wasser ermöglicht. Im Falle von Kohlenstoffnanoröhren konnten Meuer et al^{63,159} zeigen, dass ein Block-Copolymer mit einem solubilisierenden Block und einem Pyren-Gruppen tragenden Block besser solubilisierend ist als ein α -Pyren-funktionalisiertes Polymer.

Dieser Vorteil eines Pyren-haltigen Blockes soll auch für (reduziertes) Graphenoxid genutzt werden. Darüberhinaus sollte das Polymer auch einen wasserlöslichen Block besitzen, damit es mit (r)GO direkt aus wässriger Dispersion in Wechselwirkung treten kann. Es wurde für den ersten, solubilisierenden Block Poly(diethylenglycolmethylether methacrylat) (P(DEGMEMA)) ausgewählt. Der zweite Block soll aus Poly(1-(4-pyrenyl) butyl methacrylat) (P(PBMA)) bestehen, wobei zur Herstellung die RAFT-Polymerisation genutzt werden soll.

Eine Reduktion des Graphenoxids in Gegenwart des vorgeschlagenen Polymers ist allerdings nicht zu empfehlen, da dieses sowohl gegenüber Hydrazin und basischer Umgebung (Ester), als auch gegenüber Säure (Ether) empfindlich ist.

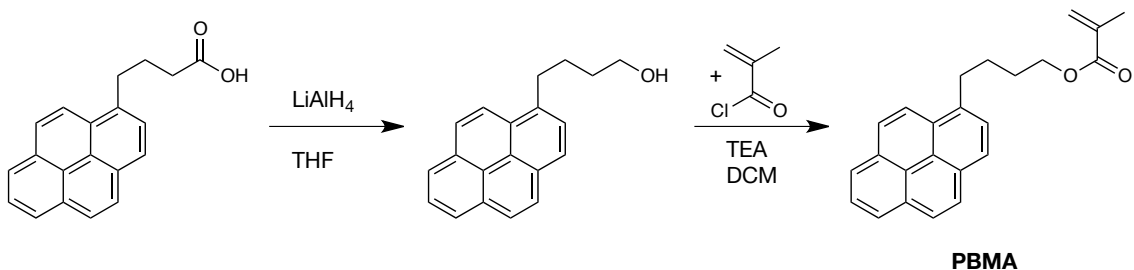


Abbildung 3–20: Reaktionsschema zur Synthese von 1-(4-Pyrenyl) butyl methacrylat (PBMA) ausgehend von 1-Pyren-buttersäure.

Das Monomer DEGMEMA ist kommerziell erhältlich und vor der Polymerisation durch eine destillative Aufreinigung vom Stabilisator zu befreien. Das PBMA hingegen muss synthetisiert werden. Der in Abbildung 3–20 gezeigte Syntheseweg zeigt, dass die Herstellung mit einer Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion der Carbonsäure von 1-Pyrenbuttersäure beginnt. Im Anschluss wurde das nicht weiter aufgereinigte 1-Pyrenbutanol mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt und das erhaltene Monomer PBMA säulenchromatographisch aufgereinigt.

3. Ergebnisse

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Substanz inklusiver der Protonenzuordnungen zeigt die Abbildung 3–21.

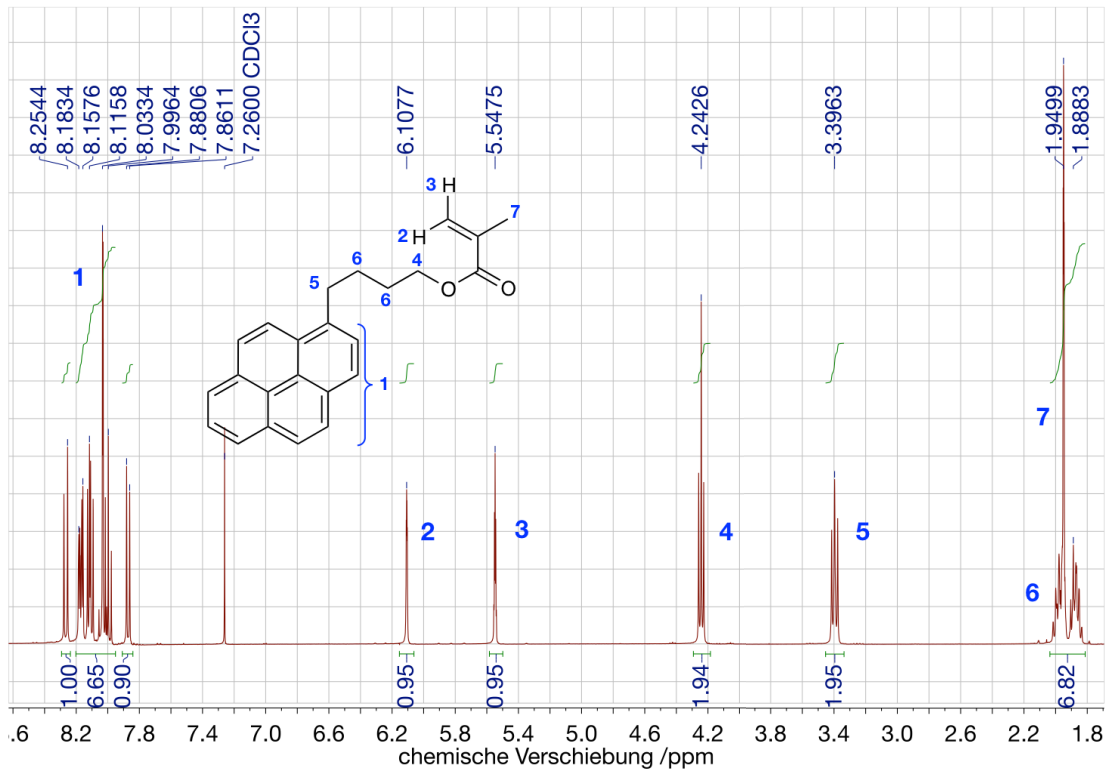


Abbildung 3–21: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 1-(4-Pyrenyl) butyl methacrylat (PBMA) mit Zuordnung der Protonensignale.

Für die RAFT-Polymerisation wurde das DEGMEMA mit Säure-CTA[†] und AIBN[†] in Dioxan gelöst und nach Entgasen bei 60 °C polymerisiert (Abbildung 3–22). Nach 24 h wurde 8% der Lösung entnommen und eine entgaste Lösung von PBMA und AIBN in Dioxan hinzugegeben. Nach der Polymerisation wird die Dithiocarbonylgruppe mit einem Überschuss von AIBN entfernt.

Die Synthese des Blockcopolymers wurde ohne vorheriges Isolieren des ersten Blockes durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass bei einer Aufreinigung weder Substanzverlust, noch ein Schaden an der Endgruppe entsteht. Als Nachteil kann nicht ausgeschlossen werden, dass nicht-polymerisiertes DEGMEMA in den zweiten Block eingebaut werden könnte.

[†] 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-buttersäure

[†] AIBN = Azobisisobutyronitril (Radikalquelle)

3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid

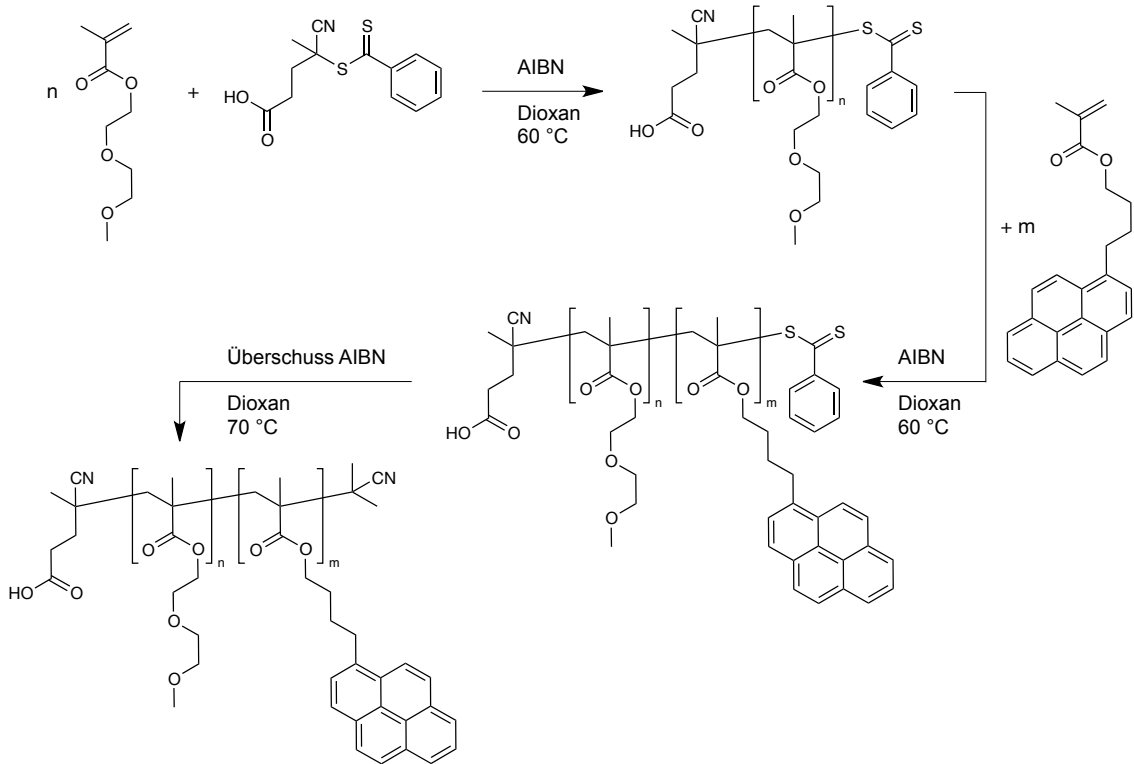


Abbildung 3–22: Reaktionsschema zur Herstellung des P(DEGMEMA)-b-P(PBMA) Block-Copolymers via RAFT-Polymerisation.

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der aufgearbeiteten Polymere P(DEGMEMA) und P(DEGMEMA)-b-P(PBMA) zeigen die zu erwartenden Banden des P(DEGMEMA). Im direkten Vergleich der Abbildung 3–23 erkennt man neben den deutlichen Pyren-Peaks bei etwa 8 ppm auch die Position der anderen Protonen der P(PBMA)-Seitenkette bei etwa 3.9, 3.3 und 1.7 ppm. Die Protonen des Rückgrates fallen mit denen des ersten Blockes zusammen. Die Signale der CTA-Gruppe sind bei P(DEGMEMA) kaum zu erkennen. Durch die große Intensität der Seitenkettensignale ist zum einen das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig, als auch eine weitere Basislinienkorrektur nicht sinnvoll. Eine Bestimmung des Molekulargewichts über die Endgruppe ist also nicht möglich.

Das Verhältnis von PBMA und DEGMEMA im Blockcopolymer lässt sich allerdings sehr gut ermitteln. Der theoretisch zu erwartende Wert von 10/1 DEGMEMA/PBMA findet sich auch in den Integralen des Protonenspektrums wieder.

3. Ergebnisse

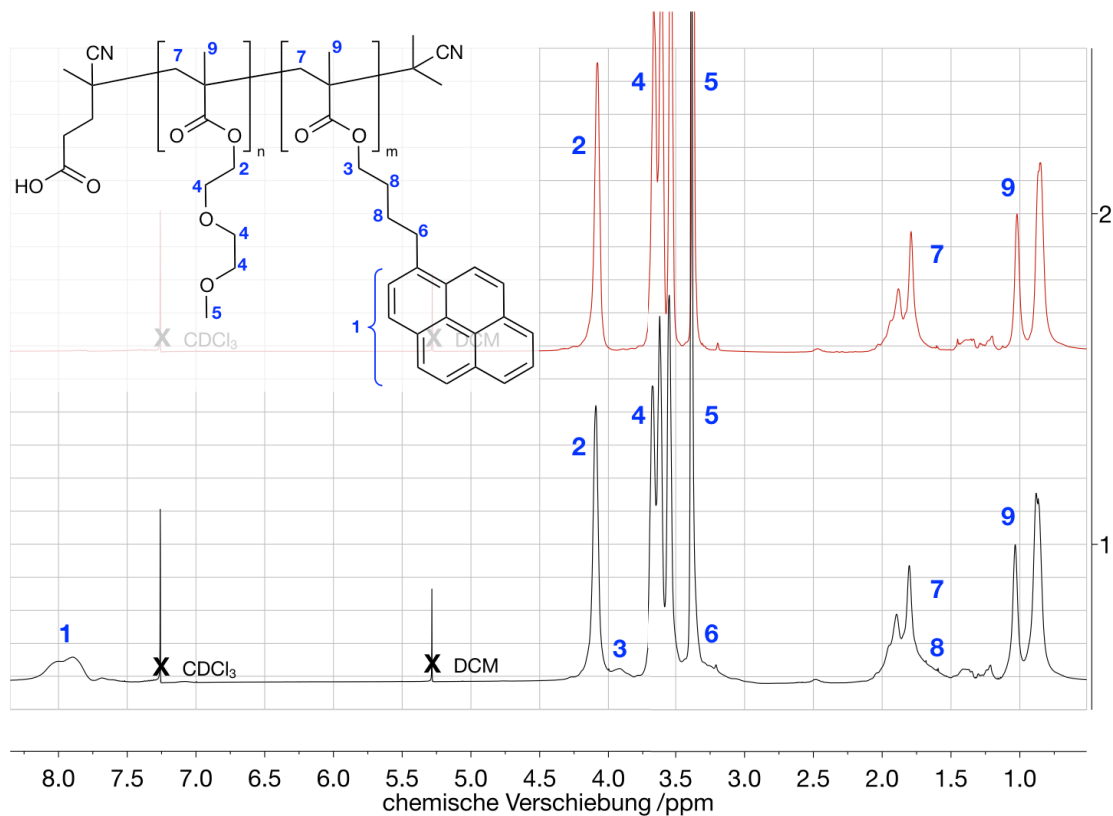


Abbildung 3–23: ¹H-NMR Spektrum von P(DEGMEMA) (oben) und P(DEGMEMA)-b-P(PBMA) (unten) mit Zuordnungen der Protonen in der Polymerkette.

Die Molekulargewichte werden über GPC-Messungen ermittelt. Die Elutionskurve der Messung in THF zeigt eine Zunahme des hydrodynamischen Radius nach dem Aufpolymerisieren von PBMA (Abbildung 3–24). Auch in der Massekurve – ermittelt aus der Kalibration der GPC mit Polystyrol – ist die Zunahme des Molekulargewichtes zu sehen.

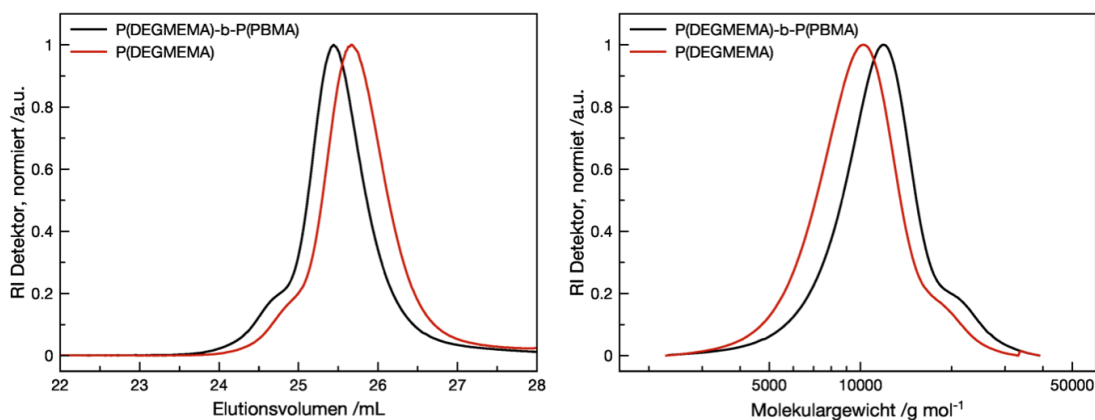


Abbildung 3–24: GPC-Messungen: Elutionskurve (links) und Massekurve (rechts) von P(DEGMEMA) und dem daraus hergestellten Block-Copolymer P(DEGMEMA)-b-P(PBMA).

3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid

In beiden Kurven fällt allerdings eine Schulter bei einem höheren hydrodynamischen Radius auf. Diese ist sowohl beim P(DEGMEMA) als auch beim Block-Copolymer vorhanden. Um festzustellen, ob die Schulter beispielsweise durch Rekombination von Radikalen entstanden ist, oder ein nicht perfekt homogenes Wachstum der Ketten stattgefunden hat, ist die Veränderung vor und nach dem Aufpolymerisieren des zweiten Blockes interessant. In die Massenkurven der beiden Polymere wurden deshalb die Banden mit zwei Gauß-Kurven über ihre Summe angefitet. In den Fitmaxima der in Abbildung 3–25 gezeigten Kurven ist die Verschiebung sowohl des „Hauptpeaks“ als auch der Schulter zu höheren Molekulargewichten gut sichtbar. Die Polymerketten, welche der Schulter zugrunde liegen tragen offensichtlich weiterhin eine Dithiobenzoessäuregruppe am ω -Ende und polymerisieren entsprechend dem RAFT-Mechanismus auch mit dem zweiten Block.

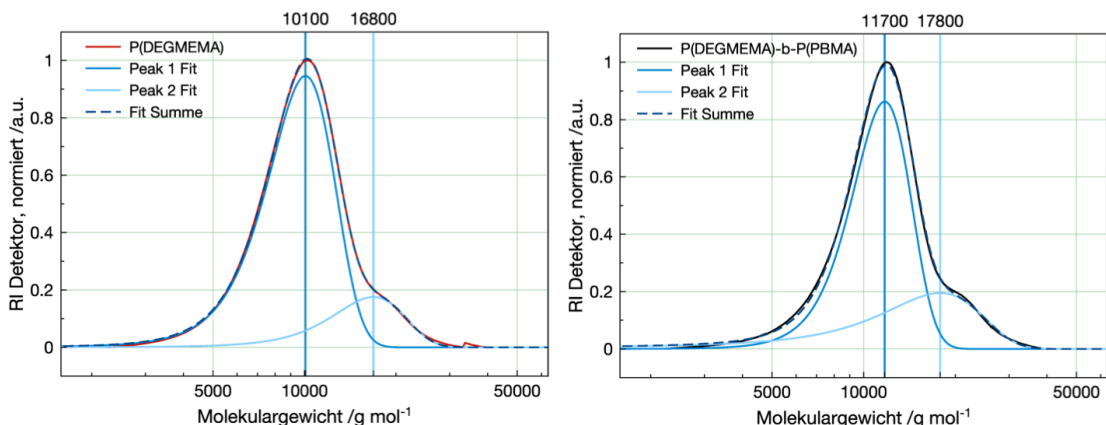


Abbildung 3–25: GPC-Massekurven von P(DEGMEMA) (links) und P(DEGMEMA)-b-P(PBMA) (rechts) mit Gauß-Fitkurven zur Beschreibung der Hauptbande und ihrer Schulter.

Dies lässt sich darüberhinaus in einem Vergleich der Elutionskurven verschiedener Detektoren nachweisen: Bei der verwendeten GPC sind sowohl ein RI-Detektor, als auch ein UV-Detektor vorhanden. Der erste Block trägt allerdings bis auf die CTA-Endgruppe keine stark UV-absorbierende Einheit, weshalb die Kurve ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis zeigt und bisher nicht berücksichtigt wurde. Das Normieren der Detektor-Signale auf den hinzugegebenen, internen Standard Toluol, zeigt die geringe Absorption von P(DEGMEMA) im UV bei direktem Vergleich mit dem Signal des Brechungsindex-Detektors. Betrachtet man in Abbildung 3–26 hingegen die Situation beim Block-Copolymer, wird die UV-Absorption des Pyren-Blockes deutlich. Man erkennt dabei auch

3. Ergebnisse

die Schulter sehr deutlich und sie liegt im gleichen Verhältnis wie beim RI-Detektor vor. Würde das Polymer der Schulter nicht mehr RAFT-aktiv sein – also kein PBMA aufpolymerisieren – so wäre die Schulter im UV-Detektor kaum zu erkennen.

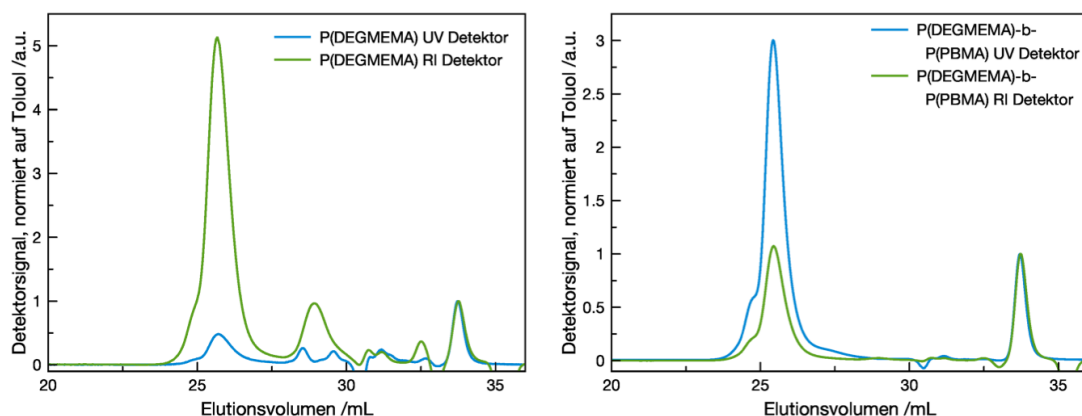


Abbildung 3–26: GPC-Elutionskurven von P(DEGMEMA) (links) und P(DEGMEMA)-b-P(PBMA) (rechts). Es sind UV- und RI-Detektor gezeigt, jeweils normiert auf den internen Standard (Toluolpeak, ~33.5 mL).

Für die Dispersität der Polymere hat die Schulter im Übrigen fast keine Bedeutung. So findet sich bei den ermittelten Werten der GPC (Tabelle 3–3) eine für RAFT-Polymerisation gute Dispersität von 1.16. Die Länge des ersten Blockes ist etwas größer als der theoretisch zu erwartende Wert, wobei hier die Kalibrierung mit Polystyrol berücksichtigt werden muss. Die Länge des zweiten Blockes stimmt mit der Theorie überein und es ist ein Zuwachs von etwa 4.3 PBMA-Einheiten pro P(DEGMEMA)-Block zu erkennen (entspricht etwa 1500 g mol^{-1}). Dieser Befund bestätigt auch das bei der NMR-Spektroskopie gefundene Verhältnis der Monomere im Block-Copolymer.

Tabelle 3–3: Molekulargewicht (Zahlenmittel, GPC) und Dispersitäten für den Makroinitiator P(DEGMEMA) und das Blockcopolymer P(DEGMEMA)-b-P(PBMA). Die Werte des UV-Detektors bei P(DEGMEMA) sind aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nur bedingt aussagekräftig.

Stufe	$M_n, \text{theo.}$ / g mol^{-1}	$M_n / \text{g mol}^{-1}$ RI Detektor	\bar{D}	$M_n / \text{g mol}^{-1}$ UV Detektor	\bar{D}
P(DEGMEMA)	7800	9100	1.15	(8200)	(1.19)
P(DEGMEMA)- b-P(PBMA)	9300	10600	1.16	10700	1.16

Alternatives Polymer mPEG-b-P(PBMA):

Die Synthese des P(DEGMEMA)-b-P(PBMA) konnte erfolgreich gezeigt werden. Der P(DEGMEMA)-Block besitzt in Wasser allerdings eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST*) von etwa 26 °C, abhängig vom Molekulargewicht.¹⁶⁰ Als solubilisierender Block für TiO₂-Nanostäbchen konnten für P(DEGMEMA)-Hybridmaterialien aber auch Trübungstemperaturen unterhalb von 20 °C gemessen werden.¹⁶¹ Dieser Temperaturbereich kann in Verbindung mit Graphenoxid-Materialien und Wasser allerdings kritisch werden. Zum einen ist bereits eine gute Löslichkeit der möglichen Hybridmaterialien bei Raumtemperatur nicht sichergestellt, zum anderen kommt es bei dem häufig verwendeten Dispergieren mit Ultraschall zu deutlichen Temperaturerhöhungen – zunächst lokal und dann im gesamten System.

Um im wässrigem System dieser Problematik auszuweichen, wurde deshalb ein zweiter Ansatz verfolgt. Dabei dient als erster Block der kommerziell erhältliche Poly(ethylenglycol) methylether mit verschiedenen Molekulargewichten (mPEG; 750, 2000 und 5000 g mol⁻¹). Auch Poly(ethylenglycole) zeigen eine LCST in wässriger Lösung. Diese liegt mit Temperaturen um bzw. größer 100 °C allerdings außerhalb des interessierenden Bereichs.^{162,163}

Zunächst wird die beim Poly(ethylenglycol) methylether freie Hydroxygruppe mit 2-Brom isobuttersäurebromid umgesetzt. Dabei wird – wie in Abbildung 3–27 gezeigt – ein Ester erhalten, der sich als Initiator für die ATRP eignet.

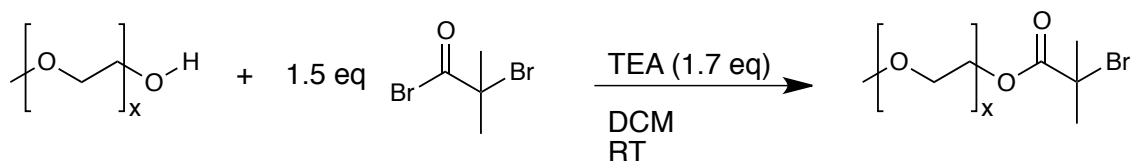


Abbildung 3–27: Reaktionsschema zur Darstellung eines mPEG-Initiators (Poly(ethylenglycol) methylether 2-brom isobutyrate) für die ATRP.

Insgesamt konnten so drei Initiatoren mit variierender Kettenlänge erhalten werden, im Folgenden abgekürzt mit mPEG₇₅₀-Ini, mPEG₂₀₀₀-Ini und mPEG₅₀₀₀-Ini. Beispielhaft ist in Abbildung 3–28 das ¹H-NMR-Spektrum von mPEG₇₅₀-Ini mit eindeutigen Zuordnungen der Protonensignale gezeigt.

* LCST = lower critical solution temperature

3. Ergebnisse

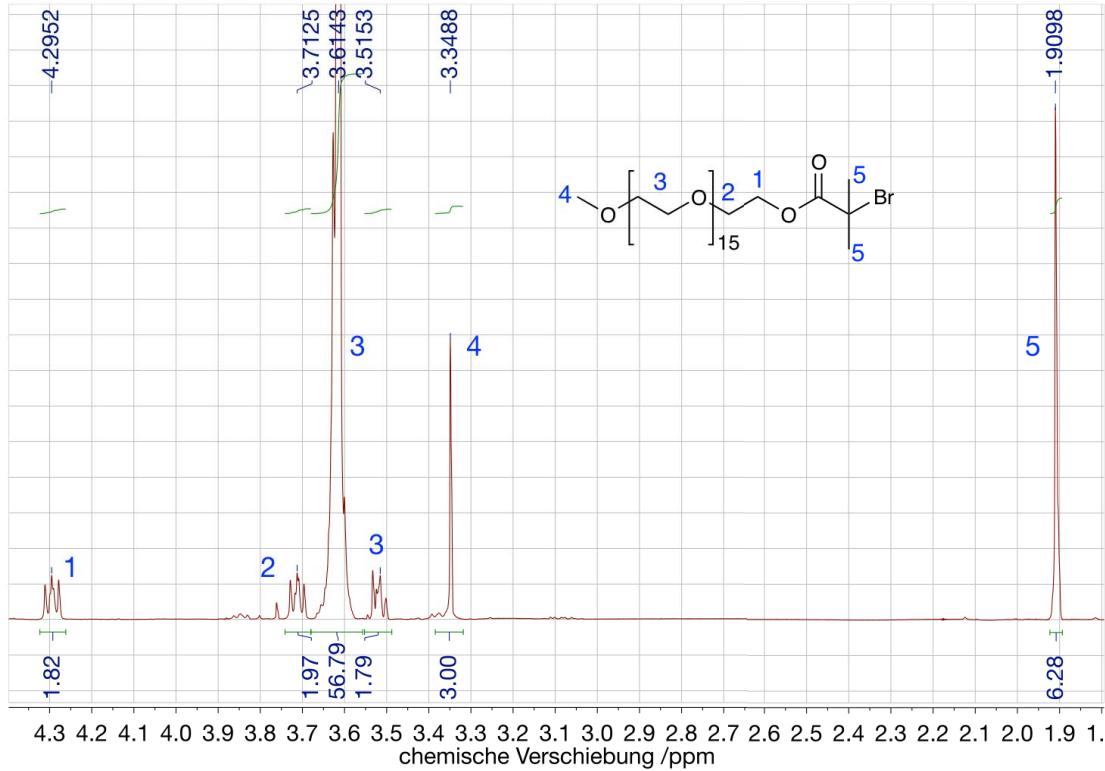


Abbildung 3-28: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Poly(ethylenglycol) methylether 2-brom isobutyrat ($\text{mPEG}_{750}\text{-Ilni}$) mit Zuordnung der Protonensignale.

Die Initiatoren wurden nun verwendet um jeweils einen zweiten Block mit 1-(4-Pyrenyl) butyl methacrylat als Monomer zu polymerisieren. Entsprechend dem Schema in Abbildung 3-29 wird die ATRP in Gegenwart eines Kupfer-Katalysators aus Cu(I)Br und N,N,N',N'',N''' -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ in Anisol durchgeführt.

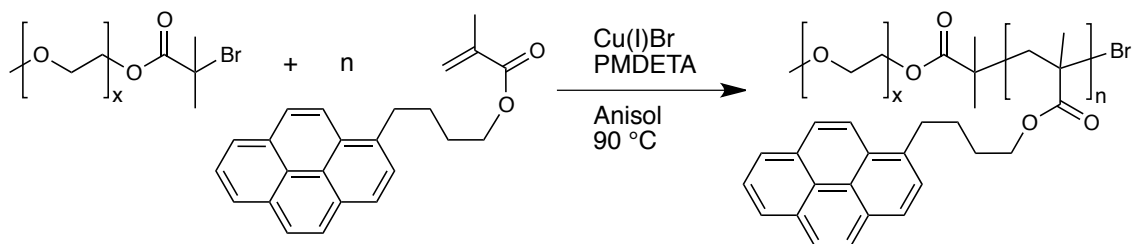


Abbildung 3-29: Reaktionsschema zur Synthese von Poly(ethylenglycol)-b-poly(1-(4-Pyrenyl) butyl methacrylat) – mPEG-b-P(PBMA) – über ATRP.

3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid

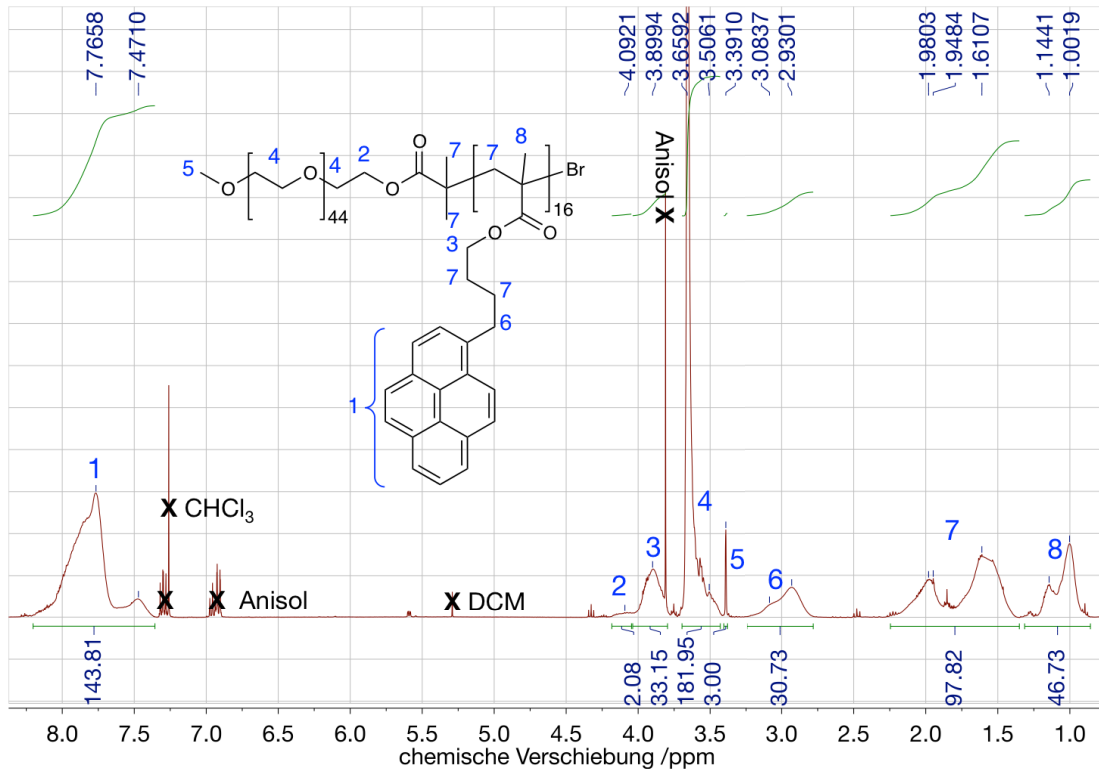


Abbildung 3–30: ¹H-NMR Spektrum von mPEG₂₀₀₀-b-P(PBMA) mit Zuordnung der Protonensignale.

Das in Abbildung 3–30 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum von mPEG₂₀₀₀-b-P(PBMA) zeigt deutlich die unterschiedlichen Positionen der einzelnen Protonensignale. Entsprechend der relativ guten Abgrenzung der unterschiedlichen Blöcke ist es möglich, die Integrale der Signale in ein Verhältnis zu setzen und so die Blocklänge des Pyren-Teils zu bestimmen. Die aus ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten Blocklängen sind in Tabelle 3–4 aufgeführt und stimmen gut mit den berechneten Werten überein, wobei aufgrund der Abweichungen kein Trend auszumachen ist. Dies ist hilfreich, da die Größenausschlusschromatographie mit dem verwendeten Tetrahydrofuran als Lösungsmittel nur bedingt aussagekräftig ist. Wie in den Elutionskurven der Abbildung 3–31 zu erkennen, zeigen die Poly(ethylenglycole) in diesem Aufbau ein starkes Nachziehen („Tailing“). Auch die verwendete Polystyrol-Kalibration des Systems schränkt die Aussagekraft ein.* Dies wird bei den in Tabelle 3–4 aufgeführten Zahlenmitteln der Moleku-

* Messungen mit quantitativer Aussagekraft könnten in anderen GPC-Systemen erhalten werden: Beispielsweise kommt als mobile Phase DMF (+LiBr) und eine entsprechende PEG-Kalibration in Frage. Zum Zeitpunkt der Versuche stand dieses System leider nicht zur Verfügung.

3. Ergebnisse

largewichte aus der RI-Detektor-Messung deutlich. Bereits das Molekulargewicht des Initiators weicht deutlich vom tatsächlichen Wert ab.

Nichtsdestotrotz liefern die GPC-Messungen auch qualitative Aussagen: Zum einen ist in allen Proben zu erkennen, dass das Molekulargewicht relativ zum Initiator zunimmt. Zum anderen ist auch der Unterschied zwischen den RI- und UV-Detektoren gut zu erkennen. Die Banden des UV-Detektors haben aufgrund des Pyren-Blockes ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Die ungefähre Lage der Elutionskurven von $m\text{PEG}_{2000}\text{-b-P(PBMA)}$ und $m\text{PEG}_{5000}\text{-b-P(PBMA)}$ ist darüberhinaus auch gleich, was gut zu den im NMR ermittelten Molekulargewichten passt (vgl. Tabelle 3–4).

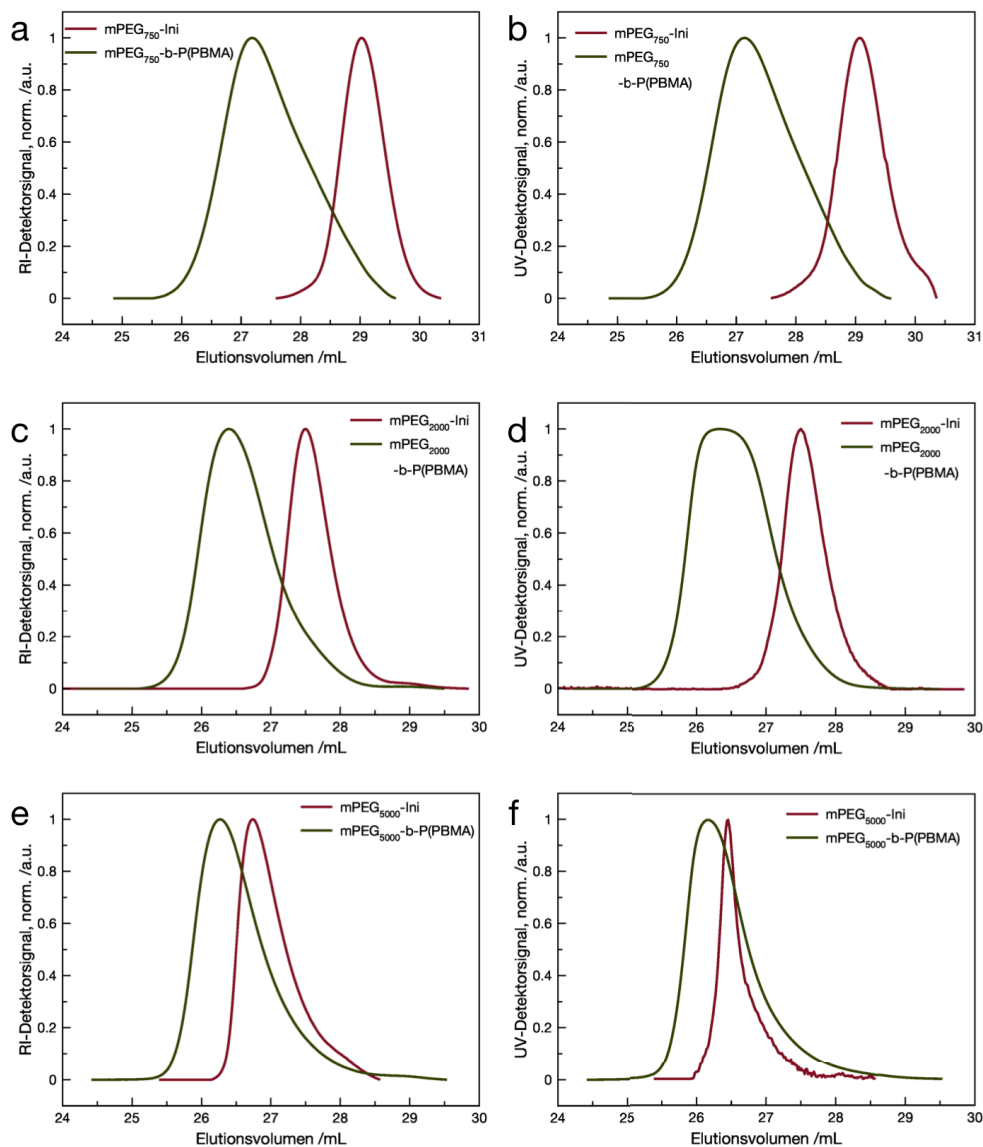


Abbildung 3–31: a/b) Elutionskurven (RI/UV-Detektor) von $m\text{PEG}_{750}\text{-Ini}$ und $m\text{PEG}_{750}\text{-b-P(PBMA)}$. c/d) Elutionskurven (RI/UV-Detektor) von $m\text{PEG}_{2000}\text{-Ini}$ und $m\text{PEG}_{2000}\text{-b-P(PBMA)}$. e/f) Elutionskurven (RI/UV-Detektor) von $m\text{PEG}_{5000}\text{-Ini}$ und $m\text{PEG}_{5000}\text{-b-P(PBMA)}$.

3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid

Tabelle 3–4: Molekulargewichte der mPEG-Initiatoren für ATRP und der daraus hergestellten Blockcopolymere P(EG)-b-P(PBMA). Aufgeführt sind die aus den Edukten berechneten theoretischen Molekulargewichten, die aus der GPC ermittelten Molekulargewichte (RI-Detektor) und die aus dem NMR-Spektrum ermittelten Molekulargewichte – jeweils mit Angabe der errechneten, durchschnittlichen Zahl von Wiederholungseinheiten (x bzw. n) der entsprechenden Blöcke (vgl. auch **Abbildung 3–29**).

<i>Polymer</i>	$M_{n, theo.}$ $/g\ mol^{-1}$	x_{theo} bzw. n_{theo}	$M_n /g\ mol^{-1}$ GPC (RI Detektor)	\bar{D}	$n_{GPC, RI}$	M_n $/g\ mol^{-1}$ NMR	n_{NMR}
P(EG) _m -Ini	910	16	700	1.05	–	–	–
P(EG) _m -b- P(PBMA) _n	2999	6.1	1980	1.34	3.7	2222	4.3
P(EG) _m -Ini	2160	45	1960	1.08	–	–	–
P(EG) _m -b- P(PBMA) _n	6372	12.3	4160	1.21	6.4	7479	16.0
P(EG) _m -Ini	5160	113	3130	1.12	–	–	–
P(EG) _m -b- P(PBMA) _n	7249	6.1	4410	1.21	3.7	7671	7.8

3.2.3. Perylenbisimide mit Poly(ethylenglycol)- Seitenketten

Alternativ zu den Systemen mit Pyren, könnte durch π - π -Wechselwirkungen auch Perylen als größeres aromatisches Molekül mit dem (r)GO wechselwirken. Müllen et al⁶¹ konnten mit Dinatrium 3,4:9,10-Perylentetracarboxyldiimid bisbenzoosulfonsäure zeigen, dass dieses im wässrigen die Stabilität von Dispersionen reduzierten Graphenoxids erhöht (vgl. Abbildung 1–8 d). Die bessere Dispersion von turbostratischem Graphit in NMP konnten Hirsch et al^{164,165} mit einem bolaamphiphilen Perylenbisimid zeigen.

3. Ergebnisse

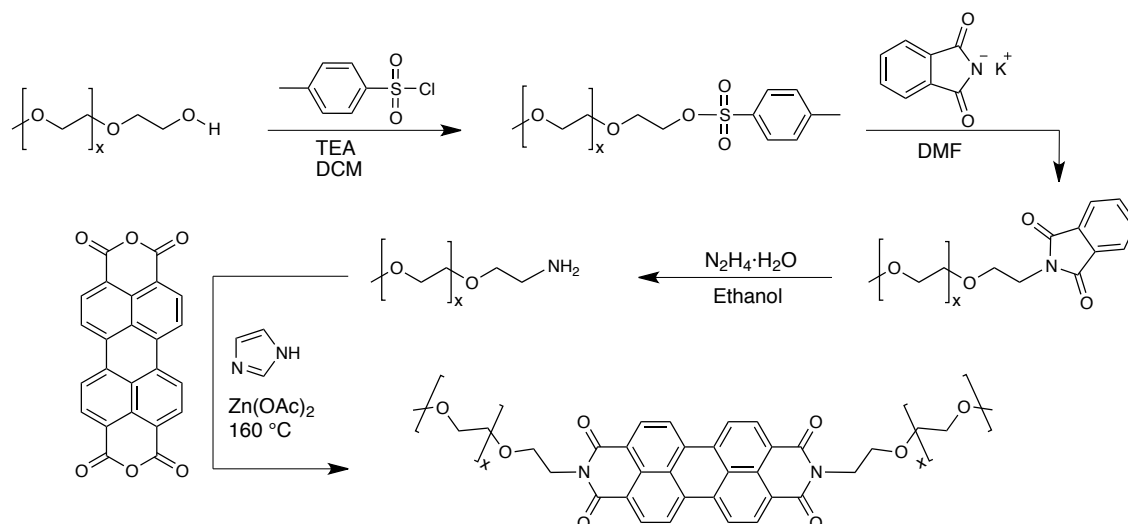


Abbildung 3–32: Reaktionsschema zur Synthese von *N,N'*-[Poly(ethylenglycol) methyl-ether]perylene-3,4:9,10-tetracarboxy diimid mit der vorangegangenen Umwandlung von mPEG-OH in mPEG-NH₂ über mPEG-Tos und mPEG-Phthalimid.

Als Detergens für das (reduzierte) Graphenoxid liegt es deshalb nahe, ein wasserlösliches Perylenbisimid auszuprobieren. Für den solubilisierenden Teil soll in einem ersten Schritt ein ω -Amino-funktionalisierter Poly(ethylenglycol) methylether (mPEG) hergestellt werden. Dabei wird die Vorgehensweise von Ravoo et al.¹⁶⁶ adaptiert und von kommerziell erhältlichem Poly(ethylenglycol) methylether ausgegangen. Entsprechend dem Reaktionsschema in Abbildung 3–32 wird zunächst der freie, ω -ständige Alkohol mit Toluolsulfonsäurechlorid zum mPEG-Tos umgesetzt. Die anschließende Gabriel-Synthese über 1. nucleophile Substitution durch Kaliumphthalimid und 2. Hydrazinolyse führt zum Poly(ethylenglycol) methylether amin (mPEG-NH₂). Diese Reaktion wurde mit mPEG zweier Molekulargewichte durchgeführt – 750 und 2000 g mol⁻¹ (mPEG₇₅₀-NH₂ und mPEG₂₀₀₀-NH₂). Das ¹H-NMR Spektrum der Abbildung 3–33 zeigt eine erfolgreiche Synthese und Isolierung des Endproduktes (beispielhaft an mPEG₇₅₀-NH₂).

3.2. Polymere zur Funktionalisierung von Graphenoxid

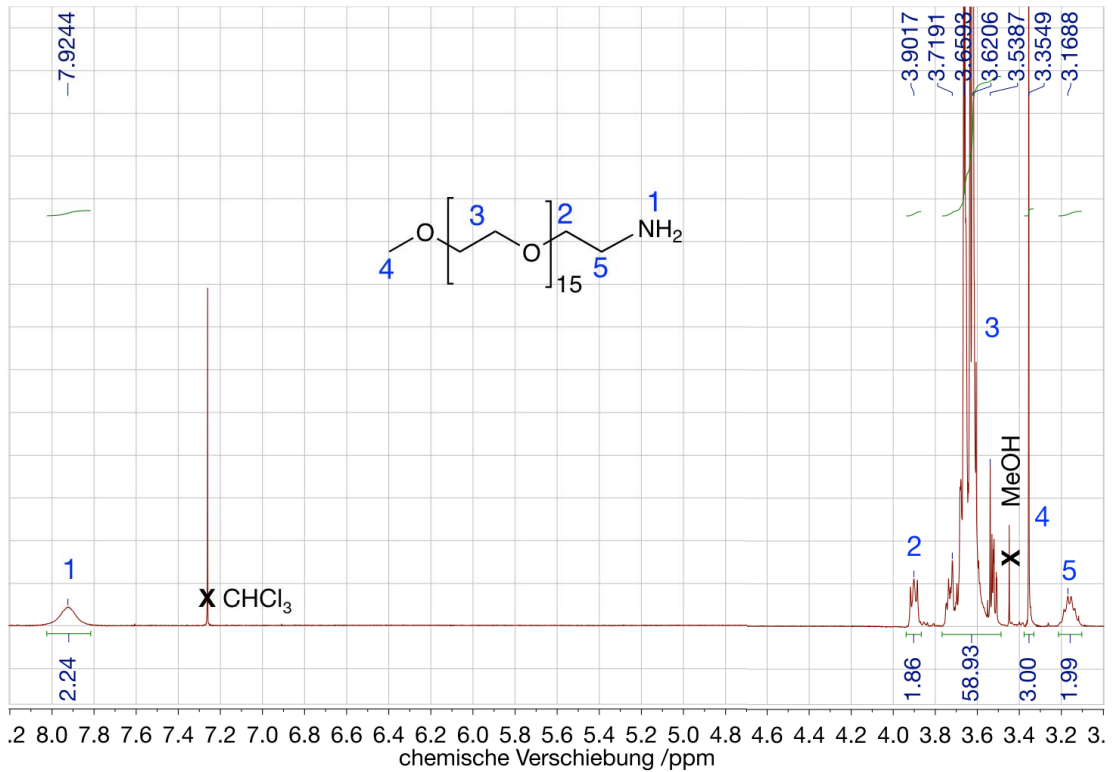


Abbildung 3–33: ¹H-NMR Spektrum von mPEG₇₅₀-NH₂ mit Zuordnung der Protonensignale.

In Anlehnung an die Vorschriften von Thelakkat et al¹⁶⁷ und Spiess et al¹⁶⁸ wurde die Kondensationsreaktion des mPEG-Amins mit 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) in Imidazol-Schmelze durchgeführt (vgl. Abbildung 3–32). Die Zugabe von Zinkacetat dient als Katalysator, wobei dessen genaue Funktion nicht geklärt ist. Wahrscheinlich dient es über die Komplexierung des Anhydrids als Lösungsvermittler, wie durch die erhöhte Löslichkeit von Perylenbis-anhydrid und -bisimid in Gegenwart von Zink-Ionen angenommen werden kann.¹⁶⁹ Die Kondensation wurde sowohl mit mPEG₇₅₀-NH₂, als auch mit mPEG₂₀₀₀-NH₂ durchgeführt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man das *N,N'*-[Poly(ethylenglycol) methylether] perylen-3,4:9,10-tetracarboxy diimid (mPEG-Perylenbisimid).

3. Ergebnisse

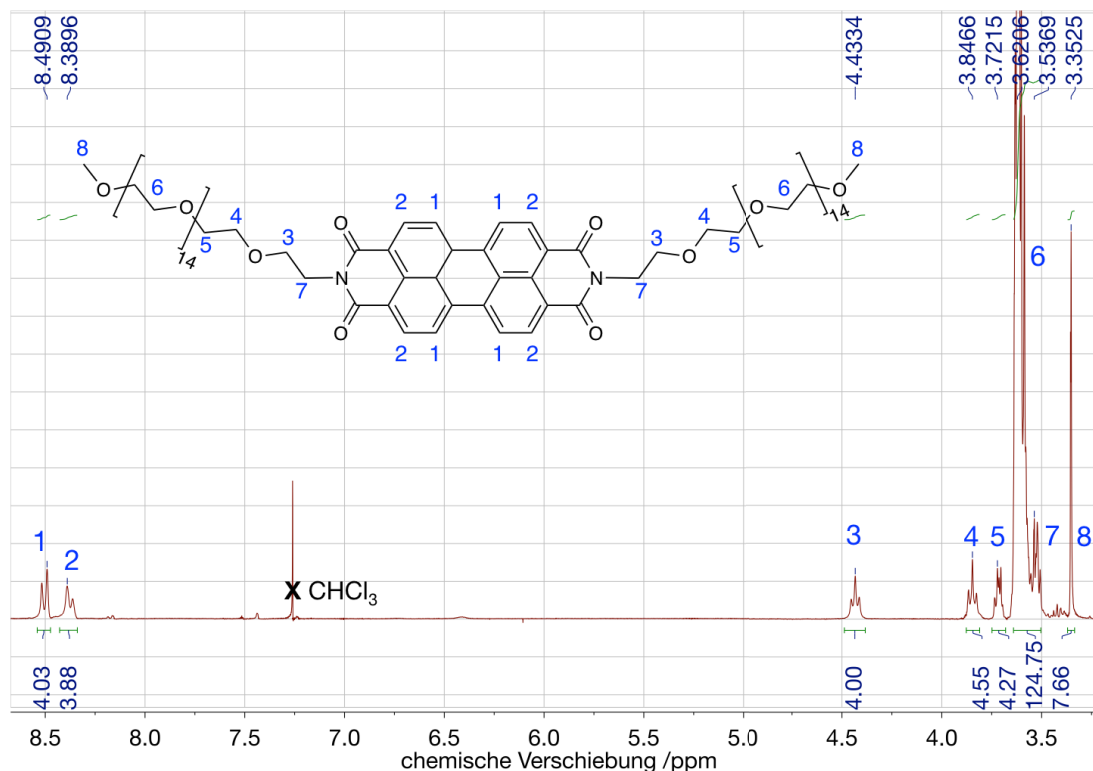


Abbildung 3–34: ¹H-NMR Spektrum von mPEG₇₅₀-Perylenbisimid mit Zuordnung der Protonensignale.

Die Analyse der ¹H-NMR Spektren ist für das mPEG₇₅₀-Perylenbisimid gut möglich. Das in Abbildung 3–34 gezeigte Spektrum zeigt eine eindeutige Zuordnung der Banden und entsprechend passende Integrale. Auch für das mPEG₂₀₀₀-Perylenbisimid ist die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums möglich, allerdings erschwert die Ansammlung von über 340 Protonen bei etwa 3.6 ppm gegenüber 8 Protonen des Perylen-Teils ein sinnvolles Integrieren.

Die Anteile von Perylen in den mPEG-Perylenbisimiden unterscheidet sich um den Faktor 2.3, wobei in mPEG₇₅₀-Perylenbisimid der Perylen-Anteil bei 20.6 wt% und bei mPEG₂₀₀₀-Perylenbisimid bei 8.9 wt% liegt. Die Infrarotspektren der Abbildung 3–35 a zeigen diesen Unterschied sehr deutlich. Die Banden des mPEG – z.B. bei ~2900 und 1100 cm⁻¹ – sind in ihrer Intensität in etwa gleich. Die Carbonylbanden der Perylenbisimide (1688 und 1649 cm⁻¹) unterscheiden sich in ihrer Intensität hingegen deutlich, was den unterschiedlichen Masseanteil in den Produkten widerspiegelt. Im direkten Vergleich mit dem Ausgangsmaterial PTCDa zeigt sich zusätzlich eine Verschiebung der Carbonylbanden zu niedrigeren Wellenzahlen, was bei der Umsetzung zum Bisimid auch erwartet wird.

Die Produkte sind – im Gegensatz zum PTCDA – sehr gut in Wasser löslich, was mit den UV/vis-Spektren der mPEG-Perylenbisimide in Abbildung 3–35 b gezeigt werden kann.

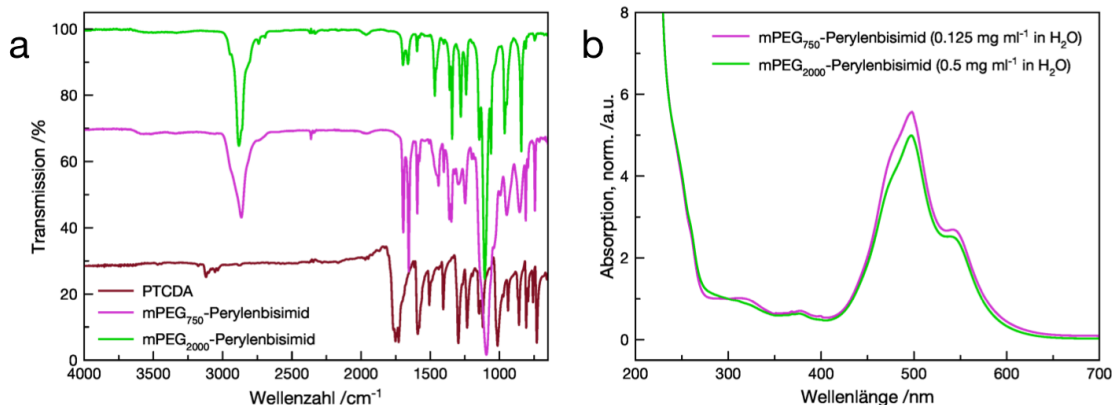


Abbildung 3–35: a) FT-IR-Spektren von 3,4;9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA), mPEG₇₅₀-Perylenbisimid und mPEG₂₀₀₀-Perylenbisimid. **INFO:** Die Transmission wurde so angepasst, dass die Spektren gut zu differenzieren sind. b) UV/vis-Spektrum von mPEG₇₅₀-Perylenbisimid (0.125 mg mL⁻¹) und mPEG₂₀₀₀-Perylenbisimid (0.5 mg mL⁻¹) in Wasser.

3.3. Funktionalisierung mit Polymeren

In den folgenden Abschnitten soll Funktionalisierung von Graphenoxid mittels der zuvor hergestellten Polymere beschrieben werden. Dabei wird ein kovalenter Ansatz mit der Kopplung des Aminofunktionalisierten Polystyrols an Graphenoxid ebenso wie zwei nicht kovalente Ansätze mit den Pyren-haltigen Blockcopolymeren sowie den mPEG-Perylenbisimiden beschrieben.

3.3.1. Kovalentes Funktionalisieren von Graphenoxid mit Polystyrol

Üblicherweise wird in der Literatur^{44,69,70,72,170} die Funktionalisierung von Graphenoxid mit Polystyrol über einen Oberflächen-initiierten „grafting-from“-Ansatz beschrieben. Dabei werden Initiatoren für kontrolliert radikalische Kettenpolymerisationen, z.B. ATRP, an das GO gebunden und entsprechend den

3. Ergebnisse

Bedingungen polymerisiert. Der Vorteil dabei ist, dass die Polymere gleichmäßig vom Graphenoxid wegpolymerisieren können und erst sukzessive eine Abschirmung der Oberfläche stattfindet. In einem Ansatz durch Aufpfropfen des Polymers auf das Graphenoxid muss zudem der reaktive Teil des Polymers aus dem Polymerknäuel heraus und mit der Oberfläche in Kontakt treten – was die Reaktivität einschränkt.

Der große Vorteil dieses Aufpfropf-Ansatzes ist jedoch die genaue Kontrolle über das Polymer und die Möglichkeit, Polymere einzusetzen, deren Synthese in einem Oberflächen-initiierten Prozess nicht möglich ist.⁷⁰

Solche Aufpfropf-Reaktionen können beispielsweise per Kupfer-katalysierter Click-Reaktion (PS^{71,73}), Erzeugung von Säurechloriden auf GO mit anschließender Umsetzung durch Hydroxy- oder Amino-funktionalisierte Polymere (P3HT⁷⁴, PVA¹⁷¹, TPAPAM^{*,172}) oder mittels Kopplungsreaktionen (PEG⁶⁷, PVA¹⁷¹, Hyaluronsäure¹⁷³) durchgeführt werden.

Für kleine Amine wie das Ethylendiamin konnten beispielsweise Char et al^{158,174} eine Kupplungen an Graphenoxid zeigen. Da eine Kopplung von Amino-funktionalisiertem Polystyrol an Graphenoxid zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht publiziert ist, sollte diese Herangehensweise versucht werden.

Als Lösungsmittel für beide Kopplungspartner wurde trockenes Dimethylformamid verwendet. Die Kupplungsreagenz war, wie im Schema der Abbildung 3–36 gezeigt, *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) unter Zugabe von 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP).

Als Polystyrol wurden die beiden in Kapitel 3.2.1 beschriebenen ω -Aminofunktionalisierten Polystyrole (*PS-NH₂-1* und *PS-NH₂-2*) verwendet. Um der geringeren Reaktivität des Aufpfropfens entgegenzutreten, wurden die Reaktionsgemische für 4, bzw. 6 Tage bei 65 °C gerührt.

* TPAPAM: Triphenylamin-basiertes polyazomethin

3.3. Funktionalisierung mit Polymeren

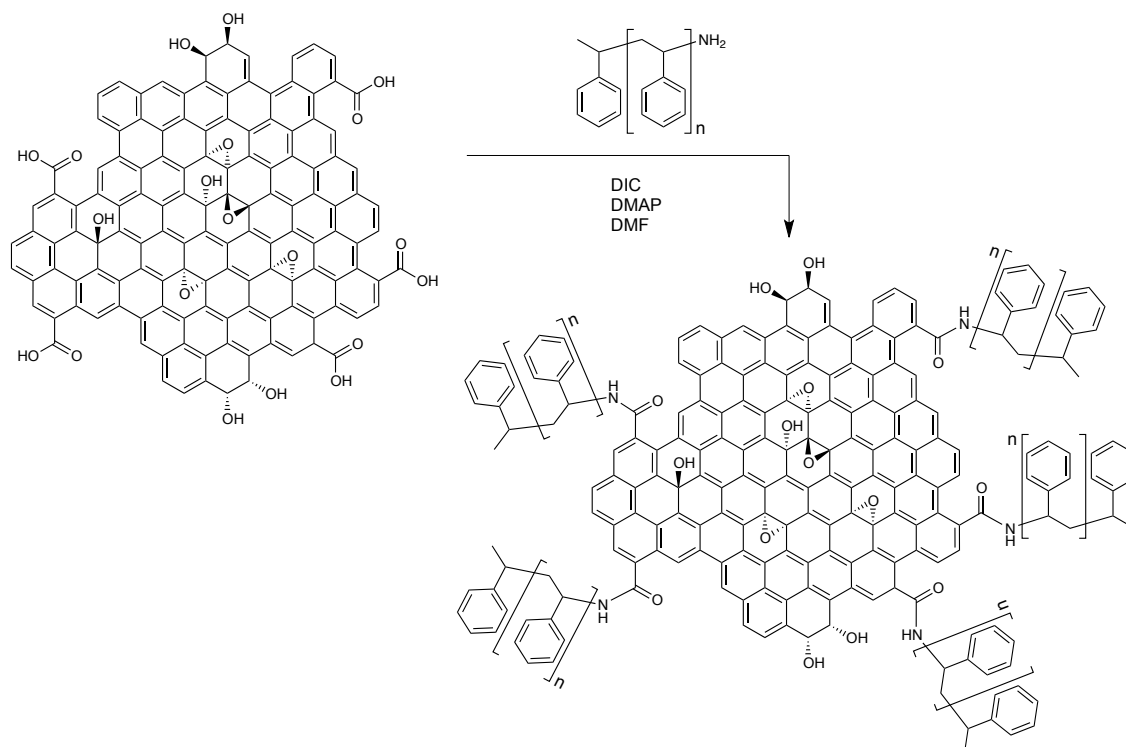


Abbildung 3–36: Reaktionsschema für die Kupplung von ω-Aminofunktionalisiertem Polystyrol an Graphenoxid mit Diisopropylcarbodiimid (DIC) in DMF.

Die verwendeten Polystyrole mit Größen von etwa 5.1 kg mol^{-1} ($\bar{D} = 1.11$) und 8.1 kg mol^{-1} ($\bar{D} = 1.15$) liegen im Bereich anderer Publikationen^{71,73} mit einem Ansatz über Click-Reaktion: 4.6 kg mol^{-1} und 6.4 kg mol^{-1} . Polymere mit höherem Molekulargewicht dürften im Endprodukt die Löslichkeit verbessern, wobei wie bereits beschrieben die Anbindung deutlich erschwert sein dürfte.

Eine besondere Herausforderung in der Synthese war die Aufreinigung der PS-GO Materialien, im speziellen das Entfernen des überschüssigen Polystyrols. Beschriebene Aufreinigungen über eine Soxhlet-Extraktion¹⁷⁵ oder die Filtration über PTFE-Membranen⁷³ führen durch ein Festsetzen des Produktes in den Membranen zu Ausbeuteverluste an den Membranen. Auch Sedimentieren aus Lösungsmitteln⁷¹ für beide, Produkt und Edukt (THF, Chloroform), konnte nicht verwendet werden, da das Produkt aus Lösung nicht schnell genug sedimentiert um eine Kontamination durch Materialübertritt aus den verwendeten Kunststoff-Zentrifugengefäßen zu vermeiden.

* Zentrifugengefäße aus Glas können ebenfalls nicht verwendet werden da sie zum einen nicht verschlossen werden können, zum anderen für die hohen Belastungen bei Umdrehungen größer 5000 rpm nicht ausgelegt sind.

3. Ergebnisse

Für die Trennung von PS-GO und PS-NH₂ wurden deshalb zwei verschiedene Aufreinigungen verwendet. Bei der Ankopplung des *PS-NH₂-1* lag der Schwerpunkt auf Dialyse gegen verschiedene Lösemittel: Zunächst wurde in Dialyserschläuchen aus regenerierter Cellulose mit einer Ausschlussgrenze von 14000 g mol⁻¹ gegen THF dialysiert. Nach zwei Wochen Dialyse konnte im IR des getrockneten Produktes jedoch noch deutlich DMF festgestellt werden. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und gegen dieses dialysiert. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer getrocknet und nicht weiter aufgearbeitet. Tatsächlich befindet sich in diesem Produkt *PS-GO 1* auch weiterhin ein Teil freies Polystyrol, wie durch einen weißlichen Niederschlag beim Eintropfen eines Filtrates der Produktdispersion in Methanol festgestellt werden konnte, das DMF konnte entfernt werden. – Für die weitere Verwendung des Materials in den Kapiteln 3.4 und 3.5 ist dies zunächst nicht problematisch.

Nichtsdestotrotz wurde bei dem Ansatz mit *PS-NH₂-2* die Erfahrungen mit dem zuvor hergestellten Polystyrol-Graphenoxid-Material zur Aufreinigung angewendet. Dabei wird zunächst das DMF durch Dialyse der Reaktionsmischung gegen Wasser entfernt. Nach Gefriertrocknen des ausgefallenen Rohproduktes aus dem Dialysierschlauch wird aus hoher Verdünnung (THF oder DCM) in Methanol gefällt. Anschließend kann der Effekt ausgenutzt werden, dass das Polystyrol in Aceton besser löslich ist, als das PS-GO – welches entsprechend schneller ausfällt und mittels Zentrifuge abgetrennt wird. Wiederholtes Redispersieren und Fällern trennt das überschüssige Polystyrol soweit ab, dass in den überstehenden Lösungen und aus Filtrat kein Polystyrol mehr in Methanol ausfällt. Ein Nachteil dieser Aufreinigung kann jedoch darin gesehen werden, dass nach dem vollständigen Auftrocknen das Produkt *PS-GO 2* deutlich schlechter in Lösung geht – ein Effekt der im leicht feuchten Zustand der Aufreinigung nicht beobachtet werden konnte. Dies könnte auf ein verstärktes Agglomerieren weniger mit Polystyrol-besetzter Bereiche im Trocknungsprozess zurückzuführen sein, welcher nicht auftritt wenn wie bei *PS-GO 1* noch freies Polystyrol zwischen den einzelnen PS-GO Partikeln liegt.

Die unterschiedlichen Anteile von Polystyrol lassen sich auch im Vergleich der Infrarotspektren erkennen (Abbildung 3–37). Die Banden des *PS-GO 1* sind

dominiert von denen des Polystyrols, wohingegen sich im *PS-GO 2* deutlicher auch die Banden des Graphenoxids erkennen lassen.

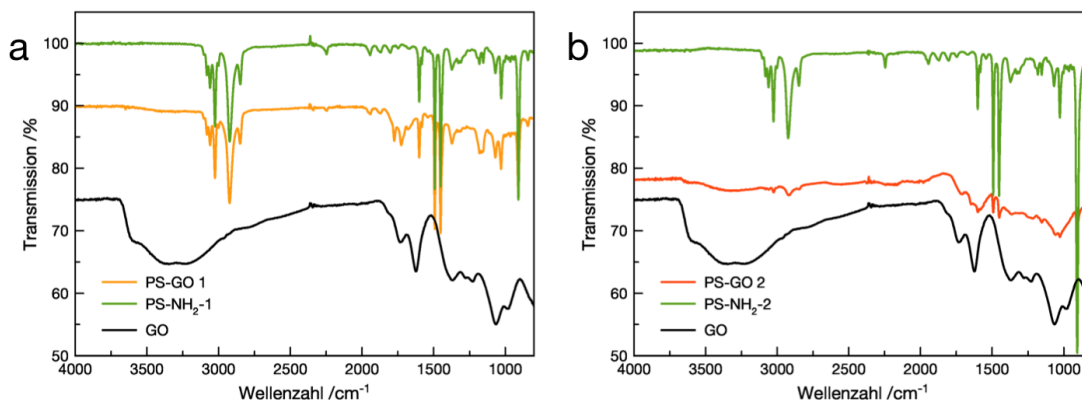


Abbildung 3–37: FT-IR Spektren von *PS-GO 1* (a) und *PS-GO 2* (b) im Vergleich mit dem verwendeten *PS-NH₂* und GO. **Info:** Die Spektren wurden in der Höhe angepasst um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Die Banden bei 2245 cm^{-1} sind CDCl_3 zuzuordnen.

Auch in der thermogravimetrischen Analyse der Abbildung 3–38 ist die unvollständige Aufreinigung des *PS-GO 1* zu erkennen. Der Großteil der thermischen Zersetzung findet bei etwa 400 °C statt und kann dem Polystyrol zugewiesen werden. Der Anteil von Graphenoxid ist in dieser Probe etwa bei 20 wt%, der des Polystyrols – gebunden und ungebunden – bei etwa 80 wt%.

Anders verhält es sich bei der Probe *PS-GO 2*: Der Anteil von Polystyrol liegt hier bei circa 35 wt%. Ein erneuter Vergleich mit den per Click-Reaktion^{71,73} PS-funktionalisierten Graphenoxiden zeigt, dass die dortigen Werte mit ca. 20 und 30 wt% unter Berücksichtigung der kürzeren Polymere vergleichbar sind. Über den Masse-Anteil von Polystyrol in der TGA, dessen Molekulargewicht (8100 g mol^{-1}) und den Anteil von Kohlenstoff im Graphenoxid (EA: 47.2%) lässt sich ein Verhältnis von GO-Kohlenstoff zu Polystyrolketten herstellen. Dabei ergibt sich, dass auf ein Molekül Polystyrol etwa 600 C-Atome im Graphenoxid kommen. Vergleichbare Werte findet man mit 1500⁷³ und 9000-1100¹⁷⁶ Graphen-C-Atomen pro Polymerkette in der Literatur, wobei in dem hier verwendeten Graphenoxid der Kohlenstoffanteil vergleichsweise niedrig ist (vgl. Kapitel 3.1).

3. Ergebnisse

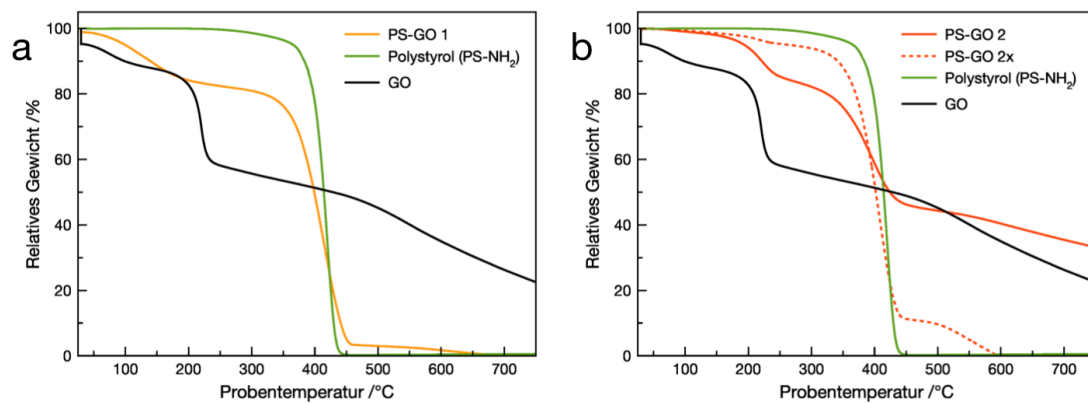


Abbildung 3-38: TGA Kurven: **a)** PS-GO 1 im Vergleich mit PS-NH₂ und GO. **b)** PS-GO 2 im Vergleich mit PS-NH₂, GO und PS-GO 2 vor der Aufreinigung.

Bei der Messung mit dynamischer Differenzkalorimetrie konnten die Glasübergangstemperaturen von *PS-GO 2* und *PS-NH₂-2* ermittelt werden. Für das reine Polymer wurde dabei eine T_g von 76.9 °C, für das *PS-GO 2* eine T_g von 95.3 °C gemessen. Diese Differenz von etwa 18 °C kann der eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerketten durch die Anbindung an das Graphenoxid zugeschrieben werden. Ähnliche Änderungen bei der Glasübergangstemperatur finden sich auch bei Lu et al.¹⁵⁵ (um 15 °C auf 106.7 °C) und bei Ruoff et al.⁷² (um 5 °C auf 103 °C). In beiden Fällen ist dabei das Polystyrol vom Graphenoxid wegpolymerisiert und hat ein höheres Molekulargewicht (>30 kg mol⁻¹). Die Vergleichsmessungen wurden in diesen Publikationen mit kommerziellem PS durchgeführt.

Misst man die Glasübergangstemperatur bei einer Probe von *PS-GO 2* mit einem aus der TGA ermittelten Anteil Polystyrol von ca. 80 wt% (*PS-GO 2x*, vgl. Abbildung 3-38 b) – also weniger aufgereinigt – so findet sich ein T_g von 88.6 °C. Bereits der deutlich geringere Graphenoxid-Anteil erhöht die Glasübergangstemperatur signifikant um fast 12 °C.

Die gute Löslichkeit des *PS-GO 1* in Tetrahydrofuran ist in Abbildung 3-39 a (Glas iii) gezeigt, wobei als Hilfsmittel nur ein Schüttler verwendet wurde. Der direkte Vergleich mit der Löslichkeit in Wasser (Glas iv) zeigt, dass eine Dispersion hier nicht möglich ist. Das Gegenteil ist der Fall mit Graphenoxid: In Wasser (Glas ii) ist die Dispersion bekanntermaßen sehr stabil, in Tetrahydrofuran (Glas i) hingegen sedimentiert das GO schon nach wenigen Minuten vollstän-

dig. Anzumerken ist, dass die Dispersion durch intensives Beschallen verbessert werden kann, jedoch nicht stabil ist. Auch das gemeinsame Dispergieren von Graphenoxid mit freiem PS-NH₂ in THF führt – auch unter Zuhilfenahme von leichter Ultraschallbad-Behandlung – nicht zu einer stabilen Dispersion, wobei ein gleiches Verhältnis von GO zu PS wie bei *PS-GO 1* eingestellt wurde. Für das GO-PS konnten auch mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff stabile Dispersionen erhalten werden, wobei das Produkt des zweiten Ansatzes *PS-GO 2* in der Regel weniger leicht dispergierbar ist und bei allen Lösungsmitteln die Konzentrationen nicht hoch sind.

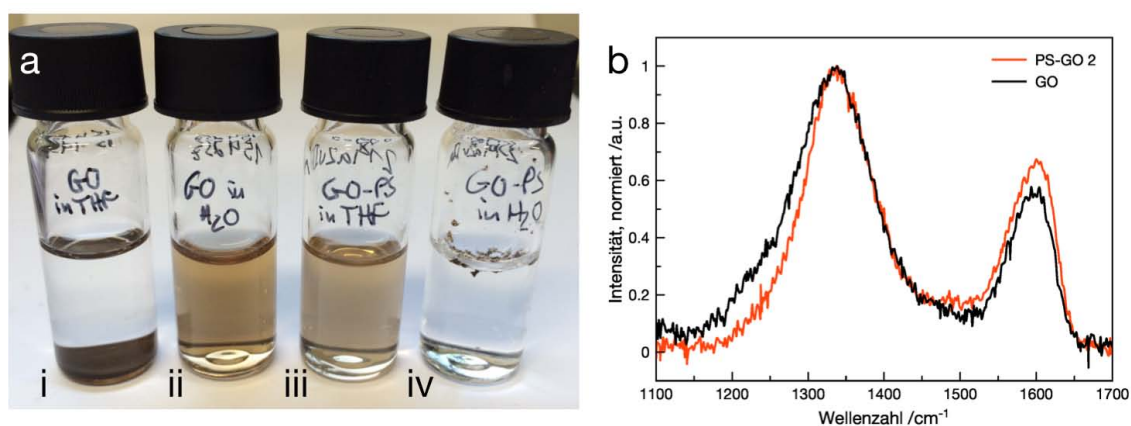


Abbildung 3–39: a) Fotografien der Dispersion (geschüttelt, nicht beschallt) von GO in THF (i), GO in Wasser (ii), *PS-GO 1* in THF (iii) und *PS-GO 1* in Wasser – die Proben sind über mehr als ein Jahr stabil. (iv). **b)** Raman-Spektren von *PS-GO 2* und verwendetem GO.

Die Raman-Spektroskopie (Abbildung 3–39 b) zeigt im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial keine signifikanten Unterschiede. Diese werden im Zusammenhang mit der Kupplungsreaktion auch nicht erwartet, da keine Veränderungen an der Größe der Bereiche sp²-hybridisierter C-Atome auftritt.

Die Abbildung 3–40 zeigt Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen des mit Polystyrol funktionalisierten Graphenoxid *PS-GO 1* aus verdünnter Schwefelkohlenstofflösung aufgeschleudert. Dabei erkennt man – in Farbe und Größe unterschiedlich – Flecken, welche in der Form an GO-Partikel erinnern. Insgesamt sind die Partikel allerdings weniger scharf gezeichnet, was an den angebondenen Polymeren liegen könnte. Auch das Bild höherer Auflösung bestätigt diesen Eindruck. Dabei fallen allerdings auch die vielen kleineren Partikel in den Zwischenbereichen auf. Diese könnten zum einen von kleinsten *PS-GO* Bruch-

3. Ergebnisse

stücken stammen, welche durch wiederholtes Behandeln mit Ultraschall auftreten, oder sie sind eingetrockneten Tropfen von überschüssigem Polystyrol zuzuordnen.

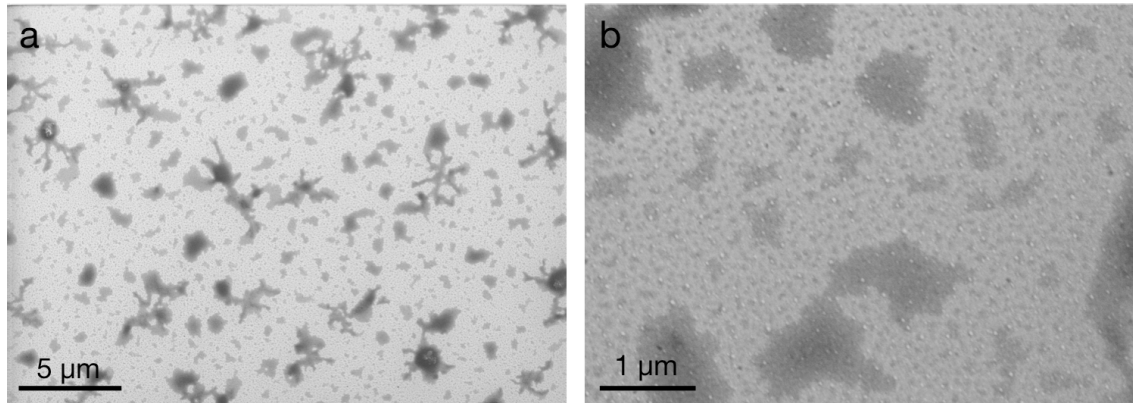


Abbildung 3–40: REM-Bild von PS-GO 1 aus Schwefelkohlenstoff-Dispersion auf einen Siliziumwafer aufgeschleudert mit Übersicht (a) und Detailaufnahme (b).

Mittels Rasterkraftmikroskopie wurde die REM-Probe weiter untersucht. Dabei zeigt die Abbildung 3–41 das Höhenbild der Messung zusammen mit verschiedenen Höhenprofilen. Diese zeigen, dass die meisten Partikel eine apparente Höhe von 10 bis 20 nm haben. Es ist nicht auszuschließen, dass die Polymerketten besonders in den inneren Bereichen gezwungen sind, in einer gestreckten Form vorzuliegen. Lu et al¹⁵⁵ konnten diesen Effekt der räumlichen Beschränkung an wenigen hundert Nanometer großen, mit PS-aufpolymerisierten GO-Partikeln zeigen, welche in der Mitte deutlich höher sind als am Rand. Auch Gao et al¹⁷⁶ zeigen diesen Effekt mit aufpolymerisiertem PGMA*, wobei je nach Polymerisationszeit auf dem GO Polymer-Cluster mit Höhen von 1.8 nm (1.5 h Reaktionszeit) bis 12.8 nm (48 h) entstehen.

Unter Berücksichtigung, dass die Polymere an der Peripherie des Graphenoxid angekuppelt werden, dabei die Polymerdichte nicht sehr hoch ist und die Knäuel kollabieren sollten⁷¹, sowie dass die Monolagen-Höhe von GO bei etwa 1 nm liegt, ist allerdings eher davon auszugehen, dass die Partikel nicht vollständig dispergiert sind.

Auch die beim REM-Bild angesprochenen kleineren Partikel im Zwischenraum wurden mit einem Höhenprofil (Profil 6) untersucht und zeigen bei einem Durchmesser von weniger als 100 nm eine apparente Höhe von etwa 2 nm.

* PGMA = Poly(glycidyl methacrylat) bzw. Poly(2,3-Epoxypropyl methacrylat)

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den beschriebenen Höhen bei Tu et al.⁷¹ (Click-Ansatz, 6.4 kg mol^{-1}) oder Lu et al.¹⁵⁵ (ATRP-wegpolymerisieren, 60 kg mol^{-1}), finden sich mit Höhen von ~ 2 und $\sim 3 \text{ nm}$ gute Übereinstimmungen. Auch die deutlich unterschiedliche Morphologie der Partikel vor und nach der Funktionalisierung mit Graphenoxid beschreiben Lu et al.¹⁵⁵.

Aus den Messungen im Rasterkraftmikroskop kann die Vermutung abgeleitet werden, dass die durch das Beschallen erzeugten kleine PS-GO-Partikel in einzelnen, die größeren Partikel hingegen in mehreren Schichten vorliegen. Es ist dabei allerdings nicht ausgeschlossen, dass es sich bei den kleinen Partikeln doch um Tropfen überschüssigen Polystyrols handeln könnte.

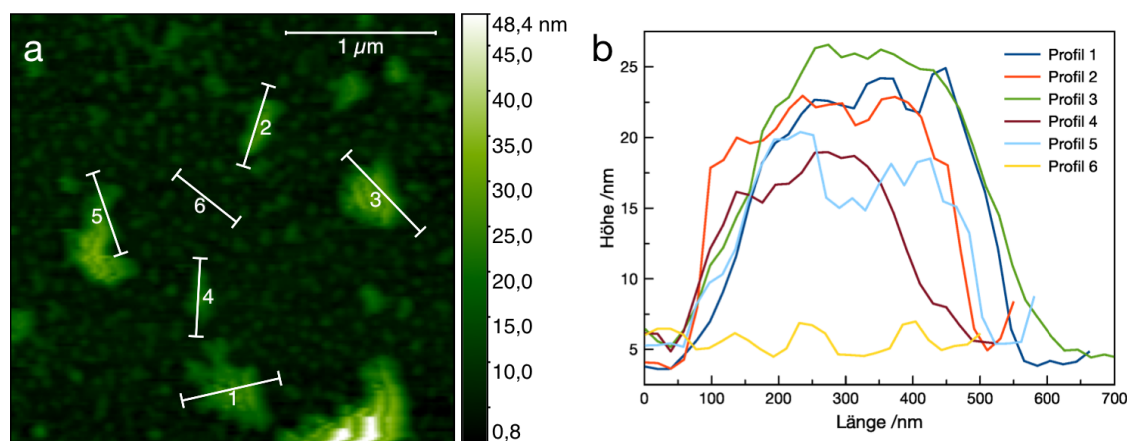


Abbildung 3-41: a) AFM-Bild der gleichen Probe wie in den REM-Aufnahmen. b) Höhenprofile der in a) gezeigten Profile.

Um das PS-GO und die Bindung von Polystyrol an Graphenoxid weiter zu untersuchen, sollten die unterhalb der Theta-Temperatur liegenden UCST^{*}-Eigenschaften von Polystyrol in Cyclohexan ausgenutzt werden.

Der Theta-Zustand für ein Lösungsmittel-Polymergemisch beschreibt für das System einen quasi-idealen Zustand: Bei der sogenannten Theta-Temperatur ist der zweite Virialkoeffizient in der genäherten Zustandsgleichung null, die weiteren vernachlässigbar klein. Dabei gilt auch, dass der Effekt des Ausschlussvolumens vom Polymer bei diesem Zustand neutralisiert ist. Um diesen Zustand zu erreichen, muss die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lö-

* UCST = upper critical solution temperature/ obere kritische Lösungstemperatur

3. Ergebnisse

sungsmittel hinreichend schwach sein, sodass die Eigenwechselwirkung überwiegt und eine Kontraktion des Polymer-Knäuls eintritt.

In der Regel zeigt ein solches System unterhalb dieser Temperatur eine Mischungslücke, welche durch den Gewichtsanteil und die Polymerlänge beschrieben werden kann. Bei einer unendlichen Zahl von Segmenten im Polymer fällt die Schwellen-Trübungstemperatur (UCST, Maximum der Binodalen im Phasendiagramm) mit der Theta-Temperatur zusammen. Die Schwellentrübungstemperatur sinkt dabei mit dem Molekulargewicht des Polystyrols und verschiebt sich mit zunehmender Dispersität zu höheren relativen Gewichtsanteilen.^{177,178}

Für das System Polystyrol/Cyclohexan ist die Theta-Temperatur 307.2 K, also bei etwa 34 °C. Je nach Konzentration der Mischung sowie Länge und Polydispersität des Polymers kann es unterhalb dieser Temperatur also zu einem Ausfallen des Polystyrols mit einhergehender Trübung der Lösung kommen.

Da für das vorliegende System zwar die Informationen über die Länge der einzelnen Polymerketten aber keinesfalls über die resultierende Größe des hochpolydispersen PS-GO, können literaturbekannte^{177,178} Trübungstemperaturen und Binodalen nur bedingt als Anhaltspunkt dienen. Für das Polymer von *PS-GO 1* alleine, kann aus den Untersuchungen von Kuwahara et al¹⁷⁸ eine UCST unter 12 °C abgeschätzt werden.

Bei dem Versuch, das *PS-GO 1* bei Raumtemperatur in Cyclohexan zu dispergieren, konnte auch unter Zuhilfenahme von Ultraschall keine stabile Dispersion erhalten werden und es ist stets eine Trübung zu erkennen. Wurde das Gemisch jedoch im Wasserbad auf 55 °C erwärmt, so löst sich die Trübung auf und man erhält eine klare, hellbraune Dispersion. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur tritt rasch wieder eine Trübung auf.

Um die auftretende Trübung besser zu verstehen wurden deshalb am UV/vis Spektrometer temperaturabhängige Transmissionsmessungen durchgeführt. Die PS-GO /Cyclohexan-Mischung (0.8 wt% *PS-GO 1*) wurde bei 55 °C – also im klaren Zustand – in eine Quarzküvette überführt und mittels der temperierbaren Einheit des UV/vis-Spektrometers zunächst auf 55 °C stabilisiert, wobei das UV/vis-Spektrum der Lösung in Abbildung 3–42 a gezeigt ist.

Im Folgenden wurden über das Intervall von 55 bis 10 °C Transmissionsmessungen bei einer Wellenlänge von 650 nm durchgeführt. Dabei wurde in 1 °C-Schritten abgekühlt und nach Erreichen der Temperatur für 120 Sekunden bis zur eigentlichen Messung gewartet. Während der gesamten Zeit wurde der Küvetten-Inhalt leicht gerührt. Nach Erreichen der unteren Temperaturgrenze, wurde die Probe in entgegengesetzter Richtung und mit ansonsten unveränderten Parametern wieder auf 55 °C erwärmt.

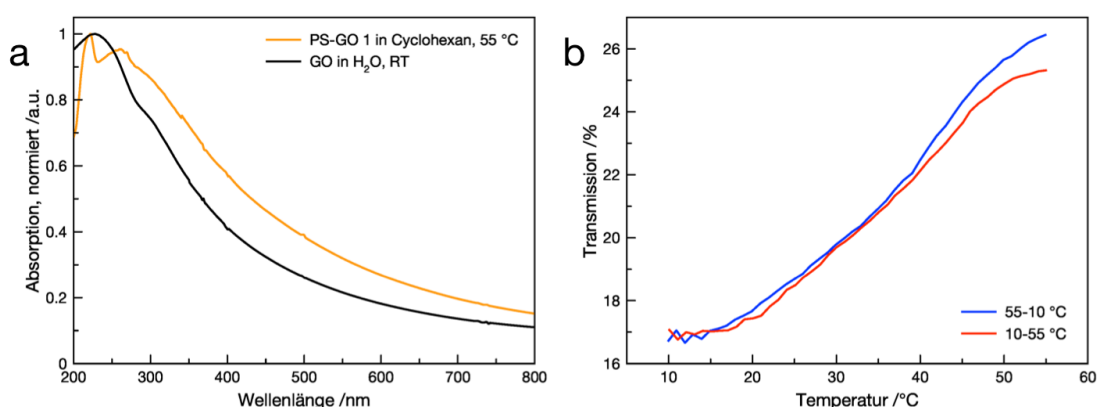


Abbildung 3–42: a) UV/vis Absorptionsspektrum von *PS-GO 1* in Cyclohexan bei 55 °C und Graphenoxid in Wasser (Raumtemperatur). b) Trübungskurve von *PS-GO 1* in Cyclohexan bei einem Temperaturverlauf von 55 °C bis 10 °C und rückwärts, gemessen im UV/vis-Spektrometer bei einer Wellenlänge von 650 nm. Die Probe wurde während der gesamten Messung durch leichtes Rühren homogenisiert.

Wie in Abbildung 3–42 b gezeigt, nimmt die gemessene Transmission in der Abkühlkurve sukzessive ab. Im Verlauf der Heizkurve nimmt sie wiederum zu, wodurch die zuvor beschriebene reversible Trübung der Probe bei Raumtemperatur bestätigt werden kann. Anzumerken ist hier, dass Trübungskurve relativ flach abfällt und auch insgesamt nur Unterschiede von etwa 10% in der Transmission gemessen werden. Im Besonderen ist dies auf die geringe Konzentration der Probe zurückzuführen, so konnten beispielsweise Roth et al.¹⁷⁹ in einem System von P(OEGMA)^{*} zeigen, dass bei geringeren Konzentrationen die Transmissionskurven im Bereich des Trübungspunkte deutlich breiter verlaufen. Entsprechend dem Kurvenverlauf ist eine genaue Feststellung der Übergangstemperatur in dem vorliegenden System nicht möglich.

* P(OEGMA) = Poly(oligo(ethylenglycol)methylether acrylat)

3. Ergebnisse

Höhere Konzentrationen zeigten darüberhinaus auch bei erhöhter Temperatur leichte Trübung, welche Anhand des Streulichtes eines durchscheinenden Laserpointer-Strahls erkannt werden konnte.

Bei der Messung der Transmission relativ zur Temperatur kommt erschwerend hinzu, dass die Trübung der Probe verzögert stattfindet. In Abbildung 3–43 sind zur Erklärung drei Situationen gezeigt. Zunächst (Foto i) ist die Probe unmittelbar nach der Entnahme aus einem 65 °C warmen Wasserbad gezeigt: Sie ist vollständig klar und hellbraun. Die zweite Fotografie (Foto ii) zeigt die Probe nach Erreichen der Raumtemperatur. Anhand der Fotografie lässt sich kaum ein Unterschied zur ersten Probe feststellen, es zeigen sich beim Betrachten mit dem bloßen Auge erste Trübungen. Ganz anders zeigt sich die gleiche Probe jedoch nach 80 Minuten bei Raumtemperatur: Ein braunes Sediment bedeckt den Boden und die Lösung ist klar. Dieser beliebig reversible Prozess ist dabei auch anhand von Transmissionsspektren in Abbildung 3–43 b gezeigt. Da in diesem Versuch die Probe nicht durch Rühren homogenisiert wird und das Material sukzessive agglomeriert und sedimentiert, steigt im Gegensatz zur Trübungsmessung die Transmission mit sinkender Temperatur und vor allem mit zunehmender Zeit.

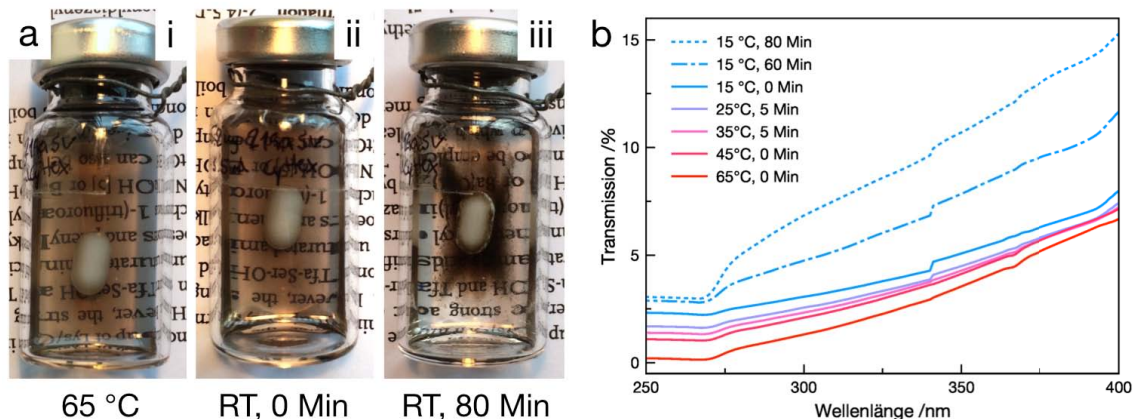


Abbildung 3–43: a) Fotografien der PS-GO 1-Dispersion in Cyclohexan unmittelbar nach Entnehmen aus einem Wasserbad bei 65 °C (i), nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (ii), weitere 80 Minuten nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (iii). b) UV/vis-Transmissionsspektrum der PS-GO 1-Dispersion in Cyclohexan bei abnehmender Temperatur beginnend bei 65 °C und mit wiederholten Messungen bei 15 °C.

Neben Hydrazin ist auch 1,1-Dimethylhydrazin bekannt als Reduktionsmittel für Graphenoxid.³⁶ Der Vorteil dieser Reagenz ist ihre im Vergleich zu Hydrazin(hydrat) bessere Mischbarkeit mit organischen Lösemitteln. Es wurden des-

3.3. Funktionalisierung mit Polymeren

halb zu der *PS-GO 1*/Cyclohexan Lösung bei 65 °C wenige Mikroliter 1,1-Dimethylhydrazin gegeben und für mehrere Minuten gerührt. Sukzessive bildete sich eine gräuliche Trübung und das Graphenoxid flockt schließlich als dunkelbrauner Niederschlag aus. Abbildung 3–44 a zeigt dabei die Situation vor und nach der Zugabe von 1,1-Dimethylhydrazin.

Auch nach vollständigem Entfernen aller flüchtiger Komponenten und Zugabe von Chloroform oder Dioxan konnte keine stabile Dispersion der Partikel erhalten werden. Auch bei einer direkten Zugabe von 1,1-Dimethylhydrazin zu einer Lösung von *GO-PS 1* in Chloroform flockt das Material nach einiger Zeit irreversibel aus. Es ist deshalb anzunehmen, dass mit der Reduktion des Graphenoxids auch das solubilisierende Polystyrol abgetrennt wird. Das 1,1-Dimethylhydrazin hat aufgrund des α -Effekts eine hohe Nucleophilität und könnte entsprechend dem in Abbildung 3–44 b gezeigten Schema reagieren. Dabei wird das Amid – ähnlich der Hydrazinolyse in der Gabriel-Synthese – zugunsten einer Amidbindung mit dem Hydrazinderivat aufgelöst.

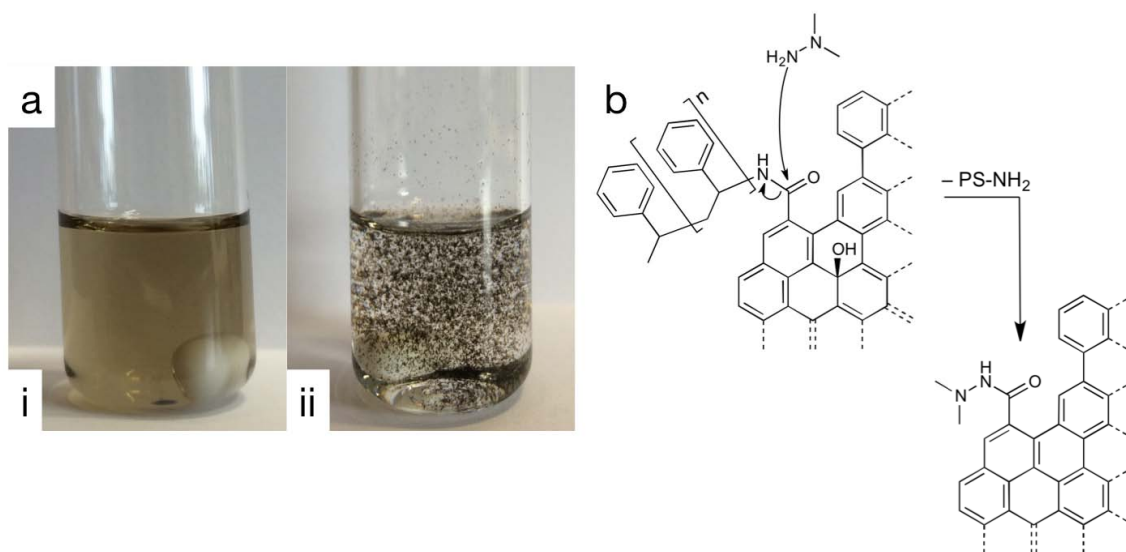


Abbildung 3–44: a) Dispersion von *PS-GO 1* in Cyclohexan bei 65 °C vor (i) und nach (ii) der Zugabe von 1,1-Dimethylhydrazin. b) vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Abtrennung des solubilisierenden Polystyrols durch das nukleophile 1,1-Dimethylhydrazin.

Selbst wenn dabei nur ein Teil des Polystyrols vom Graphenoxid abgetrennt worden ist, könnte dies schon zu einer Unlöslichkeit/Undispersierbarkeit in organischen Lösungsmitteln führen. Eine Reduktion des Graphenoxids nach der Anbindung von Polystyrol ist zumindest in der hier gezeigten Durchführung sehr unwahrscheinlich. Da das *PS-GO* auch in THF gut löslich ist, könnte man

3. Ergebnisse

als alternatives Reduktionsmittel auch Lithiumaluminiumhydrid versuchen, welches allerdings noch nicht als Reduktionsmittel für GO oder GO-Derivate bekannt ist.

3.3.2. Nicht-kovalente Funktionalisierung mit Polymeren

Die in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 hergestellten Polymere sollen über ihre Pyren- und Perylen-Bausteine mit reduziertem Graphenoxid in Wechselwirkung treten. Triebkraft ist dabei π - π -Interaktionen zwischen den graphitischen Bereichen des rGO und den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen der Polymere. Die Wechselwirkung mit nicht-reduziertem Graphenoxid ist aufgrund der hohen Polarität nicht erfolgsversprechend. Für die Herstellung der Verbundmaterialien gibt es verschiedene Vorgehensweisen, von denen einige in Abbildung 3–45 beispielhaft skizziert sind.

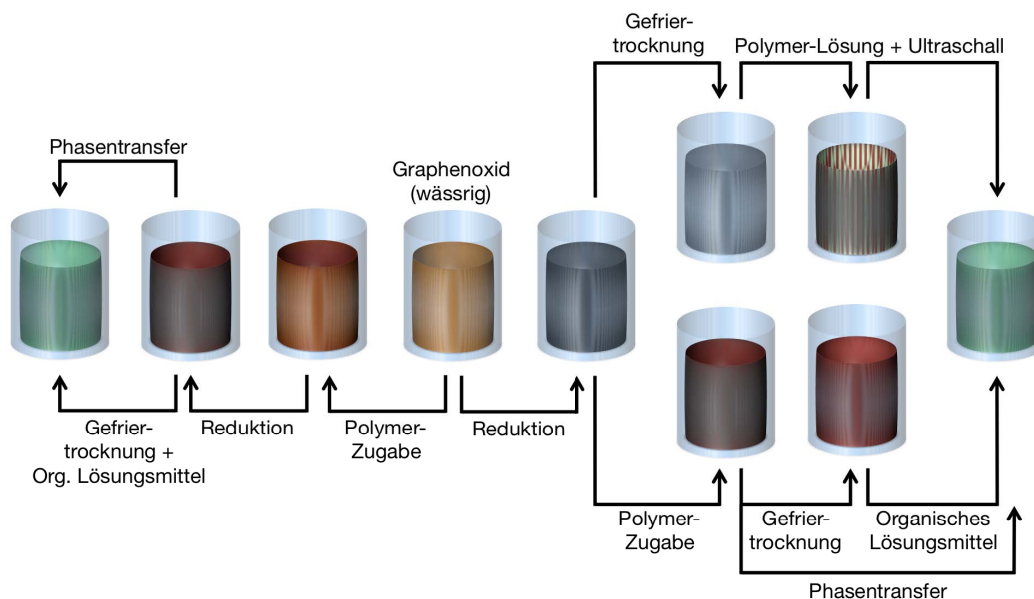


Abbildung 3–45: Schematische Darstellung für verschiedene Herangehensweisen bei der nicht-kovalenten Funktionalisierung von rGO mit Polymeren.

Jede dieser Herangehensweisen – immer ausgehend von einer wässrigen Graphenoxid-Dispersion – hat offensichtliche Vor- und Nachteile. Der linke Pfad bietet sich beispielsweise nur an, wenn die Polymere gegenüber den Reduktionsmitteln unempfindlich sind. Für die vorliegenden Polymere mit Ethern und

Estern sind gegenüber den üblichen Agentien wie Hydrazin oder Iodwasserstoffsäure allerdings Schwierigkeiten zu erwarten. Wird hingegen der Pfad oben rechts mit Reduktion und anschließendem Trocknen des Produktes gewählt, tritt zu einem gewissen Grad Agglomeration auf. Diese Wechselwirkung von rGO-Partikeln muss durch das zugeführte Polymer erst wieder überwunden werden. Der Pfad rechts unten kann ebenfalls durch die Reduktionsmittel negativ beeinflusst werden. Zudem ist hier nur wenig Kontrolle über das Verhältnis von rGO zu Polymer möglich.

Alternativ kann statt der chemischen Reduktion mit anschließender Gefrier-trocknung (Pfad oben rechts) auch eine thermische Reduktion mit anschließender Aufnahme durch funktionelle Polymerlösung stattfinden.

Reduziertes Graphenoxid

Für die Reduktion von Graphenoxid wurde unter anderem die Umsetzung mit Hydrazinhydrat als etabliertem Verfahren^{26,34,42} verwendet. Um ein Ausfallen des reduzierten Graphenoxids (rGO) aus der wässrigen Dispersion während der Reduktion zu vermeiden, wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Wallace et al⁴³ bei der Reduktion mit Ammoniak ein basisches Milieu geschaffen (pH ~11). Dies führt zu einer elektrostatischen Abstoßung der dann negativ geladenen Partikel und verhindert eine spontane Agglomeration durch Wechselwirkung der graphitischen Bereiche.

In der Aufreinigung wurde gegen vollentsalztes Wasser dialysiert, wobei auch hier eine Dialyse gegen leicht ammoniakalisches Wasser ein Ausfallen verhindern kann. Da in der Regel das gefriergetrocknete rGO verwendet werden sollte, ist hier ein sukzessives Ausfallen wahrscheinlich nicht problematisch*.

Nach der Reduktion ist bereits an der schwarz-silbrigen Farbe des Produktes eine Reduktion zu erkennen. Die Umwandlung kann auch spektroskopisch beobachtet werden. Das FT-IR-Spektrum in Abbildung 3–46 a zeigt im Vergleich mit Graphenoxid und Graphit eine deutliche Veränderung hin zum Graphit. Die Banden der oxidischen funktionellen Gruppen sind nur noch in geringem Maße

* Eine Kontamination des mit anderen Proben geteilten Gasraumes der Gefrier-trocknungsanlage durch Ammoniak ist darüberhinaus zu vermeiden.

3. Ergebnisse

zu erkennen. Weniger signifikant sind hingegen die Änderungen der in Abbildung 3–35 gezeigten Banden des Raman-Spektrums. Die leichte Veränderung des I_D/I_G -Verhältnisses von 1.79 (GO) zu 1.55 (rGO) spricht für eine Wiederherstellung von Bereichen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffe. Zum Vergleich: In den meisten Literatur-Berichten^{42,45} wird das Verhältnis durch die Reduktion vergrößert, die Zahl der Defekte im reduzierten Graphenoxid also erhöht.

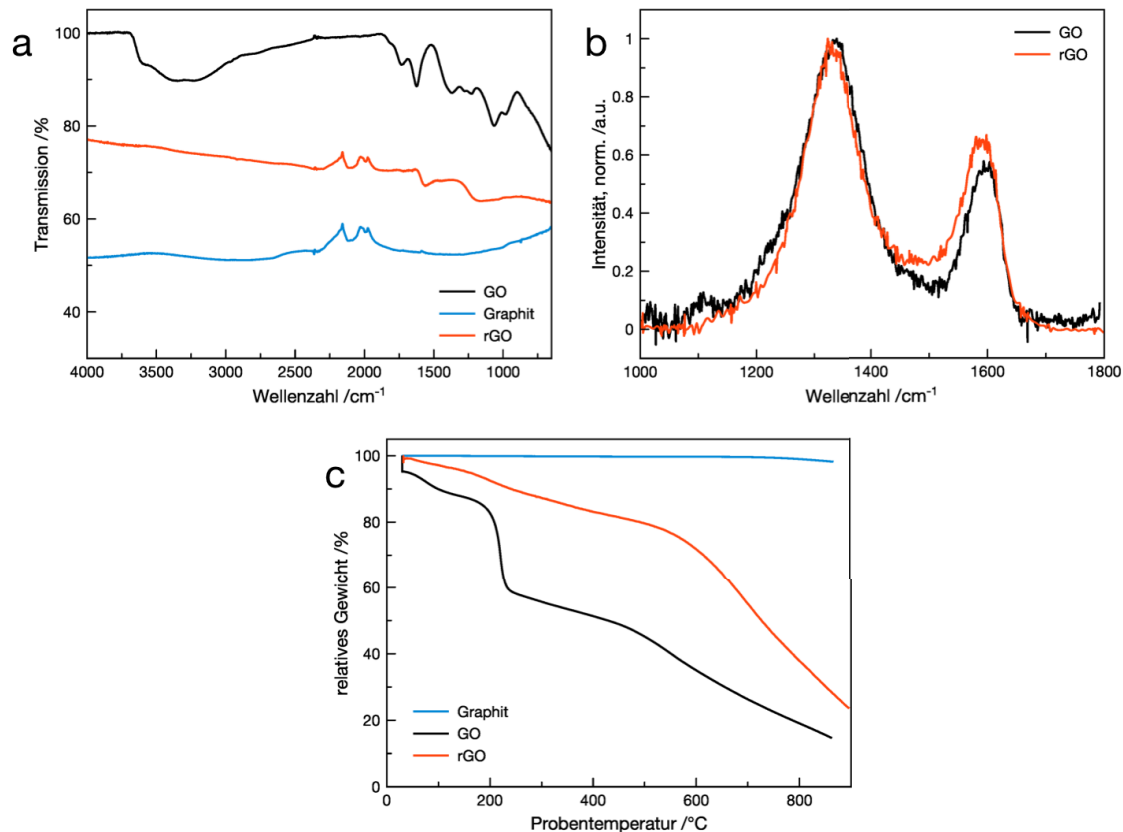


Abbildung 3–46: a) FT-IR-Spektrum von rGO im Vergleich mit den Spektren von GO und Graphit. **Info:** Die Spektren wurden in der Höhe angepasst um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. b) Raman-Spektren von rGO und Graphenoxid. c) TGA-Messungen von rGO im Vergleich mit GO und Graphit.

Neben den spektroskopischen Methoden zeigt auch die Thermogravimetrische Analyse eine Veränderung des Materials (Abbildung 3–46 c). Im Vergleich mit Graphenoxid zeigt sich bis 250 $^{\circ}C$ in der Kurve des rGO ein deutlich geringerer Anteil von thermisch labilen Gruppen. Ein Großteil der oxidischen Gruppen ist durch Reaktion mit Hydrazin entfernt worden. Erst oberhalb von 500 $^{\circ}C$ findet eine stärkere Zersetzung des Materials statt. Eine weitere Beobachtung lässt sich aus dem geringen Gewichtsverlust unterhalb von 100 $^{\circ}C$ und den fehlen-

den Banden um 3500 cm^{-1} des IR-Spektrum machen: Die Menge an adsorbiertem Wasser ist deutlich geringer als im Graphenoxid.

Neben dem hier charakterisierten rGO mittels Hydrazinhydrat-Reduktion wurden im Folgenden auch die Produkte bzw. Wege der Reduktion mit Ascorbinsäure, Iodwasserstoffsäure sowie der thermischen Umsetzung genutzt.

Funktionalisierungsversuche mit Pyren-haltigen Polymeren und mPEG-Perylenbisimiden

Das Ziel der Funktionalisierung von reduziertem Graphenoxid mit den Pyren- und Perylen-tragenden Polymeren ist eine stabile Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln, aber auch Wasser.

In ersten Versuchen wurden Lösungen von P(DEGMEMMA)-b-P(PBMA) in Chloroform, Tetrahydrofuran und Wasser* hergestellt (0.1 wt%). Diese Lösungen wurden auf thermisch reduziertes Graphenoxid (7 mL auf 2 mg rGO) gegeben und mit Ultraschall-Sonde und -Bad versucht zu dispergieren. Die so erhaltenen Dispersionen sind jedoch nicht stabil und sedimentieren bereits beim Stehen über Nacht vollständig. Ähnliche Beobachtung konnte bei der Verwendung von Hydrazin- und Iodwasserstoffsäure-reduziertem Graphenoxid gemacht werden. Hier konnte bei THF- und Chloroform-Lösungen eine gräulicher Überstand festgestellt werden. Dieser ist jedoch nach dem Sedimentieren nicht mehr stabil in reinen Lösungsmitteln zu dispergieren.

Eine Variation der relativen Mengen von Polymer und rGO führte ebenfalls zu keiner Verbesserung. Die überstehenden klaren Lösungen zeigten auf Dünnschichtchromatographie-Silica-Platten aufgetropft und unter UV-Licht gehalten die Fluoreszenz des Pyrens, ohne Unterschied zur Ausgangs-Polymerlösung. Es sollte folglich nicht zu wenig Polymer vorliegen.

In einem anderen Ansatz wurde eine stark verdünnte wässrige Graphenoxid-Dispersion mit dem P(DEGMEMMA)-b-P(PBMA) gemischt und wenig Iodwasserstoffsäure zum Reduzieren des Graphenoxids hinzugegeben. Das reduzierte Graphenoxid fiel zügig aus – keine Stabilisierung ist zu beobachten. Ein Grund

* Das P(DEGMEMMA)-b-P(PBMA) löst sich im Wasser nicht vollständig, die Konzentration in Wasser ist etwas niedriger als die eingewogenen 0.1 wt%.

3. Ergebnisse

dafür dürfte allerdings auch die geringe Löslichkeit des P(DEGMEMA)-Blockes in Wasser sein (LCST, vgl. Kapitel 3.2.2). In der Iodwasserstoff-sauren Lösung ist auch eine saure Esterspaltung – mit Abtrennung der Pyren-Gruppe zu erwarten. Ein Redispersieren des Sedimentes in Chloroform ist entsprechend auch nicht erfolgreich.

Bei der direkten Reduktion in Gegenwart von Hydrazin besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass dieses die Ester nukleophil angreift und öffnet. Nichtsdestotrotz sollte dieser Weg nicht vollständig ausgeschlossen werden. Wie zuvor beschrieben, wurde für den Versuch zunächst Graphenoxid mit Hydrazin reduziert. Im Aufreinigungsschritt der Dialyse wurde in den Dialysierschlauch allerdings eine Chloroform-Lösung von P(DEGMEMA)-b-P(PBMA) gegeben. In dem Schlauch liegen somit zwei Phasen vor, wobei das Polymer aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit in Chloroform bleiben sollte und somit auch die Möglichkeit des Hydrazins zum Reagieren mit dem Polymer eingeschränkt bleibt. Mit zunehmender Dialyse sinkt der pH-Wert des vorher ammoniakalischen Wassers, die anionische Stabilisierung des rGO sinkt damit sukzessive. Es ist ein steter Übertritt des schwarzen, reduzierten Graphenoxids in die organische Phase zu beobachten. Agitation verstärkt dies und schließlich ist nur die Chloroform-Phase schwarz gefärbt.

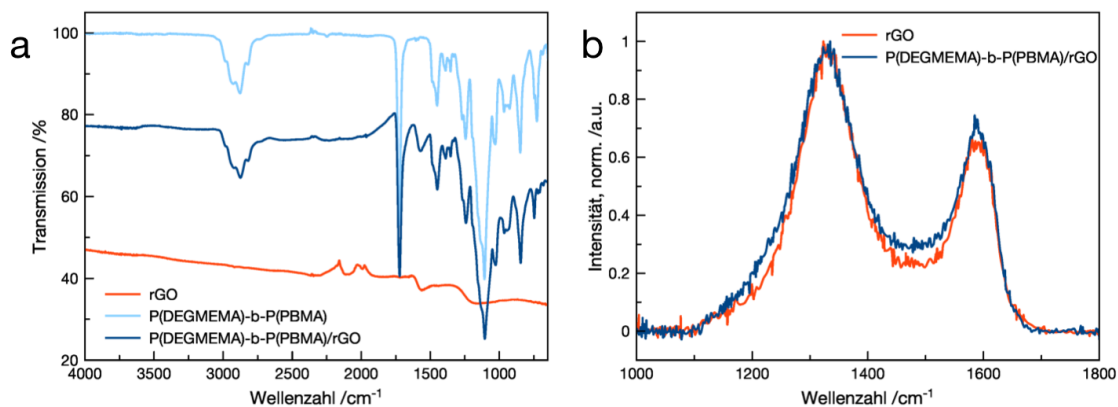


Abbildung 3–47: a) FT-IR Spektren von reduziertem Graphenoxid, P(DEGMEMA)-b-P(PBMA) und dem kombinierten Material nach gemeinsamer Dialyse. **INFO:** Die Transmission der Spektren wurde für eine bessere Differenzierung in der Höhe angepasst. **b)** Raman-Spektrum von reduziertem Graphenoxid und in Kombination mit P(DEGMEMA)-b-P(PBMA).

Die organische Phase wird isoliert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird eine halbfeste, schwarze Masse erhalten. Die Untersuchung im Infrarot-Spektrum zeigt deutlich die Banden des Polymers (Abbildung 3–47 a). Dass

sich für das reduzierte Graphenoxid in der Materialmischung keine Änderung ergibt zeigt sich im Raman-Spektrum der Abbildung 3–47 b. Für eine ungefähre Einordnung der Massen-Verhältnisse ist die thermogravimetrische Analyse in Abbildung 3–48 a gezeigt und man erkennt einen Hauptmasseverlust ab etwa 380 °C, welcher dem Polymer zuzuordnen ist. Der Anteil von rGO sollte demnach unter 10 wt% liegen.

Das so kombinierte Material zeigt zunächst tatsächlich eine verbesserte Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln. Als Beispiel ist in Abbildung 3–48 b die Ethylacetat-Dispersion von rGO im Vergleich dem kombinierten P(DEGMEMA)-b-P(PBMA)/rGO gezeigt. Dabei ist nach dem Beschallen die Dispersion des kombinierten Materials frei von ausflockendem rGO. Nach Stehen über Nacht setzt sich ein Teil ab, zentrifugieren bei 4000 rpm für 10 Minuten sedimentiert die Probe vollständig. Ein Redispergieren des Materials ist auch hier wieder nach jedem erneuten Sedimentieren erschwert. Nach zwei Mal Redispergieren/Sedimentieren in Chloroform ist kaum noch ein Unterschied zu einer rGO-Probe zu erkennen.

Die bessere Dispergierbarkeit lässt sich wahrscheinlich dadurch erklären, dass bei der Aufreinigung und dem Übergang von rGO in die organische Phase zwischen die einzelnen rGO-Partikel Polymer diffundiert. Das rGO kann nicht wie in rein wässriger Dispersion agglomerieren. Die verhinderte Agglomeration bedingt dann eine bessere Dispergierbarkeit. Inwiefern eine Wechselwirkung von Pyren und rGO-Oberfläche stattfindet, lässt sich dabei allerdings nicht sagen.

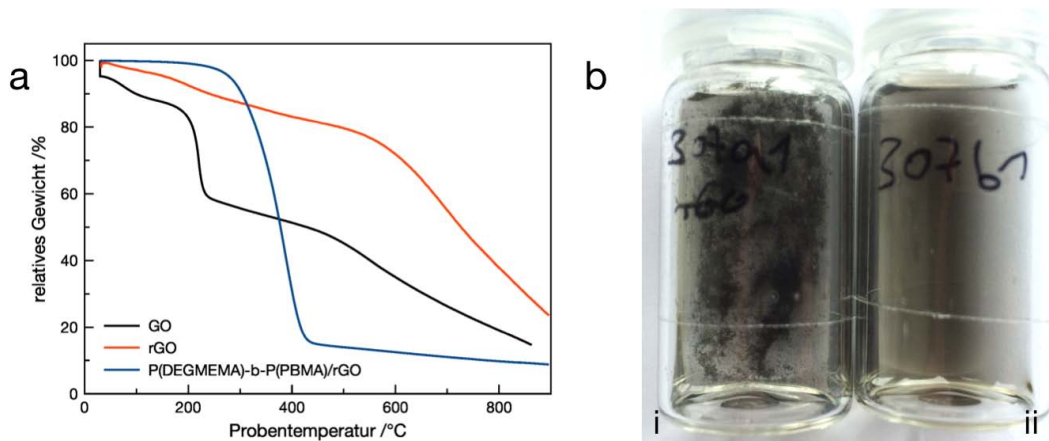


Abbildung 3–48: a) Thermogravimetrische Untersuchung von GO, reduziertem Graphenoxid und dem kombinierten Material nach gemeinsamer Dialyse von rGO mit P(DEGMEMA)-b-P(PBMA). b) Fotografien von rGO (i, 0.3 mg rGO) und dem in Dialyse kombinierten Material

3. Ergebnisse

P(DEGMEEMA)-b-P(PBMA)/rGO (ii, 0.9 mg Material) in Ethylacetat (3 mL) nach dem Beschallen im Ultraschallbad.

Mit den verschiedenen mPEG-P(PBMA) wurden die rGO-Dispersionsversuche in analoger Weise durchgeführt. Die Ergebnisse unterscheiden sich nicht von den Versuchen mit P(DEGMEEMA)-b-P(PBMA).

Schließlich soll in einer weiteren Untersuchung festgestellt werden, ob das Pyren-Polymer auf dem rGO adsorbiert. Dazu wurde eine mPEG₅₀₀₀-P(PBMA) – Lösung ($0.00925 \text{ mg mL}^{-1}$ in Chloroform) zunächst filtriert und die Lösung im UV/vis-Spektrometer vermessen. Die ursprüngliche Lösung wurde für 5 Stunden über rGO gelagert und anschließend ebenfalls filtriert und vermessen. Im Vergleich der Spektren in Abbildung 3–49 a erkennt man eine niedrigere Intensität der Pyren-Banden nach dem Stehen der Lösung über rGO. Dies lässt vermuten, dass die Pyren-Gruppen zu einem gewissen Grad auf dem rGO adsorbieren. Für eine stabile Dispersion ist die Polymerdichte (auch bei höheren Konzentrationen des Polymers) auf rGO nicht ausreichend.

Den Polymeren mit Pyren-Ankerblock kann nach den vorliegenden Versuchen keine ausreichende Dispergierbarkeit für rGO nachgewiesen werden. Bei der schematischen Darstellung der Funktionalisierung von rGO mit den Pyren-Blöcken der Polymere in Abbildung 3–49 b kann man erkennen, dass die Pyren-Einheiten durch die Wechselwirkung in die Ebene des Graphenmaterials gehen müssen. Trotz der Butyl-Kette zwischen Polymerrückgrat und Pyren dürfte dies zu einer sterisch anspruchsvollen Situation führen, welche die Wechselwirkung behindert. Als Konkurrenz-Prozess zur Wechselwirkung mit dem rGO könnte darüberhinaus auch eine – von der Kristallisation von Pyren oder auch Pyrenderivaten bekannte – interne π - π -Wechselwirkung auftreten (Abbildung 3–49 c).¹⁸⁰ Eine dauerhafte Wechselwirkung zwischen Pyren-Polymer und rGO kann also durch verschiedene Ursachen beeinträchtigt werden. Die größere Anzahl an Pyrenguppen führt demnach nicht zu einer stabilisierten Verankerung auf dem rGO.

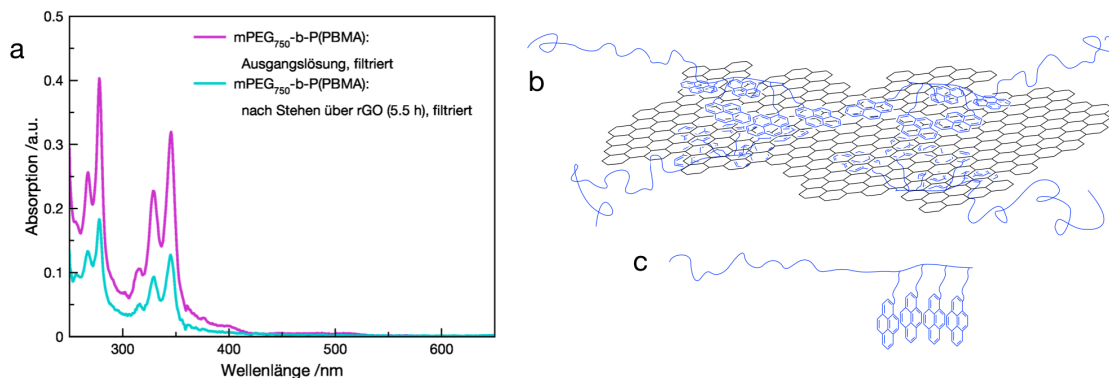


Abbildung 3–49: **a)** UV/vis Spektrum einer Lösung von mPEG₇₅₀-b-P(PBMA) in Chloroform nach Filtrieren (0.2 µm PTFE-Filter) und nach Stehen über rGO mit anschließendem Filtrieren der Dispersion. **b)** Schematische Darstellung des Ankerns von Pyren-Gruppen auf Graphen (die konjugierten Elektronen wurden hier der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet). **c)** Schematische Darstellung des Pyren-Blockes mit internen π-π-Wechselwirkungen.

Die Berichte in der Literatur zu Pyren als Anker-Gruppe am Polymer für reduziertes Graphenoxid beschränken sich auf die Publikationen von Davis et al.^{66,181}. Als Hauptunterschied zu den hier gezeigten Systemen findet sich dort nur ein terminales Pyren-Molekül. Wie bei Kohlenstoffnanoröhren^{62,63} ist dadurch im Prinzip eine vorteilhafte, höhere Belegungsdichte des Polymers auf dem rGO möglich, als dies bei den Pyren-Blöcken der Fall sein sollte. Ergänzend sei erwähnt, dass Davis et al.^{66,181} mit den rGO-Polymer-Kombinationen (P(NIPAM), P(DMAEA)) keine Versuche beschreiben die eine Aufnahme des funktionalisierten Materials in organische Lösungsmittel zeigen.

Die mPEG-Perylenbisimide wurden ebenfalls dahingehend untersucht, ob sie in der Lage sind reduziertes Graphenoxid zu dispergieren. Variiert wurden dabei zum einen die Lösungsmittel: Wasser, Chloroform, THF, 1,2-Dichlorbenzol, Hexanol/Methanol (1/1). Zum anderen wurden auch hier verschieden reduzierte Graphenoxide verwendet und auch in situ reduziert (Hydrazin, Ascorbinsäure, Iodwasserstoffsäure). Allerdings stellte sich auch hier bei keiner der Variationen eine stabile Dispersion ein wie dies beispielhaft für eine wässrige Lösung in Abbildung 3–50 b gezeigt ist.

* P(DMAEA) = Poly(2-*N*-dimethylaminoethyl acrylat)

3. Ergebnisse

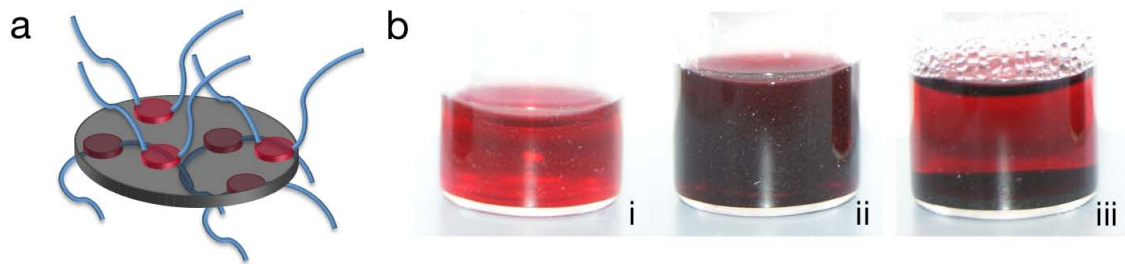


Abbildung 3-50: a) Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkung von rGO mit mPEG-Perylenbisimiden. b) wässrige Lösung von mPEG₇₅₀-Perylenbisimid (0.1 wt%) (i), unmittelbar nach dem Beschallen einer Mischung von rGO und der mPEG-Perylenbisimid-Lösung (ii), gleiche Mischung nach Stehen über Nacht (iii).

Für die Ineffektivität der mPEG-Perylenbisimide können ebenfalls verschiedene Gründe als Erklärung herangezogen werden. Nimmt man beispielsweise die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit α -Pyren-funktionalisierten Polymeren, so ist wie zuvor gesagt, eine hohe Belegungsdichte von Polymer auf den Nanoröhren vorteilhaft.^{63,182} Dieses Konzept der „haarigen Stäbchen“ – bzw. hier „haarigen Scheibchen“ – ist für den vorliegenden Fall mit einer mittigen Ankergruppe nur schwer vorstellbar. Ein angebundenes Polymer deckt durch die in beide Richtungen zeigenden Polymere eine größere Fläche ab und verhindert somit zum einen eine höhere Belegungsdichte (Abbildung 3-50 a). Zum anderen wird die Oberfläche auch für weitere Polymere abgeschirmt. Ein weiterer Grund könnte die gute Abschirmung des Perylen-Kerns durch die mPEG-Seitenketten sein. Diese sind im Vergleich zum Kern groß, sodass dessen Zugänglichkeit zum reduzierten Graphenoxid eingeschränkt sein dürfte. Zur Erklärung könnte dabei das Verhalten von Perylenbisimiden – mit kurzen Oligoethylenglycol- oder Alkylketten funktionalisiert – herangezogen werden: Diese zeigen Flüssigkristallines Verhalten und in den kolumnaren Phasen wird in der Regel einen Perylen-Perylen-Abstand von 3.4-3.5 Å beobachtet.^{167,168} Dabei ist es weitestgehend unerheblich von welcher Art und Länge* die Seitenketten sind.¹⁶⁷ Es kann angenommen werden, dass dieser Abstand auch für eine dauerhafte, effektive Wechselwirkung zwischen den mPEG-Perylenbisimiden und dem reduzierten Graphenoxid nötig wäre.

* In der Publikation von Thelakkat et al¹⁶⁷ werden (un)symmetrisch lineare und „Schwalbenschwanz“ Seitenketten verwendet. Die Länge der Alkylketten: -C₇H₁₅, -C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅. Oligoethylenglycole: Di- und Triethylenglycol methylether.

Fazit zur nicht-kovalenten Funktionalisierung

Abschließen ist festzuhalten, dass bei dem Versuch der nicht-kovalenten Funktionalisierung keine dauerhaft stabilen Dispersionen erhalten werden konnten. Dabei wurden verschiedene Variationen von Lösungsmitteln und Kombinationsvarianten untersucht.

Ruoff et al.⁷² haben dies im Vergleich mit einer kovalenten Funktionalisierung zusammenfassend auf diese Weise formuliert:

„The use of non-covalent, intermolecular interactions, such as hydrogen bonding or electrostatic forces, to adhere molecular systems to extended aromatic surfaces, such as graphene oxide or graphene, is difficult to control and quantify due to the inherent instability of the resulting supramolecular systems.“

Dies sollte im Besonderen gelten, wenn zusätzlich konkurrierende Einflüsse wie interne π - π -Wechselwirkungen auftreten können, oder die Zugänglichkeit der Ankergruppe eingeschränkt ist.

3.4. Orientierung von PS-GO in Filmen und in der Schmelze

In Kapitel 3.1.1 konnte gezeigt werden, dass das Graphenoxid in verschiedenen Dispersionen Flüssigkristalline Phasen bildet. Voraussetzung dafür ist die hohe Form-Anisotropie des Graphenoxids. Diese Anisotropie sollte auch bei den mit Polystyrol kovalent funktionalisierten Graphenoxiden zu finden sein (vgl. Kapitel 3.3.1). Im Folgenden sollte deshalb untersucht werden, ob auch bei diesem Material eine flüssigkristalline Ordnung beobachtet werden kann. Dabei zeigt sich erneut, dass Konzentration und Orientierung der Dispersionen für die Beobachtung von Doppelbrechung eine Herausforderung sind.

Mit beiden Polystyrol-GO Materialien, *PS-GO 1* und *PS-GO 2*, wurden stabile Dispersionen in Dioxan, Anisol, 1,2-Dichlorbenzol, Chloroform, Dioxan und DMF hergestellt. Da *PS-GO 2* wie zuvor beschrieben nach der Aufreinigung und Trocknung nicht mehr so gut dispergierbar ist, wurde auch ein weniger aufgereinigtes *PS-GO 2 (PS-GO 2x)* mit 80 wt% Polystyrol (lt. TGA) verwendet,

3. Ergebnisse

welches sich leichter dispergieren lässt. Für die Dispersionen wurde das PS-GO in Lösungsmittel gerührt und im Ultraschallbad dispergiert. Schlecht dispergierte, größere Partikel wurden anschließend per Zentrifugation abgetrennt. Analog der Untersuchung an wässrigen Dispersionen wurden die überstehenden Lösungen in quadratische Kapillaren gefüllt. In diesem Ausgangszustand zeigte keine der hergestellten Dispersionen eine Doppelbrechung im Polarisationsmikroskop. Da das Lösungsmittel sukzessive aus den Kapillarenden verdunstet, erhöht sich die Konzentration des PS-GO in der Dispersion. In allen Fällen kommt es allerdings vor dem Auftreten einer statischen Doppelbrechung zum Ausfällen des PS-GO. Fließt die Dispersionen hingegen, erkennt man an den Kapillarwänden eine schwache Doppelbrechung, welche unmittelbar nach dem Stillstand der Dispersion verschwindet. Diese können als Vorumwandlungserscheinungen interpretiert werden, also einer durch Scherkräfte erzeugten Orientierung außerhalb des Zustandes stabiler Flüssigkristalliner Phasen. Bei Lösungen mit einem reinen PS findet man diese Beobachtung nicht.

Die Ausbildung einer stabilen Flüssigkristallinen Phase mit PS-GO konnte in Lösungsmitteln nicht beobachtet werden. Zuvor konnte für Graphenoxid in einer Wasser/mPEG-Mischung beschrieben werden, dass unter Scherung eine Orientierung auch bei niedrigen Konzentrationen beobachtet werden kann (vgl. Kapitel 3.1.1). Zorn et al.¹⁸³ konnten andererseits für verschiedene Polymerfunktionalisierte anisotrope, halbleitende Nanopartikel zeigen, dass diese beim Mischen mit niedermolekularem Polystyrol Flüssigkristalline Phasen ausbilden. Die PS-GO-Materialien wurden daraufhin mit verschiedenen Oligostyrolen (360 g mol^{-1} , 630 g mol^{-1}) vermischt. Das direkte Dispergieren des funktionalisierten Graphenoxids war in keinem Fall erfolgreich, weshalb zunächst als Co-solvens Chloroform hinzugegeben wurde. Gemeinsames Lösen/Dispergieren und anschließendes Zentrifugieren führt zu einer klaren bräunlichen Lösung die nach Entfernen des Chloroforms im Vakuumtrockenschrank wieder honigartig zähflüssig ist – entsprechend den eingesetzten Oligostyrolen. Beispielsweise ergibt sich bei einer Mischung von *PS-GO 1* (2.3 mg) und *PS-„630“* (50.2 mg) eine ungefähre Konzentration von 0.8 wt% Graphenoxid. Zuvor konnte für wässrige Dispersionen bei dieser Konzentration gut die Ausbildung von Schlierentexturen beobachtet werden. Allerdings sollte dabei berücksichtigt werden,

3.4. Orientierung von PS-GO in Filmen und in der Schmelze

dass bei sukzessiver Verarbeitung der GO-Materialien immer wieder Ultraschall zum Dispergieren verwendet wird, weshalb die Form-Anisotropie der Materialien schrittweise zurückgeht. Darüberhinaus ist davon auszugehen, dass die elektrostatische Abstoßung verringert ist, also eine höhere Konzentration für eine gleichwertige, gegenseitige Beeinflussung der Partikel nötig wäre.

Untersucht man nun diese Mischung in Oligostyrol, so zeigt sich keine Doppelbrechung. Wird das Material allerdings mit einem Glasstab teilweise aufgestellt, so kann für sehr kurze Momente in diesen Bereichen eine schwache Doppelbrechung beobachtet werden. Die Konzentration und Zähigkeit der Probe sind für eine stabile Orientierung zu gering. Die Untersuchungen mit *PS-GO 2(x)* folgten dieser Beobachtung.

Um die Orientierung des PS-GO zu fixieren, soll deshalb ein Polystyrol mit höherem Molekulargewicht verwendet werden. Darüberhinaus ist bei einer Film-Präparation aber auch die Orientierung des PS-GO zu beeinflussen.

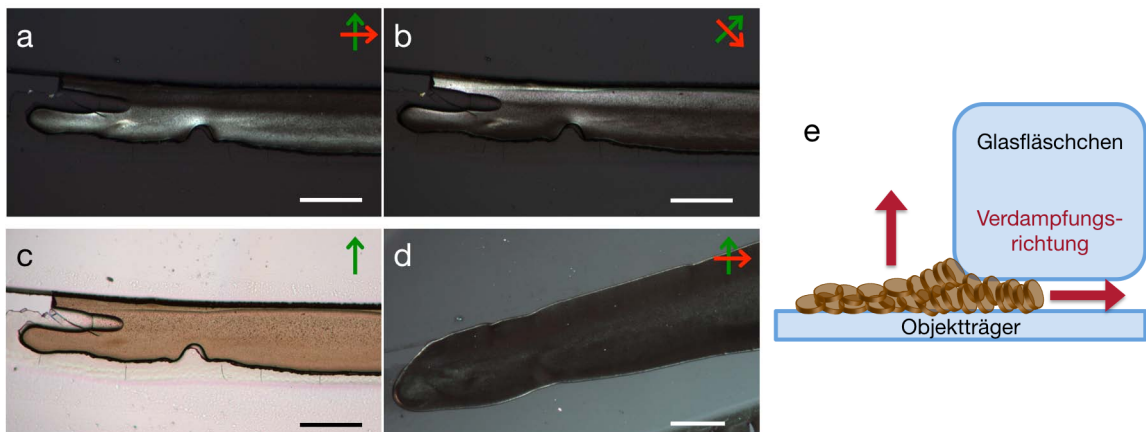


Abbildung 3-51: Aus *PS-GO 1/PS*-Lösung hergestellter Film im Polarisationsmikroskop bei relativer Drehung der gekreuzten Polarisatoren um 0° (a), 45° (b), ohne Analysator (c) und nach Erhitzen auf 135 °C mit schwerem Deckglas (d). e) Schematische Darstellung der Verdampfungsgesteuerten Orientierung von PS-GO, für den Abstand wurde zwischen Glasfläschchen und Objektträger ein Teflon-Streifen gelegt. **INFO:** Maßstab entspricht 200 µm.

Es wurde mit *PS-GO 1* und einem Polystyrol (8.9 kg mol^{-1} , $\bar{M}_n = 1.35$) eine Mischung in Chloroform hergestellt. Einfach auf einem Objektträger aufgetragen und an Luft getrocknet erhält man nur einen bräunlichen Film ohne Doppelbrechung: Das PS-GO orientiert sich homeotrop zum Objektträger (Abbildung 3-51 e links). Für eine Orientierung des Direktors parallel zum Objektträger muss das Material in einem wahrscheinlich metastabilen Zustand fixiert werden, wie es Smalyukh et al.⁸³ für GO-Dispersionen beim Verdampfen von Wasser aus

3. Ergebnisse

rechteckigen Kapillaren zeigen konnten. Dabei ordnet sich das GO senkrecht zur Verdampfungsrichtung an.

Unter Verwendung des in Abbildung 3–51 e skizzierten Aufbaus konnte mit der PS-GO/PS-Lösung diese Orientierung erzwungen werden und der Film zwischen Objektträger und Glasfläschchen zeigt Doppelbrechung. An Abbildung 3–51 a und b erkennt man auch die unterschiedliche Ausrichtung des PS-GO nach Drehen der gekreuzten Polarisatoren.

Erhitzt man die Probe auf 135 °C und übt mit einem schweren Deckglas vertikalen Druck auf den weichwerdenden Film aus, so zerfließt die Orientierung und der Film erscheint für den Betrachter nicht mehr doppelbrechend (Abbildung 3–51 d).

Da mit dem *PS-GO 2x* bereits ein PS-GO in homogener Mischung mit PS-NH₂ vorliegt, liegt es nahe, dieses als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen zu verwenden. Das Rohmaterial wurde für diesen Versuch auf einem Objektträger mit einer Heizplatte bei 165 °C aufgeschmolzen. Ein zweiter Objektträger wurde auf das Material gepresst und in heißem Zustand rasch abgezogen. Dabei stellt sich ein Teil der geschmolzenen Masse auf und kühlt ab. Abbildung 3–52 zeigt, dass sich in den aufgestellten Bereichen im Polarisationsmikroskop Doppelbrechung beobachten lässt. Die Bereiche dazwischen bleiben dunkel, auch wenn man die Polarisatoren um 45° relativ zur Probe dreht. Weiterhin gilt, dass das Graphenoxid nur bei verkipptem Direktor Doppelbrechung zeigt, weshalb in Abbildung 3–52 b nur Bereiche mit horizontaler und vertikaler Ausrichtung hell erscheinen und vorher helle Bereiche mit etwa ±45° Richtung zur Bildkante nun dunkel sind. Schematisch lässt sich die Anordnung des PS-GO im Film mit der Darstellung in Abbildung 3–52 d erklären. Ein Problem bei dieser Vorgehensweise ist allerdings die hohe Konzentration von PS-GO in dem Material, was es weitgehend undurchsichtig macht. Dadurch kann die Doppelbrechung in dickeren Filmbereichen nicht beobachtet werden.

3.4. Orientierung von PS-GO in Filmen und in der Schmelze

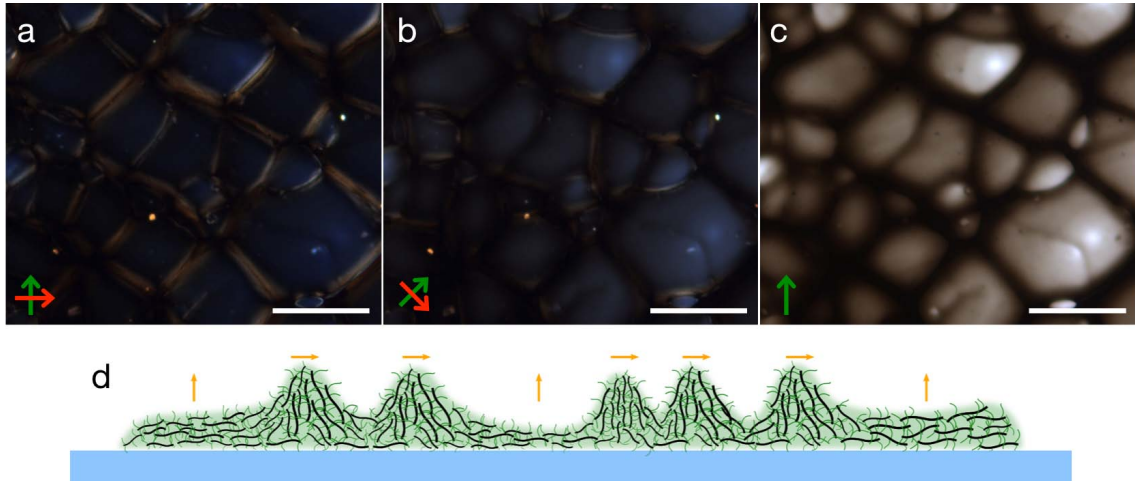


Abbildung 3-52: Aus *PS-GO 2x/PS-NH₂-2*-Schmelze hergestellter Film im Polarisationsmikroskop bei relativer Drehung der gekreuzten Polarisatoren um 0° (a), 45° (b) und ohne Analysator (c). (d) schematische Darstellung für die Orientierung des PS-GO im Film mit Direktor. **INFO:** Maßstab entspricht 100 µm.

Um die hohe Konzentration etwas zu verringern und dabei trotzdem auf den Einsatz von Lösungsmitteln zu verzichten, wurde das *PS-GO 2x* (6.2 mg) mit *PS-NH₂-2* (44.6 mg) vermischt und zusammen bei 160-180 °C im Sandbad manuell homogenisiert. Aus der Schmelze mit 2.4 wt% GO wurden schließlich Fäden gezogen und nach Scheren mit einem Spatel auch größere Stücke gesammelt.

Bei Polystyrol kann unter uniaxialem Stress eine anisotrope Orientierung der Polymersegmente stattfinden¹⁸⁴, was beispielsweise durch eine Doppelbrechung bei extrudierten PS-Verbrauchsartikeln zu sehen ist. Um auszuschließen, dass gegebenenfalls auftretende Doppelbrechung vom Polystyrol kommt, wurde zum Vergleich der gleiche Prozess auch mit reinem *PS-NH₂-2* durchgeführt.

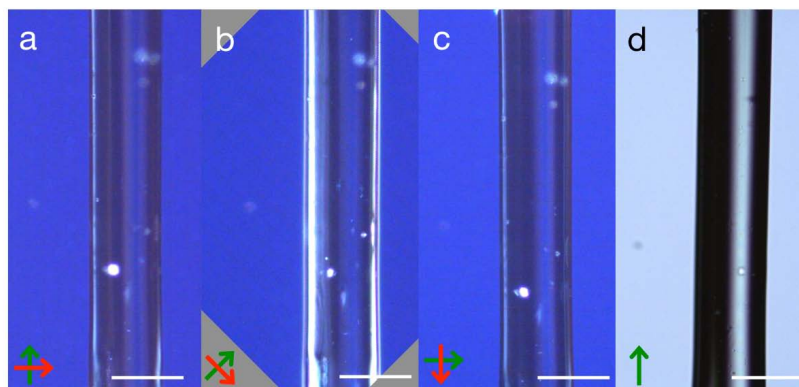


Abbildung 3-53: Aus *PS-NH₂-2*-Schmelze gezogener Fäden im Polarisationsmikroskop bei relativer Drehung der gekreuzten Polarisatoren um 0° (a), 45° (b), 90° (c) und ohne Analysator (d). **INFO:** Maßstab entspricht 100 µm.

3. Ergebnisse

Der aus $PS-NH_2-2$ gezogene Faden ist in Abbildung 3–53 gezeigt und man erkennt, dass keine Doppelbrechung im Faden auftritt. Im Gegensatz dazu erkennt man beim $GO-PS/PS-NH_2$ -Faden in Abbildung 3–54 eine deutliche Doppelbrechung im Fadeninneren. Dabei sieht man auch bei rechtwinklig zum Faden ausgerichteten gekreuzten Polarisatoren im oberen Bereich an einer Fehlstelle, dass der Direktor dort zur Vorzugsrichtung verkippt ist. Als Erklärung für die Anordnung kann die bei Gao et al.^{96,185} vorgeschlagene LC-Anordnung von Graphenoxid beim Spinnen von Fasern aus wässriger Dispersion herangezogen werden. Durch das Ziehen aus der Schmelze tritt eine Fluss-induzierte Ausrichtung der PS-GO-Partikel auf und wie in Abbildung 3–54 e gezeigt ordnet sich das Material längs des Fadens an. Der rechte Bereich des Fadens zeigt keine Doppelbrechung, was nach Betrachtung des Querschnitts durch die unterschiedlich orientierten Bereiche erklärt werden kann.

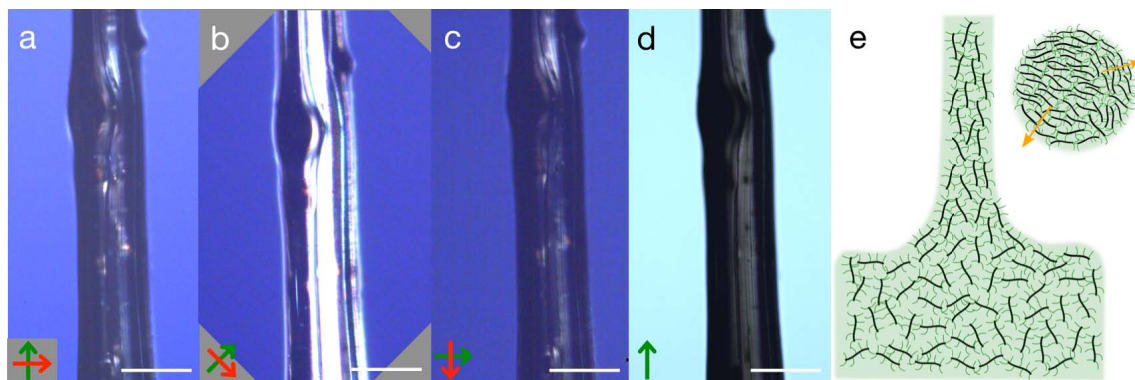


Abbildung 3–54: Aus $PS-GO\ 2x/PS-NH_2-2$ -Schmelze gezogener Faden im Polarisationsmikroskop bei relativer Drehung der gekreuzten Polarisatoren um 0° (a), 45° (b), 90° (c) und ohne Analysator (d). e) schematische Darstellung der Orientierung von PS-GO beim Ziehen des Fadens. **INFO:** Maßstab entspricht $100\ \mu m$.

Die Betrachtung eines größeren Bruchstückes aus der $PS-NH_2$ -Schmelze in Abbildung 3–55 zeigt kleine Einschlüsse von Luftblasen bei einem sonst farblosen, klaren Material. Auch eine Doppelbrechung ist zu erkennen, allerdings nur an den Abbruchkanten und nicht im Material.

3.4. Orientierung von PS-GO in Filmen und in der Schmelze

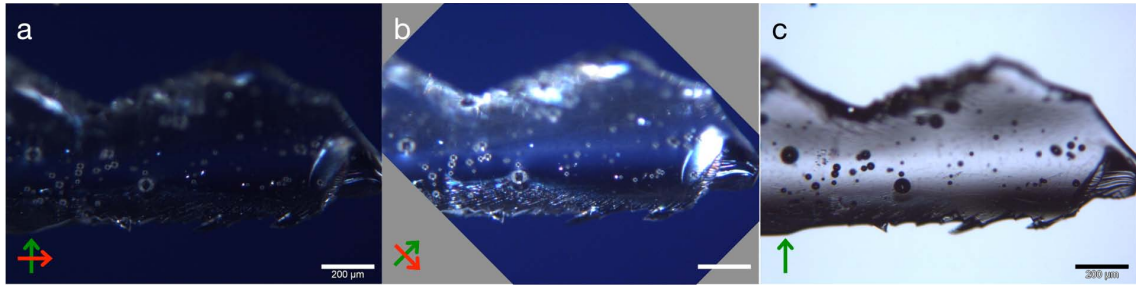


Abbildung 3-55: Aus $PS-NH_2-2$ -Schmelze herausgebrochenes Stück im Polarisationsmikroskop bei relativer Drehung der gekreuzten Polarisatoren um 0° (a), 45° (b) und ohne Analysator (c). **INFO:** Maßstab entspricht $200\ \mu m$.

Einen anderen Eindruck erhält man bei der Betrachtung eines Bruchstücks aus der Schmelze mit $PS-GO/PS-NH_2$, wie es in Abbildung 3-56 mit verschiedenen Drehungen der Polarisatoren gezeigt ist. Das Material zeigt deutliche Doppelbrechung mit Schlierentextur. Am unteren Rand des Materials kann man darüberhinaus eine Fehlstelle erkennen, welche wahrscheinlich auf unvollständig dispergiertes Material zurückzuführen ist. An dieser Stelle orientiert sich das PS-GO in der näheren Umgebung – gut zu erkennen in Abbildung 3-56 d.

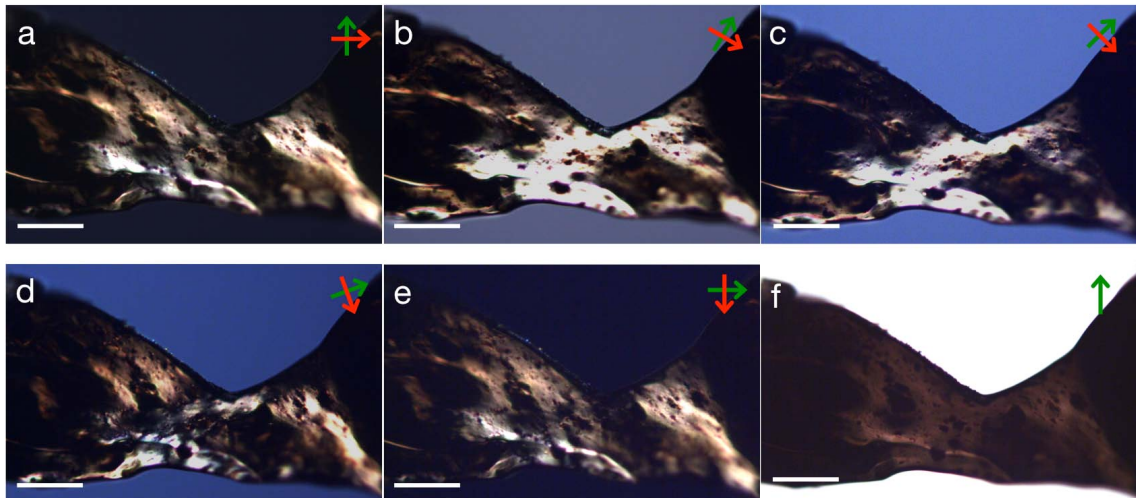


Abbildung 3-56: Aus $PS-GO\ 2/PS-NH_2-2$ -Schmelze herausgebrochenes Stück im Polarisationsmikroskop bei relativer Drehung der gekreuzten Polarisatoren um 0° (a), 30° (b), 45° (c), 70° (d), 90° (e) und ohne Analysator (f). **INFO:** Maßstab entspricht $100\ \mu m$.

Somit konnte gezeigt werden, dass das PS-GO in der Schmelze orientiert werden kann und diese Orientierung über das Erstarren der Polystyrol-Matrix fixiert werden kann. Zuletzt soll untersucht werden, ob sich auch hier eine Relaxation der Orientierung einstellt – die Doppelbrechung durch eine homeotrope Orientierung des PS-GO zum Objektträger verschwindet. Dafür wurde ein flaches Bruchstück zwischen zwei Objektträger gelegt und sukzessive erhitzt. In Abbildung 3-57 erkennt man bei $75\ ^\circ C$ wieder Bereiche mit Schlierentextur.

3. Ergebnisse

Ein Zerfließen des Bruchstückes setzt bei 165 °C langsam ein und das Muster der Doppelbrechung verändert sich. Die Mischung ist ab 180 °C ausreichend flüssig und die Schlierentexturen verschwinden nach wenigen Minuten (Abbildung 3–57 d, e). Nach 8 Minuten (Abbildung 3–57 f) sind die vorher beobachteten Strukturen verschwunden und man erkennt an Störstellen eine vertikale Ausrichtung der vorbeifließenden GO-PS Partikel, ähnlich den Beobachtungen von Hurt et al⁹¹ bei wässrigen GO-Dispersionen und Lufteinschlüssen (vgl. Abbildung 1–13). In den Bereichen ohne Störstellen bleibt die Probe dunkel und es ist eine homeotrope Orientierung zum unteren Objektträger anzunehmen.

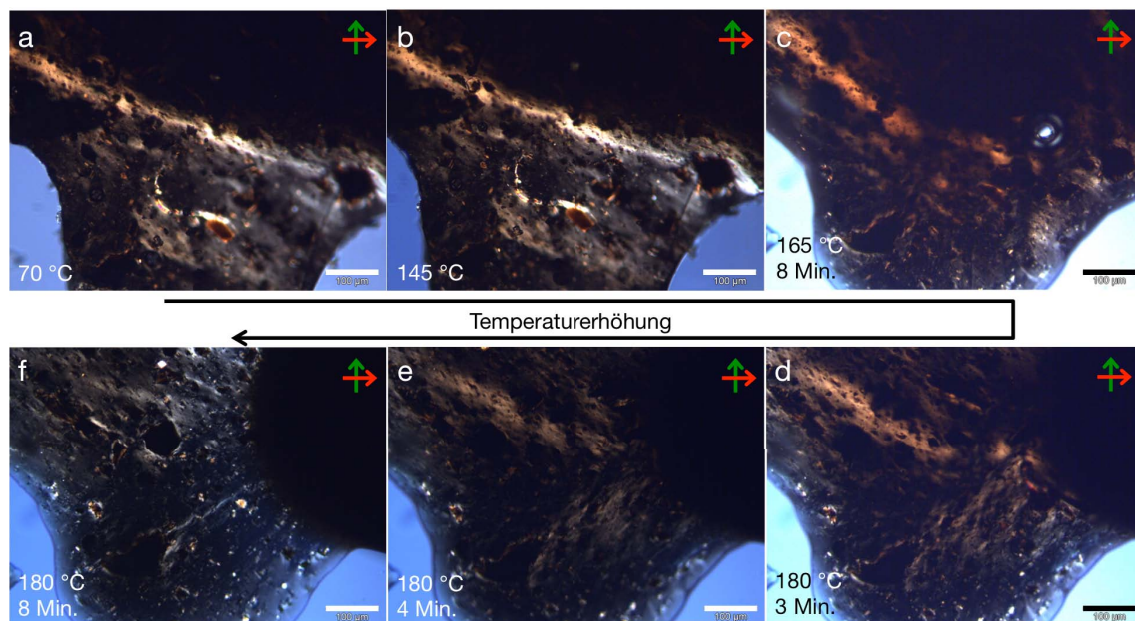


Abbildung 3–57: Aus PS-GO 2/PS-NH₂-2-Schmelze herausgebrochenes Stück zwischen zwei Objektträgern im Polarisationsmikroskop auf einem Heiztisch bei zunehmender Temperatur. **INFO:** Maßstab entspricht 100 µm. Der helle Hintergrund in c/d ist auf längere Belichtungszeiten zurückzuführen – die Position der Polfilter wurde nicht verändert.

Es darf nach den gezeigten Ergebnissen angenommen werden, dass das PS-GO an sich eine flüssigkristalline Ordnung ausbilden kann. In organischen Lösungsmitteln wird mit dem vorliegenden Material allerdings keine Konzentration erreicht, die für LC-Phasen ausreicht. Eine höhere Propf-Dichte von PS auf dem GO wäre für eine höhere Konzentration sicherlich vorteilhaft. Kim et al⁴⁴ beschreiben bei einem PS-GO („grafting from“-Ansatz, PS: 26.4 kg mol⁻¹, 18 wt% GO) eine Konzentration von bis zu 10 mg mL⁻¹ (~1.1 wt%) von PS-GO in Benzol und eine damit verbundene höhere Viskosität. Untersuchungen über eine mögliche Doppelbrechung wurden allerdings nicht beschrieben.

3.5. Filme mit „Atmungsfiguren“

Mit dem Polystyrol-funktionalisierten Graphenoxid konnten neben der flüssig-kristalline Ordnung in Polymerfilmen auch selbstorganisierte mikroporöse Strukturen erhalten werden. Dabei wurde die in Kapitel 1.3 beschriebene Methode der Fixierung von Atmungsfiguren verwendet.

Um eine kontrolliert hohe Luftfeuchtigkeit einstellen zu können, wurde als Klimakammer ein Exsikkator verwendet. Wie in Abbildung 3–58 a gezeigt, wurde durch diesen über ein Glasrohr mit Fritte ein Wasser-gesättigter Stickstoffstrom geleitet. Die Luftfeuchtigkeit wurde dabei kontinuierlich über ein Hygrometer kontrolliert. Für die Filmherstellung wurden gereinigte Silizium-Wafer (10x20 mm) verwendet welche – in der Mitte der Kammer platziert – nach Erreichen der gewünschten Luftfeuchtigkeit mit einer Lösung (um 100 μL) vollständig benetzt wurden. Unmittelbar nach dem Auftragen beginnt das Lösungsmittel (CS_2 oder DCM) zu verdampfen und die Lösung kühlt sich ab (Abbildung 3–58 b). Man erkennt dies am Auftreten weißlicher Schlieren in der Lösung, welche mit zunehmendem Verdampfen deutlicher werden. Schließlich verfestigt sich der Film und man erhält bei erfolgreicher Durchführung und nach vollständigem Trocknen einen mikroporösen Film. Am zuverlässigsten konnten Atmungsfiguren erhalten werden, wenn die relative Luftfeuchtigkeit etwa 80% betrug.

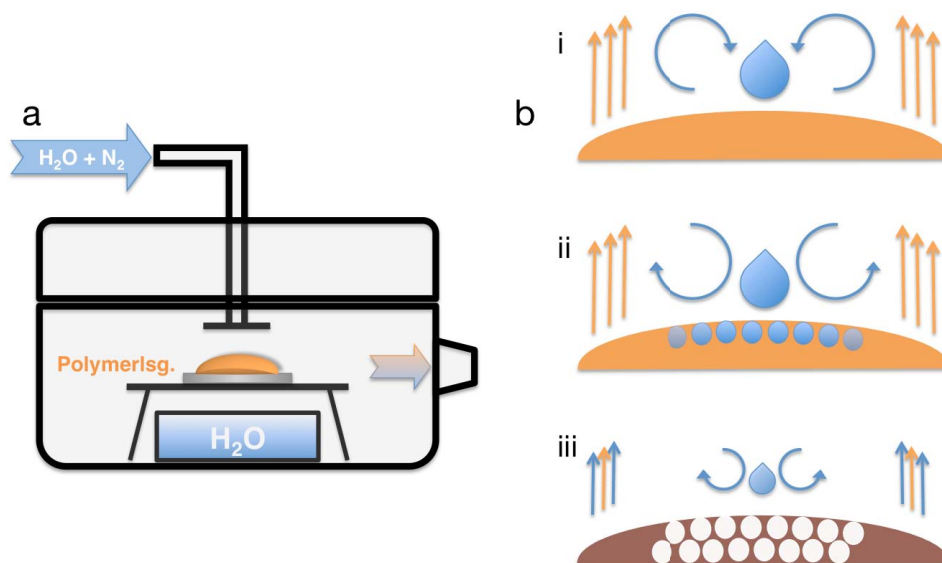


Abbildung 3–58: a) Skizzierung des Aufbaus zur Herstellung der Atmungsfiguren, mit Exsikkator, Gaszuleitungsrohr und Fritte, Si-Wafer als Substrat. Die Probe wurde über die Gasaustrittsöffnung mit einer Spritze aufgetragen. b) Schematische Darstellung der Entstehung von

3. Ergebnisse

Atmungsfiguren: i) Evaporieren des Lösungsmittels mit einhergehender Abkühlung der Lösung. ii) Einkondensieren und Anordnen von Wassertropfen im Film bei fortgesetztem Evaporieren. iii) Trocknen des Films unter Erhalt der mikroporösen Struktur.

Von den hergestellten Atmungsfigur-Filmen wurden fünf verschiedene ausgewählt und eingehender untersucht. Tabelle 3–5 fasst die Parameter der Herstellung zusammen. Dabei wurde sowohl *PS-GO 1*, als auch *PS-GO 2* verwendet. Um die Löslichkeit des *PS-GO 2* zu verbessern wurde dabei immer ein Teil Polystyrol hinzugegeben: Zum einen das zur *PS-GO*-Herstellung verwendete *PS-NH₂-2*, als auch ein Standard-Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 200 kD. Immer wurde dabei zunächst eine Dispersion hergestellt und diese kurz zentrifugiert um nicht dispergiertes Material zu entfernen. Dies bedeutet allerdings auch, dass die Konzentration der verwendeten, bräunlichen Dispersionen nicht bekannt ist. Ohnehin ist durch die Verwendung des leichtflüchtigen Schwefelkohlenstoffes als Lösungsmittel eine exakte und konstante Konzentration bei den verwendeten Präparationsmethoden nur schwer einzuhalten.

Tabelle 3–5: Herstellungsparameter für die gezeigten Filme aus Atmungsfiguren.

<i>Probe</i>	<i>PS-GO #</i>	<i>Polymer-Zugabe</i>	<i>Relative Luftfeuchtigkeit</i>	<i>Lösungsmittel</i>
<i>AF-1</i>	<i>1</i>	-	93%	CS ₂
<i>AF-2</i>	<i>2</i>	<i>PS-NH₂-2</i>	81%	CS ₂
<i>AF-3</i>	<i>2</i>	<i>PS-NH₂-2</i>	79%	CH ₂ Cl ₂
<i>AF-4</i>	<i>2</i>	PS _{Standard} (200kD)	81%	CS ₂
<i>AF-5</i>	-	<i>PS-NH₂-2</i>	79%	CS ₂

Es ist bekannt, dass die Ausbildung von Atmungsfiguren bei der Verwendung von Polystyrol einfacher erfolgt, wenn das Polymer eine polare Gruppe oder einen hydrophilen Block trägt und damit die einkondensierenden Tropfen stabilisiert werden können.¹⁰⁸ Bei Polystyrolen ohne polare Endgruppe zeigten Han et al¹¹³ zudem, dass es mit kürzeren Polymeren (<29 kD) deutlich schwieriger ist homogene Filme zu erhalten. Besitzt das Polystyrol jedoch eine polare Endgruppe wie die von Galeotti et al¹⁸⁶ über eine nitroxid-vermittelte Polymerisation erhaltenen PS-NH₂ (9.38 kD, $\bar{D} = 1.7$), PS-COOH (3.3 kD, $\bar{D} = 1.14$) und PS-OH

(5.15 kD, $\bar{M}_n = 1.2$), so können auch mit kürzeren Polystyrolen hochgeordnete Atmungsfiguren-Filme erhalten werden. Mit dem zuvor hergestellten *PS-NH₂-2* (8.2 kD, $\bar{M}_n = 1.15$) konnte deshalb ebenfalls erfolgreich ein mikroporöser Film hergestellt werden.

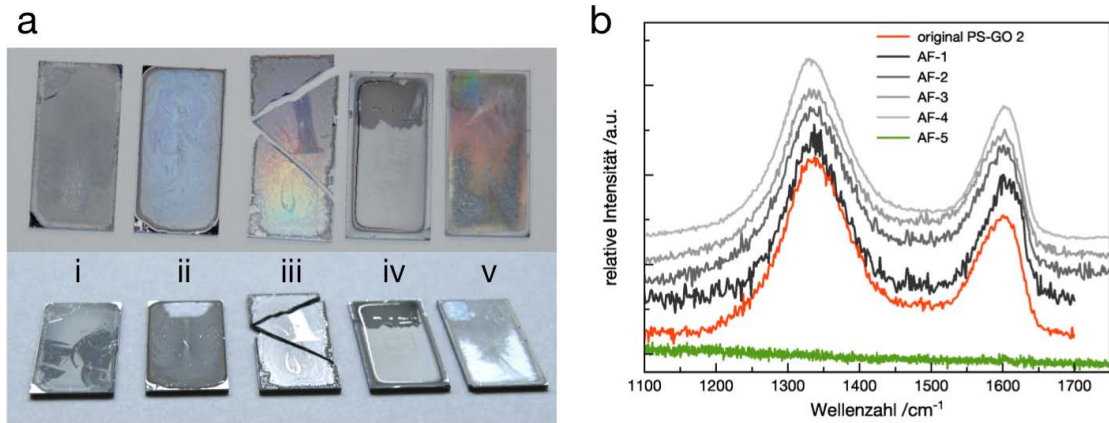


Abbildung 3–59: a) Fotografien der Atmungsfigur-Filme *AF-1* (i), *AF-2* (ii), *AF-3* (iii), *AF-4* (iv) und *AF-5* (v). **b)** Raman-Spektren der Atmungsfiguren-Filme.

Fotografien der in Tabelle 3–5 beschriebenen Filme sind in Abbildung 3–59 a gezeigt. Dabei erkennt man bei den Filmen ein unterschiedlich intensives, farbiges Schillern. Dieses Schillern tritt auch bei der Herstellung auf sobald die einkondensierenden Wassertropfen eine gewisse Ordnung erreicht haben. Eine periodische Veränderung des Brechungsindex kann das regenbogenfarbene Schillern erklären.^{109,115,116,123} Ein ähnliches, jedoch in der Regel durch die größere Ordnung gezielteres Reflektieren zeigen beispielsweise invertierte Opale.¹⁸⁷ In den gezeigten Fotografien wird insbesondere bei den sehr dünnen Filmen (Abbildung 3–59 a: ii, iii, v) der Effekt durch die Reflexion des darunterliegenden Silizium-Wafers verstärkt.

Die Raman-Spektren der Abbildung 3–59 b zeigen die Filme und das *PS-GO 2* im Vergleich. Es wurde immer an einer optisch homogenen Stelle gemessen. Signifikante Veränderungen des Graphenoxids sind der Erwartung entsprechend nicht festzustellen. Es kann allerdings gezeigt werden, dass die Filme, welche Graphenoxid enthalten sollen, auch die entsprechende D- und G-Bande im Raman-Spektrum besitzen. Im Gegensatz dazu erkennt man im Raman-Spektrum des Atmungsfiguren-Films aus *PS-NH₂-2* (*AF-5*) erwartungsgemäß keine Banden von Graphenoxid.

3. Ergebnisse

In den folgenden Abbildungen sind Licht- und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der verschiedenen Filme gezeigt. Die Bilder aus dem Lichtmikroskop geben dabei einen Überblick über die Filme und zeigen deren Homogenität. Die Poren sind in allen Proben gleichmäßig verteilt, haben aber nicht immer über größere Bereiche eine hexagonale Anordnung.

Für diese nicht immer optimale Ordnung lassen sich verschiedene Gründe und beeinflussende Parameter aufführen: Ein Grund ist der zugeführte $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Strom, welcher aufgrund von Druckschwankungen in der Hausleitung nicht immer gleich stark eingestellt werden konnte*. Eine Veränderung des Luftstrom über ein offeneres System (ein Trichter über dem Silizium-Substrat) oder einen tangentialen Fluss zum Lösungsfilm (gebogenes Glasrohr) führte allerdings zu keiner besseren Anordnung der Poren.¹⁰⁷ Als weitere Gründe können unterschiedliche Konzentrationen und verschieden gute Konvektion während der Anordnung von Wassertropfen im Film angeführt werden. Wie in den folgenden Bildern zu erkennen ist, zeigen die dünneren Filme mit höherem Anteil von PS-GO größere Bereiche hexagonaler Anordnung als die Filme mit wenig oder ohne PS-GO.

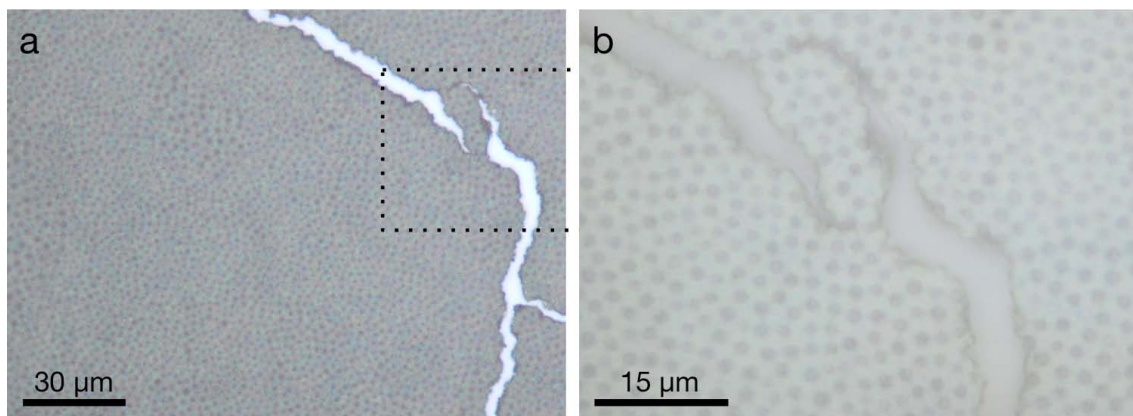


Abbildung 3–60: Lichtmikroskop-Aufnahmen des Atmungsfiguren *AF-1*. Der markierte Bereich in a) entspricht dem Bild b).

Der Film *AF-1* zeigt im Lichtmikroskop über den gesamten Film gleichmäßig verteilte Poren (Abbildung 3–60). Eine größere Detailvielfalt und auch kleinere Poren zeigen sich erst bei der Betrachtung der Probe im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 3–61). Die Halbschalen-förmigen „Hauptporen“ mit einem

* Die vorhandenen Durchflussmesser mit Nadelventil zur Luftmengenregulierung waren für den benötigten Luftmengenbereich (ca. $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$) nicht ausgelegt oder defekt. Es wurde über eine ungefähr gleichstarke Blasenentwicklung im Wasserreservoir eingestellt.

durchschnittlichen Durchmesser von $2.3\ \mu\text{m}$ sind dabei an ihrem hellen Rand und dem dunkleren Inneren zu erkennen. In den Zwischenbereichen und auch zu den tieferen Schichten hin erkennt man kleinere Poren deren Ursprung nicht abschließend geklärt werden konnte. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das mit Polystyrol-funktionalisierte Graphenoxid mit dem einkondensierenden Wasser so wechselwirkt, dass auch kleinste Tropfen stabilisiert werden und die größeren dabei in der hexagonalen Anordnung etwas gestört werden.

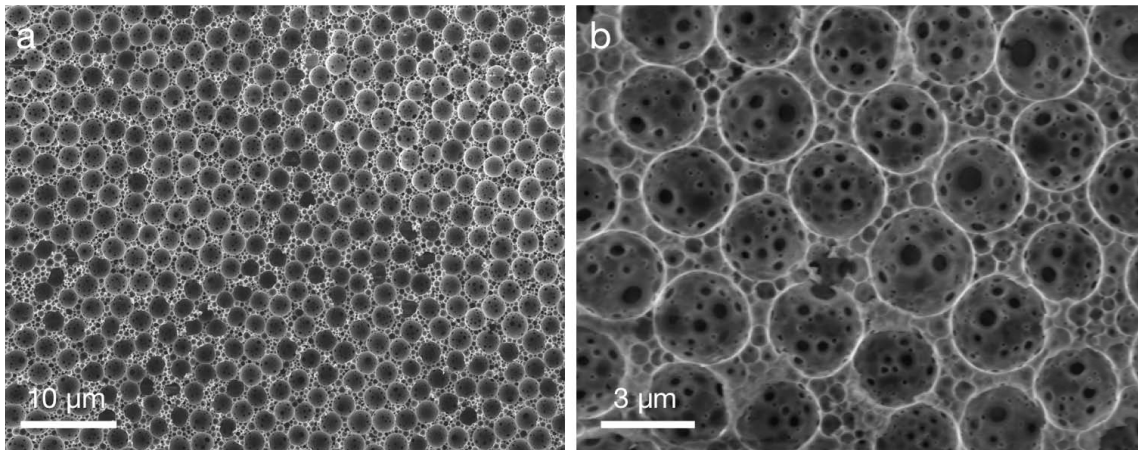


Abbildung 3-61: REM-Bilder der Atmungsfiguren *AF-1*.

Die kleinen Poren von *AF-1* sind im Film *AF-2* nicht zu erkennen. Das REM-Bild in Abbildung 3-62 a zeigt hingegen einen Film mit gleichmäßigen Poren ($\varnothing = 1.6\ \mu\text{m}$) aber auch mit stufigen Versetzungen. Es ist anzunehmen, dass der Film während des Auftrocknens teilweise in sich zusammengefallen ist. Dies könnte auf sehr dünne Zwischenwände hindeuten.

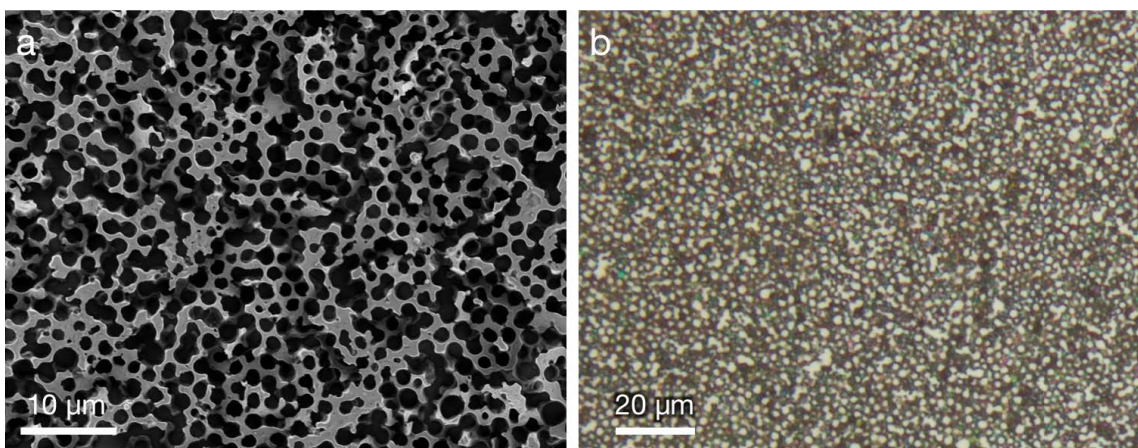


Abbildung 3-62: a) REM-Bild und b) Lichtmikroskopie-Aufnahme der Atmungsfiguren *AF-2*.

Der Unterschied zwischen den Filmen von *AF-2* und *AF-3* ist der Wechsel des Lösungsmittels von Schwefelkohlenstoff zu Dichlormethan. Im Rasterelektro-

3. Ergebnisse

nenmikroskop (Abbildung 3–63) erkennt man eine sehr regelmäßige hexagonale Anordnung der Poren von *AF-3*, welche sich auch im Lichtmikroskop beobachten lässt (Abbildung 3–64 a). Die Poren sind im Mittel $3.8\ \mu\text{m}$ groß, aber aufgrund ihrer Form auch von den anderen Proben verschieden. Es ist auch zu sehen, dass der Film zum einen sehr dünn und zum anderen leicht brüchig ist. Der Eindruck entsteht, dass die Poren hauptsächlich aus PS-GO aufgebaut sind.

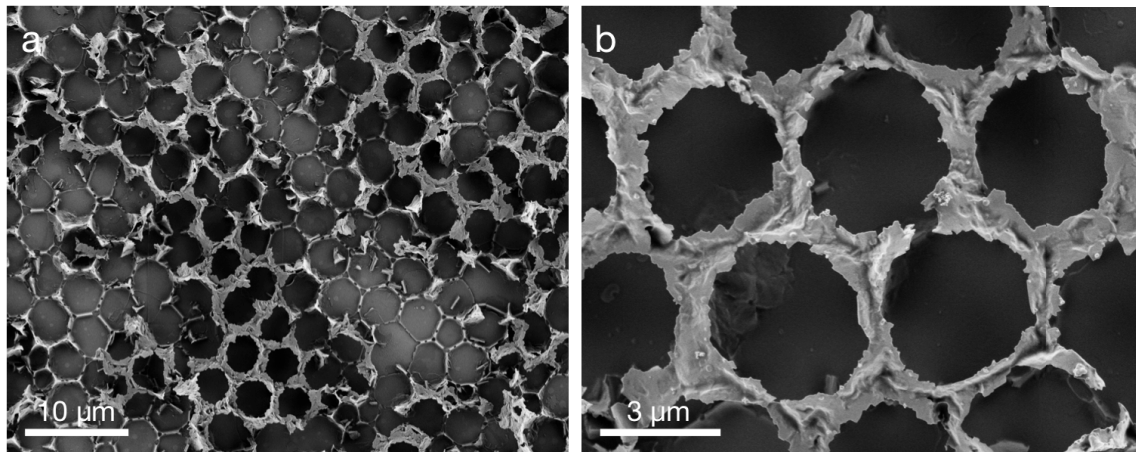


Abbildung 3–63: REM-Bilder der Atmungsfiguren *AF-3*.

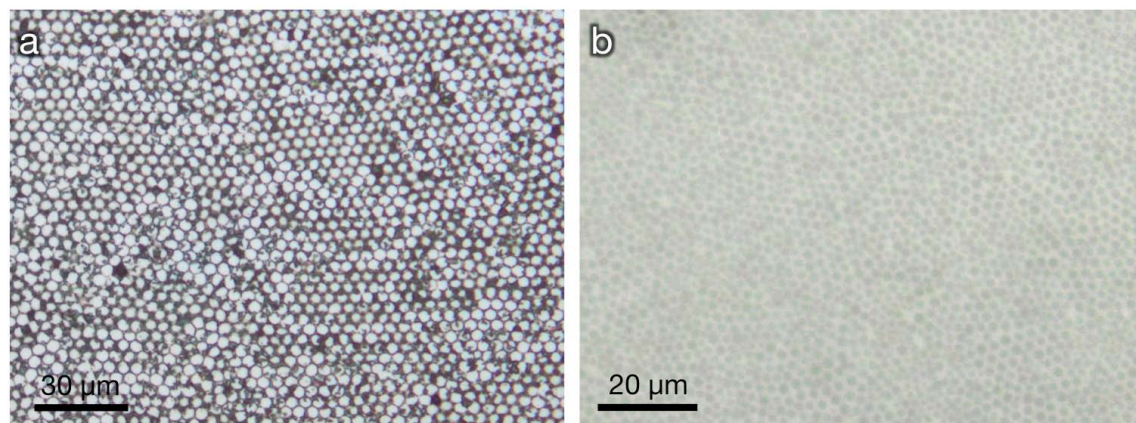


Abbildung 3–64: Lichtmikroskop-Aufnahmen der Atmungsfiguren **a)** *AF-3* und **b)** *AF-4*.

Für den Atmungsfiguren-Film *AF-4* wurde *PS-GO 2* mit einem Standard-Polystyrol (200 kD) gemischt. Die verwendete Lösung hatte eine vergleichsweise helle bräunliche Farbe. Die Konzentration des Graphenoxids sollte folglich niedriger sein als bei den zuvor gezeigten Proben, jedoch lässt es sich trotzdem eindeutig im Raman-Spektrum nachweisen. Der Film *AF-4* zeigt mit einer durchschnittlichen Porengröße von $1.5\ \mu\text{m}$ keine der bei den anderen Filmen mit PS-GO beobachteten Unregelmäßigkeiten in der Porenform oder Poren-

wand. Die über weite Bereiche gleichmäßige hexagonale Anordnung der Poren ist im Lichtmikroskop zu erkennen (Abbildung 3–64 b). In den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops (Abbildung 3–65) lässt sich in den relativ hohen Film hineinblicken und man erkennt ein Poren-Netzwerk unter der Oberfläche. Aufgrund der Dicke und der isolierenden Eigenschaften von Polystyrol neigt dieser Film allerdings stark zur Aufladung im REM was das Untersuchen erschwert.

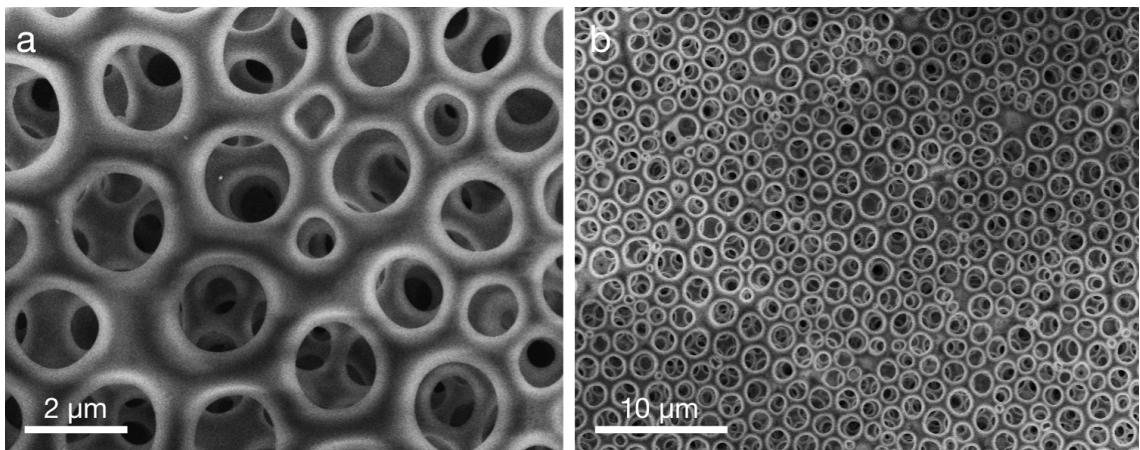


Abbildung 3–65: REM-Bilder der Atmungsfiguren *AF-4*.

Als letzter Film ist in Abbildung 3–66 der aus PS-NH_2 in Schwefelkohlenstoff hergestellte *AF-5* gezeigt. Die Poren sind nach oben hin offen und haben einen durchschnittlichen Durchmesser von $3.3\ \mu\text{m}$. Die Grenzfläche zur Luft ist sehr glatt und gleichmäßig. Allein fallen einige sehr große Poren auf und im Vergleich mit *AF-4* ist der Film dünner und es liegt kein Netzwerk darunter.

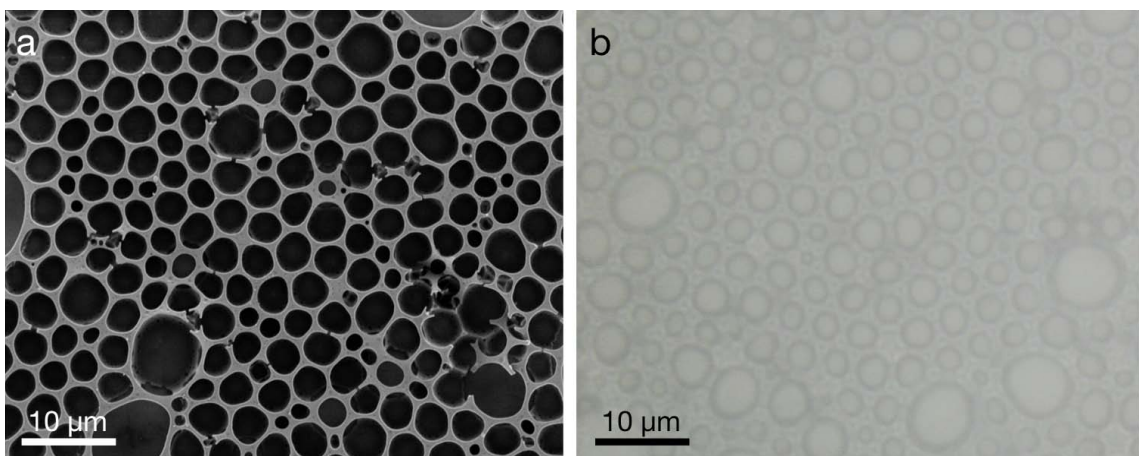


Abbildung 3–66: a) REM-Bild und b) Lichtmikroskop-Aufnahme der Atmungsfiguren *AF-5*.

3. Ergebnisse

Einen Eindruck über den Zustand der Filme unterhalb der obersten Schicht können die REM-Aufnahmen aus der Abbildung 3–67 a und b geben. Dabei konnte beim Film *AF-1* mit einem Klebestreifen ein Teil der obersten Schicht entfernt werden. Man erhält eine im Vergleich zu Filmoberseite kleinere Porenstruktur. Neben ungefähr hexagonal angeordneten größeren Poren – für die angenommen werden darf, dass sie in der nächsten Ebene die Porenstruktur der oberen Schicht widerspiegeln – befinden sich dazwischen viele kleine Poren, ähnlich der Filmoberseite und den dort beschriebenen kleinen Poren (Abbildung 3–61).

Im Film *AF-4* konnte eine Stelle mit beschädigter Oberfläche untersucht werden: Das REM-Bild in Abbildung 3–67 b zeigt verbundene Poren mit dünnen Wänden. Darüberhinaus erkennt man auch viele Bruchstücke des Films.

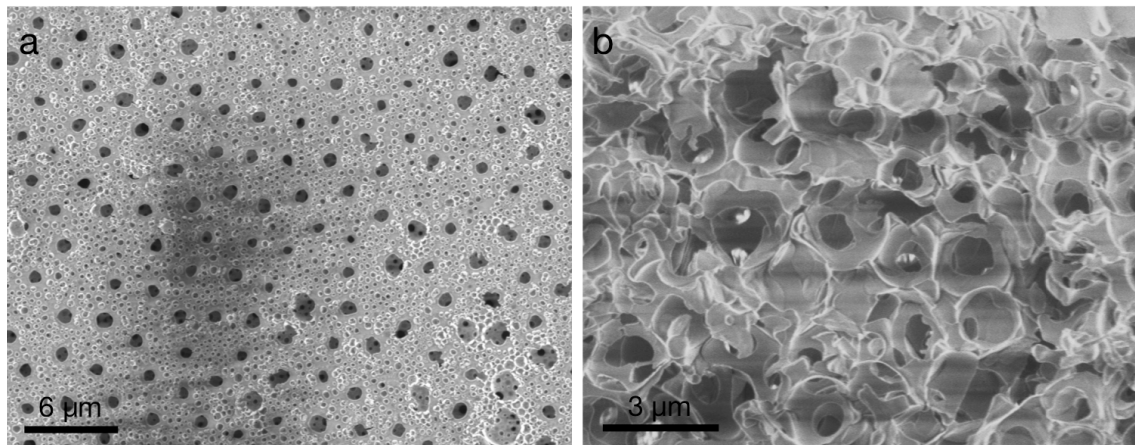


Abbildung 3–67: a) Atmungsfigur *AF-1* nach Entfernen der obersten Schicht. b) Atmungsfigur *AF-4* an einer Stelle mit beschädigter Oberfläche. **INFO:** Die starken Schattierungen und Streifen resultieren aus der statischen Aufladung des Films bei der Untersuchung im REM.

Die mikroporöse Struktur sollte durch Kontaktwinkelmessungen mit Wasser näher untersucht werden. Um einen Vergleich für die Kontaktwinkel der mikroporösen Filme zu haben, wurden aus den verwendeten Lösungen auch Filme in trockener Atmosphäre (9.8% rel. Luftfeuchtigkeit) und Stickstoffstrom hergestellt. Abbildung 3–68 zeigt diese Filme aus den Dispersionen von *AF-2* (b) und *AF-5* (d) mit den dazugehörigen Kontaktwinkeln. Eindeutig erkennt man, dass die Filme keine mikroporöse Struktur besitzen, aber auch nicht absolut glatt sind. Der Film aus PS-NH_2 zeigt zudem Risse, welche durch Spannungen im getrockneten Film entstehen. Beim Auftrocknen ist der Polystyrol-Teil zur Luft ausgerichtet, wobei dessen hydrophober Charakter die Kontaktwinkel der Fil-

me bestimmt. Die Filme zeigen dementsprechend mit einem Kontaktwinkel $>90^\circ$ einen hydrophoben Charakter. Der literaturbekannte^{188,189} Kontaktwinkel zwischen Polystyrol-Film (glatt), Wasser und Luft von $86-88^\circ$ passt gut mit diesen Ergebnissen überein, wobei durch die im REM-Bild sichtbare Rauigkeit der Filme bereits aufgrund von Lufteinschlüssen ein apparenter Kontaktwinkel vorliegt (vgl. Kapitel 1.3). Anhand der Rauigkeit lässt sich auch der Unterschied zwischen den Kontaktwinkeln der beiden Filme erklären.

Bei Polymeren mit polarer Endgruppe oder polarem Block ist es bekannt, dass sich in organischen Lösungsmitteln inverse Mizellen ausbilden.¹⁰⁷ Daher ist anzunehmen, dass die Amino-Gruppen des Polystyrols bei der Filmbildung aus Schwefelkohlenstoff keinen signifikanten Einfluss auf die Oberfläche haben.

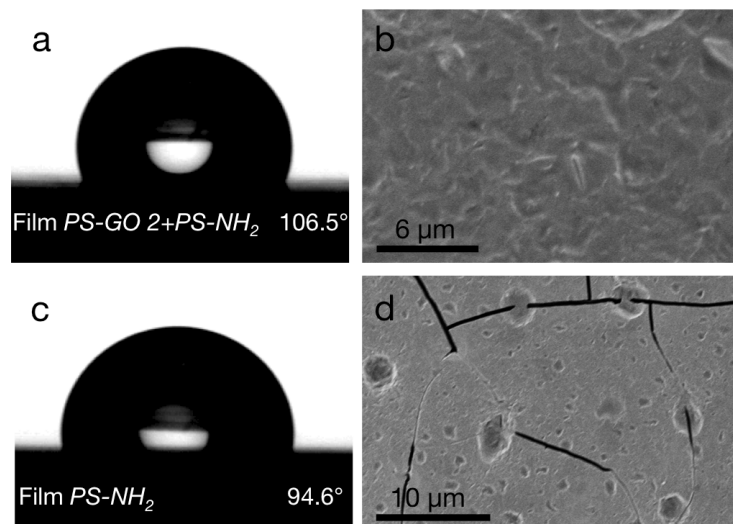


Abbildung 3–68: a/b) Kontaktwinkelmessung an Film (b), der aus gleicher Dispersion wie AF-2, aber bei 9.8% relativer Luftfeuchtigkeit hergestellt ist. **c/d)** KW-Messung an Film (d), der aus gleicher Dispersion wie AF-5, aber bei 9.8% relativer Luftfeuchtigkeit hergestellt ist.

Die Atmungsfiguren-Filme wurden ebenfalls mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht. Wie in Abbildung 3–69 zu sehen ist, erhöht sich bei den mikroporösen Filmen der Kontaktwinkel gegenüber den nicht-porösen Filmen deutlich. Anhand der schematischen Darstellung in dieser Abbildung wird veranschaulicht, dass der Anteil von Luft an der Grenzfläche zum Film durch die Poren deutlich zunimmt. Entsprechend nimmt auch der apparente Kontaktwinkel zu. Eine Erklärung für die durchaus unterschiedlich hohen Kontaktwinkel ist im Besonderen auf die unterschiedliche Struktur, Homogenität und Porengröße der Filme zurückzuführen.

3. Ergebnisse

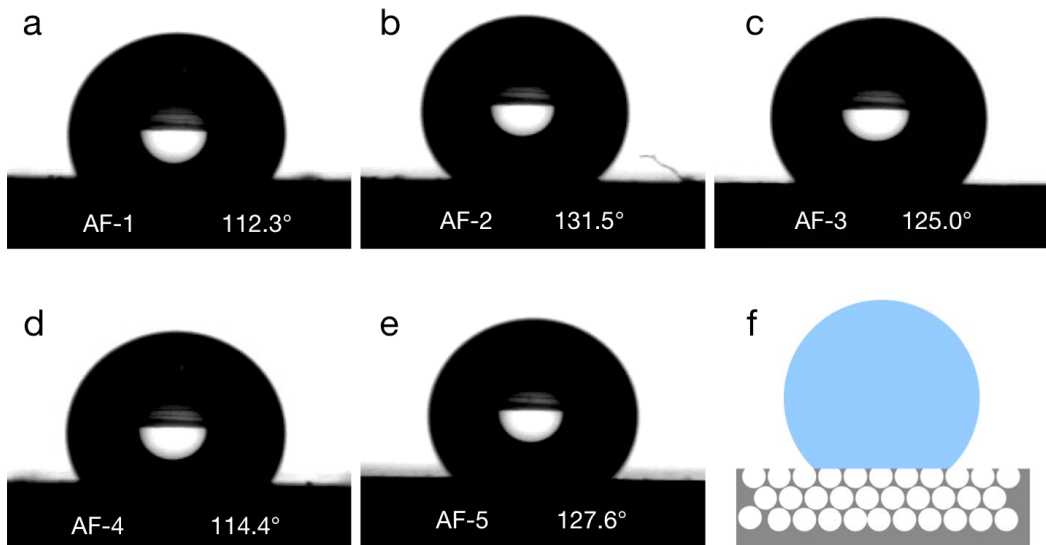


Abbildung 3-69: a-f) Kontaktwinkelmessung an Atmungsfigurenfilmen AF-1 (a), AF-2 (b), AF-3 (c), AF-4 (d) und AF-5 (e). f) Schematische Darstellung der Benetzung von Atmungsfiguren (Cassie-Baxter-Zustand).

3.6. Sulfatiertes Graphenoxid

Über die Verwendung von Graphenoxid und reduziertem Graphenoxid in Lithium Ionen Batterien gibt es – wie in der Einführung unter Kapitel 1.4 bereits beschrieben – verschiedene Ansätze. Bei der Verwendung mit Metallsalz-Nanostrukturen gibt es dabei unterschiedliche Techniken zur Reduktion des GO. Wird dieses vor der Umsetzung mit den Metallsalzen reduziert, so sinkt gegebenenfalls die Dispergierbarkeit und damit die Wechselwirkung mit den Partikeln. Eine Reduktion nach der Umsetzung kann problematisch sein bezüglich der thermischen und chemischen Stabilität der Metallsalz-Partikel.

Um diese Probleme zu umgehen wurde eine Umsetzung von Graphen gesucht, welche zum einen das Material in Teilen reduziert zum anderen aber weiterhin eine gewisse Dispergierbarkeit ermöglicht und bestenfalls auch aktive koordinierende Spezies auf der GO-Oberfläche einbringt.

Durch die Publikation von Alivisatos et al.¹⁹⁰ bezüglich der Koordination von Sulfonsäuren beim kontrollierten Wachstum von kubischen Pyrit-Kristallen kam die Idee auf, eine Schwefeloxid-Funktion im Graphenoxid einzubauen. Diese sollte aktiv mit den Kationen der Metallsalzpartikel wechselwirken.

Samulski et al.¹⁵⁴ konnten beispielsweise durch Umsetzung von GO mit dem Diazoniumsalz der Sulfanilsäure eine Sulfonsäuregruppe einführen. Allerdings sind dafür mehrere Reduktionsschritte mit Natriumborhydrid und Hydrazin notwendig und die Sulfonsäuregruppe sind nur in niedriger Dichte vorhanden.

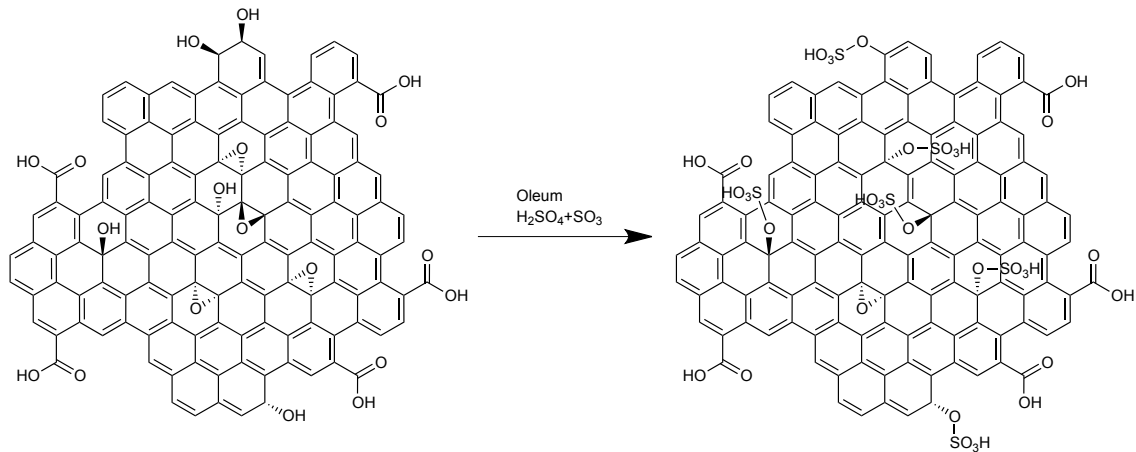


Abbildung 3–70: Reaktionsschema zur Umsetzung von Graphenoxid mit Oleum. Adaptiert nach Dai et al.⁷⁷

Ein Weg zum Einführen von Sulfatgruppen beschreiben Dai et al.⁷⁷. Diese geben getrocknetes Graphenoxid in rauchende Schwefelsäure und Rühren die Suspension für mehrere Tage. Dabei werden – wie im Schema der Abbildung 3–70 gezeigt – die Epoxy- und Hydroxygruppen auf der GO-Ebene entfernt oder in Sulfatgruppen transformiert. Dies ist aufgrund der stark dehydrierenden Eigenschaften der Schwefelsäure zu erwarten, wobei auch für andere starke Säuren wie Jodwasserstoffsäure⁴⁰ das Entfernen von Epoxid- und Hydroxygruppen des Graphenoxids beschrieben wurde. Mit dem Einführen der Sulfatgruppen findet eine teilweise Reduktion des Materials statt. Der Versuch eines mechanistischen Vorschlags für die Einfuhr der Sulfatgruppe und die Reduktion ist in Abbildung 3–71 schematisch gezeigt. Dabei soll zum einen die Eigenschaft von Schwefeltrioxid als starke Lewis-Base, als auch mögliche hygroskopische Einflüsse der Schwefelsäure Berücksichtigung finden. Nukleophile Angriffe durch Alkohole an Schwefeltrioxid sind beispielsweise bekannt bei der Sulfatierung von Tyrosin mit konzentrierter Schwefelsäure.¹⁹¹ Ein anderes Beispiel ist die Verwendung von Schwefeltrioxid/Pyridin-Komplexen bei der Sulfatierung von Zucker-Alkoholen.¹⁹² Aus der Literatur sind jedoch keine Berichte bekannt, die den ebenfalls gezeigten nukleophilen Angriff des Epoxids am Schwefeltrioxid

3. Ergebnisse

belegen. Ebenso kritisch zu sehen ist der – höchstens durch den Verlust der Epoxid-Ringspannung zu erklärende – nukleophile Angriff von Schwefelsäure.

Wie bei den anderen Reduktionen²⁶ von GO, bleibt auch hier die Regeneration der konjugierten sp^2 -C-Atome mechanistisch in der Schwebe.

Die Wiederherstellung der konjugierten Bereiche und eine einhergehende höhere Leitfähigkeit sollten für den Einsatz in LIBs vorteilhaft sein, weshalb dieses Material ausgewählt wurde.

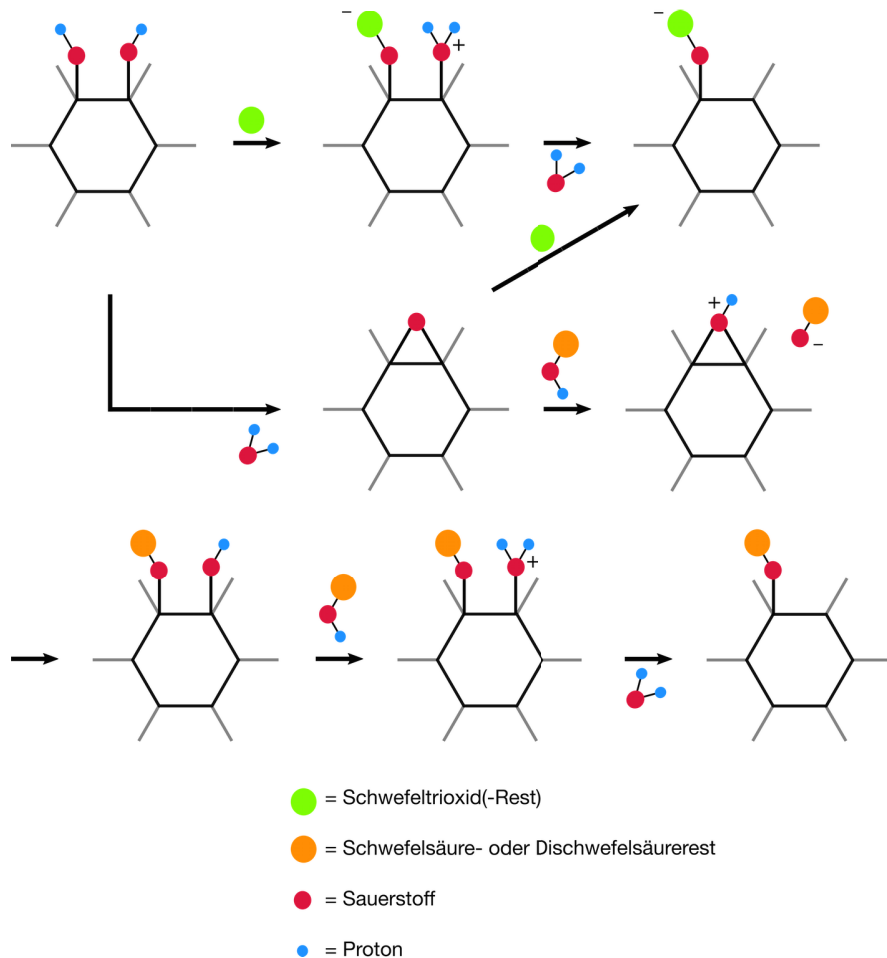


Abbildung 3–71: Schematisch-mechanistische Erklärungsversuche für die Sulfatierung und Reduktion des Graphenoxids. Das Honigwabengrundgerüst von Graphenoxid ist durch das schwarze Hexagon mit Andeutung des Netzwerkes in grau dargestellt.

Wie bereits erwähnt, wird die Synthese des sulfatierten Graphenoxides durch Dispergieren von Graphenoxid in Oleum erreicht. Im Gegensatz zur Vorschrift von Dai et al⁷⁷, wurden statt der 10 mg GO zwischen 60 und 340 mg Graphenoxid eingesetzt. Das Verhältnis zur Schwefelsäure wurde auf etwa 2 mg GO pro 1 mL Oleum verringert um ein leichteres Dispergieren zu ermöglichen. Das eingesetzte Graphenoxid wurde wie zuvor beschrieben gefriergetrocknet und dispergierte unter Rühren und etwas Ultraschallbehandlung sehr zügig. Bei der

Zugabe der rauchenden Schwefelsäure zum Graphenoxid wird dieses sofort schwarz – ein Indiz für die rasche Dehydrierung des Materials. Die Aufreinigung des sulfatierten Graphenoxides (sGO) wurde auf zwei Weisen durchgeführt. Zum einen analog zur Literaturvorschrift, bei der die Dispersion in kleinen Portionen in eisgekühlten Diethylether getropft wird. Dabei agglomeriert das Produkt leicht und wird anschließend wiederholt in Diethylether redispergiert und zentrifugiert, bis das Lösungsmittel auf feuchtem pH-Papier einen pH um 5^{*} anzeigt. Nach Entfernen des organischen Lösungsmittels erhält man schwarzes, feinkörniges Material (vgl. Abbildung 3–72 a rechts).

Da bei diesem Weg der Aufarbeitung große Mengen Diethylether verbraucht werden, wurde aufgrund der vergrößerten Ansätze nach einem alternativen Weg zur Aufreinigung gesucht. Es zeigte sich, dass das Eintropfen in Eis-Kochsalz gekühltes Wasser rascher durchgeführt werden kann als die etherische Variante. Darüberhinaus agglomeriert das Produkt nicht so stark und das Neutral-Waschen mit Wasser kann ab einem pH von etwa 3 beendet werden. An diesem pH geht zum einen das Produkt wieder von alleine in Dispersion – liegt also nicht mehr protoniert vor – und ein Sedimentieren wird schwieriger. Zum anderen kann bei diesem pH die Dispersion in einen Dialysierschlauch aus regenerierter Cellulose gefüllt werden[†]. Die weitere Neutralisierung findet also über Dialyse gegen entionisiertes Wasser statt. Anschließend wird die wässrige Dispersion gefriergetrocknet und man erhält ein anthrazitfarbenes, luftiges Material.

Es konnte festgestellt werden, dass das getrocknete Material am besten in einem Gemisch aus DMF und Triethylamin dispergierbar ist (Abbildung 3–72 b). Auch Wasser mit etwas Triethylamin eignet sich gut, Wasser alleine bildet nur bedingt stabile Dispersionen. Für die Funktionalisierung von Metallnanopartikeln ist die Dispergierbarkeit in DMF von großem Vorteil, da bei diesen vor dem Umsetzen mit sGO die lösemittelstabilisierenden Liganden entfernt werden und sie gegenüber Wasser empfindlich sein könnten.

^{*} Dieser pH Wert entspricht dem des entionisierten Wassers.

[†] Die Dialysierschläuche zersetzen sich bei pH Werten unterhalb von 3.

3. Ergebnisse

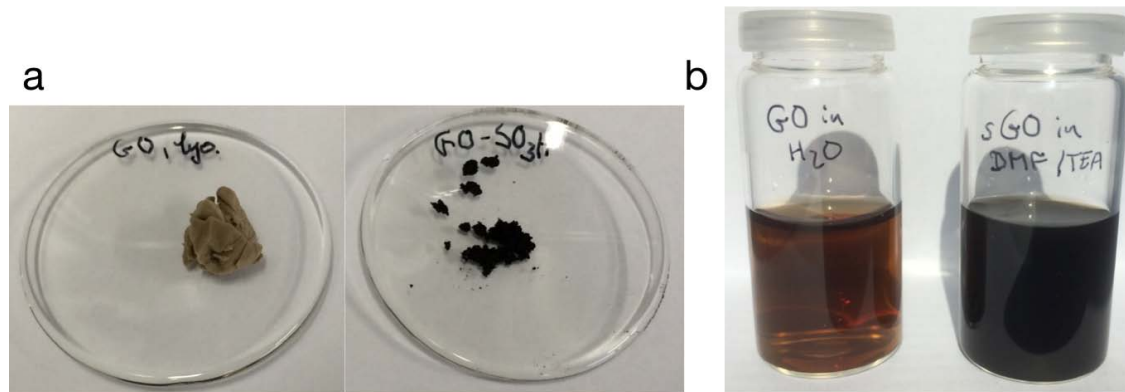


Abbildung 3-72: a) Gefriergetrocknetes Graphenoxid vor der Umsetzung in Oleum (links) und nach der Umsetzung und Aufarbeitung in Diethylether (rechts). b) Graphenoxid in wässriger Dispersion (links) und sulfatiertes Graphenoxid in DMF/TEA-Dispersion (rechts).

Verschiedene spektroskopische Untersuchungen sprechen dafür, dass mit Umsetzung von GO in Oleum auch eine Reduktion des Graphenoxids einhergeht. Betrachtet man zunächst das Infrarot-Spektrum von sGO in Abbildung 3-73 im Vergleich mit Graphenoxid und Graphit, finden sich Übereinstimmungen mit beiden Vergleichsspektren.

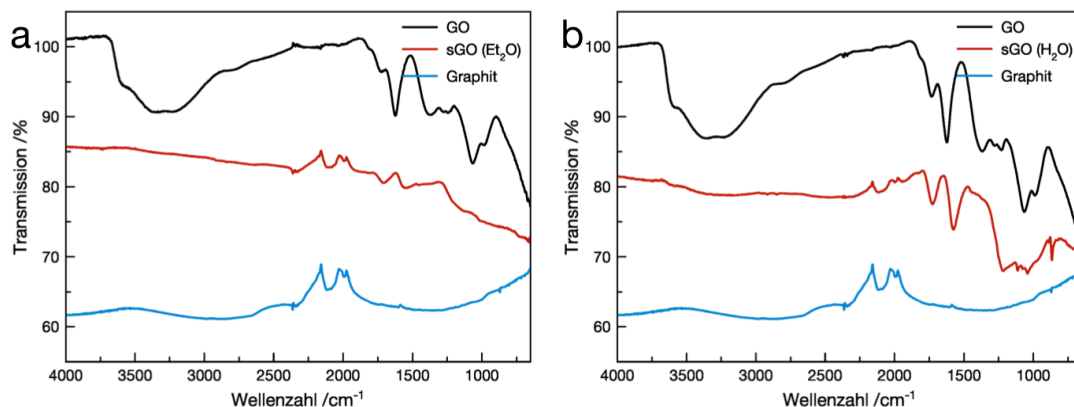


Abbildung 3-73: FT-IR-Spektren von Graphenoxid (gefriergetrocknet), Graphit und sulfatiertem Graphenoxid mit Aufarbeitung in Diethylether (a) und Wasser (b). **INFO:** Die Transmission wurde bei sGO und Graphit für eine bessere Ansicht nach oben verschoben.

Wie erwartet wird das Graphenoxid beim Umsetzen mit Oleum dehydriert: Im Vergleich mit dem Spektrum von Graphenoxid ist die Bande für Valenzschwingungen der Hydroxy-Gruppen um 3500 cm⁻¹ quasi nicht mehr vorhanden. Bei der Aufarbeitung mit Wasser (Abbildung 3-73 b) kann man diese Bande noch etwas erkennen, was für adsorbiertes Restwasser nach dem Gefriertrocknen spricht.

Die Verschiebung der Carbonylbande zu kleineren Energien könnte darauf hindeuten, dass die benachbarten aromatischen Bereiche größer oder elektronen-

reicher sind. Für größere aromatische Bereiche spricht auch die Rot-Verschiebung der Bande bei $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, welche die Ringschwingung aromatischer Bereiche widerspiegeln.

Augenfällig ist auch die Veränderung der vorher den Epoxid-Gruppen zugeordneten Banden um 1200 cm^{-1} . Die veränderten beziehungsweise neuen Banden können durch S=O- und SO₂-Valenzschwingungen erklärt werden. Bei dem Vergleich von Wasser- und Ether-aufgearbeitetem sGO fällt auf, dass hier – aber auch bei den anderen Banden – die Bandenintensität sehr unterschiedlich ist. Bei der wässrigen Aufarbeitung ist die Absorption im Vergleich zum Untergrund stärker ausgeprägt. Eine Erklärung dafür ist die verwendete ATR-Einheit am IR-Spektrometer: Dabei wird die Probe auf einen Kristall aufgedrückt und sie wechselwirkt mit der bei der Totalreflektion auftretenden evaneszenten Welle. Diese Wechselwirkung findet allerdings nur auf wenigen 10 nm der Probe, also mit ihrer Oberfläche statt. Wie bereits beschrieben, führt die wässrige Aufarbeitung zu einem sehr feinen Material und keiner schnellen Agglomeration wie bei der etherischen Aufarbeitung. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Oberfläche des getrockneten „wässrigen“ sGOs etwas besser auf dem Kristall der ATR-Einheit aufliegt. Auch dass die polaren Teile der Partikel durch das Agglomerieren in Ether nach Innen gerichtet sein dürften, könnte zu den unterschiedlichen Bandenintensitäten beitragen.

Die größte Ähnlichkeit zum Graphit-Spektrum fällt bei einer Bande um 2150 cm^{-1} auf. Die Diskussion in der Literatur vermutet bei dieser eine Kombination der Bande um 1330 cm^{-1} – welche einen ähnlichen Ursprung wie die D-Bande des Raman-Spektrums hat – mit einer Bande um 870 cm^{-1} (A_{2u}-Mode des Graphit).¹⁹³⁻¹⁹⁵ Die E_{1u}-Mode des Graphit bei etwa 1580 cm^{-1} sowie die Ober- und Kombinationsschwingungen bei höheren Wellenzahlen sind im IR-Spektrum des sGO dagegen nicht zu erkennen.^{195,196}

Die Annäherung zum Graphit-Spektrum deutet auch darauf in, dass sich in den vorliegenden Materialien wieder dreidimensionale Strukturen gebildet haben müssen. In Graphen sind aufgrund der theoretischen Einheitszelle aus zwei Atomen diese beiden gleich und es kommt nicht zu einer Änderung des elektrischen Dipols. Die auftretenden Schwingungen sind bei Graphen deshalb nur Raman-aktiv. In der Einheitszelle des Graphit finden sich dagegen vier Atome,

3. Ergebnisse

welche durch Schwingungen auch eine Änderungen des elektrischen Dipols erzeugen können und somit Infrarot-aktiv sind.^{193,197}

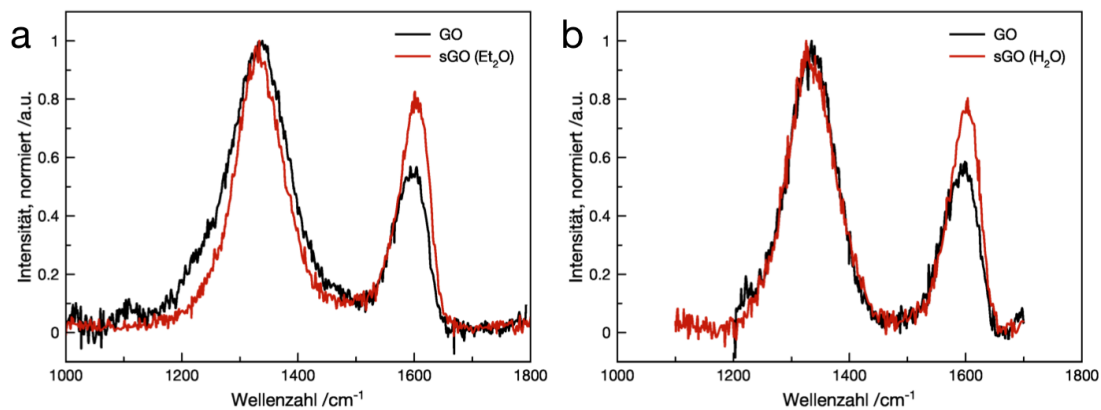


Abbildung 3-74: Raman-Spektren des als Ausgangsmaterial verwendeten Graphenoxids (gefriergetrocknet) und dem erhaltenen sulfatierten Graphenoxid mit Aufarbeitung in Diethylether (a) und Wasser (b).

Abbildung 3-74 zeigt die Raman-Spektren von sGO, wieder mit beiden Aufreinigungswegen und jeweils im Vergleich mit dem Ausgangs-Graphenoxid. In beiden Fällen wird deutlich, dass das Verhältnis von D- zu G-Bande sinkt. Bei der mit Diethylether aufgereinigten Probe nimmt das Verhältnis I_D/I_G von 1.80 auf 1.21 ab. Bei der wässrigen Aufarbeitung findet man vorher ein I_D/I_G -Verhältnis von 1.69 und nach der Umsetzung einen Wert von $I_D/I_G = 1.25$. Dieser Befund deutet darauf hin, dass der mit dem Sulfatieren einhergehende Reduktionsvorgang nicht nur aromatische Bereiche erzeugt, sondern im Vergleich mit dem Ausgangs-Graphenoxid auch größere zusammenhängende Bereiche konjugierter sp^2 -C-Atome erhalten werden.^{42,45,52} Im Zusammenhang mit den zuvor erhaltenen Informationen aus der IR-Spektroskopie finden sich also Übereinstimmungen und auch für die Anwendung als Ummantelungs-Material in LIBs ist die Wiederherstellung konjugierter Bereiche erfreulich.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass – in dieser Arbeit – von einem stärker oxidierten Graphenoxid ausgegangen wird als bei der ursprünglichen Literatur. So finden Dai et al⁷⁷ bei ihren Proben eine leichte Zunahme des I_D/I_G -Verhältnisses von 0.79 (GO) auf 0.88 (sGO). Dies entspricht dem üblichen Befund, da in der Regel eine weitere Verkleinerung der Bereiche konjugierter sp^2 -C-Atome aufgrund von Defektbildung während der Reduktion stattfindet – eine

wie hier gefundene, deutliche Abnahme des I_D/I_G -Verhältnisses findet sich selten.⁴⁵

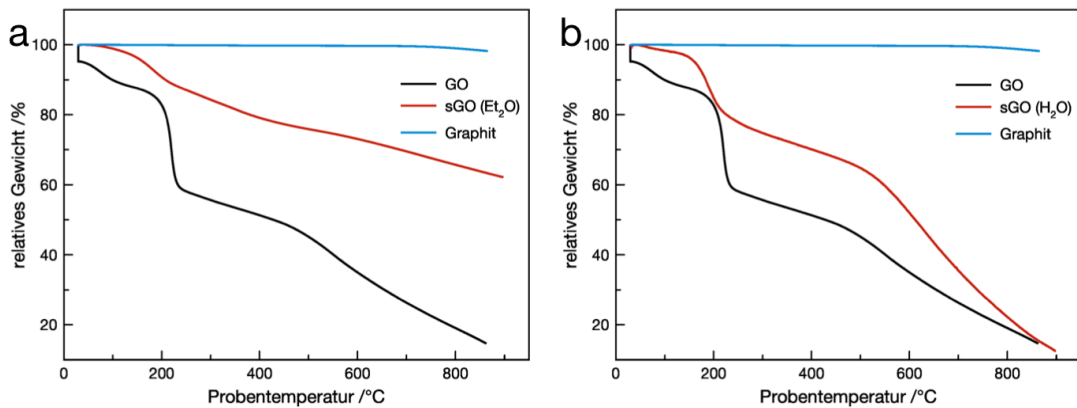


Abbildung 3-75: TGA-Kurven von Graphenoxid (gefriergetrocknet), Graphit und sulfatiertem Graphenoxid mit Aufarbeitung in Diethylether (a) und Wasser (b).

Bei der Thermogravimetrischen Analyse sind zwischen den beiden Aufarbeitungsvarianten deutlichere Unterschiede zu erkennen (Abbildung 3-75). Gemeinsam haben beide Kurven einen graduellen Verlust von Masse. Die in Diethylether aufgereinigte Variante hat allerdings nur einen stufenartigen Masseverlust im Bereich 150-220 °C. Dies ist wie bei der Kurve des Graphenoxids, mit noch vorhandenen flüchtigen oxidischen Strukturen zu erklären. Für die weitere flache Abnahme der Masse ist eine sukzessive Zersetzung des Materials ohne definierte Gruppen verantwortlich.

Die in Abbildung 3-75 b gezeigte Kurve des wässrig aufgearbeiteten sGO zeigt ebenfalls den Masseverlust durch flüchtige oxidische Strukturen. Sind es zuvor knapp 10%, findet sich in diesem Fall etwa 20% Masseverlust in dem genannten Bereich. Wie bereits vom IR-Spektrum des Materials zu erwarten war, findet man vom noch adsorbierten Wasser im Bereich bis 100 °C ebenfalls eine kleine Stufe. Bis 600 °C verlaufen die Kurven beider Aufarbeitungen mit einem ähnlichen Gefälle, in der wässrigen Aufarbeitung ähnelt der Verlauf ab dieser Temperatur allerdings eher dem Verlauf des eingesetzten Graphenoxids.

Der in der Publikation von Dai et al⁷⁷ gezeigte Verlauf der TGA-Messung stimmt – mit Ausnahme des Wasserverlustes – eher mit dem Verlauf der wässrigen Aufarbeitung überein. Berücksichtigt man zudem den ungeklärten Ursprung des Masseverlustes ab ca. 600 °C, so ist der Unterschied in den TGA-Messungen zwischen den verschiedenen Aufarbeitungen nur schwer zu beur-

3. Ergebnisse

teilen. Über die Qualität der Reduktion lässt sich aus der TGA keine Aussage machen.

Um den Einfluss der Pyrolyse auf das sGO zu untersuchen, wurde eine Probe (Aufreinigung in Et₂O) im Röhrenofen* bei 450 °C in Argon-Atmosphäre pyrolysiert. Optisch verändert sich das Material nicht, das Infrarot-Spektrum zeigt jedoch eine Veränderung auf molekularer Ebene (Abbildung 3–76 a). Im Vergleich mit dem sGO Spektrum zeigt sich, dass die Bande der C=O-Valenzschwingung erwartungsgemäß nicht mehr vorhanden ist. Der Bereich von 2200 bis 1300 cm⁻¹ wird dominiert von den auch im Graphit vorhandenen breiten Banden. Im Bereich von etwa 1150 cm⁻¹ kann allerdings noch die zuvor den Sulfat-Gruppen zugeschriebene Bande gesehen werden. Diese sind im Pyrolyseschritt wohl nicht komplett entfernt worden. Insgesamt beschreibt das Spektrum des pyrolysierten sGO einen Zwischenschritt zwischen sGO und Graphit.

Anders verhält es sich im Vergleich der Raman-Spektren (Abbildung 3–76 b). Hier ändert sich das I_D/I_G-Verhältnis nicht und auch die Bandenform bleibt weitgehend unverändert. Die Größe der Bereiche konjugierter sp²-Atome in der Ebene wird also nicht größer. Dies ist durchaus zu erwarten, da bereits durch das Dehydrieren in Oleum der Großteil der aus Oxidation-stammenden Gruppen entfernt wurde. Gehen die noch am Rand stehenden Carbonsäure-Gruppen oder wenige Sulfatgruppen in der Ebene während der Pyrolyse ab, so kommt es zu keiner Veränderung der Größe konjugierter Bereiche.

* Pyrolysebedingungen: Heizen (5 °C min⁻¹) bis 300 °C, Halten bei 300 °C für 240 min, Heizen (5 °C min⁻¹) bis 450 °C, Halten bei 450 °C für 120 min.

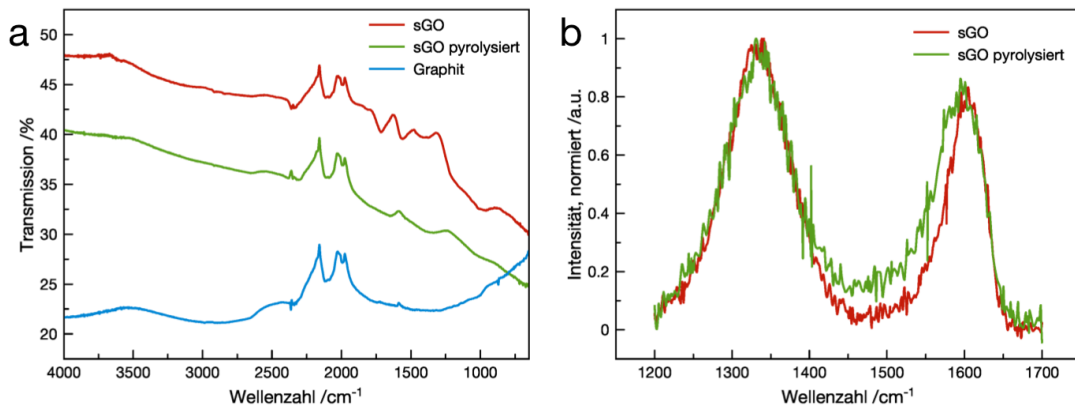


Abbildung 3–76: Vergleiche von sulfatiertem Graphenoxid vor (rot) und nach (grün) der Pyrolyse bei 450 °C mit FT-IR (a) und Raman (b)-Spektren.

Bei den zuvor gezeigten spektroskopischen Untersuchungen konnten zwischen den Proben keine signifikanten Differenzen festgestellt werden. Lediglich die Spektren zwischen den zwei verschiedenen Aufreinigungsvarianten zeigen leichte Unterschiede, sind in sich aber reproduzierbar.

Dieser Eindruck einer reproduzierbaren Synthese wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse etwas getrübt. In der Elementaranalyse sollte der Schwefelanteil der Proben ermittelt werden. Dabei zeigt sich beim Vergleich verschiedener Proben in Tabelle 3–6 eine deutliche Schwankung zwischen dem Anteil von Schwefel aber auch der anderen erfassten Elemente.

Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass der Schwefelanteil im Vergleich zum Graphenoxid ansteigt und tendenziell bei etwas über 3% liegt. Problematisch ist – analog zur Elementaranalyse von GO – der Wasseranteil bei manchen Proben. Da der Sauerstoff-Anteil nicht direkt bestimmt wird, verfälscht sich mit dem Wasseranteil die Messung.

Die C/O-Verhältnisse sind entsprechend fehlerbehaftet. Festzuhalten gilt, dass das C/O-Verhältnis im Vergleich zum GO bei allen Proben erwartungsgemäß zunimmt. Geht man der Annahme nach, dass aller Schwefel als Sulfatgruppe auf dem sGO sitzt nach und betrachtet man dann das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff im restlichen sGO, so steigt das Verhältnis im Schnitt um 30%. Der Unterschied zum Graphenoxid ist dabei deutlich zu erkennen.

Bei manchen Proben ist auch ein geringer Anteil Stickstoff erfasst worden. Dies ist etwas irritierend, da in keinem Schritt der Synthese und Aufreinigung

3. Ergebnisse

eine Stickstoffquelle hinzugefügt wurde. Der Grund für die Verunreinigung konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 3–6: Ergebnisse der Elementaranalyse von sGO mit verschiedenen Aufarbeitungen (E = Diethylether, W = Wasser).

<i>Probe</i>	<i>E/W</i>	<i>C /%</i>	<i>H /%</i>	<i>N /%</i>	<i>S /%</i>	<i>C/O</i>
Graphit	-	99.41	<0.1	<0.1	<0.2	-
GO	-	47.18	2.41	-	1.68	1.40
sGO-1	E	67.95	0.41	0.17	3.23	3.21
sGO-2	W	61.09	0.80	0.26	3.34	2.35
sGO-3	W	52.44	2.25	0.27	2.50	1.64
sGO-4	E	55.40	2.47	-	5.68	2.00
sGO-pyro	(E)	81.59	-	-	1.98	6.47

Eine Probe aus wässriger Aufarbeitung (sGO-2) wurde mittels XPS weiter untersucht. Das Spektrum ist im Vergleich mit Graphenoxid in Abbildung 3–77 a gezeigt und man erkennt deutlich die Signale von C1s und O1s. Abbildung 3–77 b zeigt wiederum ein hochaufgelöstes Spektrum des C1s-Bereiches von sGO. Gut zu erkennen ist die im Vergleich zum Graphenoxid stattgefundene Veränderung der Zusammensetzung aus den einzelnen Komponenten. Der Beitrag von C=C (-282.0 eV) ist in diesem Spektrum deutlich dominanter, was im besonderen auch an der verringerten Intensität des C-O (-283.6 eV)-Signals liegt. Die Komponente von COOH (-285.6 eV) bleibt weitgehend unverändert. Dieser Befund passt sehr gut mit den von Dai et al⁷⁷ gemachten Beobachtungen für in Ether aufgearbeitetes sGO zusammen.

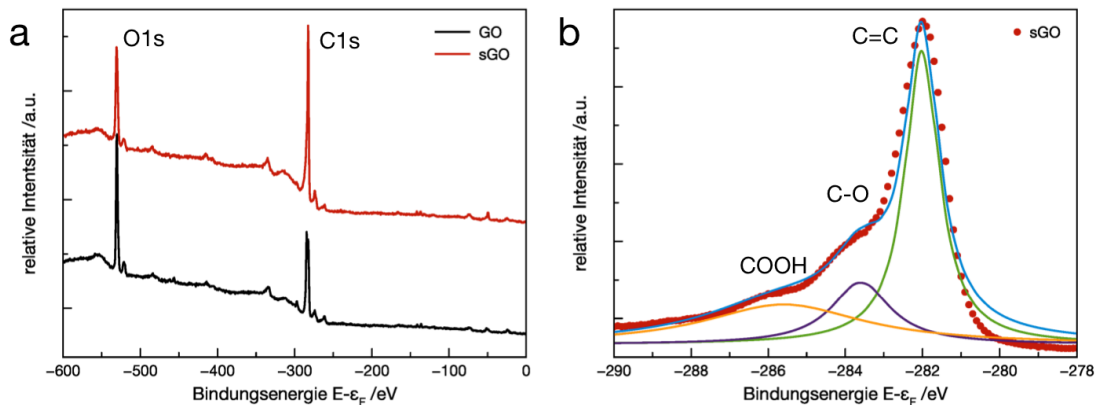


Abbildung 3-77: a) XP-Übersichtsspektren von GO und sGO im Vergleich. b) Hocho aufgelöstes XP-Spektrum im C1s-Bereich von sGO mit Lorentz-Fits (und Fitsumme) für verschiedene Kohlenstoff-Bindungen.

Aus dem Rückgang der C-O-Komponente lässt sich bereits eine Verringerung des Sauerstoffanteils im Produkt ableiten. Auch die direkten Vergleiche der Signalformen von C1s (Abbildung 3-78 a) und O1s (b) in GO und sGO deuten dies an. Vergleicht man die Integrale zu den Elementsignalen, so ergibt sich ein C1s/O1s-Verhältnis von 5.1. Im Vergleich mit dem aus XPS-Analyse erhaltenen Verhältnis bei Graphenoxid von 2.3 ist dies eine deutliche Zunahme. Auch bei diesem Material erkennt man den deutlichen Unterschied zu den Verhältnissen aus der Elementaranalyse, analog dem Vergleich bei Graphenoxid.

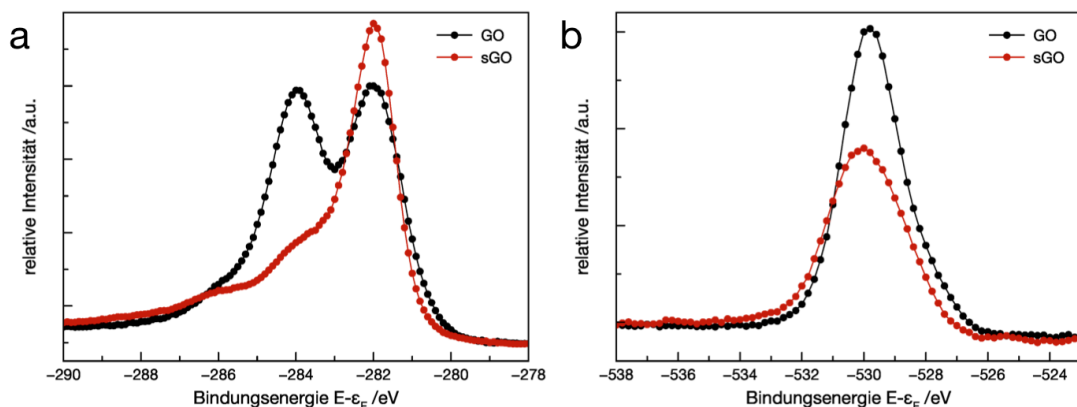


Abbildung 3-78: a) Hocho aufgelöste XP-Spektren der C1s-Bereiche von GO und sGO im direkten Vergleich. b) O1s-Bereich der XP-Spektren von GO und sGO im direkten Vergleich. **IN-FO:** Die Messwerte wurden auf die Intensität einer gleichen Bindungsenergie normiert.

Neben den spektroskopischen Untersuchungen ist – wie beim Graphenoxid – auch hier die Frage interessant, ob das sGO in Dispersion monolagig vorliegt. Dazu wurde das sGO aus einer DMF/TEA-Dispersion auf einen gereinigten Silizium-Wafer aufgeschleudert. Abbildung 3-79 zeigt ein AFM-Bild dieser Probe

3. Ergebnisse

mit verschiedenen Höhenprofilen. Dabei ist zu erkennen, dass die Probe nicht sehr homogen aussieht. Die Scheiben liegen hier nicht so gut verteilt auf dem Si-Wafer wie bei der GO-Probe in Abbildung 3–5. Vielmehr ist anzunehmen, dass die Probe nicht vollständig exfoliiert ist und auch die Höhenprofile in den Randbereiche lassen mit apparenten Höhen von etwa 2 bis 4 nm diesen Rückschluss zu.

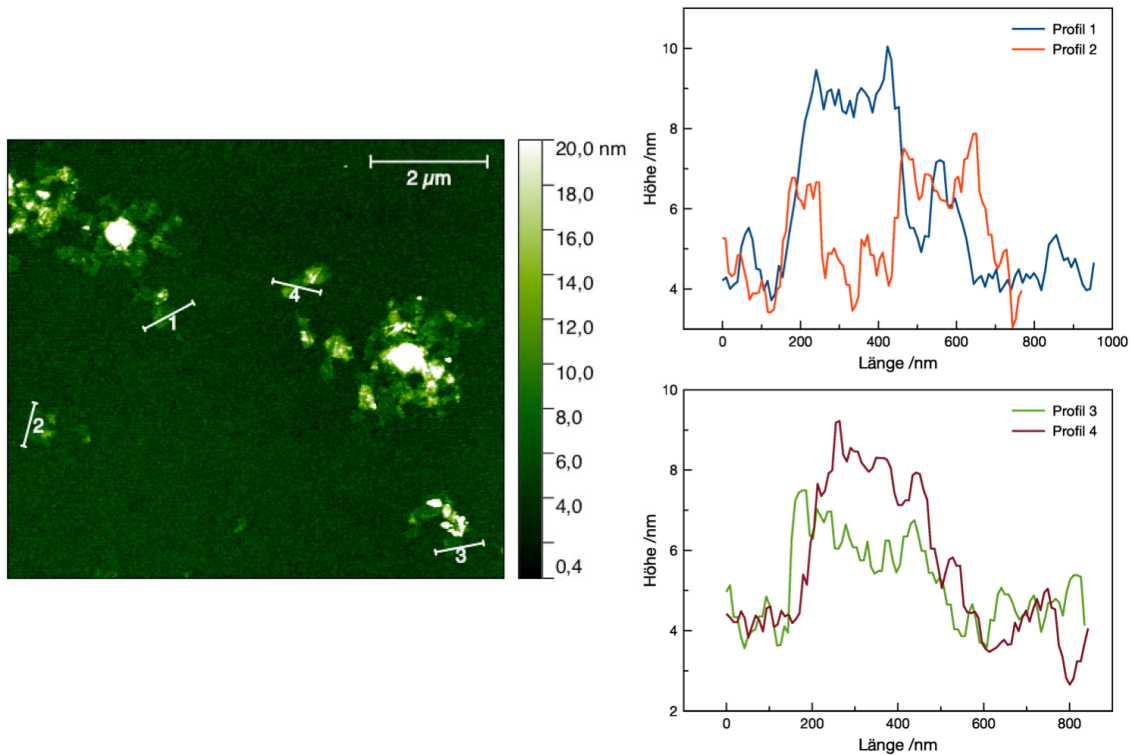


Abbildung 3–79: AFM-Aufnahmen von sulfatiertem Graphenoxid mit Höhen-Profilen. Die Probe wurde aus DMF/TEA-Dispersion auf einen gereinigten Si-Wafer aufgeschleudert.

Die gleiche Probe wurde auch im Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abbildung 3–81 a/b). In dieser Abbildung kann man an Kontrastunterschieden zwischen den einzelnen Partikeln erkennen, dass die meisten mehrlagig sein dürften. Auch die größeren Agglomerationen aus dem AFM-Bild lassen sich nachvollziehen.

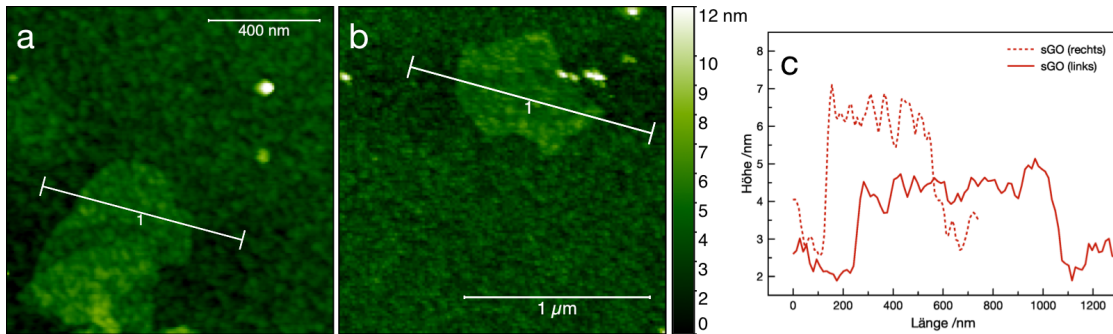


Abbildung 3–80: AFM-Aufnahmen von sulfatiertem Graphenoxid mit Höhen-Profilen. Die Probe wurde aus DMF/TEA-Dispersion auf einen gereinigten Si-Wafer aufgeschleudert.

In anderen Aufnahmen von sGO konnten auch besser exfoliierte Partikel vermessen werden. In Abbildung 3–80 erkennt man an den Höhen-Profilen eine apparente Höhe von etwa 2 und 4 nm. Dai et al.⁷⁷ zeigen an einem Partikel im AFM eine Höhe von 1.2 nm, was sie einem monolagig exfoliierten sGO zuordnen. Berücksichtigt man dies, so kann man bei den vorliegenden Proben von wenig-lagigem Material sprechen.

Auch im Rasterelektronenmikroskop konnte –wie Abbildung 3–81 c/d zeigt – besser exfoliiertes sGO an einer anderen Probe gezeigt werden und es sind keine Agglomerate zu erkennen. Der Kontrastunterschied deutet in diesen Bildern auf Monolagen hin, wobei die verifizierende AFM-Messung für diese Probe leider nicht möglich war.

Die SEM-Aufnahmen zeigen neben der Exfolierung auch die verringerte Größe der Partikel. Waren bei den Bildern von GO noch Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 10 µm erkennbar, lassen sich in diesen Aufnahmen Durchmesser von maximal 2 µm erkennen. Zurückzuführen ist dies auf die wiederholte Beschallung der Proben im Ultraschallbad, was zu einem Zerschneiden der GO-Partikel führt.

3. Ergebnisse

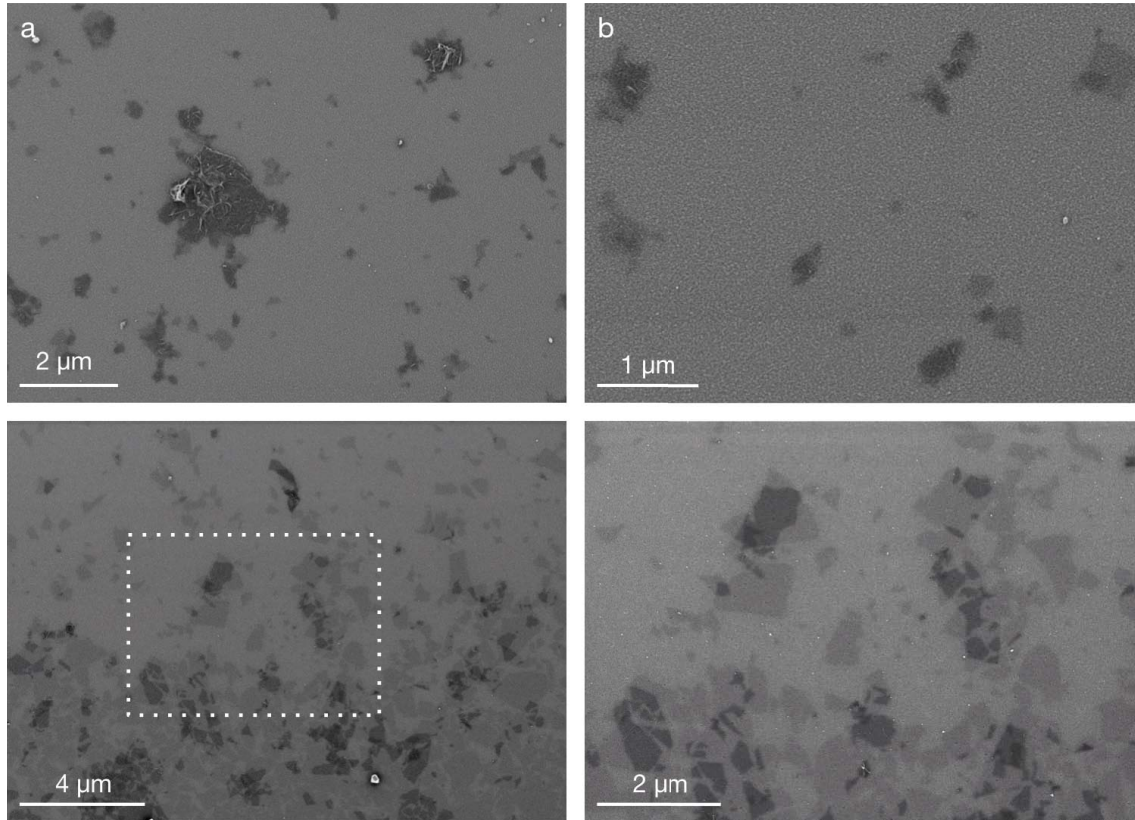


Abbildung 3–81: a/b) REM-Aufnahmen der gleichen sGO-Probe aus der ersten AFM-Aufnahme. Die Probe wurde aus DMF/TEA-Dispersion auf einen Si-Wafer aufgeschleudert. **c/d)** REM-Aufnahmen einer weiteren Probe von sGO. Der markierte Bereich aus c) entspricht dem Bild in d). Die Probe wurde aus stark verdünnter TEA/Wasser-Dispersion auf einen Si-Wafer aufgetropft.

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

Wie bereits im einleitenden Kapitel 1.4 über Lithium Ionen Batterien beschrieben, wird anorganischen Partikeln im Nanomaßstab eine große Bedeutung zugesprochen.¹³⁰ Trotz der Verkleinerung des Aktivmaterials bleiben Nachteile wie dessen in der Regel geringe Leitfähigkeit oder auch die mit den Elektrodenreaktionen einhergehende große Volumenänderungen vorhanden.^{125,133,135,198} Weitere Herausforderungen sind die Zersetzung des Aktivmaterials, oder (ir)reversible Reaktionen mit den verwendeten Elektrolyten.^{130,135,199}

In der Kombination von Nanopartikeln und Graphen-Materialien verspricht man sich sowohl eine Stabilisierung der Partikel, als auch eine Verbesserung der

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

Leitfähigkeit.^{125,198} Dabei zeigen sich beispielsweise für Eisenoxide^{137,138,198,200} und andere Metalloxide^{125,129,133} in der Regel verbesserte Zyklisierungs-Stabilitäten oder auch höhere Kapazitäten im Vergleich mit den Nanopartikeln ohne Graphen-Material.

Im Gegensatz zu der häufig verwendeten *in-situ* Herstellung^{38,133,138,198} von Nanopartikeln in Gegenwart von Graphenoxid oder reduziertem Graphenoxid, wird hier ein *ex-situ* Ansatz verfolgt.¹⁹⁸ Die Synthese von Nanopartikeln und reduziertem Graphenoxid findet dabei separat statt und die im Folgenden beschriebene Hybridisierung erfolgt unter anderem aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und dem sulfatierten Graphenoxid. Der gewählte Weg bleibt dabei frei von thermischen Belastungen während der Hybridisierung, was insbesondere für das in Kapitel 3.7.1 gezeigt Pyrit interessant ist. Aber auch Fe_2O_3 wird in Gegenwart von Kohlenstoff bei thermischer Belastung zu Fe_3O_4 reduziert.²⁰¹ Darüberhinaus ist gegenüber dem *in-situ* Prozess auch eine bessere Kontrolle über die Nanopartikelsynthese möglich und chemische Verunreinigungen können vermieden werden.¹³³

Um das volle Potential des sGO zu nutzen, wäre es nichtsdestotrotz interessant, Nanopartikel direkt in seiner Gegenwart – also *in-situ* – zu synthetisieren und den Einfluss der Sulfatgruppen auf der sGO-Oberfläche zu untersuchen.

3.7.1. Ni@Fe₂O₃ Superpartikel

Für dieses Kapitel wurden Superpartikel verwendet, bei welchen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Stäbchen (Länge ~30 nm, \varnothing 10 nm) auf einen Nickel-Kern aufgewachsen wurden. Diese Partikel neuartiger Morphologie wurden von XXXXXXXXXX⁰² synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Als Aktivmaterial in der Lithium-Ionen Batterie soll das Eisenoxid dienen.

Für die Herstellung des Hybridmaterials wurde der stabilisierende aliphatische Ligand in einer Austauschreaktion mit NOBF_4 nach Dong et al.²⁰³ entfernt, wodurch die Partikel in DMF dispergierbar werden. In dieser Dispersion wurden sie zu einer Dispersion von sGO (0.3 mg/mL) in Triethylamin/DMF (TEA-

3. Ergebnisse

Konzentration: 3.3 vol%) getropft, während die resultierende Dispersion im Ultraschallbad ist.

Ziel ist es, mittels elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen sGO-Partikeln und den positiven Ladungen auf der Oberfläche der Fe_2O_3 -Stäbchen – hervorgerufen durch Fe^{3+} -Ionen – einen Verbund zu erzeugen, bei dem die Superpartikel von sGO umwickelt werden (Abbildung 3–82).

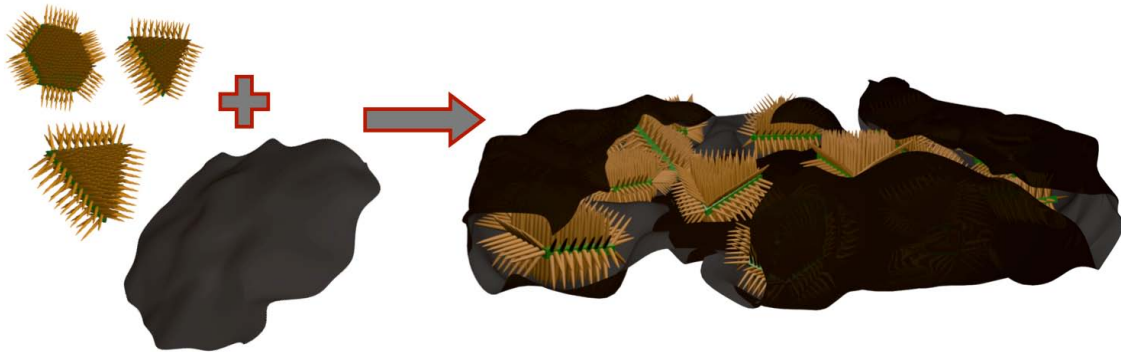


Abbildung 3–82: Schematische Darstellung zur Kombination von Superpartikeln mit sGO.

Die in der schematischen Darstellung gezeigte Überstruktur der Superpartikel kann im TEM-Bild der Abbildung 3–83 (links) nachvollzogen werden. Auf eine dreieckige oder hexagonale Grundstruktur aus Nickel sind beerenartig Eisenoxid Stäbchen angewachsen. Die Kombination mit dem sulfatierten Graphenoxid führt zu einem sichtbaren Verbund der Materialien unter Ausbildung eines Hybridmaterials (Abbildung 3–83 rechts).

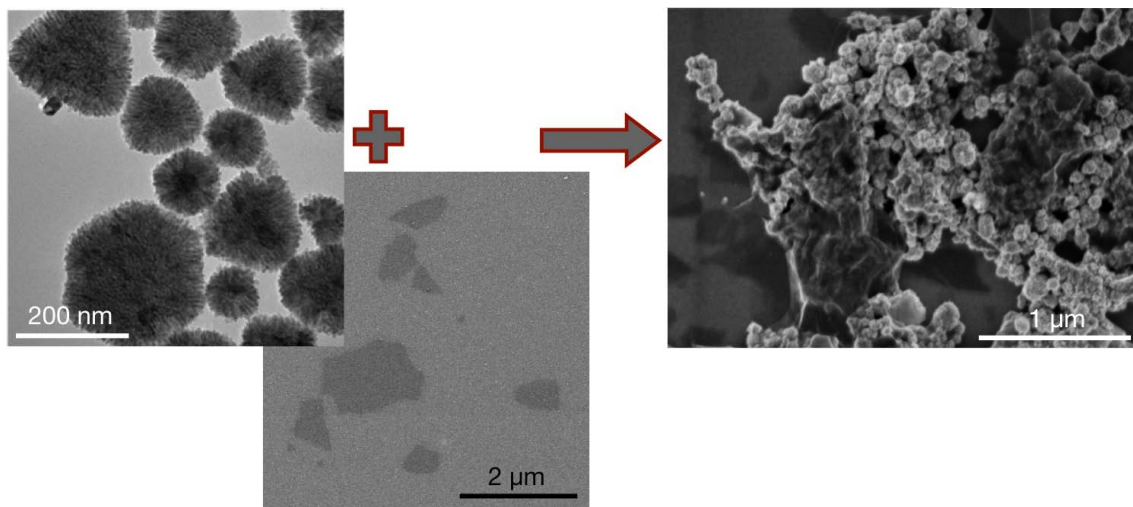


Abbildung 3–83: Mikroskopische Darstellung für die Kombination von Ni@Fe₂O₃-Superpartikeln (TEM-Bild, links) mit sGO (REM-Bild, mitte) zu einem Hybridmaterial sGO-Ni@Fe₂O₃ (REM-Bild, rechts).

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

Bei der Herstellung der Batteriezelle wird das Material in einer Aufschlämmung verarbeitet. Um die Situation in der Batterie nachzustellen, wurde das Hybridmaterial für die REM-Messungen aus einer DMF-Dispersion auf einen Silicium Wafer aufgetropft. Dabei zeigt sich in der Abbildung 3–84 a, dass die vorhandenen Partikel gut mit dem sGO umwickelt sind. Trotz des geringen Gewichtsanteils von 7 wt% sGO ist der Untergrund weitgehend mit diesem belegt. Auch erkennt man, dass die Partikel nicht einzeln sondern in kleinen Anhäufungen – analog dem Schema in Abbildung 3–82 – von dem Graphen-Material umfasst werden. Dass die Partikel nicht einzeln vorliegen ist eventuell durch das Entfernen der ursprünglich stabilisierenden Liganden vor dem Dispergieren in DMF zu erklären. Möglicherweise kommt es bereits bei diesem Schritt zu einer leichten Agglomeration der Superpartikel, welche durch die Interaktion mit dem sGO nicht aufgehoben wird.

Diese Agglomeration ist auch im zweiten REM-Bild der Abbildung 3–84 b zu erkennen. Hier wurde die zuvor aufgetropfte Dispersion auf einen Silicium-Wafer aufgeschleudert. Die Belegungsdichte ist dementsprechend deutlich geringer. Bei dieser Aufnahme erkennt man jedoch, dass die Wechselwirkung zwischen sGO und den Superpartikeln aus dem aufgetropften Bild nicht alleine durch Trocknungseffekte entsteht. Die Superpartikel liegen in keinem Fall ohne sGO vor und sind mit diesem stets verbunden und umwickelt.

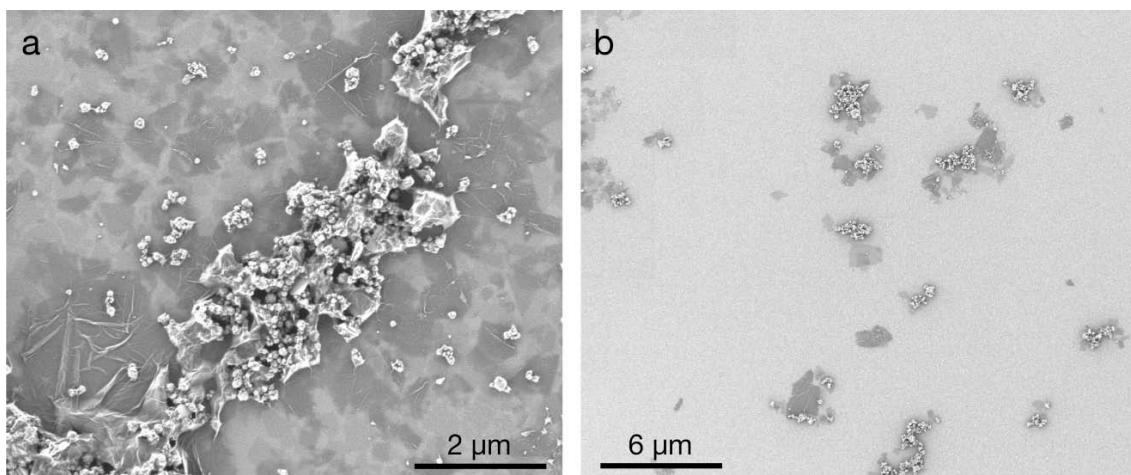


Abbildung 3–84: REM-Bilder des Hybridmaterials sGO-Ni@Fe₂O₃ aus gleicher Dispersion aufgetropft (a), bzw. aufgeschleudert (b). **INFO:** Untergrund: gereinigter Si-Wafer.

Besonders deutlich wird das gemeinsame Vorliegen von sGO und Superpartikeln bei einer EDX Messung im Rasterelektronenmikroskop. Abbildung 3–85

3. Ergebnisse

zeigt, dass in dem gescannten Bereich Kohlenstoff (gemittelt 5.56 wt%), Sauerstoff (29.18 wt%), Eisen (54.87 wt%) und Nickel (10.41 wt%) gemeinsam vorliegen. Obwohl hier mit 5 Positionen nur wenige Stellen der Probe vermessen wurden, passt der bei der Synthese eingesetzte sGO-Anteil (7 wt%) gut zu den ermittelten Werten.

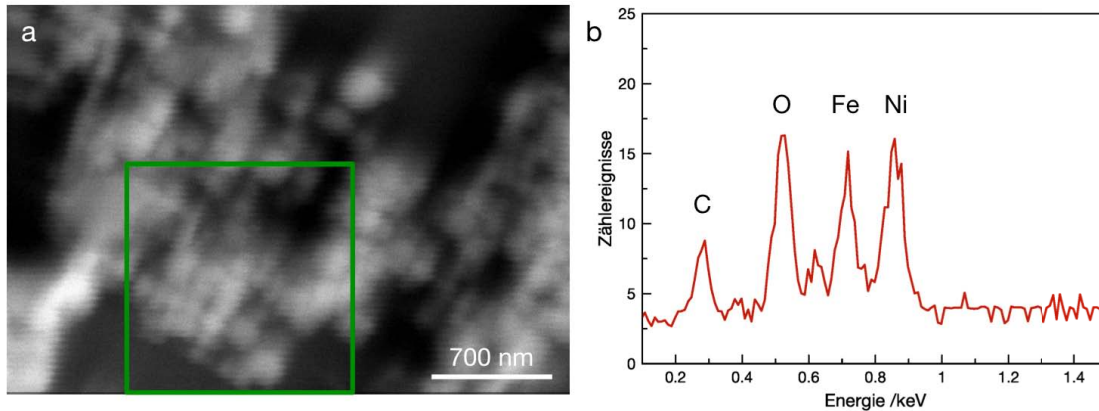


Abbildung 3-85: a) REM-Bild des Hybridmaterials sGO-Ni@Fe₂O₃ mit markiertem Bereich zur EDX-Messung. b) Emissionsspektrum der EDX-Messung mit Markierung der Elementspezifischen Peaks.

Für die weitere Untersuchung der Morphologie des Hybridmaterials wurden hochauflösende TEM-Bilder aufgenommen (Abbildung 3-86). Betrachtet man sich bei diesen Aufnahmen den Randbereich der Superpartikel, so erkennt man – angedeutet durch eingezeichnete Pfeile – eine Zone mit geringem Kontrast. Dieser Bereich deutet auf eine dünne Schicht von Kohlenstoff hin.

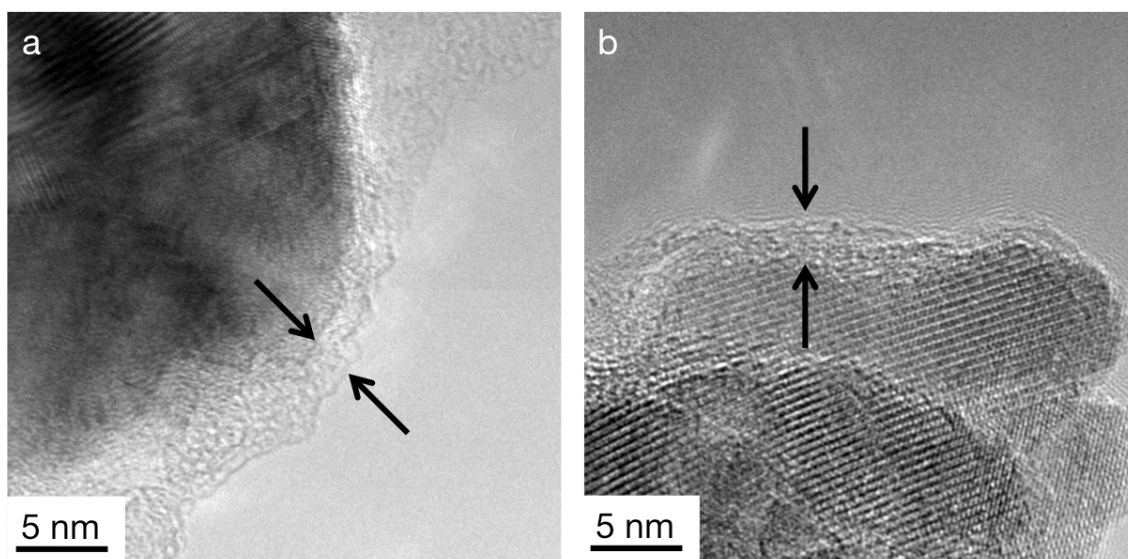


Abbildung 3-86: HRTEM-Bilder des Hybridmaterials. Die Grenzen der umschlagenden Kohlenstoffhülle sind mit Pfeilen markiert.

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

Einen anderen Blickwinkel auf diese Kohlenstoffschicht in den HRTEM-Bildern sind die Informationen über den elementaren Aufbau des Grenzbereiches. Dafür wurden wie in Abbildung 3–87 beispielhaft gezeigt, EDX-Linienscans im Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) aufgenommen. Die Auftragung zeigt die relativen Atomanteile und es wird offensichtlich, dass im äußeren Bereich der Partikel ein großer Anteil Kohlenstoff vorliegt. Bewegt man sich weiter in Richtung des Partikels, so treten die weiteren, zuvor beschriebenen Elemente hinzu, ohne dass dabei der Kohlenstoff vollständig verschwindet.

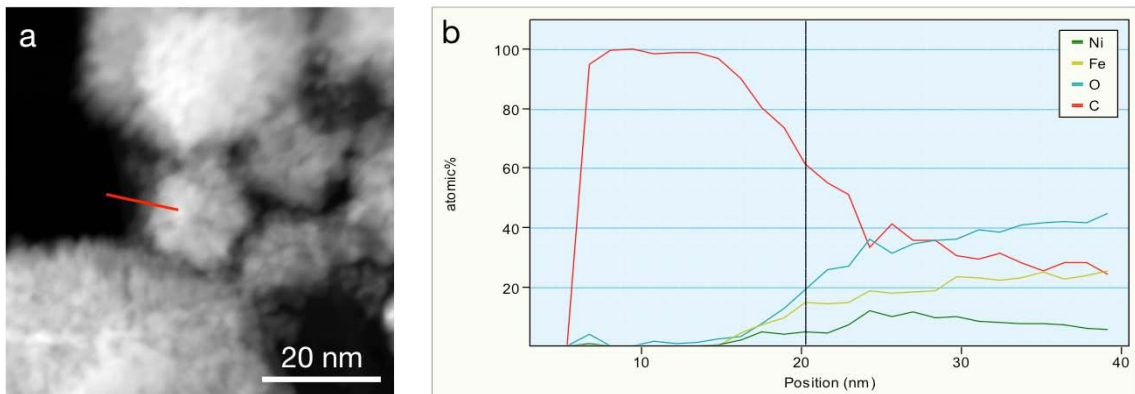


Abbildung 3–87: a) STEM-Aufnahme des Hybridmaterials sGO-Ni@Fe₂O₃ mit markierter Linie für einen EDX-Linienscan. b) EDX-Linienscan mit Angabe des relativen Elementanteils entlang der in a) eingezeichneten roten Linie.

Die Kombination der verschiedenen analytischen Methoden deutet darauf hin, dass die gewünschten mit sGO umwickelten Superpartikel erhalten wurden. Dass bei der Herstellung des Hybridmaterials keine signifikanten Änderungen an den einzelnen Bestandteilen auftritt, wird durch die in Abbildung 3–88 gezeigten Spektren verifiziert. Das Röntgenbeugungsexperiment zeigt die Reflexe der Superpartikel und des Hybridmaterials. Deutlich erkennt man im Hybridmaterial neue und teilweise breite Reflexe welche dem sGO zugeordnet werden können. Das zusätzliche Auftreten einiger Nickel-Reflexe im Hybridmaterial ist eventuell auf eine unterschiedlich gute Probenpräparation zurückzuführen. Das Raman-Spektrum der Abbildung 3–88 b zeigt keine signifikante Änderung in Intensitätsverhältnissen und Bandenform. Es ist deshalb anzunehmen, dass die innere Struktur des sGO unverändert bleibt.

3. Ergebnisse

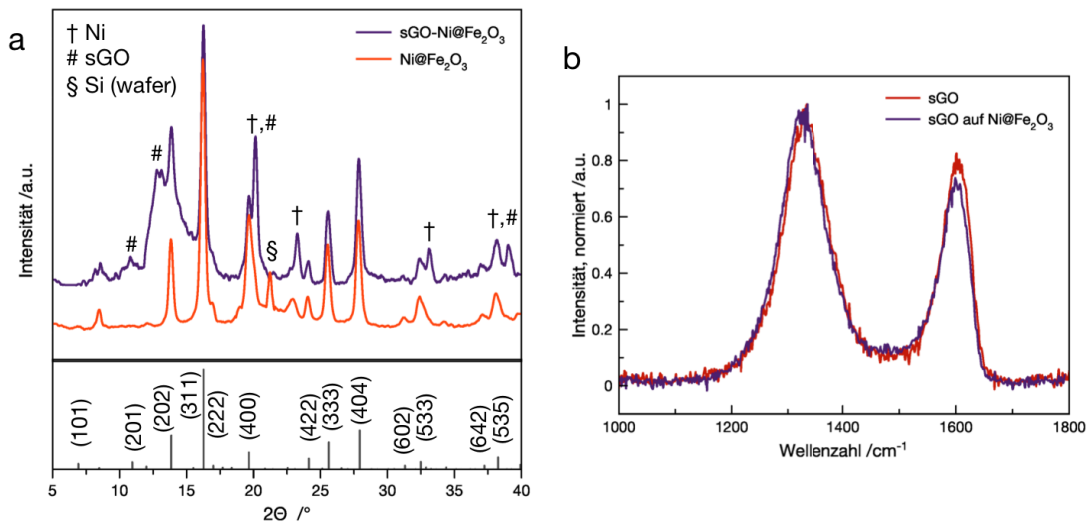


Abbildung 3–88: a) Röntgenbeugungsspektrum der Superpartikel Ni@Fe₂O₃ und des Hybridmaterials sGO-Ni@Fe₂O₃ mit Referenzen für γ-Fe₂O₃ (JCPDS 96-900-6318). **b)** Raman-Spektren des verwendeten sGO im Vergleich mit dem Hybridmaterial sGO-Ni@Fe₂O₃.

Die Thermische Stabilität der eingesetzten Materialien lässt sich in der Thermogravimetrischen Analyse untersuchen. Dabei wurden das Hybridmaterial und zum Vergleich auch sGO und GO unter Luft-Atmosphäre (21% Sauerstoff) vermessen (Abbildung 3–89). Das sGO hat sich bei einer Temperatur von etwa 550 °C vollständig zersetzt. Wie bereits im vorigen Kapitel unter Stickstoff-Atmosphäre, zeigt sich im Vergleich mit Graphenoxid der geringere Anteil leicht flüchtiger Substanzen.

Bei der Betrachtung der TGA-Kurve des Hybridmaterials in Abbildung 3–89 a ist bis etwa 530 °C ebenfalls ein deutlicher Masseverlust zu beobachten, welcher auf das sGO zurückzuführen ist. Der Masseverlust entspricht mit ca. 8% auch dem bei der Synthese eingesetzten Gewichtsanteil von sGO. Eine gewisse Ungenauigkeit der Messung ergibt sich dabei aus einer beim Nickel einsetzenden Oxidation der Nanopartikel oberhalb von 500 °C, welche aus dem leichten Anstieg des relativen Gewichtes in der Kurve des Hybridmaterials bei Temperaturen über 530 °C zu erkennen ist.²⁰⁴

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

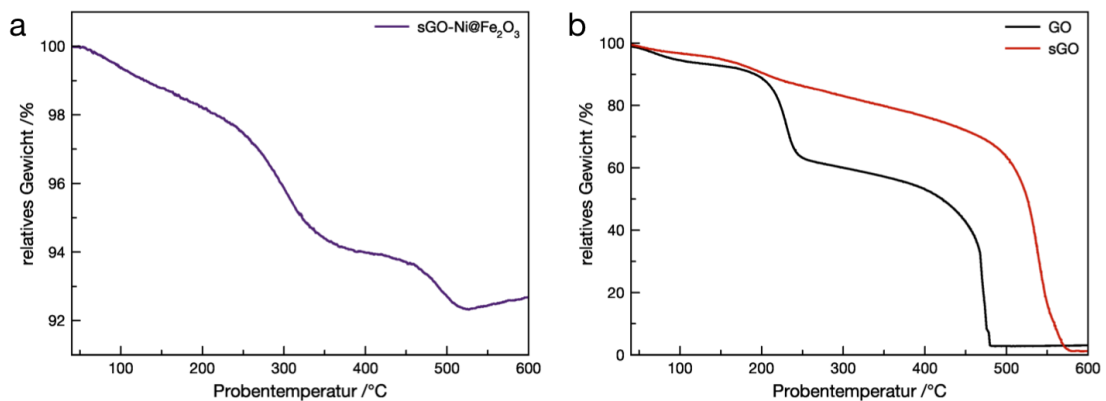


Abbildung 3–89: Thermogravimetrische Analyse von sGO-Ni@Fe₂O₃ (a), sowie GO und sGO (b) mit Luft (O₂-haltig) als Atmosphäre.

Mittels der Brunauer-Emmett-Teller Methode wurde abschließend auch die Oberfläche der Materialien verglichen. Durch den Zusatz von sGO wird eine signifikant höhere Oberfläche im Hybridmaterial erwartet. Tatsächlich ist die Oberfläche mit 81.6 m² g⁻¹ im Hybridmaterial deutlich größer als bei den Ni@Fe₂O₃ Superpartikeln mit 29.3 m² g⁻¹.

3.7.1.1. Verwendung als Aktivmaterial in LIBs

Nach der umfassenden Untersuchung des Hybridmaterials, soll im Folgenden untersucht werden, ob die Verbindung der Superpartikel mit sGO für Lithium Ionen Batterien geeignet wäre und ob sich gegenüber den nicht-hybridisierten Superpartikeln Verbesserungen ergeben.

Die zur elektrochemischen Charakterisierung benötigten Zellen (Kapitel 5.3.12.3) wurden durch Zugabe von speziellen Kohlepartikeln und Polyvinylidenfluorid (Binder) sowie einem Elektrolytsystem aus 1M LiPF₆ in Ethylencarbonat/Diethylcarbonat (v/v 3/7) hergestellt. Als Gegenelektrode wurde Lithiumfolie verwendet.

3. Ergebnisse

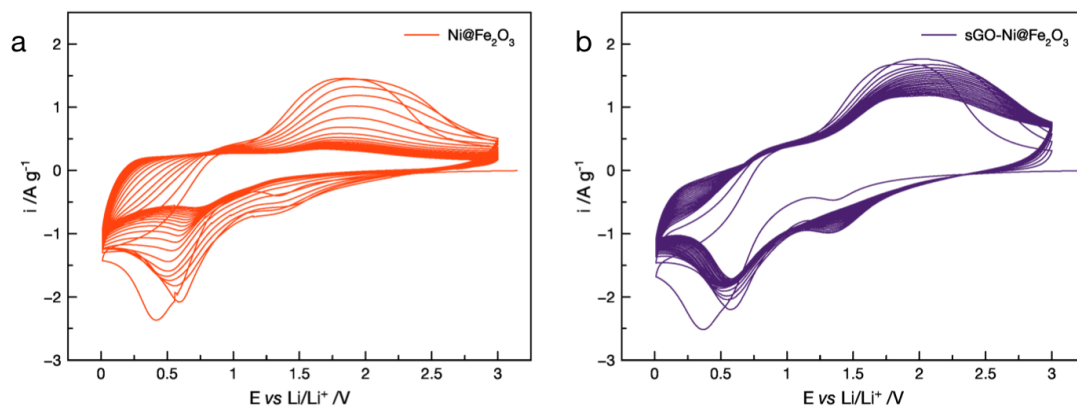


Abbildung 3-90: a) Cyclovoltogramm der Zelle mit unbehandeltem Superpartikel $\text{Ni@Fe}_2\text{O}_3$. b) Cyclovoltogramm der Zelle mit Hybridmaterial $\text{sGO-Ni@Fe}_2\text{O}_3$. **INFO:** In beiden Messungen sind jeweils 20 Zyklen bei einer Messgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} im Intervall von 0.01 V bis 3 V gezeigt.

Abbildung 3-90 zeigt die Cyclovoltogramme des unbehandelten Superpartikels und des Hybridmaterials $\text{sGO-Ni@Fe}_2\text{O}_3$. Für den kathodischen Halbzyklus sind bei beiden Materialien zwei Peaks zu erkennen. Der erste Peak bei etwa 1.35 V kann einer Intercalation von Li^+ in die Fe_2O_3 Spinell-Struktur zugeordnet werden, wie es für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gezeigt werden konnte.^{205,206} Der zweite kathodische Peak bei etwa 0.42 V im jeweils ersten Zyklus ist einer Elektrolytzersetzung und der Ausbildung einer Festen Elektrolyt Grenzfläche (SEI) ebenso zuzuschreiben, wie der reversiblen Umwandlungsreaktion von Fe_2O_3 mit Lithium-Ionen:^{206,207} $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 2\text{Fe}^0$.

Der erste anodische Halbzyklus zeigt einen Peak bei 1.85 V . Zurückzuführen ist dieser auf die Oxidation von $\text{Fe}(0)$ zu Fe(III) und den Zerfall des amorphen Li_2O .²⁰⁸ Die weiteren kathodischen und auch anodischen Halbzyklen zeigen mit 0.6 V , respektive 2.0 V eine konstante Verschiebung der Hauptpeaks zu leicht höheren Spannungen. Im Cyclovoltogramm der reinen Superpartikel erkennt man, dass die Peak-Intensitäten beider Halbzyklen im Laufe der 20 Zyklen deutlich abnehmen. Eine höhere Reversibilität zeigt im Gegensatz dazu das Hybridmaterial, bei dem die Intensität über die 20 Zyklen nur wenig abnimmt.

Beide Materialien wurden auch in einem galvanostatischen C-Ratentest untersucht. Zum Vergleich der Materialien wird die sogenannte C-Rate eingeführt. Dabei ist 1C so definiert, dass die in einer Stunde fließende Ladung der theoretischen spezifischen Kapazität der Zelle entsprechen soll. Im C-Ratentest wer-

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

den die Zellen über jeweils zehn Zyklen mit einer konstanten Stromstärke als Vielfache von C geladen, bzw. entladen.

In Abbildung 3–91 a sind die C-Ratentests beider Materialien gezeigt. Die anfänglichen spezifischen Kapazitäten der Ni@Fe₂O₃-Partikel liegen für das Entladen bzw. Laden bei 1298 bzw. 929 mAh g⁻¹. Die sGO-Ni@Fe₂O₃-Partikel zeigen hingegen etwas höhere Kapazitäten von 1371 und 1004 mAh g⁻¹ beim Entladen und Laden.

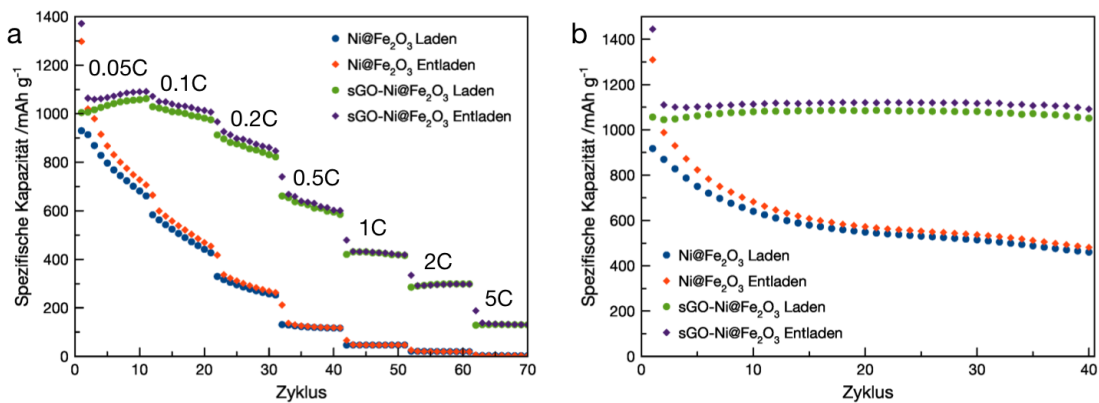


Abbildung 3–91: a) C-Ratentest für Superpartikel und Hybridmaterial mit den spezifischen Kapazitäten für den Lade und Entladeprozess. **b)** Stabilitätstest über Langzeit-Zyklisieren des Hybridmaterials bei konstanter C-Rate von 0.05C.

Die Coulomb-Effizienz^{*} des ersten Zyklus ist aufgrund der Ausbildung der SEI relativ niedrig. Dabei zeigt die sGO-Ni@Fe₂O₃-Zelle mit 73.3% gegenüber den 71.9% der Ni@Fe₂O₃-Zelle eine leichte Verbesserung. Die Zelle mit dem Hybridmaterial zeigt in den weiteren Zyklen einen graduellen Anstieg der Effizienz zu 96% im zweiten und über 97% ab dem vierten Zyklus. Die Effizienz der Zelle ohne sGO hingegen bleibt bei unter 94% innerhalb der ersten zehn Zyklen.

Auch das Verhalten mit steigendem Ladestrom ist beim Hybridmaterial deutlich verbessert. Bei den Superpartikeln alleine zeigen sich für den Ladeprozess spezifische Kapazitäten von 677, 564, 388, 176, 57, 20 und 3 mAh g⁻¹ bei 0.05C, 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C und 5C. Das Hybridmaterial zeigt bei diesen C-Raten hingegen bessere spezifische Kapazitäten von 1057, 1006, 867, 625, 427, 269 und 131 mAh g⁻¹. Diese bessere Leistungsfähigkeit des Hybridmaterials gegenüber den Superpartikeln ohne sGO-Umwicklung lässt sich zum einen

^{*} Die Coulomb-Effizienz beschreibt den Quotienten der spezifischen Kapazitäten von Lade- zu Entladeprozess.

3. Ergebnisse

durch eine bessere Leitfähigkeit im direkten Umfeld des Aktivmaterials, als auch durch dessen mechanische Abschirmung bei Volumen-Veränderungen erklären.

Für den Fall des sGO-Ni@Fe₂O₃-Materials finden sich bei niedriger C-Rate hohe spezifische Kapazitäten, welche den Wert für die theoretische spezifische Kapazität von 1005 mAh g⁻¹ übersteigen. Eine Erklärung dafür sind Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten und die Ausbildung einer reversiblen SEI.²⁰⁹

In dem verwendeten Spannungsbereich kann auch das Graphen-Material als Aktivmaterial agieren, wie bei Zellen mit verschiedenen reinen rGOs gezeigt werden konnte.^{123,210} Deshalb ist eine Kapazitätserhöhung und -retention in Grenzen auch durch den Anteil an sGO zu erklären.

Werden die Zellen bei einer konstanten, niedrigen C-Rate ge- und entladen, so lassen sich Rückschlüsse bezüglich der Langzeit-Stabilität der Zellen ziehen. Der in Abbildung 3–91 b gezeigte Verlauf beider Materialien bei einer Dauerbelastung von 0.05C zeigt für die reinen Superpartikel ein rasches Abfallen der spezifischen Kapazität. Erst nach etwa 10 Zyklen verlangsamt sich der Kapazitätsverlust etwas und nach 40 Zyklen findet sich noch eine spezifische Kapazität von 461 mAh g⁻¹ beim Laden. Im Gegensatz dazu zeigt das Hybridmaterial mit einer Kapazität von über 1000 mAh g⁻¹ über alle gemessenen Zyklen eine hohe Stabilität.

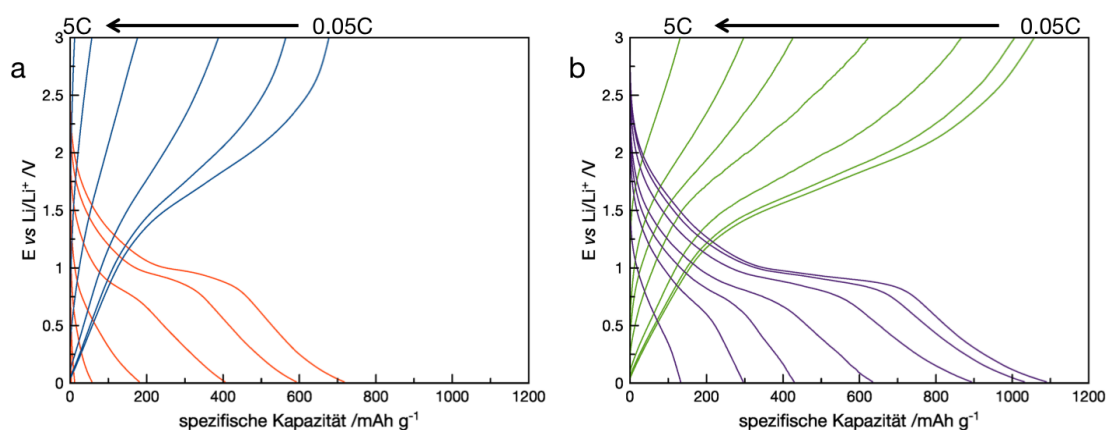


Abbildung 3–92: Ausgewählte Spannungsprofile bei verschiedenen C-Raten (0.05C, 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C) **a)** Zelle mit Ni@Fe₂O₃ (blau: laden, orange: entladen) **b)** Zelle mit sGO-Ni@Fe₂O₃ (grün: laden, lila: entladen).

In Abbildung 3–92 sind ausgewählte Spannungsprofile beider Materialien unter den verschiedenen angelegten C-Raten gezeigt. Beide Materialien zeigen in

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

den Entladekurven ein Plateau bei etwa 1.0 V. Bei C-Raten größer 0.5C verschwindet dieses Plateau jedoch bei den Superpartikeln. In den Spannungsprofilen des Hybridmaterials ist das Plateau bei niedrigeren C-Raten hingegen stärker ausgeprägt und auch bei höheren C-Raten (2C) ist es noch gut zu erkennen.

Auch in den Lade-Spannungsprofilen ist beiden Proben gemein, dass sie zwischen 1.25 und 2.5 V einen graduellen Anstieg der Kapazität erfahren. Allerdings ist dieser Anstieg für das Hybridmaterial wieder deutlich ausgeprägter.

Zusammenfassend lässt sich aus den elektrochemischen Charakterisierungen festhalten, dass die Umwicklung der Superpartikel mit sGO einen positiven Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Materials in einer Lithium-Ionen Batterie aufweist. Dies gilt sowohl für die spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienz, als auch für die größere Zyklenstabilität.

3.7.1. Nanopyrit

Bereits seit den 1980er Jahren wird Pyrit für Batterieanwendungen untersucht.^{199,211} Es ist ungiftig und besitzt in Kombination mit Lithium eine hohe Ladungskapazität von 890 mAh g⁻¹, wobei vier Äquivalente Lithium pro Mol Pyrit in einem zweistufigen Prozess entsprechend $FeS_2 + 2 Li^+ + 2 e^- \leftrightarrow Li_2FeS_2$ und im zweiten Prozess $Li_2FeS_2 + 2 Li^+ + 2 e^- \leftrightarrow Li_2S + Fe^0$ reagieren.²¹² Diese Prozesse sind jedoch nur bei höheren Temperaturen (450 °C, LiCl/KCl als Elektrolyt) voll reversibel.^{212,213} Bei Raumtemperatur wird im Delithierungsschritt das Pyrit nicht vollständig wieder ausgebildet wobei der verbleibende Schwefel im nächsten Reduktionsprozess Lithium-Polysulfide bildet. Diese sind wiederum in den meisten flüssigen Elektrolyten gut löslich, was für die Zelle einen schnellen Kapazitätsverlust bedeutet.²¹²

Die Verbindung kleinster Pyritpartikel mit Graphenmaterialien könnte die Diffusion der Polysulfide einschränken. Darüberhinaus wären positive Effekte in Bezug auf die geringe Leitfähigkeit von FeS₂ (1x10⁻¹³ S cm⁻¹) und seine Volumenänderung im (De)Lithierung-Prozess (bis 260%) zu erwarten.¹⁹⁹

3. Ergebnisse

Sowohl Shen et al²¹⁴ als auch Lee et al²¹⁵ zeigten kürzlich, dass die hydrothermale Synthese von ca. 1 μm großen Pyrit-Partikeln mit gleichzeitiger hydrothermaler Reduktion des Graphenoxids zu Hybridmaterialien führt, welche im Vergleich höhere Kapazitäten und Zyklenstabilitäten zeigten.

Da bei Pyrit auch unterhalb seiner Zersetzungstemperatur von etwa 550 °C eine sukzessive Zersetzung auftritt²¹⁶, ist eine Umwicklung der Pyritpartikel mit Graphenoxid und anschließende thermische Reduktion nicht sinnvoll. Um auch den Grad chemischer Verunreinigung einzuschränken, sollte die Verbindung mit einem bereits reduzierten Graphenoxid-Material wie dem sGO von Vorteil sein. Entsprechend Alivisatos et al¹⁹⁰ wird eine gute elektrostatische Wechselwirkung zwischen sGO und Pyrit erwartet. Deshalb wurde auch hier der Ansatz des unmittelbaren Vermischens zur Hybridmaterial-Herstellung angewandt.

Dabei wird die Kontrolle der Nanopartikel-Größe und -Qualität in einem separaten Syntheseschritt vorgelagert und Partikel mit einer Größe von wenigen Nanometern sind möglich. Die Pyrit-Partikel wurden von XXXXXXXXXX zu Verfügung gestellt (Abbildung 3–93 a).

Die Pyrit-Nanokristalle wurden in DMF dispergiert und unter Beschallung zu einer Dispersion von sGO in TEA/DMF (3 wt% TEA) gegeben. Der Anteil von sGO wurde bei 10 wt% eingestellt.

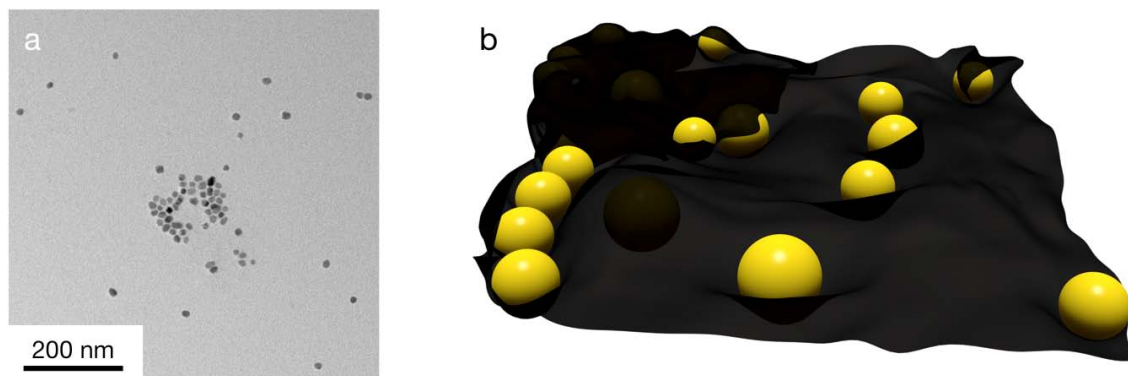


Abbildung 3–93: a) TEM-Bild der Pyrit-Nanopartikel. b) schematische Darstellung des gewünschten Hybridmaterials aus sGO und FeS_2 -Partikeln.

Das nach der Kombination beider Materialien erhaltene Hybridmaterial wurde zunächst elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei erkennt man im Transmissionselektronenmikroskop der Abbildung 3–94 a in Ansatz eine Umwicklung der Pyrit-Partikel mit sGO. Deutlicher wird dieser Eindruck im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 3–94 b): In einem Netzwerk von sGO liegen die

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

Nanopartikel verteilt und umwickelt vor – schematisch etwa der Darstellung in Abbildung 3–93 b entsprechend.

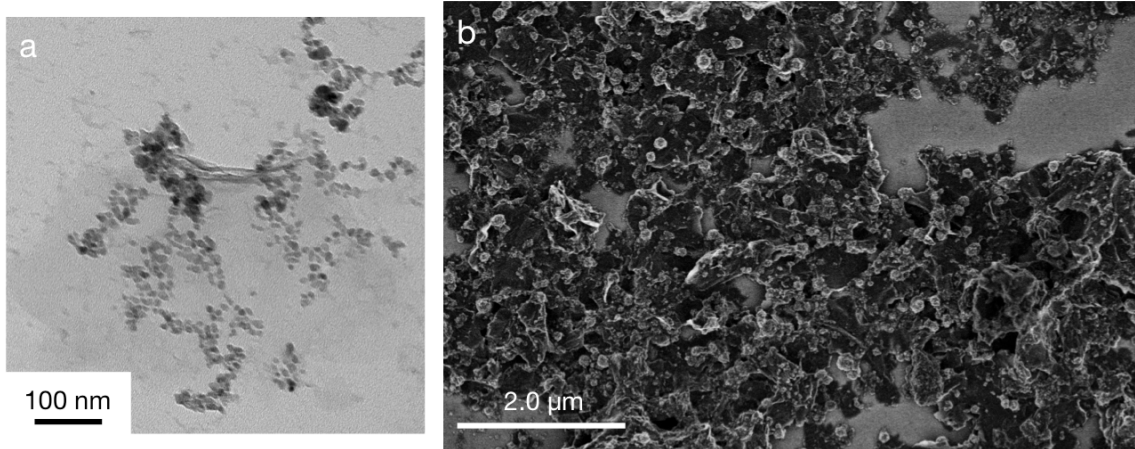


Abbildung 3–94: TEM-Bild (a) und REM-Bild (b) des Hybridmaterials sGO-FeS₂.

Die in Abbildung 3–95 a gezeigte XRD-Messung verdeutlicht, dass die Nanokristalle auch nach der Hybridisierung noch intakt sind. Auch das Raman-Spektrum des Hybridmaterials zeigt im Vergleich zum Ausgangsmaterial keine signifikante Veränderung (Abbildung 3–95 b).

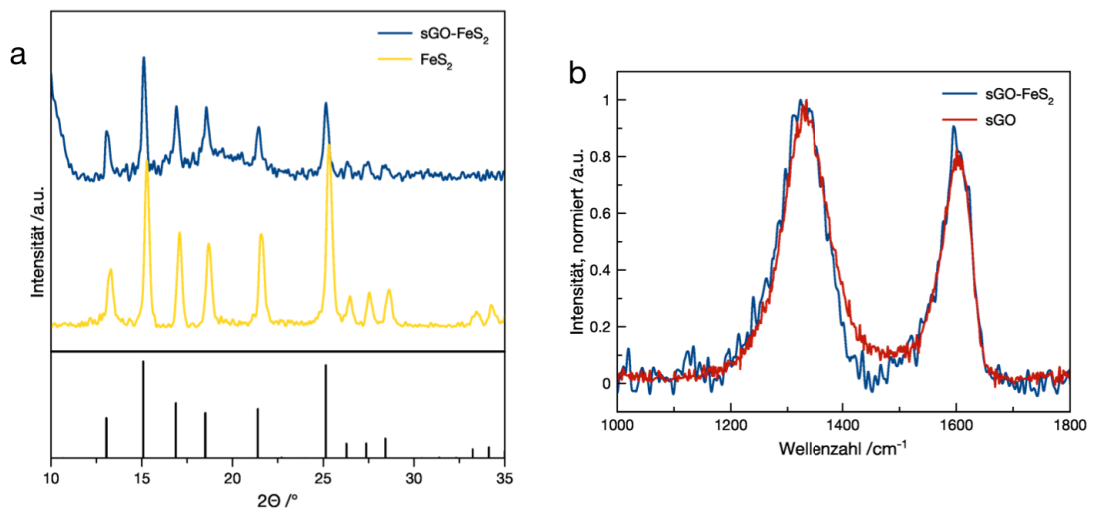


Abbildung 3–95: a) Röntgenbeugungsspektrum von sGO-FeS₂ und dem Rohmaterial FeS₂ mit Referenzen für Pyrit (JCPDS 96-900-0596). b) Raman-Spektren von sGO-FeS₂ und dem verwendeten sGO.

Um die Struktur des Hybridmaterials genauer zu analysieren, wurden die Partikel mittels EDX-Messung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Wie in Abbildung 3–96 zu erkennen, zeigt die Messung des markierten Bereichs sowohl Eisen und Schwefel des Pyrit, als auch Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff, welche dem sGO zugeordnet werden können. Das Signal für Silizium

3. Ergebnisse

lässt sich auf den Si-Wafer zurückführen, auf den die Probe aus DMF-Dispersion aufgetropft wurde.

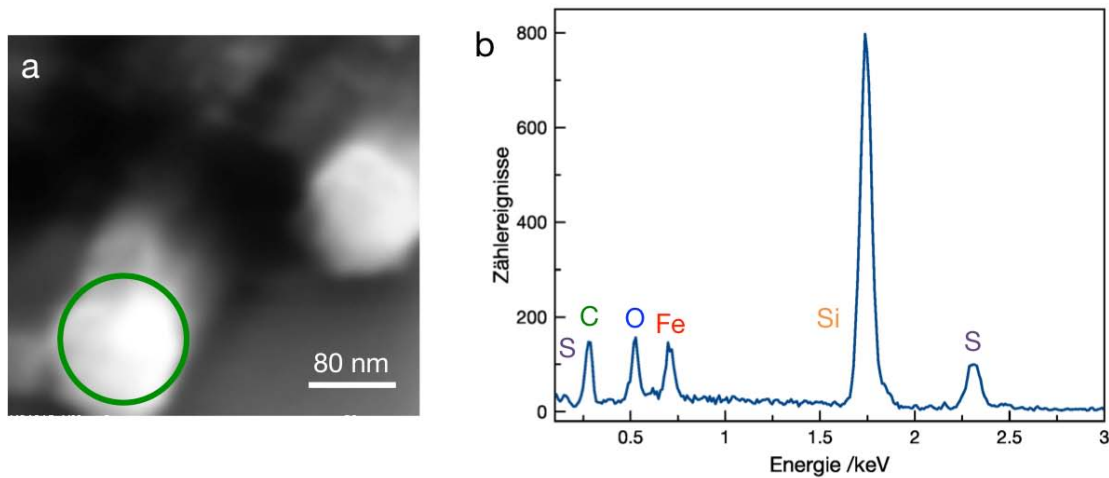


Abbildung 3-96: a) REM-Bild mit Markierung für die in **b)** gezeigte EDX-Messung.

Das gleiche REM-Bild ist erneut in Abbildung 3-96 gezeigt. Dabei ist für den gesamten Bild-Bereich auch ein Element-Mapping für Schwefel, Eisen, Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium abgebildet. Gut erkennt man dabei das gemeinsame Vorliegen von Schwefel und Eisen in den Bereichen, die im REM-Bild dem Nanopyrit zugeordnet werden können. Für Kohlenstoff und Sauerstoff findet man in diesem Bereich ebenfalls deutliche Intensitäten. Die beiden Elemente finden sich auch in anderen Bereichen – allerdings immer gemeinsam, was darauf hindeutet, dass sie repräsentativ für das sGO sind. Insgesamt deuten die EDX-Messungen auf einen Verbund von sGO und Pyrit im Hybridmaterial hin.

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

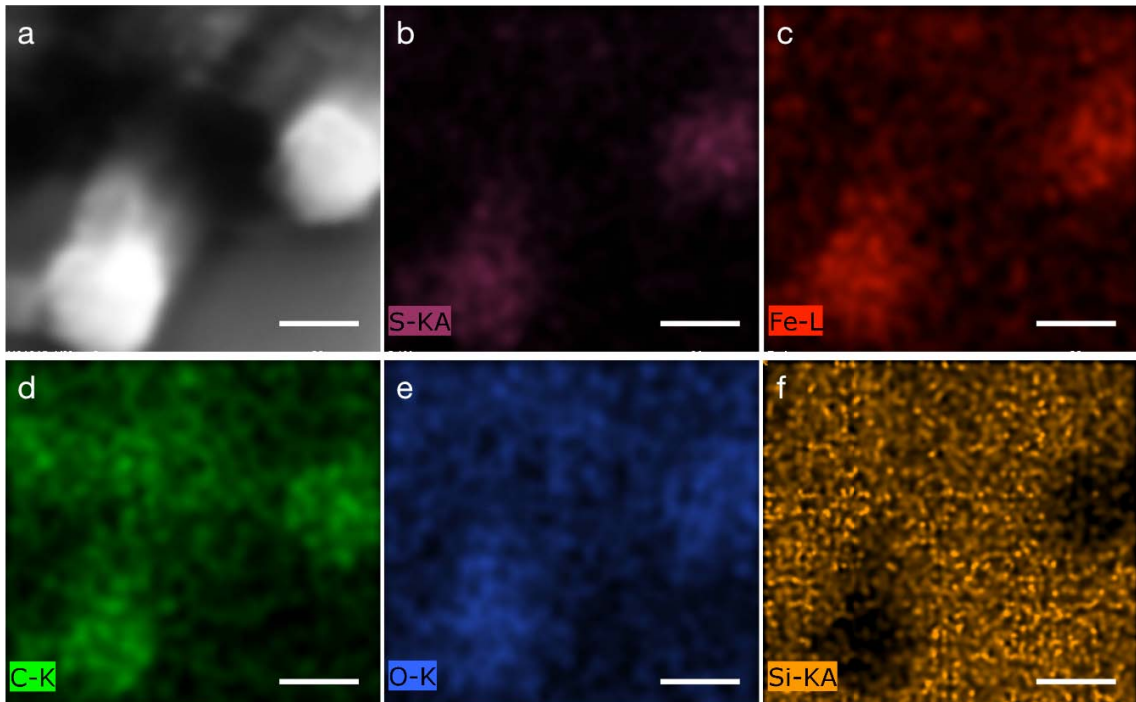


Abbildung 3–97: Original-REM-Bild (a) zu den gezeigten Element-Mapping-Bildern für die Elemente Schwefel (b), Eisen (c), Kohlenstoff (d), Sauerstoff (e) und Silizium (f). **INFO:** Der Maßstab in allen Abbildungen entspricht 80 nm.

In den thermogravimetrischen Untersuchungen aus Abbildung 3–98 a wird gut sichtbar, weshalb die Herstellung des Hybridmaterials ohne einen thermischen Reduktionsprozess von Vorteil ist. Das Pyrit-Pulver ist thermisch nicht stabil und zersetzt sich bereits ab etwa 200 °C in mehreren Schritten. Im Hybridmaterial kann man diese Schritte nachverfolgen, wobei sich gleichsam die Zersetzung des sGO zeigt. Dieses wird allerdings erst bei Temperaturen >600 °C für die weitere Zersetzung bestimmend.

Die Bestimmung des Gewichtsanteils von sGO im Hybridmaterial ist aufgrund der gleichzeitig stattfindenden Zersetzungsprozesse und durch die enge Verbindung mögliche neue Prozesse nicht sinnvoll abschätzbar²¹⁶: Für verschiedene Temperaturen ergeben sich rechnerische Werte von 18.8 wt% (850 °C), 7.3 wt% (600 °C) und 11.3 wt% (350 °C). Bei der Herstellung des Hybridmaterials wurden jedoch 10.0 wt% sGO eingesetzt was unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen im Bereich der erhaltenen Werte liegt.

3. Ergebnisse

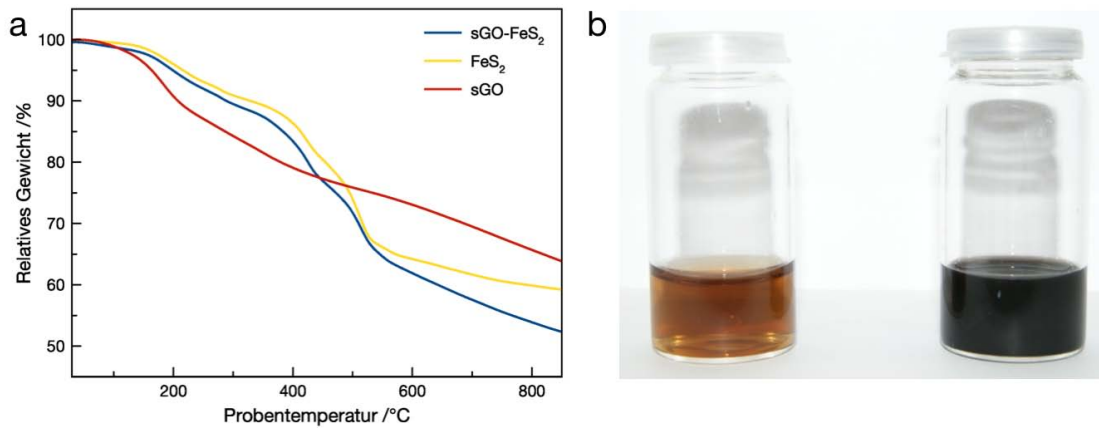


Abbildung 3–98: a) TGA-Messungen des sGO-FeS₂-Hybridmaterials, der Nanopyrit-Partikel und des verwendeten sGO. **b)** Fotografien einer wässrigen GO-Dispersion und der DMF-Dispersion von sGO-FeS₂ (~0.3 mg mL⁻¹).

Beide Materialien – mit und ohne sGO – wurden als Aktivmaterial in Zellen eingebaut. Leider zeigte sich, dass mit den verwendeten Parametern keine funktionierenden Zellen herstellbar waren. Auch ein alternativer Ansatz für Pyrit mit Natrium^{211,217} anstelle von Lithium waren nicht erfolgreich. Es ist anzunehmen, dass die Pyritpartikel in der vorliegenden Form nicht als Aktivmaterial funktionieren. An dieser Stelle wäre eine Synthese von Pyrit in Gegenwart des sGO eine weitere zu verfolgende Strategie.

3.7.2. Fe₂O₃ Nanoreis

Neben den Superpartikeln Ni@Fe₂O₃ sollte eine weitere interessante Morphologie – Fe₂O₃-Nanoreis – mit dem sGO hybridisiert werden. In Bezug auf diese Morphologie zeigen Untersuchungen von Wang et al¹³⁷, dass in rGO-Gegenwart hergestellter Fe₂O₃-Nanoreis gegenüber in gleicher Weise hergestellten „nackten“ Nanopartikeln in praktisch allen elektrochemischen Untersuchungen bessere Stabilitäten und Leistungen erzielte.

Der Fe₂O₃-Nanoreis wurde von Herrn [REDACTED] zur Verfügung gestellt. Dabei ist anzumerken, dass die hier verwendeten Reiskörner etwa 500 nm groß sind, Wang et al verwendeten Reiskörner mit etwa 100 nm Länge.

Im Unterschied zu den vorherigen Hybridisierungen wurden die Reiskörner aus der Trockene mit einer sGO-Dispersion (TEA/DMF, 3 wt% TEA) aufgenommen.

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

Der Gewichtsanteil von sGO im Hybridmaterial mit Nanoreis wurde bei 7.0 wt% eingestellt.

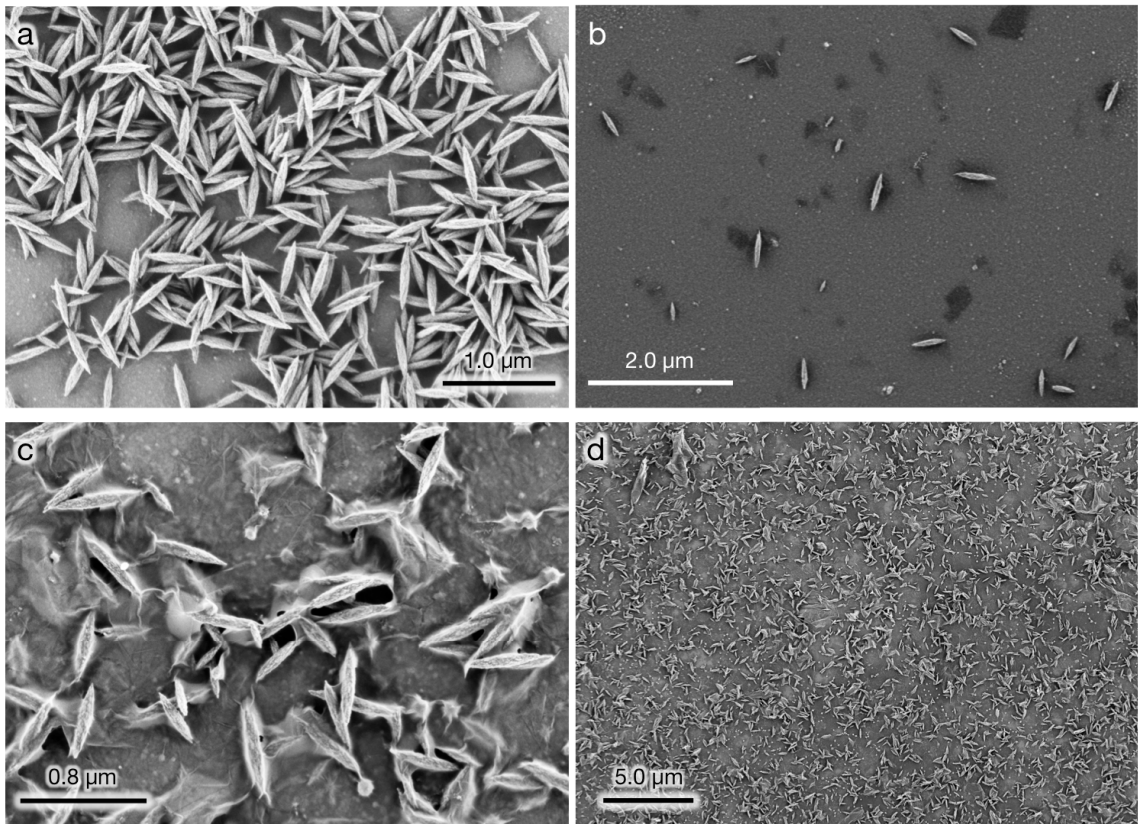


Abbildung 3–99: a) REM-Bild von Fe₂O₃-Nanoreis. Aus DMF aufgetropft auf Si-Wafer. b) REM-Bild von sGO-Nanoreis nach der Hybridisierung mit sGO, aufgeschleudert aus DMF-Dispersion. c/d) REM-Bilder von sGO-Nanoreis nach der Hybridisierung mit sGO, aufgetropft aus DMF-Dispersion.

Die in Abbildung 3–99 gezeigten Rasterelektronenmikroskopbilder zeigen zum einen den unhybridisierten Fe₂O₃-Nanoreis (Bild a), welcher in dieser aufgetropften Probe leicht agglomeriert vorliegt. Die übrigen Bilder zeigen das Hybridmaterial, wobei Abbildung 3–99 b eine aufgeschleuderte, c und d eine aufgetropfte Probe zeigt.

In der aufgeschleuderten Probe ist die Belegungsdichte erwartungsgemäß niedrig. Zu erkennen ist allerdings, dass die Nanoreiskörner niemals alleine, sondern immer mit sGO vorliegen. Inwiefern sich dieses auch um die einzelnen Partikel wickelt, ist aufgrund der ungenügenden Auflösung der gemachten Bilder nicht abschließend festzustellen.

Die aufgetropften Proben zeigen hingegen sehr deutlich, dass die Partikel von sGO umwickelt sind – wobei hier auch die höhere Materialdichte berücksichtigt werden muss. Im Vergleich mit dem unhybridisierten Material liegen die Reis-

3. Ergebnisse

partikel auch weitgehend isoliert vor – die Agglomeration wird also durch die Aufnahme mit sGO verringert. Da bei diesen aufgetropften Proben in etwa der Zustand in der Batterie erhalten wird, ist die gegenseitige Abschirmung und individuelle Umwicklung der Partikel vielversprechend.

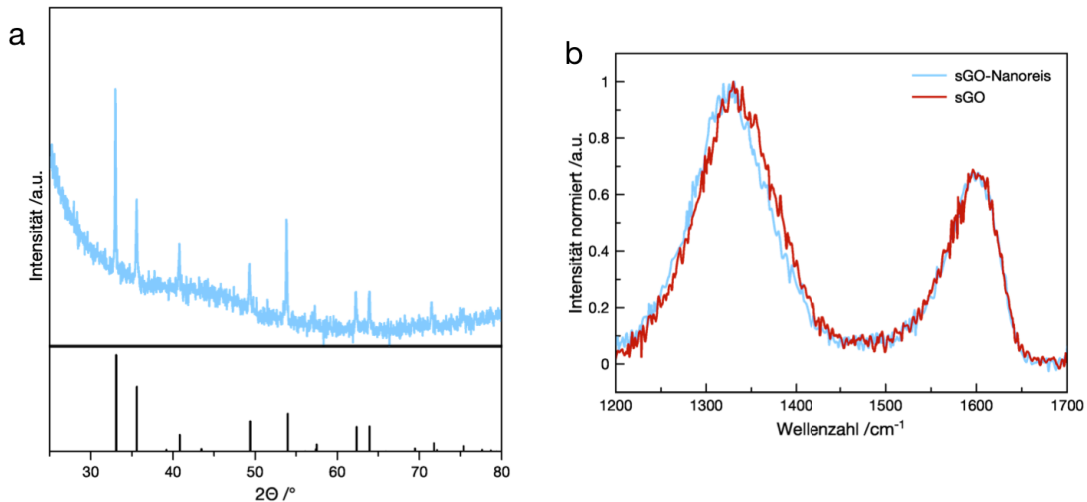


Abbildung 3–100: a) XRD-Spektrum des Hybridmaterials sGO-Nanoreis mit α -Fe₂O₃-Referenz (JCPDS 96-900-0140). **b)** Raman-Spektrum des sGO-Nanoreis-Hybridmaterials im Vergleich mit dem verwendeten sGO.

Das Hybridmaterial wurde weitergehend untersucht auf die Veränderung des eingesetzten Materials. Dabei zeigt das XRD-Spektrum auch nach der Hybridisierung die Reflexe von Fe₂O₃ (Abbildung 3–100 a). Ebenso ist im Raman-Spektrum keine signifikante Veränderung der D- und G-Bande zu erkennen, was für ein unverändertes sGO spricht (Abbildung 3–100 b).

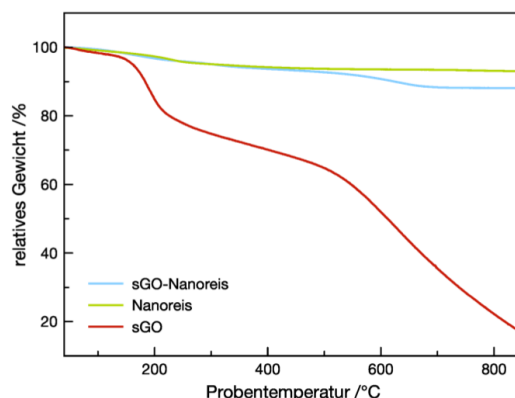


Abbildung 3–101: TGA-Messung des sGO-Nanoreis-Hybridmaterials und der Ausgangsmaterialien.

Die Thermogravimetrische Untersuchung in Abbildung 3–101 zeigt, dass die Zersetzung des Hybridmaterials bei etwa 700 °C abgeschlossen ist, also kein

3.7. Hybridmaterialien mit anorganischen Nanopartikeln & sGO

weitere sGO mehr vorliegt. Im Vergleich mit dem unbehandelten Nanoreis liegt ein relativer Unterschied der Massen von ca. 5% vor, was gut zu den eingesetzten 7 wt% sGO passt.

Die Eignung von sGO-Nanoreis als Aktivmaterial in der Lithium-Ionen Batterie konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr überprüft werden.

4. Zusammenfassung und Fazit

Graphen und auch Graphenoxid sind vielseitige Materialien die durch gezielte Funktionalisierungen neue Eigenschaften erhalten können. Diese Funktionalisierung war Ziel dieser Arbeit, wobei zum einen die Kombination mit Polymeren und zum anderen die Reduktion mit anschließender Hybridisierung durch Nanopartikel im Fokus stand.

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Herstellung von Graphenoxid aus Graphit. Das Material wurde hinsichtlich seiner Eigenschaften ausführlich spektroskopisch und mikroskopisch charakterisiert. Aufgrund seiner großen Formanisotropie konnten bei dem erhaltenen Graphenoxid darüberhinaus Flüssigkristalline Phasen in Wasser und DMF beobachtet werden.

Für eine nicht-kovalente Funktionalisierung von reduziertem Graphenoxid wurden Polymere mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt und umfassend charakterisiert. Diese aromatischen Einheiten sollten als Ankergruppe für die graphitischen Bereiche des reduzierten Graphenoxid dienen. Es konnten Polymere mit einem Pyren-Block hergestellt werden, wobei mit P(DEGMEMMA) und mPEG zwei verschiedene solubilisierende Blöcke verwendet wurden. Darüberhinaus wurden auch Perylenbisimide mit mPEG-Seitenketten hergestellt. In Kombination mit dem reduzierten Graphenoxid konnten jedoch keine Bedingungen gefunden werden, die stabile Dispersionen aufgrund von π - π -Wechselwirkungen der Polymere mit dem Graphen-Material zeigten. Dabei wurden sowohl verschiedenste Lösungsmittel für die Dispersion, als auch unterschiedliche Wege der Reduktion geprüft.

Eine kovalente Funktionalisierung von Graphenoxid wurde durch Kopplung ω -Amino-Funktionalisierten Polystyrols an die am Rand liegenden Carbonsäuregruppen des Graphenoxids erreicht. Trotz den Herausforderungen durch die Aufreinigung des Material konnte mit diesem Aufpropf-Ansatz ein Produkt erhalten werden, dass sich in organischen Lösungsmitteln lösen ließ – wenn

4. Zusammenfassung und Fazit

auch nur in begrenzter Menge. Die Messung der Trübungskurve in Cyclohexan und die Verschiebungen der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen zeigen darüber hinaus die erfolgreiche Funktionalisierung.

Aufgrund vorzeitigen Agglomerierens konnte in Lösung für das Polystyrol-funktionalisierte Graphenoxid keine Konzentration erreicht werden die eine Flüssigkristalline Phase zeigt. Vermengt mit Polystyrol und unter Einfluss von äußeren Kräften konnte allerdings eine gewisse Ordnung in Filme und Fäden eingebracht werden. Die Orientierung des funktionalisierten Graphenoxids wurde über die Doppelbrechung im Polarisationsmikroskop beobachtet und konnte durch Aufschmelzen der Filme beeinflusst werden.

Trotz der geringen Löslichkeit des Polystyrol-funktionalisierten Graphenoxids in organischen Lösungsmitteln konnte dieses verwendet werden um mikroporöse Filme herzustellen. Dabei wurden sogenannte Atmungsfiguren unter Verwendung von Schwefelkohlenstoff- und Dichlormethan-Lösungen hergestellt.

Je nach Verhältnis von freiem und zugesetztem Polymer zum funktionalisierten Graphenoxid konnten Filme mit unterschiedlichem Charakter erhalten werden, was unter anderem anhand von REM-Aufnahmen und Kontaktwinkelmessungen gezeigt werden konnte.

In einem zweiten Teil dieser Arbeit wurde Graphenoxid unter der Verwendung von Oleum umgesetzt. Die erfolgreiche Herstellung von reduziertem, sulfatiertem Graphenoxid konnte durch verschiedene spektroskopische Techniken wie Raman, XPS und IR gezeigt werden. Durch die Reduktion wurden unter anderem die Bereiche sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs vergrößert, wie die Veränderung der Bandenverhältnisse im Raman-Spektrum zeigen. Darüberhinaus konnte die literaturbekannte Vorschrift mit einem wässrigen und damit „grüneren“ Aufarbeitungsschritt optimiert werden.

Mit der Kombination des reduzierten, sulfatierten Graphenoxids und anorganischen Nanopartikeln konnten verschiedene Hybridmaterialien naßchemisch und ohne thermische Belastung erzeugt werden. Die anorganischen Partikel

mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Morphologie wie FeS_2 -Kugeln und Fe_2O_3 -Stäbchen oder auch $\text{Ni@Fe}_2\text{O}_3$ -Superpartikel wurden von dem Graphen-Material umwickelt und darüberhinaus auch separiert, was beispielsweise durch REM-Aufnahmen gezeigt werden konnte. Der direkte Kontakt, also die Umwicklung der Partikel, konnte mit HRTEM-Aufnahmen und durch EDX-Messungen veranschaulicht werden. Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung zeigten darüberhinaus, dass die Materialien durch die Wechselwirkung im Hybridmaterial an sich nicht verändert werden.

Aufgrund der einzelnen Bestandteile in den Hybridmaterialien ist dies ein leicht zugänglicher und vielseitiger Ansatz für interessante Anodenmaterialien in Lithium-Ionen Batterien. Das Material aus reduziertem, sulfatiertem Graphenoxid und den $\text{Ni@Fe}_2\text{O}_3$ -Superpartikeln wurde deshalb in seiner Eignung als Aktivmaterial in diesen Batterien überprüft. Im Vergleich mit den unhybridisierten Partikeln konnte eine deutlich verbesserte elektrochemische Leistungsfähigkeit beobachtet werden: Beispielsweise konnten in C-Ratentests durchweg höhere Kapazitäten erhalten werden. Auch eine Langzeit-Zyklisierung bei konstant moderater Rate (0.05C) zeigte mit etwa doppelt so hoher Kapazität nach 40 Zyklen eine signifikante Verbesserung. Die Gründe dafür können mit der effektiven Umwicklung durch das Graphen-Material erklärt werden. So ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit in direkter Umgebung der anorganischen Nanopartikel zu erwarten, aber auch eine Stabilisierung der Nanostruktur während den elektrochemischen Umwandlungsprozessen.

Zusammenfassend konnten in dieser Arbeit verschiedene Funktionalisierungen von Graphenoxid gezeigt werden. Die Verbindung von Graphenoxid mit Polymeren war dabei mit unterschiedlichen Herausforderungen verbunden, wobei mit einer kovalenten Verknüpfung erfolgreich Polystyrol-funktionalisiertes Graphenoxid erhalten wurde, welches in verschiedenen Filmen Anwendung fand. Mit der Herstellung von Hybridmaterialien aus reduziertem, sulfatiertem Graphenoxid und anorganischen Nanopartikeln konnte ein flexibler und einfach zugänglicher Weg zu neuen Materialien gezeigt werden. Die sehr erfolgreichen

4. Zusammenfassung und Fazit

Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften zeigen das große Potential dieser Materialien.

5. Analysemethoden und Synthesen

5.1. Analysemethoden und -geräte

Für die Messung von NMR Spektren wurden die Spektrometer *Avance III HD 300* (300 MHz) und *Avance II 400* (400 MHz) der Firma BRUKER verwendet. Zur Auswertung der NMR Spektren kam die Software *MestReNova 10.0* der Firma MESTRELAB RESEARCH LAB S.L. zum Einsatz. Zur Ermittlung der chemischen Verschiebung wurde als interne Referenz die Verschiebung der literaturbekannten Lösungsmittelsignale verwendet.²¹⁸

Als Messgerät für Infrarotspektren wurde das *FT/IR-4100* Spektrometer der Firma JASCO verwendet. Dieses ist mit einem ATR-Probenstisch *MIRacle™ single reflection* der Firma PIKE TECHNOLOGIES ausgestattet. Zur Auswertung der Infrarotspektren wurde die Software *Spectra Manager™ II* der Firma JASCO genutzt.

Die Raman-Spektroskopie wurde unter Verwendung eines HORIBA *Jobin Yvon LabRAM HR* Spektrometers bei Raumtemperatur durchgeführt. Dieses Spektrometer ist mit einem integrierten optischen Mikroskop vom Typ OLYMPUS *BX41* sowie einem Silicium-basierten CCD Detektor ausgestattet. Zur Messung wurde ein Objektiv mit 100-facher Vergrößerung verwendet. Ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser diente als Anregungsquelle bei einer Emissionswellenlänge von 532.2 nm. Der fokussierte Laserstrahl weist einen Radius von circa 2x2 µm auf.

Die Aufnahme von UV/vis-Spektren wurde mit dem Gerät *V-630 Spectrophotometer* der Firma JASCO durchgeführt. Dabei wurde ein temperierbarer Probenhalter vom Typ *ETC-717*, ebenfalls Firma JASCO, verwendet und dieser sofern nicht anders angegeben auf eine Temperatur von 20 °C eingestellt. Zum Auswerten der Spektren wurde die Software *Spectra Manager™ II* der Firma JASCO genutzt.

5. Analysemethoden und Synthesen

Zur Molekulargewichts- und Polydispersitätsbestimmung von Polymeren wurde die Größenausschlusschromatographie (SEC) genutzt. Für die Messung wurde eine modular aufgebaute Anlage der Firma JASCO verwendet, bestehend aus HPLC-Pumpe *PU-1580*, Autosampler *AS-1555*, UV-detektor *UV-1575* und Brechungsindex-Detektor *RI-1530*. Als Eluent wurde Tetrahydrofuran verwendet und die Kalibration mit Polystyrolstandards durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Konzentration von etwa 2.5 mg mL^{-1} angesetzt und als interner Standard wenig Toluol hinzugefügt. Die Trennsäulen sind mit hochvernetztem Polystyrol gefüllt. Zur Steuerung der Anlage und zur Auswertung der Messkurven wurde die Software *PSS WinGPC Unity* der Firma POLYMER STANDARD SERVICE GMBH benutzt.

Für thermogravimetrische Analysen wurde das Gerät *Pyris 6 TGA* von PERKINELMER verwendet. Für die Steuerung des Gerätes und die Auswertung wurde die Software *Pyris 10.1* von PERKINELMER verwendet. Sofern nicht anders angegeben wurden die Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Eine typische Messung beginnt mit einem Temperierungsschritt bei $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, gefolgt von kontinuierlichem Heizen mit einer Rate von $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Zur Messung von Glasübergangstemperaturen mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie wurde das Gerät *DSC 8500* des Herstellers PERKINELMER verwendet. Zur Steuerung des Gerätes und für die Auswertung der gemessenen Spektren wurde die Software *Pyris 10.1* von PERKINELMER verwendet.

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden einem *Zeiss 1530 Gemini* Rasterelektronenmikroskop des Herstellers CARL ZEISS AG aufgenommen. Die Beschleunigungsspannungen lag zwischen 0.1 bis 2.0 kV . Die Proben wurden durch Aufdrücken von Feststoff auf einen gereinigten Silizium-Wafer oder leitendes Klebeband, sowie durch Auftropfen oder Aufschleudern aus Lösung auf einen gereinigten Silizium-Wafer hergestellt.

Für EDX-Messungen im Rasterelektronenmikroskop wurden ein Gerät vom Typ *HITACHI SU 8000* der Firma HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES EUROPE GMBH ver-

wendet, welches mit einem *XFlash 5010* Röntgendetektor der Firma BRUKER ausgestattet war.

Für Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) und mit diesen gekoppelte EDX-Messungen wurden an einem *Tecnai F20* der Firma FEI gemessen.

Röntgenbeugung an Pulvern wurde an einem *D5000* Röntgendiffraktometer der Firma SIEMENS gemessen. Es wurde Cu-K-alpha Strahlung verwendet.

Es wurden zwei verschiedene optische Mikroskope verwendet. Das Polarisationsmikroskop *BX51* der Firma OLYMPUS ist ausgestattet mit einer Kamera des Typs *Color View II* der Firma SOFT IMAGING SYSTEMS, welche wiederum mit der Software *Cell^D* der Firma OLYMPUS gesteuert wurde. Für weitere Aufnahmen wurde darüberhinaus das Mikroskop *BX53* der Firma OLYMPUS verwendet. Dieses ist mit einer Kamera vom Typ *XC30* ausgestattet welche von der Software *cellSens Dimensions* – beides Firma OLYMPUS – angesteuert wurde.

Für die Rasterkraftmikroskopie wurde das Gerät *Dimension mit Nanoscope IIIa Controller* der Firma DIGITAL INSTRUMENTS (BRUKER AFM PROBES) verwendet. Für die Messung im Tapping Mode wurde ein Cantilever vom Typ *ACTG* der Firma APPNANO verwendet.

Für die Elementaranalyse wurde der *Vario EL cube* von ELEMENTAR mit entsprechender Software verwendet.

Atomabsorptions-Spektren wurden an einem *5100ZL* Spektrometer der Firma PERKINELMER gemessen.

Bei dem zur Reinigung von Siliziumwafern und Glasobjektträgern verwendeten Plasma Ofen handelt es sich um den *Plasma Prep 5* von GALA INSTRUMENTE. Sofern nicht anders angegeben wurde das Plasma mittels einer Sauerstoffatmosphäre erzeugt.

5. Analysemethoden und Synthesen

Zur Messung der Luftfeuchtigkeit wurde das Hygrometer *MS-10* der Firma VOLTGRAFT verwendet.

Die Messungen der Kontaktwinkel wurden mittels dem Gerät *OCA 15* und der zugehörigen Software *SCA20 Version 1.42*, beide Firma DATAPHYSICS INSTRUMENTS GMBH, durchgeführt. Es wurde als Tropfenflüssigkeit *MilliQ-Wasser* (1 μL) verwendet.

Es wurden zwei Ultraschall-Homogenisatoren mit Titan-Sonotroden verwendet: Für Volumina über 25 mL wurde ein BRANSON *Digital Sonifier Model 250-D* mit Microtips verschiedener Größen verwendet. Bei kleineren Volumina kam ein *Sonopuls mini20* der Firma BANDELIN zum Einsatz. Darüberhinaus wurden verschiedene Ultraschallbäder vom Typ BANDELIN *Sonorex Super* verwendet.

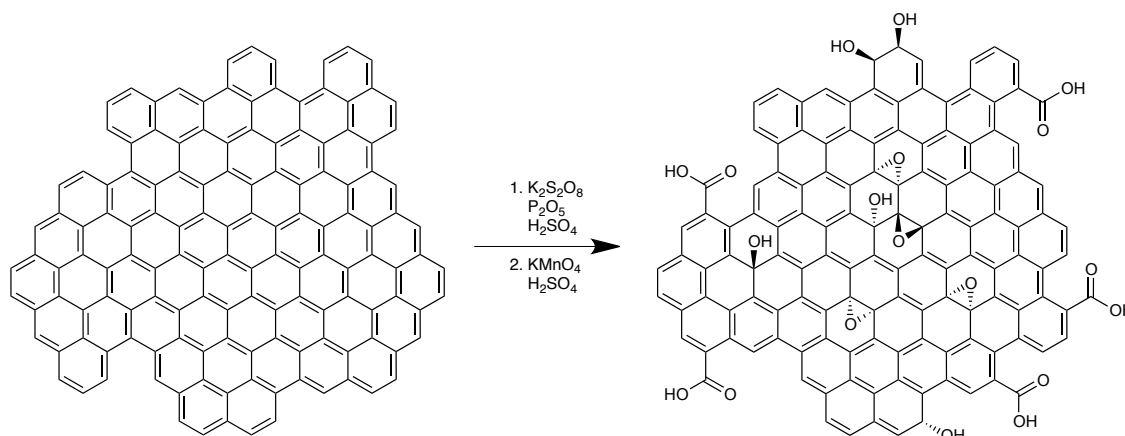
Die Geräte zur Elektrochemischen Charakterisierung sind im experimentellen Teil (Kapitel 5.3.12.3) aufgeführt.

5.2. Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden in hoher Reinheit („Purum“, „Puriss“, p.a., oder entsprechend) von SIGMA-ALDRICH, ACROS ORGANICS, MERCK und ALFAAESAR bezogen und verwendet wie erhalten. Bei der Verwendung stabilisierter Substanzen wurde die Chemikalie destillativ aufgereinigt (THF, Styrol, Dioxan, DEGMEMMA). Als Graphit in der Graphenoxid-Synthese wurde ALFAAESAR *Graphite Flake natural, -325 mesh, 99.8% (metals basis)* verwendet.

5.3. Synthesen

5.3.1. Graphenoxid



Die Oxidation wurde entsprechend einer modifizierten Hummers-Offeman Methode nach Gao et al. durchgeführt.³¹

Entsprechend der Vorschrift wird das Graphit voroxidiert. In einem 500 mL Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Rührkern werden in kleinen Portionen 8.6 g Natriumpersulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 36.1 mmol) und 8.6 g Phosphorpentoxid (P_4O_{10} ; 60.6 mmol) in 40 mL konzentrierte Schwefelsäure bei 80 °C eingerührt. Unter Rühren wird sukzessive 10 g Graphit (ALFA AESAR, Graphite Flake, natural, -325 mesh, 99.8%, 833.3 mmol) hinzugegeben, aufgrund von Gasentwicklung ebenfalls in kleinen Portionen. Es wird für 4.5 h gerührt und nach Abkühlen 300 mL vollentsalztes Wasser hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die saure Dispersion zentrifugiert (30 min bei 4000 rpm). Die überstehende wässrige Lösung wird verworfen, ebenso wie aufschwimmendes Graphit. Es wird 5x mit vollentsalztem Wasser gewaschen und zentrifugiert. Das voroxidierte Graphit wird über drei Tage im Abzug getrocknet und schließlich 18.99 g Rohprodukt erhalten.

Der getrocknete Feststoff wird vollständig in einen 1000 mL Dreihalsrundkolben gegeben und unter Rühren und Eisbadkühlung mit 230 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nachdem der Feststoff gut dispergiert ist, wird 60 g Kaliumpermanganat (KMnO_4 , 379.7 mmol) in kleinen Portionen eingerührt. Hierbei wird die Temperatur auf unter 10 °C gehalten. Sobald das Kaliumper-

5. Analysemethoden und Synthesen

manganat vollständig hinzugefügt ist, wird das Eisbad entfernt und die Suspensionstemperatur mit leichter Erwärmung auf 35 °C erhöht. Bei dieser Temperatur wird für 2 h intensiv gerührt. Anschließend werden 300 mL vollentsalztes Wasser langsam und unter Hitzeentwicklung zu getropft. Der Kolbeninhalt wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zu der intensiv gerührten Dispersion werden 50 mL einer 18%igen Wasserstoffperoxidlösung zu getropft, wobei mit einhergehender Schaumbildung eine homogene, hellbraune Dispersion erhalten wird. Nach Stehen über Nacht wird die überstehende klare Lösung abdekantiert und der Bodensatz mit 1M HCl aufgeschlämmt. Die salzsaurer Dispersion wird zentrifugiert und das Waschen mit Salzsäurelösung insgesamt dreimal durchgeführt. Anschließend wird solange mit vollentsalztem Wasser gewaschen und zentrifugiert bis die überstehende Lösung etwa pH = 5 hat. Das Sedimentieren ist bei diesem pH-Wert schwierig, weshalb mit vollentsalztem Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt wird.

Die resultierende Mischung wurde nun wechselnd im Ultraschallbad behandelt um das Graphitoxid zu exfolieren und anschließend zentrifugiert um nicht- oder wenig-exfoliertes Graphitoxid abzutrennen. Dabei wird die im Zentrifugations-schritt überstehende bräunliche Suspension verwendet, nicht der klare farblose Überstand oder das braune Sediment (welches jedoch weiter im Ultraschallbad behandelt/exfoliert wird und analog aufgearbeitet wird).

Um restliche ionische oder andere wasserlösliche Verunreinigungen zu entfernen, wurde die so gewonnene Graphenoxid-Suspension mehrere Tage gegen vollentsalztes Wasser dialysiert (Membran aus regenerierte Cellulose, Molekulargewichts-Ausschlussgrenze 14 kDa).

Zunächst wird also eine Graphenoxid-Suspension erhalten mit Gewichtskonzentrationen zwischen 0.43 wt% und 0.04 wt%.

Für Versuche in welchen trockenes Graphenoxid benötigt wird, wurde die Graphenoxid-Suspension für 30 Minuten bei 4500 rpm und etwa 4 °C zentrifugiert. Sofern sich bei der Lagerung größere Agglomerate gebildet hatten, wurden diese so abgetrennt. Der Überstand wurde in flüssigem Stickstoff schockgefroren und gefriergetrocknet.

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3582 w br (-O-H Valenz), 3347 m br (-O-H Valenz), 3228 m br (-O-H Valenz), 1816 w (-C=O Valenz, Ketone), 1733 m (-C=O Valenz. Carbonsäure), 1624 m br (Ringschwingung Aromat, H-O-H Deformation), 1367 m br (-C-OH Streck), 1280 m (C-O-C Valenz), 1227 m (C-O-C Valenz), 1065 s (C-O Streck), 980 m, 757 s (-C-H Deformation, arom.), 696 ss (-C-H Deformation, arom.).

Raman D-Bande = 1332 cm^{-1} , G-Bande = 1593 cm^{-1} ;
Intensitätsverhältnis (I_D/I_G): 1.79/1.

Elementaranalyse C: 46.66%; H: 3.40%; N: 0%; S: 1.29%.

5.3.2. GO-Reduktion mit Hydrazin

In einem Rundkolben mit Rührkern wird eine wässrige Graphenoxid-Dispersion (4.045 g, 0.16 wt%, 6.5 mg Graphenoxid) mit 60 mL vollentsalztem Wasser verdünnt. Die Dispersion wird mit wässriger Ammoniak-Lösung (25 wt%) auf einen pH von ca. 11 eingestellt. Die Mischung wird unter Rühren auf $95 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und in der Hitze Hydrazinhydrat (0.1 mL, 103 mg, 2 mmol) hinzugegeben. Nach 180 Minuten bei $95 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die Mischung abgekühlt und in einen Dialysierschlauch (reg. Cellulose, MWCO 3.5 kDa) überführt. Es wird eine Woche gegen Wasser dialysiert, wobei das reduzierte Graphenoxid langsam sedimentiert. Das Produkt wird isoliert und gefriergetrocknet. Man erhält ein schwarzes, leicht metallisch glänzendes, fluffiges Produkt (etwa 8 mg)

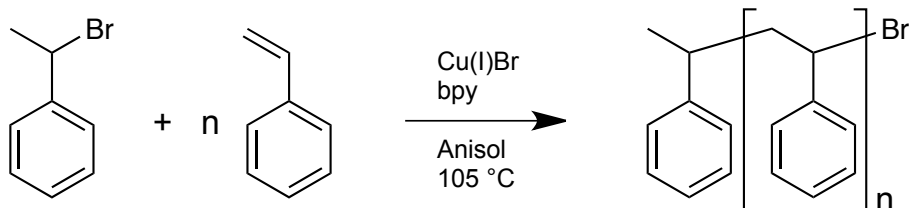
Die Ausbeutebestimmung wird durch das deutliche statische Aufladen des Materials erschwert.

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2376 m br, 2300 m br, 2100 m br, 1992 w, 1850 m br, 1560 m br (-C=C Valenz, Ringschwingungen, arom), 1166 s br.

Raman D-Bande = 1332 cm^{-1} , G-Bande = 1585 cm^{-1} ;
Intensitätsverhältnis (I_D/I_G): 1.55/1.

5.3.3. Amin-funktionalisiertes Polystyrol

5.3.3.1. Polystyrol mit ω -ständigem Brom

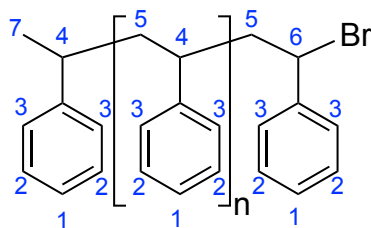


In ein Schlenkrohr mit Septum und Rührkern wird Styrol (8.11 g, 77.9 mmol), 1-Bromomethylbenzol (193 mg, 1.04 mmol), Kupfer(I)-bromid (149 mg, 1.04 mmol), 2,2'-Bipyridin (315 mg, 2.02 mmol) und Anisol (5 mL) gegeben und für 50 Minuten mit Argon bei Raumtemperatur durchgespült. Die braune Suspension wird bei 105 °C im Ölbad für 17.5 Stunden unter Argon gerührt. Die grünlich-braune Suspension wird mit kaltem Wasser rasch abkühlt und mit Dichlormethan verdünnt. Nach Filtrieren über neutralem Aluminiumoxid wird das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Die klare, farblose Lösung wird in Hexan gefällt, und wiederholt aus Dichlormethan in Hexan gefällt. Nach Trocknen über Nacht im Vakuum wird ein farbloses Pulver erhalten (4.985 g; Massenausbeute: 60%).

GPC UV-Detektor: $M_n = 8380$ g/mol; $\bar{D} = 1.11$

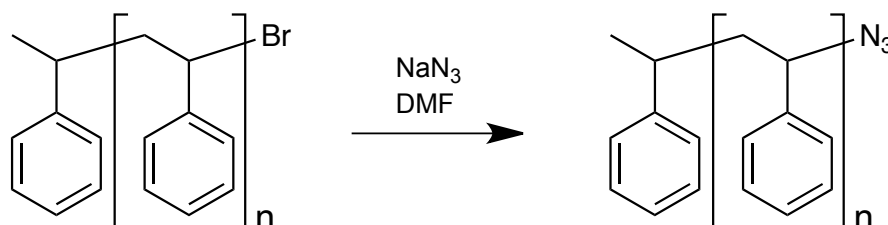
RI-Detektor: $M_n = 8370$ g/mol; $\bar{D} = 1.11$

NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.20-6.97 (br m, 3nH, *m*-, *p*-ArH (1, 2)), 6.84-6.40 (br m, 2nH, *o*-ArH (3)), 4.45 (br m, 1H, CHBr (6)), 2.38-1.87 (br m, 1nH, CH_2CHAr (4)), 1.45 (br m, 2nH, CH_2CHAr (5)), 1.06 (br m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$ (7)).



FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3081 w (-C-H Valenz, arom.), 3060 w (-C-H Valenz, arom.), 3025 w (-C-H Valenz, arom.), 3001 w (-C-H Valenz, arom.), 2922 m br (-C-H Valenz, aliph.), 2849 w (-C-H Valenz, aliph.), 1942 w, 1872 w, 1802 w, 1729 w, 1600 m (Ringschwingung, arom.), 1581 w (Ringschwingung, arom.), 1493 s (Ringschwingung, arom.), 1451 s (-CH₂-Deformation), 1373 w br, 1182 w, 1155 w, 1068 w, 1028 m, 757 s (-C-H Deformation, arom.), 696 ss (-C-H Deformation, arom.).

5.3.3.2. Polystyrol mit ω -ständigem Azid



In einem 250 mL Rundkolben mit Rührkern wird Polystyrol (aus ATRP, $M_n = 8380$ g/mol; 4.60 g, 0.55 mmol) in 100 mL Dimethylformamid gelöst und sukzessive Natriumazid (370 mg, 5.69 mmol) hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird mit 180 mL Dichlormethan verdünnt, wobei überschüssiges Natriumazid sowie entstandenes Natriumbromid milchig ausfällt. Das Gemisch wird mit entionisiertem Wasser (3x 70 mL), sowie mit halbkonzentrierter Natriumchlorid-Lösung (5x 70 mL) ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird die klare Lösung am Rotationsverdampfer einreduziert und zweimal aus Dichlormethan in kaltem Methanol gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wird ein farbloses Pulver erhalten (3.842 g; Massenausbeute: 83.5%).

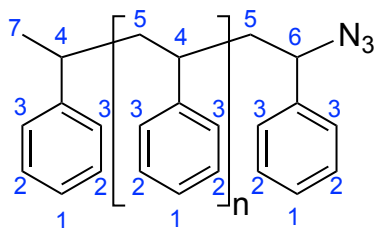
GPC UV-Detektor: $M_n = 8150$ g/mol; $\bar{D} = 1.12$

RI-Detektor: $M_n = 8180$ g/mol; $\bar{D} = 1.11$

NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.20-6.97 (br m, 3nH, *m*-, *p*-ArH (1, 2)), 6.84-6.40 (br m, 2nH, *o*-ArH (3)), 3.96 (br m, 1H, CHN₃ (6)),

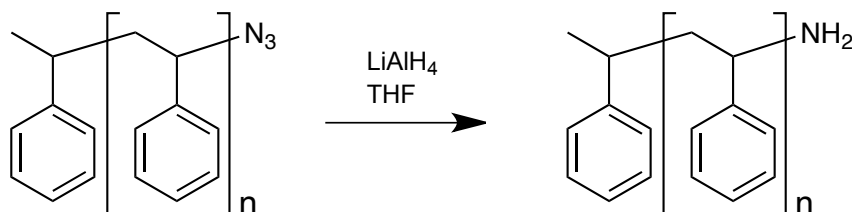
5. Analysemethoden und Synthesen

2.38-1.87 (br m, 1nH, CH₂CHAr (4)), 1.45 (br m, 2nH, CH₂CHAr (5)), 1.06 (br m, 3H, CH(CH₃) (7)).



FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3081 w (-C-H Valenz, arom.), 3060 w (-C-H Valenz, arom.), 3025 w (-C-H Valenz, arom.), 3001 w (-C-H Valenz, arom.), 2922 m br (-C-H Valenz, aliph.), 2849 w (-C-H Valenz, aliph.), 2093 w (-N₃-Valenz) 1942 w, 1872 w, 1802 w, 1729 w, 1600 m (Ringschwingung, arom.), 1581 w (Ringschwingung, arom.), 1493 s (Ringschwingung, arom.), 1451 s (-CH₂-Deformation), 1373 w br, 1182 w, 1155 w, 1068 w, 1028 m, 757 s (-C-H Deformation, arom.), 696 ss (-C-H Deformation, arom.).

5.3.3.3. Polystyrol mit ω -ständigem Amin



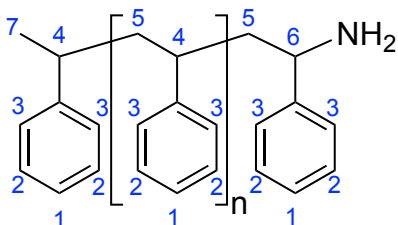
In einem 250 mL Rundkolben mit Rührkern wird azidfunktionalisiertes Polystyrol (3.60 g; $M_n = 8150$ g/mol; 0.44 mmol) und Lithiumaluminiumhydrid (460 mg; 12.12 mmol) vermengt und 80 mL getrocknetes Tetrahydrofuran hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht werden zu der grauen Suspension sukzessive 12 mL milliQ-Wasser getropft. Der entstehende Niederschlag von Aluminiumhydroxid wird mit wenigen Tropfen Schwefelsäure (10 wt%) aufgelöst. Das Polymer wird durch mehrfaches Ausschütteln mit Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit konzentrierter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die neutrale organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel vollständig ent-

fernt. Es wird aus Dichlormethan in Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein farbloses Pulver (3.162 g; Massenausbeute: 87.8%).

GPC UV-Detektor: $M_n = 7680$ g/mol; $\bar{D} = 1.15$

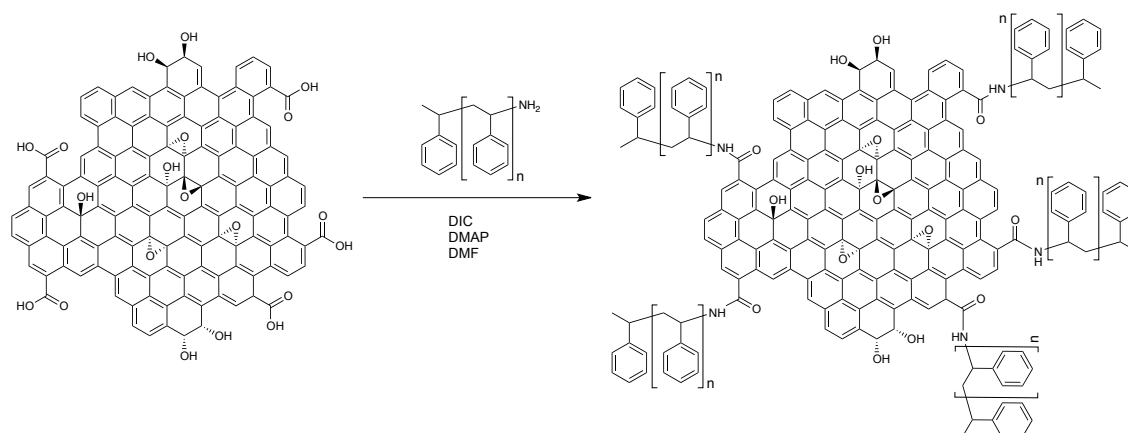
RI-Detektor: $M_n = 7670$ g/mol; $\bar{D} = 1.15$

NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.20-6.97 (br m, 3nH, *m*-, *p*-ArH (1, 2)), 6.84-6.40 (br m, 2nH, *o*-ArH (3)), 3.51 (br m, 1H, CHNH_2 (6)), 2.38-1.87 (br m, 1nH, CH_2CHAr (4)), 1.45 (br m, 2nH, CH_2CHAr (5)), 1.06 (br m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$ (7)).



FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3081 w (-C-H Valenz, arom.), 3060 w (-C-H Valenz, arom.), 3025 w (-C-H Valenz, arom.), 3001 w (-C-H Valenz, arom.), 2922 m br (-C-H Valenz, aliph.), 2849 w (-C-H Valenz, aliph.), 1942 w, 1872 w, 1802 w, 1729 w, 1600 m (Ringschwingung, arom.), 1581 w (Ringschwingung, arom.), 1493 s (Ringschwingung, arom.), 1451 s (- CH_2 -Deformation), 1373 w br, 1182 w, 1155 w, 1068 w, 1028 m.

5.3.4. DIC-Kopplung von ω -Amino-Polystyrol an Graphenoxid



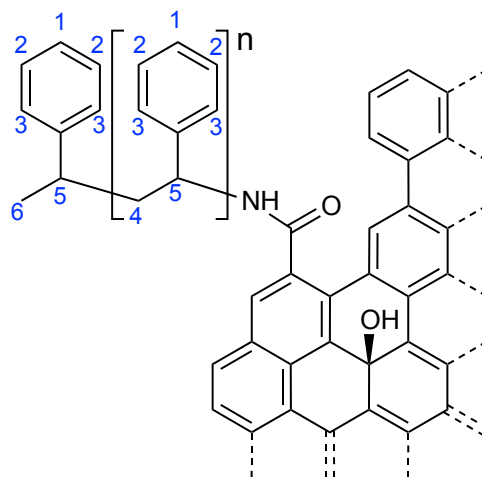
In einem 250 mL Einhalsrundkolben mit Rührkern wird gefriergetrocknetes Graphenoxid (85 mg) gegeben und mit Dimethylformamid (160 mL) suspendiert. Die Mischung wird mit einer Sonotrode homogenisiert (2x 5 Minuten, 70% Amplitude, 10 s An-Puls, 2.5 s Pause-Puls). Anschließend wird aminofunktionalisiertes Polystyrol (595 mg), 4-(Dimethylamino)-pyridin (104 mg, 0.85 mmol), N,N'-Diisopropylcarbodiimid (1.5 mL, 1.2 g, 9.7 mmol) hinzugefügt und die Mischung nach kurzem Rühren für 180 Minuten im Ultraschallbad weiter homogenisiert. Die Suspension wird für sechs Tage im Ölbad bei 65 °C gerührt, dabei nach vier und fünf Tagen für je 60 Minuten im Ultraschallbad beschallt. Zum Entfernen des Dimethylformamids wird die abgekühlte Suspension in Dialysierschläuche (regenerierte Cellulose, MWCO 14000) gegeben und gegen entionisiertes Wasser dialysiert. Der Schlauchinhalt wird von ausfallendem Polystyrol milchig trüb und schließlich gefriergetrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt in Tetrahydrofuran dispergiert und in kaltem Methanol gefällt. Der Niederschlag wird mit Dichlormethan dispergiert und erneut in kaltem Methanol gefällt. Um das überschüssige Polystyrol vom Hybridmaterial abzutrennen wird das Rohprodukt sukzessive mit einer Aceton/Methanol Mischung (80/20 v/v) redispersiert und zentrifugiert. Dabei bleibt ein Großteil des Polystyrols in Lösung, das Hybridmaterial fällt aus. Der Anteil von Methanol wird sukzessive erhöht (Aceton/Methanol 50/50 v/v). Es wird solange redispersiert und zentrifugiert, bis im Überstand kein freies Polystyrol mehr nachgewie-

sen werden kann (NMR). Nach Trocknen im Vakuum werden hellbraune, glänzende Flocken (78 mg) erhalten.

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3620 w br (-O-H Valenz), 3339 m br (-O-H Valenz), 3080 w (-C-H Valenz, arom.), 3056 w (-C-H Valenz, arom.), 3025 m (-C-H Valenz, arom.), 3001 w (-C-H Valenz, arom.), 2902 m br (-C-H Valenz, aliph.), 2842 w (-C-H Valenz, aliph.), 1711 m br (-C=O Valenz), 1644 m (-C=O Valenz), 1600 m (Ringschwingung, arom.), 1492 s (Ringschwingung, arom.), 1450 s (-CH₂ Deformation), 1366 m, 1240 m br, 1213 m br, 1155 m, 1057 s br, 1027 s, 757 m (-C-H Deformation, arom.), 696 s (-C-H Deformation, arom.).

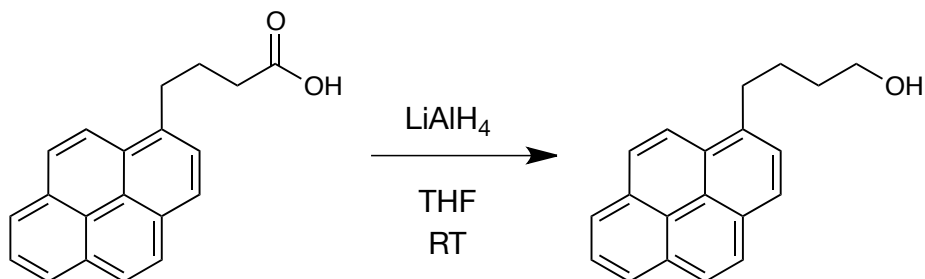
Raman D-Bande = 1336 cm^{-1} , G-Bande = 1597 cm^{-1} ;
Intensitätsverhältnis (I_D/I_G): 1.50/1.

NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.25-6.90 (br m, *m*-/*p*-Ar-H (1, 2)), 6.80-6.30 (br m, *o*-Ar-H (3)), 1.80-0.83 (br m, -CH₂- (4), -CH- (5), -CH₃ (6)).



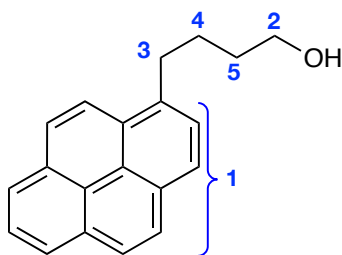
5.3.5. Pyren-Monomer

5.3.5.1. 1-Pyrenbutanol

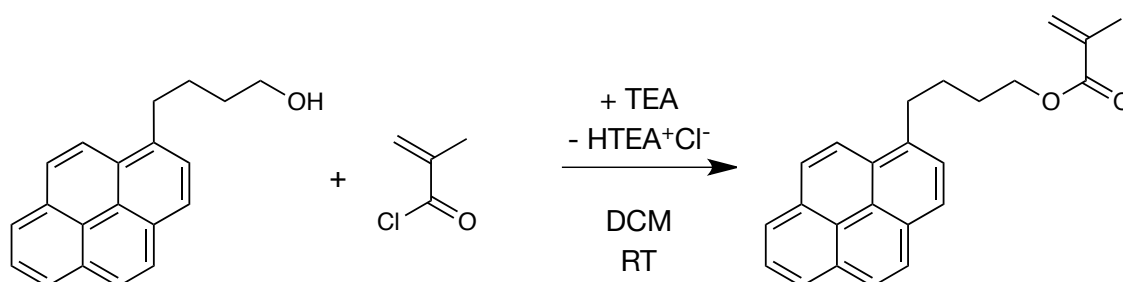


In einem 500 mL Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Thermometer und Rührkern wurde das Lithiumaluminiumhydrid (0.79 g, 20.8 mmol) in etwa 150 mL THF (trocken) suspendiert. Die 1-Pyrenbuttersäure (5 g, 17.3 mmol) wurde mit 200 mL THF gelöst und über den Tropftrichter langsam hinzugegeben. Anschließend wurde der Kolbeninhalt für 2 h bei 60 °C gerührt. Im nächsten Schritt wurde unter Eisbad-Kühlung solange Wasser zugegeben bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Durch Ansäuern der Lösung mit 10%iger Schwefelsäure wurde der Aluminiumhydroxid-Niederschlag aufgelöst und das Reaktionsgemisch anschließend mehrfach mit Diethylether ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein gelbliches Rohprodukt (5.38 g) erhalten, welches im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum noch Anteile des Eduktes zeigt und ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet wurde.

NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.28 (t, $J = 9.4$ Hz, 1H, PyrH (1)), 8.15 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, PyrH (1)), 8.10 (m, 2H, PyrH (1)), 8.01 (m, 2H, PyrH (1)), 7.98 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, PyrH (1)), 7.86 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, PyrH (1)), 3.69 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$ (2)), 3.38 (m, 2H, Pyr $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (3)), 1.93 (m, 2H, Pyr $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (4)), 1.74 (m, 2H, Pyr $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (5)).



5.3.5.2. 1-(4-Pyrenyl) butyl methacrylat (PBMA)

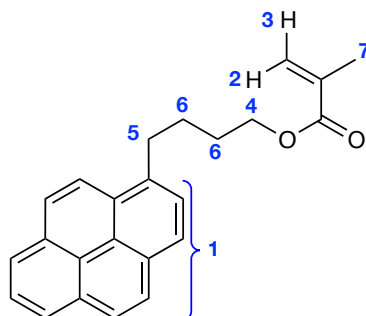


In einem Rundkolben mit Rührkern und Tropftrichter wurde das Pyrenbutanol (5.38 g, Rohprodukt erste Stufe) mit 80 mL Dichlormethan gelöst und Triethylamin (6.08 mL, 4.44 g, 43.9 mmol) hinzugegeben. Unter Argonatmosphäre wurde über den Tropftrichter das in 14 mL Dichlormethan gelöste Methacrylsäurechlorid (2.87 mL, 3.07 g, 29.4 mmol) langsam und bei kontrolliert konstanter Raumtemperatur hinzuge tropft. Es wurde über Nacht gerührt. Nach Verdünnen mit weiteren 30 mL Dichlormethan wurde dreimal mit EI-Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer (Wasserbad 35 °C) entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester: 20/1; $R_f = 0.265$ bei PE/EE 10/1) und nach Vereinigen der sauberen Fraktionen ein blassgelbes Pulver erhalten (2.269 g, 6.6 mmol, Gesamtausbeute: 38,2%).

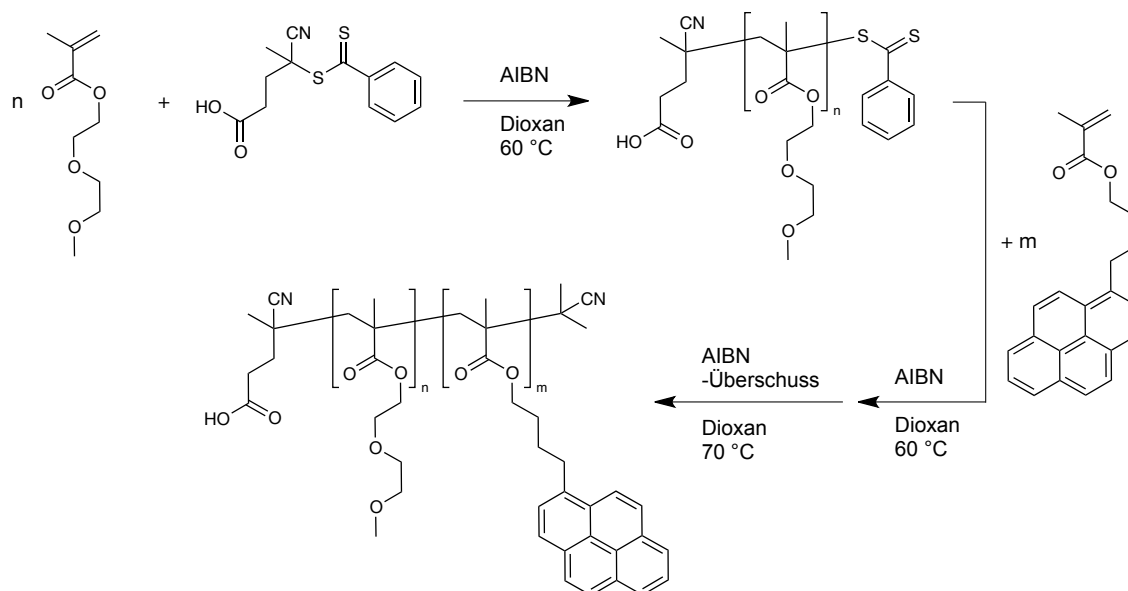
NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.27 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, PyrH (1)), 8.17 (m, 2H, PyrH (1)), 8.11 (m, 2H, PyrH (1)), 8.03 (m, 2H, PyrH (1)), 8.00 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, PyrH (1)), 7.87 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, PyrH (1)), 6.11 (dq, $J = 2.0, 1.1$ Hz, 1H, C=CHH (2)), 5.55 (m, 1H, C=CHH (3)), 4.24 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, COOCH_2 (4)), 3.40 (t,

5. Analysemethoden und Synthesen

$J = 7.6$ Hz, 2H, PyrCH₂- (5)), 2.01-1.83 (m, 4H, PyrCH₂CH₂CH₂CH₂ (6)), 1.95 (m, 3H, CHH=C(CH₃)COO- (7)).



5.3.6. P(DEGMEMA)-b-P(PBMA)



In einem Schlenkrohr wurden Diethylenglycolmethylether methacrylat (2.5 g, 13.3 mmol), 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-buttersäure (93 mg, 0.33 mmol), AIBN (6.6 mg, 0.04 mmol) und Dioxan (4.0 mL, trocken & destilliert) zusammen gelöst und mit drei „Freeze-Pump-Thaw“ Zyklen entgast. Die Lösung wurde für 24 h auf 60 °C erwärmt und zu diesem Zeitpunkt 0.5 mL der Lösung entnommen. Das in der entnommenen Probe vorhandene Polymer wurde mittels Fällen in Hexan aufgereinigt (200 mg, rosa Flüssigkeit). Zu der weiterhin erwärmten Lösung wurde eine in gleicher Weise entgaste Lösung von 1-(4-Pyrenyl) butyl methacrylat (444 mg, 1.3 mmol) und AIBN (6.9 mg, 0.04 mmol) in Dioxan (3 mL, trocken & destilliert) gespritzt. Es wurde für 40 h bei 60 °C gerührt und das Polymer durch wiederholtes Fällen in Hexan aus

Dichlormethan-Lösung aufgereinigt. Es wurde ein rötliches halbfestes Polymer (2.66 g) erhalten und dieses gelöst in Dioxan mit sukzessiver Zugabe von AIBN (insgesamt: 289 mg, 1.76 mmol) solange „verkocht“, bis die rote Farbe der CTA-Endgruppe nicht mehr sichtbar war. Es wurde nach Fällen in Hexan und Trocknen im Vakuumtrockenschrank ein blassgelbes halbfestes Polymer (2.39 g) erhalten.

GPC

P(DEGMEMMA):

UV-Detektor: $M_n = 8200$ g/mol; $\bar{D} = 1.19$

RI-Detektor: $M_n = 9100$ g/mol; $\bar{D} = 1.15$

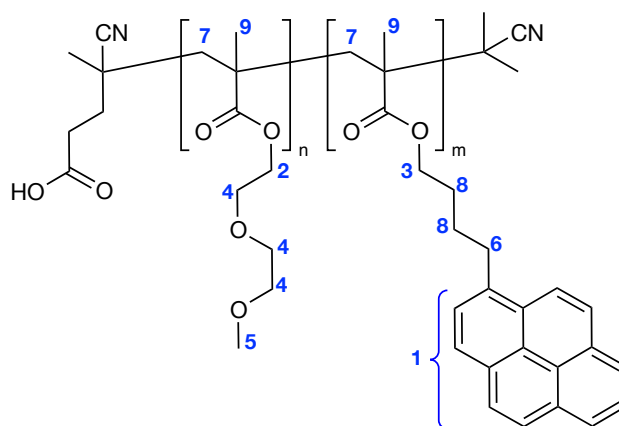
P(DEGMEMMA)-b-P(PBMA):

UV-Detektor: $M_n = 10700$ g/mol; $\bar{D} = 1.16$

RI-Detektor: $M_n = 10600$ g/mol; $\bar{D} = 1.16$

NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.03-7.69 (br m, 9mH, PyrH (1)), 4.09 (br m, 2nH, COOCH_2 - (2)), 3.93 (br m, 2mH, COOCH_2 - (3)), 3.67-3.55 (br m, 6nH, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (4)), 3.39 (br s, 3nH, $-\text{OCH}_3$ (5)), 3.25 (br m, 2mH, PyrCH_2 - (6)), 2.04-1.50 (br m, $(2n+2m+4m)$ H, $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -, $\text{PyrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - (7, 8)), 1.21-0.87 (br m, $(3n+3m)$ H, $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ - (9)).

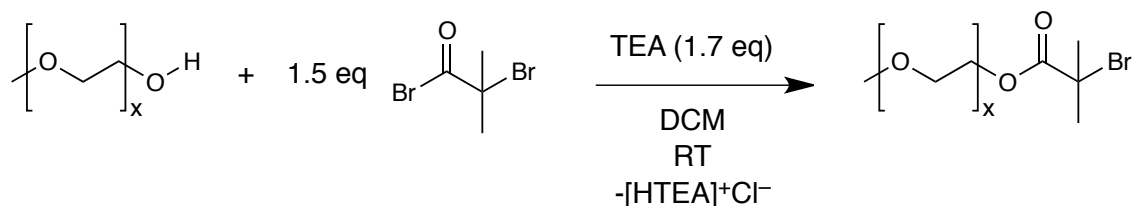
**FT-IR**

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3080 w ($-\text{C}-\text{H}$ Valenz, arom.), 2984 w ($-\text{C}-\text{H}$ Valenz), 2926 m br ($-\text{C}-\text{H}$ Valenz), 2877 m br ($-\text{C}-\text{H}$ Valenz), 2820 w ($-\text{C}-\text{H}$ Valenz), 1724 s ($-\text{C}=\text{O}$ Valenz), 1483 m, 1450 m br ($-\text{CH}_2$ - & $-\text{CH}_3$ - Deformation), 1389 w ($-\text{CH}_3$ - Deformation), 1353 w, 1331 w, 1268

5. Analysemethoden und Synthesen

m (-C-O-C- Valenz), 1244 m (-C-O-C- Valenz), 1108 s br (-C-O-C- Valenz), 1029 m br, 966 m, 945 m, 926 m, 849 s, 746 m, 728 m.

5.3.7. Poly(ethylen glycol) methylether 2-brom isobutyrat



In einem Rundkolben wurde unter Argon-Atmosphäre das Polyethylenglycol und 1.7 Äquivalente Triethylamin vorgelegt. 1.5 Äquivalente Bromisobuttersäurebromid wurden unter Rühren langsam hinzuge tropft, woraufhin ein weißer Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid ausfällt. Nach Rühren über Nacht wurde Methanol zum Umsetzen des Rest-Säurebromids hinzugegeben und nach kurzem Rühren mit halbgesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Rohprodukt wurde in wenig Dichlormethan gelöst und in Hexan gefällt. Anschließend wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5.3.7.1. mPEG₇₅₀ 2-brom isobutyrat

Einwaagen: Polyethylenglycol methylether (750 g mol⁻¹): 5.0 g (6.7 mmol)
2-Brom isobuttersäurebromid: 1.25 mL, ≈ 2.32 g (10.1 mmol)
Triethylamin: 1.58 mL, ≈ 1.15 g (11.39 mmol)
Dichlormethan: 15 mL

Ausbeute: 3.28 g (3.64 mmol, 54,3%)

5.3.7.2. mPEG₂₀₀₀ 2-brom isobutyrat

Einwaagen: Polyethylenglycol methylether (2000 g mol⁻¹): 5.0 g (2.5 mmol)
 2-Brom isobuttersäurebromid: 0.46 mL, ≈ 0.86 g (3.75 mmol)
 Triethylamin: 0.59 mL, ≈ 0.43 g (4.25 mmol)
 Dichlormethan: 15 mL

Ausbeute: 5.01 g (2.37 mmol, 94.9%)

5.3.7.3. mPEG₅₀₀₀ 2-brom isobutyrat

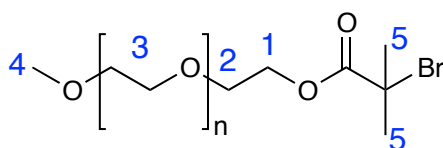
Einwaagen: Polyethylenglycol methylether (5000 g mol⁻¹): 12.5 g (2.5 mmol)
 2-Brom isobuttersäurebromid: 0.46 mL, ≈ 0.86 g (3.75 mmol)
 Triethylamin: 0.59 mL, ≈ 0.43 g (4.25 mmol)
 Dichlormethan: 30 mL.

Ausbeute: 11.12 g (2.16 mmol, 86.3%).

Da beim Ausschütteln keine gute Phasentrennung erreicht werden konnte, wurde ein Teil (3 g) des Produktes gegen Wasser dialysiert (regenerierte Cellulose, MWCO 3500). Nach Trocknen des Schlauchinhaltes konnte – bei deutlichem Substanzverlust (Ausbeute 0.50 g) – ein saubereres Produkt erhalten werden.

5.3.7.4. Spektroskopische Daten

NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 4.30 (m, 2H, -COOCH₂- (1)), 3.71 (m, 2H, -COOCH₂CH₂- (2)), 3.61 (m br, 4nH, -OCH₂CH₂O- (3)), 3.52 (m, 2H, -OCH₂- (3)), 3.35 (s, 3H, -OCH₃ (4)), 1.91 (s, 6H, -C(CH₃)₂Br (5)).



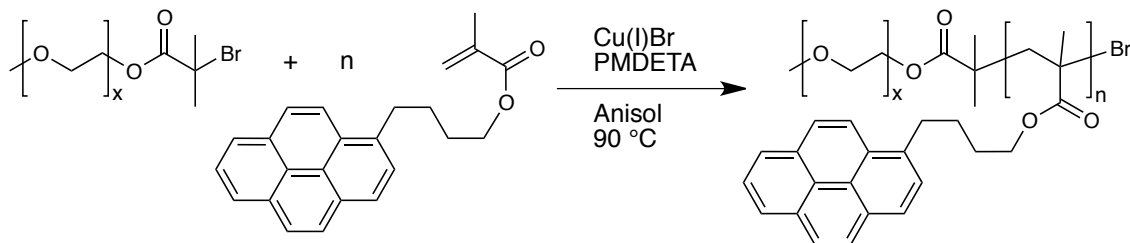
5. Analysemethoden und Synthesen

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2881 s br (C-H Valenz), 2740 w, 2694 w, 1961 w, 1745 m (C=O Valenz), 1465 s br (CH_2 Deformation), 1359 m, 1341 s, 1279 s (C-O-C Valenz), 1240 m (C-O-C Valenz), 1146 s (C-O-C Valenz), 1104 ss br (C-O-C Valenz), 1061 s (C-O-C Valenz), 958 s br.

GPC M_n -Werte in g mol^{-1} .

	mPEG ₇₅₀ -Ini	mPEG ₂₀₀₀ -Ini	mPEG ₅₀₀₀ -Ini
mPEG _{Gewicht}	mPEG ₇₅₀	mPEG ₂₀₀₀	mPEG ₅₀₀₀
M_n (RI)	700	1960	3130
\bar{D} (RI)	1.05	1.08	1.12
M_n (UV)	680	2030	4280
\bar{D} (UV)	1.07	1.07	1.09

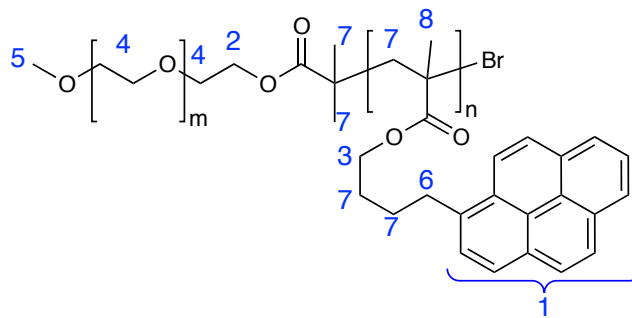
5.3.8. mPEG-b-P(PBMA)



Allgemeine Vorgehensweise: In einem Schlenkrohr wurde 1-(4-Pyrenyl) butyl methacrylat (1.26 g, 3.68 mmol), mPEG₂₀₀₀ 2-brom isobutyrat (0.65 g, 0.3 mmol), Kupfer(I)bromid (43.0 mg, 0.3 mmol), *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (69.3 mg, 0.40 mmol) mit Anisol (5 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit drei „Freeze-Pump-Thaw“ Zyklen entgast und über drei Nächte bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde einmal in Hexan gefällt. Zum Abtrennen des Kupfers wurde mit Dichlormethan gelöst und über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Das Filtrat wurde schließlich erneut in Hexan gefällt und der Niederschlag getrocknet. Man erhält ein halbfestes, leicht gelbliches Produkt (516 mg, 27.0%).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3047 w ($\text{C}_{\text{arom.}}$ -H Valenz), 2979 w (C-H, Valenz), 22924 m (C-H, Valenz), 2875 m (C-H, Valenz), 2818 (C-H, Valenz), 1963 w, 1721 s (C=O Valenz), 1570 m br, 1448 (CH_2 Deformation), 1389 w, 1353 w, 1241 s br (C-O-C Valenz), 1105 ss br (C-O-C Valenz), 1026 s br (C-O-C Valenz), 964 m.

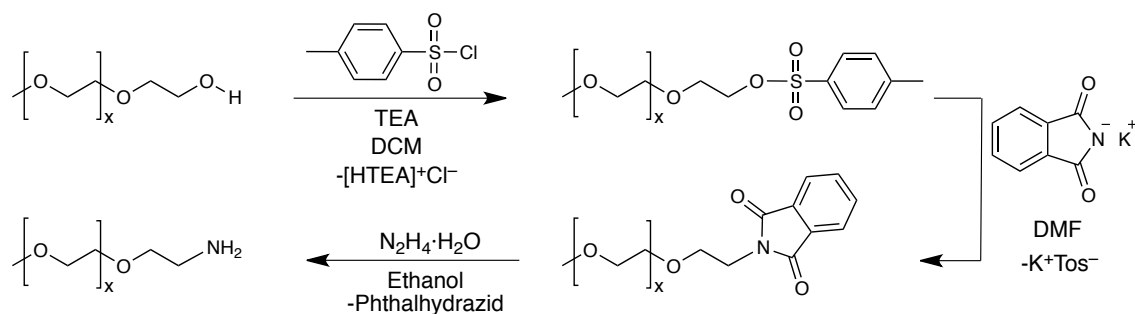
NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.13-7.47 (m br, 9nH, PyrH (1)), 4.09 (m br, 2H, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (2)), 3.90 (m br, 2nH, $-\text{COOCH}_2-$ (3)), 3.66-3.44 (m br, (4m+2)H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (4)), 3.39 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$ (5)), 3.08-2.93 (m br, 2nH, PyrCH_2- (6)), 1.98-1.47 (m br, 6H+2nH+4nH, $\text{COOC}(\text{CH}_3)_2-$ (7), $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ (7), $\text{PyrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (7)), 1.20-0.95 (m br, 3nH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ (8)).



GPC M_n -Werte in g mol^{-1} .

	P(EG)-b-P(PBMA)	P(EG)-b-P(PBMA)	P(EG)-b-P(PBMA)
mPEG _{Gewicht}	mPEG ₇₅₀	mPEG ₂₀₀₀	mPEG ₅₀₀₀
M_n (RI)	1980	4160	4410
\bar{D} (RI)	1.34	1.21	1.21
M_n (UV)	2110	4330	4690
\bar{D} (UV)	1.33	1.20	1.21

5.3.9. Poly(ethylenglycol) methylether amin



Es wurde in Adaption entsprechend der Vorschrift von Ravoo et al¹⁶⁶ vorgegangen.

Allgemeine Vorgehensweise: Der Poly(ethylenglycol) methylether wurde in einen Rundkolben mit dem p-Toluolsulfonsäurechlorid (1.3 eq) eingewogen. Nach Spülen mit Argon wurde trockenes Dichlormethan mit Triethylamin (3.2 eq) zum Lösen hinzugegeben und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit DCM verdünnt und gegen wässrige Natriumhydrogensulfat-Lösung und wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Für eine bessere Phasentrennung wurden die Lösungen mit konzentrierter Kochsalz-Lösung verdünnt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum getrocknet. Es wird ein halbfestes, farbloses Poly(ethylenglycol) methylether tosylat erhalten.

Das Poly(ethylenglycol) methylether tosylat wurde in DMF gelöst und mit Kaliumphthalimid (2 eq) über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen des DMF im Vakuum wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan und Wasser in gleichen Teilen aufgenommen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit DCM ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Poly(ethylenglycol) methylether phthalimid ist ein halbfestes, farbloses Material. Es enthielt Spuren von DMF.

Das Poly(ethylenglycol) methylether phthalimid wurde in Ethanol gelöst und nach Zugabe von Hydrazinhydrat unter Rückfluss erhitzt. Nach einer Stunde ist ein deutlicher, weißer Niederschlag zu sehen. Dieser wurde nach Abkühlen über Nacht abgesaugt und das ethanolische Filtrat im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde Säulenchromatographisch aufgereinigt und ein halbfestes, farbloses Poly(ethylenglycol) methylether amin erhalten.

5.3.9.1. mPEG₇₅₀-NH₂

Für die Säulenchromatographische Aufreinigung der letzten Stufe wurde zunächst reines Dichlormethan verwendet und sukzessive die Polarität mit Methanol erhöht auf ein Verhältnis von 5:1 ($R_f = 0.41$).

mPEG₇₅₀-tosylat

Einwaagen: Poly(ethylenglycol) methylether (750 g mol⁻¹): 15.1 g (20.1 mmol)

p-Toluolsulfonsäurechlorid: 5.4 g (28.3 mmol)

Triethylamin: 10 mL, ≈7.26 g (71.7 mmol)

Dichlormethan: 50 mL.

Ausbeute: 16.99 g (18.8 mmol, 93.4%).

mPEG₇₅₀-phthalimid

Einwaagen: mPEG₇₅₀-tosylat: 16.99 g (18.8 mmol)

Kaliumphthalimid: 7.17 g (38.7 mmol)

Dimethylformamid: 100 mL.

Ausbeute: 17.92 g (Rohprodukt {20.0 mmol, 106.4%}).

mPEG₇₅₀-amin

Einwaagen: mPEG₇₅₀-phthalimid: 17.92 g (Rohprodukt {20.0 mmol})

Hydrazinhydrat: 5.0 mL, ≈ 5.16 g (103 mmol)

Ethanol (p.a.) : 150 mL.

Ausbeute: 4.44 g (5.9 mmol, {29.6%}).

Gesamtausbeute: 28.2%

5.3.9.2. mPEG₂₀₀₀-NH₂

In der ersten Stufe wurde das mPEG₂₀₀₀-Tos ergänzend mit Toluol über azeotroper Destillation am Phasenabscheider getrocknet.

Für die Säulenchromatographische Aufreinigung der letzten Stufe wurde zunächst Dichlormethan mit Methanol im Verhältnis 10:4 verwendet. Sukzessive

5. Analysemethoden und Synthesen

wurde die Polarität durch Zugabe von wässriger Ammoniak-Lösung (25 wt%) erhöht auf ein Verhältnis von 10:4:1 ($R_f = 0.89$).

mPEG₂₀₀₀-tosylat

Einwaagen: Poly(ethylenglycol) methylether (2000 g mol⁻¹): 40.4 g (20.2 mmol)

p-Toluolsulfonsäurechlorid: 5.1 g (26.8 mmol)

Triethylamin: 9 mL, ≈6.53 g (64.5 mmol)

Dichlormethan: 75 mL.

Ausbeute: 23.40 g (10.9 mmol, 93.4%).

mPEG₂₀₀₀-phthalimid

Einwaagen: mPEG₂₀₀₀-tosylat: 14.0 g (6.5 mmol)

Kaliumphthalimid: 2.59 g (14.0 mmol)

Dimethylformamid: 150 mL.

Ausbeute: 18.95 g (Rohprodukt {8.8 mmol, 135%}).

mPEG₂₀₀₀-amin

Einwaagen: mPEG₂₀₀₀-phthalimid: 18.95 g (Rohprodukt {8.8 mmol})

Hydrazinhydrat: 5.0 mL, ≈ 5.16 g (103 mmol)

Ethanol (p.a.) : 150 mL.

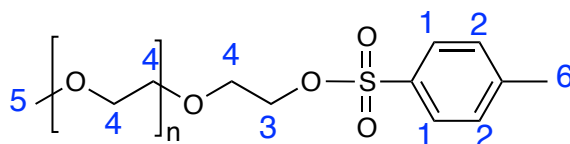
Ausbeute: 2.21 g (1.1 mmol, {12.6%}).

Gesamtausbeute: 5.4%

5.3.9.3. Spektroskopische Daten

mPEG_{xxx}-tosylat, $n_{750} = 15$, $n_{2000} = 44$

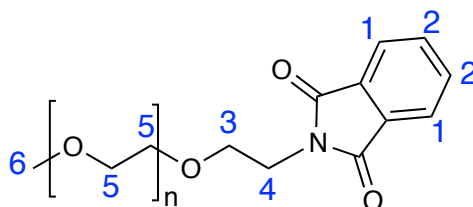
NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.75 (d, $J = 8.30$ Hz, 2H, TosH (1)), 7.30 (d, $J = 8.30$ Hz, 2H, TosH (2)), 4.11 (m, 2H, -CH₂CH₂-OTos (3)), 3.65-3.48 (m, 4n+2, -O-CH₂CH₂-O- (4)), 3.33 (s, 3H, -O-CH₃ (5)), 2.40 (s, 3H, Tos-CH₃ (6)).



FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2876 s br (C-H Valenz), 1960 w br, 1640 w br, 1597 w (Ringschwingung, arom.), 1485 m br, 1458 m br (CH_2 Deformation), 1350 m, 1295 m br (C-O-C Valenz), 1249 m br (C-O-C Valenz), 1178 m, 1100 ss br (C-O-C Valenz), 1036 m br (C-O-C Valenz), 993 m br, 950 m br.

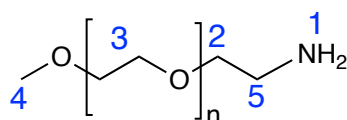
***mPEG*_{xxx}-phthalimid**, $n_{750} = 15$, $n_{2000} = 44$

NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.75 (m, 2H, ArH (1)), 7.66 (m, 2H, ArH (2)), 3.82 (t, $J = 5.8$ Hz, -O- CH_2CH_2 -N- (3)), 3.66 (t, $J = 5.8$ Hz, -O- CH_2CH_2 -N- (4)), 3.58-3.51 (m, 4nH, -O- CH_2CH_2 -O- (5)), 3.30 (s, 3H, -O- CH_3 (6)).



***mPEG*_{xxx}-amin**, $n_{750} = 15$, $n_{2000} = 44$

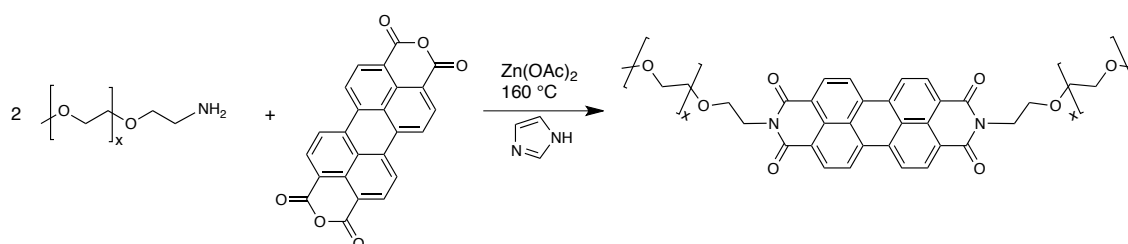
NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.92 (s br, 2H, - NH_2 (1)), 3.90 (m, 2H, -O- CH_2CH_2 - NH_2 (2)), 3.74-3.51 (m br, 4nH, -O- CH_2CH_2 -O- (3)), 3.35 (s, 3H, -O- CH_3 (4)), 3.16 (m, 2H, -O- CH_2CH_2 - NH_2 (5)).



5. Analysemethoden und Synthesen

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 m br (N-H Valenz), 2880 s br (C-H Valenz), 1977 w, 1634 m, 1463 m (CH_2 Deformation), 1349 s, 1277 s (C-O-C Valenz), 1239 s (C-O-C Valenz), 1100 ss br (C-O-C Valenz), 950 m.

5.3.10. *N,N'*-[Poly(ethylenglycol) methylether]perylen-3,4:9,10-tetracarboxy diimid



Es wurde in einer Adaption der Vorschrift von Thelakkat et al vorgegangen.

Allgemeine Vorgehensweise: In einem Rundkolben mit Rührkern wurde 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA), Poly(ethylenglycol) methylether amin (3 eq), Zinkacetat (0.75 eq) und Imidazol vermengt und über 2 h bei 160 °C unter Argon-Atmosphäre erhitzt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält ein dunkelrotes, halbfestes Produkt.

(mPEG₇₅₀-N)₂(C₂₄H₈O₄)

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wurde zunächst nur Dichlormethan als Laufmittel verwendet. Nachdem die Verunreinigungen heruntergespült waren, wurde mit einer DCM-Methanol-Mischung im Verhältnis 10:1 das Produkt eluiert ($R_f = 0.25$).

Einwaagen: mPEG₇₅₀-amin: 4.44 g (5.92 mmol)

PTCDA: 0.755 g (1.9 mmol)

Zn(OAc)₂: 0.275 g (1.5 mmol)

Imidazol: 9 g.

Ausbeute: 4.154 g (2.2 mmol, 115%).

(mPEG₂₀₀₀-N)₂(C₂₄H₈O₄)

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Lösungsmittelgemisch Dichlormethan-Methanol zunehmend polarer eingestellt. Das Anfangsverhältnis war 5:3 und das Endverhältnis 1:1.

Zur Kontrolle der Aufreinigung wurde eine DCM-Methanol-Mischung mit Verhältnis 10:1 verwendet ($R_f = 0.39$).

Einwaagen: mPEG₂₀₀₀-amin: 2.163 g (1.08 mmol)

PTCDA: 0.142 g (0.36 mmol)

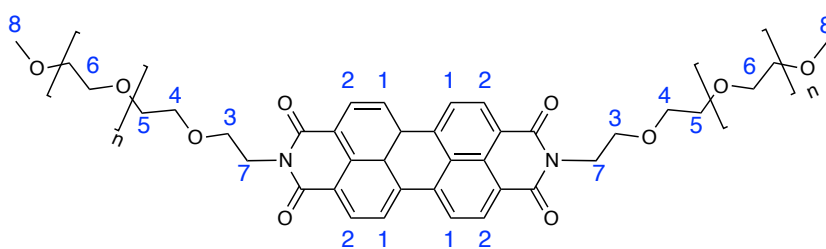
Zn(OAc)₂: 0.050 g (0.27 mmol)

Imidazol: 1.5 g.

Ausbeute: 1.612 g (0.36 mmol, 100%).

Spektroskopische Daten

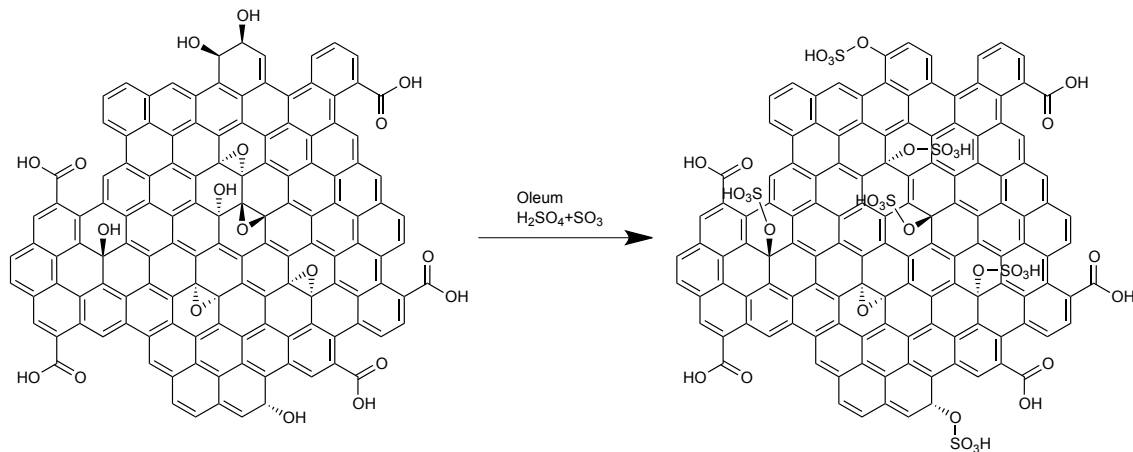
NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.50 (m, 4H, ArH (1)), 8.37 (m, 4H, ArH (2)), 4.43 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H, -O-CH₂-CH₂-N (3)), 3.85 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H, -O-CH₂CH₂-O- (4)), 3.71 (m, 4H, -O-CH₂CH₂-O- (5)), 3.63-3.51 (m br, 4nH, -O-CH₂CH₂-O- (6)), 3.35 (s, 6H, -O-CH₃ (7)). Mit $n = 14$ bei mPEG₇₅₀-NH₂ und $n = 43$ bei mPEG₂₀₀₀-NH₂.



FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2880 s br (C-H Valenz), 2737 w, 1964 w br, 1694 m (C=O Valenz), 1648 m (C=O Valenz), 1594 m (Ringschwingung, arom.), 1576 w (Ringschwingung, arom.), 1460 m br (CH₂-Deformation), 1411 w, 1363 m, 1343 s, 1275 m (C-O-C Valenz), 1241 m (C-O-C Valenz), 1100 ss br (C-O-C Valenz), 960 m.

Die Banden der Peryleneinheit sind bei PEG₇₅₀-Seitenketten relativ stärker.

5.3.11. Sulfatiertes Graphenoxid



5.3.11.1. Aufarbeitung mit Diethylether

In einem 250 mL Einhalsrundkolben mit Rührkern und Septum wird gefriergetrocknetes Graphenoxid (165.5 mg) gegeben. Unter Rühren wird rauchende Schwefelsäure (65 mL) zugegeben wobei das hellbraune Graphenoxid rasch schwarz wird. Bei gelegentlichem Schwenken wird im Ultraschallbad für 50 Minuten beschallt. Die schwarze, homogene, viskose Suspension wird für ca. 42 Stunden gerührt. Anschließend wird die schwefelsaure Mischung in kleinen Portionen in eisgekühlten Diethylether getropft. Nach dem Sedimentieren wird mit Diethylether wiederholt redispersiert und in der Zentrifuge sedimentiert, bis der überstehende Diethylether auf feuchtem pH-Papier etwa pH = 6 anzeigt. Der restliche Ether wird am Rotationsverdampfer entfernt und es wird ein schwarzes, krümeliges Material erhalten (120 mg, sGO).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2114 m, 2089 m, 1992 w, 1715 m (-C=O Valenz), 1558 m (-C=C Valenz, Ringschwingungen, arom), 1393 w (-SO₂ Valenz), 959 m (-S=O Valenz).

Raman D-Bande = 1333 cm^{-1} , G-Bande = 1599 cm^{-1} ;
Intensitätsverhältnis (I_D/I_G): 1.19/1.

Elementaranalyse C: 55.50%; H: 2.47%; N: 0%; S: 5.68%.

5.3.11.2. Aufarbeitung mit Wasser

In einem 100 mL Rundkolben mit Rührkern und Septum wird gefriergetrocknetes Graphenoxid (63 mg) vorgelegt und unter Rühren rauchende Schwefelsäure (31 mL) zugegeben. Die schwarze Dispersion wird im Ultraschallbad für 70 Minuten homogenisiert und die Suspension über Nacht gerührt. Es wird erneut für 60 Minuten beschallt und eine weitere Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird anschließend unter Rühren in gekühltes entionisiertes Wasser eingetragen. Das Sediment wird mehrfach mit entionisiertem Wasser redispergiert und sedimentiert. Da sich mit steigendem pH die Sedimentation deutlich verschlechtert, wird bei pH 3-4 das Material in einen Dialysierschlauch (regenerierte Cellulose, MWCO 14000) überführt und für drei Tage gegen entionisiertes Wasser dialysiert. Anschließend wird der Schlauchinhalt gefriergetrocknet. Da das Rohprodukt im Infrarotspektrum noch Wasserspuren zeigt, wird im Schlenkvakuum bei 120 °C Ölbadtemperatur über Nacht getrocknet. Es wird ein tiefschwarzes, lockeres Pulver (30 mg, sGO) erhalten.

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2118 m, 2090 m, 1989 w, 1921 m, 1703 m (-C=O Valenz), 1577 m (-C=C Valenz, Ringschwingungen, arom.), 1400 w (-SO₂ Valenz), 1044 m (-S=O Valenz).

Raman D-Bande = 1334 cm^{-1} , G-Bande = 1595 cm^{-1} ;
Intensitätsverhältnis (I_D/I_G): 1.3/1.

Elementaranalyse C: 61.08%; H: 0.81%; N: 0.26%; S: 3.35%.

5.3.12. Hybridmaterial mit Ni@Fe₂O₃ Partikeln

5.3.12.1. Synthese der Ni@Fe₂O₃

Die Synthese der Fe₂O₃@Ni Heteropartikel wurde entsprechend Nawaz et al²⁰² durchgeführt. In Kürze:

5. Analysemethoden und Synthesen

Es wurden 0.25 mmol (62.25 mg) Nickel(II)-acetat, 7 mL Oleylamin, 1 mmol Trioctylphosphin und 2 mmol Oleinsäure vermischt und für 20 Minuten unter Inertbedingungen gerührt. Anschließend wurde die Temperatur für 20 Minuten auf 120 °C erhöht. Es wurden 67.55 µL Fe(CO)₅ hinzugefügt und die Mischung für 30 Minuten auf 180 °C erhöht. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde durch einen Überschuss Ethanol ein schwarzes Produkt ausgefällt. Das Produkt wurde mittels Zentrifugation isoliert und in Argon-gespültem Toluol bei 4 °C aufbewahrt.

Die fertig synthetisierten Partikel wurden von [REDACTED] zur Verfügung gestellt.

Um die Partikel in polaren Lösemitteln dispergierbar zu machen, wurde das Tensid auf der Partikeloberfläche nach Dong et al mithilfe von NOBF₄ entfernt.²⁰³

AAS Ni@Fe₂O₃: 86 wt% Fe₂O₃, 14 wt% Ni.

5.3.12.2. Synthese der sGO-Ni@Fe₂O₃ Hybridmaterialien

Mittels Ultraschall wurde eine stabile Dispersion von sGO (83 mg) in einer DMF-Triethylamin (276 mL DMF, 9.5 mL TEA) Lösung erhalten, wobei der Anteil des Graphenderivates 0.3 mg mL⁻¹ beträgt. Die in DMF dispergierten Fe₂O₃@Ni-Partikel (1100 mg in 92 mL DMF) wurden langsam zu der sGO-Dispersion getropft, während diese im Ultraschallbad beschallt wird. Das Masseverhältnis von Heteronanopartikel zu sGO war ungefähr 92:8. Die Dispersion wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Um überschüssige Tenside und Salze zu entfernen, wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und nach Redispergieren in DMF erneut sedimentiert.

Raman D-Bande = 1330 cm⁻¹, G-Bande = 1603 cm⁻¹;
Intensitätsverhältnis (I_D/I_G): 1.3/1.

AAS sGO-Ni@Fe₂O₃: 82 wt% Fe₂O₃, 18 wt% Ni.

5.3.12.3. Elektrochemische Charakterisierung

Die Elektroden wurden wie folgt hergestellt: Zunächst wurde mit NMP eine Aufschlämmung von sGO-Ni@Fe₂O₃-Nanopartikeln, leitendem Kohlenstoffadditiv (Super C65, IMERYS, Schweiz) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder hergestellt. Das eingestellte Gewichtsverhältnis der Komponenten Fe₂O₃@Ni:Kohlenstoff (inklusive sGO-Anteil):PVDF ist 70:20:10. Eine Referenzprobe ohne sGO-Anteil wurde mit 20 Gew.% des Kohlenstoffadditivs hergestellt. Die Aufschlämmungen wurden mittels einer Kugelmühle (Vario-Planetenmühle *Pulverisette 4*, FRITSCH GMBH) homogenisiert (2 h, 400 /- 800 rpm). Die resultierende Aufschlämmung wurde auf einer dendritischen Kupferfolie mit einer Filmstärke von 120 µm im feuchten Zustand verteilt. Nach Trocknen des Films über Nacht bei Raumtemperatur, wurden Elektroden-scheiben mit einem Durchmesser von 12 mm herausgestanzt. Diese Scheiben wurden für 24 h bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Die Beladung mit Aktivmaterial war im Bereich von 2.2 bis 2.6 mg cm⁻². Swagelok Zellen wurden in einer Inertatmosphäre (Glovebox der Firma MBRAUN, Atmosphärenanteil O₂ und H₂O kleiner 0.1 ppm) zusammengebaut. Als Gegen- und Referenzelektrode wurde Lithiumfolie (ROCKWOOD LITHIUM, *battery grade*) verwendet. Ein Polypropylenvlies (FREUDENBERG FS2190) getränkt mit einer 1 M Lösung von LiPF₆ in Ethylencarbonat (EC)/Diethylcarbonat (DEC, UBE)-Mischung (v(EC)/v(DEC) 3/7) wurde als Separator verwendet. Cyclovoltammetrie wurde mit einem VMP3 Potentiostaten (BIOLOGIC) durchgeführt, wobei für den Messbereich von 0.01 bis 3.0 V eine Messrate von 1.0 mV s⁻¹ verwendet wurde. Galvanostatisches Zyklisieren wurde an einem Batterie Tester (Modell 4300, MACCOR) durchgeführt.

5.3.13. Hybridmaterial mit Fe₂O₃-Nanoreis

5.3.13.1. Synthese der Nanoreis-Partikel

Die Fe₂O₃-Nanoreis-Partikel wurden von Herrn [REDACTED] hergestellt und zur Verfügung gestellt.

5.3.13.2. Synthese des sGO@Nanoreis-Hybridmaterials

Mittels Ultraschall wurde sGO (60.5 mg) in einer Dimethylformamid-Triethylamin-Mischung (200 mL DMF, 8 mL TEA) stabil dispergiert. Diese wurde verwendet um trockene Fe₂O₃-Nanoreis-Partikel (804 mg) unterstützt durch Ultraschall und Schütteln aufzunehmen. Zur weiteren Aufreinigung wurden die Hybridpartikel wiederholte sedimentiert und redispergiert.

Die REM-Proben wurden durch Aufschleudern, beziehungsweise Auftropfen auf einen Silizium-Wafer hergestellt.

5.3.14. Hybridmaterial mit Nanopyrit

5.3.14.1. Synthese der Nanopyrit-Partikel

Die Nanopyrit-Partikel wurden von Herrn [REDACTED] entsprechend der Vorschrift von Alivisatos et al¹⁹⁰ hergestellt und zur Verfügung gestellt.

5.3.14.2. Synthese des sGO@Nanopyrit-Hybridmaterials

Mittels Ultraschall wurde eine stabile sGO (111 mg) Dispersion in einem Gemisch von Dimethylformamid und Triethylamin (370 mL DMF, 15 mL TEA) hergestellt. Die in DMF dispergierten FeS₂-Partikel (1000 mg in 100 mL DMF) wurden langsam zur der sGO-Dispersion getropft, während diese im Ultraschallbad beschallt wurde.

Aufreinigung erfolgte durch wiederholtes Sedimentieren und Redispergieren mit DMF.

5.3.15. Herstellung von Atmungsfiguren

Als Klimakammer wurde ein Exsikkator verwendet, dessen Öffnung im Deckel mit einem Gaseinleitungsrohr inklusive Glasfritte ausgestattet ist. Durch das Gaseinleitungsrohr wurde kontrolliert Stickstoff geleitet, welcher zuvor durch gereinigtes Wasser geleitet und mit diesem angereichert wurde. Die Luftfeuchtigkeit wurde über die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes und ein variables Öffnen des Exsikkatorausgangs zwischen 70 und 95% relativer Luftfeuchtigkeit eingestellt. Die Luftfeuchtigkeit wurde kontinuierlich gemessen.

Ein gereinigter Silizium-Wafer wurde im Exsikkator auf eine ebene Fläche gelegt und nach Einstellen der Luftfeuchtigkeit wurde mit einer Spritze über eine lange Kanüle etwa 100 – 250 μL der entsprechenden Lösung/Dispersion auf den Silizium-Wafer aufgetragen. Mit dem Verdampfen des Lösungsmittels und Einkondensieren von Wasser kann eine Trübung der Lösung erkannt werden. Der Film wird etwa 30 Minuten im Exsikkator belassen und erst entfernt nachdem er vollständig getrocknet ist.

6. Literaturverzeichnis

- (1) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (2) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (3) Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- (4) Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132–145.
- (5) Geim, A. K.; Kim, P. *Spektrum der Wiss.* **2008**, 86–93.
- (6) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V; Grigorieva, I. V; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (7) Dreyer, D. R.; Ruoff, R. S.; Bielawski, C. W. *Angew. Chemie* **2010**, *122*, 9524–9532.
- (8) Geim, A. K. *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 7100–7122.
- (9) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924.
- (10) Rao, C. N. R.; Sood, A. K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 7752–7777.
- (11) Pang, S.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2779–2795.
- (12) Boehm, H.-P. *Angew. Chemie* **2010**, *122*, 9520–9523.
- (13) Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
- (14) Novoselov, K. S. *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 7123–7141.
- (15) Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. Il; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 574–578.
- (16) Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 2588–2591.

6. Literaturverzeichnis

- (17) Yan, X.; Cui, X.; Li, L.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5944–5945.
- (18) Yan, X.; Cui, X.; Li, B.; Li, L. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1869–1873.
- (19) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
- (20) Ruan, G.; Sun, Z.; Peng, Z.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7601–7607.
- (21) Vadukumpully, S.; Paul, J.; Valiyaveetil, S. *Carbon* **2009**, *47*, 3288–3294.
- (22) Englert, J. M.; Dotzer, C.; Yang, G.; Schmid, M.; Papp, C.; Gottfried, J. M.; Steinrück, H. P.; Spiecker, E.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 279–286.
- (23) Schafhaeutl, C. *J. für Prakt. Chemie* **1840**, *21*, 129–157.
- (24) Boehm, H.-P.; Stumpp, E. *Carbon* **2007**, *45*, 1381–1383.
- (25) Brodie, B. C. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249–259.
- (26) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- (27) Staudenmaier, L. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1898**, *31*, 1481–1487.
- (28) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- (29) Dikin, D. a.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2007**, *448*, 457–460.
- (30) Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1043–1049.
- (31) Xu, Z.; Gao, C. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2908–2915.
- (32) Lurf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477–4482.
- (33) Chen, D.; Feng, H.; Li, J. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027–6053.
- (34) Compton, O. C.; Nguyen, S. T. *Small* **2010**, *6*, 711–723.
- (35) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *Langmuir* **2008**, *24*, 10560–10564.

- (36) Stankovich, S.; Dikin, D. a.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. a.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282–286.
- (37) Kim, J. E.; Han, T. H.; Lee, S. H.; Kim, J. Y.; Ahn, C. W.; Yun, J. M.; Kim, S. O. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 3043–3047.
- (38) Wei, W.; Yang, S.; Zhou, H.; Lieberwirth, I.; Feng, X.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2909–2914.
- (39) Hofmann, D.; Wartig, K. A.; Thomann, R.; Dittrich, B.; Schartel, B.; Mülhaupt, R. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 1322–1334.
- (40) Pei, S.; Zhao, J.; Du, J.; Ren, W.; Cheng, H.-M. *Carbon* **2010**, *48*, 4466–4474.
- (41) Fernández-Merino, M.; Guardia, L.; Paredes, J.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6426–6432.
- (42) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
- (43) Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101–105.
- (44) Lee, S. H.; Kim, H. W.; Hwang, J. O.; Lee, W. J.; Kwon, J.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S.; Kim, S. O. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 10084–10088.
- (45) Zhou, Y.; Bao, Q.; Tang, L. A. L.; Zhong, Y.; Loh, K. P. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2950–2956.
- (46) Ren, P.-G.; Yan, D.-X.; Ji, X.; Chen, T.; Li, Z.-M. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 055705.
- (47) Luo, D.; Zhang, G.; Liu, J.; Sun, X. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11327–11335.
- (48) Chen, C.-M.; Zhang, Q.; Zhao, X.-C.; Zhang, B.; Kong, Q.-Q.; Yang, M.-G.; Yang, Q.-H.; Wang, M.-Z.; Yang, Y.-G.; Schlögl, R.; Su, D. S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14076–14084.
- (49) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *Langmuir* **2009**, *25*, 5957–5968.
- (50) Park, S.; An, J.; Potts, J. R.; Velamakanni, A.; Murali, S.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2011**, *49*, 3019–3023.

6. Literaturverzeichnis

- (51) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19761–19781.
- (52) Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cançado, L. G.; Jorio, A.; Saito, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276–1291.
- (53) Lee, V.; Whittaker, L.; Jaye, C.; Baroudi, K. M.; Fischer, D. A.; Banerjee, S. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3905–3916.
- (54) Maultzsch, J.; Reich, S.; Thomsen, C.; Requardt, H.; Ordejón, P. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 075501.
- (55) Gómez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3499–3503.
- (56) Yang, S.; Feng, X.; Ivanovici, S.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 8408–8411.
- (57) Lee, J. S.; You, K. H.; Park, C. B. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1084–1088.
- (58) Hong, J.; Char, K.; Kim, B.-S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3442–3445.
- (59) Hwang, H.; Joo, P.; Kang, M. S.; Ahn, G.; Han, J. T.; Kim, B. S.; Cho, J. H. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2432–2440.
- (60) Xu, Y.; Wu, Q.; Sun, Y.; Bai, H.; Shi, G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7358–7362.
- (61) Su, Q.; Pang, S.; Alijani, V.; Li, C.; Feng, X.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3191–3195.
- (62) Meuer, S.; Braun, L.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1528–1535.
- (63) Meuer, S.; Braun, L.; Zentel, R. *Chem. Commun.* **2008**, 3166–3168.
- (64) Chang, D. W.; Sohn, G.-J.; Dai, L.; Baek, J.-B. *Soft Matter* **2011**, *7*, 8352.
- (65) Wojcik, A.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6697–6706.
- (66) Liu, J.; Yang, W.; Tao, L.; Li, D.; Boyer, C.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 425–433.
- (67) Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10876–10877.
- (68) Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2006**, *44*, 3342–3347.

- (69) Beckert, F.; Friedrich, C.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7083–7090.
- (70) Salavagione, H. J.; Martínez, G.; Ellis, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1771–1789.
- (71) Yang, X.; Ma, L.; Wang, S.; Li, Y.; Tu, Y.; Zhu, X. *Polymer* **2011**, *52*, 3046–3052.
- (72) Lee, S. H.; Dreyer, D. R.; An, J.; Velamakanni, A.; Piner, R. D.; Park, S.; Zhu, Y.; Kim, S. O.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 281–288.
- (73) Sun, S.; Cao, Y.; Feng, J.; Wu, P. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5605.
- (74) Yu, D.; Yang, Y.; Durstock, M.; Baek, J. B.; Dai, L. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5633–5640.
- (75) Dai, L. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 31–42.
- (76) Goods, J. B.; Sydlik, S. a.; Walish, J. J.; Swager, T. M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 718–723.
- (77) Liu, J.; Xue, Y.; Dai, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1928–1933.
- (78) Geelhaar, T.; Griesar, K.; Reckmann, B. *Angew. Chemie* **2013**, *125*, 8960–8971.
- (79) Fleischmann, E.-K.; Zentel, R. *Angew. Chemie* **2013**, *125*, 8972–8991.
- (80) Tkacz, R.; Oldenbourg, R.; Mehta, S. B.; Miansari, M.; Verma, A.; Majumder, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6668–6671.
- (81) Aboutalebi, S. H.; Gudarzi, M. M.; Zheng, Q. Bin; Kim, J.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2978–2988.
- (82) Onsager, L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627–659.
- (83) Dan, B.; Behabtu, N.; Martinez, A.; Evans, J. S.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M.; Pasquali, M.; Smalyukh, I. I. *Soft Matter* **2011**, *7*, 11154–11159.
- (84) Yang, X.; Guo, C.; Ji, L.; Li, Y.; Tu, Y. *Langmuir* **2013**, *29*, 8103–8107.
- (85) Van der Kooij, F. M.; Kassapidou, K.; Lekkerkerker, H. N. W. *Nature* **2000**, *406*, 868–871.
- (86) Tong, L.; Qi, W.; Wang, M.; Huang, R.; Su, R.; He, Z. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7776–7779.

6. Literaturverzeichnis

- (87) Van der Kooij, F. M.; Lekkerkerker, H. N. W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7829–7832.
- (88) Behabtu, N.; Lomeda, J. R.; Green, M. J.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Kosynkin, D. V; Tsentelovich, D.; Parra-Vasquez, a N. G.; Schmidt, J.; Kesselman, E.; Cohen, Y.; Talmon, Y.; Tour, J. M.; Pasquali, M. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 406–411.
- (89) Stegemeyer, H. *Liquid Crystals*; 1. Auflage.; Steinkopff: Darmstadt, 1994; Vol. 3.
- (90) Xu, Z.; Gao, C. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 571.
- (91) Guo, F.; Kim, F.; Han, T. H.; Shenoy, V. B.; Huang, J.; Hurt, R. H. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8019–8025.
- (92) Senyuk, B.; Behabtu, N.; Pacheco, B. G.; Lee, T.; Ceriotti, G.; Tour, J. M.; Pasquali, M.; Smalyukh, I. I. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8060–8066.
- (93) Gudarzi, M. M.; Moghadam, M. H. M.; Sharif, F. *Carbon* **2013**, *64*, 403–415.
- (94) Jalili, R.; Aboutalebi, S. H.; Esrafilzadeh, D.; Konstantinov, K.; Moulton, S. E.; Razal, J. M.; Wallace, G. G. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3981–3990.
- (95) Xu, Z.; Zhang, Y.; Li, P.; Gao, C. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7103–7113.
- (96) Xu, Z.; Gao, C. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1267–1276.
- (97) Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153–184.
- (98) Ariga, K.; Hill, J. P.; Lee, M. V; Vinu, A.; Charvet, R.; Acharya, S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 1–96.
- (99) Lord Rayleigh. *Nature* **1911**, *86*, 416–417.
- (100) Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. *Nature* **1994**, *369*, 387–389.
- (101) François, B. B.; Pitois, O.; Francois, J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 1041–1044.
- (102) François, B.; Ederlé, Y.; Mathis, C. *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2362–2363.
- (103) Pitois, O.; François, B. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *231*, 225–231.
- (104) Stenzel-Rosenbaum, M. H.; Davis, T. P.; Fane, A. G.; Chen, V. *Angew. Chemie* **2001**, *113*, 3536–3540.
- (105) Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Fane, A. G. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2090.

- (106) Barner-Kowollik, C.; Dalton, H.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3664–3668.
- (107) Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2363–2375.
- (108) Wan, L.-S.; Zhu, L.-W.; Ou, Y.; Xu, Z.-K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4024–4039.
- (109) Bu, W.; Li, H.; Sun, H.; Yin, S.; Wu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8016–8017.
- (110) Song, L.; Bly, R. K.; Wilson, J. N.; Bakbak, S.; Park, J. O.; Srinivasarao, M.; Bunz, U. H. F. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 115–118.
- (111) Yabu, H.; Tanaka, M.; Ijio, K.; Shimomura, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 6297–6300.
- (112) Böker, A.; Lin, Y.; Chiapperini, K.; Horowitz, R.; Thompson, M.; Carreon, V.; Xu, T.; Abetz, C.; Skaff, H.; Dinsmore, a D.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 302–306.
- (113) Peng, J.; Han, Y.; Yang, Y.; Li, B. *Polymer* **2004**, *45*, 447–452.
- (114) Ding, J.; Zhang, A.; Bai, H.; Li, L.; Li, J.; Ma, Z. *Soft Matter* **2013**, 506–514.
- (115) Srinivasarao, M.; Collings, D.; Philips, A.; Patel, S. *Science* **2001**, *292*, 79–83.
- (116) Karthaus, O.; Maruyama, N.; Cieren, X.; Shimomura, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Langmuir* **2000**, *16*, 6071–6076.
- (117) Nishikawa, T.; Nonomura, M.; Arai, K.; Hayashi, J.; Sawadaishi, T.; Nishiura, Y.; Hara, M.; Shimomura, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 6193–6201.
- (118) Min, E.; Wong, K. H.; Stenzel, M. H. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3550–3556.
- (119) Yabu, H.; Takebayashi, M.; Tanaka, M.; Shimomura, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 3235–3237.
- (120) Li, X.-M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1350–1368.
- (121) Nygard, A.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 595–599.
- (122) Jeong, H. J.; Jeong, H. D.; Kim, H. Y.; Jeong, S. Y.; Han, J. T.; Lee, G. W. *Small* **2013**, *9*, 2182–2188.

6. Literaturverzeichnis

- (123) Yin, S.; Zhang, Y.; Kong, J.; Zou, C.; Li, C. M.; Lu, X.; Ma, J.; Boey, F. Y. C.; Chen, X. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3831–3838.
- (124) Scrosati, B.; Garche, J. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- (125) Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 271–279.
- (126) Zhu, J.; Yang, D.; Yin, Z.; Yan, Q.; Zhang, H. *Small* **2014**, *10*, 3480–3498.
- (127) Luo, B.; Liu, S.; Zhi, L. *Small* **2012**, *8*, 630–646.
- (128) Xu, C.; Xu, B.; Gu, Y.; Xiong, Z.; Sun, J.; Zhao, X. *S. Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1388–1414.
- (129) Kucinskis, G.; Bajars, G.; Kleperis, J. *J. Power Sources* **2013**, *240*, 66–79.
- (130) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 2930–2946.
- (131) Wu, Z.-S.; Zhou, G.; Yin, L.-C.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Nano Energy* **2012**, *1*, 107–131.
- (132) Bresser, D.; Passerini, S.; Scrosati, B. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10545–10562.
- (133) Zai, J.; Qian, X. *RSC Adv.* **2014**, *5*, 8814–8834.
- (134) Xiang, H. F.; Li, Z. D.; Xie, K.; Jiang, J. Z.; Chen, J. J.; Lian, P. C.; Wu, J. S.; Yu, Y.; Wang, H. H. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6792–6799.
- (135) Oschmann, B.; Bresser, D.; Tahir, M. N.; Fischer, K.; Tremel, W.; Passerini, S.; Zentel, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1693–1700.
- (136) Bresser, D.; Oschmann, B.; Tahir, M. N.; Tremel, W.; Zentel, R.; Passerini, S. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 852–860.
- (137) Zou, Y.; Kan, J.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20747–20753.
- (138) Zhu, X.; Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ruoff, R. S. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3333–3338.
- (139) Zhu, X.; Hu, J.; Wu, W.; Zeng, W.; Dai, H.; Du, Y.; Liu, Z.; Li, L.; Ji, H.; Zhu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7812.
- (140) Zhou, G.; Wang, D. W.; Li, F.; Zhang, L.; Li, N.; Wu, Z. S.; Wen, L.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5306–5313.

- (141) Mahmood, N.; Zhang, C.; Jiang, J.; Liu, F.; Hou, Y. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 5183–5190.
- (142) Wang, J.; Zhou, Y.; Xiong, B.; Zhao, Y.; Huang, X.; Shao, Z. *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 847–857.
- (143) Mahmood, N.; Zhang, C.; Hou, Y. *Small* **2013**, *9*, 1321–1328.
- (144) Tieke, B. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (145) Odian, G. *Principles of Polymerization*; 4th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2004.
- (146) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337–377.
- (147) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- (148) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- (149) Teodorescu, M.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 190–194.
- (150) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- (151) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2008**, *49*, 1079–1131.
- (152) Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Mars, C. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2033–2036.
- (153) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. J. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 840–845.
- (154) Si, Y.; Samulski, E. T. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679–1682.
- (155) Fang, M.; Wang, K.; Lu, H.; Yang, Y.; Nutt, S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098.
- (156) Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Gaynor, S. G. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 1057–1066.
- (157) Lutz, J.-F.; Börner, H. G.; Weichenhan, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 514–518.
- (158) Postma, A.; Davis, T. P.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 137–147.

6. Literaturverzeichnis

- (159) Meyer, H.; Behnken, G.; Hitzbleck, J.; Zentel, R.; Meuer, S. Dispergierung graphitartiger Nanoteilchen _ Meuer Zentel FaBayer _ Patent.pdf, 2009.
- (160) Munoz-Bonilla, A.; Fernandez-Garcia, M.; Haddleton, D. M. **2007**, 725–731.
- (161) Meuer, S.; Fischer, K.; Mey, I.; Janshoff, A.; Schmidt, M.; Zentel, R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7946–7952.
- (162) Bae, Y. C.; Lambert, S. M.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4403–4407.
- (163) Ashbaugh, H. S.; Paulaitis, M. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5531–5537.
- (164) Backes, C.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2588–2601.
- (165) Kozhemyakina, N. V; Englert, J. M.; Yang, G.; Spiecker, E.; Schmidt, C. D.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5483–5487.
- (166) Wendeln, C.; Rinnen, S.; Schulz, C.; Kaufmann, T.; Arlinghaus, H. F.; Ravoo, B. J. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 5880–5888.
- (167) Wicklein, A.; Lang, A.; Muth, M.; Thelakkat, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14442–14453.
- (168) Hansen, M. R.; Schnitzler, T.; Pisula, W.; Graf, R.; Müllen, K.; Spies, H. *W. G. Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 4621–4624.
- (169) Langhals, H. *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500.
- (170) Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Polymer* **2011**, *52*, 5–25.
- (171) Salavagione, H. J.; Gómez, M. a.; Martínez, G. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6331–6334.
- (172) Zhuang, X. D.; Chen, Y.; Liu, G.; Li, P. P.; Zhu, C. X.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Zhang, B.; Zhu, J. H.; Li, Y. X. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1731–1735.
- (173) Li, F.; Park, S.-J.; Ling, D.; Park, W.; Han, J. Y.; Na, K.; Char, K. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 1678.
- (174) Kim, B.-S.; La, W.; Jin, M.; Park, S.; Yoon, H.; Jeong, G.-J.; Bhang, S. H.; Park, H.; Char, K. *Int. J. Nanomedicine* **2014**, *9*, 107.
- (175) Bak, J. M.; Lee, H. *Polymer* **2012**, *53*, 4955–4960.
- (176) Kan, L.; Xu, Z.; Gao, C. *Macromolecules* **2011**, *44*, 444–452.

- (177) Shultz, A. R.; Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4760–4767.
- (178) Saeki, S.; Kuwahara, N.; Konno, S.; Kaneko, M. *Macromolecules* **1973**, *6*, 246–250.
- (179) Roth, P. J.; Jochum, F. D.; Theato, P. *Soft Matter* **2011**, *7*, 2484.
- (180) Gruber, T.; Seichter, W.; Weber, E. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2006**, *62*, 2569–2570.
- (181) Liu, J.; Tao, L.; Yang, W.; Li, D.; Boyer, C.; Wuhrer, R.; Braet, F.; Davis, T. P. *Langmuir* **2010**, *26*, 10068–10075.
- (182) Meuer, S.; Braun, L.; Schilling, T.; Zentel, R. *Polymer* **2009**, *50*, 154–160.
- (183) Zorn, M.; Meuer, S.; Tahir, M. N.; Khalavka, Y.; Sönnichsen, C.; Tremel, W.; Zentel, R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3050.
- (184) Venerus, D. C.; Zhu, S.-H.; Öttinger, H. C. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **1999**, *43*, 795.
- (185) Xu, Z.; Sun, H.; Zhao, X.; Gao, C. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 188–193.
- (186) Galeotti, F.; Calabrese, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Poleunis, C.; Yunus, S.; Bolognesi, A. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2764–2769.
- (187) Steidl, L. *Kolloide und ihre Überstrukturen als Bausteine zur Herstellung funktioneller Materialien*, Johannes Gutenberg-Universität: Mainz, 2013.
- (188) Kwok, D. Y.; Lam, C. N. C.; Li, a.; Zhu, K.; Wu, R.; Neumann, a. W. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 1675–1684.
- (189) Li, Y.; Pham, J. Q.; Johnston, K. P.; Green, P. F. *Langmuir* **2007**, *23*, 9785–9793.
- (190) Lucas, J. M.; Tuan, C.; Lounis, S. D.; Britt, D. K.; Qiao, R.; Yang, W.; Lanzara, A.; Alivisatos, A. P. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1615–1620.
- (191) Dodgson, K. S.; Rose, F. A.; Tudball, N. *Biochem. J.* **1959**, *71*, 10–15.
- (192) Kitano, H.; Saito, D.; Kamada, T.; Gemmei-Ide, M. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2012**, *93*, 219–225.
- (193) Reich, S.; Thomsen, C. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362*, 2271–2288.
- (194) Friedel, R. A.; Carlson, G. L. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1149–1151.
- (195) Kawashima, Y.; Katagiri, G. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 10053–10059.

6. Literaturverzeichnis

- (196) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C.; Chung, D. D. L. *Mater. Sci. Eng.* **1977**, *31*, 141–152.
- (197) Nemanich, R. J.; Lucovsky, G.; Solin, S. a. *Solid State Commun.* **1977**, *23*, 117–120.
- (198) Wang, Z.; Liu, C.-J. *Nano Energy* **2015**, *11*, 277–293.
- (199) Yoder, T. S.; Tussing, M.; Cloud, J. E.; Yang, Y. *J. Power Sources* **2015**, *274*, 685–692.
- (200) Yan, N.; Zhou, X.; Li, Y.; Wang, F.; Zhong, H.; Wang, H.; Chen, Q. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3392.
- (201) Xie, K.; Lu, Z.; Huang, H.; Lu, W.; Lai, Y.; Li, J.; Zhou, L.; Liu, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5560–5567.
- (202) Tahir, M. N.; Tremel, W. *n.a.* **2015**, in Vorbereitung.
- (203) Dong, A.; Ye, X.; Chen, J.; Kang, Y.; Gordon, T.; Kikkawa, J. M.; Murray, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 998–1006.
- (204) Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Aufla.; de Gruyter: Berlin, New York, 1995.
- (205) Chen, J.; Xu, L.; Li, W.; Gou, X. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 582–586.
- (206) Larcher, D.; Masquelier, C.; Bonnin, D.; Chabre, Y.; Masson, V.; Leriche, J.-B.; Tarascon, J.-M. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A133.
- (207) Liu, H.; Wang, G.; Park, J.; Wang, J.; Liu, H.; Zhang, C. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1733–1736.
- (208) Reddy, M. V.; Yu, T.; Sow, C. H.; Shen, Z. X.; Lim, C. T.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2792–2799.
- (209) Obrovac, M. N.; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A70.
- (210) Fan, Z.; Yan, J.; Ning, G.; Wei, T.; Zhi, L.; Wei, F. *Carbon* **2013**, *60*, 558–561.
- (211) Kitajou, A.; Yamaguchi, J.; Hara, S.; Okada, S. *J. Power Sources* **2014**, *247*, 391–395.
- (212) Montoro, L. A.; Rosolen, J. M.; Shin, J. H.; Passerini, S. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3419–3427.
- (213) Strauss, E.; Golodnitsky, D.; Freedman, K.; Milner, A.; Peled, E. *J. Power Sources* **2003**, *115*, 323–331.

- (214) Wen, X.; Wei, X.; Yang, L.; Shen, P. K. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2090–2096.
- (215) Xue, H.; Yu, D. Y. W.; Qing, J.; Yang, X.; Xu, J.; Li, Z.; Sun, M.; Kang, W.; Tang, Y.; Lee, C.-S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7945–7949.
- (216) Zhao, H.; Bai, Z.; Bai, J.; Guo, Z.; Kong, L.; Li, W. *Fuel* **2015**, *148*, 145–151.
- (217) Kim, T. B.; Choi, J. W.; Ryu, H. S.; Cho, G. B.; Kim, K. W.; Ahn, J. H.; Cho, K. K.; Ahn, H. J. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1275–1278.
- (218) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- (219) Gonzalez-Tello, P.; Camacho, F.; Blazquez, G. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 611–614.

7. Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AFM	Atomic Force Microscopy/Rasterkraftmikroskopie
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ATR	Attenuated total reflection/abgeschwächte Totalreflexion
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation
a.u.	arbitrary unit/beliebige Einheit/Größe
bpy	2,2'-Bipyridin
BET-Messung	„Brunauer-Emmet-Teller“-Messung
CHP	<i>N</i> -Cyclohexyl-2-pyrrolidon
CNT	Carbon Nanotube/Kohlenstoffnanoröhre
CTA	Chain Transfer Agent/Kettentransferagens
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
DIC	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DODA	Dioctadecylammonium
DSC	Differential scanning calorimetry/dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EE	Essigsäureethylester
FT	Fourier Transformation
GNS	Graphene nano sheet
GO	Graphenoxid
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDFDMA	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyl methacrylate

7. Abkürzungsverzeichnis

HRTEM	hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop
IR	Infrarot
LbL	Layer-by-layer
LCST	Lower critical solution temperature
LIB	Lithium-Ionen Batterie
MWCO	Molecular Weight Cut-off/Molekulargewichts Ausschlussgrenze
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear magnetic resonance/Kernspinresonanz
P3HT	Poly-3-hexylthiophen-2,5-diyl
PDI	3,4;9,10-Perylenbisdicarbonsäurediimid
PE	Petrolether
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PNIPAM	Poly-N-isopropylacrylamid
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
PS	Polystyrol
PTCDA	3,4;9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain-Transfer
REM	Rasterelektronenmikroskop
rGO	reduziertes Graphenoxid
RI	refractive index/Brechungsindex
rpm	revolutions per minute/Umdrehungen pro Minute
ssDNA	single stranded/einzelsträngige DNA
SEC	Size-Exclusion-Chromatography, Größenausschlusschrom.
SEI	Solid electrolyte interface
sGO	sulfatiertes, reduziertes Graphenoxid
STEM	Rastertunnelelektronenmikroskop
SWCNT	Single walled CNT/einwandige Kohlenstoffnanoröhre
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse

THF	Tetrahydrofuran
UCST	Upper critical solution temperature/obere kritische Lösungstemperatur
UV/vis	Ultraviolett/visible
wt%	Gewichtsprozent
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung

8. Publikationen

Facile Hybridization of Ni@Fe₂O₃ Superparticles with Functionalized Reduced Graphene Oxide and its Application as Anode Material in Lithium-Ion Batteries.

Backert, G.[†]; Oschmann, B.[†]; Tahir, M. N.; Mueller, F.; Lieberwirth, I.; Balke, B.; Tremel, W.; Passerini, S.; Zentel, R. *RSC Advances* **2015**, eingereicht.

[†]Die Autoren sind gleichermaßen beteiligt.

9. Danksagung

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]