

Von Graphit zu Graphen - Delaminierung und quantitative Analyse

Der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades Dr.-Ing.

vorgelegt von

Thomas Johannes Nacken
aus Reinbek

Als Dissertation genehmigt

von der Technischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 30.06.2020

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Paul Fröba

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Eigler

Für meinen Vater.

Abstract

Graphene and few-layer-graphene (FLG) are currently in the focus of research because of their outstanding electrical, mechanical and optical properties. Applications for graphene and FLG include the production of transparent, conductive and flexible films and high-speed transistors or sensors. Furthermore, the materials inherit a great potential regarding composite materials with enhanced mechanical resistance.

On one hand, inexpensive and scalable production methods like liquid phase processing of graphite suspensions are needed to make graphene accessible for industrial use. On the other hand, fast and careful product characterization methods need to be established. The scope of this work is the investigation of the graphite delamination process from well scalable top-down methods. For this means quantitative analytical methods are established for the evaluation of the obtained product morphology. Furthermore, a detailed kinetic study of the lateral size reduction of graphene oxide as 2D reference material is presented.

Already established methods for graphene analytics, e.g. transmission electron microscope (TEM), Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) require the deposition of the particles from suspension onto specific substrates. Although TEM and AFM grant access to quantitative values of particle morphology, these methods are time consuming, inefficient and costly. Hence, they are not suitable for process development or production control purposes.

Within the scope of this work it is demonstrated how statistical Raman spectroscopy (SRS) can be applied for quantitative evaluation of the degree of delamination of a delaminated graphite suspension. Although Raman spectroscopic analysis is influenced by e.g. lateral size and defect density of the analysed particles, both effects lead to a larger number of layers derived from Raman spectroscopic evaluation. Hence, the obtained degree of delamination by SRS represents a worst-case scenario of the analysed suspension. SRS proves to yield highly reliable results when a minimum number of 150 spectra are evaluated. A combination of SRS and AFM analyses of the same sample surface supports SRS as a worst-case scenario for the degree of delamination.

Further it is shown how a very well characterized oxo-functionalized graphene (oxo-G) can be used as reference 2D material in a sedimentation experiment by analytical ultracentrifugation (AUC). The obtained sedimentation coefficient distribution of oxo-G is converted to a lateral size distribution. The lateral size distribution is referenced by

a size distribution obtained from atomic force microscopy. By this means a quantitative evaluation of the lateral dimension of 2D particles in suspension is demonstrated.

Furthermore, two industrial and scalable methods for the production of graphene and FLG by high pressure homogenisation (HPH) and stirred media milling of graphite suspensions are presented. In stirred media milling graphite particles are stressed when captured within the collision of two milling beads. The transferred kinetic energy can be tuned by e.g. adapting the bead size or the stirrer rotation speed. The achieved product concentration scales with the mass specific energy input. For a higher energy input into the suspension also a higher final product concentration is achieved. However, it is also demonstrated that stressing intensities exceeding 1 nJ lead to in-plane defects to the product particles during processing. For low kinetic energy input related product suspensions consist of well delaminated product particles with low defect density. For the delamination process also shear induced frictional forces from medium displacement by bead movement are found to play a decisive role. For an increased viscosity from $\sim 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ to $\sim 1,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ of the suspension a higher amount of FLG by a factor of 10 is obtained.

HPH is commonly used for emulsification and deagglomeration processes. Within this work HPH is used to successfully produce homogeneous FLG suspensions by batch-wise (1-6) pumping graphite suspensions through a nozzle. Turbulent shear stress, cavitation and feed particle collisions are identified as main forces for delamination. The overall adjusted pressure is found to be the dominating parameter in terms of achieved concentration and degree of delamination. In accordance to stirred media milling higher mass specific energy inputs yield higher final product concentrations. Higher applied pressures are found to also yield a better delaminated product suspension. However, already processing at 10 MPa as minimum applied pressure a well delaminated product is obtained.

In the view of technical applications of FLG and graphene not only the number of layers and defect density of the produced particles, but also their lateral size is utterly important. Oxo-G is used as 2D reference material to investigate the lateral fracture kinetics by ultrasonication as lab scaled and stirred media milling as industrial scaled method. The lateral sizes are quantitatively evaluated by AUC and the defect density is monitored by SRS analyses. Independent of the processing method the size reduction of oxo-G is found to scale with the volume specific energy input through a power law function. Similar powerlaw functions are found e.g. in comminution, emulsification and spray processing. The defect density is found to be unaffected by US. Only for the highest applied stressing intensities in stirred media milling an increase of defect density over time is observed for oxo-G. No chemical change of the

material can be found, neither for processing in a stirred media mill, nor for HPH over time. Hence, oxo-G breakage is related to a mechanical based mechanism.

Functionalized graphene can be obtained by many different synthesis protocols. However, each different protocol or even just a modification to an existing protocol leads to a change for the degree of functionalization and/or kind of functional groups attached to the graphene surface. Therefore oxo-G is controllably altered to different modifications of the basic oxo-G. To either create changes in degree of functionalization and/or to the kind of functional groups attached to the graphene surface. It is found that the size reduction rate of graphene oxide is on the one hand related to the intrinsic strength of the material in terms of bonds that need to be cleaved for particle breakage. On the other hand, the efficiency of transferred energy to the particles when subjected to an external shear field governs the size reduction rate. For the latter organosulfates as bulky and charged residues cause a higher friction to the surrounding media and therefor lead to largely enhanced size reduction rate.

Zusammenfassung

Graphen und Few-Layer-Graphene (FLG) stehen aktuell im Fokus der Forschung, da sie herausragende elektrische, mechanische und optische Eigenschaften aufweisen. Diese eröffnen Applikationsmöglichkeiten in Produkten wie transparenten, leitfähigen und flexiblen Filmen oder in Hochgeschwindigkeitstransistoren und Sensoren. Weiter kann Graphen und FLG in Kompositen zur Verbesserung vieler Eigenschaften verwendet werden.

Auf der einen Seite bedarf es kostengünstiger und skalierbarer Herstellungsmethoden, um Graphen und FLG im industriellen Maßstab zugänglich zu machen. Auf der anderen Seite müssen schnelle und verlässliche sowie präzise Analysemethoden zur Produktcharakterisierung etabliert werden. Die hier vorgestellte Arbeit beschäftigt sich sowohl mit der Graphitdelaminierung in skalierbaren Top-Down Verfahren als auch mit der Etablierung von quantitativen analytischen Methoden zur produktmorphologischen Bestimmung. Darüber hinaus werden Untersuchungen zur Bruchkinetik der lateralen Dimension von Graphen Oxid als 2D Referenzmaterial präsentiert.

Bereits etablierte Methoden zur Analyse von Graphen sind unter anderem die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Raman Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie (AFM). Im TEM und AFM werden zwar quantitative Informationen über die Partikelmorphologie gewonnen, jedoch sind diese Methoden besonders zeitintensiv und teuer. Zudem können statistische Aussagen nur mit äußerstem Aufwand ermittelt werden. Die Methoden eignen sich daher nicht für Parameterstudien oder zur Qualitätskontrolle.

Diese Arbeit zeigt, wie der Grad der Delaminierung und die Defektdichte von Produktpartikeln quantitativ durch die statistische Raman Spektroskopie (SRS) erhalten werden kann. Da weitere Partikeleigenschaften, wie kleine laterale Dimensionen oder Defekte in der Graphenebene, die bestimmte Lagenzahl scheinbar erhöhen, repräsentiert SRS ein Mindestmaß für den Grad der Delaminierung. Weiter zeigten SRS Analysen hervorragende Reproduzierbarkeit, wenn die Statistik mindestens 150 Spektren umfasst. Eine kolokalisierte Analyse von SRS und AFM bestätigte, dass mit Hilfe von SRS ein minimaler Grad der Graphitdelaminierung erhalten wird.

Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass ein mit Sauerstoff funktionalisiertes Graphen als einlagiges 2D Referenzmaterial in Sedimentationsexperimenten in einer analytischen Ultrazentrifuge (AUZ) verwendet werden kann. Dabei wurde die gewonnene Sedimentationskoeffizientenverteilung der oxo-G Teilchen in laterale Dimensionen der Teilchen transformiert und an eine durch Auszählung der Teilchen

im AFM ermittelte Referenz angepasst. Damit gelang erstmalig die quantitative Analyse von 2D Nanopartikeln in Suspension.

Weiterhin wurden zwei industriell einsetzbare und skalierbare Verfahren für eine FLG und Graphenproduktion untersucht: die Rührwerkskugelmühle (RWKM) und der Hochdruckhomogenisator (HPH). Im RWKM Verfahren werden Graphitpartikeln beim Zusammenstoß zweier Mahlkörper beansprucht. Die dabei übertragende Energie kann durch Prozessparameter wie der Mahlkörpergröße und der Rührerdrehzahl eingestellt werden. Parameterstudien zeigten, dass die erreichte Produktkonzentration mit dem massenspezifischen Energieeintrag skaliert. Je höher die eingetragene Energie in die Suspension war, desto mehr nanoskalige Graphitpartikel konnten stabil in Suspension überführt werden. Die berechneten Beanspruchungsintensitäten zeigten, dass ab einem Schwellenwert von ca. 1 nJ der übertragenen Stoßenergie der Mahlkörper Defekte in die Partikeln eingetragen wurden. Die bei geringen Beanspruchungsintensitäten erzeugten Suspensionen bestanden mehrheitlich aus defektarmen FLG Partikeln. Zu der Graphitdelaminierung tragen auch viskose Scherkräfte bei. Diese sind eine Folge der Bewegung der Mahlkörper durch die Verdrängung des Mediums. Eine Erhöhung der medialen Viskosität von 1 mPa·s auf ~1,5 mPa·s führte zu einem erhöhten Energieübertragungskoeffizienten und somit zu einem um den Faktor 10 erhöhten Anteil an FLG in der Produktsuspension.

HPH wird gewöhnlich für Emulgier- und Desagglomerationsprozesse verwendet. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass FLG Suspensionen durch die Beanspruchung von Graphit-Suspensionen im HPH Verfahren erhalten werden. Turbulente Schubspannung, Kavitation und Partikel-Partikel Kollisionen wurden als wesentliche Beanspruchungsmechanismen im HPH identifiziert. Der eingestellte Gesamtdruck wurde als entscheidender Faktor für die erzielte Produktkonzentration und den erreichten Grad der Delaminierung der Partikeln gefunden. Übereinstimmend mit dem RWKM Verfahren führte ein höherer massenspezifischer Energieeintrag zu einer höheren Produktkonzentration. Bei einer Erhöhung des Druckes werden mehr nanoskalige Graphitpartikeln, bestehend aus immer weniger Lagen, in Suspension überführt. Bereits für den kleinsten verwendeten Druck von 10 MPa wird eine gleichmäßige und gut delaminierte FLG Suspension erhalten.

Im Hinblick auf die Anwendungen von FLG und Graphen ist jedoch nicht nur der Grad der Delaminierung und die Defektdichte, sondern auch die laterale Dimension der Teilchen von Bedeutung. Für systematische Untersuchungen des Bruchverhaltens von Graphen in Suspension wurde mit Sauerstoff funktionalisiertes Graphen (oxo-G) als stabiles und einlagiges Referenzmaterial in Suspension verwendet. Oxo-G wurde in Suspension entweder mit einer Ultraschall Sonotrode (US) als Labormethode oder in der RWKM als industriell einsetzbare Methode beansprucht und die beobachteten

Zerkleinerungskinetiken verglichen. Die laterale Größe der Teilchen und die Defektdichte wurden quantitativ über AUZ und SRS analysiert. Unabhängig von der verwendeten Beanspruchungsmethode konnte die Abnahme der medianen lateralen Teilchengröße als Potenzfunktion des volumenspezifischen Energieeintrages in die Suspension beschrieben werden. Dabei lag dieselbe Korrelation zu Grunde, wie sie bereits für klassische Zerkleinerungs-, Emulgier- und Sprayprozesse bekannt ist. Die Defektdichte der Teilchen blieb, außer für die maximal eingestellte Beanspruchungsintensität in der RWKM, über die gesamte Prozessdauer unverändert. Die maximale Beanspruchungsintensität in der RWKM zeigte einen deutlichen Defekteintrag in die Partikeln über der Prozesszeit. Oxo-G zeigte weder für US noch für RWKM beanspruchte Suspensionen eine chemische Veränderung der Teilchen über die Prozesszeit auf. Dies weist klar auf mechanisch induziertes Brechen der Teilchen hin.

Funktionalisiertes Graphen kann durch verschiedenste Syntheserouten erhalten werden. Bereits leichte Änderungen in den Synthesen führen dabei zu einem unterschiedlichen Grad der Funktionalisierung und/oder zu einer unterschiedlichen Funktionalisierung der Teilchen. Oxo-G wurde aus diesem Grund gezielt in Derivate mit unterschiedlichem Grad und Zusammensetzung an funktionellen Gruppen überführt und die Bruchkinetik der jeweiligen Derivate untersucht. Die Untersuchungen der Zerkleinerungskinetik aller erzeugten oxo-G Derivate ergaben, dass es für eine Reduktion an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche zu einer verminderten Zerkleinerungskinetik kommt. Ebenfalls führt die Substitution voluminöser und ionisierter Organosulfatgruppen mit kleinen und neutralen Hydroxylgruppen zu einer reduzierten Bruchkinetik. Dies wird auf zwei Aspekte zurückgeführt. Zum einen ist die intrinsische Stabilität des Kohlenstoffgerüsts eine Funktion des Funktionalisierungsgrades und sinkt mit steigender Funktionalisierung. Zum anderen brechen die Partikeln durch übertragene Scherkräfte. Je mehr und je größer die hervorgerufene Reibung durch funktionelle Gruppen, desto leichter bricht das Partikel unter Einwirkung eines wirkenden Schergradienten.

Inhaltsverzeichnis

1.	<i>Graphit und Graphen</i>	1
2.	<i>Material und Methoden</i>	5
2.1.	Materialien	6
2.1.1.	Allgemeine Materialien	6
2.1.2.	Graphit	6
2.1.3.	Chemisch modifizierter Graphit	7
2.2.	Dispergiermethoden	8
2.2.1.	LAU Disperser	8
2.2.2.	Rührwerkskugelmühle	8
2.2.3.	Hochdruckhomogenisator	9
2.2.4.	Ultraschall	11
2.3.	Probenpräparation	12
2.3.1.	Auftrennung durch Zentrifugation	12
2.3.2.	Auftragung der Proben auf einen Wafer	12
2.3.3.	Reduktion von oxo-G Plättchen auf Si/SiO ₂ Wafern	13
2.4.	Analytische Methoden	14
2.4.1.	UV/Vis Spektroskopie	14
2.4.2.	Zeta-Potenzial	14
2.4.3.	Scheibenzentrifuge	14
2.4.4.	Analytische Ultrazentrifugation	15
2.4.5.	Thermogravimetrische Analyse	16
2.4.5.1.	Thermogravimetrische- und massenspektrometrische Analyse (TGA-MS) von oxo-G Proben	16
2.4.6.	Magischer Winkel ¹³ C-Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	16
2.4.7.	Lichtmikroskopie	17
2.4.8.	Raman Spektroskopie	17
2.4.8.1.	Statistische Raman Spektroskopie	17
2.4.9.	Rasterkraftmikroskopie	18
2.4.10.	Kolokalisierung von Raman Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie	19
3.	<i>Quantitative Analyse von FLG und oxo-G Suspensionen</i>	21
3.1.	Konzentrationsbestimmung einer beanspruchten Graphit-Suspension	27
3.2.	Raman Spektroskopie an Graphit und Graphen	32
3.2.1.	Raman Spektrum von Graphit und Graphen	33
3.2.2.	Evaluierung von Raman Spektren von Graphit/Graphen und oxo-G	35
3.2.3.	Statistische Raman Spektroskopie	40
3.2.3.1.	SRS an oxo-G Proben	46
3.3.	AFM-SRS Kolokalisierung	48
3.4.	Quantitative Bestimmung der lateralen Dimension in Suspension	55
3.4.1.	Etablierung der Methode zur quantitativen Evaluation einer oxo-G Suspension in der analytischen Ultrazentrifuge (AUZ)	58

3.4.2.	Quantitative statistische AFM Auswertung als Referenz für die laterale Verteilung von oxo-G Plättchen in Suspension	61
3.4.3.	Bestimmung der Durchmesser-Verteilung	65
3.4.3.1.	Gezielte Fraktionierung einer definierten lateralen Größe von oxo-G	70
4.	<i>Top-Down Graphenproduktion</i>	73
4.1.	Überblick über Herstellungsverfahren	73
4.2.	Graphenproduktion in der Rührwerkskugelmühle	79
4.2.1.	Einfluss der Stabilisatorkonzentration	80
4.2.2.	Produktkonzentration vs. Zentrifugation	82
4.2.3.	Einfluss der Prozessparameter auf die Ausbeute und Qualität des Produktes	83
4.2.4.	Defekteintrag und Beanspruchungsintensitäten	86
4.2.5.	Scherkraft als Triebkraft für die Delaminierung	88
4.2.6.	Skalierbarkeit der Graphitdelaminierung in der RWKM	92
4.3.	FLG Produktion im Hochdruckhomogenisator	94
4.3.1.	Einfluss der Prozessparameter auf die Ausbeute	94
4.3.2.	Produktqualität und FLG Konzentration	98
4.3.3.	Produktqualität und Produktmorphologie	100
4.3.4.	Untersuchung der lateralen Dimension über AUZ	102
5.	<i>Zerkleinerungskinetik von mit Sauerstoff funktionalisiertem Graphen in Suspension</i>	105
5.1.	Oxo-G Zerkleinerungskinetik – Rührwerkskugelmühle vs. Ultraschall	108
5.1.1.	Untersuchung der Zerkleinerungskinetik von oxo-G für die Beanspruchung in der RWKM und mit US	108
5.1.2.	Einfluss der Prozessdauer auf die Strukturparameter von oxo-G	111
5.1.3.	Diskussion möglicher Effekte, die zum Teilchenbruch führen	113
5.2.	Einfluss der Strukturparameter von oxo-G auf die Zerkleinerungskinetik	115
5.2.1.	Charakterisierung von oxo-G und oxo-G Derivaten	115
5.2.2.	Bruchkinetik vs. oxo-G Derivate	120
5.2.3.	Korrelation der Bruchkinetik mit oxo-G Materialeigenschaften und Diskussion des Mechanismus	122
6.	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	127
7.	<i>Notation</i>	131
8.	<i>Literaturverzeichnis</i>	137
9.	<i>Anhang</i>	159
9.1.	Anhang zu Kapitel 3	159
9.2.	Anhang zu Kapitel 4	161
9.3.	Anhang zu Kapitel 5	163

1. *Graphit und Graphen*

Graphit ist ein natürlich vorkommendes Mineral, welches ausschließlich aus Kohlenstoffatomen besteht. Es gehört damit zu den Kohlenstoffallotropen. Generell wird zwischen natürlich vorkommendem mikrokristallinem und makrokristallinem sowie synthetischem Graphit unterschieden. Während die ersten beiden Formen unmittelbar in Minen abgebaut werden können, wird der synthetische Graphit aus kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterialien wie Steinkohle, Braunkohle und Erdöl gewonnen. Diese werden verkocht und unter Sauerstoffausschluss auf ca. 3000°C erhitzt. Dabei findet eine Umwandlung von amorphen Kohlenstoffen zu dem thermodynamisch stabilen Graphit statt. Durch die gute Leitfähigkeit und thermische sowie chemische Beständigkeit gibt es eine Vielzahl von Anwendungen für Graphit, z.B. im Bereich von Elektrodenmaterialien, aber auch in Bleistiften, als Festschmierstoff, in Schmelztiegeln, in Gießformen, für Ofenauskleidung und vielem mehr. Die höchste Strukturqualität von Graphit findet man in Form des hoch orientierten pyrolytischen Graphites, welcher auch als Kalibrierstandard im Bereich von Analysen verwendet wird.^{1,2} Als Schichtmaterial besitzt Graphit eine außerordentlich starke räumliche Anisotropie. Es besteht aus einzelnen Kohlenstofflagen, die zu hunderten aufeinander gestapelt ein Graphitplättchen bilden. Entlang der zweidimensionalen (2D) Vorzugsrichtung der einzelnen Lagen besitzt Graphit sehr gute Eigenschaften, wie eine hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit ($2,6 \cdot 10^4 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit und eine sehr hohe Zugfestigkeit (C-C Bindungsenergie 4,7 eV)³, während die Werte senkrecht zu den 2D Schichten sehr viel geringer ausfallen. Hier sinken die einzelnen Kenngrößen um den Faktor $\sim 10^3$ und Graphit weist, senkrecht zu der Stapelung der Graphenlagen, ein Verhalten ähnlich einem Wärmeisolator oder elektrischen Isolator auf. Die verschiedenen Schichten werden nur durch sehr schwache van der Waals Wechselwirkungen zusammengehalten (0,07 eV). Diese schwachen Wechselwirkungen sind zugleich auch die Grundlage für das gute mechanische Gleitverhalten des Graphits und der Verwendung als extrem beständigem Schmiermittel für Lager u.Ä. Ebenfalls beruhend

auf dieser mechanischen Anisotropie basiert die Gewinnung von Graphen aus Graphit. Durch die große Differenz der Wechselwirkungen innerhalb einer Schicht und von Schicht zu Schicht, können durch eine geringe Kraffteinwirkung auf das Material einige wenige Lagen von einem Graphitstapel abgetrennt werden, ohne diese dabei intrinsisch zu zerstören. Wird ein solches Prozedere solange wiederholt, bis eine einzelne Lage zurückbleibt oder nur einzelne Lagen abgetrennt wird, erhält man Graphen.

Graphen ist eine einatomige 2D Schicht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in einer hexagonalen Struktur miteinander durchgehend verknüpft sind (siehe Abbildung 1). Es galt bis zum Nachweis der Existenz (2004) durch die mit dem Nobelpreis ausgezeichneten Forscher Novoselov und Geim⁴ als thermodynamisch nicht stabil und damit nicht nachweisbar.^{5,6} Heute ist Graphen als weiteres Kohlenstoffallotrop, neben Diamant, Graphit, Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen etabliert. Als jüngstes Mitglied der Kohlenstoffallotrope wird der Kohlenstoffnanopunkt behandelt. Dieser besteht jedoch nicht ausschließlich aus Kohlenstoff und ist damit streng genommen kein echtes Kohlenstoffallotrop.⁷⁻⁹

Wird eine Suchanfrage in *Scopus* zum Stichwort „Graphene“ (engl. für Graphen) im Titel getätigt, werden (Stand 10.2019) >111.000 Publikationen gelistet. Es ist damit das am meisten erforschte Material der Gegenwart. Die Grundlage dafür liegt vor allem an den herausragenden physikalischen Eigenschaften. Durch das durchgängige konjugierte sp^2 -hybridisierte System an Kohlenstoffatomen erstrecken sich oberhalb und unterhalb der Ebene die frei beweglichen π_z -Elektronen über die gesamte Fläche des Graphens. Diese frei beweglichen Elektronen verhalten sich noch bei Raumtemperatur wie masselose relativistische Dirac-Fermionen, was für Physiker neue Möglichkeiten zu Untersuchungen im Bereich „kondensierter Materie“ ermöglichte.¹⁰⁻¹² Graphen verhält sich wie ein Halbleiter ohne Bandlücke bei Ladungsträgerdichten bis zu 10^{13} cm^{-2} und Elektronenbeweglichkeit bis zu $\sim 200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.^{4,13,14} Eine definierte Bandlücke kann jedoch durch das Einbringen von Fehlstellen, Übergangsmetallen oder Funktionalisierungen erzeugt werden.¹⁵⁻¹⁸ Die durchschnittliche Absorption von weißem Licht beträgt nur ca. 2,3%¹⁹, bei einer theoretischen spezifischen Oberfläche von $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Diese Eigenschaften eröffnen ein weites Spektrum für Anwendungen im elektronischen Bereich wie der Halbleitertechnik, in Solarzellen, Sensortechnik und für Anwendungen zur Energiespeicherung und als Elektrodenmaterial.^{11,16,17,20-27} Über die hervorragenden elektrischen Eigenschaften hinaus ist Graphen biegsam bei einem Elastizitätsmodul von 1060 GPa und einer Zugfestigkeit von 130 GPa. Diese Werte machen Graphen zu dem stärksten jemals vermessenen Material.^{28,29} Es ist damit ebenfalls prädestiniert für Anwendungen im Bereich von Kompositen.³⁰⁻³⁴ Graphen zeichnet sich darüber hinaus auch durch seine extrem hohe thermische Leitfähigkeit aus. Baladin et al.³⁵ bestimmten die Leitfähigkeit mit

$4,84-5,30 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, welche auch die von Kohlenstoffnanoröhren übertrifft. Zusammengefasst ist Graphen ein Material mit herausragenden Eigenschaften. Es ist ein hervorragender Leiter bei Raumtemperatur, transparent, biegsam, extrem zugfest und hervorragend wärmeleitend.

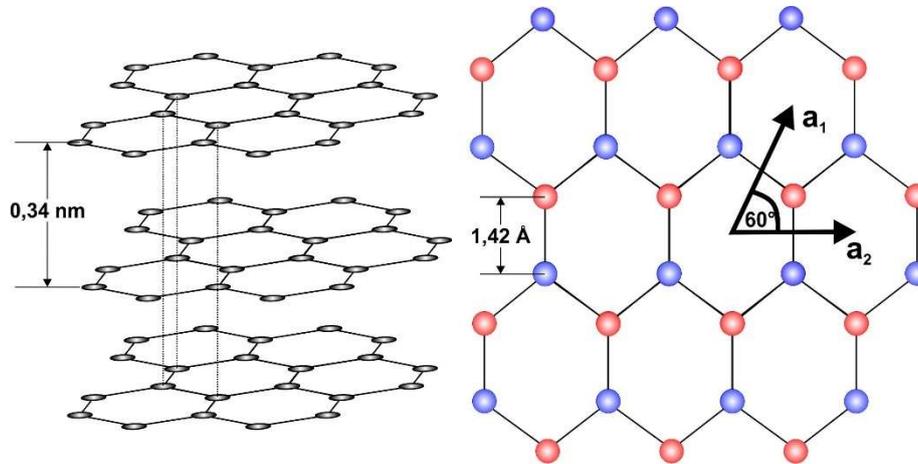


Abbildung 1 Links – Schematischer Aufbau von Graphit inklusive des Schichtabstandes, Rechts – Graphengitter in Aufsicht mit eingezeichneter Gitterstruktur und dem atomaren Abstand und dem Einheitsvektor a_1, a_2 mit der Länge 0,2461 nm.

Der dadurch resultierende „*Graphen-Hype*“ birgt auch Risiken. Eines dieser Risiken ist der inflationäre Umgang mit dem Begriff Graphen und die mangelnde Differenzierung zu artverwandten Formen. In der Literatur finden sich viele Beispiele, in denen von Graphen gesprochen wird, es sich jedoch bei genauerer Betrachtung keinesfalls um Graphen handelt. Der Nachweis einer erfolgreichen Graphenherstellung wird oft anhand von wenigen Partikeln oder sogar nur anhand eines einzelnen Partikels belegt. Daher wird an dieser Stelle für die vorliegende Arbeit der Begriff Graphen und die weiteren Modifikationen zunächst genau definiert:

Graphen bezieht sich ausschließlich auf eine einzelne Lage Graphit (genaue Definition siehe Anfang Kapitel 2). Weitere Synonyme sind „einlagiges Graphen“ oder „single-layer graphene“ (SLG).

Mehrlagiges Graphen bezieht sich auf zwei bis maximal fünf aufeinander gestapelte Lagen an Graphen und wird auch „Few-Layer Graphene“ genannt.

Nano Graphit bezieht sich auf graphitische Teilchen, die mindestens in einer Dimension im Nanometerbereich liegen.

Warum ist eine genaue Differenzierung von so großer Bedeutung? Die Eigenschaften von Graphen verändern sich durch das Hinzufügen einer Lage zu zwei/mehrlagigem Graphen und darüber hinaus. Die Oberfläche nimmt mit $1/\text{Lagenzahl}$ ab, bereits ab zwei Lagen entsteht eine Bandlücke in der elektronischen Struktur, die ab ca. 11 Lagen stark der von Graphit ähnelt. Die Transparenz bezogen auf Weißlicht reduziert sich zwischen einer auf fünf Lagen von 96,7% auf ~88% merklich.^{14,18,19,36} Weiter weist

Graphen die bereits erwähnte enorme Zugfestigkeit auf, jedoch können mehrere Lagen, durch die Anisotropie der großen Bindungsenergien der kovalenten Bindungen innerhalb einer Lage und den sehr viel schwächeren van der Waals Kräften (vdW) zwischen den Lagen, einfach übereinander gleiten.^{37,38} Dies wiederum führt zwangsläufig zu einer Reduktion der resultierenden Zugfestigkeit.

Neben der Lagenzahl ist auch die laterale Dimension ein Kriterium für graphenbasierte Produkte. So werden für transparente und dünne Filme für elektrische Anwendungen Graphenplättchen im Mikrometerbereich benötigt, während für die Applikation im biologischen Umfeld, wie für bildgebende Verfahren oder als Sensormaterial hingegen sehr kleine Teilchen im Nanometerbereich benötigt werden.³⁹⁻⁴¹

Auch Jahre nach der Entdeckung von Graphen stehen einer Markteinführung weiterhin zwei fundamentale Probleme gegenüber. Zum einen existierten vor Beginn dieser Arbeit (Stand 2012) keine kosteneffizienten und skalierbaren Methoden zur Herstellung von Graphen mit definierten Abmessungen und zum anderen fehlen standardisierte und effiziente analytische Methoden zur quantitativen Charakterisierung der erzeugten Produkte. Als potentiell skalierbar für die Graphenproduktion haben sich Verfahren zur Graphitdelaminierung in Suspension in den Vordergrund der Forschung gedrängt.

Die vorliegende Arbeit besteht aus drei Schwerpunkten. Erstens geht es darum, ein tieferes Verständnis der Graphenproduktion über Graphitdelaminierung in Suspension zu gewinnen. Welche Prozessparameter führen zu einer möglichst hohen Produktionsrate eines hochqualitativen Produktes? Zweitens kann ein solches tieferes Verständnis nur über quantitative und effiziente Analysemethoden erlangt werden. Die analytische Methodenentwicklung stellt somit den zweiten Schwerpunkt der Arbeit dar. Der dritte Aspekt betrifft die gezielte Zerkleinerung von Graphen in nasstechnischen Verfahren. Nach welchem Prinzip und in welcher Funktion bricht ein Schichtmaterial bei der Beanspruchung?

2. Material und Methoden

Zu Beginn dieses Kapitels befindet sich eine Auflistung aller verwendeten Materialien, getrennt nach Graphit und chemisch modifiziertem Graphit und der spezifischen Aufarbeitung der Proben. Im Anschluss wird die allgemeine Analytik vorgestellt. Alle variierten Parameter für die Aufarbeitungs- und Messprozeduren im Hinblick auf beanspruchte Graphit-Suspensionen und für chemisch modifizierten Graphit sind unter den einzelnen Stichpunkten (Analytik) aufgeführt. Die Prozesstechnik wird in der Reihenfolge gelistet, wie sie in der Arbeit diskutiert wird.

2.1. Materialien

2.1.1. Allgemeine Materialien

Als Lösungsmittel wurden deionisiertes Wasser, Reinstwasser (Merck, Deutschland) und organische Lösungsmittel, N-Methylpyrrolidon (NMP) Reinheit $\geq 99,5\%$, Ethanol Absolut, 2-Propanol und 1-Butanol verwendet (Merck, Deutschland). Zur Anpassung der Viskosität von wässrigen Suspensionen wurde D(+) Saccharose (Sac.) Reinheit $\geq 99\%$ (AppliChem, Deutschland) zugegeben. Weiter wurde Trifluoressigsäure $\geq 99,9\%$ (Carl Roth, Deutschland) und Wasserstoffiodid 57% (Merk, Deutschland) verwendet.

Verwendete Stabilisatoren sind in Tabelle 1 aufgelistet (alle VWR, Deutschland). Als Mahlkörper (MK) für die Verwendung in der Dispergiereinheit oder den Rührwerkskugelmühlen wurden Y-stabilisierte Zirkonoxid Kugeln (YZ) ($95\% \text{ ZrO}_2 + 5\% \text{ Y}_2\text{O}_3$) mit den Durchmessern $d_{MK,YZ}$ 30, 50, 100 μm (Tosho, Japan) und der Dichte $\rho_{MK,YZ} = 6,0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ verwendet. Des Weiteren wurden Polystyrol (PS) MK mit dem Durchmesser $d_{MK,PS} = 250 \mu\text{m}$ und der Dichte $\rho_{MK,PS} = 1,2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Norstone, USA) in der Rührwerkskugelmühle verwendet.

Tabelle 1 Auflistung verwendeter Stabilisatoren für die Delaminierung von Graphit.

Name	Kurzform	Ionisch/ Nichtionisch	Molare Masse	CAS Nummer
TWEEN®80	TW80	Nichtionisch	$1310 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	9005-65-5
TWEEN®85	TW85	Nichtionisch	$1839 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	9005-70-3
Natrium-dodecylsulfat	SDS	Anionisch	$288,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	151-21-3
Natrium-dodecylbenzol-sulfonat	SDBS	Anionisch	$348,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	25155-30-0

2.1.2. Graphit

Für Experimente zur Delaminierung von Graphit wurde synthetischer, isostatischer Graphit GSI 70 (RMC Remacon, Deutschland) mit einer Dichte $\rho_G = 2,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und Median der Partikelgröße $d_{x50,3} = 15\text{-}20 \mu\text{m}$ (gemessen vom Hersteller mit Cilas particle sizer 920) und Naturgraphit GNP6 (RMC Remacon, Deutschland) mit einer Dichte $\rho_G = 2,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und Median der Partikelgröße $d_{50,3} = 3,5 \mu\text{m}$ (Angaben vom Hersteller) verwendet.

2.1.3. Chemisch modifizierter Graphit

Mit Sauerstoff funktionalisiertes Graphen (oxo-G) und daraus abgeleitete Derivate wurden von S. Eigler (Institute of Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin) und C. E. Halbig (Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) synthetisiert und verwendet wie erhalten. Die Synthesevorschriften zu oxo-G und den hier verwendeten Derivaten können der Literatur entnommen werden.^{42–47} Anbei ist eine kurze Übersicht der verwendeten Derivate mit den wichtigsten Syntheseparametern gegeben (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 Übersicht der verwendeten oxo-G Derivate.

Probe	Oxidation	Nachbehandlung	
	Temperatur	NaOH	NaBH ₄
oxo-G ⁰	4°C	---	---
oxo-G ^{ΔT}	21°C	---	---
oxo-G ^R	4°C	---	0.55 (m _{NaBH₄} /m _{oxo-G⁰})
oxo-G ^{Base}	4°C	0.05 M (~12 h)	---
oxo-G ^{Base/R}	4°C	0.05 M (~12 h)	0.55 (m _{NaBH₄} /m _{oxo-G^{Base}})
oxo-G ^{ΔT/R}	21°C	---	0.55 (m _{NaBH₄} /m _{oxo-G⁰})

2.2. Dispergiermethoden

2.2.1. LAU Disperser

Als einfache Dispergiereinheit für die Voroptimierung von Formulierungs- und Beanspruchungsparametern für Graphit-Suspensionen wurde der Disperser „DAS H 200-K“ (LAU, Deutschland) verwendet. Jede Schraubflasche (Fassungsvermögen 30 mL) wurde mit je 60 g YZ MK mit einem Durchmesser von 100 μm und 20 mL Suspension befüllt und anschließend in einen Flaschenhalter mit 18 Bohrungen eingebaut und geschüttelt. Die Beanspruchung der Proben erfolgte bei maximaler Luftkühlung. Die Probenentnahme und Separation der Suspension von den Mahlkörpern erfolgte über eine Pipette.

2.2.2. Rührwerkskugelmühle

Experimente zur Delaminierung/Beanspruchung von Graphit und oxo-G Suspensionen wurden an der vertikalen Rührwerkskugelmühle (RWKM) „PE075“ (Netzsch, Deutschland) durchgeführt. Als kühlbarer Mahlbehälter wurde ein Keramik-Mahlraum mit einem Fassungsvermögen von 0,6 L benutzt. Die Kühlung des Mahlraumes erfolgte über einen Thermostaten „Unistat 905w“ (Peter Huber Kältemaschinenbau, Deutschland). Als Rührer wurde ein Scheibenrührer aus Siliziumcarbid mit drei exzentrisch angebrachten perforierten Scheiben (Radius = 3,1 cm) verwendet. Für Experimente mit Graphit-Suspensionen wurde der Mahlraum auf 15 °C gekühlt (maximale Temperatur der Suspension ~ 18 °C) und mit 1,5 kg YZ MK ($d_{\text{MK, YZ}} = 30, 50, 100 \mu\text{m}$) und 200 mL Suspension beladen. Die Suspension wurde in einem extra Behälter angesetzt und 20 Minuten gerührt, bevor sie in den Mahlraum überführt wurde. Die Stabilisation der Edukt- und Produktpartikeln gegen Agglomeration erfolgte über die in Tabelle 1 genannten Tenside. Die Probenentnahme und Trennung der Suspensionen von den Mahlkörpern erfolgten über eine Pipette. Eine Übersicht der wichtigsten Variablen befindet sich in Tabelle 3. Proben wurden zu regelmäßigen Zeiten entnommen. Zur Probenentnahme wurde die RWKM gestoppt und nach der Entnahme wieder gestartet. Die Auftrennung der Probe in Grob- und Feingut erfolgte wie in Kapitel 2.3.1. beschrieben (Rotor 12110). Die Reinigung der YZ MK erfolgte in zwei Stufen. Erst wurden die MK in einem Sieb mit deionisiertem Wasser gewaschen, um ionische Rückstände und den Großteil der Kohlenstoffpartikeln zu entfernen. Verbliebende Kohlenstoffreste nach dem Prozess auf den MK wurden durch Ausbrennen der MK über 5 h bei 1000 °C im Muffelofen entfernt.

Für Experimente mit oxo-G Suspensionen wurde der Mahlraum auf 5 °C gekühlt (maximale Temperatur ~7 °C während des Prozesses) und mit 280 g PS MK ($d_{MK,PS} = 250 \mu\text{m}$) und 210 mL Suspension beladen. Die Reinigung der PS MK erfolgte über ausgiebiges Waschen mittels desionisiertem Wasser über einem Sieb und anschließender Trocknung bei ~60 °C im Ofen. Zur Bestimmung der elektrischen Leistungsaufnahme während der Beanspruchung von oxo-G Suspensionen wurde ein „UMG 96S“ (Janitze electronics, Deutschland) verwendet.

Tabelle 3 Übersicht der am häufigsten verwendeten Prozessparameter für beanspruchte Suspensionen in der RWKM PE075.

System	MK Typ	d_{MK} (μm)	Rührergeschw. (rpm)	Prozesszeit (h)	Kühltemp. (°C)	Feststoffkonzentration ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Oxo-G	PS	250	1000, 1500, 2000	0-3	5	0,1
Graphit	YZ	30, 50, 100, 2000	350, 1000, 1000, 2000	0-24	15	1,0

Experimente zur Skalierung wurden an einer RWKM des Typs „PE 5“ (Netzsch, Deutschland) mit einem Rührer bestehend aus drei perforierten Scheiben (Radius = 7,5 cm) durchgeführt. Das Fassungsvermögen des Mahlraumes betrug 6 L. Die Kühlung des Mahlraumes erfolgte über einen Thermostaten „Unistat 905w“ (Peter Huber Kältemaschinenbau, Deutschland). Experimente wurden bei einer Kühltemperatur von 15 °C durchgeführt. Die in der PE5 eingesetzten Mengen an MK und Suspension waren im Vergleich zur RWKM PE075 um den Faktor 10 (analog zum Volumen) höher. Proben wurden zu regelmäßigen Zeiten entnommen und eine Auftrennung von Produktpartikeln und unbeanspruchten Mutterpartikeln bzw. Grobgut erfolgte wie in Kapitel 2.3.1. beschrieben (Rotor 12110).

2.2.3. Hochdruckhomogenisator

Experimente zur Delaminierung von Graphit in Suspensionen im Hochdruckverfahren wurden in einem Hochdruckhomogenisator „Omega[®]60“ (Netzsch, Deutschland) durchgeführt. Der Omega[®]60 verfügt über austauschbare Düsen- und Filtermodule. Für die Experimente wurde eine Düse mit der Bezeichnung „N8“ verwendet (Durchmesser ca. 240 μm). Genaue Angaben zum Durchmesser und der Geometrie können nicht gemacht werden, da sie unter das Betriebsgeheimnis fallen. Der Filter besaß eine Porengröße von 200 μm . Der Gesamtdruck des Apparates konnte über den Volumenstrom und das veränderliche Spaltmaß eines Gegendruckventils eingestellt werden. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2 gezeigt.

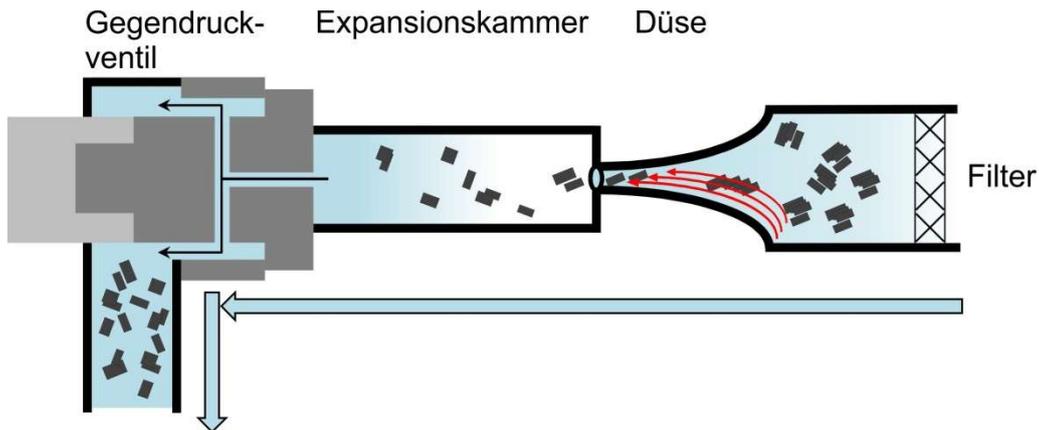


Abbildung 2 Schematischer Aufbau des Hochdruckhomogenisators Omega®60.

Der Volumenstrom war von 18-60 L·h⁻¹ stufenlos regelbar und der Spalt konnte durch einen Schraubverschluss ebenfalls stufenlos angepasst werden. Der eingestellte Gesamtdruck lag zwischen 100-700 bar. Zur Einstellung des Drucks am Gegendruckventil wurde dieses zuerst komplett geöffnet und der gewünschte Druck an der Düse durch die Regulierung des Volumenstromes eingestellt. Im Anschluss wurde der Spalt solange reduziert, bis der gewünschte Gesamtdruck erhalten wurde.

$$p_{\text{Gesamt}} = p_{\text{Düse}} + p_{\text{Spalt}} \quad 2.1$$

Der Omega®60 kann diskontinuierlich (Chargenproduktion) und kontinuierlich betrieben werden. Für alle gezeigten Experimente wurde chargenweise (1-6 Durchläufe) verfahren. Als Vorratsbehälter wurde ein doppelwandiger, gekühlter Metalltank mit einem Fassungsvermögen von 15 L verwendet. Die Kühlung erfolgte über einen herkömmlichen Wasser-Hausanschluss bis eine Temperatur von ~18 °C in der aufgegebenen Suspension erreicht war. Vor und während des Prozesses wurde die Suspension bei 1000 rpm über einen Blattrührer im Vorratsbehälter gerührt. Dies verhinderte ein Absetzen des Grobgutes im Tank. Für jedes Experiment wurden 5 kg Suspension angesetzt. Wenn nicht anders angegeben, bestand die Suspension aus 1 Gew.% Graphit (GSI 70), 0,5 Gew.% Stabilisator (TW80) und 98,5 Gew.% Wasser, angesetzt in einem 10 L Kanister. Die Suspension wurde nach dem Ansetzen für mindestens eine Stunde ruhen gelassen, damit sich gebildeter Schaum absetzen konnte. Die Probenentnahme erfolgte nach jedem Durchlauf und die Auftrennung von Produktpartikeln und unbeanspruchten Mutterpartikeln bzw. dem Grobgut erfolgte wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Eine Auflistung der wichtigsten Prozess- und Suspensionsparameter ist in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4 Auflistung relevanter Prozessparameter zu Experimenten zur Hochdruck-homogenisation in der Omega®60.

Graphit (Gew.%)		Tensid (Gew.%)		Düsen- druck (bar)	Gegendruck- ventil (bar)	Gesamt- druck (bar)	Durchlauf (Anzahl)
GSI 70	0,1-1	TW80	0,1-0,5	100-700	0-200	100-700	0-6
GSI 70	1,0	SDS	0,5	550	0	550	0-6
GNP 6	1,0	TW80	0,5	550	0	550	0-6

2.2.4. Ultraschall

Die Beanspruchung/Delaminierung einer mit Sauerstoff funktionalisiertem Graphit (oxo-G⁰) bestehenden Suspension ($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) durch eine Ultraschall Sonotrode mit anschließender quantitativer Analyse der lateralen Dimension mit statistischer AFM Auswertung sowie AUZ erfolgte an einer Ultraschall Sonotrode „UP 200s“ (Hielscher – Ultrasound Technology, Deutschland). Die Suspension wurde hierfür eine Stunde bei 120 W, einem Verhältnis von Pulsdauer/Ruhezeit von 1,4 und einer Eintauchtiefe der Sonde von ca. 1 cm beschallt. Um ein Aufheizen der Probe zu verhindern, wurde sie in ein großes Wasserbad bei $< 20^\circ\text{C}$ eingetaucht.

Für Zerkleinerungsexperimente im Rahmen einer Vergleichsstudie zwischen RWKM und US Beanspruchung von oxo-G⁰ Suspensionen wurde die Sonotrode „UW3200“ (Bandelin, Deutschland) verwendet. Für die Beschallung der Proben wurde eine Leistung von 40 und 80 W gewählt, bei 2 s Pulsdauer und 4 s Ruhezeit. Die Kühlung der Suspension erfolgte über ein Wasserbad, welches über einen Thermostaten „TC 45E“ (Huber, Deutschland) auf 5°C gekühlt wurde. Für jeden Versuch wurde 200 mL oxo-G ($0,1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) Suspension beschallt und zu definierten Zeiten eine kleine Menge der Probe für die Analyse entnommen. Die Ultraschallversuche wurden von C. Halbig am Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik Fürth, Deutschland durchgeführt.

Zerkleinerungsexperimente von oxo-G Derivaten über US wurden mit einer „UP-200S“ Sonotrode (Hielscher, Deutschland) durchgeführt. Es wurden 20 mL oxo-G Derivat ($0,09 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) in einen Teflonbehälter mit einem Volumen von 30 mL gegeben und bei 40 W und einer Pulsdauer und Ruhezeit von je 1 s beschallt. Der Teflonbehälter für die Beanspruchung der Probe wurde in einem großen Wasserbad positioniert, welches über einem Thermostaten auf $< 7^\circ\text{C}$ gekühlt worden war. Die US Sonotrode wurde dabei ca. 11 mm in die Probe eingetaucht und die Eintauchtiefe nach der Probenentnahme nachjustiert. Es wurde je 1 mL Probe für jede untersuchte Prozesszeit entnommen und diese auf 10 mL Gesamtvolumen (1:9) mit Reinstwasser verdünnt.

2.3. Probenpräparation

2.3.1. Auftrennung durch Zentrifugation

Die Auftrennung von Graphit-Suspensionen zwischen Grobgut und Feingut der Produktsuspensionen erfolgte über Zentrifugation in einer Laborzentrifuge „Sigma 3-30 KS“ (Sigma GmbH, Deutschland). Es wurden zwei Rotoren benutzt, 12110 ausgelegt für kleine Volumina und unter der Verwendung von Eppendorf-Reaktionsgefäßen (12·1,5-2,5 mL) und 19776 für größere Volumina und dem Gebrauch von Kulturröhrchen (6-50 mL). Für die Spezifikationen der Rotoren siehe Tabelle 5. Der Rotor wurde an die Probenmenge angepasst. Die Behältnisse mit beanspruchten Graphitproben wurden nach der Zentrifugation vorsichtig entnommen und der Überstand (Produkt) bis auf einen Rest von ca. 0,5 mL für Eppendorf-Reaktionsgefäße bzw. ca. 7 mL für Kulturröhrchen vorsichtig abgezogen und der Rückstand verworfen. Relevante Parameter für die Zentrifugation sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 Relevante Parameter für die Zentrifugation von wässrigen Graphit-Suspensionen bei 20 °C.

Parameter	Wert (bei 20°C)	Kommentar
η	1,002 m·Pa·s	H ₂ O
	1,236 m·Pa·s	H ₂ O + Sac. 8 Gew.%
	2,371 m·Pa·s	H ₂ O + Sac. 24 Gew.%
ρ_{Fl}	998,2 kg·m ⁻³	H ₂ O
	1029,9 kg·m ⁻³	H ₂ O + Sac. 8 Gew.%
	1099,1 kg·m ⁻³	H ₂ O + Sac. 24 Gew.%
ρ_G	2020 kg·m ⁻³	GSI70 / GNP6
r_2 / r_1	0,065 m / 0,032 m	Rotor 12110
r_2 / r_1	0,093 m / 0,031 m	Rotor 19776

2.3.2. Auftragung der Proben auf einen Wafer

Proben für die spätere Verwendung in der Lichtmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie oder Raman Spektroskopie wurden durch Auftropfen der Suspensionen auf Si/SiO₂ Wafer (erworben vom Fraunhofer „Institute for Integrated Systems and Device Technology IISB“, Deutschland) hergestellt. Es wurden Silizium-Wafer mit einer Oxidschicht von 300 nm SiO₂ und 0,75·0,75 cm² Kantenlänge verwendet. Die Wafer

wurden vor der Auftragung der Proben mit einem in Absolut-Ethanol getränkten, fusselfreien Tuch gereinigt. Wenn nicht anders angegeben, wurden beanspruchte Graphit-Suspensionen auf eine Extinktion der Suspension von 0,1-0,2 bei 660 nm ($E_{\lambda 660 \text{ nm}}$) durch die Zugabe des bei der Herstellung verwendeten Lösungsmittels eingestellt. Die so eingestellten Suspensionen wurden bei Raumtemperatur (RT) auf den Wafer getropft und über Nacht getrocknet. Analog wurden oxo-G Suspensionen mit Reinstwasser ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) auf ca. $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ verdünnt und dann auf einen Wafer aufgetragen. Die Reinigung der Wafer erfolgte durch Wasser und/oder Ethanol. Für die Auftragung einer Suspension bei erhöhter Temperatur wurden die Wafer auf eine Heizplatte gelegt. Eine Übersicht der verwendeten Parameter zum Beschichten der Wafer, bezogen auf den jeweiligen Herstellungsprozess und der durchgeführten Analytik, sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Auflistung der wichtigsten Parameter für das Auftragen von Suspensionen auf Si/SiO₂ Wafer und deren Reinigung.

Prozess	Analytik	Volumen	Konzentration	Temperatur Wafer	Trocknung	Reinigung
Oxo-G (und Derivate)	SRS*	3 μL	$\leq 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	RT	RT	-
	AFM**	3 μL	$\leq 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	150 °C	RT	-
RWKM	SRS, AFM	15 μL	$< 10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	RT	RT	H ₂ O
HPH	SRS, AFM	15 μL	$< 10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	~200 °C	RT	H ₂ O + EtOH
Rheometer	SRS, AFM	15 μL	$< 20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	RT	RT	H ₂ O + EtOH
* SRS – statistische Raman Spektroskopie						
** AFM – Rasterkraftmikroskopie						

2.3.3. Reduktion von oxo-G Plättchen auf Si/SiO₂ Wafern

Nach 2.3.2 auf Wafer aufgetragene oxo-G Derivate wurden nach der von Eigler et al.⁴⁸ etablierten Methode reduziert. Hierfür wurden die Wafer auf Glaswolle gelegt, welche sich in einem Schnappdeckelgefäß (30 mL) befand. Im Anschluss wurde Trifluoressigsäure (~1,5 mL) und Iodwasserstoffsäure (~1,5 mL) vorsichtig am Rand des Gefäßes hinein pipettiert und das Gefäß auf einer Heizplatte bei 80 °C für mindestens 30 Minuten geheizt. Nach der Reduktion wurden die Wafer gründlich und mit viel Wasser gewaschen.

2.4. Analytische Methoden

2.4.1. UV/Vis Spektroskopie

UV/Vis Spektren wurden an einem „Cary 100 Scan“ Spektrophotometer (Agilent Technologies, USA) oder einem „Specord Plus 210“ (Analytik Jena, Deutschland) aufgenommen. Der Messbereich war auf 350-800 nm für verwendete Polymethylmethacrylat (PMMA) Küvetten und 200-800 nm für verwendete Quarzglas-Küvetten eingestellt. Die Küvetten hatten eine Schichtdicke von 10 mm. Suspensionen wurden für die Messungen mit geeignetem Lösungsmittel auf eine Extinktion < 1 verdünnt. Als Referenz wurde das jeweilig verwendete Lösungsmittel verwendet.

2.4.2. Zeta-Potenzial

Zeta-Potenzial (ζ -Potential) Messungen wurden an einem „Zetasizer Nano-ZS“ (Malvern Instruments, England) durchgeführt. Dazu wurde die elektroforetische Beweglichkeit der Partikeln in den Probensuspensionen in gefalteten Einweg-Kapillarzellen Typ DTS1070 bestimmt. Für den komplexen Brechungsindex von oxo-G Proben und für delaminierte Graphitproben wurde $1,2-0,24i$ bzw. $2,6-1,3i$ als Werte vorgegeben.^{49,50} Proben wurden vor der Messung 120 s im Gerät auf eine Temperatur von 25°C äquilibriert. Alle gezeigten Werte entstammen aus drei gemittelten Einzelmessungen.

2.4.3. Scheibenzentrifuge

Die Partikelgrößenverteilung von delaminierten Graphitproben wurde durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit in einer Scheibenzentrifuge „CPS DC24000“ (CPS Instruments Europe, Niederlande) bestimmt. In der rotierenden Scheibe wurde aus unterschiedlich konzentrierten Lösungen von D(+) Saccharose in Reinstwasser ein Dichtegradient erzeugt. Dazu wurden zwei Stammlösungen mit je 8 Gew.% und 24 Gew.% Saccharose angesetzt. Diese wurden bei einer Scheibenumdrehung von 2000 rpm in 1,6 mL Schritten, beginnend mit 24 Gew.% Saccharose, in 2% Abstufungen bis hin zu 8 Gew.% Saccharose, in die Zentrifuge injiziert. Der so erzeugte Dichtegradient hat nach Herstellerangaben eine mittlere Dichte von $1,064 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, einen mittleren Brechungsindex von 1,367 und eine mittlere Viskosität von $1,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Zum Schutz gegen Verdampfung wurde 1 mL Dodecan als letzte Fraktion hinzugeführt. 0,1-0,3 mL der zu untersuchenden Suspension wurden in die

mit Saccharoselösung beladene Zentrifuge injiziert. Unter Wirkung der Zentrifugalkraft bewegen sich die Kohlenstoffpartikeln durch den Dichtegradienten von der Mitte an den Rand der rotierenden Scheibe. Die am Rand ankommenden Partikeln werden optisch detektiert. Für den komplexen Brechungsindex für delaminierte Graphitproben wurden $2,6-1,3i$ als Werte vorgegeben.⁵⁰ Wenn nicht anders erwähnt, wurde als Prozedur eine Geschwindigkeitsrampe gewählt (2000-24000 rpm). Der erfasste Bereich der Partikelgrößenverteilung lag bei 20 nm bis 1 μm . Für die Größenanalyse wurde eine Sphärizität von 1 der Kohlenstoffpartikeln angenommen. Die erhaltenen Größen der Kohlenstoffpartikeln entsprechen somit dem sedimentationsäquivalenten Durchmesser einer Kugel mit der Dichte von Kohlenstoff.

2.4.4. Analytische Ultrazentrifugation

Die Bestimmung von Sedimentationskoeffizienten von oxo-G und delaminierten Graphit-Suspensionen mit Hilfe von Analytischer Ultrazentrifugation (AUZ) wurde in einer zur analytischen Ultrazentrifuge umgerüsteten präparativen Ultrazentrifuge „Optima L-90K“ (Beckman Coulter, Deutschland) vorgenommen. Die Zentrifuge war mit einem Multiwellenlängendetektor (240-1000 nm) ausgestattet. Es wurden Messzellen (Nanolytics, Deutschland) mit 1,2 cm optischer Weglänge und Fenstern aus Saphirglas verwendet. Die Proben wurden vor der Messung auf eine Extinktion von 0,4 für 1,2 cm Weglänge bei der jeweils gewählten Wellenlänge der Auswertung verdünnt. Wenn nicht anders vermerkt, wurden AUZ Experimente in wässriger Suspension bei 20°C oder 25°C durchgeführt. Die als Funktion der Laufzeit der Zentrifuge und der radialen Position auf der Messzelle aufgenommenen Intensitätsdaten wurden im Anschluss in Extinktionsdaten umgerechnet. Mit Hilfe der *Is-g*(s)-Methode*, welche in der Software *Sedfit 14.7g-15.01b* implementiert ist, wurden Sedimentationskoeffizientenverteilungen durch numerische Anpassung an die radialen Extinktionsprofile über die Dauer eines Experimentes ermittelt. Die *Is-g*(s)-Methode* gibt die scheinbaren Sedimentationskoeffizientenverteilung für quasi nicht diffundierende Partikeln wieder.^{45,46,51,52} Die Gewichtung der detektierten Partikeln erfolgt über ihre Extinktion. Für den komplexen Brechungsindex von oxo-G Proben und für delaminierte Graphitproben wurden $1,2-0,24i$ und $2,6-1,3i$ als Werte vorgegeben.^{49,50}

Die Sedimentationsanalysen in der AUZ und Auswertung der Daten erfolgte durch J. Walter und S. Wawra (Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland).

2.4.5. Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Analysen (TGA) von delaminierten Graphitproben und zugehörige Referenzmessungen erfolgten an einem „TGA Q50“ (TA Instruments, USA). Feststoffproben, gewonnen aus wässrigen Suspensionen, wurden vor der Analyse für mehrere Stunden bei 120°C im Ofen getrocknet. Nach Einwaage der Feststoffprobe in die TGA wurden die Proben mit folgender Prozedur geheizt: Heizrate von 10 K·min⁻¹ bei einer Raumtemperatur bis 1000°C, dabei wurde die Temperatur bei 150 °C für 30 min, bei 450 °C für 180 min und bei 1000°C für 30 min gehalten. Als Schutzgas wurde Stickstoff (Volumenstrom 40 mL·min⁻¹) und als Probengas wurde synthetische Luft (Volumenstrom 60 mL·min⁻¹) verwendet.

2.4.5.1. Thermogravimetrische- und massenspektrometrische Analyse (TGA-MS) von oxo-G Proben

TGA-MS Messungen von oxo-G Proben wurden an den Instrumenten „Pyris 1 TGA/Clarus SQ-8C“ (PerkinElmer, Deutschland) und „Skimmer STA 409 CD“ (Netzsch, Deutschland) durchgeführt. Für jede Messung wurden zwischen 0,3-2,0 mg gefriergetrocknete Proben (oxo-G) eingewogen und von RT bis 650 °C bei einer Heizrate von 20 K·min⁻¹ analysiert. Die Messungen wurden von C. Halbig (Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt.

2.4.6. Magischer Winkel ¹³C-Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Die sog. „solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance“ (SS MAS NMR) Spektroskopie wurde an einem Kernresonanzspektrometer „Advance III“ (Bruker, USA) durchgeführt. Die Spektren wurden unter Verwendung eines statischen Magnetfeldes bei 11,7 Tesla aufgenommen. Als ¹³C Referenz für das –CH₃ Signal bei 38,48 ppm wurde hochreines Trimethylsilan verwendet. Die Temperatur wurde über eine aktive Kühlung konstant bei 275 K gehalten. Die MAS Rotationsfrequenz wurde auf 22000 ± 20 Hz eingestellt. Für jede Probe wurden über mindestens 256 Abtastungen akkumuliert. SS MAS NMR wurde von M. Tehrani, Yichen Hu und Y. Ishii (Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago, USA) durchgeführt und ausgewertet.

2.4.7. Lichtmikroskopie

Übersichtsbilder für die visuelle Erfassung von Partikeln auf mit Suspension beschichteten Wafern wurden an einem Lichtmikroskop „AxioImager M1m“ (Zeiss, Deutschland) aufgenommen. Als Messsoftware wurde *AxioVision 4.8* verwendet.

2.4.8. Raman Spektroskopie

Raman Spektren von Proben auf Wafern (siehe Kapitel 2.3.2) wurden an einem konfokalen Raman Mikroskop „LabRAM HR – Evolution“ (Horiba Scientific, Japan) aufgenommen. Hierzu wurden die Proben auf einem motorisierten Mikroskoptisch (Märzhäuser, Deutschland) mit minimaler Schrittweite $\Delta x, y = 0,1 \mu\text{m}$ platziert. Als Anregungsquelle diente ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$). Das Laserlicht wurde durch ein Objektiv mit 100-facher Vergrößerung (numerische Apertur $NA = 0,9$) auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Der daraus resultierende Durchmesser des Lasers auf der Oberfläche betrug $d_{\text{Laserpunkt}} \sim 720 \text{ nm}$ (erster Beugungsring nach Gl. 2.1).

$$d_{\text{Laserpunkt}} \sim \frac{1,22 \cdot \lambda_{\text{ex}}}{NA} \quad 2.1$$

Der spektrale Bereich war auf $800\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ für ein verwendetes Gitter mit $300 \text{ gr}\cdot\text{mm}^{-1}$ und $1100\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ für ein Gitter mit $600 \text{ gr}\cdot\text{mm}^{-1}$ festgelegt. Die Laserleistung wurde für reduziertes oxo-G mit einem Neutraldichtefilter von 24 mW auf $< 6 \text{ mW}$ reduziert bei einer Integrationszeit von 1 s (Spalt und Loch $\geq 1000 \mu\text{m}$). Alle oxo-G Proben wurden mit einem $300 \text{ gr}\cdot\text{mm}^{-1}$ Gitter aufgenommen. Für beanspruchte Graphitproben wurden Spektren mit einer reduzierten Laserleistung von $\sim 12 \text{ mW}$ bei einer Integrationszeit von 5 s (Spalt und Loch von $100 \mu\text{m}$ bzw. $500 \mu\text{m}$) akquiriert. Die Proben wurden mit einem $300 \text{ gr}\cdot\text{mm}^{-1}$ Gitter oder einem $600 \text{ gr}\cdot\text{mm}^{-1}$ Gitter vermessen. Durch Erdstrahlung verursachte „Spikes“ wurden durch einen in die Software *LabSpec 6.26.9* integrierten, automatischen Filter entfernt. Im Anschluss wurden die Basislinien der Spektren mit einem Polynom dritter Ordnung korrigiert.

2.4.8.1. Statistische Raman Spektroskopie

Für die statistische Raman Spektroskopie (SRS) wurden mit Proben beschichtete Wafer auf einem Märzhäuser Tisch platziert und anhand der implementierten Lichtbild-Kamera bei 100-facher Vergrößerung ein geeigneter Messbereich ausgewählt. Im Anschluss wurde in der Software *LabSpec Verison 6.26.9* ein quadratisches Raster über den Messbereich gelegt. Wenn nicht anders angegeben, betrug der Abstand der Messpunkte der „Raman Maps“ in x- und y- Richtung jeweils $1,4 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 3) bei einer Kantenlänge von $50\cdot 50 - 60\cdot 60 \mu\text{m}^2$ (1369-1936 Einzelspektren). Jeder

Punkt wurde im Anschluss automatisch durch den an die Messsoftware gekoppelten Märzhäuser Tisch angesteuert und jeweils ein Raman Spektrum pro Punkt aufgenommen. Der Abstand von $1,4 \mu\text{m}$ ermöglicht eine individuelle Betrachtung jedes einzelnen Punktes, da der Durchmesser des Laserpunktes mit $\sim 0,7 \mu\text{m}$ deutlich kleiner war als der Abstand von Punkt zu Punkt (siehe Abbildung 3).

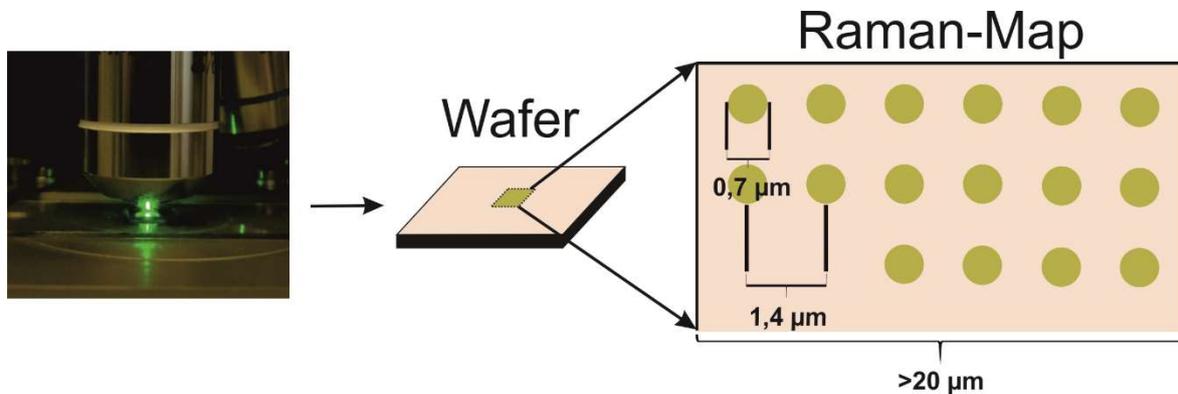


Abbildung 3 Schema einer Raman Map auf einem Wafer. Die grünen Punkte zeigen die Fläche des Laserpunktes für eine einzelne Messung.

2.4.9. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) Messungen der Oberfläche beschichteter Wafer (siehe Kapitel 2.3.2) erfolgten an einem „NanoWizard®3“ AFM (JPK Instruments, Deutschland). Es wurde im sog. „intermittent contact mode“ (AC Modus) gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurden als Cantilever NSC15/AIBS (MikroMasch, USA) mit der Resonanzfrequenz 325 kHz und der Federkonstante $46 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ benutzt. Der Spitzenradius betrug $r_t < 10 \text{ nm}$. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Auflösung $2048\cdot 2048 \text{ Pixel}^2$. Für die Aufbereitung der AFM-Bilder wurde die JPK eigene Software *spm-4.3.3.46* verwendet. Das Höhenprofil der Bilder im Rohformat wurde mit einem polynomischen Fit zweiten Grades korrigiert. Die allgemeine statistische Auswertung erfolgte anhand der freien Software *Gwyddion 2.42*.⁵³ Messartefakte wurden händisch aus den Analysen entfernt. Als unterer Grenzwert für die automatische Erkennung von Strukturen wurde 1 nm gewählt. Strukturen mit einem ausgewerteten Äquivalentdurchmesser einer Scheibe von $< 40 \text{ nm}$ wurden für die statistischen Auswertungen nicht berücksichtigt.

Die quantitative Auswertung von oxo-G Proben erfolgte in zwei Schritten. Erst wurden AFM Bilder inklusive des Höhenprofils in Bilddateien („PNG“ Format) konvertiert. Im Anschluss wurden die Bilder mit der Software *AxioVision 4.8* eingelesen. Die Identifikation der Plättchen und die Differenzierung von Einzel- und Multilagen erfolgte über die Farbgebung des Höhenprofils der Bilder. Die Pixel wurden in die

entsprechende Längeneinheit konvertiert und für alle Plättchen die Fläche, der korrespondierte Scheibendurchmesser sowie der minimale und der maximale Feret Durchmesser bestimmt. Oxo-G Plättchen mit einer Fläche $< 10^{-3} \mu\text{m}^2$ oder $> 3 \mu\text{m}^2$ wurden nicht berücksichtigt. Fehlerhafte Umrandungen der automatischen Erkennung in *AxioVision 4.8*, überlagerte Plättchen und/oder Multilagen sowie über den Bildrand hinausragende Plättchen wurden händisch entfernt.

Für alle AFM Aufnahmen gilt, dass die Geometrie der Cantileverspitze zu einer effektiven Verbreiterung (B_r) der gemessenen Oberflächenstruktur führt. Durch die kugelförmige Spitze der verwendeten Cantilever werden scharfe Ränder von abgebildeten Objekten in Abhängigkeit des Durchmessers der Spitze und der Höhe des Objektes verbreitert. Wie von Xu und Arnsdorf⁵⁴ bestimmt, kann der Einfluss des Spitzenradius (r_t) und der Höhe (h_o) der Struktur auf die effektive Verbreiterung über Gl. 2.2 berechnet werden. Gleichung 2.2 gilt für konische Cantileverspitzen und für $r \gg h$. B_r kann im Anschluss vom gemessenen Durchmesser subtrahiert werden.

$$B_r = \sqrt{8 \cdot h_o \cdot r_t} \quad 2.2$$

2.4.10. Kolokalisierung von Raman Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie

Die Kolokalisierung zwischen dem Raman Spektrometer (siehe Kapitel 3.3) und dem AFM (siehe Kapitel 2.4.9) zur Analyse derselben Fläche wurde über einen portablen Proben­träger realisiert. Der Proben­träger ist in beiden Geräten über eine stabile 3-Punkt Fassung einsetzbar und wird über einen speziellen Glasobjekt­träger mit eingravierten markanten Strukturen (siehe Abbildung 4 Seite 20) kalibriert. Die Kalibrierung ist abgeschlossen, wenn der Laserpunkt im Raman Spektrometer und der Cantilever im AFM auf exakt den gleichen Punkt justiert worden sind. Dies erfolgt im Raman Spektrometer über ein gezieltes Anfahren der Position über den automatisierten Märzhäusertisch und im AFM über ein Anfahren der Position durch den piezogesteuerten Probenkopf. Auf dem Proben­träger kann daraufhin der Wafer mit der Probe befestigt werden und die Mess-Position in x,y-Richtung mittels zweier Federschrauben des Proben­trägers eingestellt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass nach Bedienung des Schraubgewindes am Proben­träger eine Pause von mindestens 60 Minuten eingehalten werden muss. Des Weiteren sollten die Federschrauben durch das Vollziehen einer Umdrehung entgegen der Federauslenkung gespannt werden. Die Größe der untersuchten Fläche (Map) betrug $20 \cdot 20 \mu\text{m}^2$ für SRS und $25 \cdot 25 \mu\text{m}^2$ im AFM (Auflösung mindestens $2048 \cdot 2048$ Pixel²). Die Überdimensionierung einer der Flächen ist notwendig, um den typischerweise

auf tretenden Versatz ($x,y = \pm 2 \mu\text{m}$) der Messungen zueinander zu kompensieren. Um eine vollständige und möglichst hoch auflösende Erfassung der Oberfläche durch die SRS Messung zu gewährleisten, wurde ein 100x Objektiv ($NA\ 0,9$) bei einem maximalen und gleichmäßigen Abstand zweier Messpunkte in x,y Richtung von $0,5 \mu\text{m}$, gewählt (vergleiche Kapitel 2.4.8.1, Seite 17).

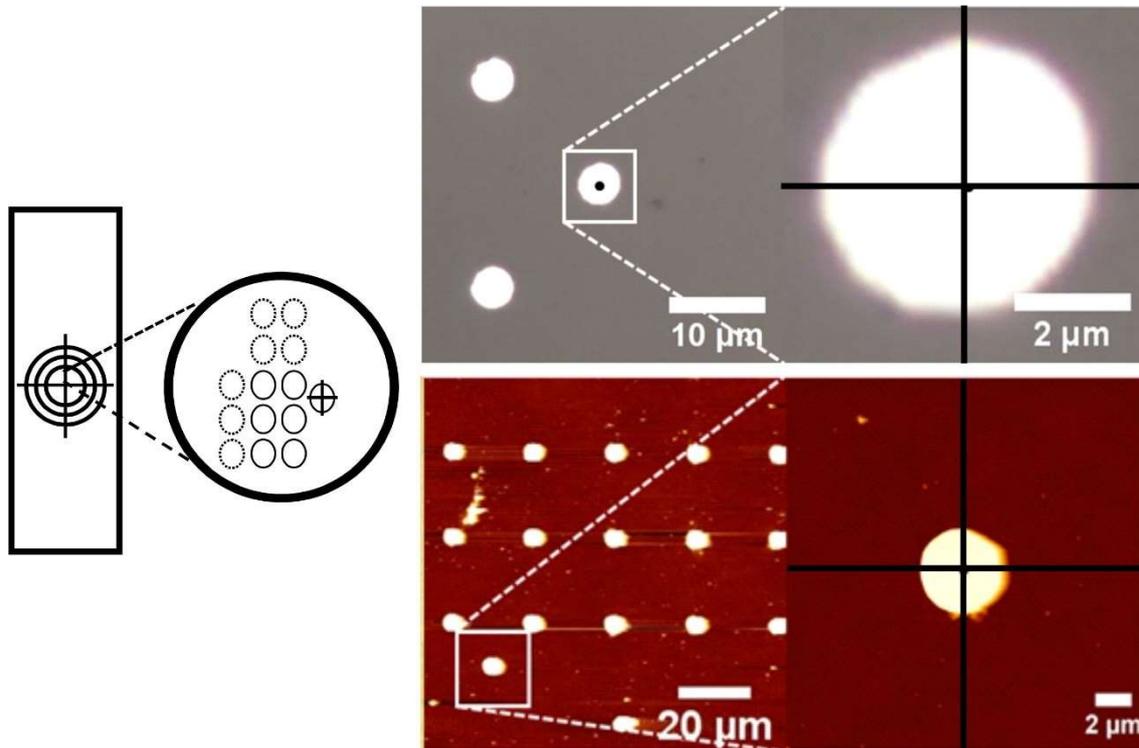


Abbildung 4 Kalibrierung des portablen Probensträgers im Raman Spektrometer und Rasterkraftmikroskop. Links – Schema des Glasobjektträgers mit eingraviertem Fadenkreuz und markanten Strukturen. Rechts oben – Lichtbild und Zoom im Raman Spektrometer mit 100x Objektiv. Rechts unten – Übersichtsbild und Zoom im AFM.

3. Quantitative Analyse von FLG und oxo-G Suspensionen

Die einzige Methode Graphen (Top-Down) in nahezu perfekter Qualität ohne Fehlstellen oder Versetzungen im Kohlenstoffnetzwerk zu erzeugen, ist die „scotch-tape“ Methode, welche von Novoselov und Geim entwickelt wurde.⁴ Diese Methode beschränkt sich jedoch auf die Gewinnung einzelner Flocken. Das so erzeugte Graphen eignet sich hervorragend, um interessante Aspekte der Physik kondensierter Materie zu untersuchen, aber nicht für Anwendungen.¹¹

Für die Graphenherstellung im Milligramm- oder Gramm-Bereich gilt: entweder ist die strukturelle Integrität des Kohlenstoffnetzwerkes beeinträchtigt oder der Grad der Delaminierung und/oder der lateralen Dimension ist zu optimieren. Ein Kernaspekt dieser Arbeit ist die „Top-Down“ Produktion von Graphen und die damit verbundenen morphologischen Analysen des Produktes. Graphitpartikeln in Suspension können durch chemische Exfoliierung oder mechanische Delaminierung zu Graphen bzw. chemisch modifiziertem Graphen überführt werden. Eine detaillierte Betrachtung der Herstellungsmethoden graphenhaltiger Suspensionen erfolgt in Kapitel 4.

In Abhängigkeit der gewählten Herstellungsmethode werden unterschiedliche Produktkonzentrationen und Verteilungen der lateralen Größe und der Lagenzahlen der Partikeln in Suspension generiert. Auch (neue) Defekte können während einer Beanspruchung in das Material eingetragen werden. Dabei sind elektrische, thermische und mechanische Eigenschaften stark an die Lagenzahl bzw. die laterale Ausdehnung und Defekte gekoppelt.^{10,11,28,35,55} Für die Beurteilung und die Optimierung eines Prozesses sind quantitative Informationen zu allen Variablen daher zwingend erforderlich.

Für den Nachweis von Graphen und der morphologischen Bestimmung von Nano Graphit und Graphen-Suspensionen können aufgrund der partikulären Anisotropie keine klassischen Methoden für die Partikelanalyse wie z.B. die statische oder dynamische Lichtstreuung verwendet werden. Auch Sedimentationsanalysen wie

differentielle Sedimentation in einer Scheibenzentrifuge können nur eine ungefähre Partikelgrößenverteilung wiedergeben. Die Abschätzungen für Lichtstreuung, Diffusion und Sedimentation der Partikel basiert auf der Annahme einer Kugel. Rohdaten zu Einzel- und Multilagen, von größeren und kleineren Plättchen sowie von Agglomeraten und individuellen Partikeln können so als gleich große Kugel bestimmt werden (siehe Abbildung 5). Das stark divergierende Aspektverhältnis zu einer Kugel erschwert nicht nur die Umrechnung, es macht auch typischerweise auf einer Kugelform basierte Annahmen der Messmethoden obsolet.

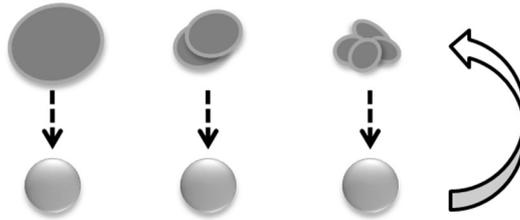


Abbildung 5 Schematische Darstellung wie drei unterschiedliche Formen von Graphenpartikeln, Monolage, Multilage und Agglomerat auf einer gleich großen Kugel für die Berechnung der Partikelgröße beruhen können.

Unabhängig davon existiert ein breites Portfolio an analytischen Methoden, die für die morphologische Charakterisierung von Graphen-Suspensionen verwendet werden. Die Mehrzahl der Methoden entstammt dem Bereich der *ex situ* Charakterisierung der Teilchen, zur qualitativen und quantitativen Analyse. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht der gängigen analytischen Methoden gegeben. Die im Rahmen der Arbeit weiterentwickelten Methoden (UV/Vis, Raman Spektroskopie sowie SRS, Rasterkraftmikroskopie und die Analytische Ultrazentrifugation) werden im Detail in den jeweiligen Unterkapiteln diskutiert.

Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie ist eine einfache, sehr schnell umsetzbare und günstige Analysenmethode. Sie benötigt minimalen präparativen Aufwand. Lichtmikroskope finden daher auch Verwendung in hochauflösenden oder komplexen Messinstrumenten (wie AFM, Raman Spektrometern und ähnlichen), um z.B. Messpositionen zu selektieren. Abgelegt auf einem beliebigem Substrat absorbiert Graphen jedoch nur ca. 2.3% (Weißlicht).¹⁹ Diese geringe Dämpfung des Lichtes macht Graphen nahezu unsichtbar für die optische Mikroskopie. Blake et al.⁵⁶ zeigten, dass Graphen abgelegt auf einer definierten SiO₂ Schicht auf einem Si-Wafer einen farbabhängigen Kontrast von bis zu 12% aufweist (siehe Abbildung 6).

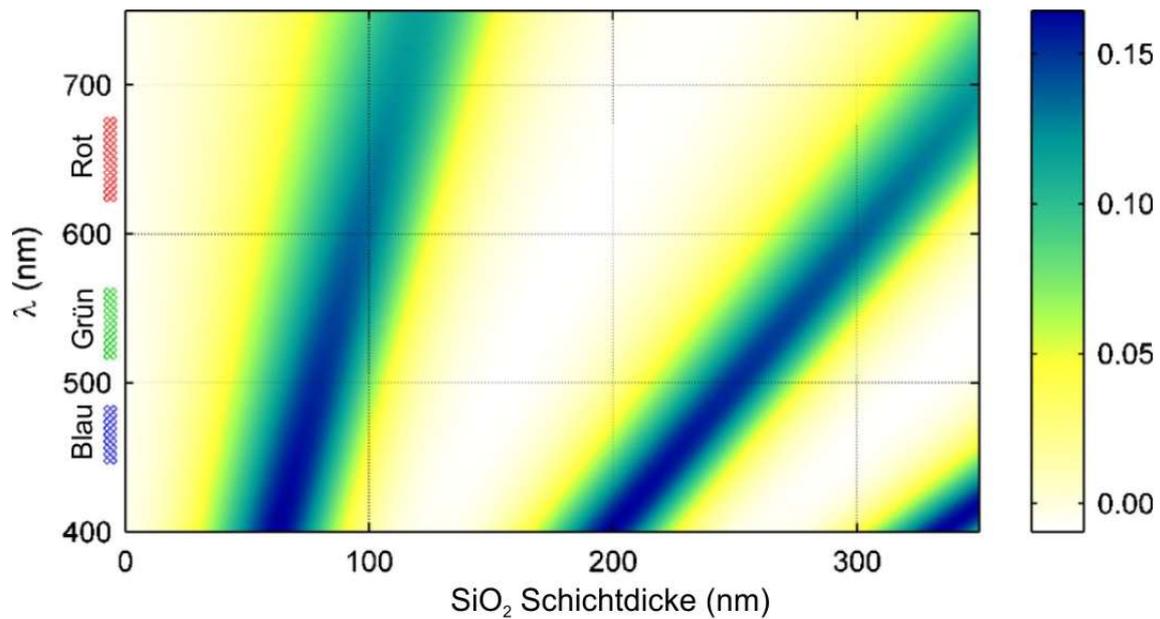


Abbildung 6 Der farbabhängige Kontrast von Graphen auf einer definierten Schicht SiO_2 eines Si-Wafers. Die Abbildung wurde aus Blake et al entnommen.⁵⁶

Der sich so ergebende farbliche Kontrast macht Graphen auch im Lichtmikroskop sichtbar. Etabliert hat sich die Nutzung von Si-Wafern mit einer 300 nm SiO_2 Schicht. Dies führt zu einem leichten lila Kontrast für Graphen, der mit steigender Lagenzahl intensiver wird (siehe Abbildung 7).⁵⁵

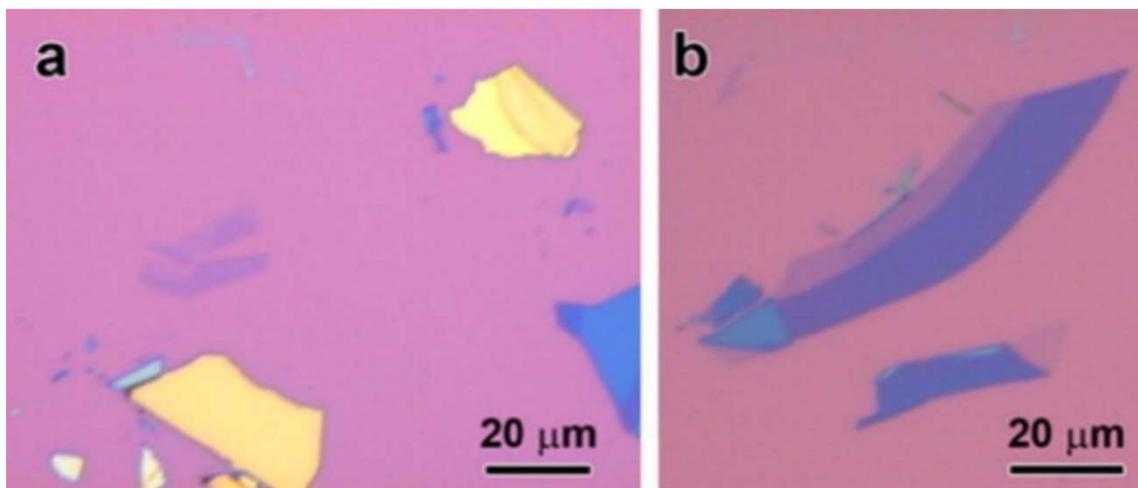


Abbildung 7 Mikromechanisch exfoliertes Graphen. Optische Bilder von a) dünnem Graphit und b) FLG und SLG (leichter lila Kontrast) auf einem Wafer mit ~ 300 nm SiO_2 Schicht. Die gelbe Farbe zeigt dickere Proben (~ 100 Lagen), während blauer und weniger starker Kontrast dünneren Proben entsprechen. Die Abbildung stammt von Soldano et al.⁵⁵

Neben SiO_2/Si Wafern kann Graphen auch auf weiteren Materialien wie Si_3N_4 unter der Verwendung von blauem Licht oder mit einer Al_2O_3 Schicht auf Si-Wafern und auch Polymethylmethacrylat (PMMA) kontrastreich dargestellt werden.^{57–59} Limitierend in

der Analyse wirkt sich vor allem die mangelnde Auflösung aus (Abbe-Limit). Daher dient die Lichtmikroskopie meist nur zu einer ersten groben Einschätzung der Qualität, z.B. einer aufgetragenen Suspension. Der erhöhte Kontrast für Graphen und die Möglichkeit, eine potentiell gute Stelle für eine Messposition in einem konfokalen Raman Spektrometer oder Rasterkraftmikroskop zu selektieren, ist jedoch eine sehr wichtige Hilfestellung bei der Analyse von Graphenpartikeln.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine etablierte und hochauflösende Methode zur Analyse von Form und Morphologie von Partikeln bis in den Nanometerbereich. Für die Abbildung von Graphen im REM müssen spezielle Parameter gewählt werden. Die monoatomare Dicke einer Graphenschicht dämpft eintreffende Elektronen im REM nur sehr gering, so dass für die Bildgebung von Graphen und auch FLG die Elektronenaffinität zur Substratoberfläche evaluiert wird.⁶⁰ Hibino et al.^{61,62} zeigten, dass die Schichtanzahl von epitaktisch gewachsenem Graphen auf einer Siliziumcarbidoberfläche eine Funktion von quantisiert oszillierenden zurückgestreuten Elektronen ist und zur Auswertung von einer bis zu vier Lagen genutzt werden kann. Park et al.⁶³ analysierten durch Scotch-Tape exfoliertes und auf SiO₂/Si (300 nm SiO₂) abgelegtes Graphen im REM (siehe Abbildung 8). Um einzelne Lagen zu unterscheiden, musste eine sehr niedrige Beschleunigungsspannung (1-3 kV) angelegt werden. Bei 2 kV Beschleunigungsspannung konnten sie eine abnormale Kontrastentwicklung beobachten, welche sie auf eine positive Aufladung der Oberfläche zurückführten.⁶³

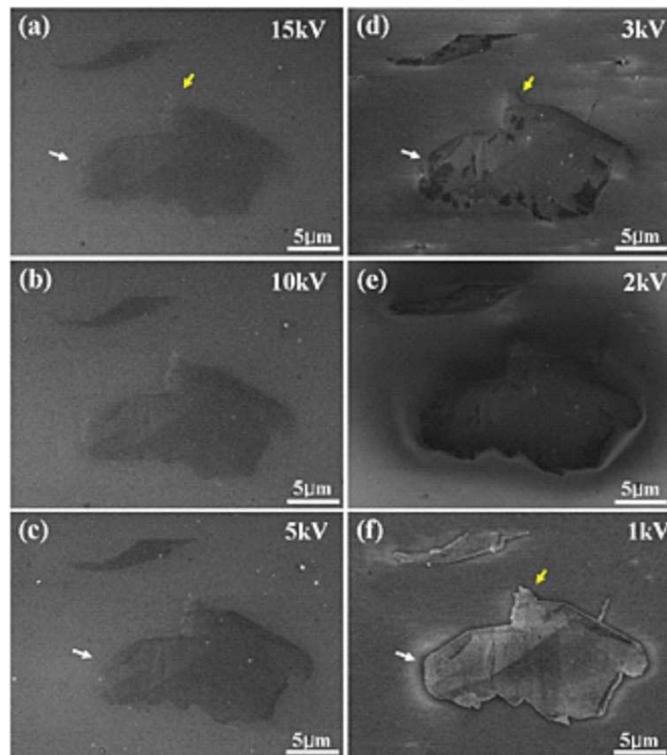


Abbildung 8 REM Bild eines Graphenplättchens mit variabler Lagenzahl (2,4 und mehr als sieben Lagen) auf einem SiO₂/Si Wafer (300 nm SiO₂). Der Maßstabsbalken in a-f entspricht 5 µm. Die Abbildung stammt von Park et al.⁶³

Die hohen Kosten und der hohe zeitliche Aufwand, welche an REM Aufnahmen geknüpft sind sowie nicht verstandene Wechselwirkungen, wie von Park et al.⁶³ beobachtet, sind wichtige Aspekte, weshalb sich REM nicht als Standardverfahren für die Analyse von Graphen und FLG etabliert hat.

Transmissionselektronenmikroskopie

Konventionell werden TEM Aufnahmen bei hohen Beschleunigungsspannungen bis zu 200 kV erstellt und generieren Bilder in atomarer Auflösung. Aufgrund der atomaren Schichtdicke von Graphen ist auch die Interaktion des Elektronenstrahls in der Transmissionselektronenmikroskopie sehr gering. Zusätzlich führen hohe Beschleunigungsspannungen der Elektronen im TEM zu einer destruktiven Wechselwirkung mit dem Graphengitter. Um dies zu verhindern, werden bei der Analyse von Graphen im TEM sehr niedrige Beschleunigungsspannungen angewandt, welche jedoch gewöhnlich mit einer stark verminderten Auflösung verbunden sind.⁶⁴ Meyer et al.⁶⁵ konnten zeigen, dass auch bei sehr geringen Beschleunigungsspannungen von 80 kV eine Auflösung von 1,06 Å erreicht werden kann (siehe Abbildung 9). TEM Aufnahmen bieten damit die Möglichkeit der Evaluierung von Punktdefekten und anderen Deformationen im Graphengitter.^{64,65}

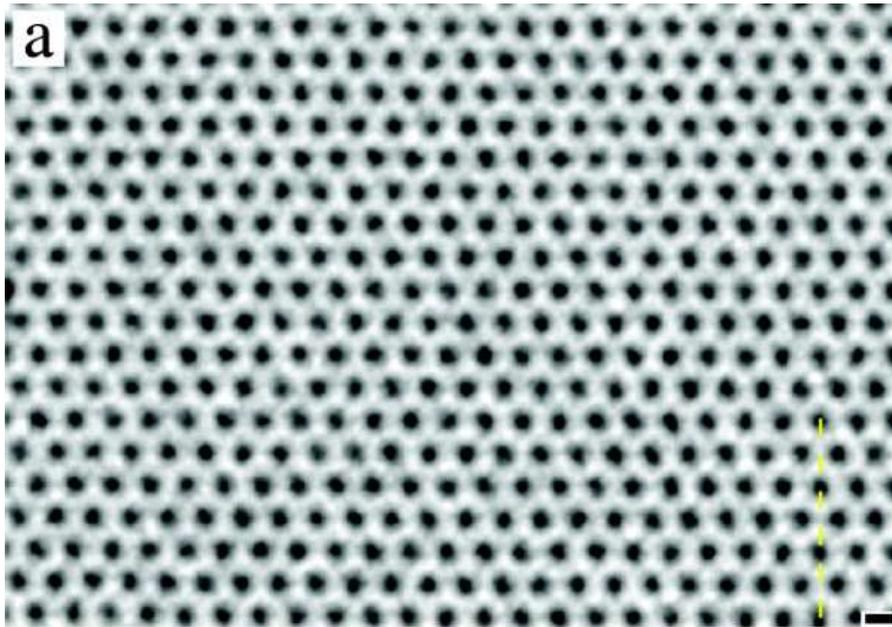


Abbildung 9 Beispiel einer direkten Abbildung einer Graphenlage (Kohlenstoffatome in Weiß) im TEM. Die Maßstabsleiste beträgt 2 Å.⁶⁵ *Reprinted with permission from (Ref. 65). Copyright (2008) American Chemical Society.*

Die Gruppe von Coleman etablierte die TEM gestützte morphologische Beurteilung von erzeugten graphenhaltigen Suspensionen anhand der Auszählung von Plättchen im Hinblick auf ihre Lagenzahl und laterale Größe.⁶⁶⁻⁷¹ Die gezeigten Statistiken umfassen in der Regel um die 100 Teilchen. Die geringe Zählung an Teilchen liegt unter anderem an den verhältnismäßig kleinen Ausschnitten einer typischen TEM-Aufnahme. Es müssen sehr viele Bilder erstellt und analysiert werden, um eine TEM basierte Statistik zu erhalten. Wie in Kapitel 3.4.2 diskutiert werden wird, können Zählungen von < 500 Partikeln den Trend der Verteilung in Suspension beschreiben, jedoch Abweichungen von > 10% des Medianwertes nicht ausgeschlossen werden. Ebenfalls problematisch ist das Aufbringen der Probe auf die notwendigen speziellen TEM-Gitter. Aufgrund des sehr hohen zeitlichen Aufwandes für eine einzelne Messung und die extrem hohen Kosten bei der Anschaffung des Gerätes, ist der Zugang zu TEM Daten im Allgemeinen stark limitiert.

3.1. Konzentrationsbestimmung einer beanspruchten Graphit-Suspension

Die Bestimmung der Ausbeute ist elementarer Bestandteil der Evaluierung eines Prozesses. Sie sollte quantitativ, akkurat und effizient umsetzbar sein. Eine ideale Analyseverfahren für die Konzentrationsbestimmung von Graphit-/Graphenpartikeln in Suspensionen ist die UV/Vis Spektroskopie.^{66,67,72-74} Es handelt sich dabei um eine schnelle Messung, die innerhalb von < 1 s für einen begrenzten Wellenlängenbereich und *in situ* durchgeführt werden kann. Sie wäre somit auch potentiell als *Inline* Analytik einsetzbar. Die Grundlage für die Konzentrationsbestimmung ist das Lambert-Beersche (L-B) Gesetz. Dieses beschreibt die Abhängigkeit der Extinktion (E) einer Substanz von dem Extinktionskoeffizienten des zu untersuchenden Materials (ε), der gegenwärtigen Konzentration (c_G) und der Transmissionslänge (l) mit:

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c_G \cdot l \quad 3.1$$

Bei partikulären Systemen ist die Extinktion die Summe aus Absorbanz und Streuung der Teilchen. Dabei skaliert der Effekt der Absorbanz eines Nanopartikels mit dem Volumen r^3 und die MIE-Streuung mit r^6 . Dies hat zur Folge, dass kleinere Partikeln, relativ gesehen, mehr Photonen absorbieren, während bei großen Partikeln die Streuung im Vergleich zur Absorption stärker ausgeprägt ist. Der Extinktionskoeffizient für partikuläre Systeme muss demnach auch als Funktion der Größe der Teilchen, bzw. ihrer Verteilung in Suspension gesehen werden. Backes et. al.⁷² zeigten, dass der Einfluss der Streuung auf die Extinktion für zentrifugierte FLG Suspensionen bei $\ll 10\%$ lag. Dieser verhältnismäßig kleine Anteil ist auch auf den hohen imaginären Anteil des Brechungsindex für Graphen zurückzuführen.^{56,59,72} Im Allgemeinen ist der durch Streuung verursachte Anteil des Extinktionskoeffizienten (ε) für halbleitende Nano-Schichtmaterialien für den langwelligen Bereich indirekt proportional zu der Wellenlänge.^{72,75,76} Um den Einfluss der Streuung auf die Extinktion möglichst gering zu halten und somit Fehleinschätzungen durch variierende Partikelgrößen bzw. die Partikelgrößenverteilung zu vermeiden, werden üblicherweise große Wellenlängen zur Bestimmung der Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff gewählt.

Die Gruppe um Coleman etablierte die Wellenlänge von 660 nm zur Bestimmung von ε für beanspruchte Graphit-Suspension.^{66,73} Die Auswahl einer großen Wellenlänge verhindert dabei ebenfalls, dass es zu einer ungewollten Überlagerung von Absorbanz des verwendeten Stabilisators oder des Lösungsmittels mit der Extinktion der

Nanoteilchen kommt. Die Mehrzahl an Stabilisatoren und Lösungsmitteln absorbieren bei Wellenlängen < 500 nm.

Gefundene Extinktionskoeffizienten für nasstechnisch beanspruchte Graphit-Proben, bzw. die resultierenden Produktsuspensionen reichen von $1390\text{-}6600 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.^{66,67,72,73,73,74} Die große Spannweite basiert dabei auf unterschiedlichen Suspensions-, Prozess- und Aufarbeitungsparametern, was wiederum zu großen Unterschieden in der Größe und dem Aspektverhältnis der Produktpartikel führt. Ebenfalls können Einflüsse des Stabilisators eine Rolle spielen. Folgerichtig muss für die Etablierung eines neuen Prozesses für die flüssigbasierte Herstellung von Graphen der Extinktionskoeffizient bestimmt werden.

Der durch Lösungsmittel und/oder Stabilisator bedingte Einfluss auf das Extinktionsspektrum der Suspension sollte möglichst gering ausfallen. Zwingend ausgeschlossen sein sollte eine überlagerte Absorbanz in dem für die Auswertung relevanten Wellenlängenbereich. Eine direkte Überlagerung würde zu groben Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten führen. Neben einer molekularen Absorbanz kann es auch durch Streuung der Photonen an Mizellen zu einer erhöhten Extinktion der Suspension kommen. Bei der Wahl des Stabilisators muss daher darauf geachtet werden, ob die verwendete Menge oberhalb oder unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration (cmc) liegt und ob gebildete Mizellen einen Einfluss auf das Extinktionsspektrum im für die Auswertung relevanten Wellenlängenbereich haben.

Der tensidbedingte Einfluss auf die Extinktion einer Suspension sei hier exemplarisch durch den Vergleich von TW80 und TW85 verdeutlicht. TWEEN ist ein typischer Stabilisator für die Produktion stabiler nanopartikulärer Suspension und speziell bei der Nano Graphit und FLG Produktion.⁷⁷⁻⁸⁰ Für den Fall von TW80 und anderen Stabilisatoren aus der TWEEN-Familie ist die cmc bereits bei einer Konzentration von $\ll 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ erreicht.^{81,82} In Abbildung 10 a) sind die Extinktionsspektren wässriger Lösungen mit 0,1-2,5 Gew.% TW85 gezeigt (0,1 Gew.% \gg cmc). Der gewählte Konzentrationsbereich richtet sich nach der üblicherweise verwendeten Tensidkonzentration während der Beanspruchung von Graphitpartikeln in Wasser/Tensid Mischungen. Wie aus Abbildung 10 a) ersichtlich, steigt die Extinktion für $\lambda = 660$ nm bis ca. 1 Gew.% stetig an und bleibt dann in erster Näherung unverändert. Für TW80 (0,5 Gew.%) liegt die Extinktion hingegen ausschließlich im Bereich des Detektorrauschens ($< 0,005$). In Abbildung 10 b) ist die fiktive Graphenkonzentration gezeigt, die sich aus der Umrechnung der Extinktion der reinen TW85 Lösungen bei 660 nm mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten nach Lotya et al.⁶⁶ ergibt. Die berechneten Konzentrationen liegen bei einer Größenordnung von $> 10\%$ typischer Ausbeuten von dispergiertem Graphit aus „Top-Down“ Verfahren.^{66,73,78-80}

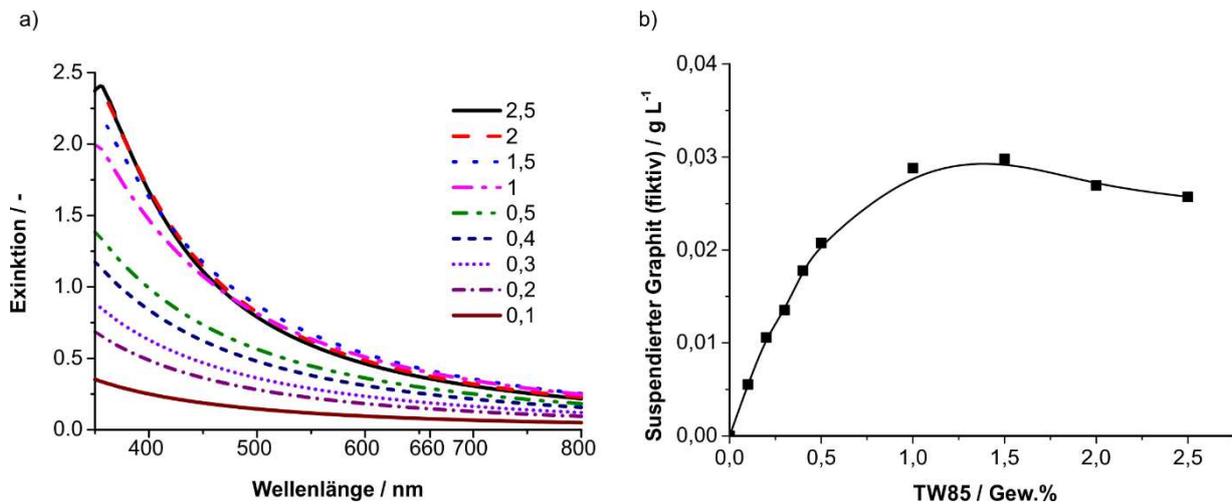


Abbildung 10 a) Extinktionsspektren von 0,1-2,5 Gew.% von TW85 in Wasser, b) Die umgerechnete Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff basierend auf der Extinktion von TW85 bei 660 nm nach Lotya et al.⁶⁶

TW80 hingegen hat keinen Einfluss auf die Extinktion einer graphithaltigen Suspension. Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten erfolgt daher mit TW80.

Für den Prozess der FLG Produktion in einem mit Graphit beladenem Wasser/TW80 Gemisch durch Hochdruckhomogenisation wird der Extinktionskoeffizient anhand einer Korrelation zwischen einer thermogravimetrischen Analyse und UV/Vis Extinktion bestimmt.⁷⁸ Dazu wird nach der Messung der Extinktion einer Suspension eine definierte Suspensionsmenge getrocknet und der graphitische Anteil des Feststoffes bestimmt. Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten erfolgt bei optimierten Prozessparametern für das HPH Verfahren (siehe Kapitel 4.3).

In einem ersten Schritt werden die Suspensionen auf Lambert-Beer-Verhalten, d.h. ein lineares Verhältnis zwischen Extinktion und Konzentration, geprüft. Dafür werden mehrere Proben der FLG Suspensionen in einer Verdünnungsreihe im UV/Vis untersucht. Wie aus Abbildung 11 hervorgeht, weisen die Suspensionen ein lineares Verhalten zwischen Extinktion und Verdünnung auf. Auf Basis des Lambert-Beer-Verhaltens der Suspensionen im Konzentrationsbereich bis $\sim 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ kann die direkte Umrechnung des graphitischen Massenanteils mit der Extinktion nach UV/Vis über Gl. 3.1 erfolgen.

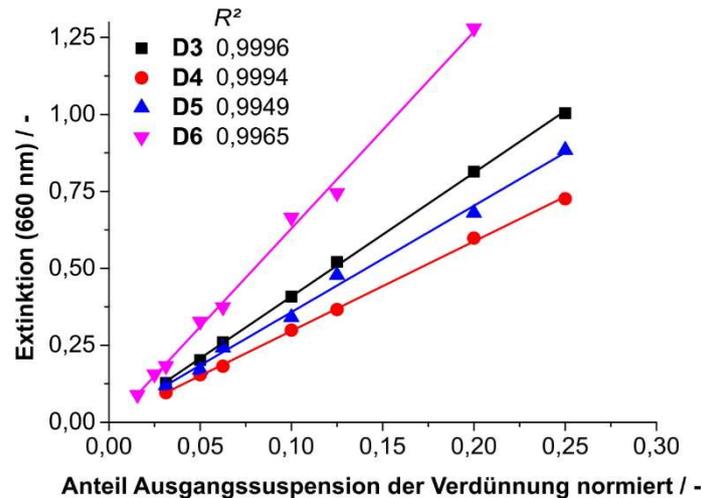


Abbildung 11 Verdünnungsreihe im UV/Vis inklusive linearer Regression von Standardsuspensionen für 3-6 Durchläufe (D) beansprucht im HPH Verfahren bei 40 MPa.

Die in der Literatur etablierte Methode für die Bestimmung des graphitischen Anteils einer Nano Graphit-Suspension basiert auf der Filterung einer definierten Menge an Suspension über einem Filterpapier mit kleinen Poren und anschließendem wiederholten Waschen des Filtrates mit Reinstwasser. Der Rückstand wird im Anschluss getrocknet und gravimetrisch bestimmt und meist vollumfänglich als graphitischer Anteil der Suspension gewertet.^{66,67,72,73,74} Diese Methode hat jedoch zwei entscheidende Nachteile. 1. Selbst bei sehr kleinen Poren des Filterpapiers ist ein Auswaschen von nanoskaligen Partikeln nicht gänzlich auszuschließen, welches zu einem nicht definierten Verlust an Masse führt. 2. Durch eine ausschließlich gravimetrische Beurteilung des Filtrates bleibt unklar, ob der Stabilisator rückstandsfrei vom Produkt entfernt worden ist.

Aus diesem Grund wird für die quantitative Bestimmung des Feststoffes eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Dazu wird zu Beginn der Analyse ein definiertes Volumen an Suspension getrocknet und im Anschluss der Feststoffanteil bestimmt. Der Feststoff setzt sich aus Graphit/Graphen und dem Stabilisator zusammen.

Als Voraussetzung für eine erfolgreiche Bestimmung der Massenzusammensetzung durch eine thermogravimetrische Analyse, muss der Masseverlust an Stabilisator und Graphit/Graphen infolge thermischer Zersetzung während der Analyse klar zu trennen sein. Referenzmessungen bei identischen methodischen Bedingungen zeigen, dass der Stabilisator TW80 bereits bei $T = 450^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft vollständig verbrennt und Graphit (GSI 70) hingegen erste Massenverluste bei ca. 520°C zeigt (siehe Abbildung 12 a)).

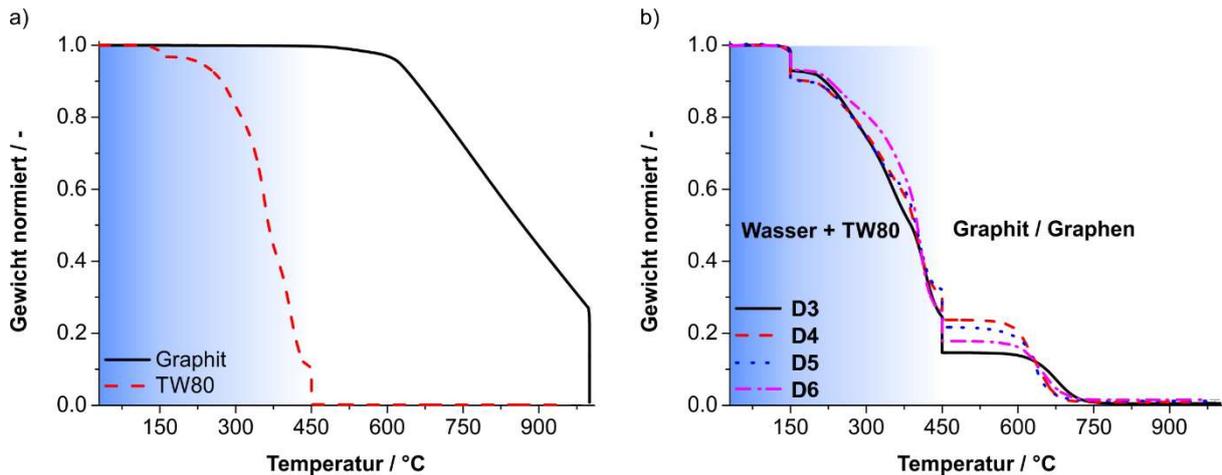


Abbildung 12 Thermogravimetrische Messungen von a) Graphit (GSI70) und TW80 Referenzen und b) getrocknete Proben nach der Beanspruchung durch HPH nach der Anzahl an Durchläufen (D) 3-6. Die Temperatur wurde bei 150 und 1000°C für jeweils 30 min und bei 450°C für 180 min gehalten. *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

Der normierte Massenverlust von Graphit bis 520°C liegt bei ca. 10^{-4} K^{-1} . Diese Werte werden sowohl für Referenzmessungen, als auch für getrocknete Proben (siehe Abbildung 12 b)) bestimmt. Für jede thermogravimetrische Analyse wird die Temperatur bei 150°C für 30 min gehalten, um letzte Rückstände von verbleibendem Wasser zu verdampfen und bei 450°C für 180 min, um den Stabilisator rückstandsfrei zu verdampfen. Anhand der Methode kann die Masse des Stabilisators und des Graphites klar differenziert und somit eindeutig bestimmt werden.

Der Extinktionskoeffizient für eine Standardsuspension (GSI 70 = 1 Gew.% und TW80 = 0,5 Gew.%) beansprucht durch Hochdruckhomogenisation bei 400 MPa, ist $1028 \pm 83 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (siehe Abbildung 13).⁷⁸

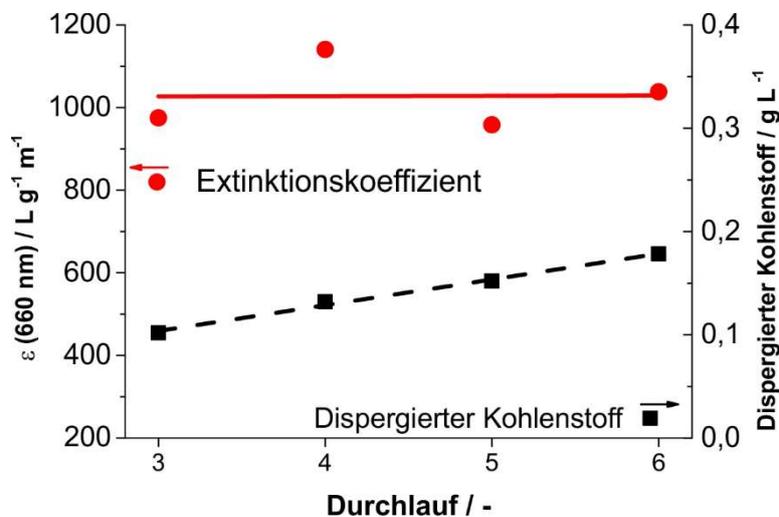


Abbildung 13 Nach TGA bestimmte Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff für FLG Suspensionen zu verschiedener Anzahl an Durchläufen erzeugt im HPH Verfahren bei 40 MPa. Extinktionskoeffizient bestimmt durch die Korrelation von TGA und UV/Vis. *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

3.2. Raman Spektroskopie an Graphit und Graphen

Chandrasekhara Venkata Raman⁸³ entdeckte 1928 den nach ihm benannten Raman Effekt, bei diesem handelt es sich um die inelastische Streuung des Lichtes an Molekülen. Die zu beobachtenden Spektrallinien können eine geringere Frequenz (Stokes'sche Linien) oder eine höhere Frequenz (Antistokes'sche Linien) als das eingestrahlte Licht aufweisen. Die Frequenzänderung ist eine Folge der Wechselwirkung der einfallenden Lichtquanten mit Gitterschwingungen des analysierten Moleküls, des Substrates oder des Partikels. Ein Raman Spektrum liefert so Rückschlüsse auf Kraftkonstanten, zu Trägheitsmomenten und Kernabständen bzw. Gitterkonstanten in dem analysierten Substrat.

Die Raman Spektroskopie ist eine der leistungsstärksten analytischen Methoden für die Charakterisierung von Kohlenstoffallotropen und insbesondere für graphit- und graphenhaltige Proben.^{84–86} Bereits im Jahr 1970 zeigten Tuinstra und Koenig⁸⁷, dass anhand der Raman Spektroskopie an Graphit die Domänengröße des kristallinen Graphites bestimmt werden kann. Anhand der intensiven Wechselwirkungen von elektrischen Anregungen und der Schwingungen in Graphen (Photon-Phonon-Wechselwirkungen) können Dotierungen (durch Übergangsmetalle) oder Modifikationen der Graphenoberfläche, die Plättchengröße, die Stapelfolge und Stapelhöhe sowie Punktdefekte in der Ebene eines Plättchens mit Hilfe der Raman Spektroskopie analysiert werden.^{58,87–100} Da es sich um eine nicht invasive Methode handelt, unterlaufen Graphit und Graphen in der Regel keine Veränderungen bei der Raman spektroskopischen Analyse. Aufgrund der Absorbanz von Photonen von Graphit/Graphen über den gesamten UV/Vis Bereich des Lichtes handelt es sich bei der Raman Streuung von Graphit/Graphen um die sog. resonante Raman Spektroskopie. Dies hat eine gesteigerte Effizienz der Analyse zur Folge, da die Intensität der Spektren um den Faktor $\sim 10^6$ höher ist im Vergleich zur nicht resonanten Form. So werden Integrationszeiten im Sekundenbereich für Raman spektroskopische Untersuchung von Graphen basierten Proben ermöglicht.

Der Schwerpunkt liegt im Folgenden auf der Evaluierung der Spektren im Hinblick auf Defekte, Kristallgröße und Stapelhöhe von Graphit-, FLG-, Graphen- und chemisch modifizierten Graphenplättchen. Im Rahmen dieser Arbeit werden zu keinem Zeitpunkt Übergangsmetalle für eine Dotierung von Graphen verwendet, somit können Effekte aufgrund von Dotierungen in den analysierten Raman Spektren ausgeschlossen werden.

3.2.1. Raman Spektrum von Graphit und Graphen

Ein Raman Spektrum von Graphit und Graphen besteht im Wesentlichen aus drei Banden, der sog. D-, G- und 2D-Bande (siehe Abbildung 14).^{89,96} Raman Spektren von Graphen und Graphenderivaten weisen noch weitere Banden auf, diese haben jedoch keine Relevanz für die Evaluierung der hier herausgestellten Merkmale wie der lateralen Dimension, der Lagenzahl und der Defektdichte der Partikeln. Zugunsten einer besseren Stringenz wird auf die Beschreibung der „Nebenbanden“ im Anschluss verzichtet.

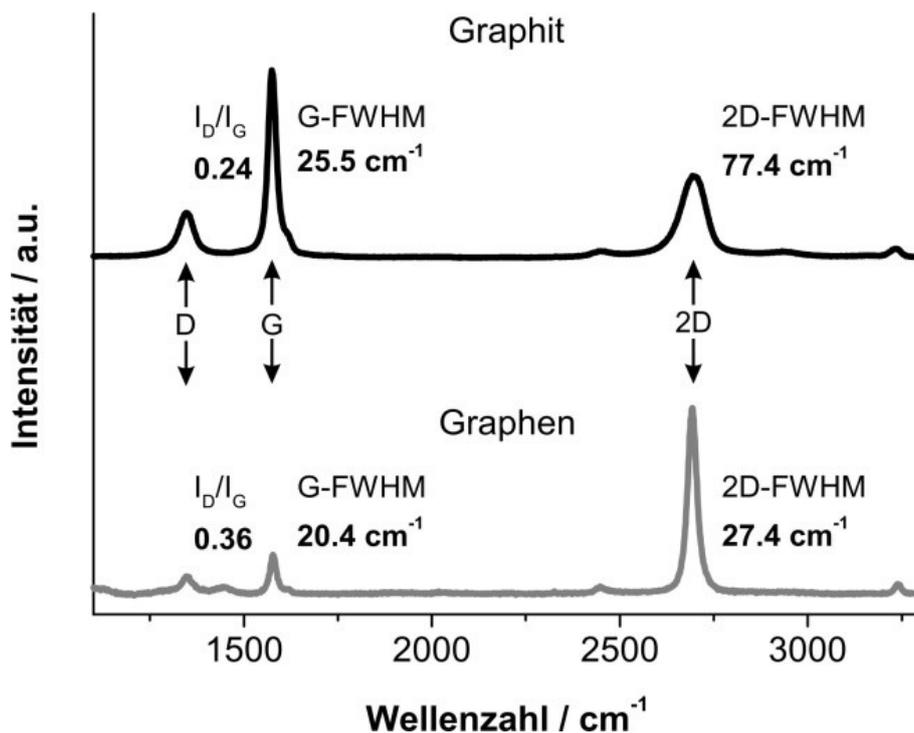


Abbildung 14 Raman Spektrum von Graphit (GSI 70) und daraus in einer Rührwerkskugelmühle hergestelltem Graphen.⁷⁹

Die G-Bande bei ca. 1582 cm⁻¹ ist die einzige Bande, die einem Raman Prozess erster Ordnung unterliegt und entstammt der E_{2G}-Mode im Zentrum der ersten Brillouin-Zone entsprechend der Einheitszelle im reziproken Gitter. Im realen Raum beschreibt sie eine entgegen gerichtete Schwingung zweier benachbarter sp²-hybridisierter Kohlenstoffatome (siehe Abbildung 15). Die Intensität der G-Bande (I_G) ist direkt proportional zu der Summe angeregter sp²-hybridisierter Kohlenstoffatome (N_C) bzw. der Fläche, auf die der Laser fokussiert wird (L^2).

$$I_G \propto N_C \propto L_{\text{Laser Spot}}^2$$

3.2

Die Existenz einer G-Bande, auch Graphit-Bande genannt, ist somit ein Maß für die Anzahl an sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen bzw. Größe der Partikeln im

Messvolumen. Die Position und die Halbwertsbreite (Γ_G) der G-Bande ändert sich als Funktion der Kristallgröße und Defektdichte.^{99–102} Dabei gilt: je kleiner und/oder je defektreicher eine Graphenschicht ist, desto größer ist Γ_G .

Die D-Bande liegt bei ca. 1350 cm^{-1} und basiert auf der A_{1G} -Mode der sogenannten „*breathing mode*“ am Rand der ersten Brillouin-Zone (siehe Abbildung 15). Sie unterliegt einem doppelt/mehrfach resonanten Raman Prozess und kann ausschließlich über einen Defekt aktiviert werden. Ein Defekt ist hier als Dotierung der Oberfläche durch Übergangsmetalle, Ränder und Lochdefekte (fehlende Kohlenstoffatome) in der Ebene zu verstehen. Sie ist folglich ein Maß für die Störung des sp^2 -Kohlenstoffgerüsts. Dabei kann ein Rand als eindimensionaler Defekt angesehen werden und ein Loch als nulldimensionaler Defekt in der Graphenebene.^{84,85,89,102}

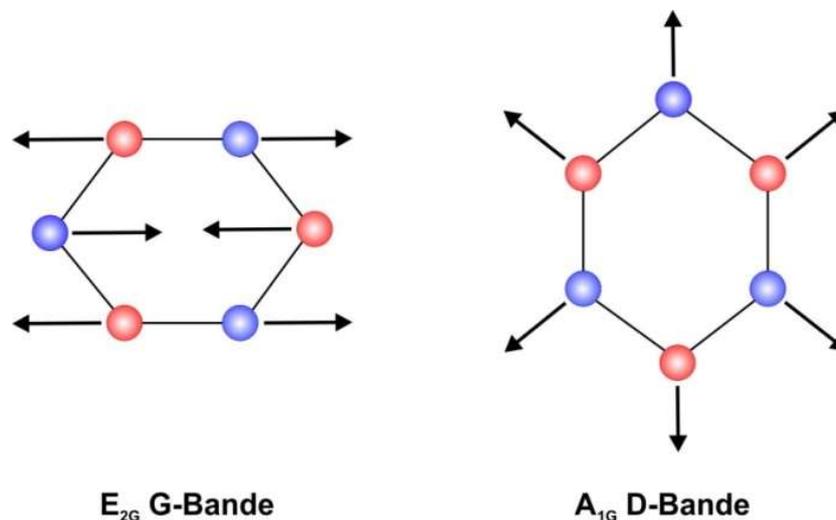


Abbildung 15 Schematische Darstellung der E_{2G} - und A_{1G} -Mode für schwingende Gitteratome in Graphen.

Die 2D-Bande befindet sich bei ca. 2700 cm^{-1} und ist der Oberton der D-Bande (harmonische Oberschwingung). Im Vergleich zur D-Bande findet die Streuung des Phonons nicht über einen Defekt statt und ist damit „immer“ aktiviert. Sie reflektiert die elektronische Struktur in Graphen und ist von der Zahl der Lagen sowie von jeder Art von Defekt im Kohlenstoffnetzwerk beeinflusst. Generell gilt: je höher die Aktivierung der D-Bande, desto geringer die 2D-Intensität und desto höher die Halbwertsbreite der 2D-Bande.^{58,84,89,92} Sowohl D- als auch die 2D-Bande sind energiedispersiv, d.h. ihre Position im Raman Spektrum ist eine Funktion der Anregungswellenlänge.

3.2.2. Evaluierung von Raman Spektren von Graphit/Graphen und oxo-G

Für die Evaluierung der Spektren können einzelne Banden, wie auch die Kombination von Banden verwendet werden. Bereits Tuinstra und Koenig⁹⁹ stellten eine Korrelation der Intensität der D-Bande (I_D) und der Intensität der G-Bande (I_G) auf. Sie zeigten, dass das Verhältnis von I_D/I_G indirekt proportional zum kristallinen Durchmesser des Graphites (L_a) ist (siehe Gl. 3.3).

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{L_a} \quad 3.3$$

Da die Intensität der D-Bande eine Funktion der Anregungswellenlänge (λ_{ex}) ist, gilt dies auch für das Verhältnis von I_D/I_G .¹⁰³ Gl. 3.3 von Tuinstra und Koenig ist auf die verwendete Anregungswellenlänge von 514,5 nm beschränkt. Cançado et al.⁹⁹ untersuchten die Abhängigkeit des I_D/I_G Verhältnisses von λ_{ex} und fanden folgenden empirischen Zusammenhang:

$$L_a(\text{nm}) = 2,4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda_{ex}^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad 3.4$$

Hieraus ergibt sich, dass für sehr kleine Graphit-/Graphenteilchen von ~19 nm ein I_D/I_G Wert von ~ 1 zu erwarten ist ($\lambda_{ex} = 532$ nm). Die quantitative Bestimmung von L_a aus Gl. 3.4 ist nur hilfreich und sinnvoll, wenn Defekte ausgeschlossen werden können. Desweiteren gilt, dass nach Casiraghi et al.⁹⁷ und Gupta et al.⁹³ zwei Formen von Rändern in Graphen, nämlich „*Armchair*“ und „*Zig-Zag*“, unterschieden werden müssen. Die D-Bande wird dabei nur von einem *Armchair* Rand aktiviert.^{84,93,96,97} Das Maß der Aktivierung der D-Bande ist eine Funktion der Polarisationsrichtung der Anregungsquelle und dem Verhältnis von Rand zu Bulkfläche. Sie ist maximal für ein parallel zum Rand polarisiertes Photon und kann einen maximalen Wert von $I_D/I_G \sim 1$ erreichen.⁹⁷

Neben der Bestimmung des Durchmessers von sp^2 - Domänen in Graphit- oder Graphenplättchen, kann auch die Konzentration an Lochdefekten in einem Graphenplättchen über das Verhältnis von I_D/I_G evaluiert werden. Cançado et al.¹⁰⁴ und Lucchese et al.⁹⁰ beschossen Graphen mit unterschiedlicher Anzahl an beschleunigten Ar^+ -Ionen und trugen so kontrolliert verschiedene Defektdichten auf der Oberfläche der untersuchten Plättchen ein. Die Ergebnisse fassten sie in der empirischen Gl. 3.5 zusammen, wobei C_A eine empirische, einheitslose und von der Anregungsenergie abhängige Konstante ist. r_a und r_s definieren die Region, in welcher es zu einem Streuprozess für die D-Bande kommt. $r_s = 1$ nm ist der Radius der Fläche der strukturellen Unordnung. $r_a = 3,1$ nm definiert den Radius des Punktdefektes, in dem die D-Bande aktiv ist. C_A berechnet sich über die Laser-Anregungsenergie (E_L in

eV) nach Gl. 3.6 und E_L nach Gl. 3.7, über die Lichtgeschwindigkeit c , das Plancksche Wirkungsquantum h und λ_{ex} .

$$\frac{I_D}{I_G} = C_A \cdot \frac{(r_A^2 - r_S^2)}{(r_A^2 - 2r_S^2)} \cdot \left[e^{\frac{-\pi \cdot r_S^2}{L_D^2}} - e^{\frac{-\pi \cdot (r_A^2 - r_S^2)}{L_D^2}} \right] \quad 3.5$$

$$C_A = 160 \cdot \left(\frac{eV^4}{E_L^4} \right) \quad 3.6$$

$$E_L(eV) = \frac{h \cdot c}{\lambda_{ex}} \quad 3.7$$

Für die in dieser Arbeit verwendete Anregungswellenlänge $\lambda_{ex} = 532$ nm ergibt sich C_A zu 5,43. Gl. 3.5 besitzt keine analytische Lösung zur Berechnung des mittleren Abstandes zwischen zwei Lochdefekten (L_D) aus dem Bandenverhältnis der D- und G-Bande. Die Berechnung für L_D muss daher numerisch erfolgen. Eine Auftragung von I_D/I_G vs. L_D zeigt je zwei Lösungen für das gleiche Verhältnis aus I_D/I_G (siehe Abbildung 16). Die Werte können nach Cançado et al.¹⁰⁴ in zwei Bereiche unterteilt werden: Bereich 1 mit niedriger Defektdichte (rote Symbole und Linie) und Bereich 2 mit hoher Defektdichte (schwarze Symbole und Linie). Die Bereiche gehen im maximalen Wert für I_D/I_G bei $L_D \sim 3,4$ nm ineinander über.

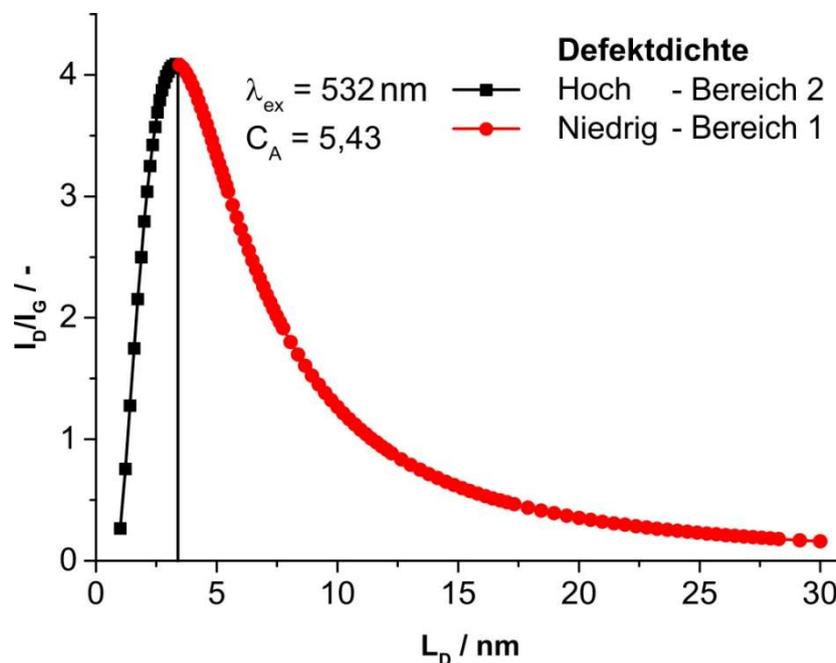


Abbildung 16 Eigene Auftragung von I_D/I_G vs. L_D für den Bereich L_D 1-30 nm nach Cançado et al.¹⁰⁴ für $\lambda_{ex} = 532$ nm.

Die Differenzierung der Bereiche kann anhand der Halbwertsbreite der G-Bande (Γ_G) erfolgen. Diese verbreitert sich stetig mit zunehmender Unordnung im Graphengitter

(höhere Defektdichte). Nach Cançado et al.¹⁰⁴ können $I_G < 30 \text{ cm}^{-1}$ dem defektarmen Bereich 1 und $I_G > 30 \text{ cm}^{-1}$ dem Bereich 2 mit hoher Defektdichte zugeordnet werden. Nach einer Zuordnung des Bereiches kann für einen Wert I_D/I_G , L_D nach Gl. 3.5 berechnet werden und eine Umrechnung in eine Defektdichte n_d über Gl. 3.8-3.10 erfolgen. A_D ist hier die Fläche, welche einem Defekt auf der Oberfläche zugeordnet wird und A_C die Fläche eines Kohlenstoffatoms in der Ebene. Die Fläche A_D kann über die Betrachtung eines regelmäßigen Abstandes einzelner Punktdefekte (siehe Abbildung 17) hergeleitet werden. Es wird ein gleichseitiges Dreieck zugrunde gelegt, welches an jeder Ecke einen Punktdefekt aufweist. Ein Punktdefekt ist damit von 6 gleichseitigen Dreiecken umgeben, die an jeder Ecke einen Defekt aufweisen. In jedem dieser Dreiecke kann die Fläche (A_D) zu einem Drittel den jeweilig angrenzenden Defekten zugeordnet werden. Die Fläche, die ein Defekt auf der Oberfläche einnimmt, entspricht damit der Fläche von $6/3 A_D$ (siehe Gl. 3.9), vergleiche Englert et al.⁹⁵ Die Fläche, die einem Kohlenstoffatom in Graphen zuzuordnen ist, ergibt sich nach Gl. 3.10 und der Gitterkonstanten $a = 0,2461 \text{ nm}$ mit $0,0262 \text{ nm}^2$.¹⁰⁵

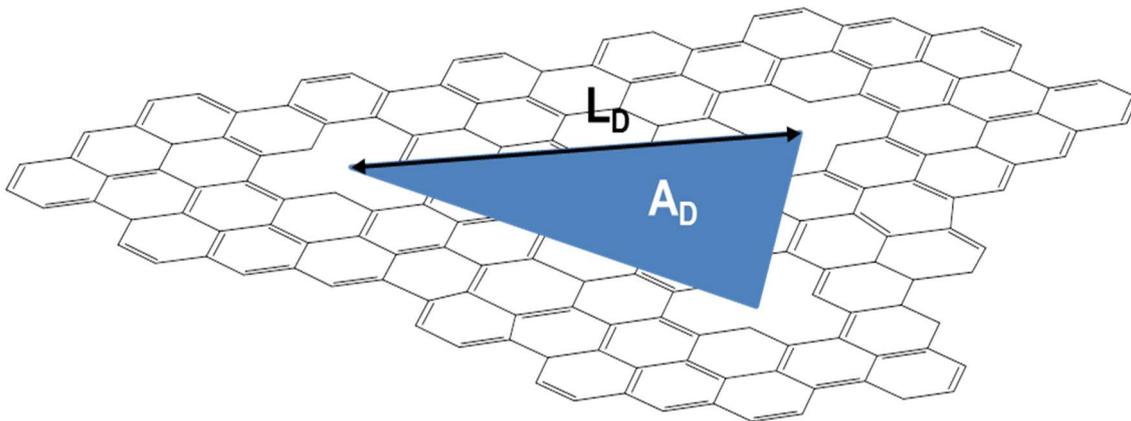


Abbildung 17 Schema eines Graphenplättchens mit Lochdefekten, die in regelmäßigem Abstand (L_D) zueinander angeordnet sind und der Fläche (A_D), die sich aus der Form eines gleichseitigen Dreiecks ergibt, wenn drei angrenzende Defekte linear verbunden werden. Die blaue Fläche stellt ein solches gleichseitiges Dreieck dar.

$$n_d = \frac{A_C}{A_D} \cdot 100\% \quad 3.8$$

$$A_D = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot L_D^2 \quad 3.9$$

$$A_C = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 = 0,0262 \text{ nm}^2 \quad 3.10$$

Die Berechnung von n_d ist auf den Bereich $1 \text{ nm} \leq L_D \leq 15 \text{ nm}$ limitiert. Für Werte $L_D < 1 \text{ nm}$ würden sich die Bereiche der strukturellen Unordnung (r_s) überlagern und Gl. 3.5 wäre nicht länger gültig.^{90,104} Für Werte $L_D > 15 \text{ nm}$ ist die Steigung und damit

die Differenzierung verschiedener I_D/I_G nicht ausreichend hoch, um eine akkurate Analyse zu gewährleisten. Folglich können Defektdichten für Graphen im Bereich $n_d \sim 3-0,014\%$ mit Hilfe der Raman Spektroskopie diskriminiert werden. Ränder können ebenfalls zum Auftreten einer D-Bande führen, daraus folgt eine Überlagerung der von Lochdefekten induzierten D-Bande. Bei der Auswertung der Raman Spektren kommt es bei der Überlagerung von Rändern und Lochdefekten zu einem effektiv kleineren Wert für L_D und damit einem höheren n_d . Der Effekt von Rändern ist jedoch für $L_a > 65$ nm vernachlässigbar.^{46,99,101}

Neben einem Maß für die laterale Größe des Graphens und der Defektdichte in der Ebene, kann über die Evaluierung der 2D-Bande die Anzahl an übereinander gestapelten Graphenlagen bestimmt werden. Es ist möglich die genaue Anzahl der Lagen von 1-5 zu bestimmen und von graphitischen Strukturen (Lagenzahl > 5) zu unterscheiden.^{58,78,91,92,94,96,98,106,107} Wie oben erwähnt, ist die 2D-Bande ein Maß für die elektronische Struktur des Graphens. Diese verändert sich in Abhängigkeit der Lagenzahl. Ferrari et al.⁹⁶ zeigten, dass die Halbwertsbreite der 2D-Bande geeignet ist, um zwischen Graphen, zweilagigem Graphen und Graphit zu unterscheiden. Lee et al.⁹¹ erweiterten diese Aussage und zeigten, dass bei auf einer Siliziumcarbid Oberfläche epitaktisch gewachsenen Graphenlagen (1-5 Lagen) ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen der Anzahl der Lagen (N) und der Halbwertsbreite der 2D-Bande bestand (siehe Gl. 3.11). Γ_{2Da} und Γ_{2Db} sind Konstanten, die von dem verwendeten Graphit bzw. dem Substrat, auf welchem sich das Graphen befindet, abhängen. Lee et al.⁹¹ bestimmten $\Gamma_{2Da} = 88$ cm⁻¹ und $\Gamma_{2Db} = 45$ cm⁻¹. Für mehr als fünf Lagen entspricht die elektronische Struktur annähernd der von Graphit. Eine Differenzierung ist daher für mehr als fünf Lagen nicht mehr möglich.

$$\Gamma_{2D} = \Gamma_{2Da} - \frac{\Gamma_{2Db}}{N} \quad 3.11$$

Hao et al.⁹² zeigten experimentell, dass die Γ_{2D} für gewöhnliches AB gestapeltes FLG eine Funktion der Anzahl der Lagen ist. Darüber hinaus verwiesen sie darauf, dass auch für eine zufällige Stapelfolge an Graphenlagen der Zusammenhang von Γ_{2D} und der Lagenzahl weiter Bestand hat. Die Auftragung von Γ_{2D} gegen das Inverse der Lagenzahl aus den Daten nach Hao et al.⁹² ergab $\Gamma_{2Da} \sim 74,6$ cm⁻¹ und $\Gamma_{2Db} \sim 47,7$ cm⁻¹.

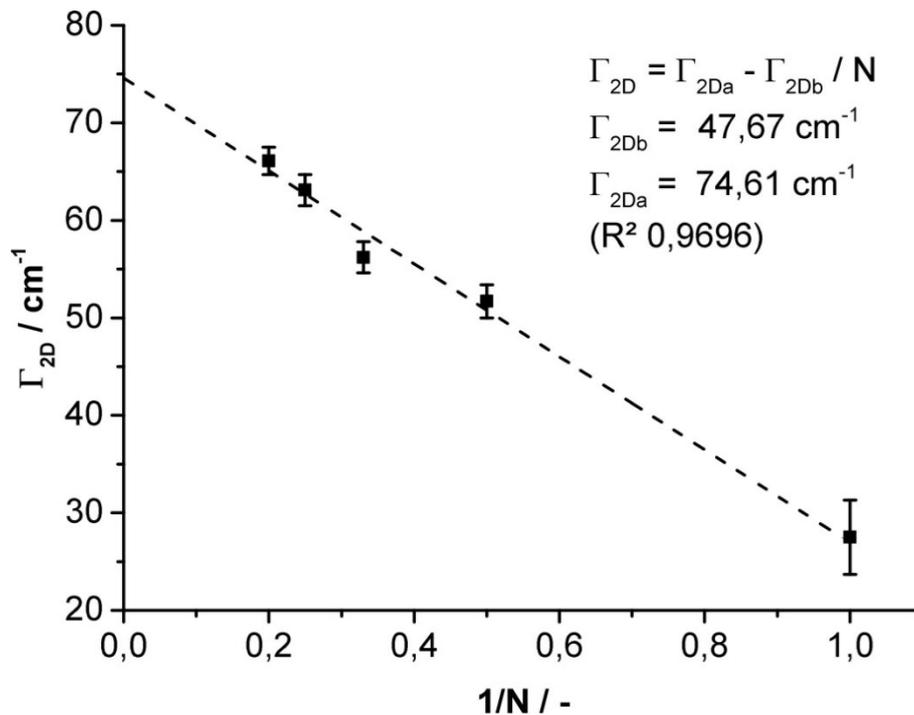


Abbildung 18 Eigene Auftragung der Daten aus Hao et al.⁹² der 2D-Halbwertsbreite (Γ_{2D}) gegen die inverse Lagenzahl für 1-5 Graphenlagen.

Für die quantitative Auswertung der Lagenzahl des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Graphites wird $\Gamma_{2Da} = 71,5 \text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma_{2Db} = 32,5 \text{ cm}^{-1}$, wie in Damm et al.¹⁰⁷ bestimmt, verwendet. Diese Werte ähneln stark den von Hao et al.⁹² bestimmten Werten. Zurückzuführen ist dies auf das identische Substrat für die Abscheidung des Graphens (Si/SiO₂) und die analoge Herstellung der Graphen-Suspension, welche jeweils durch mechanische Delaminierung in den beiden Arbeiten von Damm et al.¹⁰⁷ und Hao et al.⁹² erfolgte.

Ein kritischer Aspekt in der Auswertung der 2D-Bande ist die defektinduzierte Verbreiterung der Bande. Cançado et al.¹⁰⁴ zeigten in diesem Zusammenhang, dass Γ_{2D} für $L_D < 4 \text{ nm}$ einer nicht zu vernachlässigenden Verbreiterung unterlag. Für alle Graphen/FLG-Plättchen mit $L_D \gg 4 \text{ nm}$ kann für die Evaluierung der Effekt der Verbreiterung der 2D-Bande durch Defekte vernachlässigt werden. Dies ist für alle Teilchen, die ein $\Gamma_G < 30 \text{ cm}^{-1}$ und $I_D/I_G \ll 4$ ($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$) aufwiesen, gegeben. Plättchen mit $L_a < 35 \text{ nm}$, welche einem $I_D/I_G > 0,5$ ($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$) entsprechen, führen ebenfalls zu einem Anstieg von Γ_{2D} . Hieraus folgt, dass für alle $I_D/I_G > 0,5$ bei der Bestimmung der Lagenzahl über Γ_{2D} eine zu hohe Lagenzahl bestimmt wird. Die ausgewertete Lagenzahl nach Γ_{2D} muss demnach als Mindestmaß für den Grad der Delaminierung verstanden werden. Die reale Lagenzahl sollte den Annahmen zur Folge stets unter der über Γ_{2D} ermittelten Lagenzahl liegen.

3.2.3. Statistische Raman Spektroskopie

Die quantitativen Auswertungen eines Raman Spektrums mit Bezug auf die laterale Dimension von Graphit/Graphen, die Defektdichte in der Ebene und die Lagenzahl bezieht sich zunächst nur auf das im Einzelnen ausgewertete Spektrum. Für die Evaluation von graphit- und graphenhaltigen Suspensionen unter Verwendung der Raman Spektroskopie müssen die Suspensionen auf Wafern aufgebracht werden (siehe Kapitel 2.3.2). Ein einzelnes Spektrum entspricht dabei der analysierten Fläche von ca. $0,4 \mu\text{m}^2$ (vergleiche Kapitel 2.4.8) auf der Oberfläche des Wafers. Dies entspricht im Mittel einem einzelnen Plättchen für nicht prozessierte Suspensionen oder einigen wenigen Plättchen für bereits beanspruchte Suspensionen. Unabhängig vom Herstellungsverfahren (mechanische Delaminierung oder chemische Modifikation) unterliegt die Verteilung der strukturellen Eigenschaften des Partikels, wie der lateralen Dimension, der Lagenzahl und der Defektdichte, in der Regel einer Normalverteilung.^{45,46,78,79,107}

Hieraus folgt, dass die Auswertung eines einzelnen Spektrums keine quantitative Korrelation mit der Verteilungsfunktion der Plättchen in einer Suspension erlaubt. Für diese Zwecke wurde die statistische Auswertung von Raman Spektren eines mit Suspension beschichteten Wafers etabliert. Englert et al.^{94,95} und Eigler et al.^{47,48} analysierten erstmalig mit Graphenplättchen beschichtete Oberflächen mit Hilfe statistischer Raman Spektroskopie. Sie erhielten so eine repräsentative Aussage über den Grad der Funktionalisierung von Graphen bzw. die durch die Synthese bedingte Defektdichte in oxo-G. Die Auswertung der Flächen beschränkte sich in diesen Fällen auf eine sehr eng mit Partikeln beschichtete Oberfläche, in der jedes einzelne Spektrum analysiert werden konnte, oder auf einzelne große Plättchen ($>> 1 \mu\text{m}$), die im Lichtmikroskop leicht zu identifizieren waren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methodik der statistischen Raman Spektroskopie für mechanisch prozessierte Proben (Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$) etabliert.

In einem ersten Schritt wird hierzu das Volumen und die Konzentration an Suspension bestimmt, mit der ein Wafer der Größe $0,75 \cdot 0,75 \text{ cm}^2$ ($A_{\text{Wafer}} = 56,25 \text{ mm}^2$) beschichtet werden muss, um eine möglichst dichte Belegung an Partikeln zu realisieren. Gleichzeitig sollte Agglomeration der Teilchen während der Beschichtung und Trocknung vermieden werden. Eine Verdünnungsreihe und die Analyse der Waferoberfläche durch Mosaikaufnahmen am Lichtmikroskop zeigen, dass ein Suspensionsvolumen (V_C) von $15 \mu\text{L}$ bei $E_{660 \text{ nm}}$ von $0,1-0,2$ ein optimales Ergebnis hinsichtlich der Belegung an Teilchen auf der Waferoberfläche für delaminierte Graphit-Proben ergibt (vergleiche Anhang: Abbildung 68 und Abbildung 69). Dieses Ergebnis kann mit einer einfachen Abschätzung des Belegungsgrades (θ) der Waferoberfläche (A_{Wafer}) zu der Oberfläche, die von den Graphenplättchen belegt wird (A_G), verdeutlicht werden. Graphen besitzt eine spezifische Oberfläche von S_G

$\sim 2.600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Mit steigender Lagenzahl nimmt diese invers proportional zur Lagenzahl ab, siehe Gl. 3.13, mit S_N als lagenabhängiger spezifischer Oberfläche. Die Bedeckung der Oberfläche durch die Plättchen erfolgt dabei einseitig. A_G ergibt sich aus dem Produkt der Masse an Partikeln (m_G) mit $S_N/2$. Die Menge der Teilchen (m_G) ergibt sich aus der Konzentration nach Gl. 3.1 über die eingestellte Extinktion der verwendeten Suspension ($E_{660 \text{ nm}}$) und dem eingesetzten Volumen (V_G). Wird nun Gl. 3.12 mit Gl. 3.13-3.15 verknüpft, wird Gl. 3.16 erhalten. $N = 3$ entspricht der durchschnittlichen Lagenzahl für mechanische delaminierte Graphit-Proben.^{78,79,107,108} Daher wurde die Belegung der Oberfläche mit Teilchen für $N = 3$ berechnet, welches einer Suspension bestehend aus dreilagigem Graphen entspricht. Der Belegungsgrad θ wird mit $\sim 0,8$ erhalten. Neben einer optimalen Beschichtung ist die Selektion eines geeigneten Bereiches des beschichteten Wafers ein kritischer Aspekt. Nach der Auftragung der Suspension kommt es während der Verdampfung des Lösungsmittels im Allgemeinen zu einer Konsolidierung der Partikeln im Randbereich (Kaffeering-Effekt). Durch solche Konzentrationseffekte und kapillare Strömungen kann es zu einer Klassierung oder Agglomeration der Partikeln kommen.¹⁰⁹ Im Randbereich der Beschichtung ist daher eine repräsentative Analyse der Partikeln mit Bezug auf die Suspension nicht gegeben und wird vermieden.

$$\theta = \frac{A_G}{A_{\text{Wafer}}} \quad 3.12$$

$$S_N = \frac{S_G}{N} \quad 3.13$$

$$A_G = \frac{S_N}{2} \cdot m_G \quad 3.14$$

$$m_G = V_G \cdot c_G \quad 3.15$$

$$\theta = \frac{0,5 \cdot S_N \cdot V_G \cdot E_{660 \text{ nm}}}{l \cdot \varepsilon_{660 \text{ nm}} \cdot A_{\text{Wafer}}} \quad 3.16$$

Um die Erfassung einer hinreichend großen Anzahl an Spektren/Plättchen einer Probe zu gewährleisten, muss ein großer Bereich des Wafers analysiert werden. Erfahrungsgemäß muss eine Statistik ~ 200 Spektren oder mehr umfassen, um repräsentativ zu sein. Um diese Anzahl an auswertbaren Spektren zu gewährleisten, wurde die Mindestgröße einer Raman Map auf $50 \cdot 50 \mu\text{m}^2$ festgelegt. Eine Fläche dieser Größe kann starke Heterogenität aufweisen, bestehend aus kleinsten ($< 50 \text{ nm}$) bis hin zu größten Plättchen ($> 1 \mu\text{m}$) und mit unterschiedlicher Lagenzahl. Zusätzlich werden in der Regel keine perfekt homogenen Beschichtungen der Oberfläche mit

Partikeln erreicht. Hieraus folgt, dass die Intensität des Raman Signals im Allgemeinen und speziell I_G als Maß für die Menge an Kohlenstoffatomen im Messvolumen (siehe Gl. 3.2) stark von der Messposition abhängig ist. Aus diesem Grund erfolgt eine Klassifizierung der Spektren in drei Bereiche. Bereich 1 – kein Kohlenstoff im Messvolumen; Bereich 2 – Kohlenstoff im Messvolumen enthalten, aber Signal/Rauschverhältnis (S/R) nicht ausreichend, um eine akkurate Analyse zu gewährleisten; Bereich 3 – S/R hinreichend für die Evaluierung wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

Zu Beginn wird das mittlere Rauschen der Intensität der Raman Spektren für das gewählte Set-Up mit einem Wert von 30-50 Intensitätseinheiten bestimmt (vergleiche Abbildung 19). Hieraus abgeleitet ergibt sich, dass Bereiche mit $I_G \leq 50$ als frei von Graphit/Graphen betrachtet werden. Im nächsten Schritt wird empirisch das minimal notwendige S/R für die Auswertung der Spektren bestimmt. Es werden dafür die Spektren mit ähnlichen Werten für Γ_{2D} , aber unterschiedlich starker I_G verglichen. Das R^2 des Fit nach Lorentz für Γ_{2D} verbessert sich von $I_G \sim 200$ (siehe Abbildung 19 a) auf 0,98 für $I_G > 300$ (siehe Abbildung 19 b)) signifikant. $I_G > 300$ stellt ein sehr wichtiges Qualitätsmerkmal für die Auswertbarkeit eines Raman Spektrums dar. Für statistische Raman Auswertungen werden nur Spektren mit $I_G > 300$ einbezogen.

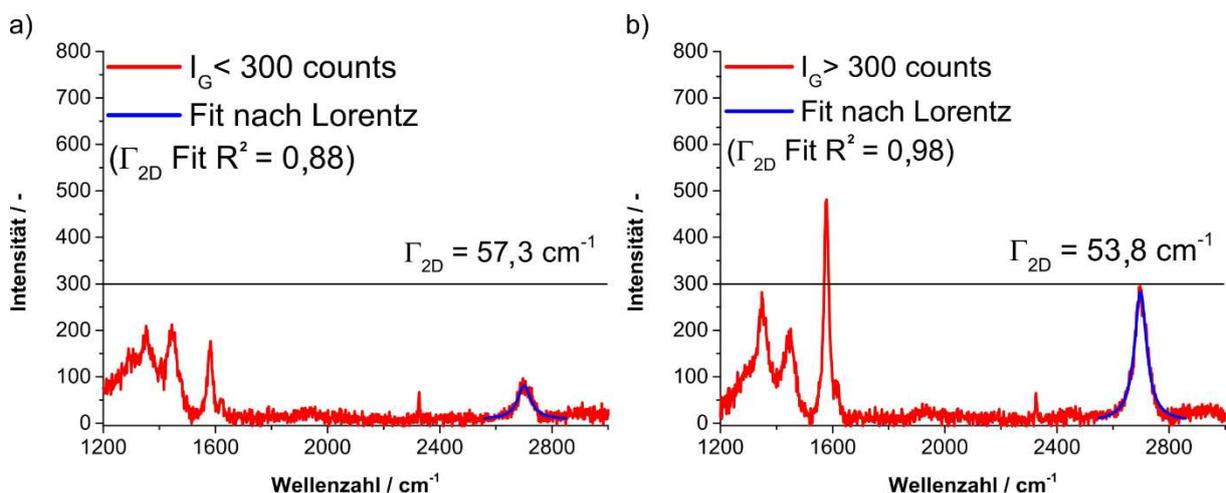


Abbildung 19 Beispiel für die Abhängigkeit von R^2 für einen Fit nach Lorentz der 2D-Bande für exemplarische Raman Spektren von einer FLG Suspension mit a) $I_G < 300$ und b) $I_G > 300$ für ähnliche Γ_{2D} Werte.⁷⁹

Anmerkung: Das Rauschen (Dunkelspektrum) einer Raman Messung wird durch Parameter, wie der Integrationszeit oder Wahl des Gitters beeinflusst. Somit sollte der Grenzwert (I_G) an neue Parameter stets angepasst werden.

Abbildung 20 zeigt eine exemplarische Raman Map einer in der Rührwerkskugelmühle unter optimierten Prozessparametern delaminierten Graphit-Suspension.⁷⁹ Anhand von I_G werden hier die drei Bereiche visuell unterschieden. Der Bereich des Rauschens ($I_G \leq 50$) ist in Abbildung 20 a) rot markiert. Der Bereich mit abgeschiedenen Partikeln, aber zu kleinem S/R ($50 < I_G \leq 300$) ist durch die hellblaue

Schraffierung in Abbildung 20 a) und der Bereich mit ausreichendem S/R ($I_G > 300$) durch die blaue Einfärbung in Abbildung 20 a) visualisiert. Nur der blau eingefärbte Bereich wird letztlich in die statistische Evaluierung einbezogen, siehe auch weiß-blauen Bereich in Abbildung 20 b).

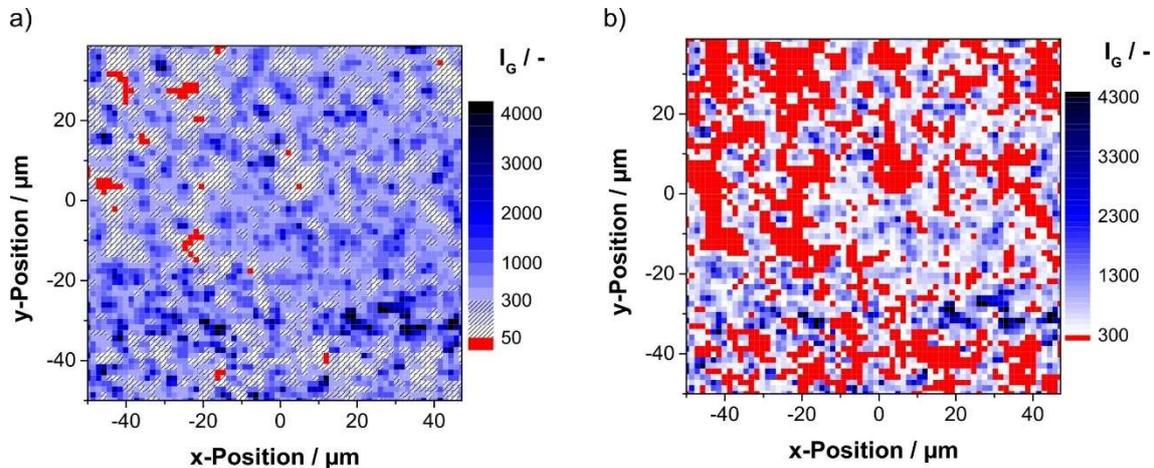


Abbildung 20 Beispiel für die Selektion von Raman Spektren einer Raman Map anhand der Intensität der G-Bande einer $\sim 8000 \mu\text{m}^2$ Fläche beschichtet mit einer delaminierten Graphit-Suspension aus der Rührwerkskugelmühle für a) Differenzierung von Rauschen und der Existenz einer G-Bande und b) hinreichende Intensität für eine Evaluierung des jeweiligen Spektrums.⁷⁹

Abbildung 20 besteht aus 4480 Einzelspektren, von denen 2914 ein hinreichendes S/R besitzen. Damit können $\sim 65\%$ der Spektren ausgewertet werden. Dies darf jedoch nicht mit einer Belegung der Oberfläche $\theta = 0,65$ mit Graphit/Graphen gleichgesetzt werden. Zum einen ist der Punkt zu Punkt Abstand zweier Raman Spektren größer als der Durchmesser des Lasers (siehe Kapitel 2.4.8.1) und zum anderen ist ein ausgewertetes Spektrum nicht gleichzusetzen mit der vollständigen Belegung der vom Laser erfassten Probenfläche.

Die Spektren der exemplarischen Raman Map werden im Anschluss hinsichtlich Höhen und Halbwertsbreiten der D-, G- und 2D-Peaks einzeln ausgewertet und statistisch zusammengefasst (siehe Abbildung 21). Im ersten Schritt sind die Werte der Einzelspektren für I_D/I_G und Γ_{2D} extrahiert (siehe Abbildung 21 a), c)). Im nächsten Schritt erfolgt die statistische Auswertung der Parameter anhand der Auftragung in einer kumulativen Anzahlverteilung nach Gl. 3.17 (für $r = 0$). Diese Auftragung veranschaulicht zwei der wichtigsten Merkmale einer delaminierten Graphit-Suspension unmittelbar; der Anteil der Partikeln, die dem defektarmen Bereich zugeordnet werden konnte und der Anteil der Partikeln, die FLG und Graphen zuzuordnen ist.

$$Q_r(x) = \int_{x_{min}}^x q_r(x) dx \quad 3.17$$

Nach Abbildung 21 b) sind ~98% der Partikeln dem potentiell von Rändern induzierten Defekt-Bereich zuzuordnen, d.h. das Produkt ist defektarm. Dies wird durch ein mittleres $\Gamma_G = 21,2 \pm 4,2 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt. Eine quantitative Umrechnung in eine laterale Dimension nach Gl. 3.4 ist nicht ohne Fehler möglich, da die Beiträge von Defekten und Rändern zur Intensität der D-Bande nicht anhand der Spektren unterscheidbar sind. Nach Abbildung 21 d) ist das Produkt mit > 91% FLG Anteil nahezu vollständig delaminiert und besteht zu ~0,5% aus einlagigem Graphen.

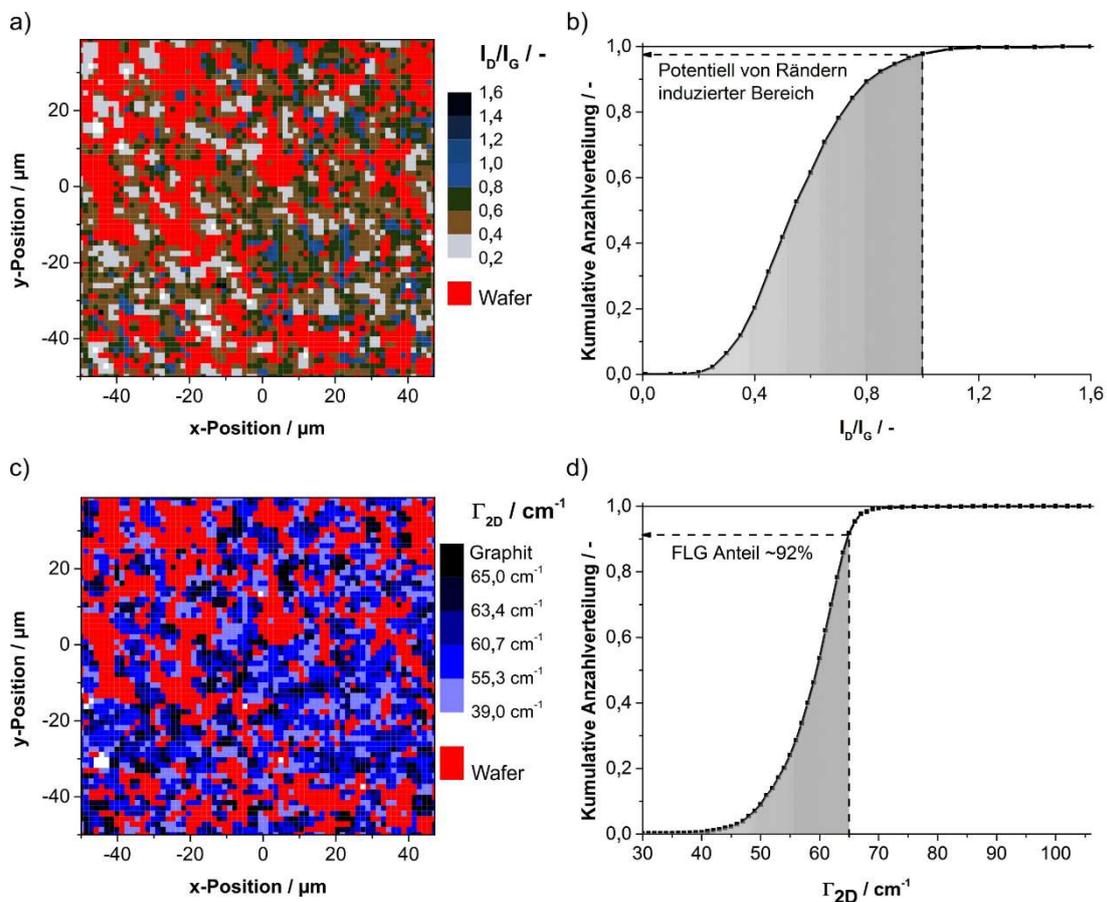


Abbildung 21 Beispiel für 2D Darstellung ausgewerteter Raman Spektren der exemplarischen Raman Map einer FLG Suspension, hergestellt in der RWKM bei optimierten Prozessparametern, von a) dem I_D/I_G Verhältnis und c) der Γ_{2D} und b), d) den jeweils dazugehörigen kumulativen Anzahlverteilungen.⁷⁹

Abbildung 21 b) zeigt einen maximalen Wert von $I_D/I_G < 1,2$. Dies entspräche einem theoretischen $L_D > 10 \text{ nm}$. Da für alle $L_D \gg 4 \text{ nm}$ ein sehr geringer Einfluss von L_D auf Γ_{2D} besteht, kann der Einfluss auf die Lagenzahl vernachlässigt werden und damit mit vernachlässigbarem Fehler über Gl. 3.11 berechnet werden. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme einer durchschnittlichen Plättchengröße $> 65 \text{ nm}$, somit können Randeffekte (L_a) ebenfalls vernachlässigt werden. Die Umrechnung zeigt, dass die

Suspension aus ~0,5% Graphen, ca. 91,3% FLG und 8,2% graphitischen Strukturen besteht und demnach 91,8% delaminiertes Graphit enthält (siehe Abbildung 22). Das Maximum der Verteilungsdichte liegt bei dreilagigem Graphen mit einem Anteil von 34%.

Alle möglichen Einflüsse von Rändern und Defekten führen zu einer breiteren 2D-Bande und damit zu einer fiktiven Erhöhung der bestimmten Lagenzahl. Die reale Verteilung könnte besser, aber keinesfalls schlechter sein, als hier gezeigt.

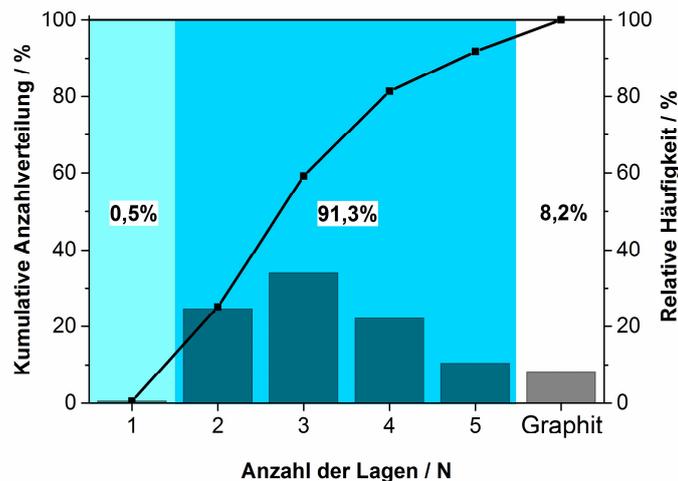


Abbildung 22 Darstellung der Verteilungsfunktionen (Summe und Dichte) der aus den I_{2D} Werten der exemplarischen Raman Map errechneten Lagenzahl N (1-5) und der Anteil graphitischer Strukturen.

Für delaminierte Graphit-Suspensionen repräsentieren I_D/I_G , Γ_G und Γ_{2D} die drei wichtigsten Merkmale, die laterale Dimension bzw. Defektdichte und den Grad der Delaminierung. Aus diesem Grund wird eine kombinierte Auftragung von I_D/I_G und Γ_{2D} für die Bewertung des Erfolges einer Produktionsmethode bzw. eines Prozessparameters für die Delaminierung von Graphit-Suspensionen eingeführt. Als Qualitätsmerkmal der Suspensionen wird nach Kapitel 3.2.2 $I_D/I_G < 1$ und $\Gamma_G < 30 \text{ cm}^{-1}$ (defektarmes Produkt) und $\Gamma_{2D} < 66 \text{ cm}^{-1}$ (erfolgreich delaminiertes Produkt mit $N \leq 5$) eingeführt. Abbildung 23 zeigt eine solche Auftragung inklusive des Mittelwertes und der Standardabweichung.

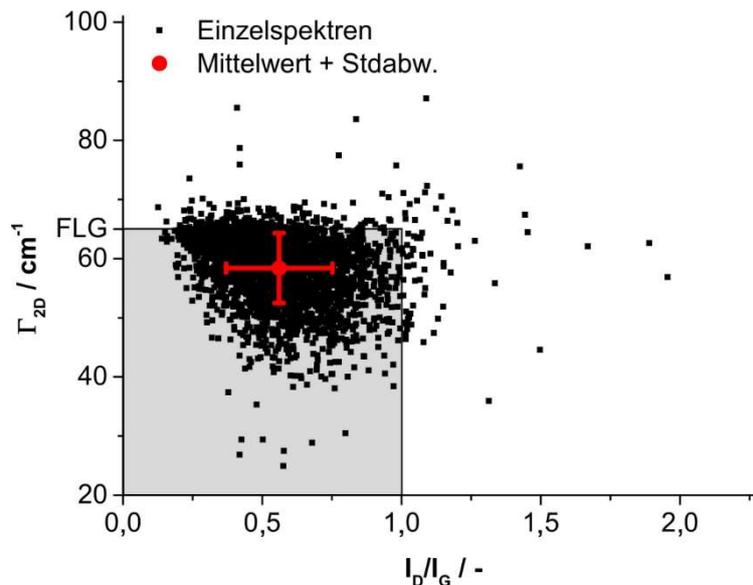


Abbildung 23 Verknüpfung der Γ_{2D} mit den I_D/I_G Werten der einzelnen Spektren der exemplarisch ausgewerteten Raman Map inklusive Mittelwert und Standardabweichung. Der grau markierte Bereich steht für defektarme FLG Partikeln und damit für den Zielbereich der Produktion.

Da eine Vielzahl an Proben bewertet und visualisiert werden muss, sind im Rahmen dieser Arbeit die Daten auf Mittelwerte und dazugehörige Standardabweichungen reduziert. Präsentierte Raman Statistiken umfassen dabei mindestens 150 ausgewertete Spektren.

3.2.3.1. SRS an oxo-G Proben

Anhand von SRS werden oxo-G Suspensionen quantitativ auf die Defektdichte analysiert. Die Grundlage dafür ist die Separation der durch die Größe (L_a) und Defektdichte (L_D) induzierten Änderung des I_D/I_G Verhältnisses. Da ein merklicher Anstieg des I_D/I_G Verhältnisses durch Randeffekte erst bei $L_a < 65$ nm eintritt, kann L_a für oxo-G Plättchen (> 100 nm) vernachlässigt werden.^{46,100,110}

Die Auswertung der Defektdichte anhand SRS unterliegt für oxo-G Proben einem zusätzlichen Arbeitsschritt: der Reduktion der oxo-G Plättchen nach der Auftragung der Suspension auf einen Wafer (vergleiche Kapitel 2.3.3). Für die Validierung der SRS Analyse von oxo-G Proben ist im Folgenden eine identisch beanspruchte und reduzierte oxo-G Suspension über SRS analysiert. Die ausgewerteten I_D/I_G Daten und korrespondierten Verteilungen der Wafer 1 und 2 sind in Abbildung 24 gezeigt.

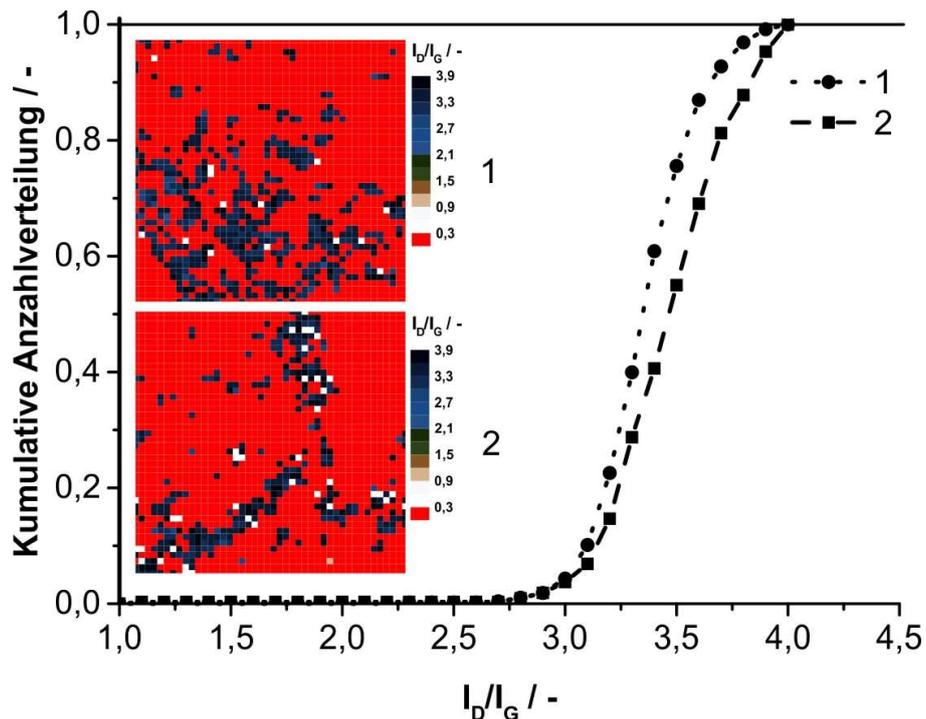


Abbildung 24 Kumulative Anzahlverteilung des I_D/I_G Wertes der SRS Analyse einer oxo-G Suspension nach 30-minütiger Ultraschallbehandlung, die im Anschluss auf zwei Wafer aufgetropft und reduziert worden ist. Die eingesetzten zweidimensionalen Darstellungen zeigen die ausgewerteten I_D/I_G Werte der $60 \cdot 60 \mu\text{m}^2$ Wafer 1 und 2.

Die SRS Analyse von Wafer 1 umfasst 493 ausgewertete Einzelspektren, die einen Mittelwert der I_D/I_G Werte von $3,37 \pm 0,25$ ergeben. Die SRS Analyse von Wafer 2 umfasst 344 ausgewertete Einzelspektren, die einen Mittelwert der I_D/I_G Werte von $3,51 \pm 0,34$ ergeben. Die Diskrepanz der Mittelwerte beträgt 0,14 des I_D/I_G und liegt damit deutlich unter der Standardabweichung der jeweiligen Verteilungen. Die Abweichung bezogen auf den Mittelwert liegt bei $\pm 4\%$. Die Angabe des Mittelwertes inklusive Standardabweichung der SRS Analysen zeigen auch inklusive des zusätzlichen Schrittes der Reduktion von oxo-G eine hervorragende statistische Belastbarkeit.

3.3. AFM-SRS Kolokalisierung

Die Raman Spektroskopie und die Rasterkraftmikroskopie liefern wertvolle Daten der Partikelmorphologie einer auf einem Wafer aufgetragenen Suspension. Sie gehören jeweils zu den wichtigsten Standardverfahren für die Analyse von Kohlenstoffallotropen generell und insbesondere für FLG, Graphen und Graphen Oxid Proben. Während die Raman Spektroskopie auf Gitterschwingungen der Teilchen basiert, erfasst die Rasterkraftmikroskopie die Oberfläche der Teilchen durch die Erzeugung von Höhenprofilen durch Abtasten. Die Ausführungen im Folgenden zeigen, wie die kombinierte Auswertung derselben Fläche die Qualität der individuellen Analysen verbessert.

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, sind anhand von SRS Auswertungen quantitative Korrelationen von Raman Daten und Prozessparametern möglich. Ein Vorteil von SRS ist der geringe Einfluss von eventuell verbliebenem Stabilisator auf der Probenoberfläche. Im Fall der konfokalen Raman Spektroskopie stehen für die Selektion des Messbereiches hochauflösende Objektive zur Verfügung (bis zu 100x) und mit der Probe kann in der Regel über motorisierte und ferngesteuerte Tische im sog. *Live Modus* verfahren werden. Dies erlaubt dem Nutzer, effizient eine geeignete Position für die Analyse der Probe zu finden. Als problematisch erweisen sich überlagernde Effekte in der Raman spektroskopischen Analyse, welche auf verschiedenen morphologischen Eigenschaften des Substrates beruht. So können z.B. Defekte in einem größeren Plättchen und Ränder in einem kleineren Plättchen zu einem identischen Wert des I_D/I_G Verhältnisses eines Raman Spektrums führen. Dies kann eine quantitative Auswertung einer einzelnen Variable unzugänglich machen. Die aus I_{2D} berechnete Lagenzahl kann durch das Auftreten von Randdefekten und Lochdefekten fiktiv zu einer höheren Anzahl Lagen verschoben werden (vergleiche Kapitel 3.2.1).

Weiter ist die Auflösung bei der Messung im SRS an die laterale Dimension des Laserpunktes (minimaler Durchmesser ~ 720 nm für $\lambda_{ex} = 532$ nm) gekoppelt. Durch gleichmäßige Schrittweiten bei der Rasterung in x,y-Dimension von $0,5 \mu\text{m}$ konnte zwar die gesamte Oberfläche spektroskopisch abgebildet werden, einzelne Plättchen konnten jedoch nur ausreichend dargestellt werden, wenn sie in einem Abstand \gg Laserpunkt lokalisiert waren.

In der Rasterkraftmikroskopie werden topographische Bilder durch Abtasten der untersuchten Oberfläche erzeugt. Hierbei wird die Summe der Wechselwirkungen zwischen Spitze des Cantilevers und Substratoberfläche über die Auslenkung eines Laserstrahles zum Photodetektor in ein Profil der Oberfläche gewandelt. Durch

spezielle Cantilever sind auch mechanische, elektrische und elastische Eigenschaften von Graphenplättchen prinzipiell zugänglich.^{111,112}

Anhand einer AFM Aufnahme kann die laterale Dimension des Graphens sowie die Lagenzahl unmittelbar und quantitativ bestimmt werden. Die theoretische Auflösungsgrenze liegt vertikal und horizontal im Ångström Bereich. Die reale Auflösung wird vor allem durch die gewählte Auflösung (nm/Pixel) und die Geometrie der Cantileverspitze definiert (vergleiche Kapitel 2.4.9). Für Top-Down hergestellte FLG Suspensionen kann gezeigt werden, dass Auflösungen von 20 nm/Pixel bis 80 nm/Pixel zu signifikanten Änderungen der korrespondierten statistischen Auswertung derselben Oberfläche führen. Ab einer Auflösung von ~20 nm/Pixel und besser (~10 nm/Pixel) liegen die Differenzen der Mittelwerte der jeweiligen statistischen Analyse im Sub-Nanometerbereich (siehe Anhang Abbildung 71). Somit ergibt sich eine notwendige Auflösung von 20 nm/Pixel, die für alle Messungen verwendet wird. Ein besonderer Fokus für die Analyse der Proben im AFM muss auf die Beschaffenheit der Oberfläche gerichtet werden. Dies erklärt sich anhand der monoatomaren Struktur des Graphens. Novoselov et al.⁴ bestimmten für die erste Graphenlage auf SiO₂/Si eine Höhe von ~0,8 nm, während die reale Höhe einer Graphenlage mit ~0,34 nm in einer Stapelfolge angegeben wird. Der erhöhte Wert für die erste Lage ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass mechanisch auf einer Oberfläche abgeschiedenes Graphen geringere Wechselwirkungen mit dem Substrat als mit einer zweiten Graphenlage aufweist.⁴ Allgemein ist eine Varianz der Schichthöhe der ersten Lage und den weiteren Lagen in Abhängigkeit des verwendeten Substrats zu erwarten. Mit ~1 nm Höhe einer Graphenlage auf einem SiO₂/Si Wafer überlagert sich das Höhenprofil mit den meisten Stabilisatoren, die typischerweise für die Herstellung von Graphen verwendet werden. Ein Beispiel eines AFM Bildes für TW80 ist im Anhang Abbildung 70 a) gezeigt. Das Höhenprofil liegt im Bereich von 0-5 nm. Weiterhin können Stabilisatorreste auf der Waferoberfläche auch selbst zu plättchenartigen Strukturen konsolidieren (siehe Anhang Abbildung 70) und so als falsch interpretierte „Stabilisatorplättchen“ zu groben Fehleinschätzungen in einer statistischen Auswertung führen. Theoretisch können Graphenplättchen und „Stabilisatorplättchen“ anhand unterschiedlicher E-Module und über die Oberflächenstruktur mit Hilfe des Phasenkontrastes im AFM diskriminiert werden. Dies ist jedoch aufwendig und nicht zwingend eindeutig. Graphenplättchen, die noch Stabilisatorreste auf der Oberfläche aufweisen, wären auch im Phasenkontrast nicht von reinen „Stabilisatorplättchen“ zu unterscheiden. Aufgrund der Schwierigkeiten der Diskriminierung der Plättchen ist die Qualität der Reinigung der Oberfläche das entscheidende Kriterium für eine Analyse im AFM und führt bei mangelnder Sorgfalt zu groben Fehleinschätzungen des analysierten Höhenprofils. Unabhängig vom Erfolg der Reinigung muss beachtet werden, dass selbst bei erfolgreicher Entfernung des Stabilisators von der Oberfläche der Partikeln in dem Bereich zwischen Substrat

und Plättchen Stabilisatorreste verbleiben. Dies führt dazu, dass Graphenlagen für den Fall von nasstechnisch hergestelltem Graphen Höhenprofile bis > 1 nm auf Substrat aufweisen. Auf jede weitere Lage folgt eine Erhöhung um $\sim 0,7$ nm, welche sich aus der intrinsischen Schichtdicke von $0,334$ nm und dem vdW-Abstand zweier Graphenlagen von $\sim 0,335$ nm zusammensetzt.^{68,108,113–116} Die Auswertung der Lagenzahl im AFM erfolgt daher in der Regel unter der Annahme, dass die erste Lage 1 nm und jede weitere Lage mit einem Höhenzuwachs von $0,7$ nm gekoppelt ist. Erfasste Strukturen im AFM von 1 - $3,8$ nm werden folglich als 1 - 5 Graphenlagen bewertet.^{78,79,106,107} Die Berechnung der Lagenzahl (N) erfolgt über Gleichung 3.19, mit h_m als mittlere Höhe des Partikels im AFM.

$$N = \frac{h_m(\text{nm}) - 0,3 \text{ nm}}{0,7 \text{ nm}} \quad 3.18$$

Auf Trocknung der Suspension basierte Effekte, wie der Kaffeering-Effekt, beeinflussen ebenfalls das Ergebnis statistischer Oberflächenanalysen. Nebst der Reinigung der Probe ist die Wahl der Messposition daher ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung einer Probe. Im Zuge einer kolokalisierten Analyse kann die Messposition effizient im konfokalen Raman Spektrometer selektiert werden und über schnelle Punkt-zu-Punkt Messungen sichergestellt werden, dass sich Kohlenstoffpartikeln auf der Oberfläche befinden. Allein aus diesem Aspekt erweist sich die Auswertung derselben Oberfläche als vorteilhaft für die Analyse.

Für die kolokalisierte Fläche erfolgt über die G-Intensität der Raman Map eine korrekte Diskriminierung von Graphenplättchen und „Stabilisatorplättchen“ im AFM Bild. Des Weiteren können mögliche Effekte des Stabilisators auf das Höhenprofil (AFM) oder Defekte und Ränder auf die Lagenzahl (SRS) über die parallelen Analysen der Oberfläche bestimmt werden. Für Teilchen, die vereinzelt vorliegen und einen Abstand \gg Laserpunktdurchmesser (Raman Spektrometers) zu anderen Teilchen haben, ist ebenfalls eine gezielte Betrachtung einzelner Plättchen mit beiden Methoden möglich.⁷⁸

Gupta et al.⁹³ und Casiraghi et al.⁹⁷ nutzten die kombinierte Auswertung derselben Oberfläche durch Raman Spektroskopie und AFM, um den Einfluss von Rändern auf das I_D/I_G Verhältnis zu quantifizieren. Ferrari et al.⁹⁶, Hao et al.⁹² und Lui et al.⁵⁸ etablierten so die Funktion von Anzahl der Lagen zu Γ_{2D} . Eigler et al.¹¹⁰ belegten durch die kombinierte Auswertung reduzierter oxo-G Proben durch SRS und AFM, dass nahezu defektfreies Graphen nach der Reduktion erhalten wurde und die D-Bande auf Graphenränder zurückzuführen war.

Für Top-Down hergestellte Graphen/FLG Suspensionen steht insbesondere der Grad der Delaminierung der Probe im Fokus. Wie eingehend im Vorfeld diskutiert wurde, ist SRS eine effiziente Methode für den Erhalt von statistisch belastbaren Werten für eine aufgetragene Suspension. Diese Aussage wird im Folgenden durch eine zweistufige

Analyse zwischen AFM und SRS bestätigt. Hierfür werden von einer in NMP durch HPH in der Omega®60 (530 bar und 6 Durchläufe) hergestellten FLG-Suspension erst individuelle Statistiken eines Wafers erfasst und verglichen. In einem weiteren Schritt wird ein zweiter Wafer, beschichtet mit derselben Probe, einer Kolokalisierung unterzogen.⁷⁸ Wie O’Neil et al.⁷⁰ demonstrierten, weist NMP ein etwas besseres Potential zur Reinigung der Oberfläche im Vergleich zu Tensiden auf, die Kolokalisierung erfolgte daher anhand einer in NMP prozessierten Suspension als intrinsisch stabilisierendes Lösungsmittel.

Die Auswertung des FLG Anteiles basiert auf den bereits beschriebenen Grenzwerten (SRS – $\Gamma_{2D} < 66 \text{ cm}^{-1}$ und AFM – $h_m \leq 3,8 \text{ nm}$). Die Ergebnisse der SRS und AFM Analyse (siehe Abbildung 25) zeigen für unabhängige, sprich nicht kolokalisierte Messungen, bereits eine sehr gute Übereinstimmung des FLG Anteils der Probe. Die Auswertung nach SRS 75,7% und AFM 74,4% weisen annähernd gleiche Anteile an FLG für die untersuchte Probe auf. Die Abweichung zeigt einen Unterschied von nur 1,3% beim Vergleich des jeweils bestimmten FLG Anteils.

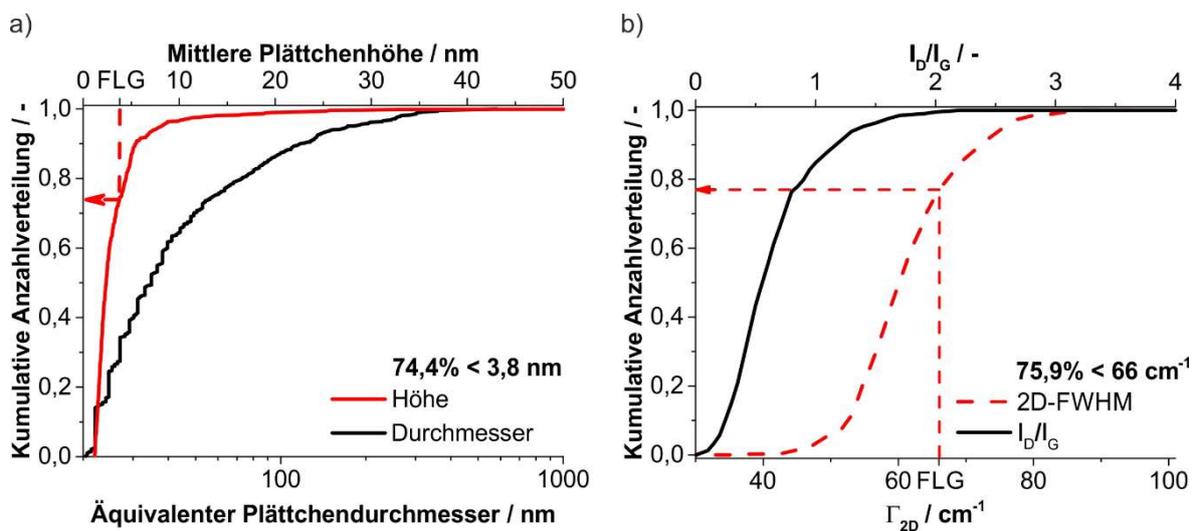


Abbildung 25 Statistische Auswertung einer mit einer FLG Suspension in NMP beschichteten Oberfläche eines Wafers ($20 \cdot 20 \mu\text{m}^2$). Die Suspension wurde hergestellt durch Hochdruckhomogenisierung in der Omega®60 bei 530 bar und 6 Durchläufen, a) AFM: 685 ausgezählte Plättchen und b) SRS: 407 ausgewertete Spektren.⁷⁸

Eine Kolokalisierung von SRS und AFM ist in Abbildung 26 visualisiert. Wie im Vergleich von Abbildung 26 a) AFM Bild und b) Raman Intensität der G-Bande deutlich zu erkennen ist, wird keine Intensität der G-Bande in unbelegten Bereichen erfasst und im Umkehrschluss die höchste Intensität in Bereichen mit dichter Belegung und hohen Strukturen erhalten. Abbildung 26 b) und c) zeigen die Bereiche der auswertbaren Spektren ($I_G \geq 300$) für die Analyse des Γ_{2D} und I_D/I_G .

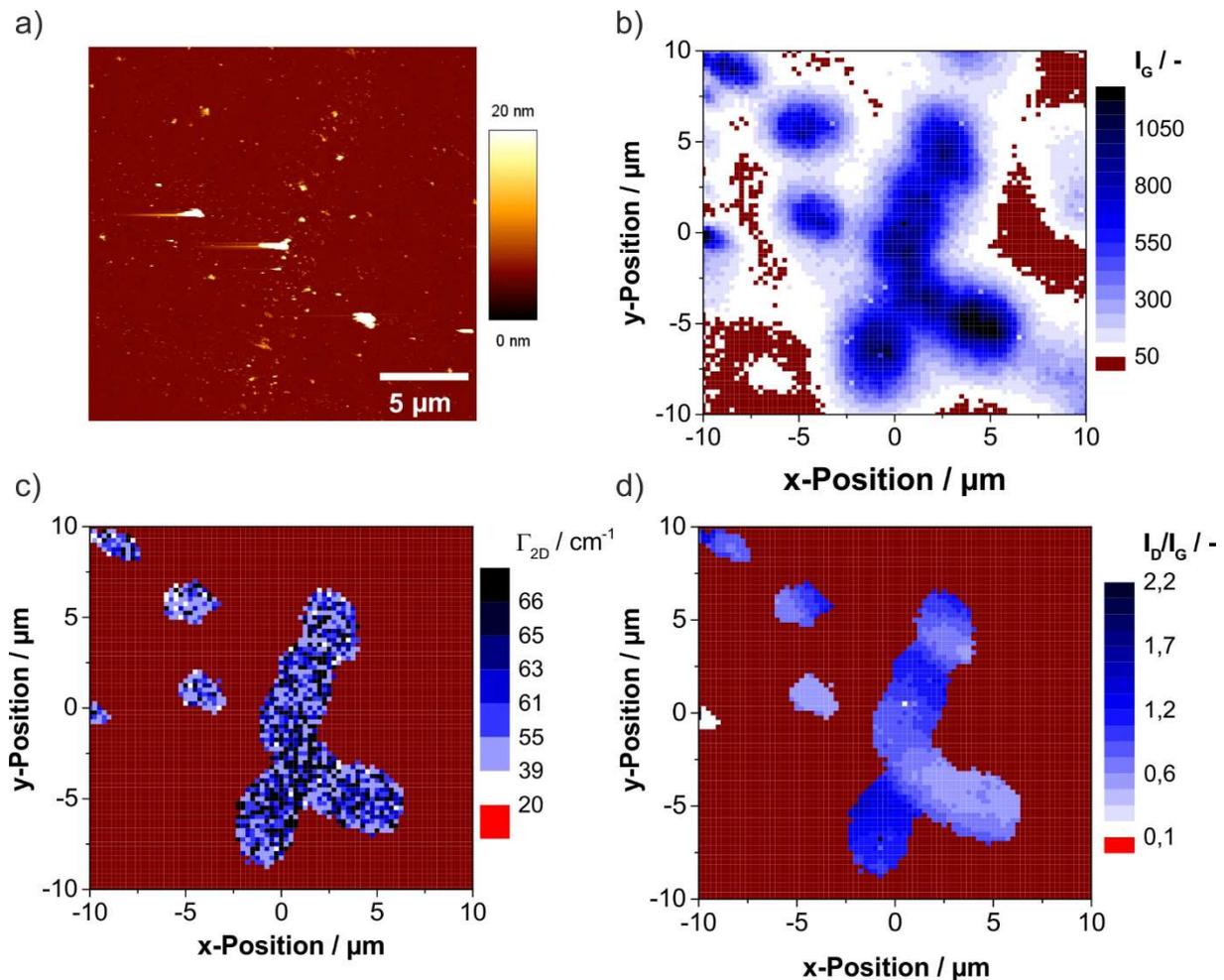


Abbildung 26 AFM-SRS kolokalisierte 20-20 μm^2 Messung eines Wafers, beschichtet mit einer FLG Suspension in NMP hergestellt in der Omega[®]60 (530 bar, 6 Durchläufe), a) AFM Bild, b-d) Raman Maps der I_G , Γ_{2D} und I_D/I_G Werte, c) und d) zeigen nur Spektren mit $I_G \geq 300$.⁷⁸ *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

Die Auswertung der 1173 Spektren für Γ_{2D} der Kolokalisation bestätigt den FLG Anteil von 75,7% im Vergleich zu der individuellen SRS Analyse mit 75,9%. Dies unterstreicht, wie bereits in Kapitel 3.2.3.1 gezeigt, die gute Belastbarkeit von SRS Analysen für die Beurteilung von beanspruchten Graphit-Suspensionen. Die Auswertung von 1578 erfassten Strukturen im AFM ergibt einen höheren FLG Anteil mit 86,3% im Vergleich zu 74,4% der individuellen Auswertung. Die Schwankung ist an das deutlich komplexere Prozedere der Selektion der Messposition im AFM geknüpft. Dies hat unmittelbaren Einfluss auf die Statistik. Die höhere Zuordnung des FLG Anteiles im AFM zu SRS basiert auf der Verbreiterung des Γ_{2D} durch Ränder und Defekte. Der Mittelwert des I_D/I_G liegt bei 0,88, welches dem defektarmen Bereich zuzuordnen ist. Die Kolokalisierung beweist, dass SRS ein Mindestmaß für den Grad der Delaminierung der Plättchen zeigt.

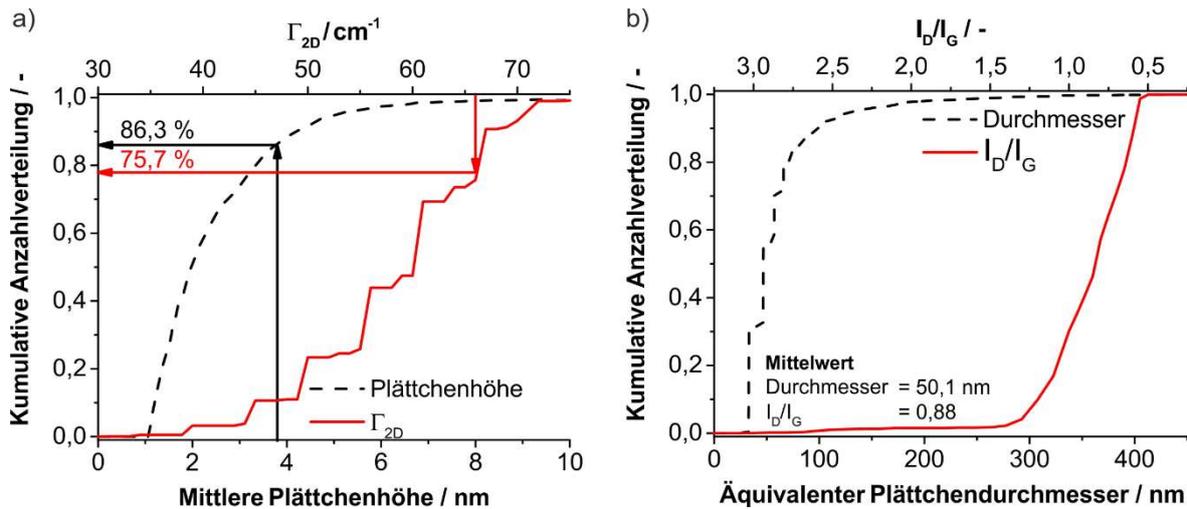


Abbildung 27 Kumulative Anzahlverteilungen der kolokalisierten AFM-SRS Messung a) Γ_{2D} und mittlere Höhe der Plättchen b) I_D/I_G und der äquivalente Plättchendurchmesser der analysierten Fläche.⁷⁸ *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

Der mittlere äquivalente Plättchendurchmesser entspricht 50,1 nm. Nach Gl. 3.4 kann $L_a = 50,1 \text{ nm}$ in ein theoretisches $I_D/I_G = 0,38$ umgerechnet werden. Die Umrechnung des analysierten $I_D/I_G = 0,88$ ergibt ein theoretisches $L_a = 21,5 \text{ nm}$. Weiter weist die SRS Auswertung Mittelwerte von $I_D/I_G (< 1)$ und $\Gamma_G (< 30 \text{ cm}^{-1})$ auf. Die Partikel gehören damit dem defektarmen Bereich an. Die Diskrepanz zwischen L_a und I_D/I_G der kolokalisierten Probe verweist dennoch auf Defekte in den Partikeln.

Unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten für die Aktivierung der D-Bande durch Defekte und Ränder (siehe Kapitel 3.2.1), kann die Defektdichte der Teilchen aus der Differenz des mittleren $I_D/I_G = 0,88$ (SRS) und dem durch 50 nm große Plättchen induzierten Wert des I_D/I_G von 0,38 abgeschätzt werden. Der defektinduzierte Wert $I_D/I_G = 0,5$ ergibt nach Gl. 3.5-3.10 eine mittlere Defektdichte der Plättchen $n_D = 0,011\%$. Der verwendete Graphit besitzt im Ausgangszustand ein mittleres $I_D/I_G \sim 0,2$ und eine sich daraus ergebende Defektdichte $n_D = 0,004\%$.^{78,79} Anhand der SRS+AFM Kolokalisierung ergibt sich, dass die Beanspruchung der Graphit Teilchen während der Hochdruck-homogenisation im Mittel mit einer Zunahme der Defektdichte $< 0,01\%$ verbunden ist.

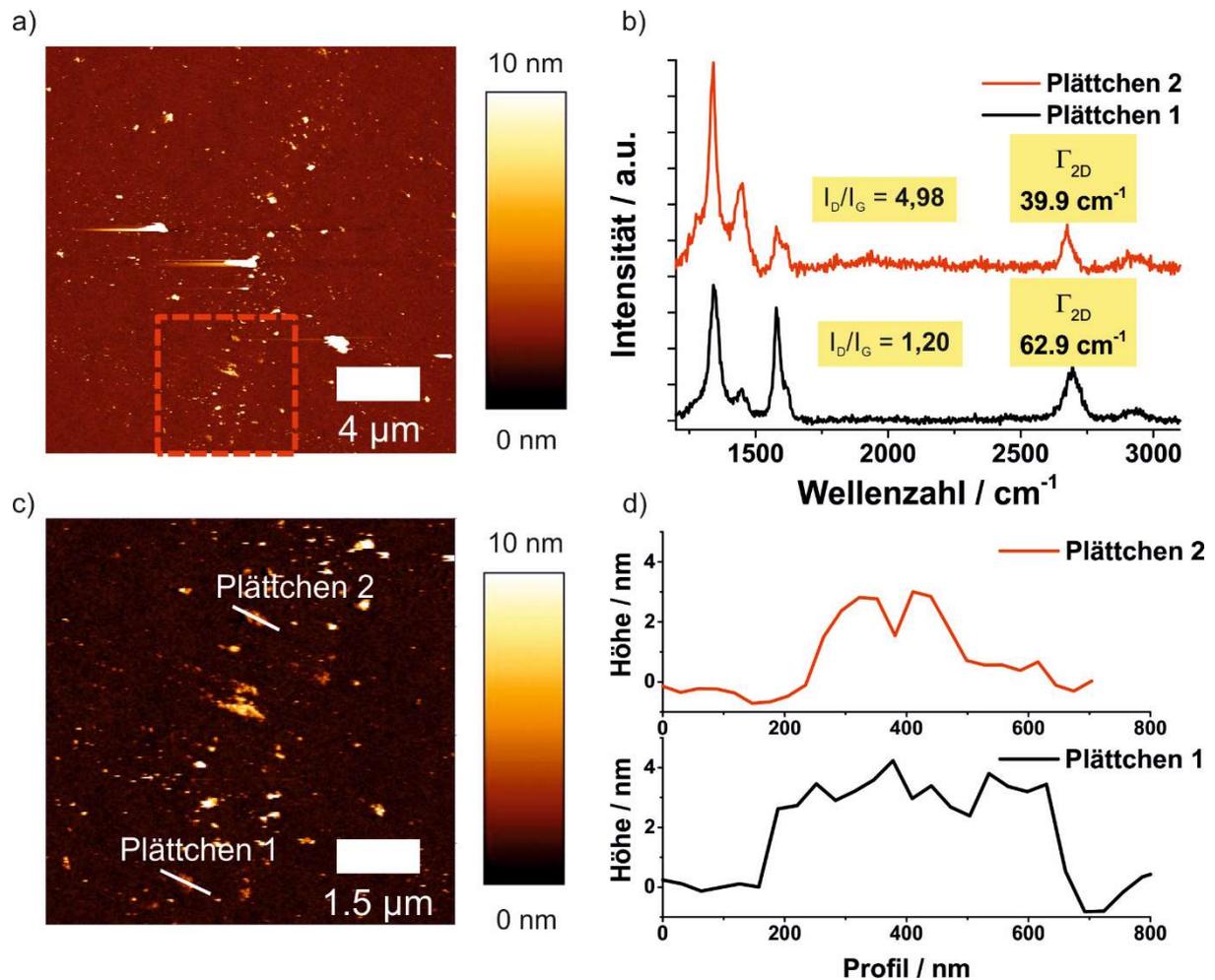


Abbildung 28 AFM-SRS kolokalisierte Messung einer FLG Suspension in NMP hergestellt in der Omega®60 nach 6 Durchläufen. a) AFM Übersicht, c) Ausschnitt des rot markierten Bereiches aus a), c) Höhenprofil der Plättchen 1 und 2, d) Raman Spektren der Plättchen 1 und 2.⁷⁸ Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Abbildung 28 zeigt exemplarisch die Höhenprofile von zwei Plättchen und die zugehörigen Raman Spektren durch Kolokalisation.

3.4. Quantitative Bestimmung der lateralen Dimension in Suspension

Die im folgenden Kapitel diskutierte quantitative Analyse der Verteilung der lateralen Dimension von oxo-G Nanoteilchen in Suspension durch Analytische Ultrazentrifugation wurde unter Walter und Nacken et al.⁴⁵ publiziert. Die Idee für das Projekt Probenhandhabung/Aufbereitung, Rasterkraftmikroskopie und zugehörige Auswertung/Analyse der Daten wurden von T. Nacken realisiert. Sedimentationsexperimente in der AUZ und Analyse der Daten, notwendige Herleitungen sowie weitere Ausführungen wurden von J. Walter (Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt. Die Entwicklung des Algorithmus für die Bestimmung des translatorischen Reibungskoeffizienten von Zylindern wurde von T. Thajudeen (Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) realisiert. Oxo-G Nanoteilchen wurden von S. Eigler (Institute of Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin, Deutschland) synthetisiert.

Die Graphenproduktion definierter lateraler Dimensionen ist eine Voraussetzung für die gezielte Einsetzbarkeit in Produkten. Dies erfordert eine kontrollierte Prozessführung und deren Validierung. Die akkurate, quantitative und effiziente Analyse, speziell der Ausdehnung der Plättchen, stellt ein zentrales Problem der Graphenproduktion im Allgemeinen und der suspensionsbasierten Produktion im Speziellen dar. Obgleich die Entwicklung der analytischen Methoden für die strukturelle Aufklärung von Graphen kontinuierlich fortgesetzt wurde, existierte (Stand 2014) keine Methode, die quantitativ, präzise und effizient die Verteilungsfunktion der lateralen Dimension *in situ* bestimmt. Die weiter oben beschriebene SRS Technik kann die Verteilung der Partikeln auf einem Wafer zwar quantitativ beschreiben, jedoch müssen Parameter wie die laterale Größe der Plättchen und die Lagenzahl unter Annahme verschiedener Randbedingungen bestimmt werden (siehe Kapitel 3.2). Als Methoden für die direkte quantitative Größenbestimmung von Graphen sind die Rasterkraftmikroskopie und die Transmissionselektronenmikroskopie etabliert. Diese Techniken bieten Auflösungen bis hin zum atomaren Bereich und es können die laterale Ausdehnung sowie die Höhen der Schichten absolut bestimmt werden. Hierfür müssen die graphenhaltigen Suspensionen jedoch erst auf ein Trägermaterial aufgetragen und getrocknet werden. Dies führt unter anderem zu Konsolidierungseffekten wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Die Evaluierung der Größenverteilung erfolgt typisch auf einer Skala von 100 μm^2 (AFM) oder $\ll 100 \mu\text{m}^2$

(TEM) der mit Substrat beschichteten Oberfläche. Dies entspricht oft nur wenigen Partikeln und ist damit unzureichend als eine quantitative Korrelation der analysierten Größenverteilung zu den Partikeln in Suspension. Die Aufnahme und Evaluierung vieler Bilder führen auf der einen Seite zu einer Aussage mit höherer statistischer Signifikanz, sind jedoch an einen deutlich höheren Arbeitsaufwand gekoppelt. Für die Etablierung eines Prozesses unter statistischer Versuchsplanung werden effiziente, möglichst *in situ* und quantitative Analysemethoden benötigt.

Lotya et al.¹¹⁷ entwickelten eine Methode für die *in situ* Bestimmung der lateralen Dimension von FLG und Nanographit-Suspension über dynamischer Lichtstreuung (DLS). Sie korrelierten den mittleren Plättchendurchmesser, bestimmt durch Zählung der Partikeln im TEM, mit dem primären Maximum der intensitätsgewichteten Dichteverteilung der Partikelgrößen aus DLS Messungen. Diese Korrelation weist jedoch offensichtliche Schwachpunkte auf. Die Intensität des Streulichtes für unterschiedliche Partikelgrößen bestimmt durch DLS skaliert mit $Intensität \propto r^6$ und wurde mit der anzahlgewichteten Verteilung der TEM Analyse direkt verglichen, ohne die zwingend notwendige Anpassung der Verteilungen über ein Moment vorzunehmen. Ebenso wurde der Einfluss des Formfaktors auf den Diffusionskoeffizienten (DLS) vernachlässigt. Hieraus lässt sich letztlich auch der sehr hohe relative Fehler von 40% der mittleren lateralen Dimension ableiten. Ein weiterer Nachteil dieser Methode lag in der notwendigen Klassierung der Suspension durch Zentrifugation vor der Analyse. Interpretationen der Verteilungsbreite wurden ebenfalls nicht vorgenommen.

Van der Kooij et al.¹¹⁸ kombinierten Experimente zur Lichtstreuung an Plättchen mit Sedimentationsanalysen aus AUZ Versuchen mit Gibbsit-Plättchen mit moderatem Aspektverhältnis (6-12). Im Zuge der Korrelation leiteten sie mittlere Massen und Größen der Plättchen für enge Verteilungen ab. Auch in diesem Fall gelang keine quantitative Auswertung der lateralen Größe in Suspension für die gesamte Verteilung.

Silvera Batista et al.¹¹⁹ zeigten, dass für Nanoröhrchen die Längenverteilung in einer AUZ bestimmt werden kann und erzielten eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Längenverteilung durch Auszählung der Nanoröhrchen im AFM. Für die akkurate Auswertung der Sedimentationsexperimente bestimmten die Autoren die Dichte der Röhrchen experimentell und passten den hydrodynamischen Durchmesser mit Hilfe von Durchmesserbestimmungen im AFM an. Die Arbeit von Silvera Batista et al.¹¹⁹ hat gezeigt, dass die AUZ hervorragend geeignet ist, um formanisotrope Nanopartikeln in Suspension zu analysieren und *in situ* Informationen zu Form und Dimensionierung der Partikeln zu erhalten.

Im Zuge einer AUZ Messung werden Nanopartikeln einem Sedimentationsfeld ausgesetzt (bis zu 290.000 g). Die Konzentration der Partikeln kann in Abhängigkeit der radialen Position und der Dauer des Experimentes über eine Multiwellenlängenoptik (Transmission) erfasst werden. Die Analyse der Daten lässt detaillierte

Rückschlüsse über Größe, Form und von der Dichte abhängigen Sedimentationsgeschwindigkeit bei sehr geringem Fehler ($< 2\%$) zu.^{51,120} Die Sedimentationsgeschwindigkeit eines Partikels hängt stark von dem während der Sedimentation auftretenden Strömungswiderstand ab, welcher wiederum von der Form des Partikels abhängt. Auf diese Weise liefern Sedimentationsdaten detaillierte Informationen zu der Anisotropie der Partikel.^{121,122}

Im Folgenden wird die Entwicklung der Methode zur quantitativen Bestimmung der Verteilung der lateralen Dimension von Graphenplättchen, mit konstanter Höhe und sehr hohem Aspektverhältnis, anhand von Sedimentationsexperimenten dargestellt.

Eine große Hürde stellte das Anforderungsprofil an ein geeignetes Referenzmaterial dar. Dieses sollte so nahe wie möglich der Morphologie von Graphen entsprechen, eine konstante Höhe, kolloidale Stabilität der Suspension über mehrere Stunden und einen konstanten chemischen/strukturellen Aufbau, unabhängig von der Größe der Plättchen, besitzen.

Graphit-Oxid (GrO) als oxidierte Form des Graphites erfüllt nahezu alle genannten Anforderungen. Es besteht aus einem Graphit-Gerüst mit einer Vielzahl an gleichmäßig auf der Oberfläche verteilten sauerstoffbasierten, funktionellen Gruppen. Der hohe Grad der Funktionalisierung ($\sim 50\%$) führt zu einer starken elektrostatischen Stabilisierung der Graphitflocken. GrO kann in reinem Wasser und ohne Zusatz von Stabilisatoren dispergiert werden und ist langzeitstabil.^{123–126} Wie Montes-Navajas et al.¹²⁷ zeigten, kann GrO durch eine kurze Ultraschallbehandlung in Wasser quantitativ zu Graphen Oxid (GO) delaminiert werden. Die so erzeugten GO Suspensionen waren bis zu einer Konzentration von $\sim 35 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ stabil. Die im Folgenden präsentierten Experimente werden mit einer leicht höheren Konzentration an GO Nanoteilchen von $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ durchgeführt. Trotz der leicht erhöhten Konzentration werden keine nachweisbaren Mengen an Multilagen gefunden.⁴⁵ Es ist davon auszugehen, dass auch höhere Konzentrationen an GO Nanoteilchen in Wasser stabil sind. Dies kann auf die Methode zurückgeführt werden, welche Montes-Navajas et al.¹²⁷ für die Bestimmung der maximalen Konzentration von Monolagen verwendeten. Sie basierte auf der quantitativen Adsorption von Methylenblau (MB) Molekülen auf der GO Oberfläche.¹²⁸ Der Grad der Belegung der Oberfläche kann anhand von Absorptionsbanden bestimmt werden. Über die Auswertung von Konzentrationsreihen mit unterschiedlichen Stoffkonzentrationen an MB und GO konnte so die mittlere Anzahl der GO Lagen in Suspension bestimmt werden. Die quantitative Adsorption von MB auf der GO Oberfläche ist dabei an die Ausfällung des GO gekoppelt.¹²⁷ Bereits eine partielle Belegung der GO Oberfläche führt durch die Abschirmung der sauerstoffbasierten funktionellen Gruppen gegenüber dem Lösungsmittel zu einer Destabilisierung der Teilchen. In Folge sollte die theoretische maximale Konzentration einer stabilen einlagigen GO Suspension ohne MB über der von Montes-Navajas et al. bestimmten Grenze von $35 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ liegen.

GO wird aus Graphit durch eine Vielzahl unterschiedlicher Syntheseprotokolle erhalten. Anhand von nur leichten Anpassungen des Syntheseprotokolls wird ein erheblicher Einfluss auf die chemische Funktionalisierung der Oberfläche ausgeübt. Davon betroffen sind der Grad der Funktionalisierung sowie die Art der funktionellen Gruppen, als auch das Maß der strukturellen Defekte im Kohlenstoffgerüst.^{124,129–134} Aus diesem Grund wurde ein besonders gut charakterisiertes und qualitativ hochwertiges oxidiertes Graphit (oxo-G) nach dem modifizierten Syntheseprotokoll der Hummers und Offeman's Methode von S. Eigler als Referenzmaterial verwendet.^{43,47,48,110,135–139} Um vollständig delaminierte Plättchen in Suspension zu erhalten, wurde die oxo-G Suspension vor der Analyse für 1 h mit einer Ultraschall Sonotrode unter Kühlung beschallt (siehe Kapitel 2.2.4).

3.4.1. Etablierung der Methode zur quantitativen Evaluation einer oxo-G Suspension in der analytischen Ultrazentrifuge (AUZ)

Während eines Sedimentationsexperimentes eines quasistationär sedimentierenden Partikels in der AUZ wirken im Wesentlichen die Zentrifugal-, die Widerstands- und die Reibungskraft auf die Partikeln ein. Dabei sind Zentrifugal- und Widerstandskraft abhängig von dem vorliegenden Zentrifugalfeld sowie von der Dichte der Partikeln und des umgebenden Mediums. Die Widerstandskraft ist eine Funktion des Reibungsfaktors und der Sedimentationsgeschwindigkeit. Für sehr langsame Geschwindigkeiten der sedimentierenden Partikeln ergibt sich eine Reynolds-Zahl < 1 .¹⁴⁰ Der Reibungskoeffizient (f) kann dann mit der Stokesschen Gl. 3.19 beschrieben werden. Dabei ist η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und x_d der Partikeldurchmesser.

$$f = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x_d \quad 3.19$$

Die Kräftebilanz für ein sedimentierendes Partikel im Zentrifugalfeld der AUZ lässt sich schreiben als:

$$\omega^2 \cdot r \cdot m_P - \omega^2 \cdot r \cdot m_{FL} - f \cdot u = 0 \quad 3.20$$

mit ω als der Winkelgeschwindigkeit des Rotors, r als radialer Abstand des Partikels zu der Rotationsachse des Rotors, m_P als der Masse des beschleunigten Partikels inklusive seiner Fluidhülle, m_{FL} als die Masse des verdrängten Fluides durch die Partikeln und u als die Sedimentationsgeschwindigkeit des Partikels. Die Volumina des Partikels (V_P) und des verdrängten Fluids (V_S) sind identisch. Somit kann Gl. 3.20 mit den Dichten des Fluids (ρ_{FL}) und der hydrodynamischen Dichte der Plättchen (ρ_{hPL}) in Gl. 3.21 umgeschrieben werden. Die hydrodynamische Dichte beschreibt die

kombinierte Dichte aus Partikel und anhaftenden Molekülen, die Einfluss auf die Sedimentation/Reibung haben. Analog bezieht sich das Volumen des Partikels auf das Partikel inklusive der Moleküle in der Hülle, die zu dem Reibungsfaktor des sedimentierenden Partikels beitragen.^{141–144}

$$\omega^2 \cdot r \cdot V_P \cdot (\rho_{hPL} - \rho_{FL}) - f \cdot u = 0 \quad 3.21$$

Das Stokessche Gesetz beschreibt das Sedimentationsverhalten nur für sphärische Partikeln exakt. Für Plättchen als anisotrope Partikeln wurde daher das Konzept des hydrodynamischen Durchmessers (x_H) als äquivalente charakteristische Länge eines Partikels mit willkürlicher Geometrie verwendet. Hieraus wird der von Größe und Form des Partikels abhängige translatorisch gemittelte Reibungskoeffizient (f_t) erhalten. Das Reibungsverhältnis f_t/f_0 , Gl. 3.22, beschreibt die Reibung eines Partikels im Verhältnis zu der Reibung einer Kugel mit äquivalentem Volumen (x_V). Die Reibung eines Partikels ist nach dem Stokesschen Gesetz auch eine Funktion der Viskosität des Fluids. Die Einführung des Reibungsverhältnisses f_t/f_0 führt zu einer von der Viskosität unabhängigen Größe der Sedimentation der Teilchen. Das Konzept basiert auf den Annahmen, welche für Sedimentationsexperimente mit anisotropen Makromolekülen wie für DNA Fragmente und für Nanopartikeln sowie den Kohlenstoffnanoröhren bereits angewandt werden.^{119,141,145}

$$\frac{f_t}{f_0} = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x_H}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x_V} = \frac{x_H}{x_V} \quad 3.22$$

Zur Beschreibung der Sedimentation eines Teilchens oder Makromoleküls in der AUZ wird üblicher Weise der Sedimentationskoeffizient in Svedberg (*sved*) angegeben mit $1 \text{ sved} = 10^{-13}$ Sekunden. Dieser beschreibt die auf die Zentrifugalbeschleunigung in der AUZ normierte Sedimentationsgeschwindigkeit.

$$s = \frac{u}{\omega^2 \cdot r} \quad 3.23$$

Die Gl. 3.19, 3.22 und 3.23 können in Gl. 3.21 eingefügt werden, woraus sich Gl. 3.24 ergibt:

$$\frac{V_P}{s} \cdot (\rho_{hPL} - \rho_{FL}) - 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x_V \cdot \frac{f_t}{f_0} = 0 \quad 3.24$$

Die Umrechnung des Volumens einer Kugel in ein Plättchen erfolgt über Gl. 3.25.

$$V_P = \frac{\pi}{6} \cdot x_V^3 = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot h = V_{PL} \quad 3.25$$

Dabei ist d der Durchmesser und h die hydrodynamische Höhe der Plättchen. Zur Umrechnung der Sedimentationsdaten in den Durchmesser müssen Größe und Form miteinander verknüpft werden. Dies erfolgt unter der Verwendung des Aspektverhältnisses (q) als Quotient aus h/d . Gl. 3.24 kann umgeschrieben werden zu:

$$\frac{1}{s} \cdot \left(\frac{3 \cdot h^3}{2 \cdot q^2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot (\rho_{hPL} - \rho_{Fl}) - 18 \cdot \eta \cdot \frac{f_t}{f_0} = 0 \quad 3.26$$

Das Reibungsverhältnis f_t/f_0 für oxo-G Plättchen ist gegeben durch ($k = \ln(q)$):

$$\frac{f_t}{f_0} = 1,0408 + 0,0197 \cdot k + 0,07255 \cdot k^2 + 0,00303 \cdot k^3 + 0,00123 \cdot k^4 + 8,22 \cdot 10^{-5} \cdot k^5 + 6,44 \cdot 10^{-6} \cdot k^6 \quad 3.27$$

Der Algorithmus zur Bestimmung des Reibungsverhältnisses basiert auf einer Modifizierung des Ansatzes nach Gopalakrishnan et al.¹⁴⁶ für die Berechnung des hydrodynamischen Radius von nicht-sphärischen Partikeln. Details zu der Bestimmung des Reibungsfaktors finden sich unter Walter und Nacken et al.⁴⁵ und in der Literatur.^{121,147–150} Die Formel wurde mithilfe einer Monte Carlo Simulation gefunden. Der Fehler für den Reibungsfaktor für Plättchen mit einem Aspektverhältnis zwischen 0,0001-10 liegt bei $< 0,1\%$.⁴⁵

Lediglich h und ρ_{hPL} müssen im Rahmen der Methodenentwicklung anderweitig bestimmt werden. Dabei sind hydrodynamische Höhe und hydrodynamische Dichte der oxo-G Teilchen direkt aneinander gekoppelt. In der Literatur existierten weder Werte für die hydrodynamische Dichte noch für die hydrodynamische Höhe von oxo-G Plättchen. Die Bestimmung der Variablen ist jedoch unabdingbar für die korrekte Transformation des Sedimentationskoeffizienten in den Teilchendurchmesser. Aus diesem Grund wird verfahren wie in Abbildung 29 gezeigt:

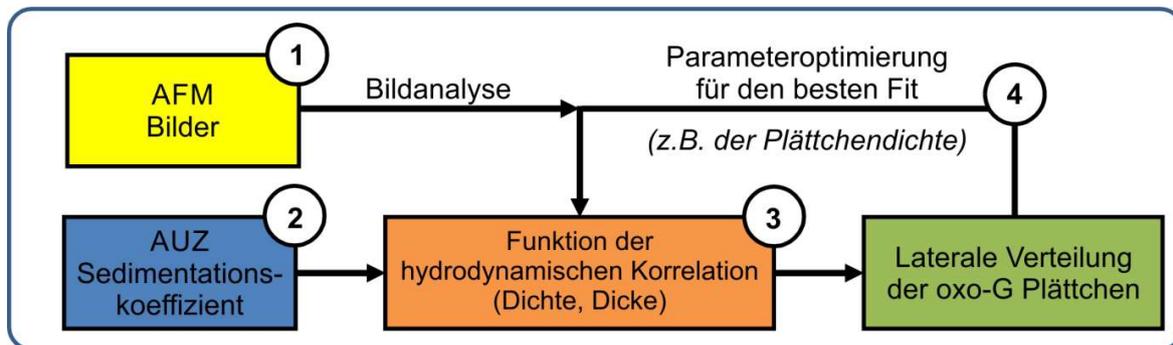


Abbildung 29 Schema zur Bestimmung der lateralen Verteilung von oxo-G Plättchen durch ein AUZ Experiment und der AFM gestützten Anpassung der hydrodynamischen Daten.⁴⁵

In einem ersten Schritt wird eine umfangreiche und präzise statistische Auswertung von AFM Bildern einer oxo-G Probe angefertigt. Diese dient als Referenz der Verteilung der absoluten lateralen Dimension der oxo-G Plättchen. Die zugehörige Suspension wird in Folge in einem AUZ Experiment analysiert. Die Konvertierung des Sedimentationskoeffizienten nach Gl. 3.26 und 3.27 liefert so Aussagen über die Größe und Form der Partikeln. Dazu wird die Dichte und Dicke der Plättchen erst grob abgeschätzt und im Anschluss die Dichte der Plättchen angepasst. Die Anpassung

erfolgt bis hin zur kleinsten absoluten und relativen Abweichung der AUZ ermittelten lateralen Verteilungsfunktion mit der im AFM bestimmten „Referenzverteilung“.

Die erfolgreiche Etablierung der Methodik war an die Erfüllung folgender Randbedingungen geknüpft: 1. Idealität der Sedimentation der oxo-G Plättchen. 2. Plättchen dürfen nicht gefaltet in der Suspension vorliegen. 3. Plättchen dürfen keine bevorzugte Ausrichtung während der Sedimentation haben. 4. Hydrodynamische Dichte und Dicke müssen unabhängig von der lateralen Ausdehnung der Plättchen sein. 5. Die mit AUZ und AFM ermittelten Verteilungen müssen die gleiche Gewichtung haben. Randbedingungen 1-4 für die Sedimentation von oxo-G können als erfüllt betrachtet werden. Details können unter Walter und Nacken et al.⁴⁵ nachgelesen werden. Punkt 5 wird im Folgenden diskutiert.

Die Bestimmung der lateralen Dimension der oxo-G Plättchen und deren Höhe im AFM erfolgt unter direkter Auszählung der einzelnen Plättchen und ist somit anzahlgewichtet ($r = 0$). Die Gewichtung der Partikeln in der AUZ erfolgt über eine Transmissionsmessung und unterliegt damit dem Lambert-Beersche Gesetz (siehe Gl. 3.1). Sie ist in erster Näherung massengewichtet ($r = 3$). Die Extinktion der Plättchen in der AUZ ist unterteilt in Streuung und Absorbanz (vergleiche Kapitel 3.1). Je stärker die Streuung der Teilchen ist, desto höher ist die Übergewichtung für große Plättchen. Der komplexe Brechungsindex für GO wurde von Yang et al.⁴⁹ mit $1,2-0,24i$ bestimmt. Der hohe Anteil der Absorbanz führt dazu, dass die Extinktion durch Streuung von unterschiedlich großen Teilchen vernachlässigt werden darf (vergleiche Walter und Nacken et al.⁴⁵). Daraus folgt, dass lediglich eine Anpassung der Verteilungen aus AFM und AUZ über ein Moment erfolgen muss. Die Umrechnung einer Anzahldichteverteilung (Gl. 3.28) in eine beliebige Verteilung (r) geschieht über das Moment $M_{r,0}$ (Gl. 3.29).

$$q_r = \frac{x^r \cdot q_0(x)}{M_{r,0}} \quad 3.28$$

$$M_{r,0} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} x^r \cdot q_0(x) dx \quad 3.29$$

3.4.2. Quantitative statistische AFM Auswertung als Referenz für die laterale Verteilung von oxo-G Plättchen in Suspension

In einem ersten Schritt erfolgt eine kritische Betrachtung der Auftragung der oxo-G Suspension auf einen Si/SiO₂ Wafer. Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, ist die Menge der Teilchen/Waferoberfläche ein wichtiges Kriterium für die Qualität der Beschichtung des Wafers. Eine Konzentration von 10 µg·mL⁻¹ wies ein ideales Verhältnis aus guter Bedeckung bei minimaler Aggregation der Teilchen auf. Das Volumen der Sus-

pension ist mit $\sim 3 \mu\text{L}$ auf die minimal notwendige Menge für die vollständige Benetzung des $0,75 \cdot 0,75 \text{ cm}^2$ Wafers angepasst. Abbildung 30 a) und c) zeigen exemplarisch zwei AFM Aufnahmen der analysierten $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Suspension. Es ist ein guter Belegungsgrad bei geringem Anteil von Bi- und Multilagern zu erkennen. Den Histogrammen (siehe Abbildung 30 b), d)) ist die durchschnittliche Höhe einer oxo-G Monolage mit $1,27 \text{ nm}$ respektive $1,21 \text{ nm}$ zu entnehmen. Das Maximum der Datenpunkte wird über einen Gauss-Fit bestimmt. In Summe können 41 von 70 AFM Bildern mit einer Gesamtfläche von $16400 \mu\text{m}^2$ ausgewertet werden. Die durchschnittliche Höhe einer oxo-G Monolage ergibt sich als Mittelwert der nach Anzahl ausgewerteten Teilchen zu $1,20 \pm 0,07 \text{ nm}$.

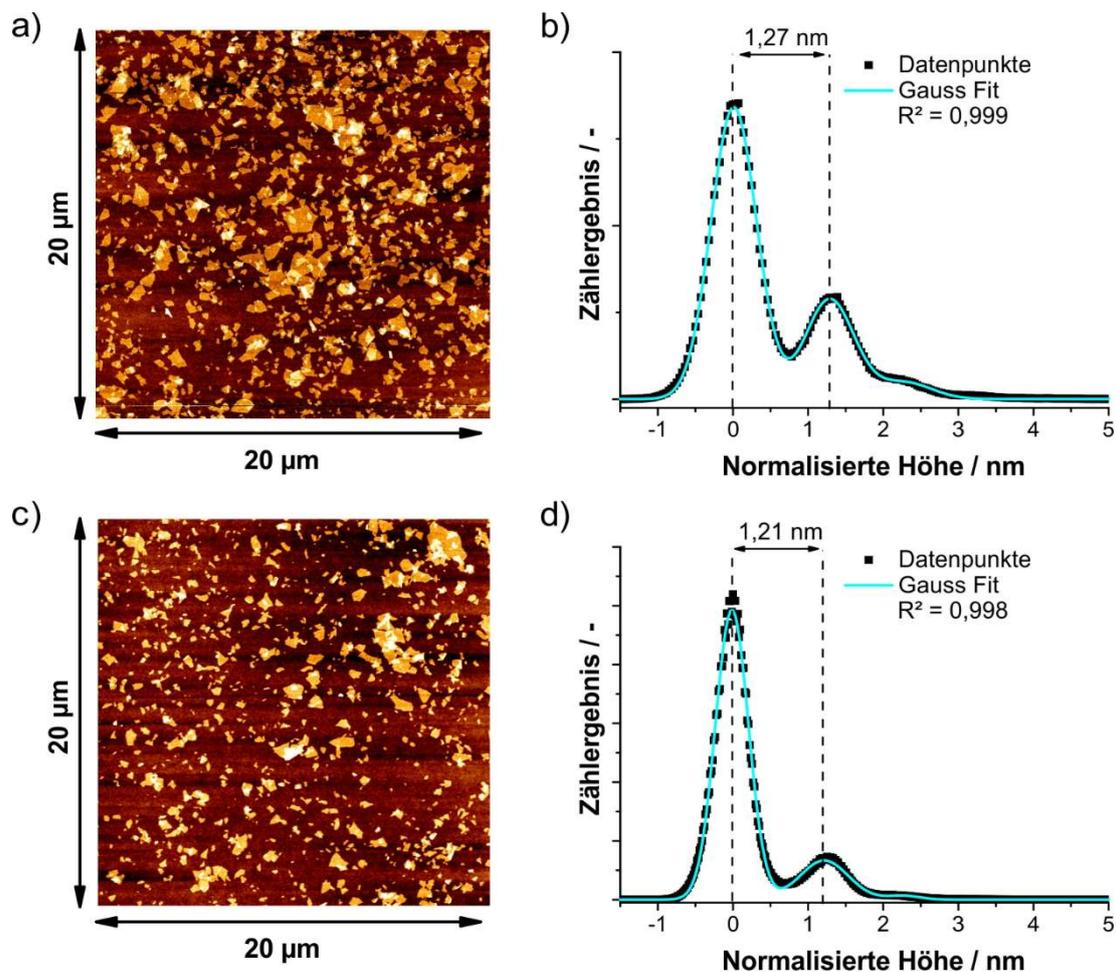


Abbildung 30 a), c) Repräsentative AFM Bilder von oxo-G Plättchen auf einem Si/SiO₂ Träger. Die hellsten Strukturen entsprechen einer Höhe von $\geq 5 \text{ nm}$, b), d) Höhen-Histogramme von a), b). Das erste Maximum des Gauss-Fits der Datenpunkte bei 0 nm entspricht der durchschnittlichen Höhe der Waferoberfläche und das zweite Maximum der Höhe einer Monolage.

Die Auswertung der lateralen Dimension der Plättchen erfolgt in mehreren Schritten. Zu Beginn wird die Fläche der einzelnen Plättchen im jeweiligem AFM Bild über die Transformation von Pixel zu Länge/Fläche bestimmt (vergleiche Kapitel 2.4.9). Die Berechnung des Durchmessers (d) erfolgt im Anschluss auf Basis der Fläche und nach der Form eines gleichmäßigen Kreises. Abbildung 31 zeigt exemplarisch die Verteilung der Fläche der einzelnen Teilchen aus Abbildung 30 c) und der konvertierten Durchmesser aus der jeweils zugrunde liegenden Fläche. Die absolute Bestimmung

des oxo-G Durchmessers im AFM unterliegt dabei im Wesentlichen zwei Fehlerquellen. 1. Die Fläche der Teilchen wird durch die Geometrie und Größe der Spitze des Cantilevers überbewertet (Abbildungsfehler). 2. Die Annahme eines gleichmäßigen Kreises als geometrische Form der Teilchen ist in erster Näherung sinnvoll und richtig, individuell weichen die Teilchen jedoch von der Form eines Kreises deutlich ab. Die Verbreiterung der Teilchen ist eine Funktion des Umfangs zur Fläche. Daher wird im Anschluss die Abweichung von der idealen Form näher betrachtet (Formfehler) sowie der Abbildungsfehler und der Effekt des Formfehlers diskutiert.

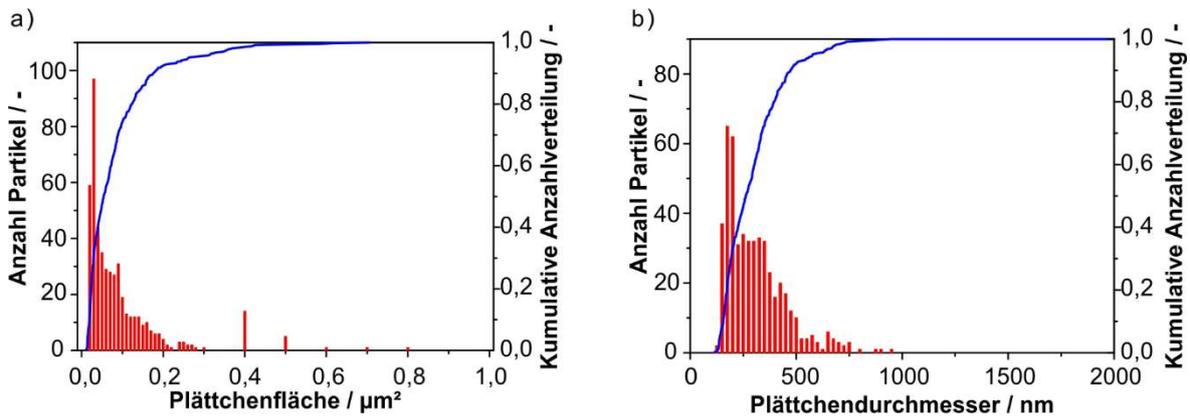


Abbildung 31 Statistische Auswertung des repräsentativen AFM Bildes Abbildung 30 c) mit $400 \mu\text{m}^2$ Waferoberfläche und 497 ausgezählten Plättchen bezogen auf a) ihre Fläche und b) den dazugehörigen Durchmesser.

Die Verbreiterung (B_r) der analysierten Fläche der Teilchen wird hervorgerufen durch die Geometrie der Spitze des Cantilevers (siehe Kapitel 2.4.9). Der Wert von B_r wurde über die mittlere ausgewertete Höhe (1,2 nm) nach Gl. 2. mit 9,8 nm bestimmt. Die von dem Cantilever erzeugte Abweichung der gemessenen Fläche (A) zu der realen Fläche (A_r) der Plättchen ist in Gl. 3.30 dargestellt. Wie aus Gl. 3.30 ersichtlich ist, wird die Abweichung (F_C) des bestimmten Durchmessers zu dem realen Durchmesser für größere Plättchen kleiner.

$$F_C = \frac{A}{A_r} = \frac{\frac{\pi}{4} \cdot d^2}{\frac{\pi}{4} \cdot (d - B_r)^2} = \frac{d}{d - B_r} = \frac{1}{1 - \frac{B_r}{d}} \quad 3.30$$

Die Abweichung des nicht korrigierten Durchmessers zum realen Durchmesser liegt für F_C zwischen +6,99% und +0,66% für Teilchengrößen von 150 nm respektive 1500 nm. Da B_r für alle Teilchen konstant ist, werden alle Durchmesser um den Wert 9,8 nm reduziert.

Wie aus Abbildung 30 hervorgeht, ist die Annahme eines Kreises für die Plättchen in erster Näherung legitim. Bei genauerer Betrachtung weisen die Plättchen jedoch Formfaktoren nach Feret (minimaler zu maximaler Durchmesser) im Bereich $\sim 0,7$ -1 auf.⁴⁵ Die Umrechnung auf Basis eines Kreises unterliegt damit einem zusätzlichen

Fehler. Exemplarisch wird hier die Form eines Quadrates betrachtet, welches einen Formfaktor von 0,707 besitzt. Auch größere Abweichungen der Form liegen vereinzelt vor, werden hier jedoch nicht in Betracht gezogen, da es sich um wenige Teilchen im Bezug auf die gesamte Verteilung handelt. Wird das Verhältnis aus der evaluierten Fläche eines Plättchens (A) für die Form eines Kreises auf die um den Wert B_r reduzierte Fläche eines Quadrates (A_q) bezogen, ergibt sich die Abweichung (F_Q). Dafür wird die Fläche des Teilchens in die Form eines flächengleichen Quadrates überführt. Von der Kantenlänge des Quadrates wird B_r subtrahiert und aus der reduzierten Fläche wird der korrespondierte Durchmesser des wiederum flächengleichen Kreises bestimmt (siehe Gl. 3.31). Die Abweichung des Durchmessers für Formfaktoren bis $\sim 0,7$ (F_Q) liegt zwischen +7,96% und +0,74% für Teilchengrößen von 150 nm respektive 1500 nm. Der zusätzliche Fehler für den bestimmten Teilchendurchmesser bei Vernachlässigung des Formfaktors liegt somit zwischen 0,1-1% der gemessenen Teilchengrößen von 150-1500 nm und entspricht absolut Werten von $< 1,5$ nm.⁴⁵ Dieser wird im Folgenden vernachlässigt.

$$F_Q = \frac{A}{A_q} = \frac{\sqrt{\frac{4}{\pi}} \cdot A}{\sqrt{\frac{(\sqrt{A} - B_r)^2 \cdot 4}{\pi}}} = \frac{d}{(d \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4}} - B_r) \cdot \sqrt{\frac{4}{\pi}}} = \frac{1}{1 - \frac{B_r}{d} \cdot \sqrt{\frac{4}{\pi}}} \quad 3.31$$

Die bestimmten Durchmesser liegen im Bereich von $35 \leq d \leq 2000$ nm.⁴⁵ Der Bereich für die spätere Korrelation der Verteilung wird auf 150-1500 nm beschränkt. Dies entspricht $> 90\%$ der Masse an ausgewerteten Teilchen und gibt ein repräsentatives Maß für die Charakterisierung der Suspension. Abgeschnitten wurden die oberen und unteren 5% der Verteilung (Masse).⁴⁵ Diese Einschränkung ist sinnvoll, da die Randbereiche einer Verteilung im Allgemeinen großen stochastischen Schwankungen unterworfen sind und der potentielle Fehler für Abweichungen des Formfaktors bei kleinen Teilchen weiter ansteigen würde ($\sim 7\%$ für 35 nm). Des Weiteren muss die Transformation der anzahl- in eine massengewichtete Verteilung berücksichtigt werden. Infolgedessen werden große Teilchen mit der dritten Potenz stärker gewichtet als kleine Teilchen. Um eine Übergewichtung und zufällige Schwankungen der Verteilung durch wenige große Partikeln zu vermeiden, müssen bereits bei einer Spannweite von 10 (minimaler zu maximaler Durchmesser) der Verteilung $\gg 1.000$ Plättchen ausgewertet werden.

Die in Summe 41 ausgewerteten AFM Bilder beinhalteten ~ 7.000 auswertbare oxo-G Teilchen. Abbildung 32 zeigt die kombinierte Anzahlverteilung der Plättchenfläche und der (korrigierten) Durchmesser aller Bilder. Die Verteilung der Durchmesser der oxo-G Teilchen folgt einer logarithmischen Normalverteilung.

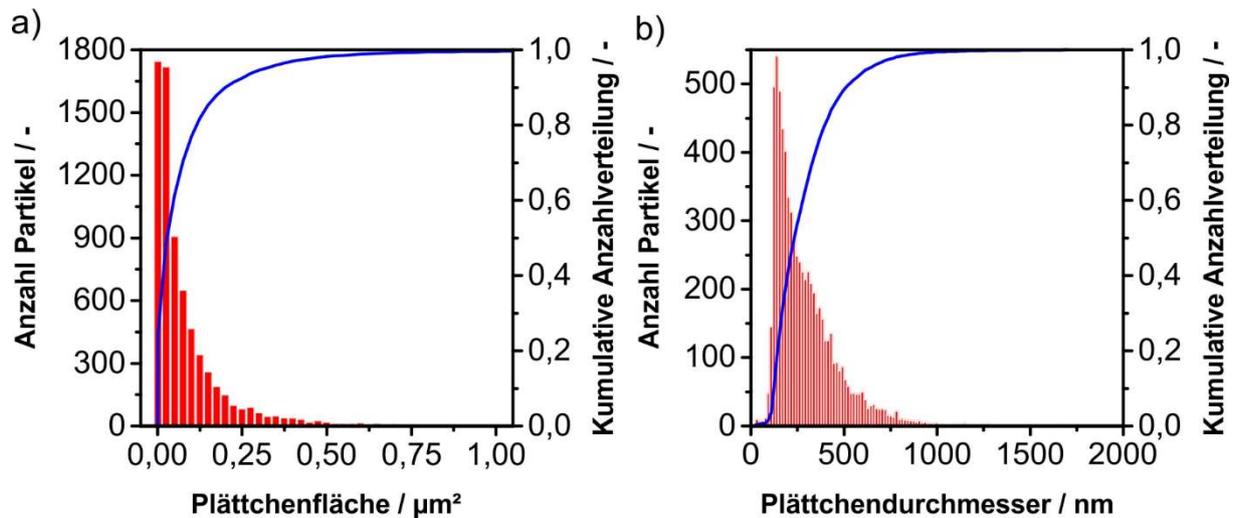


Abbildung 32 Statistische Auswertung von 41 AFM Bildern mit einer Gesamtfläche von $16400 \mu\text{m}^2$ Waferoberfläche und ~ 7000 ausgezählten Plättchen bezogen auf a) ihre Fläche und b) den dazugehörigen korrigierten Durchmessern für die Verbreiterung durch die Cantilevergeometrie während der AFM Messung.

Die Gesamtverteilung (siehe Abbildung 32) zeigt klare Differenzen zu der Verteilung aus den Einzelbildern (siehe Abbildung 31). Während der Median des Durchmessers aus dem Einzelbild bei $261,6 \text{ nm}$ bzw. $251,8 \text{ nm}$ (korrigiert) liegt, ist der Median der Gesamtverteilung $230,9 \text{ nm}$. Die Breite der Verteilung ($d_{90}-d_{10}/d_{50}$) divergiert von $1,22$ des einzelnen Bildes zu $1,72$ für die gesamte Verteilung. Die Abweichung der Breite ist eine Folge einer zu geringen Anzahl ausgewerteter Teilchen. Die Abweichung $\sim 10\%$ im Medianwert zwischen Einzelbild und Summe der Bilder verdeutlichte, dass eine hohe Anzahl an oxo-G Plättchen ausgezählt werden muss. Nur so wird eine hinreichende Referenz für die quantitative Bestimmung der Größen in Suspension erhalten.

3.4.3. Bestimmung der Durchmesserverteilung

Die oxo-G Suspension wird in einem AUZ Experiment untersucht. Hierfür wird die Änderung der Transmission in Abhängigkeit der radialen Positionen der Messzelle über die Sedimentationszeit ausgewertet. Anschließend werden aus den Rohdaten anhand der *ls-g*(s)-Methode* in *Sedfit* die Verteilung der Sedimentationskoeffizienten bestimmt (siehe Abbildung 33).⁴⁵

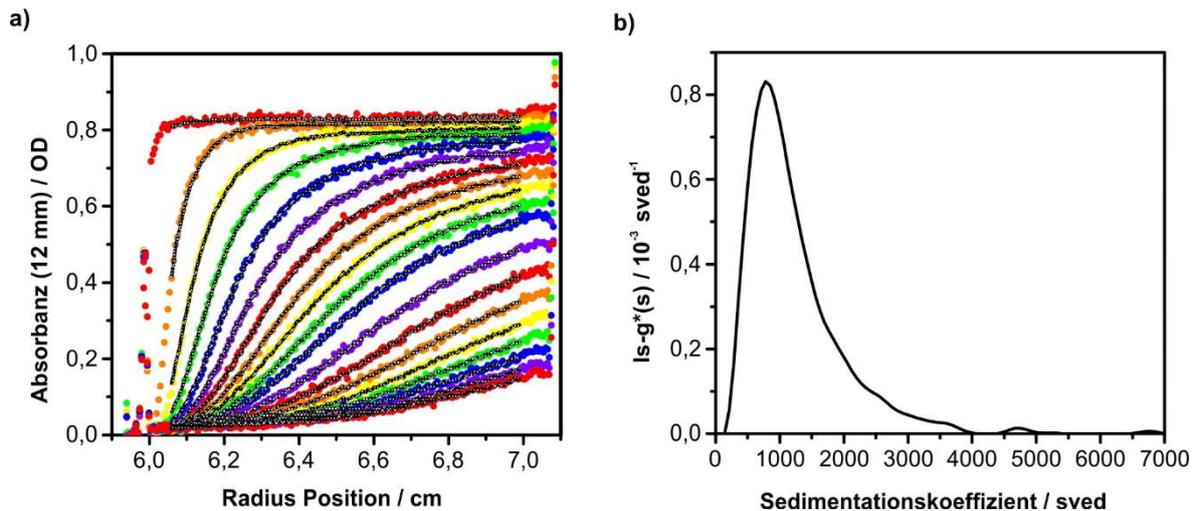


Abbildung 33 a) Daten der radialen Absorbanz für $\lambda = 450 \text{ nm}$ für die oxo-G Suspension bei 7 krpm und Meniskus bei ungefähr 5,98 cm. Die Daten sind in Intervallen zu 5 Min (Messungen 1-20), in Intervallen zu 10 Min (Messungen 21-55) und in Intervallen zu 90 Min gezeigt. Die schwarze Linie ist der Fit durch die Daten. b) Normierte Verteilung der ermittelten Sedimentationskoeffizienten unter Verwendung des $Is-g^*(s)$ Modells aus Sedfit.⁴⁵

Die Verteilung der Sedimentationskoeffizienten folgt in Übereinstimmung zu der AFM Referenz einer Log-Normalverteilung und zeigt einen sehr geringen Anteil an Teilchen $> 4000 \text{ sved}$.

Die Umrechnung des Sedimentationskoeffizienten in den Durchmesser eines oxo-G Plättchens erfolgt nach Gl. 3.26. Wie ersichtlich ist, hat die hydrodynamische Höhe der Teilchen einen großen Einfluss auf den errechneten Durchmesser. h wird unter der Annahme einer gleichmäßigen, anhaftenden Hydrathülle unterhalb und oberhalb der oxo-G Monolage folgendermaßen definiert:

$$h = h_{\text{oxo-G}} + 2 \cdot h_{\text{Hülle}} \quad 3.32$$

ρ_{hPL} berechnet sich so nach:

$$\rho_{hPL} = \frac{h_{\text{oxo-G}} \cdot \rho_{\text{oxo-G}} + 2 \cdot h_{\text{Hülle}} \cdot \rho_{\text{Hülle}}}{h} \quad 3.33$$

Für oxo-G in Wasser existierten keine Werte in der Literatur, weder für h noch ρ_{hPL} . Aus diesem Grund erfolgt eine erste Abschätzung der Werte über vergleichbare Systeme. Für h wird eine Höhe der Plättchen von 1 nm, wie von Stankovich et al.^{32,129} gefunden, angenommen. Die Hydrathülle wird mit 1,2 nm für GO approximiert.¹⁵¹ Die gesamte Höhe ergibt sich damit zu 3,4 nm. Dies ist eine grobe Abschätzung, da die tatsächliche Hydrathülle für oxo-G nicht bekannt ist und, wie für den Fall von Kohlenstoffnanoröhrchen gezeigt, nicht alle umhüllenden Wassermoleküle Einfluss auf das Sedimentationsverhalten hatten.¹⁴¹ Die Dichte von GO wurde von Dikin et al.¹⁵² mit $\sim 1,8 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ bestimmt. ρ_{hPL} wird in diesem Kontext mit $1,5 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ angenommen.

Dieser Wert liegt im selben Bereich wie für andere Kohlenstoffallotrope mit einer Tensidhülle.^{113,153} Anhand Gl. 3.26 und 3.27, unter Verwendung eines *Matlab* Programmes, wird das Aspektverhältnis für jeden einzelnen Sedimentationskoeffizienten bestimmt.⁴⁵ Die Bestimmung der Durchmesser erfolgt für die Verteilung von 90% der gesamten Masse der Teilchen. Abbildung 34 zeigt die Korrelation der Volumenverteilung der Durchmesser aus der AUZ und der AFM Referenz (konvertiert von Anzahl- in Volumenverteilung) sowie den relativen und absoluten Fehler zu den einzelnen Durchmessern.

Basierend auf den approximierten Werten der hydrodynamischen Variablen für die Sedimentation der oxo-G Plättchen kann bereits in der einfachen Abschätzung eine gute Übereinstimmung für die Verteilungen erzielt werden. Die Abweichung des d_{50} Wertes beziffert sich auf $\sim 11\%$ zur Referenz (siehe Abbildung 34 b)). Dies ist eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu der DLS basierten Methode von Lotya et al.¹¹⁷

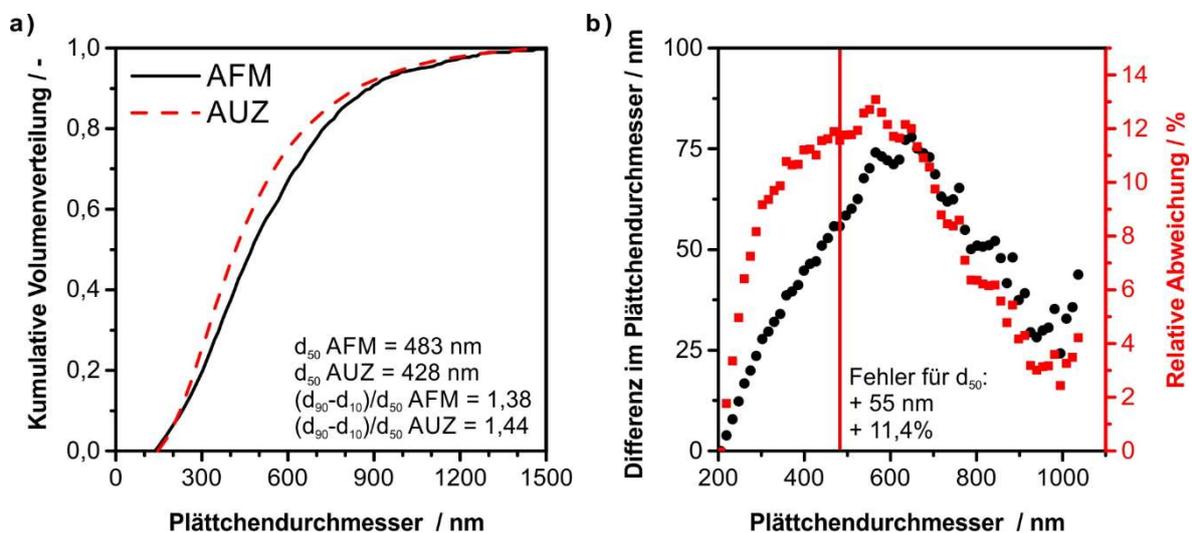


Abbildung 34 a) Verteilung der oxo-G Durchmesser aus AFM Daten und der AUZ modellierten Daten für eine hydrodynamische Dichte der oxo-G Nanoteilchen von $1,5 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, b) Absolute (schwarze Kreise) und relative (rote Quadrate) Abweichung des Durchmessers bezogen auf die AFM Referenz.⁴⁵

Für die exakte Umrechnung der Sedimentationsdaten müssen genaue Werte für die Höhe und die Dichte der oxo-G Teilchen in Wasser gefunden werden. Batista et al.¹¹⁹ bestimmten die hydrierte Dichte von Kohlenstoffnanoröhrchen, indem sie die Dichte des Mediums schrittweise mit Iodixanol erhöhten. Die Dichte konnte so unter dieser Annahme abgeleitet werden, sofern oberflächeninduzierte Reibungseffekte vernachlässigt werden.⁴⁵ Die Methodik kann für oxo-G jedoch nicht adaptiert werden. Die intrinsische Stabilität von oxo-G basiert auf der Vielzahl an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Graphenschicht und der daraus resultierenden negativen Ladung bzw. dem negativen Zeta-Potential im wässrigen Medium.^{45,46} Das Einbringen von Salzen oder Molekülen zur Anpassung der Dichte des Mediums würde zu einer

Destabilisierung und damit zur Agglomeration der Teilchen führen.^{127,128,154} Die Dichte der Partikeln ohne Hydrathülle kann anhand von Experimenten in H₂O und D₂O bestimmt werden, wie für Kohlenstoffnanoröhrchen gezeigt worden ist.^{141,153} Da keine der genannten Methoden signifikante Vorteile gegenüber einer systematischen Anpassung der einzelnen Parameter bietet, wird zur Etablierung der Methode auf eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen AUZ und Referenz gesetzt. Die Teilchenhöhe wird mit $h = 3,4$ nm angenommen und die Dichte so lange und systematisch angepasst, bis eine optimale Übereinstimmung der Durchmesser zwischen AFM und AUZ erhalten wird (siehe Abbildung 35). Die kleinste mögliche Abweichung ergibt sich für eine Dichte von $1,447$ g·mL⁻³. Die Abweichung des d_{50} beträgt 0,25% und die Standardabweichung der gesamten Verteilung beträgt 3,25%.⁴⁵

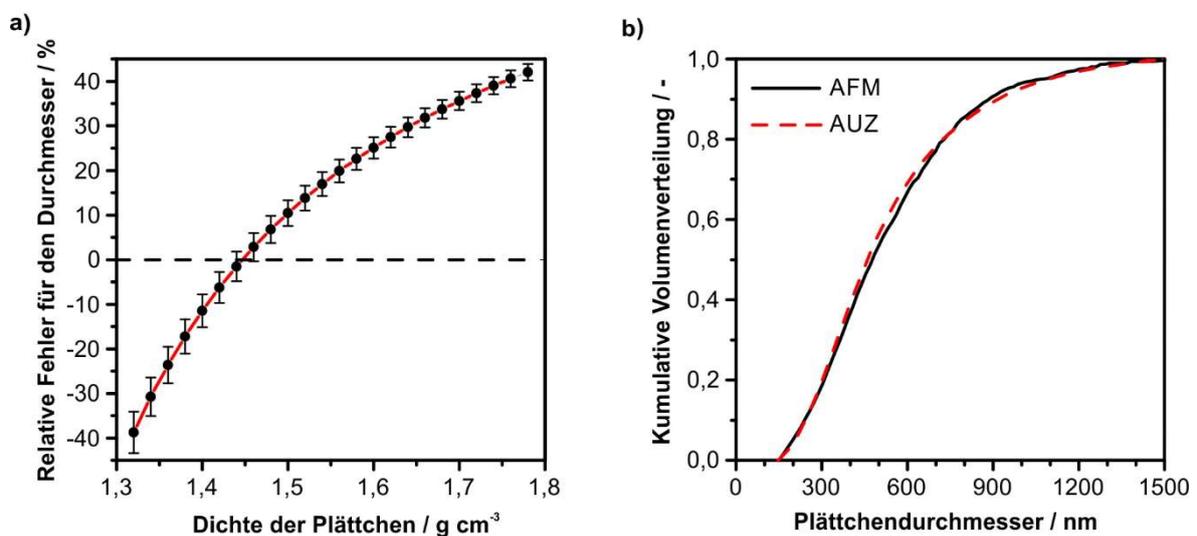


Abbildung 35 a) Relative Abweichung der Verteilungen zwischen AFM und AUZ für unterschiedliche hydrodynamische Dichte der Plättchen für die Berechnung in der AUZ. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung für 90% der Masse der gesamten Verteilung. Der beste Fit für die hydrodynamische Dichte ist durch den Schnittpunkt der gestrichelten Linie verdeutlicht, b) Vergleich der Verteilungen der oxo-G Durchmesser der AFM Daten und der AUZ mit dem besten Fit für die hydrodynamische Dichte.⁴⁵

Eine detaillierte Betrachtung des Zusammenspiels von unterschiedlichen Zusammensetzungen der Dichte und Höhe der oxo-G Teilchen kann unter Walter und Nacken et al.⁴⁵ nachgelesen werden. Anhand dieser Methode besteht erstmals die Möglichkeit oxo-G Proben quantitativ *in situ* auf die laterale Dimension zu untersuchen. Das Potential dieser Methode erschließt sich unter Betrachtung der benötigten Zeit für die Bestimmung der Größenverteilungen im AFM und der AUZ. Für die AFM Referenz mussten >70 Bilder aufgenommen werden, von denen 41 ausgewertet werden konnten. Die Messdauer betrug ca. 45 Min pro Bild, welches eine reine Analysezeit von 52,5 h ergibt. Der Algorithmus für die automatische Identifikation der Plättchen der verwendeten Software (siehe Kapitel 2.4.9) kann keine Mono- von Multilagenn

diskriminieren, so dass eine Selektion von Hand notwendig ist. Ebenso mussten Partikeln, die über den Bildrand hinausragten händisch entfernt werden. Dies machte eine manuelle Bewertung identifizierter Plättchen notwendig. Die gewissenhafte Kontrolle benötigte ~15 Min pro Bild und benötigte in Summe ca. 15 h. Selbst unter Vernachlässigung des präparativen Aufwandes für das Einbauen der Probe in das AFM und die Vorbereitungen zur Messung sowie die notwendige Versuchsreihe zur Optimierung der homogenen Belegung des Wafers mit oxo-G Teilchen, lag die benötigte Zeit für die Erfassung der Rohdaten bei > 67 h reiner Arbeitszeit für eine Probe. Im Vergleich hierzu dauert ein AUZ Experiment wenige Stunden. Die Messung erfolgte direkt in Suspension und es bedarf, außer einer adäquaten Verdünnung zur Einstellung der optischen Dichte der Suspension und der Wartezeit/Temperierung der Messzelle in der AUZ, keinerlei präparativen Aufwands. In dem verwendeten 4-Loch Rotor der AUZ können insg. vier Messzellen mit je zwei Kammern verbaut werden, die jeweils eine Probe beinhalten können. Die AUZ ist damit im Vergleich zu AFM um ein Vielfaches effizienter für die Erfassung der Größenverteilung in Suspension. Dabei können nicht-sphärische, suspendierte Partikeln quantitativ *in situ* bestimmt werden. Die Übertragbarkeit der Methode auf andere 2D Materialien ist geknüpft an die Kenntnis der hydrodynamischen Dichte und hydrodynamischen Höhe. Alternativ kann, wie hier gezeigt wurde, eine hinreichend umfangreiche Referenz mit absolut bestimmten Partikelgrößen (aus AFM, TEM oder anderen absoluten Analysemethoden) zur Adaption der Variablen verwendet werden.

Die Kenntnisse über das Sedimentationsverhalten von oxo-G Plättchen im Zentrifugalfeld ermöglicht auch den Gebrauch im präparativen Umfeld. Gl. 3.26 kann, unter Verwendung des relativen Zentrifugalfeldes (engl. relative centrifugal force - RCF), folgendermaßen umgeschrieben werden⁴⁵:

$$RCF = \frac{r \cdot \omega^2}{g} = \frac{18 \cdot \eta \cdot \left(\frac{f_t}{f_0}\right) \cdot l_z}{g \cdot t \cdot (\rho_{Pl} - \rho_{FL})} \cdot \left(\frac{3 \cdot h^3}{2 \cdot q^2}\right)^{-\frac{2}{3}} \quad 3.34$$

Dabei ist l_z die Sedimentationslänge (innerer Durchmesser – äußerer Durchmesser) des Zentrifugengefäßes.

3.4.3.1. Gezielte Fraktionierung einer definierten lateralen Größe von oxo-G

GO und oxo-G Proben werden herkömmlich über Zentrifugation klassiert. Die Kontrolle der lateralen Größen nach Auftrennung erfolgt in der Regel über Auszählung im AFM. Die verwendeten Parameter für die Zentrifugation sind dabei überwiegend empirisch ermittelt und werden, wenn überhaupt, nur rudimentär diskutiert.^{123,129,155} Anhand eines präparativen Beispiels sei hier das Potential von Formel 3.34 verdeutlicht. Eine oxo-G Suspension wurde 90 Min mit einer Ultraschall Sonotrode beschallt und die Durchmesserverteilung in einem AUZ Experiment bestimmt. Das AUZ Experiment und die Datenauswertung wurde von S. Wawra (Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt. Es wurden oxo-G Durchmesser von ~20-700 nm für die beschallte Suspension gefunden (siehe Abbildung 37). Unter Verwendung von Gl. 3.34 wurden im Anschluss mehrere Fraktionen gezielt erzeugt. Es handelte sich um die Fraktionen **1** $d < 150$ nm, **2** $150 \leq d < 200$ nm und **3** $d \geq 200$ nm. Die Größen der einzelnen Fraktionen wurden so gewählt, dass sie ungefähr einem Drittel des massengewichteten Anteils der Ausgangssuspension entsprachen. Hierfür wurde nach dem Protokoll vorgegangen wie in Abbildung 36 skizziert ist.

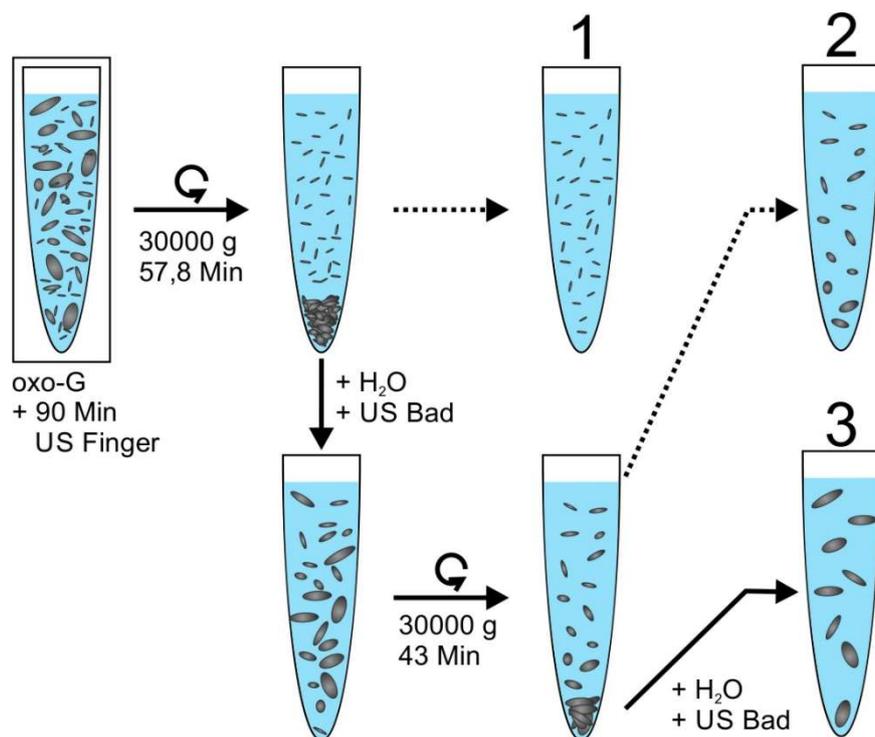


Abbildung 36 Schema für die gezielte Fraktionierung einer 90 Min ultrabeschallten (US Sonotrode) oxo-G Suspension. Die Ausgangssuspension (schwarze Umrandung) wurde bei 30.000 g für 57,8 Min zentrifugiert. Der Überstand (Fraktion 1) wurde mit einer Pipette abgezogen und in ein leeres Eppendorf-Reaktionsgefäß überführt, gekennzeichnet durch den gestrichelten Pfeil. Der Rückstand wurde mit Reinstwasser redispersiert und wenige Minuten im Ultraschallbad beansprucht. Anschließend wurde die Suspension bei 30.000 g für 43 Min zentrifugiert und der Überstand (Fraktion 2) mit einer Pipette erneut abgezogen. Der Rückstand (Fraktion 3) wurde mit Reinstwasser redispersiert und wenige Minuten im Ultraschallbad beansprucht.

Im ersten Schritt wurde die Suspension in einer Sigma 3-30 KS Zentrifuge (siehe Kapitel 2.3.1) bei 30.000 g für 57,8 Min ($d = 150$ nm) zentrifugiert und der Überstand **1** entnommen. Der Rückstand im Zentrifugenröhrchen wurde im Anschluss mit Reinstwasser versetzt und die Suspension wenige Minuten im Ultraschallbad desagglomeriert. Im zweiten Schritt wurde der redispersierte Rückstand bei 30.000 g für 43 Min ($d = 200$ nm) zentrifugiert und der Überstand **2** entnommen. Der Rückstand wurde wie oben beschrieben redispersiert. Es wurden so vier Fraktionen erhalten: die Ausgangssuspension, Fraktion **1** mit theoretischen Teilchengrößen $d < 150$ nm, die Fraktion **2** mit Teilchen $150 \leq d < 200$ nm und Fraktion **3** mit $d \geq 200$ nm.

Wie aus Abbildung 37 hervorgeht, kann die Trennschärfe der oberen Grenze im präparativen Schritt sehr genau eingehalten werden. Dies zeigt ein Vergleich der d_{99} Werte mit den berechneten Größen. Fraktion **1** sollte nur Größen < 150 nm enthalten und wurde in der AUZ mit einem d_{99} von 155,9 nm bestimmt. Die Abweichung beträgt $\sim 4\%$. Für Fraktion **2** wird in der AUZ ein d_{99} von 258,7 nm bestimmt. Die Abweichung beträgt $\sim 29\%$. Tatsächlich wiesen 89% der Partikeln Größen < 200 nm auf. Die verminderte Trennschärfe der Fraktion **2** erklärt sich dabei anhand des hohen Anspruches der praktischen Probenhandhabung während der Entnahme des Überstandes. Bereits kleinste Erschütterungen der Probe, oder ein kleines Zucken beim Einführen der Pipette in das Zentrifugengefäß, bei der Entnahme des Überstandes, führen zu einem nicht wahrnehmbaren Aufschwemmen des Sedimentes. Daraus resultiert, dass Partikeln der theoretisch abgetrennten Fraktion in den Überstand (Fraktion **2**) gelangen. Die Betrachtung der jeweiligen kleinsten Durchmesser der Fraktionen **2** und **3** zeigt, dass die untere Grenze nicht mit der gleichen Güte einzuhalten ist. Fraktion **2** besteht noch zu 60% aus Partikeln der lateralen Größe < 150 nm, Fraktion **3** noch zu 30% aus Partikeln < 200 nm.

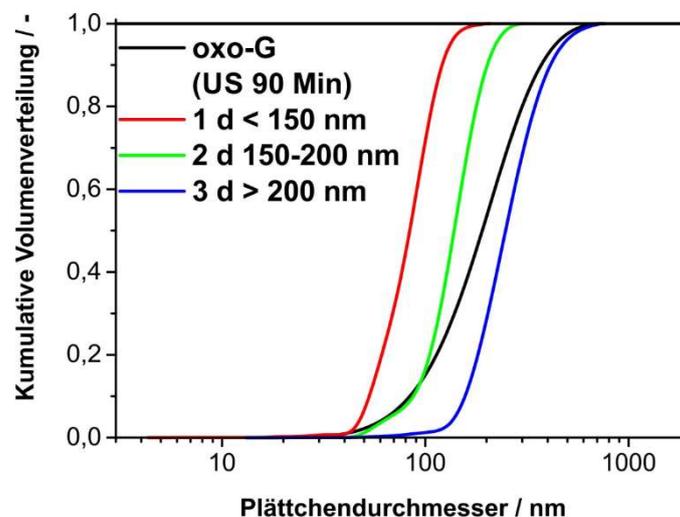


Abbildung 37 Ergebnisse von AUZ Experimenten für die Durchmesserverteilung einer 90 Min ultraschallten oxo-G Suspension, die im Anschluss durch Zentrifugation in die Fraktionen 1-3 separiert worden ist.

Dieser Befund basiert auf der angewandten Methodik selbst. Gl. 3.34 beschreibt die relative Zentrifugalbeschleunigung, welche von Nöten ist, damit ein Partikel mit Durchmesser $d(\text{berechnet})$ über die Sedimentationslänge l_z sedimentiert. Dies führt dazu, dass nur Partikeln $< d(\text{berechnet})$ im Überstand verbleiben. Die Partikeln liegen vor Beginn der Sedimentation homogen verteilt in der Suspension vor. Partikeln, die sich zu Beginn der Sedimentation nicht an der innersten Position des Zentrifugengefäßes zur Rotationsachse der Zentrifuge befinden, erfahren eine höhere Kraft über die Zentrifugationsdauer. Dies führt dazu, dass auch kleinere Partikeln als über Gl. 3.34 berechnet in das Sediment gelangen. Die errechnete Größe definiert die Partikelgröße, die im Zuge der Sedimentation mindestens abgesetzt wird. Dies wird durch den Versuch für die jeweils maximal analysierten Partikelgrößen der Fraktionen **1** und **2** gezeigt.

4. Top-Down Graphenproduktion

4.1. Überblick über Herstellungsverfahren

Seit der Entdeckung von Graphen, die unmittelbar mit der Entwicklung der *Scotch-Tape* Methode von Novoselov et al.⁴ verbunden ist, existiert ein großes und anhaltendes Bestreben der Produktion von Graphen. Im *Scotch-Tape* Verfahren wird die mechanische Anisotropie des Graphites ausgenutzt. Diese basiert darauf, dass alle Kohlenstoffatome der einzelnen Graphenlagen in der Ebene über Doppelbindungen (σ - und π -Bindung) miteinander verknüpft sind und so eine extrem hohe Zugfestigkeit aufweisen, während die einzelnen Graphenlagen untereinander nur über die, im Verhältnis sehr viel schwächeren, van der Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden. In der Folge können unter Erhaltung der lateralen Dimension einzelne Lagen bereits durch geringe mechanische Kraft separiert werden. Bei der *Scotch-Tape* Methode geschieht dies mit Hilfe eines Klebestreifens, auf dem ein Graphit-Stapel haftet und der wiederholt auf einen freien Bereich des Klebestreifens gedrückt und anschließend wieder auseinandergezogen wird. So wird über eine auf den Graphit-Stapel wirkende Normalkraft mechanisch Lage für Lage exfoliiert. Im Anschluss wird das Graphen von dem Kleber gelöst und kann auf ein Substrat übertragen werden. Die auf diese Weise gewonnenen Graphenflocken besitzen laterale Abmessungen im mehrstelligen μm -Bereich, die nur durch die Qualität des Ausgangsmaterials limitiert ist. Diese Methode ist hervorragend geeignet, um Grundlagenforschung an einzelnen Graphenflocken zu betreiben. Eine Massenproduktion ist aufgrund der schlechten Skalierbarkeit jedoch nicht möglich.

Um Graphen in einem größeren Umfang zu produzieren, haben sich unterschiedliche Bottom-Up und Top-Down Produktionsansätze etabliert. Eine Übersicht der relevanten Verfahren ist in Abbildung 38 gezeigt.

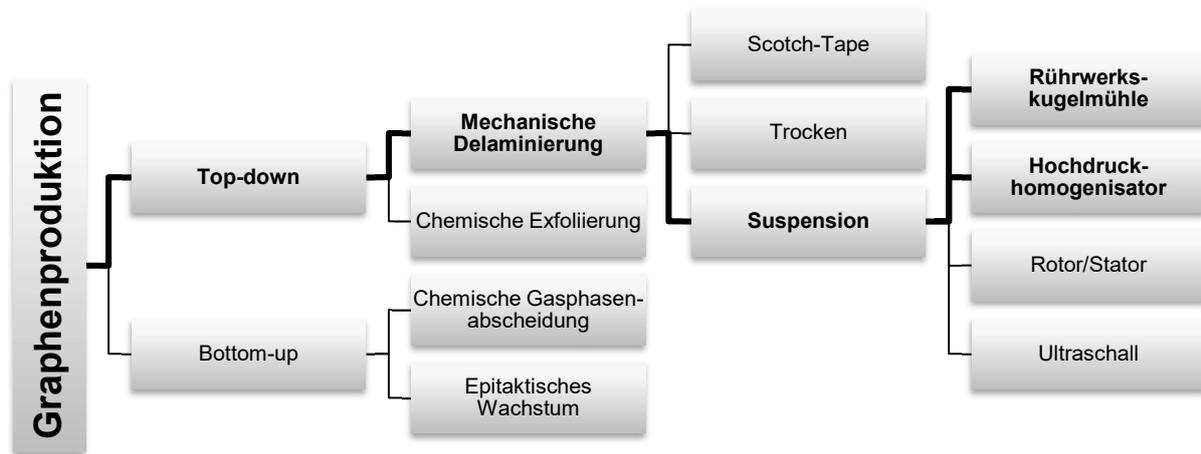


Abbildung 38 Hierarchische Übersicht der Verfahren zur Graphenproduktion.

Bottom-Up Verfahren können in zwei Unterkategorien aufgeteilt werden. Zum einen das epitaktische Wachstum auf Siliziumcarbid durch die thermische Ausscheidung des Kohlenstoffs aus dem Feststoff und zum anderen die chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition (CVD)) eines kohlenstoffhaltigen Moleküls aus der Gasphase auf einer Oberfläche. Hierbei katalysiert die Oberfläche die Bildung der Graphenschicht.^{27,156–162} Beide Methoden generieren qualitativ hochwertiges, wenig defekthaltiges und großflächiges Graphen. Das so gewonnene Graphen ist daher für Anwendungen im elektronischen Bereich, wie z.B. für Transistoren und leitfähige Schichten prädestiniert. Nachteilig sind jedoch die hohen Produktionskosten. Diese werden vor allem durch die notwendigen Rahmenbedingungen wie den sehr hohen Temperaturen von 600-1.650°C, der Inertgas-/Wasserstoff-Atmosphäre und den im Verhältnis teuren Edukten (wie Siliziumcarbid) verursacht.^{163,164} Zudem sind Bottom-Up Prozesse nicht ohne weiteres skalierbar.

In der Top-Down Produktion wird in Analogie zu der *Scotch-Tape* Methode die mechanische Anisotropie des Graphits ausgenutzt. Die Top-Down Verfahren können ebenfalls in zwei Unterkategorien aufgeteilt werden. Zum einen in die Delaminierung von chemisch modifiziertem Graphit über eine Ultraschallnachbehandlung einer Suspension und zum anderen in die rein mechanische Beanspruchung von Graphit. Obwohl modifiziertes Graphen, wie z.B. oxo-G, viele Vorteile bei der praktischen Handhabung bietet (siehe Kapitel 3.4), ist es ebenfalls mit produktionsrelevanten Nachteilen behaftet. Für die gezielte Oxidation von Graphit müssen drastische Reaktionsbedingungen gewählt werden.¹⁶⁵ Die damit verbundenen aggressiven und teilweise extrem toxischen Chemikalien, wie > 96%ige Schwefelsäure, konzentriertes

Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxid, müssen im Anschluss an die Synthese aufwendig abgetrennt und entsorgt werden.^{42,129,131,166–171} Für Graphen basierte Anwendungen müssen in der Regel die durch die Oxidation eingetragenen Funktionalisierungen auf der GO Oberfläche durch eine chemische Reduktion wieder entfernt werden. Die Reduktion der Oberfläche ist dabei ebenfalls an teilweise toxische und stark korrosiv wirkende Chemikalien geknüpft.^{44,48,172} Dies führt dazu, dass der Gesamtprozess aufgrund der vielen einzelnen Prozessschritte langwierig und durch den hohen Bedarf an Chemikalien und der damit verknüpften Reinigung/Entsorgung sehr kostspielig ist. Die Produktqualität des Graphens stellt ein weiteres Kriterium dar. Graphenoxid weist üblicherweise, auch nach einer Reduktion, Lochdefekte auf.^{44,46,48,126,173,174}

Für die mechanische Exfoliierung von Graphit existieren unterschiedlichste Ansätze und Methoden, wie die trockene und nasse Beanspruchung in Planetenkugelmühlen; sowie die Delaminierung einer Graphit-Suspension durch Ultraschall, im Rotor-Stator, im Hochdruckhomoginsator oder in Rührwerkskugelmühlen.^{73,78–80,107,108,114,115,175–182} Die am weitesten verbreitete Methode ist die, aus der Nachbehandlung von chemisch modifiziertem Graphit etablierte Ultraschallbehandlung einer graphithaltigen Suspension.

Eine erzeugte delaminierte Graphit-Suspension muss in der Folge gegen Reaggregation und Agglomeration geschützt werden. Als Stabilisatoren für die delaminierten Graphit-/Graphenpartikeln dienen amphiphile Moleküle in Verbindung mit Wasser oder intrinsisch stabilisierende, organische Lösungsmittel.^{66,67,70,73,80,183–185}

Ultraschall (US)

Nach Yi et al.¹⁸⁶ kommt es bei der Ultraschallbehandlung einer Graphit-Suspension zu Kavitationsblasen. Implodieren diese Blasen, entstehen große lokale Druckänderungen, Schockwellen und Mikro-Jet Strömungen. Auf die Graphitpartikeln wirken dabei sowohl Normal- als auch Tangentialkräfte, die zu einer Exfoliierung bzw. Delaminierung der Graphitpartikeln führen (siehe Abbildung 39).

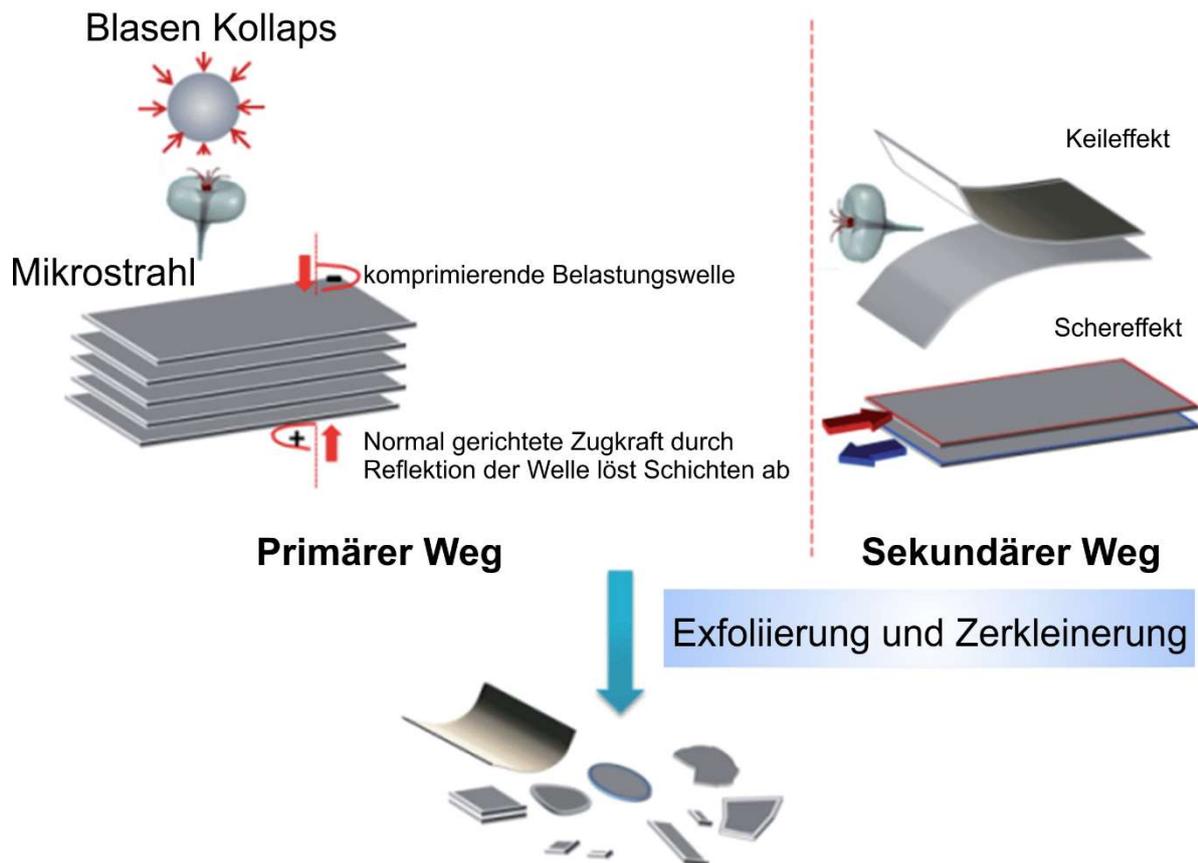


Abbildung 39 Schema der mechanischen Exfoliation von Graphit durch Ultraschall.¹⁸⁶

Khan et al.⁶⁹ prozessierten Graphit in NMP durch Ultraschallbehandlung und erreichten Konzentrationen von bis zu $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Diese Konzentration an nanoskaligen Graphitpartikeln war jedoch an eine Prozessdauer von sieben Tagen geknüpft. Daraus ergibt sich die Produktionsrate von $\sim 0,001 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. Der Nutzen von US für die Graphenproduktion beschränkt sich, trotz einer Skalierungsmöglichkeit durch Numbering-Up, auf den Labormaßstab.

Planetenkugelmühle

Die trockene Exfoliation von Graphit in Planetenkugelmühlen ist ebenfalls an sehr lange Produktionszeiten von 12-48 h geknüpft.^{178,187,188} Beim Zusammenstoßen von Mahlkörpern werden dabei Scherkräfte und Normalkräfte auf die Partikeln übertragen. Die Trockenmahlung in Planetenkugelmühlen gehört zu den Beanspruchungsmethoden mit sehr hohem Energieeintrag. Folglich konnte ein gesteigerter Defekteintrag in die Partikeln und Funktionalisierungen beobachtet werden.^{178,187-190} Die verhältnismäßig langen Prozesszeiten und eingetragenen Materialdefekte limitieren den Nutzen der Methode stark.

Rotor-Stator

Für Rotor-Stator Verfahren konnte gezeigt werden, dass FLG Suspensionen in wässrigen Systemen und organischen Lösungsmitteln durch hohe Scherkräfte ($> 20.000 \text{ s}^{-1}$) erzeugt werden können.^{108,180,182,191} Der Mechanismus der Graphit Delaminierung im Rotor-Stator Verfahren wurde von Liu et al.¹⁸⁰ als Kombination aus der Dissipation von Energie in die Suspension über Scherkräfte, Kavitationen und Partikel-Partikel Wechselwirkungen beschrieben (siehe Abbildung 40).

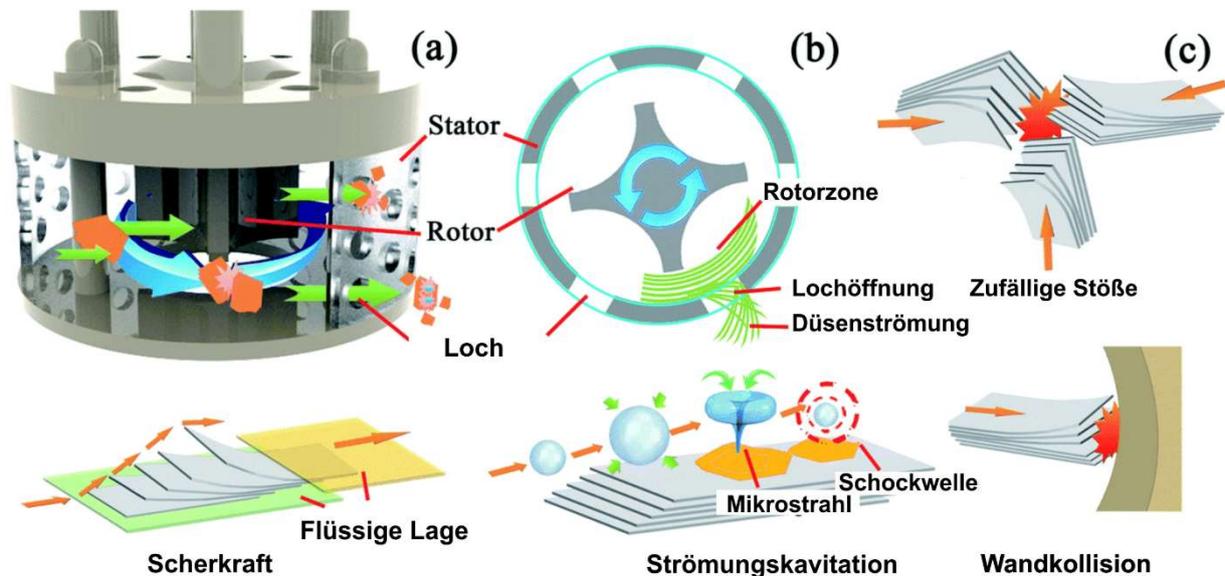


Abbildung 40 a) 3D Zeichnung einer Rotor-Stator Anlage, b) Skizzierung der primären Bereiche für die Dissipation der Energie induziert durch hohe Scherraten, c) schematisches Modell der Graphitdelaminierung durch die Scherkräfte, Partikel-Partikel Kollisionen und Strahlkavitation.¹⁸⁰

Die Qualität des Produktes lag im selben Bereich wie für Ultraschall prozessierte Graphit-Suspensionen.¹⁰⁸ Obgleich Paton et al.¹⁰⁸ die Skalierbarkeit des Rotor-Stator Verfahrens demonstrierten und Produktionsraten von bis zu $5,3 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ erzielten, waren dafür Ansätze von 300 L notwendig. Dies entspricht einer volumenbezogenen Produktionsrate von lediglich $0,018 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Die Skalierbarkeit der Graphen- und Nano Graphit-Produktion bleibt damit ein Kernaspekt aktueller Forschungen in diesem Bereich. Der Fokus im produktionsbezogenen Teil dieser Arbeit liegt daher auf den skalierbaren Herstellungsmethoden in der Rührwerkskugelmühle und dem Hochdruckhomogenisator.

Zhao et al.¹⁷⁶, Knieke et al.¹⁷⁵, Damm et al.^{77,107} und Nacken et al.⁷⁹ konnten zeigen, dass Graphit und andere zweidimensionale Schichtmaterialien in Rührwerkskugelmühlen (RWKM) delaminiert werden können. Sowohl Zhao et al.¹⁷⁶ als auch Knieke et al.¹⁷⁵ führten die Delaminierung auf Scherfelder an den beschleunigten Mahlkörpern und Reibungen zwischen Mahlkörpern und Graphitpartikeln zurück. Ein

weiterer Aspekt ist die Reduktion der lateralen Größe der Partikeln im RWKM Verfahren. Während der Beanspruchung der Graphitpartikeln in der RWKM kommt es neben der Delaminierung auch zu der Zerkleinerung der Partikeln über die Prozessdauer. Dabei wurden übereinstimmend laterale Größen weit unterhalb von $1\ \mu\text{m}$ erhalten.^{79,107,175,176} In dieser Arbeit erfolgt die Prozessoptimierung für die Beanspruchung in der RWKM daher unter der Prämisse, Plättchen möglichst unter Beibehaltung der lateralen Dimensionen mit geringem Defekteintrag und mit bestmöglichem Delaminierungsgrad zu erzeugen.

Liang et al.¹⁸¹ zeigten, dass Graphit-Suspensionen ebenfalls durch Strahlkavitation unter der Verwendung einer Düse zu FLG delaminiert werden können. In einem 10 L *Batch*-Verfahren wurden FLG Suspensionen mit sehr wenigen Defekten erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls eine systematische Studie der FLG-Produktion in einem industriellen Hochdruckhomogenisator durchgeführt.⁷⁸

Neben der Skalierbarkeit bzw. den möglichen Produktionsraten spielt vor allem die Qualität der Produktpartikeln eine entscheidende Rolle für potentielle Anwendungsbereiche. Als qualitative Kriterien müssen der Grad der Delaminierung, die laterale Größe der Plättchen und eingetragene Defekte gesehen werden. In den im Folgenden diskutierten Verfahren für die RWKM und HPH wurde daher ein besonderer Fokus auf die morphologische Betrachtung und die Signifikanz der analytischen Methoden gelegt.

4.2. Graphenproduktion in der Rührwerkskugelmühle

Die Rührwerkskugelmühle ist eine etablierte Methode für die skalierbare Herstellung von Mikro- und Nanopartikeln aus verschiedensten organischen und anorganischen Materialien.^{192–199} Für die Erzeugung submikroner Partikelgrößen in der RWKM ist die Stabilisierung während der Herstellung der Partikeln von elementarer Bedeutung.^{196,197} Unter Berücksichtigung der Agglomeration von erzeugten Nanopartikeln in der RWKM führte Knieke et al.²⁰⁰ die „scheinbare“ und „wahre“ Zerkleinerungsgrenze ein. Nur bei geeigneter Stabilisierung konnten kleinste Partikelgrößen erreicht und erfolgreich nachgewiesen werden.

Für hergestelltes Graphen durch US Beanspruchung einer Graphit-Suspension demonstrierten Xu et al.²⁰¹ die elementare Bedeutung der kolloidalen Stabilität für graphenhaltige Suspensionen. Umfangreiche Arbeiten der Coleman Gruppe zeigten, dass eine Exfoliierung von Graphit in Dispersionsmitteln mit einer Oberflächenspannung von 40-50 mJ·m⁻² eine optimale Stabilisierung von Graphen/FLG-Plättchen gewährleisten.⁷³ Den Grund dafür führten sie auf eine hohe Bindungsenthalpie bei der Belegung der Graphenoberfläche mit stabilisierenden Molekülen zurück, welche der aufzuwendenden Energie bei der Dissoziation der Graphit-Plättchen entgegenwirkt. Die Ergebnisse der lösungsmittelbasierten Exfoliierung konnten in diesem Kontext erfolgreich auf wasser-/tensidbasierte Systeme übertragen werden.⁶⁶ Bourlinos et al.¹¹⁵ demonstrierten, dass auch wasserlösliche Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) stabile kolloidale Graphen-Suspensionen bilden. Guardia et al.⁸⁰ zeigten in einer umfangreichen Studie, dass im Vergleich zu ionischen Stabilisatoren bei der Verwendung von nicht ionischen Stabilisatoren höhere Konzentrationen an Graphen in Suspension bei gleicher Graphit Ausgangskonzentration erzeugt werden konnten. Insbesondere in Verbindung mit TWEEN®80 (TW80) konnten sehr hohe Konzentrationen erreicht werden.⁸⁰ TW80 gehört zu den nicht kennzeichnungspflichtigen Chemikalien. Nach 67/548/EWG ist TW80 als nicht gefährlich eingestuft. Eine Suspension aus Graphit, Wasser und TW80 ist damit praktisch unkritisch. Dies hat enorme Vorteile für eine spätere großtechnische Produktion. In Anlehnung an diese Ergebnisse und die guten Eigenschaften von TW80 bei der spektroskopischen Analyse von Nano Graphit-Suspensionen (vergleiche Kapitel 3.1) wurde TW80 als sterischer Stabilisator im RWKM Prozess eingesetzt.

Die in diesem Kapitel gezeigten und diskutierten Ergebnisse wurden zu weiten Teilen unter Nacken et al.⁷⁹ veröffentlicht.

4.2.1. Einfluss der Stabilisatorkonzentration

Bereits 2008 zeigen Xu et al.²⁰¹ die Bedeutung kolloidaler Stabilität von erzeugten Graphenplättchen. Nur bei geeigneter Stabilisierung von erzeugten Graphenplättchen können diese im Anschluss weiterverarbeitet werden. Die Menge an eingesetztem Stabilisator muss dabei empirisch bestimmt werden. Zu geringe Mengen an eingesetztem Stabilisator führen zu einer unzureichenden Belegung der Produktpartikeln und so zu einer nicht stabilen Suspension. Eine zu hohe eingesetzte Konzentration an Stabilisator kann hingegen über den Effekt der „Depletion“-Stabilisierung zu der Aggregation von Teilchen führen.²⁰² Für die Optimierung der Suspensionsparameter im RWKM Prozess wurde in Vorversuchen in einem LAU Disperser das optimale Verhältnis von Stabilisator zu eingesetztem Graphit ermittelt. Die Konzentration an Graphit wurde, analog zu den Ergebnissen von Knieke et al.¹⁷⁵ für die Delaminierung von Graphit in der RWKM, auf 1 Gew.% fixiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 zusammengefasst. Die Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff wurde anhand von UV/Vis Messungen der beanspruchten Suspensionen über den Extinktionskoeffizienten nach Lotya et al.⁶⁶ bestimmt. Unabhängig von der eingesetzten Menge an TW80 steigt die Konzentration des dispergierten Kohlenstoffs mit der Prozessdauer. Die maximale Konzentration wird für 0,1 Gew.% TW80 erhalten. Die skizzierte Trennkorngröße steht für den maximalen Durchmesser einer sedimentationsäquivalenten Kohlenstoffkugel, die nach dem Zentrifugieren im Überstand verbleibt und wird fortan mit sTrKorn abgekürzt. Der Vergleich der sTrKorn 200 nm und 400 nm in Abbildung 41 zeigt sehr ähnliche, aber in der Menge an dispergiertem Kohlenstoff, verschobene Verläufe. Dies belegt auch die Partikelgrößenanalyse in Suspension über differentielle Sedimentation der Produktpartikel in einer Scheibenzentrifuge der Suspensionen. Es wurden verschiedene TW80 Konzentrationen nach 1 h Prozessdauer untersucht. Diese zeigen eine konstante PGV bei unterschiedlichen eingesetzten TW80 Konzentrationen zwischen 0,05-0,5 Gew.% (siehe Anhang Abbildung 72).

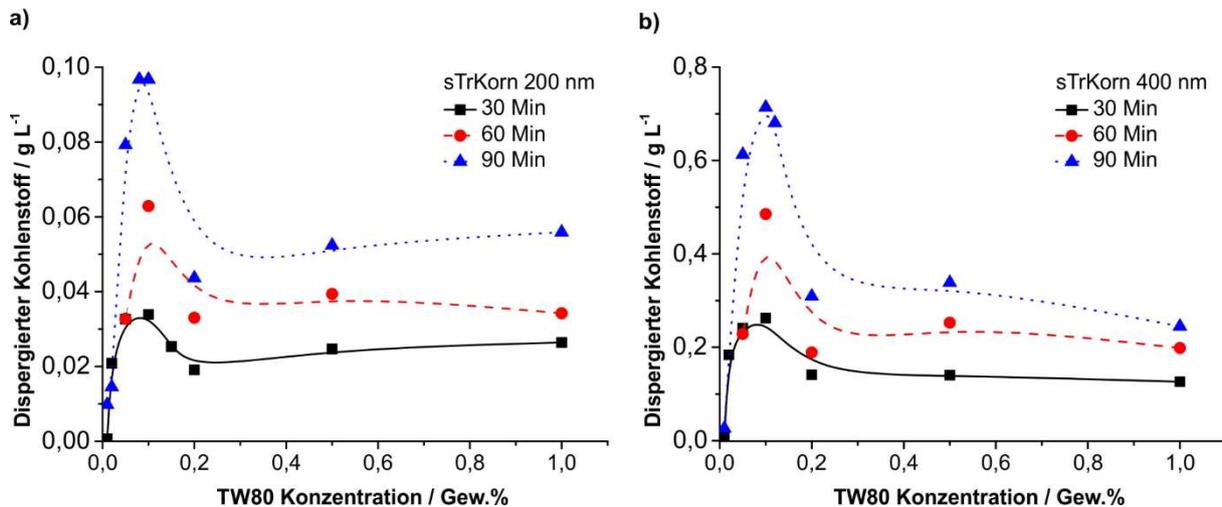


Abbildung 41 Erreichte Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff vs. eingesetzter TW80 Konzentration bei fixierter Konzentration an eingesetztem Graphit (1 Gew.%) für unterschiedliche Prozesszeiten im LAU Disperser (Mahlkörperdurchmesser = 100 μm) a) für ein sTrKorn von 200 nm und b) für sTrKorn von 400 nm.⁷⁹

Bei der Zerkleinerung von Partikeln bzw. der Delaminierung von Graphit wird „neue“ Partikeloberfläche generiert. Diese Oberfläche muss gegen Agglomeration stabilisiert werden. Knieke et al.¹⁷⁵ dosierten daher über fortschreitende Versuchsdauer in der RWKM Stabilisator nach. Für die erweiterte Prozesskontrolle wurde die Oberflächenspannung von unterschiedlichen TW80/Wasser Verhältnissen bestimmt. Diese liegen bereits ab 0,01 Gew.% TW80 in dem optimalen Bereich $< 50 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (siehe Anhang Abbildung 73).⁷³ Weiter wurde der Verlauf der Oberflächenspannung für prozessierte Suspensionen, versetzt mit 0,1 Gew.% und 0,5 Gew.% TW80, in der RWKM kontrolliert. Um den Einfluss der Produktpartikeln auf die Oberflächenspannung auszuschließen, wurden die Suspensionen bei 60000 g für eine Stunde zentrifugiert und der Überstand für die Messung entnommen. Wie Abbildung 42 zu entnehmen ist, kann kein signifikanter Einfluss der Prozesszeit auf die Oberflächenspannung verzeichnet werden. Auf die Nachdosierung von Stabilisator über den Prozessverlauf wurde daher verzichtet. Für eine theoretische Abschätzung des Verbrauches von TW80 kann von einer Belegung von $\sim 2,4 \text{ nm}^2$ Grenzfläche pro Molekül ausgegangen werden.^{203,204} Bei einer Molmasse von $1310 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für TW80 ergibt sich eine potentielle Oberflächenbelegung $S_{TW80} \sim 1030 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Für eine Prozessdauer von 90 Min wird eine maximale Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff von $0,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ erhalten, diese entspricht einer spezifischen Oberfläche S_N von ca. $600 \text{ m}^2\cdot\text{L}^{-1}$ nach Gl. 3.13 für durchschnittlich dreilagiges Graphen in Suspension. Nach Gl. 4.1 ergibt sich ein Bedarf von $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TW80 für die Belegung von $0,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ an dispergiertem dreilagigem Graphen.

$$c_{TW80} = \frac{c_G \cdot S_N}{S_{TW80}} \quad 4.1$$

Dies entspricht ca. 60% des eingesetzten TW80.

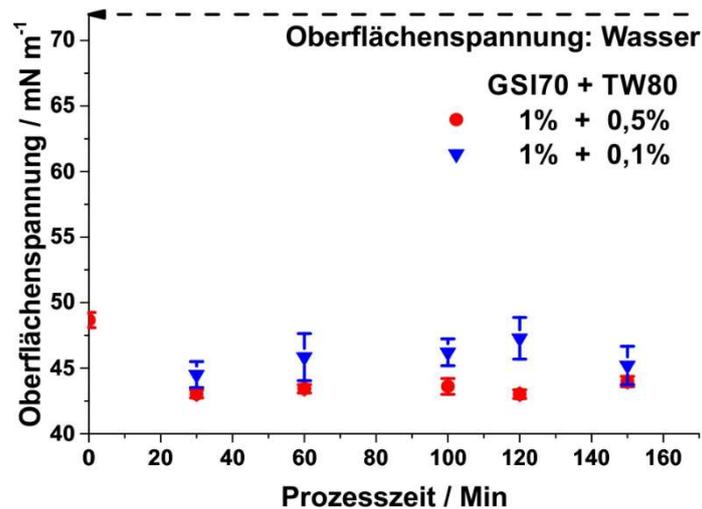


Abbildung 42 Oberflächenspannung des Überstandes von Produktsuspensionen aus der RWKM, beansprucht mit Mahlkörpern des Durchmessers 100 μm bei 1000 rpm und 1 h Prozessdauer. Der Überstand wurde nach Zentrifugation der Produktsuspension von 1 h bei 60000 g erhalten und entnommen.

4.2.2. Produktkonzentration vs. Zentrifugation

Nach der Beanspruchung einer graphithaltigen Suspension in der RWKM wurden nicht delaminierte und grobe Partikeln über Zentrifugation von den Produktpartikeln separiert. Zur gezielten Untersuchung des Einflusses der Zentrifugation und der ermittelten Konzentration wurden Suspensionen in der RWKM hergestellt und zu unterschiedlichen Prozesszeiten verschieden stark zentrifugiert sowie die korrespondierte Konzentration in einer UV/Vis Messung nach Lotya et al.⁶⁶ ermittelt. Für die Herstellung in der RWKM wurden folgende Parameter eingestellt: Rührerumfangsgeschwindigkeit = 3,25 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, YZ Mahlkörper = 100 μm und Kühltemperatur 15°C.

Das sTRKorn wird anhand der Sedimentation einer Kohlenstoffkugel nach dem Gesetz von Stokes Gl. 4.2 berechnet. Dabei bedeuten: η Viskosität der Flüssigkeit, ρ_P Dichte Kohlenstoff, ρ_l Dichte der Flüssigkeit, ω der Winkelgeschwindigkeit des Rotors, r_2 und r_1 äußerer Abstand und innerer Abstand des Zentrifugenröhrchens von der Rotationsachse des Rotors und t Zentrifugationsdauer.

$$sTRKorn = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta}{(\rho_p - \rho_l) \cdot \omega^2 \cdot t} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad 4.2$$

Diese Größe vernachlässigt den Einfluss des Stabilisators auf den hydrodynamischen Durchmesser oder die hydrodynamische Dichte, wie in Kapitel 3.4 eingeführt und diskutiert wurde. Ebenfalls wird der Einfluss des Aspektverhältnisses auf die

Sedimentation vernachlässigt. Die Auftragung der Konzentration des jeweiligen sTrKorn gegen die Zeit ergibt einen linearen Zusammenhang, siehe Abbildung 43 a).

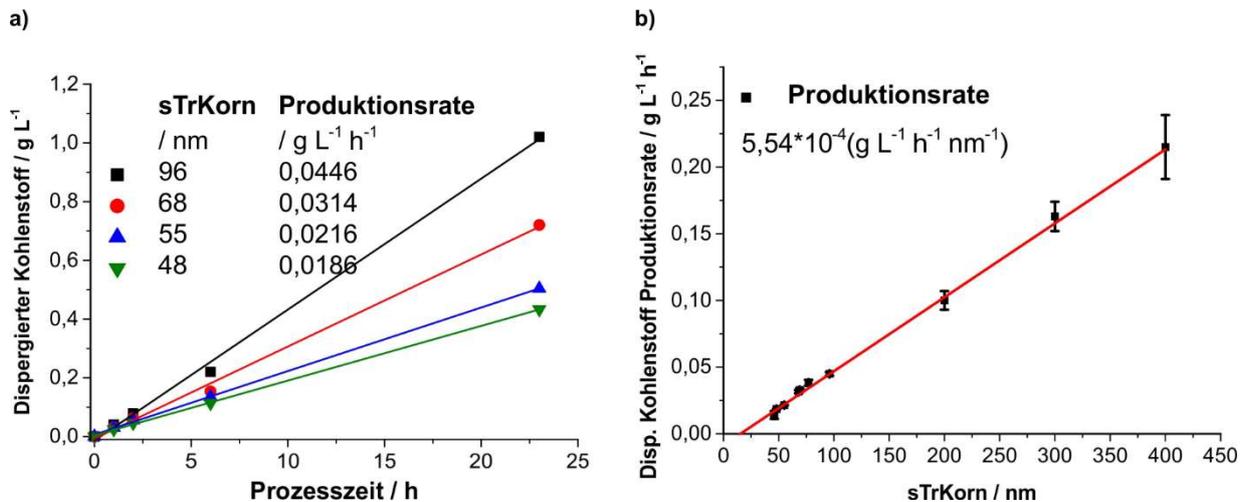


Abbildung 43 Ermittelte Konzentration nach UV/Vis von beanspruchten Graphit-Suspensionen in der RWKM mit Rührerumfangsgeschwindigkeit = $3,25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, YZ Mahlkörper Durchmesser = $100 \mu\text{m}$ und Kühltemperatur 15°C mit a) Verlauf der Konzentration über die Prozesszeit und b) Produktionsrate vs. sTrKorn.⁷⁹

Mit steigendem sTrKorn wird weniger Material aus der Suspension durch die Sedimentation separiert und die Konzentration steigt. Aus dem linearen Anstieg zwischen der Konzentration und der Prozessdauer wurde die Produktionsrate für den Größenbereich von 48-400 nm (sTrKorn) bestimmt. Die Produktionsrate wird gegen die errechnete Partikelgröße aufgetragen und so die partikelgrößenabhängige Produktionsrate (d_{KPR}) bestimmt (siehe Abbildung 43 b und Gl. 4.3):⁷⁹

$$d_{KPR} \left(\frac{g}{L \cdot h} \right) = 5,54 \cdot 10^{-4} \frac{g}{L \cdot h \cdot nm} \cdot x_{cut \text{ size}}(nm) - 8,49 \cdot 10^{-3} \frac{g}{L \cdot h} \quad 4.3$$

Auch sTrKorn > 400 nm wurden untersucht. Diese Suspensionen waren jedoch schwer handhabbar während der Entnahme des Überstandes, da die Proben sehr schnell zum Aufschwemmen der sedimentierten Partikeln neigen. Die Überstände zeigten zudem keine gute Stabilität bei der Lagerung (keine konstante Extinktion bei einer Lagerung von ~48 h). Ein sTrKorn von 400 nm erwies sich als idealer Kompromiss von Ausbeute und Stabilität der Produktpartikeln.

4.2.3. Einfluss der Prozessparameter auf die Ausbeute und Qualität des Produktes

Basierend auf der Optimierung der Suspension nach Kapitel 4.2.1 werden die Prozessparameter für wässrige Suspensionen bestehend aus 1 Gew.% Graphit und 0,1 Gew.% TW80 in Wasser evaluiert. Als Prozessparameter werden der Einfluss der

Rührerumfangsgeschwindigkeit, die Mahlkörpergröße und die Viskosität des Lösungsmittels (eingestellt durch die Zugabe von Saccharose) variiert und die Auswirkung auf die Produkt-Konzentration und Produkt-Qualität untersucht. Die Mahlkörpergröße wird in dem Bereich von 30-100 μm und die Rührerumfangsgeschwindigkeit im Bereich von 350-1000 rpm untersucht. Die Parameter fallen in den Bereich der milden Prozessbedingungen für die Beanspruchung einer Suspension in einer RWKM, die wie folgt zusammengefasst werden können:

Nach Kwade et al.²⁰⁵ ist die Zerkleinerung in einer RWKM eine Funktion der Beanspruchungsintensität (BI) und der Anzahl an Beanspruchungen (BZ). BI ist proportional zu der Mahlkörperdichte ρ_{MK} , dem Quadrat der Rührerumfangsgeschwindigkeit v_R und der 3. Potenz der Mahlkörperdurchmesser d_{MK} :

$$BI \propto \rho_{MK} \cdot v_R^2 \cdot d_{MK}^3 \quad 4.4$$

BI kann als maximale kinetische Energie, die durch den Zusammenstoß zweier Mahlkörper übertragen werden kann, interpretiert werden. BZ ist definiert als:

$$BZ \propto \frac{N_C \cdot P_S}{N_{Partikel}} \quad 4.5$$

N_C ist die Anzahl der Kontakte der Mahlkörper, P_S ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel im Bereich des aktiven Volumens zweier Mahlkörper gerät und ausreichend beansprucht wird, $N_{Partikel}$ ist die Anzahl der Partikeln.^{205,206} N_C ist gegeben durch:

$$N_C \sim n \cdot t \cdot N_{MK} \sim n \cdot t \cdot \frac{6 \cdot V_{DK} \cdot \varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi \cdot d_{MK}^3} \quad 4.6$$

Mit n als der Frequenz des Rührers, t der Prozessdauer und N_{MK} als der Anzahl der Mahlkörper (MK) im Mahlraum. N_{MK} ist eine Funktion des Mahlkörpervolumens und damit abhängig von d_{MK} sowie dem Füllgrad φ_{MK} der MK in der Delaminationskammer und der Porosität (ε) der Schüttung. V_{DK} ist das Volumen der Delaminationskammer. Nach Stadler et al.²⁰⁶ ist der Dispersionsprozess von Partikeln proportional zu der Oberfläche der MK:

$$P_S \sim d_{MK}^2 \quad 4.7$$

$N_{Partikel}$ ergibt sich aus:²⁰⁵

$$N_{Partikel} = V_{DK} (1 - \varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon)) \cdot c_V \quad 4.8$$

c_V ist die Feststoffkonzentration der aufgegebenen Suspension. Werden Gl. 4.6-4.8 in Gl. 4.5 eingesetzt, wird der allgemeine Ausdruck für die Anzahl an Beanspruchungsvorgängen in der RWKM erhalten:

$$BZ \propto \frac{\varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon)}{(1 - \varphi_{MK} \cdot (1 - \varepsilon)) \cdot c_V} \cdot \frac{n \cdot t}{d_{MK}} \quad 4.9$$

In allen Experimenten zur Delaminierung von Graphit in der RWKM wurden die Masse der MK, die Masse des eingesetzten Graphites und damit ε , φ_{MK} (0,56) und c_V ($4,9 \cdot 10^{-3}$) konstant gehalten. Damit skaliert die MK Anzahl und somit auch die Anzahl der Kollisionen über die Beanspruchungszeit mit $1/d_{MK}$. Das Produkt aus B und BZ (Gl. 4.4 und 4.9) ist proportional zur Summe der übertragenen Energie der MK auf die Kohlenstoffpartikeln über die Prozessdauer (E_m). E_m darf nicht mit der eingetragenen Energie in die Delaminationskammer gleichgesetzt werden, diese kann nur über einen Drehmomentaufnehmer ermittelt werden.

Neben der Beanspruchung von Graphitpartikeln in der RWKM im aktiven Volumen zweier MK existiert auch die Möglichkeit der autogenen Beanspruchung der Graphitpartikeln. Die autogene Beanspruchung kann für die verwendeten Parameter in der RWKM vernachlässigt werden, da selbst die kleinste MK Größe ($d_{MK} = 30 \mu\text{m}$) eine um den Faktor 10 höhere Energie während der Beanspruchung, im Vergleich zur Kollision zweier Graphitpartikeln von maximaler Größe ($\sim 20 \mu\text{m}$) des Aufgabegutes, übertragen.⁷⁹

In Abbildung 44 a) und b) ist E_m^* auf die maximal übertragene Energie $E_m = 0,499 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($d_{MK} = 100 \mu\text{m}$, $v_R = 3,25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und $t = 1,5 \text{ h}$) normiert. Die Konzentration wird anhand von UV/Vis Messungen über den Extinktionskoeffizienten nach Lotya et al.⁶⁶ in Suspensionen bestimmt.

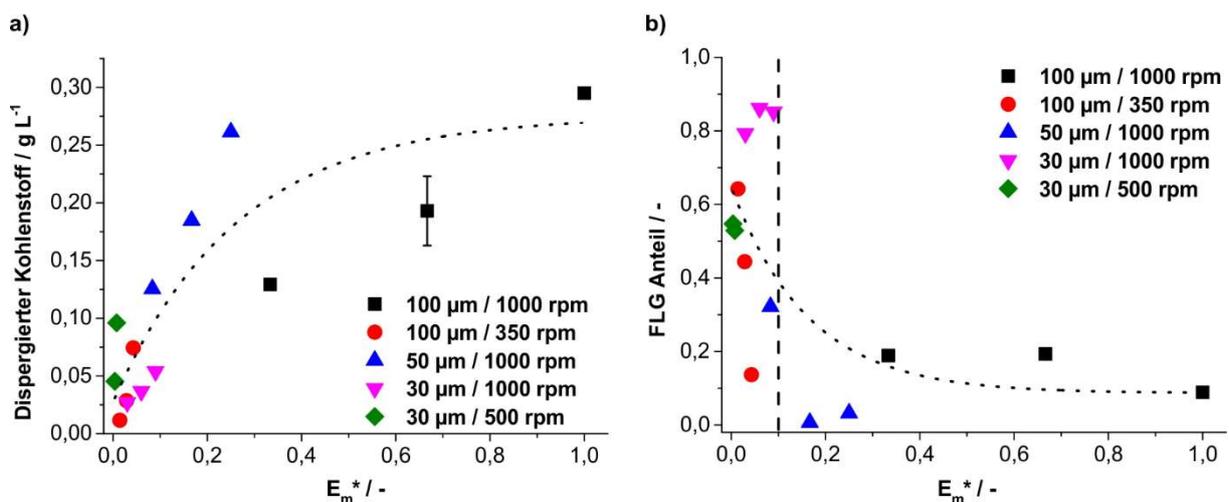


Abbildung 44 a) Dispergierte Kohlenstoffkonzentration nach UV/Vis und b) FLG Anteil bestimmt durch SRS für die in der Legende gelisteten RWKM Prozessparameter einer Graphit-Suspension mit Graphit 1 Gew.% und TW80 0,1 Gew.% in Wasser. E_m^* ist der normierte massenspezifische Energieeintrag.⁷⁹

Für längere Prozesszeiten unter konstanten Prozessparametern wird ein linearer Anstieg der Konzentration erhalten. Allgemein steigt die Konzentration an dispergiertem Nano Graphit mit zunehmendem Energieeintrag E_m^* .

Der FLG Anteil der Suspensionen wird über die Auswertung von SRS Analysen ermittelt (vergleiche Kapitel 3.2.3). Der FLG Anteil sinkt mit steigendem E_m^* signifikant. Nur für $E_m^* < 10\%$ werden FLG Anteile $< 30\%$ gefunden. Demnach werden die van der Waals Kräfte der Graphitpartikeln bereits bei kleinen BI in der RWKM überwunden und die Plättchen delaminiert. Mit steigender Energie werden zwar mehr nanoskalige Teilchen in Suspension erzeugt, die Qualität der Teilchen sinkt jedoch mit steigendem Energieeintrag. Ausschließlich für $d_{MK} = 30\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$ bei sehr langsamer Umdrehungsgeschwindigkeit von 350 rpm des Rührers konnten hinreichend niedrige Werte für E_m^* erreicht werden, um eine gute Produktqualität zu erhalten.

4.2.4. Defekteintrag und Beanspruchungsintensitäten

Neben dem Grad der Delaminierung sind die Erhaltung der lateralen Dimensionen und die Vermeidung von Lochdefekten während des Prozesses wichtige Ziele der Prozessoptimierung. Die qualitative Auswirkung der Prozessparameter auf die lateralen Dimensionen und Defekte wird mit Hilfe von SRS Analysen evaluiert.

Abbildung 45 zeigt, dass mit steigendem E_m^* auch höhere Werte für I_D/I_G gemessen werden, welche bei $E_m^* \sim 0,2$ ein Maximum von $\sim 2,2$ erreichen und für höhere Energieeinträge wieder leicht fallen. Der Anstieg des I_D/I_G mit steigendem E_m^* kann zu Teilen auf den Bruch der Teilchen und dem damit verbundenen, von Rändern induzierten Anstieg des I_D/I_G zurückgeführt werden. Werte $I_D/I_G < 1$, die potentiell nur von Rändern und nicht durch Defekte verursacht werden, werden ausschließlich für $E_m^* < 10\%$ erhalten. Nach AFM beträgt die laterale Dimension der erzeugten Partikeln für $E_m^* < 10\%$ ca. 20-500 nm (siehe Anhang Abbildung 74).⁷⁹ Anhand der Korrelation der Beanspruchungsintensität und I_D/I_G (siehe Abbildung 46 a)) ist ersichtlich, dass nur sehr kleine $BI < 1\ \text{nJ}$ zu defektarmen Produkten ($I_D/I_G < 1$) führen. Für $BI > 1\ \text{nJ}$ liegt der Wert für I_D/I_G in der Regel > 1 , also im defektinduzierten Bereich (siehe Kapitel 3.2.1).

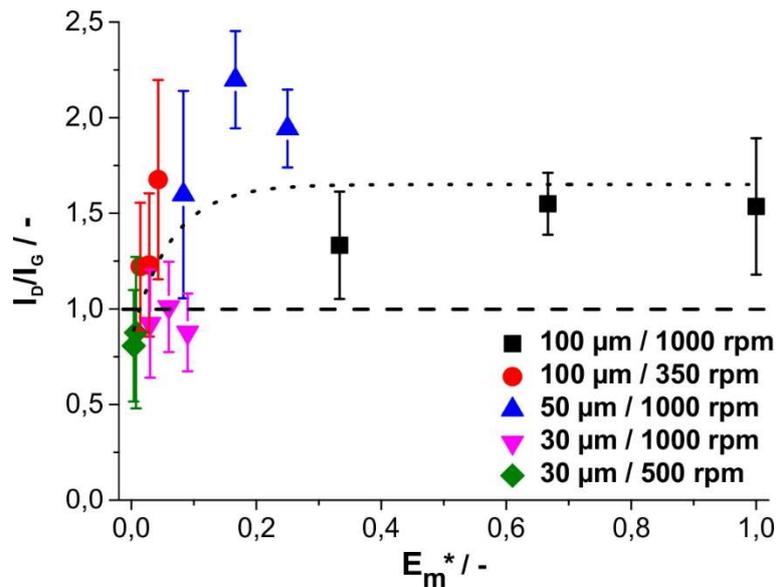


Abbildung 45 Mittelwert und Standardabweichung des I_D/I_G nach SRS gegen E_m^* von Standardsuspensionen aus dem RWKM Prozess.⁷⁹

Zur besseren Differenzierung von Bruch und Defekten muss ebenfalls Γ_G betrachtet werden. In Abbildung 46 b) ist die Entwicklung von Γ_G gegen BI aufgetragen. Hohe Beanspruchungsintensitäten korrelieren mit ebenfalls hohen Werten für Γ_G . Nur für $BI < 1$ nJ liegen die Werte im defektarmen Bereich (1), während $BI > 1$ nJ im Bereich (2) mit hoher Defektdichte liegen (siehe Kapitel 3.2.1).

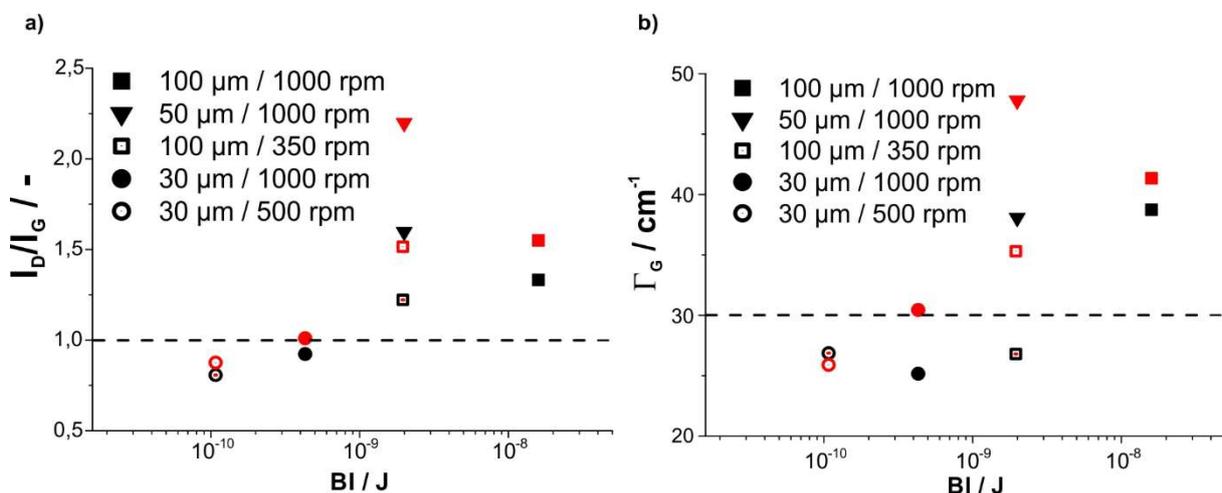


Abbildung 46 Mittelwerte von a) I_D/I_G und b) Γ_G nach SRS Analyse von Standardsuspensionen aus dem RWKM Prozess aufgetragen gegen die Beanspruchungsintensität. Schwarz steht für 30 Min und Rot für 60 Min Prozessdauer.⁷⁹

Die leicht abnehmenden Werte des I_D/I_G für hohe E_m^* sind an den Übergang von Bereich 1 zu 2 der Defektdichte geknüpft ($\Gamma_G \gg 30 \text{ cm}^{-1}$). Aus Abbildung 44 - Abbildung 46 kann abgeleitet werden, dass es für $BI > 1$ nJ zu einer Änderung des Prozesses kommt. Es wurden während der Herstellung vermehrt Defekte in die

Teilchen eingetragen. Aus Abbildung 46 geht hervor, dass im Allgemeinen längere Prozesszeiten zu ebenfalls höheren I_D/I_G und Γ_G führen. Für $BI = 0,43$ nJ ($d_{MK} = 30$ μm bei 1000 rpm) kann keine Abhängigkeit zwischen Qualität und Prozessdauer festgestellt werden.⁷⁹ Das Zusammenspiel aus BI und BZ kann bei der näheren Betrachtung zweier Grenzfälle mit nahezu gleicher BI von ~ 2 nJ verdeutlicht werden: Fall 1 $d_{MK} = 100$ μm mit $v_R = 350$ rpm und Fall 2 $d_{MK} = 50$ μm und $v_R = 1000$ rpm. BZ skaliert direkt proportional mit der Prozessdauer sowie der Geschwindigkeit des Rührers und ist indirekt proportional zu d_{MK} . Fall 1 ergibt für eine kurze Prozesszeit ($t = 30$ Min) noch defektarme Teilchen, längere Beanspruchung der Teilchen ($t = 60$ Min) führt jedoch zu einem starken Defekteintrag (siehe Abbildung 46 b)). Für Fall 2 wird eine $\sim 5,7$ -fach höhere BZ bei gleicher Prozesszeit erreicht und eine $\sim 2,9$ -fach höhere BZ für eine Prozessdauer von 30 Min im Vergleich zu 60 Min von Fall 1. Die deutlich höhere BZ bei ausreichend großer BI führt daher zu einem starken Anstieg der Defektdichte der hergestellten Partikel.⁷⁹ Zusammengefasst zeigen Abbildung 44 - Abbildung 46, dass es nur für hinreichend kleine BI zu einem qualitativ hochwertigen Produkt kommt.⁷⁹

4.2.5. Scherkraft als Triebkraft für die Delaminierung

In Konsequenz wurde systematisch die Dämpfung der Mahlkörper durch Erhöhung der Viskosität der Suspension untersucht. Um die Viskosität im Bereich von 1-3,5 mPa·s anzupassen, wurden definierte Mengen an Saccharose zu der jeweiligen Standardsuspension (Graphit 1 Gew.% und TW80 0,1 Gew.%) gegeben. In Vorversuchen konnte kein Einfluss auf die kolloidale Stabilität der Suspension festgestellt werden.⁷⁹

Es kann gezeigt werden, dass bei einer Steigerung der Viskosität der Suspension bei konstanten Prozessparametern die Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff erst leicht sinkt und mit weiterer Steigerung wieder ansteigt. Die Ausbeute an FLG steigt hingegen kontinuierlich für eine höhere Viskosität der Suspension (siehe Abbildung 47). Um den Einfluss der Viskosität auf die Ausbeute an dispergiertem Kohlenstoff und dem FLG Anteil zu verstehen, müssen Effekte wie die Dämpfung der Bewegung der MK, Scherkräfte und Reibungskräfte betrachtet werden.

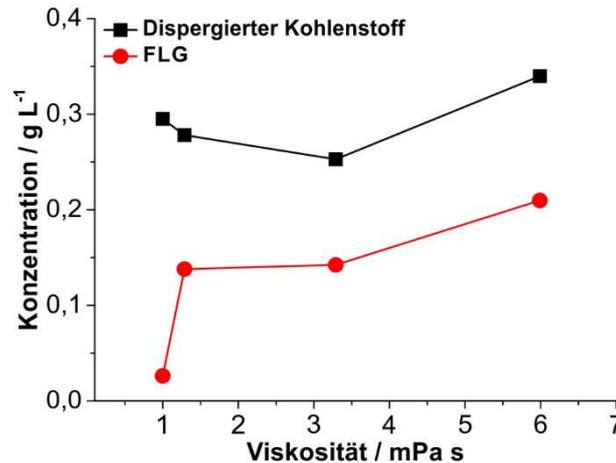


Abbildung 47 Einfluss der Viskosität auf die erreichte Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff und der FLG Konzentration für 90 Min Prozesszeit bei 1.000 rpm und $d_{MK} = 100 \mu\text{m}$ einer Standardsuspension versetzt mit unterschiedlichen Mengen Saccharose zur Einstellung der Viskosität.

Wird die Viskosität der Suspension erhöht, wird die Bewegung der MK gedämpft, dies hat eine Verringerung der übertragenen Stoßenergie zur Folge. Die verminderten Kompressionskräfte verhindern den Bruch und den Eintrag von Defekten in das Material. Die Effizienz der Reduktion der Beanspruchungsintensität, hervorgerufen durch die Erhöhung der Viskosität, kann durch den Energieübertragungskoeffizienten r_η ausgedrückt werden. Die Gruppe um A. Kwade²⁰⁷ leitete den Ausdruck für r_η durch eine Anpassung an das Modell nach Davis et al.²⁰⁸ her. Das Modell beschreibt die Kollision zweier Kugeln, die sich während der Bewegung in einem viskosen Medium annähern.⁷⁹ Die dimensionslose Kennzahl r_η beschreibt die durch die Viskosität hervorgerufene Energieübertragung der MK für ein Partikel im aktiven Volumen. Sie ist gegeben mit:

$$r_\eta = \left[1 + \frac{1}{St_{MK}} \cdot \ln\left(\frac{x}{d_{MK}}\right) \right]^2 \quad 4.10$$

x steht für die Partikelgröße und St_{MK} für die Stokessche Zahl der Mahlkörper. St_{MK} ist gegeben durch:

$$St_{MK} = \frac{v_{MK} \cdot d_{MK} \cdot \rho_{MK}}{9 \cdot \eta} \quad 4.11$$

v_{MK} steht für die Geschwindigkeit der MK. Die Verknüpfung von Gl. 4.10 und Gl. 4.11 ergibt den Ausdruck für die Abhängigkeit des Energieübertragungskoeffizienten als Funktion der Viskosität:

$$r_\eta = \left[1 + \frac{9 \cdot \eta}{v_{MK} \cdot d_{MK} \cdot \rho_{MK}} \cdot \ln\left(\frac{x}{d_{MK}}\right) \right]^2 \quad 4.12$$

In der Versuchsreihe waren die Dichte ρ_{MK} und der Durchmesser d_{MK} der Mahlkörper mit 100 μm YZ MK konstant gehalten und es wurden kurze Prozesszeiten betrachtet. Somit kann x in erster Näherung als die Ausgangspartikelgröße angenommen werden. Ebenso gilt: $d_{MK} > x$.⁷⁹ Der Energieübertragungskoeffizient nimmt damit proportional zum Quadrat der Viskosität ab und kann Werte zwischen 0-1 annehmen. Die reale Beanspruchungsintensität kann aus dem Produkt aus Gl. 4.4 und r_η abgeschätzt werden. Steigende Werte der Viskosität gehen demnach mit einer stärkeren Dämpfung der übertragenden Normalkraft bei einer Kollision der MK einher. Dies wirkt sich positiv auf das Bruchverhalten und den Defekteintrag der beanspruchten Graphit-Suspensionen aus. Des Weiteren müssen Scherkräfte und Reibungskräfte durch die gesteigerte Viskosität adressiert werden. Lee et al.³⁷ und Lee et al.²⁰⁹ zeigten anhand von Reibungstests an FLG Partikeln in einem AFM, dass die notwendige Reibungskraft für die Delaminierung einer Graphenlage von einem FLG-Stapel mit sinkender Lagenzahl zunimmt. Sie führten den Anstieg in der notwendigen Kraft für die Scherung der Lagen bei geringerer Lagenzahl auf die steigende Flexibilität der Teilchen zurück. Durch die höhere Flexibilität kann mehr mechanische Energie in mögliche Schwingungen außerhalb der Ebene dissipiert werden. Dies ist ein wichtiger Grund, warum FLG deutlich leichter im Vergleich zu Graphen erzeugt werden kann.

Die Scherkraft, welche auf die Partikeln wirkt, ist ein Produkt aus Schubspannung und Oberfläche der Partikeln. Die Schubspannung wiederum ist das Produkt aus Viskosität und der Scherrate.²⁰⁶ Da die Experimente bei identischer Ausgangskorngröße sowie konstanten Werten für d_{MK} und der Rührergeschwindigkeit durchgeführt wurden, ist die Änderung der Scherkraft einzig eine Funktion der Viskosität. Paton et al.¹⁰⁸ zeigten, dass die Ausbeute und die Delaminierung der Graphitpartikeln bei der Beanspruchung von Graphit in einer Rotor-Stator Einheit eine Funktion der Scherkraft ist. Die Steigerung der Ausbeute an FLG nach Abbildung 47 kann damit über die optimierten Prozessbedingungen mit höherer Scherkraft erklärt werden.⁷⁹ Der leichte Abfall in der Konzentration bei 10-20% erhöhter Viskosität ist auf die Dämpfung und den damit verminderten Energieeintrag in das System zurückzuführen. Es kommt zu einer verminderten Zerkleinerung der Partikeln über Bruch. Die Delaminierung einer größeren Fläche ist an einen höheren Energiebedarf geknüpft. Mit der Erhöhung der Viskosität wird die Delaminierung der Partikeln durch die diskutierten viskosen Effekte stark verbessert. Dies führt zu einem Anstieg der Ausbeute an Nano Graphit sowie auch an FLG (siehe Abbildung 47).⁷⁹

Eine weitere Differenzierung über den Grad der Delaminierung der Teilchen und die laterale Größe/Defektdichte erfolgt anhand der Korrelation der I_{2D} und I_D/I_G Werte (siehe Abbildung 48). Der gekennzeichnete Bereich markiert den Zielbereich des Produktes. Die Zusammensetzung liegt im Bereich FLG bis Graphen und kann dem defektarmen Bereich zugeordnet werden. Wie Abbildung 48 zu entnehmen ist, kann gezeigt werden, dass bei den gewählten Prozessparametern von 1.000 rpm und

100 μm eine erhöhte Viskosität zu einem besseren Grad der Delaminierung und insbesondere für 5,98 mPa·s eine deutliche Reduktion der Defektdichte erzielt wird.

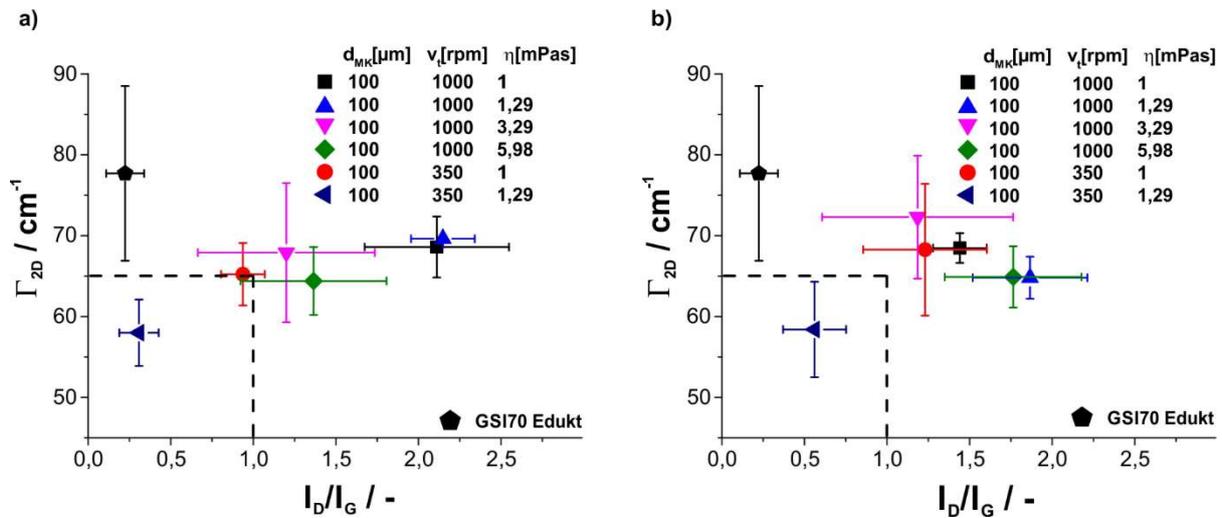


Abbildung 48 Γ_{2D} vs. I_D/I_G inklusive Standardabweichungen für verschiedene Prozessparameter in Abhängigkeit der Viskosität des Mediums für eine Prozessdauer von a) 30 Min und b) 60 Min.⁷⁹

In Kapitel 4.2.4 wurde gezeigt, dass für $BI < 1$ nJ, d.h. $d_{MK} = 30 \mu\text{m}$, Produktpartikeln mit einer sehr geringen Defektdichte und hohem FLG Anteil erhalten werden. Weiter konnte gezeigt werden, dass für eine Rührerumfangsgeschwindigkeit von 350 rpm und d_{MK} von 100 μm für kurze Prozesszeiten ebenfalls defektarme Partikeln mit hohem FLG Anteil erhalten werden. Alle Ergebnisse in einem Diagramm zusammengefasst, ergeben eine „road map“ für die Optimierung der Prozessparameter (Abbildung 49). Für kleine BI können Defekte bei der Produktion vermieden werden. Die Erhöhung der Viskosität des Mediums führt zu einer besseren Energieübertragung durch verbesserte fluiddynamische Effekte bei der Mahlkörperbewegung während des Prozesses und so zu einer besseren Graphitdelaminierung.⁷⁹ Die höchste Produktqualität wird dementsprechend für 350 rpm und d_{MK} von 100 μm bei einer Viskosität von 1,29 mPa·s des Mediums erhalten. Es wird eine nahezu quantitative FLG Ausbeute unabhängig von der Prozesszeit (97,6% FLG für 30 Min und 91,8% FLG für 60 Min Prozessdauer) erhalten. Der Anteil an Graphenplättchen liegt bei 0,5% (siehe Abbildung 22).

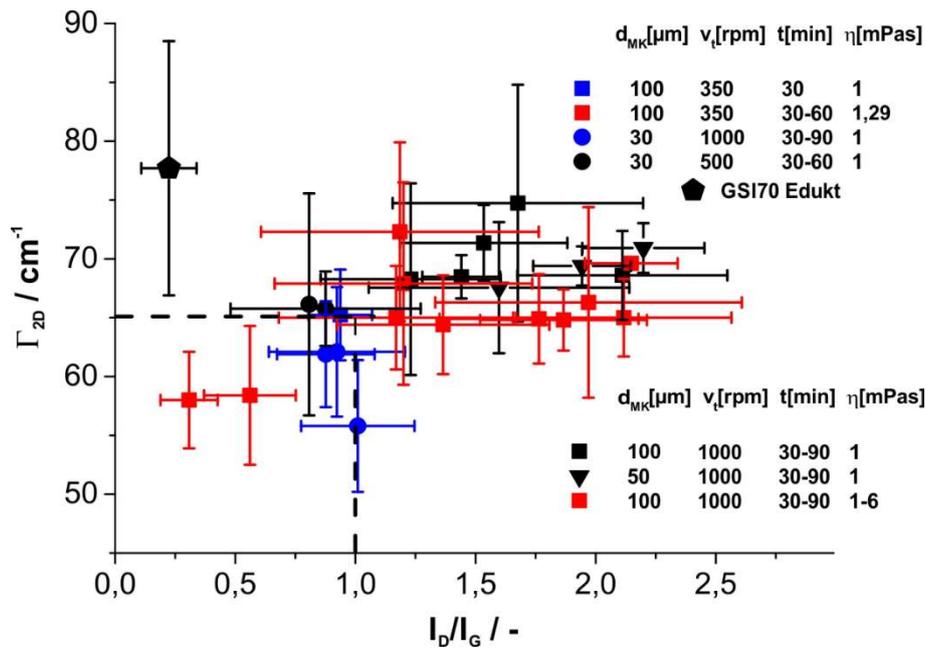


Abbildung 49 Γ_{2D} vs. I_D/I_G inklusive Standardabweichungen für alle Prozessparameter in Abhängigkeit der Viskosität des Mediums (Prozesszeiten sind indifferent dargestellt).⁷⁹

4.2.6. Skalierbarkeit der Graphitdelaminierung in der RWKM

Für die Verwendung von Graphen und FLG in Anwendungen im Bereich von Elektronik oder Polymerfüllungen und Ähnlichem sind große Mengen an Produkt notwendig. Die rein mechanische Exfoliierung in flüssigem Medium stellt einen vergleichsweise einfachen und im Vergleich zu Bottom-Up Prozessen kosteneffizienten Prozess dar. Für eine kommerzielle Nutzung muss jedoch die Skalierbarkeit belegt werden. Im Allgemeinen ist die RWKM basierte Herstellung von Nanopartikeln sehr gut skalierbar.²¹⁰ Für die Skalierbarkeit der Herstellung von nanoskaligen Schichtmaterialien fehlte dieser Nachweis bisher. Um die Skalierbarkeit zu demonstrieren, wurde eine Graphit-Suspension in einem 0,2 L und einem 2,0 L Ansatzvolumen in einer RWKM PE075 bzw. PE05 (beide Netzsch, Deutschland) unter vergleichbaren Beanspruchungsbedingungen untersucht.⁷⁹ Aus Abbildung 50 ist ersichtlich, dass nach einer Prozesszeit von 7 h ein fast identischer FLG Anteil (82% FLG für 0,2 L Ansatzvolumen und 78% FLG für 2,0 L Ansatzvolumen) der Suspension und der erreichten Konzentration erhalten wird.

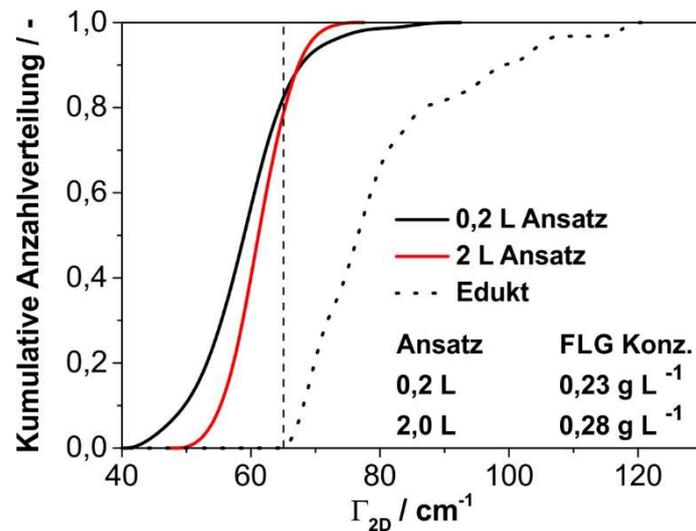


Abbildung 50 Kumulative Verteilung des I_{2D} für 7 h prozessierte Suspensionen als Funktion des Ansatzvolumens in einer Rührwerkskugelmühle mit $100\ \mu\text{m}$ YZ MK als Funktion des Ansatzvolumens. Die Suspensionen wurden vor der SRS Analyse auf eine cut size von $400\ \text{nm}$ zentrifugiert.⁷⁹

Einzig die Verteilung des I_{2D} für den 2,0 L Ansatz ist im Vergleich zu dem 0,2 L Ansatz sogar etwas enger. Insgesamt belegen die Befunde daher die gute Skalierbarkeit der Graphitdelaminierung im RWKM Prozess.⁷⁹

4.3. FLG Produktion im Hochdruckhomogenisator

Die Hochdruckhomogenisation (HPH) ist eine gut skalierbare Methode, die hervorragend geeignet ist, um wasserbasierte Suspensionen zu beanspruchen. Sehr kurze Verweilzeiten in der Düse (< 1 s) führen zu milden Prozessbedingungen, wodurch Defekte potentiell vermieden werden können.⁷⁸ Klassisch wird HPH z.B. im Bereich der Lebensmittelindustrie oder des Life Science für den Aufschluss von Zellen²¹¹, für die Herstellung von Emulsionen^{212,213} oder mit aktiven Pharmazeutika beladenen Dispersionen^{214,215} verwendet.⁷⁸ Die Gruppe von Mühlhaupt et al.^{30,216,217} zeigte in mehreren Beiträgen die erfolgreiche Exfoliierung von thermisch reduziertem GO über das HPH Verfahren. Sie verwendete hochbeladene Graphensuspensionen (bis zu 15 g L^{-1}) für die Herstellung von graphenbasierten Nanokompositen mit stark verbesserten mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Schlüter et al.²¹⁷ konnten keine stabile Suspension aus unmodifiziertem Graphit herstellen. Dies gelang Yi et al.^{218,219} und Shen et al.²²⁰ Sie zeigten, dass unmodifizierter Graphit im HPH Verfahren delaminiert werden kann und untersuchten den Einfluss der Ausgangskonzentration an Kohlenstoff und der Prozesszeit auf die Produktmorphologie. Liang et al.¹⁸¹ produzierten defektarmes FLG in einem 10 L Ansatz nach einem Strahlkavitationsverfahren. Darüber hinaus zeigten Li et al.²²¹ und Yi et al.^{219,222}, dass neben Graphit auch BN und MoS_2 als weitere 2D Schichtmaterialien im HPH Verfahren delaminiert werden können. Dafür waren jedoch Prozesszeiten von bis zu 8 h notwendig.¹⁸¹ Wie im Folgenden vorgestellt, kann mit einem industriellen Hochdruckhomogenisator in einem 5 L Ansatz die Prozesszeit auf < 3 h stark reduziert werden und es wird defektarmes FLG in guter Konzentration erhalten.⁷⁸ Wie in Kapitel 4.2 beschrieben und begründet, wurde als Standardsuspension der unmodifizierte, isostatische Graphit (GSI 70) und als Stabilisator TW80 verwendet.

Die in diesem Kapitel gezeigten und diskutierten Ergebnisse wurden unter Nacken et al.⁷⁸ veröffentlicht.

4.3.1. Einfluss der Prozessparameter auf die Ausbeute

Die Produktkonzentration ist eine wichtige Kenngröße einer technischen Produktion, um die Produktionsrate zu ermitteln. Für das HPH Verfahren wurde die Produktkonzentration durch den in Kapitel 3.1 bestimmten Extinktionskoeffizienten ermittelt ($\epsilon_{\lambda, 660 \text{ nm}} = 1028 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).⁷⁸ Im Einklang mit den Ergebnissen der Versuche in der RWKM wird für TW80 die maximale Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff erreicht (siehe Anhang Abbildung 75 b)). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Produktsuspensionen vor der Analyse auf 400 nm sTrKorn zentrifugiert. Das beste

Ergebnis in Bezug auf Stabilität und Konzentration der erzeugten Suspension wurde mit 0,5 Gew.% TW80 erhalten.⁷⁸ Die Standardsuspension besteht demnach aus 1 Gew.% Graphit und 0,5 Gew.% TW80 in Wasser. Die Standardsuspensionen wurden bei Drücken von 10-70 MPa beansprucht. Unabhängig vom gewählten Druck wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Durchläufe und erreichter Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff erhalten (siehe Abbildung 51 a)). Der durchschnittliche Anstieg der Konzentration pro Durchlauf in Abbildung 51 b) ist in Abbildung 51 a) dargestellt.

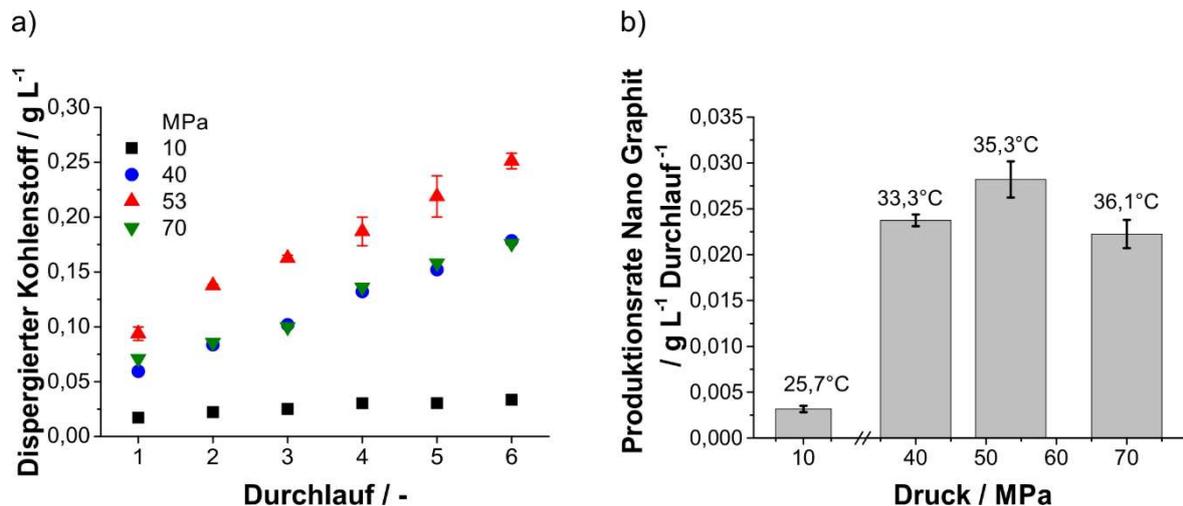


Abbildung 51 Erzeugte Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff einer Standardsuspension im HPH Verfahren für den Standard sTrKorn von 400 nm, a) als Funktion des Druckes über die Anzahl der Durchläufe, b) die erreichte Produktionsrate an dispergiertem Kohlenstoff pro Durchlauf und die Temperatur der Suspension nach dem Prozess.⁷⁸ *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

Mit steigendem Druck wird auch eine höhere Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff gefunden mit der maximalen Konzentration 0,251 g·L⁻¹ bei 53 MPa und nach 6 Durchläufen. Der durchschnittliche Anstieg für 53 MPa zeigt 28,2 mg·L⁻¹·Durchlauf⁻¹. Für eine weitere Druckerhöhung sinkt die Konzentration um durchschnittlich 20% auf das Niveau der erreichten Konzentration bei 40 MPa. Für gewöhnlich ist bei einer Steigerung der zugeführten Energie auch mit einem Anstieg der erreichten Konzentration zu rechnen. Die Erklärung in diesem Fall wird im Folgenden anhand der Diskussion zu möglichen Mechanismen für die Delaminierung des Graphites im HPH Verfahren gegeben.

Yi et al.^{219,222} untersuchten die Delaminierung von BN, Graphit und MoS₂ für die Beanspruchung im HPH Verfahren über Computer gestützte fluiddynamische (CFD) Simulationen und zeigten, dass sowohl Reynolds Schubspannung, durch Druckabnahme induzierte Normalkräfte, Partikel-Partikel Kollisionen und Kavitation zur Delaminierung beitragen. Es ist davon auszugehen, dass für die gezeigten HPH Versuche prinzipiell die gleichen Mechanismen von Bedeutung sind. Aufgrund einer

abweichenden Düsengeometrie lassen sich die Befunde jedoch nicht quantitativ übertragen.⁷⁸ Die quantitative Beschreibung der einzelnen Kräfte während der Beanspruchung der Suspension in einer Düse ist prinzipiell durch eine exakte fluiddynamische Betrachtung möglich. Im Rahmen dieser Arbeit war dies aufgrund der im Detail unbekanntenen Düsengeometrie (unterliegt der Geheimhaltung des Herstellers) nicht möglich. Zudem liegt der Schwerpunkt der Arbeit auf der genaueren Analyse der Produktsuspension und nicht auf Fluidodynamik. Für einfache qualitative Aussagen wird ein geschätzter Düsendurchmesser (D) von $\sim 240 \mu\text{m}$ und ein Volumenstrom (\dot{V}) von $20\text{-}60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ verwendet.²²³ Für die Berechnung der Reynoldszahl (Re) wird die Viskosität (η) von Wasser bei der jeweils nach dem Passieren der Düse gemessenen Temperatur der Suspension verwendet (siehe Abbildung 51).⁷⁸ Die Strömungsgeschwindigkeit u wird aus dem Quotienten von Volumenstrom über dem Düsenquerschnitt berechnet.

$$Re = \frac{\rho \cdot D \cdot u}{\eta} \quad 4.13$$

Bereits für den minimalen Volumenstrom ($20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) liegt die berechnete Reynoldszahl > 10.000 . Für alle untersuchten Drücke kann somit von einem vollständig ausgebildetem turbulenten Strömungsprofil ausgegangen werden. Liu et al.¹⁸⁰, Paton et al.¹⁰⁸ und Varrla et al.¹⁸² wiesen nach, dass Scherraten $> 10.000 \text{ s}^{-1}$ hervorragend geeignet sind, um Graphit im Rotor-Stator Verfahren zu delaminieren. Sie fanden, dass höhere Scherraten zu einer gesteigerten Konzentration an Produktpartikeln führten.

Anhand von CFD Simulationen und *micro Particle Image Velocimetry* ($\mu\text{-PIV}$) wurde gezeigt, dass Kavitation während des HPH Prozesses bereits ab 5 MPa auftritt.^{224,225} Höhere Drücke führten zu stärkeren Kavitationen.²²⁴ Für alle untersuchten Drücke ist demnach von auftretender Kavitation im Prozess auszugehen, sofern kein Gegendruck über das Gegendruckventil eingestellt wird. Im HPH Prozess kann Kavitation durch den Einsatz eines Gegendruckes unterdrückt werden. Gothsch et al.²²⁴ beobachteten, dass bei einem Druckverhältnis von 16 MPa Gegendruck und 52 MPa Gesamtdruck die Kavitation vollständig unterdrückt wurde. Das Druckverhältnis entspricht einer Thoma-Zahl von $0,31$. Sie steht für den Quotienten aus Gegendruck zu Gesamtdruck. Um den Einfluss der Kavitation auf die Suspension im HPH Prozess zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Drücken und Gegendrücken durchgeführt (siehe Anhang Abbildung 75). Experimente wurden mit Thoma-Zahlen bis zu $0,67$ durchgeführt. Es zeigt sich, dass Versuche bei unterschiedlicher Thoma-Zahl, aber mit identischem Gesamtdruck näherungsweise gleiche Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff liefern. Die Kavitation trägt somit zur Delaminierung bei, liefert aber nicht den entscheidenden Beitrag der Delaminierung von Graphit im HPH Verfahren.

Im RWKM Prozess kann es zu einer autogenen Beanspruchung kommen (vergleiche Kapitel 4.2.3). Auch für den HPH Prozess wird in Analogie für die turbulente Strömung eine Betrachtung der autogenen Delaminierung durch Partikel-Partikel Kollisionen durchgeführt. Für eine fixierte Eduktkonzentration ist die Kollisionsrate proportional zu dem Kollisionskern (β_0) der Teilchen und steigt mit dem Durchmesser der Teilchen an. Nach Saffman und Turner²²⁶ berechnet sich β_0 für nicht interagierende Partikeln in einem turbulentem Strömungsfeld zu:

$$\beta_0 = \sqrt{\frac{8 \cdot \pi}{15} \cdot \left(\frac{x_1}{2} + \frac{x_2}{2}\right)^3 \cdot \left(\frac{E_m \cdot \rho_{Fl}}{\eta}\right)^{0,5}} \quad 4.14$$

Dabei sind x_1 und x_2 die Durchmesser der kollidierenden Partikeln, η die Viskosität des Fluids, ρ_{Fl} die Dichte des Fluids und E_m der massenspezifische Energieeintrag.

E_m im HPH Verfahren ist gegeben durch:²²⁷

$$E_m = \frac{p_{Düse}}{\rho_{Fl} \cdot c_m} \quad 4.15$$

Mit $p_{Düse}$ dem Druckverlust über die Düse und c_m als Massenkonzentration der Eduktpartikeln der Suspension. Für Eduktpartikeln der mittleren Größe $x_{1,2} = 20 \mu\text{m}$ steigt die Kollisionsrate im Druckbereich von 10-70 MPa um den Faktor 3.⁷⁸ Die Wahrscheinlichkeit der autogenen Delaminierung durch Partikel-Partikel Kollisionen steigt demzufolge mit zunehmendem Druck. Die Konzentration an Produktpartikeln steigt jedoch im Bereich von 10-70 MPa um den Faktor 10 (siehe Abbildung 51).

Das Ergebnis der Diskussion der Scherrate, Kavitation und Kollisionsrate im HPH Prozess führt zu der Annahme, dass ein höherer Druck auch zu einer höheren Produktkonzentration führen sollte. Die höchste Konzentration wird jedoch nicht für den maximalen Druck von 70 MPa, sondern für 53 MPa erhalten. Eine mögliche Ursache ist an die Agglomeration der Teilchen in Suspension geknüpft. Nach Gl. 4.14 steigt mit höherem Druck auch die Wahrscheinlichkeit, dass sich Edukt- und Produktpartikeln treffen.⁷⁸ Dies kann zu Agglomeration von Partikeln und der Bildung von Agglomeraten führen. Wie Abbildung 51 b) zeigt, steigt mit einem höheren Druck ebenfalls die eingetragene Energie und die Temperatur in der Suspension. Es wird eine maximale Temperatur von 36,1°C für 70 MPa erreicht. Erhöhte Temperaturen wirken im Allgemeinen der Physisorption des Tensids auf der Graphenoberfläche entgegen und behindern die Adsorption der freien Oberfläche.^{184,228}

Diese These der Destabilisierung großer Teilchen für 70 MPa wird durch die Zentrifugation der jeweiligen Suspension auf ein sTrKorn von 200 nm im Vergleich zum Standard sTrKorn von 400 nm bestätigt. Wie aus Abbildung 52 zu entnehmen ist, wird bei der Auswertung kleinerer Produktpartikeln (cut size 200 nm) die erwartete Steigerung der Produktkonzentration mit steigendem Druck bis einschließlich 70 MPa beobachtet.

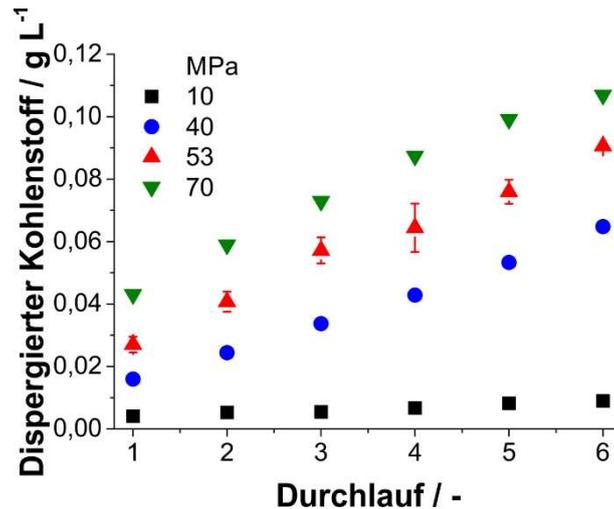


Abbildung 52 Erzeugte Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff einer Standardsuspension im HPH Verfahren für die cut size von 200 nm als Funktion des Druckes über die Anzahl der Durchläufe.⁷⁸ *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

Aus dem Vergleich der Abbildung 51 a) und Abbildung 52 lässt sich ableiten, dass Partikeln mit $sTrKorn > 200$ nm bei einem Druck von 70 MPa zu Größen $sTrKorn > 400$ nm agglomerieren, welche durch den Standard Separationsschritt der Zentrifugation vor der Konzentrationsbestimmung entfernt wurden.

Der optimale Druck für eine maximale Produktausbeute liegt bei 53 MPa. Für diesen Druck wurde die Übertragbarkeit auf einen unmodifizierten Naturgraphit und den ionischen Stabilisator SDS getestet (siehe Anhang Abbildung 75). Die Ausbeute für den unmodifizierten Naturgraphit (GNP 6) liegt dabei leicht über dem synthetischen Graphit (GSI 70). Dies kann auf die geringere laterale Dimension der Graphitflocken des Naturgraphit zurückgeführt werden, der mit einer mittleren Partikelgröße von $3,5 \mu m$ deutlich kleiner als der synthetische Graphit mit $20 \mu m$ ist. Kleine Flockengrößen benötigen einen geringeren Energieeintrag, um die vdW-Kräfte bei der Delaminierung zu überwinden.

4.3.2. Produktqualität und FLG Konzentration

Für das RWKM Verfahren konnte die Produktqualität erfolgreich mit den Prozess- und Suspensionsparametern korreliert werden. Für den HPH Prozess wird eine genaue Analyse der Partikelmorphologie über SRS, AFM und AUZ vorgenommen.

Zu Beginn wird die maximale Konzentration an FLG in Suspension bestimmt. Hierfür wird die Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff (UV/Vis) nach sechs Durchläufen für den jeweiligen Druck mit dem FLG Anteil (SRS) korreliert (siehe Abbildung 53 b)). Bereits für 10 MPa wird ein sehr hoher FLG Anteil von 85% gefunden. Der höchste FLG Anteil beträgt 94% für 40 MPa. Für 53 MPa und 70 MPa wird ein FLG Anteil von

je 89% bzw. 88% erhalten (siehe Abbildung 53 a)). Im gesamten Druckbereich kann somit ein sehr guter Delaminierungsgrad nachgewiesen werden. Die Γ_{2D} Summenverteilung zeigt ebenfalls, dass für einen steigenden Druck im HPH Prozess auch ein höherer Anteil an sehr gut delaminiertem Produkt (3 Lagen und weniger) in Suspension erhalten wird. In der Suspension beansprucht bei 53 MPa und 6 Durchläufen werden $\sim 0,5\%$ Graphen gefunden (siehe Abbildung 53 a)).

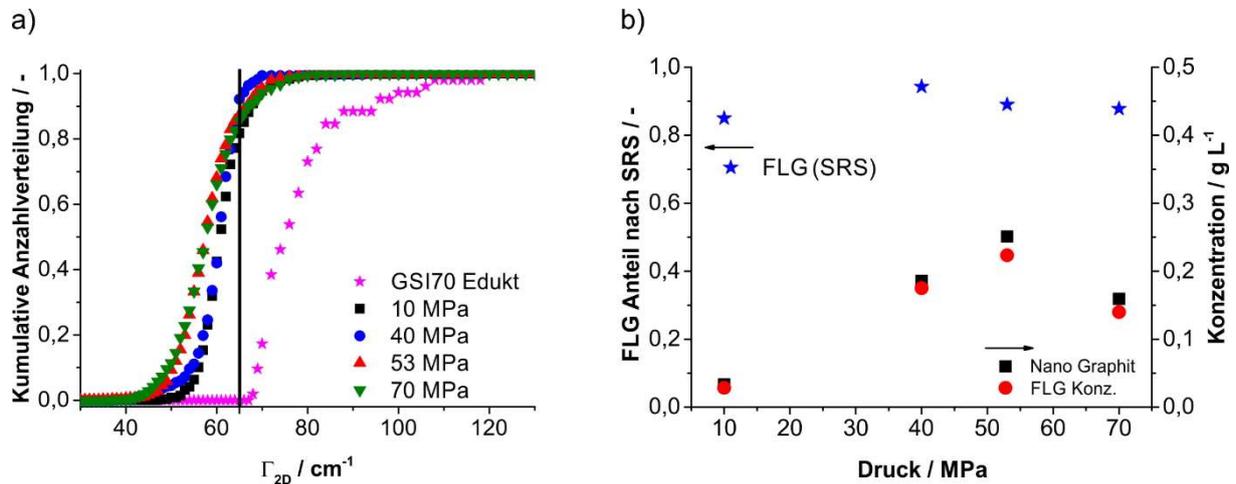


Abbildung 53 a) Kumulative Verteilung der Γ_{2D} als Funktion des Druckes nach 6 Durchläufen einer Standardsuspension, b) Berechneter Anteil an FLG nach a) und die bestimmte Konzentration an dispergiertem Graphit nach UV/Vis und der anteiligen Konzentration an FLG.⁷⁸ Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Die Korrelation von SRS und UV/Vis ergibt eine maximale FLG Konzentration nach sechs Durchläufen von $0,175 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ für 40 MPa und $0,223 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ für 53 MPa. Hieraus kann die FLG Produktionsrate bestimmt werden. Für einen Druck von 40 MPa, bzw. 53 MPa musste ein Volumenstrom von $40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ bzw. $48 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt werden. Die Beanspruchungsdauer für einen 5 L Ansatz liegt dementsprechend bei 6,2 Min und 7,5 Min pro Durchlauf. Vor jedem Durchlauf musste die Suspension auf $\sim 18^\circ\text{C}$ gekühlt werden. Dies benötigte 15 Min. Die Gesamtdauer eines Durchlaufes betrug somit 21,2 Min bzw. 22,5 Min.⁷⁸ Daraus ergeben sich die FLG Produktionsraten für 53 MPa zu $0,103 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($0,515 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$) und für 40 MPa zu $0,075 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($0,390 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$).⁷⁸

4.3.3. Produktqualität und Produktmorphologie

Neben der Konzentration an FLG ist auch die exakte Zusammensetzung des Produktes hinsichtlich Grad der Delaminierung und Defekten in der Graphenebene ein zentrales Qualitätskriterium.

Für eine Bewertung des erreichten Grades der Delaminierung für den jeweils verwendeten Prozessdruck werden die Γ_{2D} -Werte aus Abbildung 53 a) über Gl. 3.11 in eine Häufigkeitsverteilung der Anzahl der Lagen konvertiert (siehe Abbildung 54). Für einen Druck bis 40 MPa ist dreilagiges Graphen die häufigste Spezies. Bei einer Erhöhung des Druckes auf 53-70 MPa kommt es zu einer signifikanten Steigerung des Anteiles an zweilagigem Graphen, die bei 70 MPa die relative Häufigkeit von dreilagigem Graphen übersteigt. Für einen höheren Druck im HPH Prozess kommt es demnach zu einer Verbesserung der Graphitdelaminierung.⁷⁸

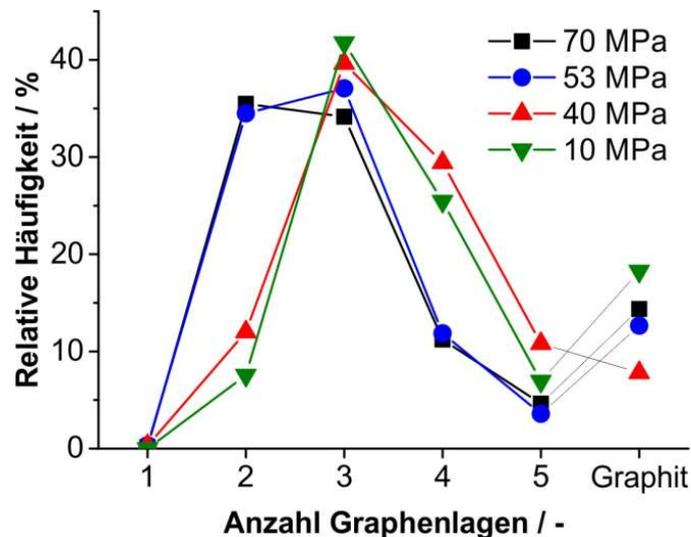


Abbildung 54 Dichteverteilung der Anzahl an Graphenlagen ermittelt über SRS Analyse von beanspruchten Standardsuspensionen im HPH Verfahren nach 6 Durchläufen für unterschiedliche Drücke.⁷⁸ *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

Der Einfluss der Prozessparameter auf die laterale Dimension und einen möglichen Defekteintrag in den Graphit während der Beanspruchung wurde über die Auswertung von Γ_{2D} , Γ_G und I_D/I_G evaluiert (siehe Abbildung 55 a), b)). Hierfür wurden die Werte im Einzelnen als auch in Kombination analog zu der in Kapitel 4.2.5 eingeführten *road map* (Γ_{2D} vs. I_D/I_G) aufgetragen. Für die höchste erreichte Produktionsrate an FLG (53 MPa) wurde überdies eine detaillierte Analyse der Produktqualität über die Anzahl der Durchläufe vorgenommen (siehe Abbildung 55 c), d)).

Γ_{2D} nimmt im Mittel mit steigendem Druck leicht ab. Dies unterstreicht einen besseren Grad der Delaminierung. Unabhängig vom Druck wurden $\Gamma_G < 30 \text{ cm}^{-1}$ und $I_D/I_G < 1$ gemessen. Insbesondere Γ_G zeigte keine Tendenz gegenüber einer Druckänderung

für den untersuchten Druckbereich. Im HPH Prozess wurde somit ein defektarmes Produkt unabhängig von der eingetragenen Beanspruchungsenergie erzeugt. I_D/I_G erreicht für 53 MPa ein Maximum bei 0,78 im Vergleich zu 40 MPa mit einem I_D/I_G von 0,52. Dies zeigte, dass die laterale Dimension der erzeugten FLG Partikeln für steigenden Druck abnahm. Für 70 MPa werden im Vergleich zu 53 MPa nach SRS Auswertung im Mittel leicht größere Partikeln gefunden, die Abweichung liegt jedoch innerhalb der Standardabweichungen der Werte.⁷⁸

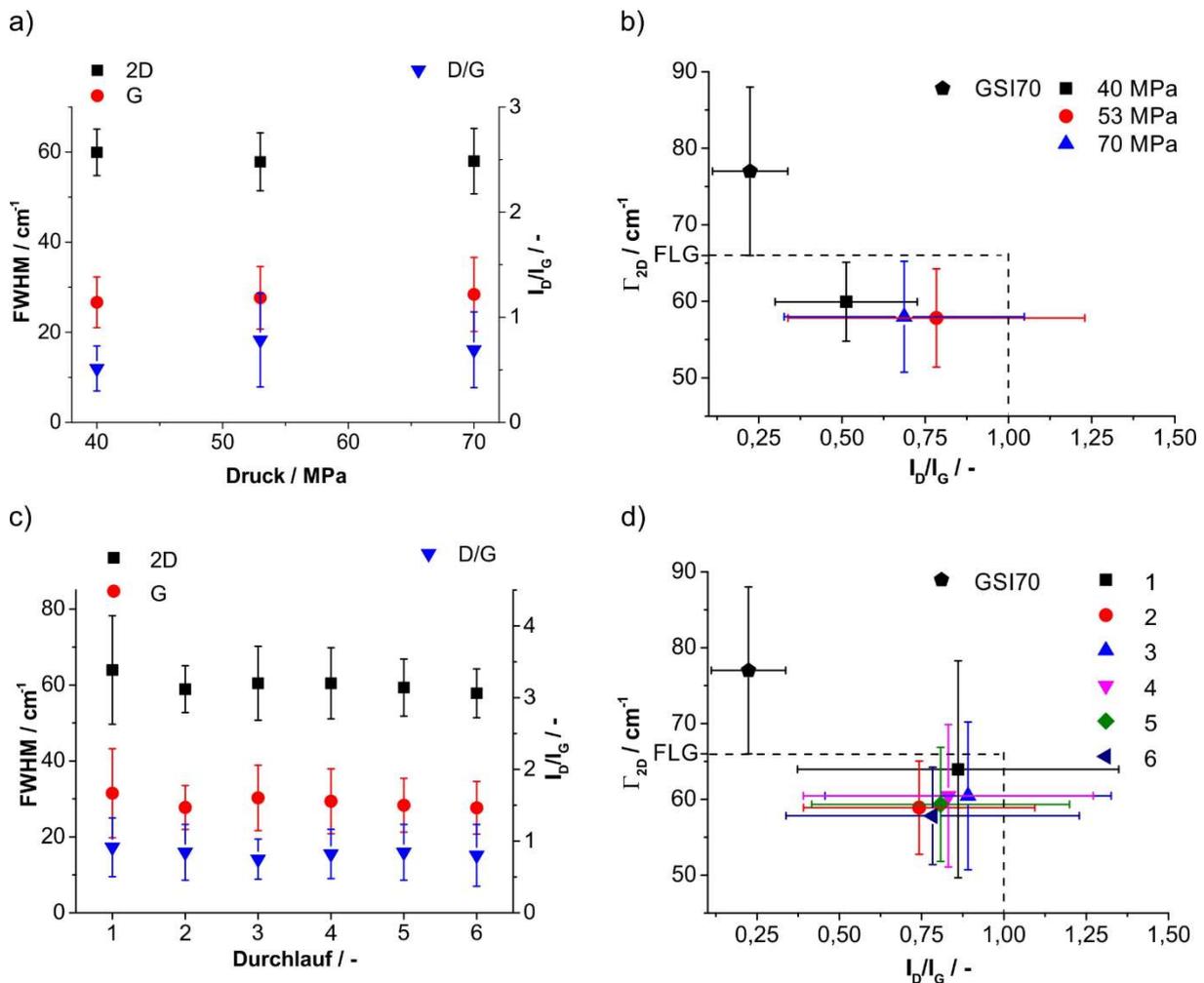


Abbildung 55 Mit SRS analysierte Proben von Standardsuspensionen hergestellt im HPH Verfahren, a) Mittelwerte inklusive Standardabweichungen Γ_{2D} , Γ_G linke Achse und I_D/I_G rechte Achse nach 6 Durchläufen über den verwendeten Druck, b) Γ_{2D} vs. I_D/I_G nach 6 Durchläufen über den verwendeten Druck, c) Mittelwerte inklusive Standardabweichungen Γ_{2D} , Γ_G linke Achse und I_D/I_G rechte Achse über die Anzahl an Durchläufen für 53 MPa, d) Γ_{2D} vs. I_D/I_G über die Anzahl an Durchläufen für 53 MPa.⁷⁸ *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

Die Auswertungen der Mittelwerte für Γ_{2D} , Γ_G und I_D/I_G über die Anzahl an Durchläufen ergeben den Trend, dass für eine erhöhte Anzahl an Durchläufen ein höherer Grad der Delaminierung erzielt wird. Für Γ_G und I_D/I_G werden konstante Werte erfasst (siehe Abbildung 55 a)). Dies wird auch durch die kombinierte Auftragung von Γ_{2D} vs. I_D/I_G

bestätigt. Der Vergleich von Abbildung 55 a) und b) zeigt, dass der Einfluss des Druckes den der Anzahl an Durchläufen übersteigt.

Die Produktmorphologie wurde weiterhin mit Hilfe von statistischer Rasterkraftmikroskopie analysiert. Hierfür wurde eine Suspension aus GSI 70 (1 Gew.%) in NMP bei einem optimierten Prozessdruck von 53 MPa in 6 Durchläufen beansprucht. NMP wird für die statistische AFM Auswertung aufgrund des besseren Analysepotentials im AFM verwendet (siehe Kapitel 3.3). Die Ergebnisse wurden in Kapitel 3.3 im Zuge der Einführung der Kolokalisation bereits gezeigt (siehe Abbildung 25). Die lateralen Größen liegen im Bereich von 20-580 nm bei einem mittleren Durchmesser der Teilchen von 34,9 nm. Die individuelle SRS Auswertung zeigte ein I_D/I_G von 0,64 (siehe Abbildung 25) und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie mit Tensid prozessierte Suspensionen bei 40-70 MPa (0,52-0,78). Dies lässt auf Teilchen gleicher Größenordnung schließen.⁷⁸

In einem weiteren Schritt wurde die Morphologie anhand der in Kapitel 3.3 gezeigten und diskutierten Kolokalisierung der Suspension charakterisiert (Abbildung 26 - Abbildung 28). Diese wurde für eine bei 53 MPa hergestellte Standardsuspension durchgeführt und zeigte eine exzellente Übereinstimmung der Daten aus der SRS und statistischer AFM Auswertung (Abbildung 27). Die mittlere Plättchengröße wird zu 50,1 nm bestimmt. Anhand der Kolokalisation kann darüber hinaus gezeigt werden, dass die hergestellten Partikeln nahezu defektfrei sind mit einer Defektdichte von $n_D \sim 0,011\%$ (siehe Kapitel 3.3). Dies entspricht einem Defekteintrag von $\sim 0,007\%$ durch die Beanspruchung im HPH Verfahren.

4.3.4. Untersuchung der lateralen Dimension über AUZ

Die im Folgenden diskutierten AUZ Experimente wurden von J. Walter (Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt und aufbereitet.

AUZ Experimente wurden mit Standardsuspensionen für des sTrKorn von 400 nm durchgeführt. Wie in Kapitel 3.4 gezeigt, kann für oxo-G die laterale Dimension für Plättchen mit konstanter Höhe direkt in Suspension bestimmt werden.⁴⁵ Die Partikeln in den Suspensionen aus dem HPH Verfahren bestehen aus Partikeln unterschiedlicher Höhen. Eine direkte Umrechnung der bestimmten Sedimentationskoeffizienten in lateralen Größen ist daher zunächst nicht möglich (siehe Abbildung 54). Für eine erste Einschätzung der abstrakten Größe wird der Sedimentationskoeffizient für die untersuchten Proben bestimmt (siehe Abbildung 56). Wie Abbildung 56 zu entnehmen ist, werden für den Druckbereich von 40-70 MPa Sedimentationskoeffizienten von 100-90.000 sved erhalten. Die obere Grenze entspricht dabei einer sedimentationsäquivalenten Partikelgröße von 399 nm. Dieser Wert liegt sehr exakt bei dem eingestellten sTrKorn von 400 nm.⁴⁵ Für alle Drücke

nimmt der Sedimentationskoeffizient und damit auch die Partikelgröße mit der Anzahl an Durchläufen ab. Für 40 MPa steigt der Sedimentationskoeffizient für Durchlauf 6 wieder an. Dies kann auf kleine Schwankungen im Prozess zurückgeführt werden. Die Partikelgröße der nach 6 Durchläufen erhaltenen Suspensionen wird als Funktion des Druckes untersucht. Für 53 MPa und 70 MPa werden sehr ähnliche Größen gemessen. Die bei 70 MPa erzeugte Suspension besteht aus einem leicht erhöhten Feinanteil und ebenfalls mehr groben Partikeln. Dies unterstreicht die Ergebnisse der SRS Analysen, die einen kleineren Wert für I_D/I_G für 70 MPa und damit etwas größere Partikeln zeigen.

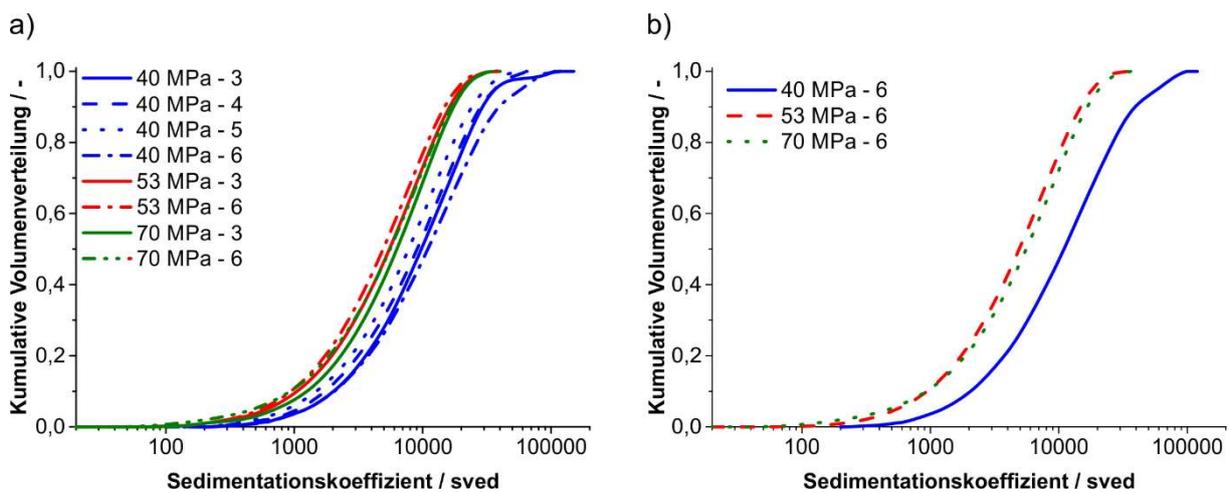


Abbildung 56 Kumulative Volumenverteilung des Sedimentationskoeffizienten bestimmt über AUZ Experimente für Standardsuspensionen hergestellt im HPH Verfahren, a) bei unterschiedlichem Druck für 3 und 6 Durchläufe, b) für unterschiedlichen Druck nach 6 Durchläufen.⁷⁸ *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

Für 40 MPa wird nahezu eine quantitative Delaminierung des Graphits erreicht (FLG Anteil > 94%), daher wird die Konvertierung des Sedimentationskoeffizienten in die laterale Dimension für den fünften Durchlauf bei 40 MPa analog zu Kapitel 3.4.3 durchgeführt. Die Lagenzahl wird auf 1, 3 und 5 Lagen fixiert. So wird ein oberer und unterer Grenzwert für die laterale Dimension der Teilchen erhalten. Das Ergebnis ist in Abbildung 57 in einer kumulativen Anzahlverteilung für die Suspension gegen den Plättchendurchmesser aufgetragen. Die Verteilung der Größen liegt damit in dem Bereich der Verteilungen für 1 und 5 Lagen in dem Größenbereich von 60-4000 nm. Wie aus Abbildung 54 hervorgeht, besteht die Suspension, beansprucht bei 40 MPa, überwiegend aus 3 und 4 Lagen an Graphen. Die reale Verteilung der Größen liegt damit nahe der berechneten Verteilung für drei Lagen.

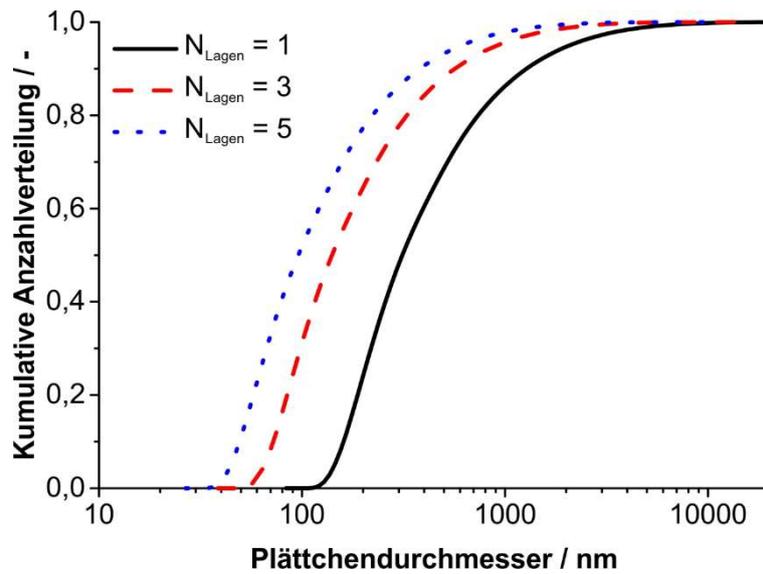


Abbildung 57 Kumulative anzahlgewichtete Verteilungen des lateralen Durchmessers für eine Standardsuspension beansprucht bei 40 MPa nach 5 Durchläufen im HPH Verfahren. Der minimale Durchmesser wurde für fünflagiges Graphen und der maximale Durchmesser für einlagiges Graphen bestimmt.⁷⁸ *Reproduced from Ref. 78 with permission from The Royal Society of Chemistry.*

5. Zerkleinerungskinetik von mit Sauerstoff funktionalisiertem Graphen in Suspension

Die vorgestellten Ergebnisse in Kapitel 6 wurden unter Halbig und Nacken et al.⁴⁶ und unter Nacken, Halbig und Wawra. et al.²²⁹ publiziert. Oxo-G und die Derivate wurden von C. Halbig (Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) synthetisiert und chemisch modifiziert. Die AUZ Experimente in Kapitel 5.1 wurden von J. Walter und in Kapitel 5.2 von S. Wawra (beide Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt und ausgewertet.

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurde, kann Graphit über eine chemische Oxidation zu Graphit-Oxid (GrO) und weiter zu Graphen Oxid (GO) überführt werden und letztlich wieder zu Graphen reduziert werden. In Form von GO können in wässriger Suspension individualisierte Plättchen ohne den Zusatz weiterer Stabilisatoren erzeugt werden. Dabei umfasst der Begriff GO ein sehr weites Spektrum an oxidiertem Graphen, welches je nach gewählter Syntheseroute unterschiedliche Konzentrationen an Defekten, Art und Anzahl an Funktionalisierung auf der Oberfläche besitzt und unterschiedliche laterale Dimensionen aufweist.^{42,44}

Bei den primären funktionellen Gruppen für GO handelt es sich um Hydroxyl-, Epoxy-, Ether-, Carbonyl-, Carboxyl-, Endoperoxid- und Organosulfatgruppen.^{43,129–131,136,137,152,155,169,171,173,230,231} Bereits leichte Adaptionen des Syntheseprotokolls führen zu unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden und Zusammensetzungen der funktionellen Gruppen.^{152,232} Auch die gezielte Funktionalisierung von bereits hergestelltem GO ist über etablierte Syntheseprotokolle möglich (siehe Abbildung 58). So können z.B. durch die Behandlung einer GO Suspension mit

NaOH Organosulfatgruppen durch Hydroxylgruppen substituiert werden oder durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen an NaBH_4 funktionelle Gruppen von der GO Oberfläche eliminiert werden.^{125,137,233,234}

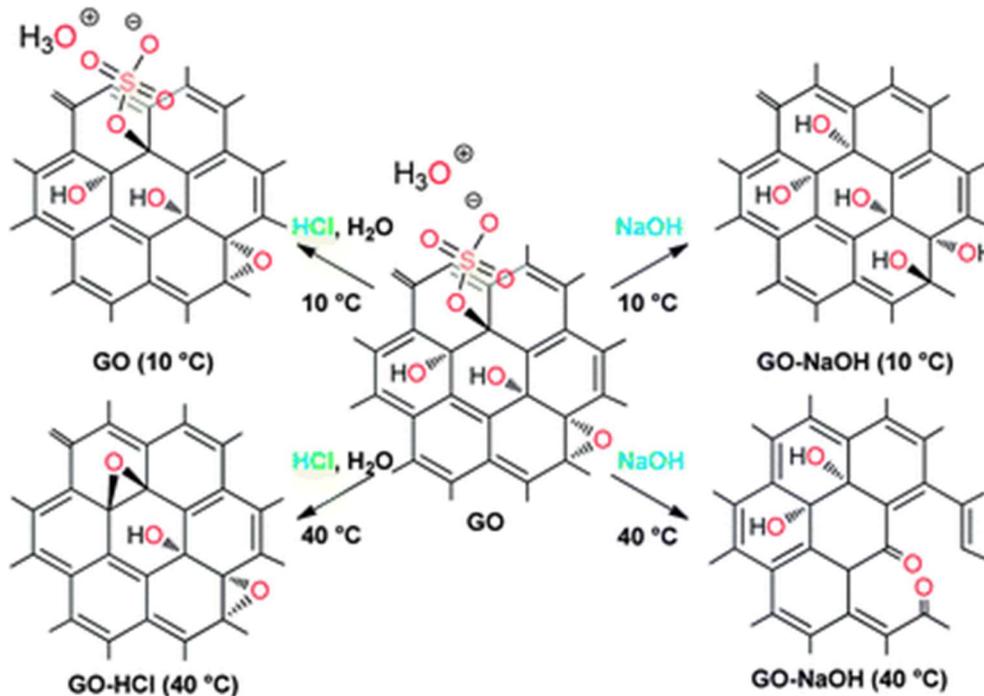


Abbildung 58 Schematische Darstellung der Reaktivität von GO bei 10°C und 40°C , unter HCl oder NaOH Behandlung; GO besteht nach der Synthese primär aus Hydroxyl, Epoxy, sp^2 Regionen und Organosulfaten.¹³⁵ Reprinted with permission from (Ref. 135). Copyright (2012) American Chemical Society.

Die möglichen Applikationen von Graphen und GO umfassen ein sehr weites Spektrum. Die Art der Verwendung basiert dabei u.a. auf der lateralen Dimension der Teilchen und der Defektdichte nach einer Reduktion. Mit Bezug auf transparente und dünne Filme für elektrische Anwendungen werden möglichst große und defektarme Graphenplättchen benötigt (Mikrometerbereich). Für die Applikation im biologischen Umfeld für z.B. bildgebende Verfahren oder als Sensormaterial sind hingegen sehr kleine Teilchen erforderlich (Nanometerbereich).^{39–41} Auch im Pharmabereich nehmen submikrone mit Sauerstoff funktionalisierte Graphen (oxo-G) Partikeln eine wichtige Rolle ein, sie können schnell durch Körpermembranen diffundieren und im späteren Verlauf z.B. durch Phagozyten wieder aus dem humanoiden Organismus entfernt werden.^{235,236}

Die maximale Größe von GO Plättchen ist durch die Plättchengröße des für die Oxidation verwendeten Graphites limitiert.¹⁷¹ Werden nanoskalige Plättchen benötigt, können diese über Zentrifugation im Dichtegradienten angereichert und/oder durch kontrollierten Bruch der Teilchen erhalten werden. Obgleich in Kapitel 3.4.3.1 gezeigt werden konnte, dass eine gezielte Fraktionierung der lateralen Größen durch

Zentrifugation einer oxo-G Suspension möglich ist, war dies mit einem erheblichen Massenverlust an Produkt verbunden. Die Möglichkeit, GO z.B. über eine US Behandlung in Wasser zu zerkleinern, wurde von Gonçalves et al.⁴¹ untersucht. Mit voranschreitender Prozesszeit wurden immer kleinere GO Plättchen bis in den Nanometerbereich gefunden. Die Analyse der Größe basierte jedoch auf Dynamischer Lichtstreuung. Die Gruppe um Coleman zeigte, dass eine über DLS bestimmte mittlere Partikelgröße für zweidimensionale Nanopartikeln eine Abweichung von bis zu 40% der bestimmten Partikelgröße über DLS verglichen mit TEM-Daten aufweist.¹¹⁷ Für eine kontrollierte Produktion an nanoskaligem GO werden fundierte quantitative Informationen über die Kinetik der Bruchrate der Teilchen in Abhängigkeit der Prozessparameter benötigt. Die Zerkleinerung unter Ultraschalleinwirkung einer mit GO beladenen Suspension ist eine etablierte Methode für die Zerkleinerung solcher Partikeln. Diese Methode ist jedoch ohne großtechnische Relevanz.

Aus diesem Grund werden im Folgenden Zerkleinerungsversuche unter US sowie in der RWKM durchgeführt. Um eine gute und homogene Produktqualität zu erlangen, ist eine präzise und reproduzierbare Synthese eines qualitativ hochwertigen GO von Nöten. Aus diesem Grund wurden alle Versuche mit oxo-G Suspensionen der Eigler Gruppe durchgeführt.^{43,44,47,48,110,135–139,172,237} Durch ein mildes Syntheseprotokoll konnte oxo-G mit sehr geringen Defektdichten (0,5-0,8%) realisiert werden.^{46,48,238,239}

Wie theoretische Berechnungen gezeigt haben, führen Lochdefekte in GO/oxo-G zu einem reduzierten Elastizitätsmodul und einer geringeren Zugfestigkeit im Vergleich zu nativem Graphen.^{240,241} Feicht et al.²⁴² zeigten, dass der Elastizitätsmodul in der Basalebene von GO in Abhängigkeit der Synthese zwischen 200-600 GPa liegt. Aus diesem Grund werden die Untersuchungen des Bruchverhaltens von oxo-G Nanoteilchen in einem weiteren Schritt systematisch auf Variationen des Syntheseprotokolls erweitert.

5.1. Oxo-G Zerkleinerungskinetik – Rührwerkskugelmühle vs. Ultraschall

Die in diesem Unterkapitel gezeigten und diskutierten Ergebnisse wurden unter Halbig und Nacken et al.⁴⁶ veröffentlicht. Die Versuche für die Ultraschallbehandlung von oxo-G Suspensionen sowie die zugehörigen SRS Analysen wurden von C. Halbig (Institute of Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin, Deutschland) durchgeführt. AUZ Experimente wurden von J. Walter (Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt und aufbereitet.

5.1.1. Untersuchung der Zerkleinerungskinetik von oxo-G für die Beanspruchung in der RWKM und mit US

Um eine umfassende und quantitative Kinetik der Bruchrate für oxo-G zu erhalten, wurden oxo-G Suspensionen bis zu 24 h mit Hilfe einer Ultraschall Sonotrode bei 40 W beansprucht. Die Analyse der lateralen Dimension erfolgt über AUZ Experimente (siehe Kapitel 3.4). Das Ausgangsmaterial besitzt eine mediane laterale Dimension von 1,55 μm und besteht nur noch zu geringen Anteilen aus Multilagen (< 1%). Diese sind bereits nach sehr kurzen Beanspruchungszeiten vollständig exfoliiert.^{43,45} Der mediane Partikeldurchmesser nimmt exponentiell über die Prozesszeit ab (siehe Abbildung 59). Die oxo-G Plättchen können innerhalb von 12 h von > 1 μm auf < 100 nm mediane Partikelgröße reduziert werden.

Die Gewichtung der Teilchen in der AUZ erfolgt über Extinktion. Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben wurde, darf der Einfluss der Teilchengröße auf die Extinktion vernachlässigt werden. Zur Kontrolle werden dennoch alle mit US sowie in der RWKM beanspruchten Proben auch im UV/Vis spektroskopisch analysiert. Es kann kein Einfluss der Prozesszeit auf die Extinktionswerte der Spektren beobachtet werden (siehe Anhang Abbildung 78).⁴⁶ Eine Wiederholung des Zerkleinerungsexperimentes mit 40 W US zeigt, dass für identische Prozesszeiten auch nahezu identische Partikelgrößenverteilungen analysiert werden (siehe Abbildung 59). Eine stichpunktartige Analyse der für unterschiedliche Prozesszeiten beanspruchten oxo-G Plättchen im AFM bestätigt die Abnahme des Partikeldurchmessers über die Beanspruchungsdauer der Teilchen und zeigt weiter, dass keine formspezifische Änderung der Teilchen über die Prozesszeit erfolgt.⁴⁶

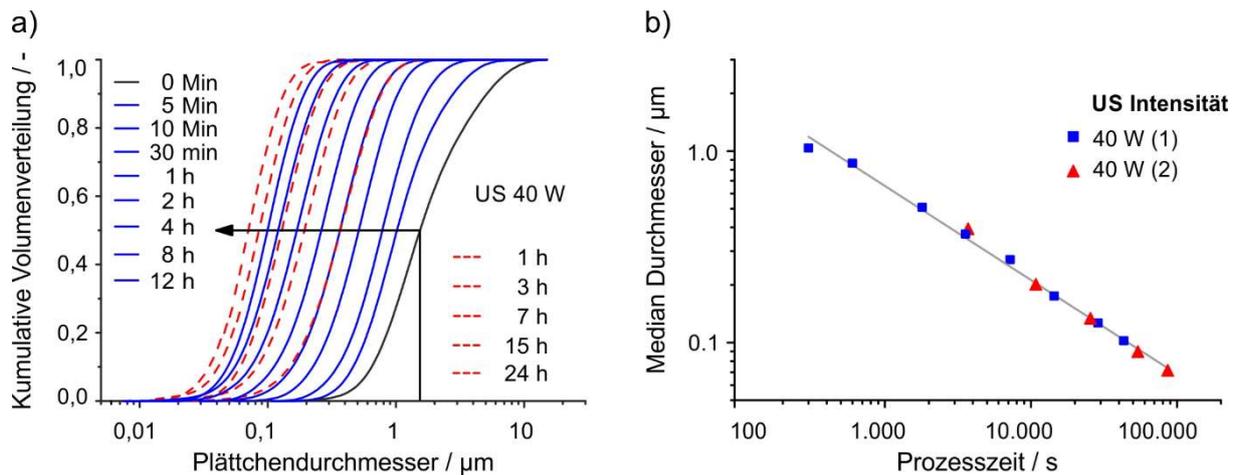


Abbildung 59 a) Kumulative Volumenverteilung nach AUZ für 40 W US beanspruchte oxo-G Suspensionen. Der schwarze Pfeil skizziert die Änderung der medianen Partikelgröße mit der Prozessdauer. Die durchgehenden und gestrichelten Linien stehen für zwei unabhängige Versuche, b) Auftragung der medianen Partikelgröße aus a) gegen die Prozessdauer.⁴⁶

Die Auftragung der medianen Partikelgröße über die Prozessdauer in doppelter logarithmischer Auftragung ergibt einen linearen Zusammenhang (siehe Abbildung 59 b)). Die Reduktion der lateralen Dimension der oxo-G Partikeln kann demnach über eine Potenzfunktion beschrieben werden.

Für die Zerkleinerung von Kalkstein sowie für Emulgier- und Sprayprozesse wurde übereinstimmend gefunden, dass die Reduktion der volumenbasierten medianen Partikelgröße ($d_{50,3}$) mit dem volumenspezifischen Energieeintrag (E_V) in das Medium skaliert und über folgende Potenzfunktion ausgedrückt werden kann:^{227,243–245}

$$d_{50,3} = a \cdot E_V^{-b} \quad 5.1$$

Die Parameter a und b sind Material und Prozessparameter.

E_V ist gegeben als das Produkt aus der Leistung (P) der Ultraschallsonotrode in Watt (W) und der Summe aller Zeitintervalle (Δt_i) und dem korrespondierenden beanspruchten Volumen (V_i):

$$E_V = P \sum_i \frac{\Delta t_i}{V_i} \quad 5.2$$

Aus Abbildung 59 b) geht hervor, dass die Abnahme des lateralen Durchmessers von oxo-G derselben Funktion folgt wie klassische Zerkleinerungs-, Emulgier- und Sprayprozesse. Die Auftragung des $d_{50,3}$ gegen E_V bei verschiedenen Leistungen der Ultraschall Sonotrode (40-100 W) bestätigte die Gültigkeit von Gl. 5.1 (siehe Abbildung 60 a)). Für alle Versuchsreihen wird ein linearer Zusammenhang zwischen $d_{50,3}$ und E_V gefunden.

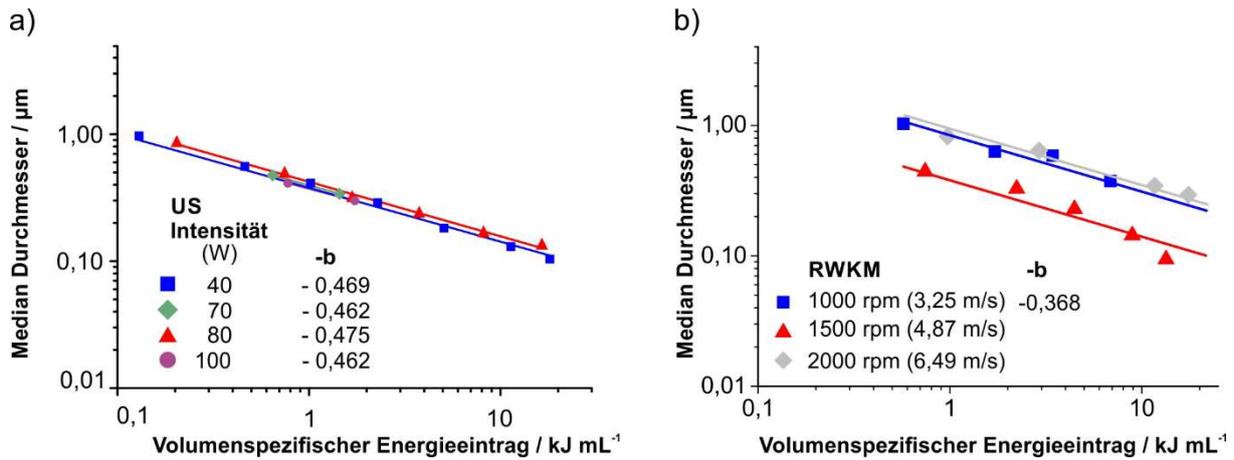


Abbildung 60 Auftragung der medianen Partikelgröße gegen den volumenspezifischen Energieeintrag, für a) US und b) RWKM.⁴⁶

Die geringen Schwankungen der Anstiege der für die einzelnen Versuche erhaltenen Geraden können zum einen auf kleine Abweichungen der Energieübertragungsrate der Ultraschallsonotrode bei unterschiedlichen Leistungen und zum anderen auf kleine Schwankungen für die Eintauchtiefe der Ultraschallsonotrode zurückgeführt werden.⁴⁶ Alle Geraden zeigten eine Steigung von $b = 0,467 \pm 0,006$. Die Zerkleinerung der oxo-G Teilchen durch US folgt demnach unabhängig von der Leistung demselben Mechanismus. Die Steigung entspricht dem Exponenten $-b$ aus Gl. 5.1. Für die Emulgierung von pflanzlichem Öl in Wasser durch US wurde ein vergleichbarer Wert von b mit 0,432 gefunden.²⁴⁴ Bei anderen Verfahren zum Teilchenbruch wurden Werte für b in der Größenordnung zwischen 0,3-0,8 erhalten. 0,8 wurde für die Zerkleinerung von Kalkstein durch Vermahlen für verschiedene Eduktgrößen und Prozessparameter gefunden.²⁴⁵ Für die Emulgierung von Kolloiden in der Rührwerkskugelmühle, dem Hochdruckhomogenisator und unter Ultraschallbehandlung wurden Werte im Bereich 0,3-0,8 gefunden und 0,5-0,7 für die Verwendung von unterschiedlichen Spraydüsen.^{243,244} Die Zerkleinerung von oxo-G durch US Behandlung skaliert auf gleiche Weise mit dem Energieeintrag wie die Emulgierung mit Hilfe von Ultraschall. Behrend und Schubert²⁴⁴ zeigten, dass mit Hilfe von Ultraschall für längere Prozesszeiten auch kleinere Öltröpfchen in Wasser oder Wassertröpfchen in Öl erzeugt werden konnten. Eine logarithmische Auftragung der mittleren Größe der Tröpfchen gegen den logarithmischen volumenspezifischen Energieeintrag zeigte einen linearen Zusammenhang.

Die Übertragbarkeit auf ein industrielles und skalierbares Verfahren für die Zerkleinerung von oxo-G Teilchen wird über Versuche in der RWKM (PE 075) demonstriert. Wie in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, können in der RWKM Nanopartikel erzeugt werden. Auch Graphit kann zu FLG und Graphen delaminiert werden und dabei können sehr kleine Plättchen im submikronen Bereich hergestellt werden (siehe

Kapitel 4). Für die Zerkleinerungsversuche in der Mühle wurden die sonst üblichen Y-stabilisierten Zirkonoxid Mahlkörper gegen Polystyrol (PS) Mahlkörper ersetzt. Vorversuche zeigten, dass oxo-G Suspensionen bei der Zerkleinerung mit YZT MK eine gelartige Masse mit klarem Überstand bildeten. Ein Grund für die Destabilisierung der oxo-G Suspensionen könnte eine Freisetzung von Spuren mehrwertiger Ionen aus den oxidischen MK sein. Dies führt zur Chelatisierung der oxo-G Teilchen. Werden hingegen PS MK eingesetzt, wird keine Gelbildung beobachtet und die Suspensionen bleiben über einen längeren Zeitraum stabil.⁴⁶ Die Versuche in der RWKM wurden daher mit weichen PS MK durchgeführt. PS wird für die Dispergierung und Desagglomeration von organischen Nanopartikeln in der RWKM verwendet.²⁴⁶

In den gezeigten Versuchen wird der Energieeintrag E_V in der RWKM über die Variation der Drehzahl des Rührers angepasst. Wie für die Versuche mit US werden für längere Prozesszeiten auch kleinere Partikelgrößen erzielt (siehe Anhang Abbildung 76) und ein linearer Zusammenhang zwischen $d_{50,3}$ und E_V in der doppeltlogarithmischen Auftragung gefunden (siehe Abbildung 60 b)). Für alle untersuchten Bedingungen wird ein Wert für b von $0,368 \pm 0,036$ erhalten. Die Effizienz in der RWKM liegt leicht unter dem für US. In der RWKM können jedoch deutlich höhere Leistungen eingetragen werden, was zur Folge hat, dass die Zerkleinerung ca. sechsmal schneller in der RWKM als für US beanspruchten oxo-G Proben erfolgt. Die absoluten Größen der mit 1.500 rpm beanspruchten oxo-G Teilchen liegen parallel unter den für 1.000 rpm und 2.000 rpm erzielten Teilchengrößen. Aufgrund der benötigten Menge an oxo-G Suspension pro Versuch in der RWKM, musste für jeden Versuch ein neuer Ansatz an oxo-G verwendet werden. Kleinste Schwankungen in der Synthese oder Aufarbeitung können zu unterschiedlichen Ausgangsgrößen der eingesetzten oxo-G Suspensionen führen.

Für oxo-G Proben, welche bei 2000 rpm beansprucht wurden, wird eine Ausflockung der Teilchen unter Lagerung bei $< 4^\circ\text{C}$ in Dunkelheit innerhalb von 48 h beobachtet.

5.1.2. Einfluss der Prozessdauer auf die Strukturparameter von oxo-G

Für mit Hilfe von US delaminierte Graphit-Proben wurde gefunden, dass über Kavitation auch Defekte in das Material eingetragen werden können.^{186,247–249} Wie in Kapitel 3.2.3.1 gezeigt wurde, können reduzierte oxo-G Proben anhand von SRS auf Lochdefekte quantitativ untersucht werden. Alle Proben wurden reduziert und anhand von SRS auf eine Änderung der Defektdichte als Funktion der Prozessparameter und der Zeit untersucht.

Für alle hergestellten Proben wird I_D/I_G über T_{2D} aufgetragen (siehe Abbildung 61). Dies erlaubt eine direkte Auswertung eines möglichen Eintrages von neuen

Lochdefekten als Funktion der Zeit (vergleiche Kapitel 3.2.2). Bei dem Übergang der Defektbereiche (Bereich 1 zu 2) könnten identische I_D/I_G gemessen werden, die für einen unterschiedlichen Defekteintrag stehen. Diese Werte wären jedoch bei einem Übergang vom defektarmen in den defektreichen Bereich mit einem signifikanten Anstieg von Γ_{2D} gekoppelt. I_D/I_G ist weiter eine Funktion des L_a und L_D . Der Einfluss von L_a auf I_D/I_G kann jedoch für Plättchengrößen von ~ 65 nm vernachlässigt werden (siehe Kapitel 3.2.3.1). Die kleinsten medianen Partikelgrößen wurden mit ~ 127 nm bestimmt. Nach SRS Auswertung der Proben kann für US beanspruchte Proben kein Einfluss der Prozesszeit auf die Defektdichte festgestellt werden (siehe Abbildung 61 a)). Alle Schwankungen über die Prozesszeit liegen ausschließlich innerhalb der Standardabweichungen. Die Ausgangswerte der einzelnen oxo-G Suspensionen unterliegen lediglich den typischen Schwankungen aus der Synthese.⁴⁶ Für die in der RWKM beanspruchten Proben für 1.000 und 1.500 rpm kann ebenfalls kein Einfluss der Prozessdauer auf die oxo-G Struktur festgestellt werden.

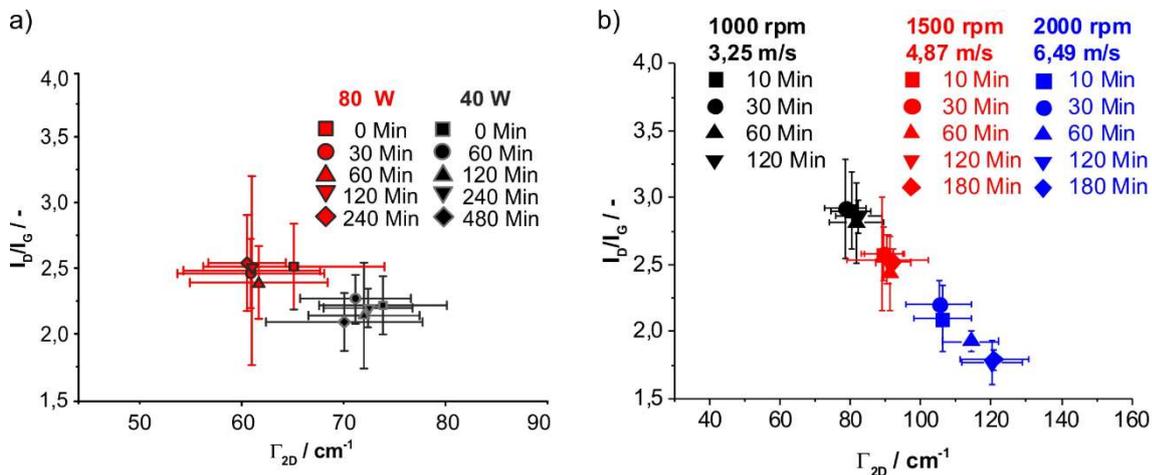


Abbildung 61 I_D/I_G vs. Γ_{2D} für reduzierte oxo-G Suspensionen beansprucht für unterschiedliche Prozesszeiten für a) US und b) RWKM.⁴⁶

Bei der maximalen Beanspruchung in der RWKM mit 2.000 rpm ist ein Einfluss der Prozessdauer auf das I_D/I_G Verhältnis zu beobachten. Für längere Prozesszeiten werden kleinere Werte für I_D/I_G gefunden. Dies korreliert mit einem Eintrag an Lochdefekten in das Material. Nach Kapitel 4.2.4 werden bei der Überschreitung des Grenzwertes für BI (~ 1 nJ) Defekte in die Graphenebene im Prozess eingetragen.⁷⁹ Für 2.000 rpm und PS MK mit $d_{MK} = 250$ μm ergibt sich ein BI -Wert von ca. 200 nJ, dieser liegt damit im Bereich der Beanspruchungsintensität, für den Lochdefekte in die Graphenebene eingetragen werden. Daneben besteht auch die Möglichkeit, dass freie Radikale, die während des Prozesses in der RWKM entstehen, mit oxo-G Teilchen abreagieren und auf diese Weise neue Defekte generieren.^{250–252} Beide Effekte sind eine Funktion der Rührerumfangsgeschwindigkeit.

5.1.3. Diskussion möglicher Effekte, die zum Teilchenbruch führen

Als wahrscheinlichste Ursache für die Reduktion der Teilchengröße ist von mechanischem Bruch oder chemischer Ätzung auszugehen.⁴⁶ Als chemische Ätzung wird dabei der Zerfall des Gitters bezeichnet, der auf der chemischen Reaktion von funktionalisierten Kohlenstoffen auf der Oberfläche basiert, welche durch die Reaktion aus dem Gitter herausgelöst werden, was zu einer Schwächung der Struktur oder sogar zum Zerfall der Teilchen führen kann. Gonçalves et al.⁴¹ schlugen als Mechanismus für die Reduktion der Größe von US beanspruchten GO Partikeln eine Fragmentierung der Teilchen basierend auf Hitzespitzen vor. Der Bruch der Teilchen geht nach Gonçalves et al.⁴¹ ebenfalls auf einen chemisch induzierten Austrag funktioneller Gruppen der GO Teilchen zurück. Beruhend auf den Ergebnissen dieser Arbeit, basierte der beobachtete Verlust an funktionellen Gruppen von Gonçalves et al. auf einer thermisch induzierten Reduktion an funktionellen Gruppen des GO, unabhängig von dem Mechanismus des Bruches der Teilchen. Dies belegte Gonçalves et al. auch indirekt selbst als eine Farbvertiefung der Probe, die von ihnen beobachtet wurde. Auch im Rahmen dieser Arbeit werden Farbvertiefungen beobachtet. Diese erfolgen jedoch ausschließlich, wenn die Prozesstemperaturen deutlich über 10°C liegen. Da mit einer Farbvertiefung auch ein Ausfallen beanspruchter Suspensionen zu beobachten ist, kann auf eine Defunktionalisierung der Teilchen bei zu hohen Prozesstemperaturen geschlossen werden.

Das ζ -Potential der oxo-G Suspensionen zeigt, dass für Prozesstemperaturen < 7°C keine Änderung über die Prozesszeit vorliegt und bietet somit keinen Indikator für eine Veränderung der Dichte an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche (siehe Anhang Abbildung 77 a)). Die Radikalbildung, speziell in Bezug auf Hydroxyl-Radikale, ist ein bekanntes Phänomen für US und RWKM Prozesse.^{41,250–252} Für chemisch induzierten Bruch wäre davon auszugehen, dass kleine Teilchen gleich schnell oder schneller brechen als große Teilchen. Die beobachtete Zerkleinerungskinetik zeigt dies jedoch nicht und legt einen mechanisch induzierten Bruch nahe. In beiden Verfahren, US und RWKM, werden mechanische Kräfte erzeugt, die auf die Partikeln wirken. Beide Verfahren bieten ebenfalls die Grundlage für einen chemisch induzierten Bruch von oxo-G. Sowohl unter Ultraschall wie auch während der Beanspruchung in einer Rührwerkskugelmühle können reaktive Radikale entstehen, die zu einem Bruch der Teilchen führen können. Die hier vorliegende Arbeit zeigt, dass die Korrelation des Bruchverhaltens von oxo-G durch US und unter Beanspruchung in einer RWKM auf ein mechanisches Bruchverhalten zurückgeht, da keine chemische Veränderung der Teilchen über die Prozesszeit zu beobachten ist. Es ist davon auszugehen, dass unter US die Teilchen in dem Schergradienten der implodierenden Kavitationsblasen zerkleinert werden. In der RWKM kann eine „Echtzerkleinerung“ und eine Zerkleinerung durch den Schergradienten, erzeugt zwischen von Mahlkörpern, erfolgen.

Eine quantitative Zuordnung der mechanischen Kräfte, die den Bruch von oxo-G Teilchen dominieren, kann im Zuge der vorliegenden Arbeit nicht eindeutig erreicht werden und bleibt eine Herausforderung für kommende Forschungen.

5.2. Einfluss der Strukturparameter von oxo-G auf die Zerkleinerungskinetik

Die in diesem Kapitel gezeigten und diskutierten Ergebnisse wurden unter Nacken, Halbig und Wawra et al. veröffentlicht.²²⁹ Oxo-G Nanoteilchen wurden von C. Halbig (Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) synthetisiert und modifiziert und in TGA und TGA-MS analysiert. Sedimentationsexperimente in der AUZ und Auswertung der Daten wurden von S. Wawra (Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt. Die sog. „solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance“ (SS MAS NMR) Spektroskopie wurde von M. Tehrani, Yichen Hu und Y. Ishii (Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago, USA) durchgeführt und ausgewertet.

5.2.1. Charakterisierung von oxo-G und oxo-G Derivaten

Um die Bruchrate der oxo-G Derivate auf die Strukturmerkmale zu beziehen, wird eine umfangreiche Analyse der synthetisierten Derivate durchgeführt. Die Proben werden über SS MAS NMR, SRS, TGA, TGA-MS, UV/Vis, EA und Zeta-Potential untersucht (siehe Anhang Abbildung 79 - Abbildung 82). Eine Übersicht der Synthese aller untersuchten Derivate ist in Kapitel 2.1.3 Tabelle 2 gezeigt.

Die Oxidation des Graphites mit KMnO_4 zu oxo-G⁰ wurde bei Temperaturen $< 10^\circ\text{C}$ ausgeführt.^{46,236,253} Die milden Reaktionsbedingungen ergeben ein oxo-G⁰ mit einer Defektdichte $< 0,8\%$. Die funktionellen Gruppen bestehen primär aus Epoxiden, Hydroxylen und Organosulfaten.^{238,239} Eine schematische Übersicht für oxo-G und alle erzeugten Derivate ist in Abbildung 62 gegeben.

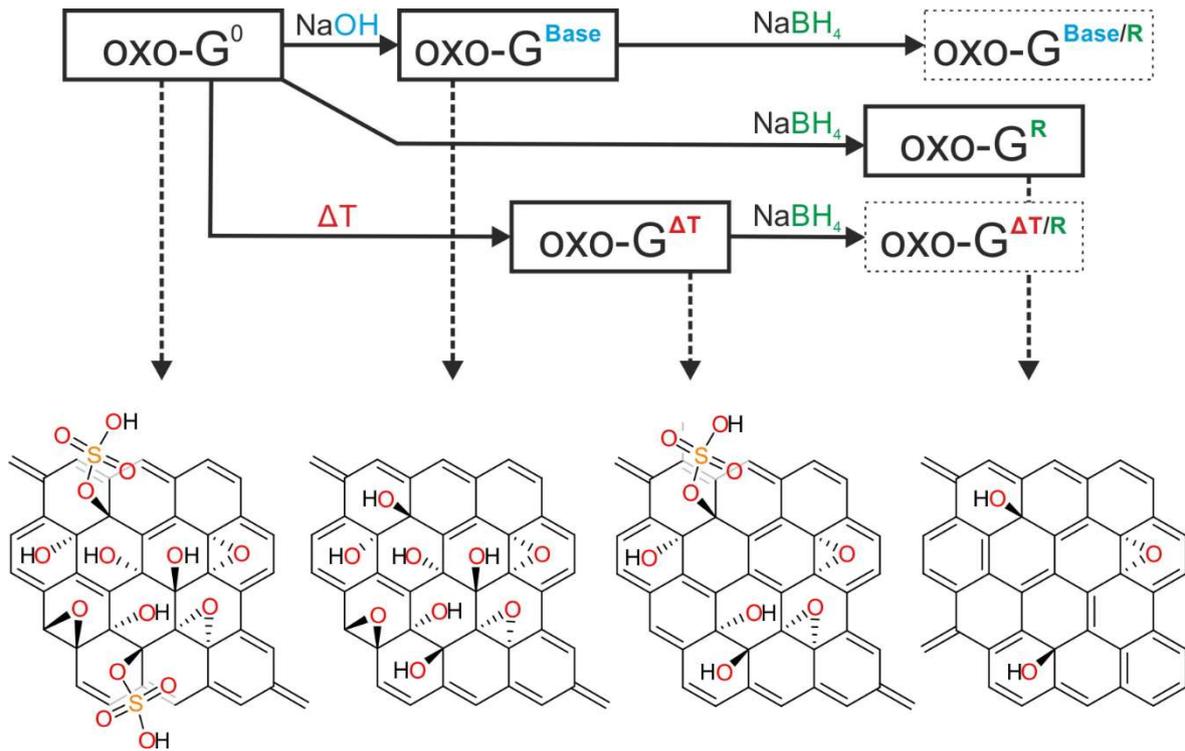


Abbildung 62 Skizzierung der chemischen Routen für die gezielte Modifikation von oxo-G⁰. Oxo-G⁰ wurde mit NaOH (oxo-G^{Base}), NaBH₄ (oxo-G^R) und einer Abfolge von beiden (oxo-G^{Base/R}) behandelt. Zusätzlich wurde oxo-G bei erhöhter Temperatur synthetisiert (oxo-G^{ΔT}) und ebenfalls mit NaBH₄ versetzt (oxo-G^{ΔT/R}). Die gestrichelten Pfeile verweisen auf die Strukturformeln der jeweiligen Modifikation. Die Strukturen wurden auf einige exemplarische Ausschnitte reduziert und enthalten daher keine Lochdefekte.²²⁹

Abbildung 63 zeigt das SS MAS NMR Spektrum von oxo-G⁰ und den bei erhöhter Temperatur erzeugten Derivaten. Es besteht aus drei primären Banden bei 131,5 ppm, 69,8 ppm und 61,4 ppm. Diese Banden entsprechen in der gelisteten Reihenfolge dem sp²-C, C-OH und 1,2 Epoxiden der ¹³C Atome.^{238,239} Die Auswertung der integralen Intensität der Banden ermöglicht die Quantifizierung des oxidierten Kohlenstoffes mit 62 ± 2% für oxo-G⁰.

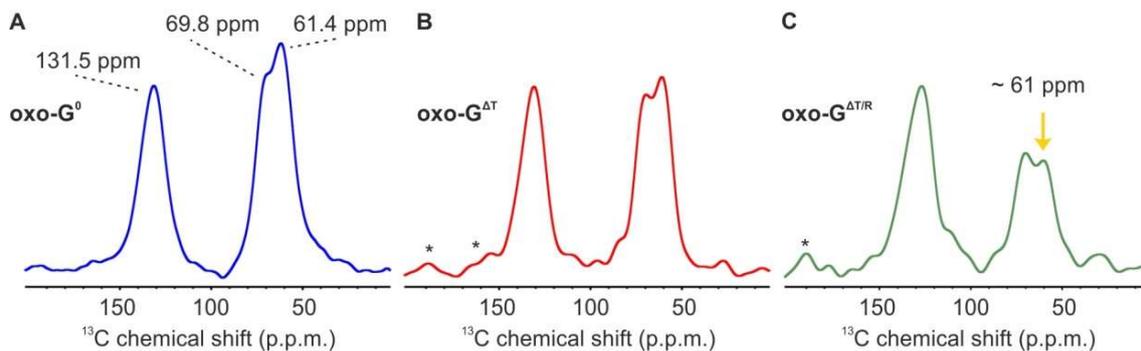


Abbildung 63 ¹³C SS MAS NMR Spektren von gefriergetrockneten oxo-G Proben a) oxo-G⁰, b) oxo-G^{ΔT}, c) oxo-G^{ΔT/R}.²²⁹

Im Vergleich zu den bei höherer Temperatur synthetisierten Derivaten zeigt oxo-G⁰ einen vernachlässigbar kleinen Anteil an Bandenintensität im Bereich von 160-190 ppm. Dieser Bereich ist charakteristisch für die Funktionalisierung der Plättchenränder mit Carboxyl-, Carbonyl- und Ketogruppen. Im Einklang mit den Untersuchungen hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie besitzt oxo-G⁰ eine nahezu lochdefektfreie Struktur.²⁵⁴ Dies wird auch durch die SRS Analyse bestätigt (siehe Abbildung 64 d)). Die Elementaranalyse zeigt eine hohe Dichte an Organosulfaten auf der oxo-G⁰ Oberfläche mit einem Schwefel/Kohlenstoff Verhältnis von 1:18.¹³⁶ In der TGA-MS ist der Temperaturbereich zwischen 180-350°C der Zersetzung von Organosulfaten ($m/z = 64$ für SO_2^+ , siehe Anhang Abbildung 82) zugeordnet. Abbildung 64 a) zeigt einen deutlichen Massenverlust für den Temperaturbereich von 180-350°C.

Für das Derivat oxo-G^{ΔT} erfolgte die Reinigung des frisch oxidierten Graphites über warmes Wasser bei 21°C, anstelle von üblicher Weise < 10°C kaltem Wasser. Die Kombination aus sehr niedrigem pH und der Aufarbeitung bei erhöhter Temperatur führt zu einer Abspaltung von Organosulfaten für das Derivat oxo-G^{ΔT}.^{137,255} Übereinstimmend wird ein niedrigeres Schwefel/Kohlenstoff Verhältnis in der EA erhalten. Auch der für Organosulfate repräsentative Massenverlust im Bereich 180-350°C fällt deutlich geringer aus (siehe Abbildung 64 b)). Ein Nebeneffekt der Synthese bei erhöhter Temperatur ist der leichte Anstieg in der Defektdichte der erzeugten Partikeln durch eine gesteigerte Zersetzung (siehe Abbildung 64 d)). Im NMR Spektrum für oxo-G^{ΔT} wird eine schwache Schulter im Bereich 150-170 ppm und eine ebenfalls sehr schwache Bande bei 190 ppm registriert. Beides sind Indikative einer erhöhten Defektdichte nach der Synthese.

Als weitere oxo-G Modifikation wurde das Derivat oxo-G^{Base} durch die Nachbehandlung von oxo-G⁰ mit NaOH (0,1 M) erzeugt. NaOH wird bei der oxo-G Synthese für die Neutralisation und die Aufreinigung der Produktpartikeln verwendet und ist auch dafür bekannt, GO chemisch zu modifizieren und Lochdefekte zu generieren.^{137,255} Hohe pH-Werte führen zu der Substitution von Organosulfaten durch Hydroxyle und der Öffnung von Epoxiden. In Verbindung mit einer erhöhten Reaktionstemperatur und längeren Kontaktzeiten wurden zusätzlich Lochdefekte in oxo-G^{ΔT} erzeugt.²⁵⁶

Oxo-G⁰, oxo-G^B und oxo-G^{ΔT} wurden zudem mit Natriumborhydrid behandelt. Als gängiges und mildes Reduktionsmittel führt Natriumborhydrid zu einer reduktiven Eliminierung funktioneller Gruppen auf GO.^{125,257} Die so erzeugten oxo-G Derivate sind als oxo-G^R, oxo-G^{Base/R} und oxo-G^{ΔT/R} bezeichnet. Das SS MAS NMR Spektrum für oxo-G^{Base/R} in Abbildung 63 zeigt, dass die für Epoxide repräsentative Bande bei ~60 ppm durch die Temperatur und NaOH Behandlung unterdrückt wird. Die Bande ist etwas breiter als für oxo-G⁰ und oxo-G^{ΔT}, was auf eine stärkere Ausdehnung der

konjugierten sp^2 -hybridisierten Domänen in oxo-G $^{\Delta T/R}$ hindeutet. Der prozentuale Anteil der oxidierten Kohlenstoffatome ist mit $39 \pm 4\%$ signifikant geringer im Vergleich zu dem nicht mit $NaBH_4$ behandelten oxo-G $^{\Delta T}$ mit $56 \pm 4\%$. Für oxidierte C-Atome wird generell eine Verschiebung zu höheren ppm beobachtet. Die Bande eines sp^2 ^{13}C -Atom in vollständig intaktem Graphen liegt bei ~ 120 ppm.²³⁹ Die sp^2 -Bande zeigt eine Verschiebung zu 131,5 ppm für oxo-G 0 und zu 126,9 ppm für oxo-G $^{\Delta T/R}$. Die Ergebnisse bestätigen, dass eine partielle Defunktionalisierung von oxo-G 0 über oxo-G $^{\Delta T}$ zu oxo-G $^{\Delta T/R}$ erhalten wird. Die SS MAS NMR Spektren der oxo-G Derivate bei erhöhter Temperatur zeigen übereinstimmend mit SRS keine Änderung der Defektdichte der Teilchen durch die Modifikationen.

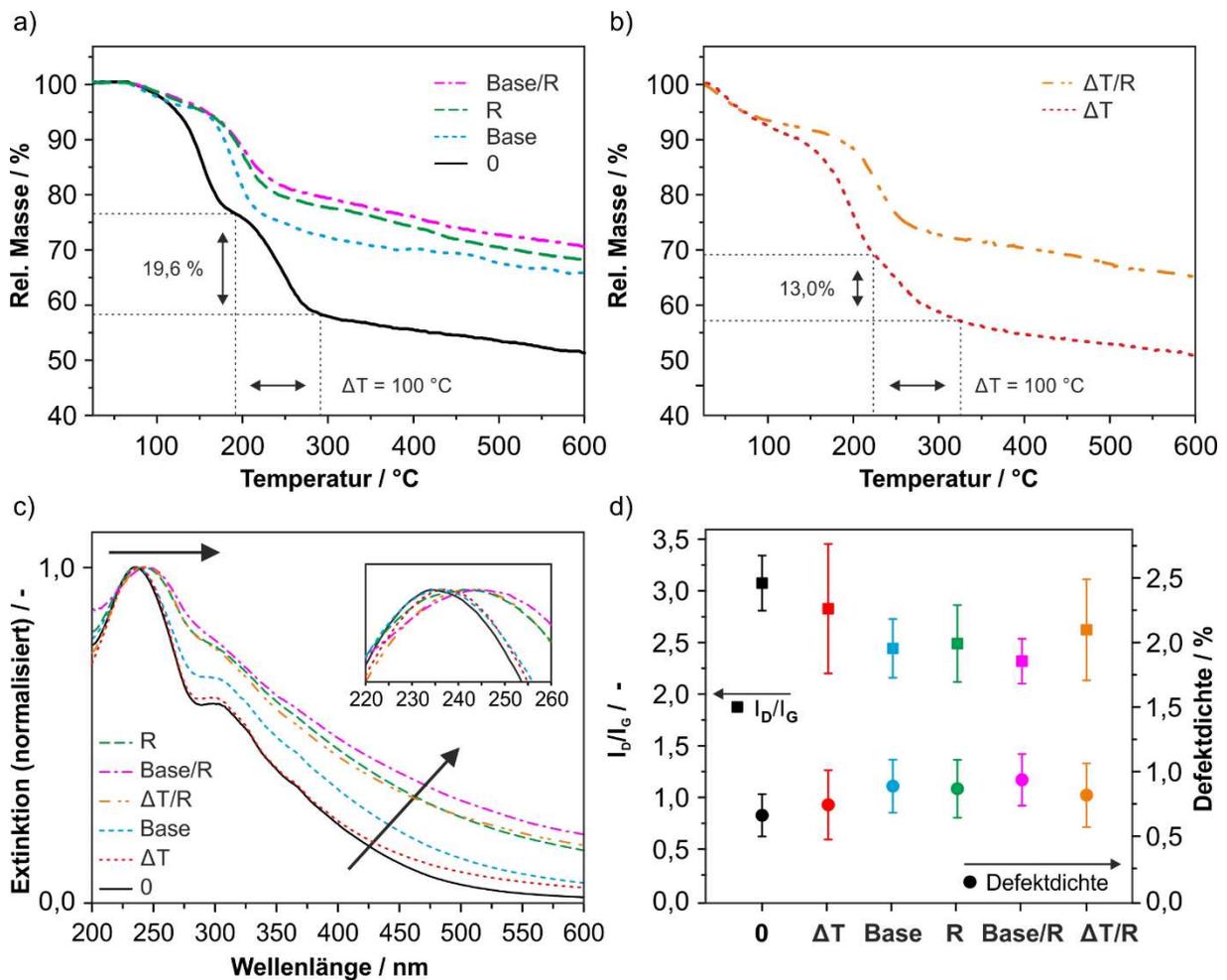


Abbildung 64 a), b) TGA von gefriergetrockneten oxo-G Proben und Derivaten nach der Synthese, c) UV/Vis Spektren von oxo-G und Derivaten in Suspension nach der Synthese, d) SRS Analyse von reduzierten oxo-G und Derivaten nach der Synthese. Aus Gründen der einfacheren Darstellung wurden nur die Indices von oxo-G und den Derivaten aufgelistet.²²⁹

Zusätzlich wird der Grad der Funktionalisierung der Proben durch TGA bzw. TGA-MS bestimmt. Die Massenverluste bei charakteristischen Temperaturen für bestimmte Zersetzungsfragmente geben detaillierten Aufschluss über die Probenzusammensetzung (siehe Abbildung 64 a)). Für GO kann der Massenverlust für Temperaturen

bis 120°C physisorbiertem Wasser zugeschrieben werden ($m/z = 17,18$) und der Bereich bis 200°C dem Abgang von Hydroxylgruppen und der Bildung von CO/CO₂ ($m/z = 17, 18, 28, 44$). In dem Bereich von 190-290°C werden kovalent gebundene Organosulfate (sofern vorhanden) von den Partikeln abgespalten ($m/z = 64$).^{135,136} Im Anschluss kommt es zu einem kontinuierlichen Zerfall der Derivate ($m/z = 28,44$).³¹ Die Verschiebung zu höheren Temperaturen für die Zersetzung der Derivate aus Abbildung 64 a), b) korreliert mit der sinkenden chemischen Reaktivität durch den geringen Belegungsgrad an funktionellen Gruppen auf der oxo-G Oberfläche. In oxo-G⁰ und oxo-G^{ΔT} kann der für Organosulfate spezifische Massenverlust im Bereich von 190-290°C zu je ~19,6 Gew.% und ~13,0 Gew.% beobachtet werden. Mit Base behandelte Derivate zeigen keine Massenverluste an Organosulfaten (siehe Abbildung 64 a), b)). Wie zu erwarten, steigt der Anteil für verbleibenden Kohlenstoff für hohe Temperaturen in der TGA (600°C) analog mit dem Grad der Reduktion der Derivate an. TGA zeigt weniger Massenanteile funktioneller Gruppen für NaBH₄ behandelte als mit Base behandelte Derivate (siehe Abbildung 64 a), b)). In Konsequenz zeigt die Kombination aus basischer und reduktiver Behandlung von oxo-G (oxo-G^{Base/R}) den geringsten Grad an Funktionalisierung aller Derivate.

Übereinstimmend mit TGA/TGA-MS und SS MAS NMR zeigt auch das UV/Vis Spektrum von oxo-G den höchsten Grad der Funktionalisierung aller Derivate. Das GO UV/Vis Spektrum besitzt drei charakteristische Merkmale: zum einen die Lage des Extinktionsmaximums zwischen 230-270 nm, welches für die $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung von C-Atomen steht, zum anderen eine Schulter zum langwelligen Bereich des Maximums bei ~320 nm, welche für einen $n \rightarrow \pi^*$ Übergang in sauerstoffhaltigen Gruppen steht und das Extinktionsverhältnis von Maximum zum langwelligen Bereich, welches für den Grad der Carbonisierung bzw. die Domänengröße des konjugierten π -Systems steht.^{167,174,258–261} Abbildung 64 c) zeigt eine bathochrome Verschiebung des Maximums mit steigendem Anteil an sp² C-Atomen.

Es sei erwähnt, dass unterschiedliche sauerstoffbasierte funktionelle Gruppen einen verschieden starken Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften von oxo-G besitzen.^{262,263} Die Werte eignen sich dennoch für die semiquantitative Beschreibung des Grades der Funktionalisierung von oxo-G Derivaten. In Analogie mit TGA und SS MAS NMR zeigen die UV/Vis Maxima der Derivate, dass oxo-G⁰, oxo-G^{ΔT} und oxo-G^{Base} im gleichen Wellenlängenbereich liegen und eine hypsochrome Verschiebung für die reduzierten Derivate zeigen. Die Spektren weisen für Oxo-G⁰, oxo-G^{ΔT} und oxo-G^{Base} einen ähnlichen (geringeren) Anteil an sp² C-Atomen im Vergleich zu den restlichen Derivaten auf. Die charakteristische Schulter bei ~320 nm zeigte für oxo-G⁰ und oxo-G^{ΔT} nur einen kleinen Unterscheid, der auf die partielle Substitution der Organosulfate durch Hydroxyle hindeutet. Eine stärkere bathochrome Verschiebung der Schulter wird für die reduzierten Derivate (oxo-G^R, oxo-G^{Base/R} und

oxo-G^{ΔT/R}) erhalten. Dies unterstreicht die Reduktion des Funktionalisierungsgrades der Derivate.

Tabelle 7 Berechnete Defektdichte nach SRS von oxo-G und Derivaten nach Reduktion, Extinktionsmaximum im UV/Vis Spektrum der Suspensionen, Kohlenstoffgehalt nach TGA und EA der gefriergetrockneten Proben.²²⁹

Probe	Lochdefekte ^{a)} (C-Atome %)	Extinktions- maximum ^{b)} (nm)	C-Anteil ^{c)} (Massen %)	C-Anteil ^{d)} (Massen %)
oxo-G ⁰	0,66 (± 0,16)	235,8	47	40,3
oxo-G ^{ΔT}	0,74 (± 0,27)	237,1	49	48,4
oxo-G ^{Base}	0,89 (± 0,21)	236,3	64	49,6
oxo-G ^R	0,87 (± 0,22)	241,3	68	51,8
oxo-G ^{Base/R}	0,94 (± 0,20)	244,5	70	53,3
oxo-G ^{ΔT/R}	0,82 (± 0,25)	242,7	65	52,3

a) Defektdichte bestimmt durch SRS nach Lucchese et al.⁹⁰ und Çancado et al.¹⁰⁴
b) Lage des Extinktionsmaximums im UV/Vis des π→π* Überganges.
c) Verbleibende Masse nach Heizen auf 600°C in der TGA.
d) Kohlenstoffanteil bestimmt durch EA.

Lochdefekte sind ein bekannter Faktor für die intrinsische Stärke von GO.^{240,264} Aus diesem Grund wird die Defektdichte für alle Ausgangsproben (und zu jeder Prozesszeit) über SRS ermittelt. Die Defektdichten aller wichtigen Größen sind in Tabelle 7 gezeigt und liegen für alle Proben zwischen 0,6-1%. Wie zu erwarten, zeigen oxo-G⁰ und oxo-G^{ΔT} sehr niedrige und ähnliche Defektdichten mit 0,66% und 0,74%. Die basische Behandlung geht mit einer erwarteten leichten Erhöhung der Defektdichte einher (~0,9%).

5.2.2. Bruchkinetik vs. oxo-G Derivate

Wie in Kapitel 3.4 gezeigt ist, kann eine quantitative Analyse der lateralen oxo-G Größen über AUZ Experimente erfolgen. Abbildung 65 zeigt exemplarisch die ermittelten Rohdaten eines AUZ Experimentes einer oxo-G Suspension nach 30 Min US Beanspruchung (a), den ausgewerteten Sedimentationskoeffizienten (b) und den ausgewerteten Plättchendurchmesser (c) als auch den Verlauf der Plättchengröße gegen den volumenspezifischen Energieeintrag aufgetragen im Log-Log Format (d).

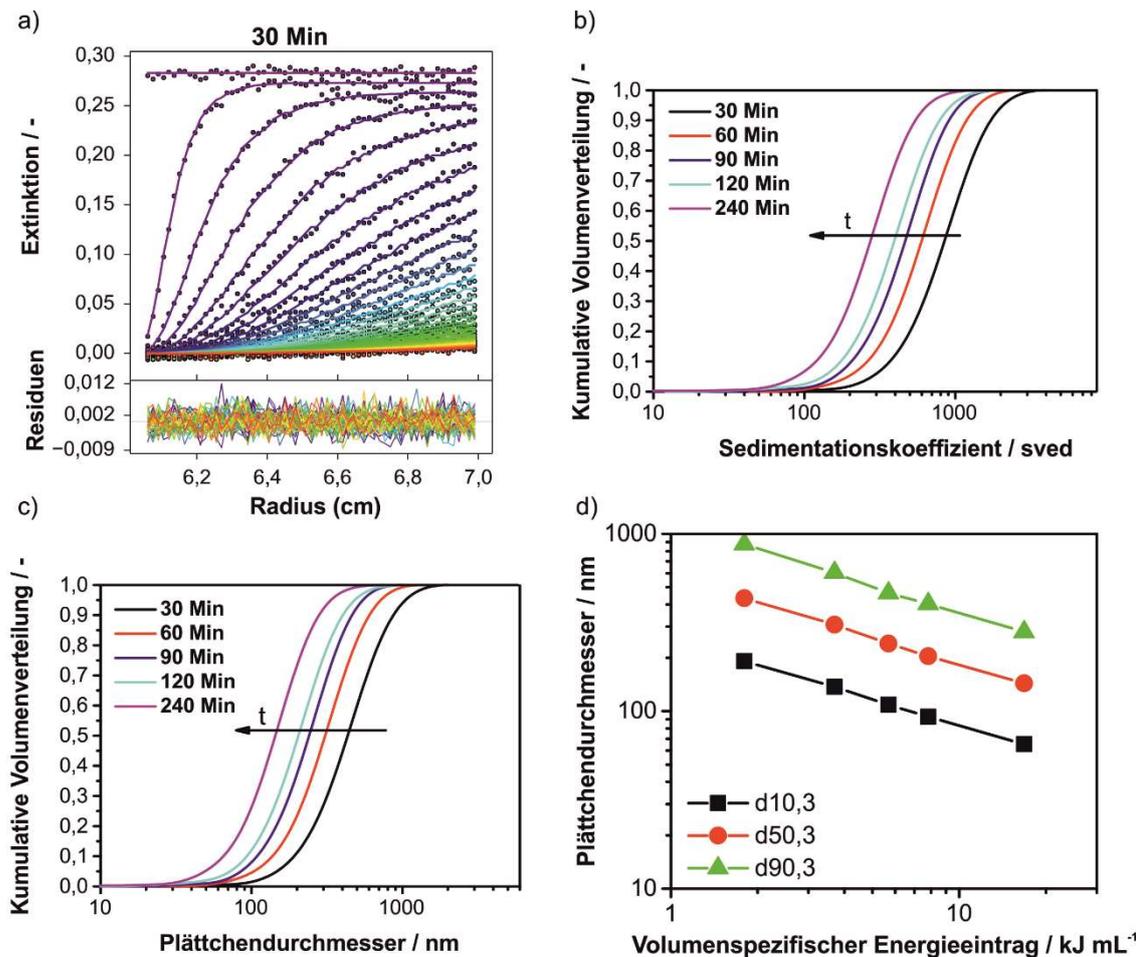


Abbildung 65 Übersichtsdarstellung der quantitativen Auswertung der AUZ Experimente zur Bestimmung der lateralen Dimension von oxo-G⁰ nach 30 Min US, a) Korrelation von Rohdaten und den angepassten Sedimentationsprofilen nach der $Is-g^*(s)$ Methode in Sedfit, b) kumulative Verteilung der ermittelten Sedimentationskoeffizienten nach a), c) kumulative Verteilung der lateralen Dimension der Teilchen bestimmt über die Sedimentationskoeffizienten, d) charakteristische volumenbezogene Partikelgrößen für 10, 50 und 90% der Masse gegen den volumenspezifischen Energieeintrag in doppeltlogarithmischer Auftragung.²²⁹

Wie im vorherigen Abschnitt 5.1 diskutiert wurde, ist der volumenspezifische Energieeintrag (E_V) eine lineare Funktion der Leistung der US Sonotrode, der Prozesszeit und dem beschallten Volumen (siehe Gl. 5.2). Es wurde gezeigt, dass die mediane Partikelgröße ($d_{50,3}$) mit E_V durch die Potenzfunktion Gl. 5.1 beschrieben werden kann und diese unabhängig von der verwendeten Methode zur Zerkleinerung (US oder RWKM) Gültigkeit hat. Der Exponent b steht dabei repräsentativ als Materialparameter der Bruchkinetik. Für größere Werte für b werden bei gleichem Energieeintrag kleinere Teilchengrößen erhalten.

Um b mit den Materialeigenschaften zu korrelieren, wurden Zerkleinerungsexperimente der oxo-G Derivate unter US Beanspruchung bei identischen Prozessparametern für die verschiedenen Proben durchgeführt. So können alle Änderungen der Bruchkinetik auf den Exponenten der Bruchrate b zurückgeführt werden.

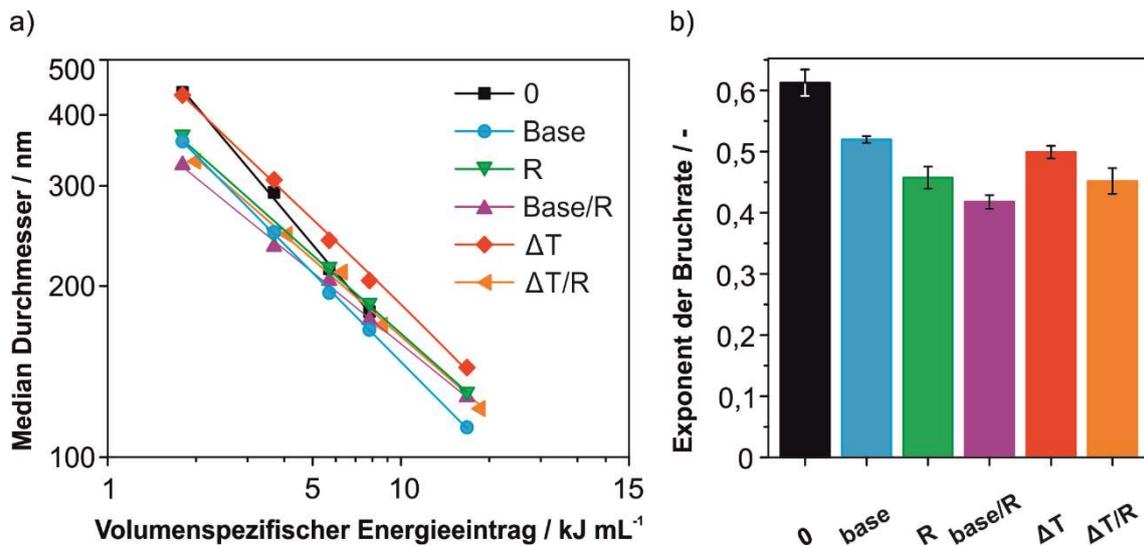


Abbildung 66 a) Auftragung des medianen Durchmesser bestimmt durch AUZ Experimente der mit US beanspruchten oxo-G Derivate als Funktion des volumenspezifischen Energieeintrages, b) Bruchraten Exponent b bestimmt durch linearen Fit aus a).²²⁹

Alle Proben werden für jede Prozesszeit über UV/Vis, Zeta-Potential und SRS analysiert. Übereinstimmend mit den in Kapitel 5.1 diskutierten Ergebnissen, kann keine Veränderung der Struktur von oxo-G oder eines Derivates über die Prozesszeit gefunden werden (siehe Anhang Abbildung 79-Abbildung 81).

Es wird ebenfalls für alle Versuchsreihen ein linearer Zusammenhang zwischen $d_{50,3}$ und E_V in der doppeltlogarithmischen Auftragung erhalten (siehe Abbildung 66 a)). Die chemische Modifikation der oxo-G Teilchen ist in der Regel auch an eine Reduktion der Teilchengröße gekoppelt.^{133,155} Dies kann für den jeweils geringsten Wert von E_V beobachtet werden.

Aus Abbildung 66 b) ist ersichtlich, dass oxo-G⁰ den höchsten Exponenten der Bruchrate aufweist. Die Bruchrate der Derivate ohne Temperaturbehandlung sinkt von oxo-G⁰ ($b = 0,61$) > oxo-G^{Base} ($b = 0,51$) > oxo-G^R ($b = 0,46$) > oxo-G^{Base/R} ($b = 0,42$). Die Bruchrate von oxo-G^{ΔT} ($b = 0,5$) und oxo-G^{ΔT/R} ($b = 0,46$) folgt demselben Trend.

5.2.3. Korrelation der Bruchkinetik mit oxo-G Materialeigenschaften und Diskussion des Mechanismus

Mit Bezug auf das Bruchverhalten von oxo-G müssen drei Struktureigenschaften betrachtet werden: Lochdefekte (Defektdichte), das Verhältnis aus sp²/sp³ C-Atomen und die Art der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche eines oxo-G Partikels. Lui et al.²⁶⁵ simulierten, wie für eine steigende Dichte der funktionellen Gruppen auf einer GO Oberfläche die Zugfestigkeit abnahm. Sie fanden, dass Lochdefekte in Form

einzelner fehlender C-Atome und insbesondere größere Vakanzen im Gitter die Zugfestigkeit gegenüber einem intakten Graphengitter stark reduzierten.^{240,264}

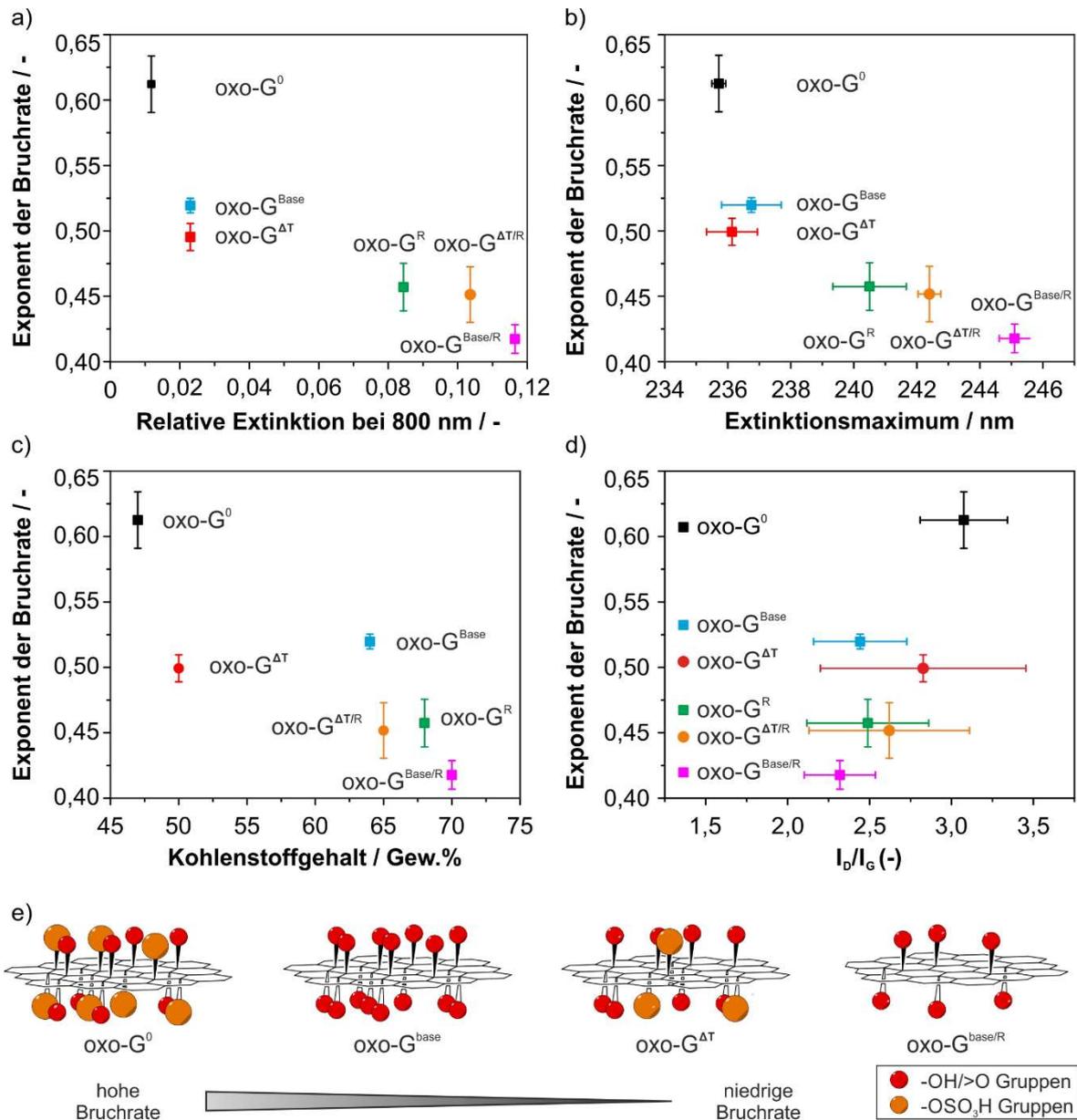


Abbildung 67 Bruchraten Exponent *b* der US Experimente an oxo-G Suspensionen gegen a) die relative Extinktion bei 800 nm, b) die Lage des Exinktionsmaximums, c) den Kohlenstoffgehalt nach TGA, d) das I_D/I_G Verhältnis nach SRS Analysen der reduzierten Proben.²²⁹

Löcher können als der schwächste Punkt des Kohlenstoffnetzwerkes betrachtet werden. Es ist demnach anzunehmen, dass die Defektdichte eine tragende Rolle für das Bruchverhalten der oxo-G Derivate spielt. Entgegen den Erwartungen kann kein Einfluss der Defektdichte auf das Bruchverhalten abgeleitet werden. Aus der Auftragung der repräsentativen I_D/I_G Werte gegen den Exponenten der Bruchrate lässt sich kein Trend nachweisen (siehe Abbildung 67 d)). Die Änderungen liegen im Bereich der Standardabweichungen. Dies ist auf die sehr kleinen Änderungen der Defektdichte während der oxo-G Modifikation zurückzuführen. Die Änderungen der

Defektdichte liegen bei $< 0,5\%$ für alle erzeugten Derivate. Unterschiede des Verhältnisses von sp^2/sp^3 C-Atomen und dem Grad der Funktionalisierung des oxo-G hingegen zeigen Unterschiede $> 20\%$ (siehe Abbildung 67 c)). Die chemische Modifikation von oxo-G beeinflusst das Verhältnis von sp^2/sp^3 C-Atomen deutlich mehr als neue Lochdefekte. Je höher der Anteil an sp^2 C-Atomen im Gitter ist, desto höher ist auch die Zugfestigkeit und desto geringer die Bruchrate des oxo-G Derivates.

In einer vereinfachten Betrachtung kann die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein oxo-G Partikel zu brechen (E_{sb}), als Summe der Bindungsenergien aller Bindungen (N) entlang einer fiktiven Bruchlinie (d) durch das Teilchen gesehen werden (siehe Gl. 4.). Eine C=C Doppelbindung in GO besitzt eine Bindungsenergie (E_{sp^2}) von $640 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, eine C-C Einfachbindung besitzt eine Bindungsenergie (E_{sp^3}) von $345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^{133,266} Für letztere befindet sich mindestens an einem der C-Atome der betrachteten C-C Bindung ein Hydroxylrest. Die Bindungsenergien sind auch potentiell von der chemischen Natur der Randgruppen und der räumlichen Ausrichtung in Bezug auf Orientierung der C-C Bindung abhängig, da es zu induktiven Effekten oder mesomeren Grenzstrukturen kommen kann. Im Gegenzug können Lochdefekte in erster Näherung als Fehlen von ansonsten notwendigerweise zu brechenden Bindungen betrachtet werden. Die Änderung der Defektdichte der Derivate über die Prozesszeit ist vernachlässigbar.

$$E_{sb} \propto \sum (E_{sp^2} N_{sp^2} + E_{sp^3} N_{sp^3}) \quad 5.3$$

In Analogie zu dieser vereinfachten Darstellung kann ein signifikanter Einfluss der Bruchrate entlang der schrittweisen Reduktion von $\text{oxo-G}^0 \rightarrow \text{oxo-G}^{\text{Base}} \rightarrow \text{oxo-G}^{\text{R}} \rightarrow \text{oxo-G}^{\text{Base/R}}$ beobachtet werden (siehe Abbildung 66). Entlang der Reihe erfolgt eine kontinuierliche Konvertierung von Hybridisierung von sp^3 zu sp^2 C-Atomen, wodurch die benötigte Energie für das Brechen des jeweiligen Derivates ansteigt. Dies wird auch bei der Betrachtung der Carbonisierung der Derivate bestätigt. Für die Auftragung der bathochromen Verschiebung des Extinktionsmaximums im UV/Vis-Spektrum oder dem Anteil an Kohlenstoff bei 600°C in der TGA gegen b , ist eine klare Abhängigkeit der Bruchfunktion vom Grad der Carbonisierung zu erkennen (siehe Abbildung 67 b), c)).

Auch bei der Betrachtung der qualitativen Veränderung der Domänengröße des konjugierten π -Systems der verschiedenen Derivate, ergibt sich ein analoges Bild. Für eine höhere relative Extinktion im langwelligen Spektralbereich kommt es zu einer Abnahme der Zerkleinerungskinetik (siehe Abbildung 67 a)). Demzufolge führt ein größerer Anteil an sp^2 -hybridisierten C-Atomen zu einem stabileren Gitter und zu einer verminderten Bruchrate. Oxo-G⁰ als das am stärksten funktionalisierte Derivat zeigt in Konsequenz auch die höchste Bruchrate aller Derivate.

Der Exponent der Bruchfunktion von oxo-G⁰ zu oxo-G^{Base} und oxo-G^{ΔT} nimmt um 18% respektive 20% ab. Dies kann jedoch nicht mit einer Änderung des sp²/sp³ Verhältnisses erklärt werden, da dieses nahezu konstant ist (siehe Abbildung 67 a), b)). Die Änderung des Bruchverhaltens wird auf die Änderung der Zusammensetzung der funktionellen Gruppen zurückgeführt und geht speziell auf die Substitution der Organosulfate mit Hydroxylen zurück. Oxo-G⁰ weist nach TGA 19,6 Gew.% Organosulfate auf, oxo-G^{Base} <1 Gew.% und oxo-G^{ΔT} 13,0 Gew.%.

Eine Erklärung kann auf Basis der Form der Energieübertragung auf die Partikeln gegeben werden. Ein chemisch induzierter Bruch, wie er von Gonçalves et al.⁴¹ diskutiert worden war, wird ausgeschlossen. Für einen chemisch induzierten Bruch wäre eine kontinuierliche Abnahme an funktionellen Gruppen und/oder der spezifische Verlust der reaktivsten Gruppen zu beobachten. Dies würde eine kontinuierliche und/oder sprunghafte Änderung der Zusammensetzung und des Belegungsgrades auf der oxo-G Oberfläche nach sich ziehen. Es kann für keine untersuchte Probe eine chemische Änderung des Materials in Abhängigkeit von der Prozessdauer nachgewiesen werden.

Beim Ultraschall wird mechanische Energie primär in Form von Kavitation auf das Medium und letztlich auf die Partikeln übertragen (siehe Kapitel 4). Bei der Implosion von Kavitationsblasen kommt es zu Scherfeldern im Medium. Hennrich et al.²⁶⁷ zeigten, dass einwandige Kohlenstoffnanoröhren unter US Behandlung zerkleinert werden. Übereinstimmend mit den hier gezeigten Experimenten für die Zerkleinerung von oxo-G, fanden sie eine Potenzfunktion für die maximale Länge der Kohlenstoffnanoröhren (l_c) gegenüber der Beanspruchungsdauer (t) mit $l_c \sim t^{0,5}$. Sie nahmen an, dass es zu einem Schnitt in der Kohlenstoffröhre kam, wenn die durch das Scherfeld erzeugte Schubspannung entlang der Achse der Röhre hinreichend groß war, um die C=C Bindungen aufzubrechen. Als Mechanismus schlugen sie einen Energietransfer in Form der Reibung des Mediums an der Oberfläche der Partikeln entlang der Kohlenstoffnanoröhre vor.²⁶⁷ Die hier diskutierten Ergebnisse legen einen analogen Mechanismus nahe. Ein höherer Funktionalisierungsgrad, der repräsentativ für ein geringeres sp²/sp³ C-Atom Verhältnis ist, könnte zu einer gesteigerten Effizienz der Energieübertragung auf die Partikeln geführt haben. In diesem Kontext repräsentieren Organosulfate die größte funktionelle Gruppe (bezogen auf Volumen und Masse) und verstärken so die durch das Scherfeld induzierte Reibungskraft des Mediums auf der oxo-G Oberfläche. Darüber hinaus wurden die Versuche bei neutralem pH durchgeführt, unter dem die Organosulfatgruppen nahezu quantitativ deprotoniert vorlagen, während die restlichen funktionellen Gruppen überwiegend neutralen Charakter hatten. Eine Substitution der Organosulfate in oxo-G⁰ ergibt demnach ein Derivat mit annähernd identischer Zugfestigkeit, jedoch mit einer reduzierten Effizienz der durch Scherfelder induzierten Kraftübertragung auf die Partikeln (siehe Schema in Abbildung 67).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung und Charakterisierung von 2D-Kohlenstoffmaterialien. Es konnte gezeigt werden, dass die statistische Raman Spektroskopie für die quantitative Analyse des Grades der Delaminierung von Produktpartikeln verwendet werden kann. Obgleich die Raman spektroskopische Analyse der Lagenzahl von der lateralen Größe und der Defektdichte der Teilchen beeinflusst wird, bewirken beide Eigenschaften, dass eine scheinbar zu hohe Lagenzahl der Teilchen erhalten wird. Die ermittelte Lagenzahl einer Produktsuspension über SRS repräsentiert damit ein Mindestmaß für den Grad der Delaminierung. Durch eine kolokalisierte Analyse von SRS und AFM wurde dies bestätigt. Weiterhin konnte die AUZ als erste quantitative Analyse von 2D Nanopartikeln in Suspension etabliert werden.

Die beiden skalierbaren Methoden Rührwerkskugelmühle und Hochdruckhomogenisator sind für die Herstellung von FLG Suspensionen geeignet und in beiden Verfahren werden nahezu quantitativ delaminierte FLG Suspensionen erhalten. In beiden Verfahren spielen für die Delaminierung mehrere Faktoren eine Rolle. Für den RWKM Prozess sind die Beanspruchungsintensität und die mediale Viskosität die entscheidenden Faktoren für die Produktqualität. In der RWKM kam es für berechnete Beanspruchungsintensitäten oberhalb von ~ 1 nJ zu einem Defekteintrag in die Partikeln. Eine Erhöhung der Viskosität von 1 mPa·s auf $\sim 1,5$ mPa·s führte zu einem um den Faktor 10 erhöhten Anteil an FLG Partikeln in der Produktsuspension. Dies lag an dem verbesserten Energieübertragungskoeffizienten durch die erhöhte Viskosität. Im HPH Verfahren konnte gezeigt werden, dass bei der Delaminierung von Graphit Schubspannung, Kavitation und der Kollisionsquerschnitt der Partikeln Auswirkungen auf die Produktzusammensetzung haben. Im Vergleich zur RWKM kam es im milderen HPH Verfahren nachweislich nahezu zu keinem neuen Defekteintrag in die Produktpartikeln. Für einen höheren Druck wurde ebenfalls auch eine geringere Lagenzahl der Produktpartikeln erzielt.

Für beide Verfahren konnte die erreichte Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff mit dem spezifischen Energieeintrag korreliert werden. Je mehr Energie in Suspension übertragen wurde, desto mehr nanoskaliger Kohlenstoff konnte erfolgreich dispergiert werden. Zusammengefasst führt ein möglichst hoher spezifischer Energieeintrag, bei geringen Beanspruchungsintensitäten und hohen Energieübertragungskoeffizienten, d.h. hohen Schubspannungen zu einem gut delaminierten Produkt, ohne neue Defekte bei der Beanspruchung zu generieren.

Tabelle 8 zeigt einen Vergleich der erreichten Konzentration und Produktionsraten in der vorliegenden Arbeit mit der Literatur. Guardia et al.⁸⁰ erreichten für US beanspruchte Graphit-Suspensionen im wässrigen Medium Konzentrationen bis zu $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und eine Produktionsrate von $0,03 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1} = 0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Paton et al.¹⁰⁸ konnten eine Produktionsrate von bis zu $5,3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ erreichen. Ein direkter Vergleich dieser Daten mit den in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnissen ist jedoch schwierig. Alle Daten wurden für unterschiedlich starke und lange Zentrifugationen der beanspruchten Suspensionen erhalten. Wie in Kapitel 4.2.2 diskutiert wurde, ist die Zentrifugation ein kritischer Aspekt für die im Anschluss analysierte Konzentration. Für die Arbeiten von Damm et al.¹⁰⁷ und Nacken et al.^{78,79} wurde daher die in Kapitel 4.2.2 diskutierte Trennkurvengrenze eingeführt, um einen Standard der Zentrifugation der Produktsuspensionen und damit Vergleichbarkeit der Prozessmethoden zu etablieren. Es wurde für unterschiedliche Prozessmethoden übereinstimmend gefunden, dass die erreichte Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff invers proportional mit der Rotorgeschwindigkeit während der Zentrifugation (ω^{-1}) skaliert.^{68,79,108,184}

Die Ergebnisse aus dem RWKM und dem HPH Verfahren zeigen, dass beide Verfahren nahezu identische Produktionsraten bei ähnlichen Ansatzvolumen ermöglichten.

Tabelle 8 Vergleich der erreichten Konzentration und Produktionsraten an delaminierten Graphit-Suspensionen für unterschiedliche Prozessmethoden. Es wurden nur wasser-/tensid-basierte Produktionsmethoden gelistet.

Literatur	Verfahren	Prozessdauer (h)	Ansatzvolumen (L)	Nano Graphit Konz. ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Produktionsrate ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$)
Lotya et al. ⁶⁶	US	0,5	0,025	0,05	$2,5\cdot 10^{-3}$
Lotya et al. ⁶⁸	US	6,66	0,4	0,3	$3,0\cdot 10^{-4}$
Guardia et al. ⁸⁰	US	5	0,1	1,5	$3,0\cdot 10^{-2}$
Paton et al. ¹⁰⁸	Rotor/ Stator	0,016	1.5	$\sim 10^{-3}$	$9,0\cdot 10^{-2}$
		4	300	0.07	5.3
Nacken et al. ⁷⁹	RWKM	7	0.2	1.39	$4,0\cdot 10^{-2}$
		7	2	1.75	0.5
Nacken et al. ⁷⁸	HPH	2,25	5	0,223	0,515

Eine offene, aber wichtige Fragestellung zukünftiger Arbeiten der Top-Down Herstellung von FLG und Graphen wird die Entfernung des verwendeten Stabilisators

sein (müssen). Um die Eigenschaften von FLG und Graphen zugänglich zu machen, müssen die erzeugten Partikeln z.B. auf einer Substratoberfläche abgeschieden werden. Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, die Schichtdicke bzw. Transparenz hängen von einer ungestörten Graphenoberfläche ab. Um hohe Produktkonzentrationen mit guter kolloidaler Stabilität einer Produktsuspension zu erzeugen, bedarf es eines Stabilisators mit guten Adsorptionseigenschaften auf der Graphenoberfläche. Je besser jedoch die Bindung des Stabilisators, desto schwieriger ist auch die Entfernung im Anschluss.

Mit Hilfe von oxo-G als stabiles einlagiges Referenzmaterial konnte erstmalig die Bruchkinetik von 2D Nanopartikeln in Suspension analysiert werden. Oxo-G wurde dafür mit einer Ultraschall Sonotrode (US) als Labormethode und in der RWKM als technisch relevante Methode beansprucht und die laterale Größe der Teilchen und die Defektdichte quantitativ über AUZ bzw. SRS analysiert. Unabhängig von der verwendeten Beanspruchungsmethode ist die Abnahme der medianen lateralen Teilchengröße eine Potenzfunktion des volumenspezifischen Energieeintrages in die Suspension. Dabei liegt dieselbe Funktion zu Grunde wie sie bereits für klassische Zerkleinerungs-, Emulgier- und Sprayprozesse bekannt ist. Für Graphen wurde mehrfach berichtet, dass es bei einer Beanspruchung einer graphithaltigen Suspension zu einem Eintrag von Defekten kommt.^{186,247–249} Die Defektdichte der Teilchen blieb jedoch über die gesamte Prozessdauer unverändert, sofern eine maximale, eingestellte Beanspruchungsintensität in der RWKM nicht überschritten wurde. Diese maximale Beanspruchungsintensität lag bei ~200 nJ und zeigt einen deutlichen Defekteintrag in oxo-G über die Prozesszeit. Weiterhin kam es weder für US noch RWKM beanspruchtes oxo-G zu einer chemischen Veränderung der Teilchen über die Prozessdauer. Es ist somit von einem mechanisch induzierten Bruch der Teilchen auszugehen.

Funktionalisiertes Graphen kann durch verschiedenste Syntheserouten erhalten werden. Bereits leichte Abwandlungen der Synthesen führen dabei zu einem unterschiedlichen Grad der Funktionalisierung und zu einer unterschiedlichen Zusammensetzung an funktionellen Gruppen auf der Graphenoberfläche. Oxo-G wurde aus diesem Grund gezielt in Derivate mit unterschiedlichem Grad und Zusammensetzung an funktionellen Gruppen überführt. Die Untersuchung der Bruchkinetik der oxo-G Derivate ergab, dass das Bruchverhalten auf die intrinsische Stabilität des Kohlenstoffgerüsts zurückgeführt werden kann, genauer auf die Anzahl an zu brechenden Bindungen durch das Partikel. Außerdem spielt die Effizienz der Energieübertragung des externen, angreifenden Strömungsfeldes auf die Partikeln eine Rolle. Insbesondere die voluminösen und ionischen Organosulfatgruppen verursachen eine stärkere Wechselwirkung der Partikeln im Medium, die in Folge schneller unter Einwirkung eines medialen Schergradienten brechen.

7. Notation

Abkürzungen

2D	Zweidimensional
AFM	Rasterkraftmikroskopie
Allg.	Allgemein
AUZ	Analytische Ultrazentrifugation (engl. analytical ultracentrifugation)
Bsp.	Beispielsweise
Bzw.	Beziehungsweise
Ca.	Circa
CC	Konzentrischer Zylinder (engl. „concentric cylinder“)
CFD	Computer gestützte fluiddynamische Simulationen (engl. computational fluid dynamics)
cmc	Kritische Mizellen Konzentration (engl. critical micelle concentration)
cvd	chemische Gasphasenabscheidung (engl. „chemical vapor deposition“)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EA	Elementaranalyse
Engl.	Englisch
FLG	Mehrlagiges Graphen (2-5 Lagen) (engl. „few-layer graphene“)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. „fullwidth at half maximum“)
Geschw.	Geschwindigkeit
Gew.%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung

GO	Graphen Oxid
GrO	Graphit-Oxid
HPH	Hochdruckhomogenisator
L-B	Lambert-Beer
μ -PIV	mikro Particle Image Velocimetry
MK	Mahlkörper
MS	Massenspektrometrie
NA	Numerische Apertur
N/A	Nicht verfügbar (engl. „not available“)
Oxo-G	Mit Sauerstoff funktionalisiertes Graphen (engl. oxo-functionalized graphene)
Oxo-G ⁰	Mit Sauerstoff funktionalisiertes Graphit
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RCF	Relative Zentrifugalkraft (engl. relative centrifugal force)
Ref.	Referenz (engl. Reference)
RT	Raumtemperatur (20 °C)
RWKM	Rührwerkskugelmühle
Sac.	Saccharose
SDS	Natriumdodecylsulfat
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
SG	Sedimentationsgeschwindigkeit
SLG	Einlagiges Graphen (engl. „single-layer graphene“)
SLS	Statische Lichtstreuung
SRS	Statistische Raman Spektroskopie
S/R	Signal/Rauschverhältnis
SS MAS NMR	Magischer Winkel Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (engl. „solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance“)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskop (engl. transmission electron microscope)
TW80	TWEEN®80
TW85	TWEEN®85

US	Ultraschall
vdW	Van der Waals Kräfte
Y	Yttrium
YZ	Yttrium stabilisiertes Zyrkonoxid

Symbole

A_G	Oberfläche, die von den Graphenplättchen belegt ist	mm^2
A_{Wafer}	Oberfläche Wafer	mm^2
BI	Beanspruchungsintensität	J
B_r	Effektive Verbreiterung durch die Cantileverspitze	nm
BZ	Beanspruchungszahl	Zählergebnis
C_A	Empirische, von der Anregungswellenlänge abhängige Konstante in der Raman Spektroskopie von Graphit/Graphen	-
c_G	Gegenwärtige Konzentration	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
c_m	Massenkonzentration der Eduktpartikeln	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
c_{TW80}	Konzentration TW80	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
D	Düsendurchmesser	μm
d_{MK}	Durchmesser des Mahlkörpers	μm
$d_{50,3}$	Volumenbasierte mediane Partikelgröße	nm
E_m	Massenspezifischer Energieeintrag	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
E_m^*	Normierter massenspezifischer Energieeintrag	-
E_{sb}	Energie, die aufgebracht werden muss, um ein oxo-G Partikel zu brechen	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_{\text{sp}2}$	Bindungsenergie einer C=C Doppelbindung in GO	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_{\text{sp}3}$	Bindungsenergie einer C-C Einfachbindung in GO	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
E_v	Volumenspezifischer Energieeintrag in das Medium	$\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$
$E_{660 \text{ nm}}$	Extinktion bei 660 nm	-
h	Stunde	h
h	Höhe eines Plättchens	nm
h_m	Mittlere Höhe des Objekts	nm
h_o	Höhe des Objekts	nm
Hz	Hertz	s^{-1}
I	Intensität	Zählergebnis

I_D	Intensität der D-Bande	Zählergebnis
I_{2D}	Intensität der 2D-Bande	Zählergebnis
I_G	Intensität der G-Bande	Zählergebnis
l	Transmissionslänge	m
L	Liter	$10^{-3} \cdot m^3$
L_a	Kristalliner Durchmesser von Graphit	nm
L_D	Mittlerer Abstand zwischen zwei Lochdefekten in Graphen	nm
M	Molare Konzentration	$mol \cdot L^{-1}$
m	Meter	m
m	Molare Masse	u
nm	Nanometer	nm
Min	Minute	Min
NA	Numerische Apertur	-
N_C	Anzahl sp^2 -hybridisierter verknüpfter Kohlenstoffatome	Zählergebnis
N_{sp^2}	Anzahl von sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatomen in GO	Zählergebnis
N_{sp^3}	Anzahl von sp^3 hybridisierten Kohlenstoffatomen in GO	Zählergebnis
p	Druck	$N \cdot m^{-2}$
P	Leistung	W
Pa	Pascal	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
q	Aspektverhältnis als Quotient aus Höhe zu Durchmesser	-
r	Radius	nm
Re	Reynoldszahl	-
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. „rounds per minute“)	Min^{-1}
r_a	Radius der Relaxationslänge innerhalb der ein Phonon gestreut wird	nm
r_s	Radius der Fläche struktureller Unordnung	nm
r_t	Spitzenradius AFM Cantilever	nm
r_1	Innerer Radius (der Suspension) im Rotor (Zentrifuge)	m
r_2	Äußerer Radius (der Suspension) im Rotor (Zentrifuge)	m
S_G	Spezifische Graphenoberfläche	$m^2 \cdot g^{-1}$
S_N	Lagenabhängige spezifische Graphenoberfläche	$m^2 \cdot g^{-1}$
S/R	Signal/Rauschverhältnis	-
sTrKorn	Sphärisches Äquivalent einer sedimentationsgleichen Kohlenstoffkugel	nm

S_{TW80}	Spezifische Oberfläche von TW80	$m^2 \cdot g^{-1}$
sved	Sved (Svedberg)	$10^{-13} s$
t	Zeit	s
u	Strömungsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
\dot{V}	Volumenstrom	$L \cdot h^{-1}$
V_{DK}	Volumen der Delaminationskammer	m^3
v_R	Rührerumfangsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
x_d	Partikeldurchmesser	nm
x_1	Durchmesser der kollidierenden Partikel	μm
x_2	Durchmesser der kollidierenden Partikel	μm
z	Ladungszahl Ion	-

Griechische Symbole

β_0	Kollisionskern	$m^3 \cdot s^{-1}$
ε_λ	Extinktionskoeffizient einer definierten Wellenlänge	$L \cdot g^{-1} \cdot m^{-1}$
ε	Porosität des Bulk	-
ρ	Dichte	$g \cdot cm^{-3}$
ρ_{FL}	Dichte Fluid	$g \cdot cm^{-3}$
ρ_G	Dichte Graphit/Graphen	$g \cdot cm^{-3}$
ρ_{hPI}	Hydrodynamische Dichte eines Plättchens	$g \cdot cm^{-3}$
ρ_{MK}	Dichte Mahlkörper	$g \cdot cm^{-3}$
λ	Wellenlänge	nm
λ_{EX}	Anregungswellenlänge	nm
η	Dynamische Viskosität	Pa·s
\emptyset	Durchmesser	m
φ_{MK}	Füllgrad der Mahlkörper	-
Γ_D	Halbwertsbreite der D-Bande	cm^{-1}
Γ_{2D}	Halbwertsbreite der 2D-Bande	cm^{-1}
Γ_G	Halbwertsbreite der G-Bande	cm^{-1}
ω	Winkelgeschwindigkeit des Rotors	s^{-1}
ζ	Zeta-Potential	mV

Konstanten

c	Lichtgeschwindigkeit	$2,99792 \cdot 10^8$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
e	Eulersche Zahl	2,71828...	-
eV	Elektronenvolt	$1,60217 \dots \cdot 10^{-19}$	J
h	Plancksche Konstante	$6,62607 \cdot 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$
k_B	Boltzmann Konstante	$1,38065 \cdot 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
π	Pi	3.14159...	-
mol	Mol	$6,02214 \cdot 10^{23}$	-
N_A	Avogadro-Konstante	$6,02214 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}

8. Literaturverzeichnis

1. Graphit. Charakteristik, Erzeugung, Verarbeitung und Verwendung. Von Eugen Ryschkewitsch. IX und 323 Seiten mit Register. Mit 27 Abbildungen. Oktav. Preis br. 14,50 M., Ganzleinen 16,50 M. Verlag S. Hirzel, Leipzig. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1927**, 33 (5), 202.
2. Korbel, P.; Novák, M. *Mineralien-Enzyklopädie*; Ed. Dörfler: Eggolsheim, **2002**.
3. Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearb. u. verb. Aufl.; de Gruyter: Berlin, **2007**.
4. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, 306 (5696), 666–669.
5. Peierls, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare* **1935**, 5, 177–222.
6. Landau, L. D. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion* **1937**, 11, 26–35.
7. Strauss, V.; Kahnt, A.; Zolnhofer, E. M.; Meyer, K.; Maid, H.; Placht, C.; Bauer, W.; Nacken, T. J.; Peukert, W.; Etschel, S. H.; Halik, M.; Guldi, D. M. Assigning Electronic States in Carbon Nanodots. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26 (44), 7975–7985.
8. Wang, W.; Damm, C.; Walter, J.; Nacken, T. J.; Peukert, W. Photobleaching and stabilization of carbon nanodots produced by solvothermal synthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (1), 466–475.
9. Strauss, V.; Margraf, J. T.; Dolle, C.; Butz, B.; Nacken, T. J.; Walter, J.; Bauer, W.; Peukert, W.; Spiecker, E.; Clark, T.; Guldi, D. M. Carbon Nanodots: Toward a Comprehensive Understanding of Their Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (49), 17308–17316.
10. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, 438 (7065), 197–200.

11. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183–191.
12. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS* **2005**, *102* (30), 10451–10453.
13. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **2008**, *146* (9–10), 351–355.
14. Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Schedin, F.; Elias, D. C.; Jaszczak, J. A.; Geim, A. K. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (1), 16602.
15. Fahimi, A.; Jurewicz, I.; Smith, R. J.; Sharrock, C. S.; Bradley, D. A.; Henley, S. J.; Coleman, J. N.; Dalton, A. B. Density controlled conductivity of pristine graphene films. *Carbon* **2013**, *64* (0), 435–443.
16. Fowler, J. D.; Allen, M. J.; Tung, V. C.; Yang, Y.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene. *ACS Nano* **2009**, *3* (2), 301–306.
17. Lee, M.-S.; Lee, K.; Kim, S.-Y.; Lee, H.; Park, J.; Choi, K.-H.; Kim, H.-K.; Kim, D.-G.; Lee, D.-Y.; Nam, S.; Park, J.-U. High-Performance, Transparent, and Stretchable Electrodes Using Graphene–Metal Nanowire Hybrid Structures. *Nano Lett.* **2013**, *13* (6), 2814–2821.
18. Mak, K. F.; Shan, J.; Heinz, T. F. Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104* (17), 176404.
19. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, *320* (5881), 1308.
20. Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2007**, *8* (1), 323–327.
21. Blake, P.; Brimicombe, P. D.; Nair, R. R.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Schedin, F.; Ponomarenko, L. A.; Morozov, S. V.; Gleeson, H. F.; Hill, E. W.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Lett.* **2008**, *8* (6), 1704–1708.
22. Yoon, T.; Shin, W. C.; Kim, T. Y.; Mun, J. H.; Kim, T.-S.; Cho, B. J. Direct Measurement of Adhesion Energy of Monolayer Graphene As-Grown on Copper and Its Application to Renewable Transfer Process. *Nano Lett.* **2012**, *12* (3), 1448–1452.
23. Yang, Z.; Gao, R.; Hu, N.; Chai, J.; Cheng, Y.; Zhang, L.; Wei, H.; Siu-Wai Kong, E.; Zhang, Y. The Prospective 2D Graphene Nanosheets: Preparation, Functionalization and Applications. *Nano-Micro Lett.* **2012**, *4* (1), 1–9.

24. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), 3906–3924.
25. Ko, G. J.; Kim, H.-Y.; Ahn, J.; Park, Y.-M.; Lee, K.-Y.; Kim, J. Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10* (4), 1002–1004.
26. Rao, F.; Haider Almumen; Z Fan; W Li; L X Dong. Inter-sheet-effect-inspired graphene sensors: design, fabrication and characterization. *Nanotechnology* **2012**, *23* (10), 105501.
27. Wei, D.; Wu, B.; Guo, Y.; Yu, G.; Liu, Y. Controllable Chemical Vapor Deposition Growth of Few Layer Graphene for Electronic Devices: Accounts of Chemical Research. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *46* (1), 106–115.
28. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385–388.
29. Lee, C.; Wei, X.; Li, Q.; Carpick, R. W.; Kysar, J. W.; Hone, J. Elastic and frictional properties of graphene. *phys. stat. sol. (b)* **2009**, *246* (11-12), 2562–2567.
30. Appel, A.-K.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols. *Polymer* **2012**, *53* (22), 4931–4939.
31. Gao, R.; Hu, N.; Yang, Z.; Zhu, Q.; Chai, J.; Su, Y.; Zhang, L.; Zhang, Y. Paper-like graphene-Ag composite films with enhanced mechanical and electrical properties. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8* (1), 1–8.
32. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, *442* (7100), 282–286.
33. Palermo, V.; Kinloch, I. A.; Ligi, S.; Pugno, N. M. Nanoscale Mechanics of Graphene and Graphene Oxide in Composites: A Scientific and Technological Perspective. *Adv. Mater.* **2016**, n/a - n/a.
34. Phiri, J.; Gane, P.; Maloney, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B* **2017**, *215* (Supplement C), 9–28.
35. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett* **2008**, *8* (3), 902–907.
36. Partoens, B.; Peeters, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (7), 75404.
37. Lee, H.; Lee, N.; Seo, Y.; Eom, J.; Lee, S. Comparison of frictional forces on graphene and graphite. *Nanotechnology* **2009**, *20* (32), 325701.

38. Filleter, T.; McChesney, J. L.; Bostwick, A.; Rotenberg, E.; Emtsev, K. V.; Seyller, T.; Horn, K.; Bennewitz, R. Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (8), 86102.
39. Yang, X.; Wang, Y.; Huang, X.; Ma, Y.; Huang, Y.; Yang, R.; Duan, H.; Chen, Y. Multi-functionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual-targeting function and pH-sensitivity. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (10), 3448–3454.
40. Liu, J.; Cui, L.; Losic, D. Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta Biomaterialia* **2013**, *9* (12), 9243–9257.
41. Gonçalves, G.; Vila, M.; Bdikin, I.; Andrés, A. de; Emami, N.; Ferreira, Rute A. S.; Carlos, L. D.; Grácio, J.; Marques, Paula A. A. P. Breakdown into nanoscale of graphene oxide: Confined hot spot atomic reduction and fragmentation. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
42. Dimiev, A. M.; Eigler, S.; Dimiev, A. M. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications // Graphene oxide // Graphene Oxide: Fundamentals and applications*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Ltd; John Wiley & Sons Inc: Chichester, West Sussex, **2016 // 2017 // 2016**.
43. Eigler, S.; Enzelberger-Heim, M.; Grimm, S.; Hofmann, P.; Kroener, W.; Geworski, A.; Dotzer, C.; Röckert, M.; Xiao, J.; Papp, C.; Lytken, O.; Steinrück, H.-P.; Müller, P.; Hirsch, A. Wet chemical synthesis of graphene. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (26), 3583–3587.
44. Eigler, S.; Hirsch, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists // Chemistry with graphene and graphene oxide-challenges for synthetic chemists. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (30), 7720–7738.
45. Walter, J.; Nacken, T. J.; Damm, C.; Thajudeen, T.; Eigler, S.; Peukert, W.; Nacken, T. J. Determination of the Lateral Dimension of Graphene Oxide Nanosheets Using Analytical Ultracentrifugation // Determination of the lateral dimension of graphene oxide nanosheets using analytical ultracentrifugation. *Small* **2015**, *11* (7), 814–825.
46. Halbig, C. E.; Nacken, T. J.; Walter, J.; Damm, C.; Eigler, S.; Peukert, W. Quantitative investigation of the fragmentation process and defect density evolution of oxo-functionalized graphene due to ultrasonication and milling. *Carbon* **2016**, *96*, 897–903.
47. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon* **2012**, *50* (10), 3666–3673.
48. Eigler, S.; Grimm, S.; Enzelberger-Heim, M.; Müller, P.; Hirsch, A. Graphene oxide: efficiency of reducing agents. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (67), 7391–7393.

49. Yang, H.; Hu, H.; Wang, Y.; Yu, T. Rapid and non-destructive identification of graphene oxide thickness using white light contrast spectroscopy. *Carbon* **2013**, *52* (0), 528–534.
50. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press: New York, **1991**.
51. Walter, J.; Löhr, K.; Karabudak, E.; Reis, W.; Mikhael, J.; Peukert, W.; Wohlleben, W.; Cölfen, H. Multidimensional Analysis of Nanoparticles with Highly Disperse Properties Using Multiwavelength Analytical Ultracentrifugation. *ACS Nano* **2014**, *8* (9), 8871–8886.
52. Schuck, P. Size-Distribution Analysis of Macromolecules by Sedimentation Velocity Ultracentrifugation and Lamm Equation Modeling. *Biophysical Journal* **2000**, *78* (3), 1606–1619.
53. Nečas, D.; Klapetek, P. *Gwyddion*; Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute.
54. XU, S.; ARNSDORF, M. F. Calibration of the scanning (atomic) force microscope with gold particles. *Journal of Microscopy* **1994**, *173* (3), 199–210.
55. Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* **2010**, *48* (8), 2127–2150.
56. Blake, P.; Hill, E. W.; Neto, A. H. C.; Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Yang, R.; Booth, T. J.; Geim, A. K. Making graphene visible. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (6), 63124.
57. Lei Liao; Jingwei Bai; Yongquan Qu; Yu Huang; Xiangfeng Duan. Single-layer graphene on Al₂O₃/Si substrate: better contrast and higher performance of graphene transistors. *Nanotechnology* **2010**, *21* (1), 15705.
58. Lui, C. H.; Li, Z.; Chen, Z.; Klimov, P. V.; Brus, L. E.; Heinz, T. F. Imaging Stacking Order in Few-Layer Graphene: Nano Letters. *Nano Lett.* **2010**, *11* (1), 164–169.
59. Gray, A.; Balooch, M.; Allegret, S.; Gendt, S. de; Wang, W.-E. Optical detection and characterization of graphene by broadband spectrophotometry. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104* (5), 53109.
60. Cazaux, J. From the physics of secondary electron emission to image contrasts in scanning electron microscopy. *Journal of electron microscopy* **2012**, *61* (5), 261–284.
61. Hibino, H.; Kageshima, H.; Kotsugi, M.; Maeda, F.; Guo, F.-Z.; Watanabe, Y. Dependence of electronic properties of epitaxial few-layer graphene on the number of layers investigated by photoelectron emission microscopy. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (12), 125437.
62. Hibino, H.; Kageshima, H.; Maeda, F.; Nagase, M.; Kobayashi, Y.; Yamaguchi, H. Thickness Determination of Graphene Layers Formed on SiC Using Low-

- Energy Electron Microscopy. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2008**, *6*, 107–110.
63. Park, M.-H.; Kim, T.-H.; Yang, C.-W. Thickness contrast of few-layered graphene in SEM. *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44* (11-12), 1538–1541.
64. Girit, C. O.; Meyer, J. C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Kisielowski, C.; Yang, L.; Park, C.-H.; Crommie, M. F.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. Graphene at the edge: Stability and dynamics. *Science (New York, N.Y.)* **2009**, *323* (5922), 1705–1708.
65. Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Crommie, M. F.; Zettl, A. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Lett* **2008**, *8* (11), 3582–3586.
66. Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions: Journal of the American Chemical Society. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (10), 3611–3620.
67. Khan, U.; O'Neill, A.; Lotya, M.; De, S.; Coleman, J. N. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small* **2010**, *6* (7), 864–871.
68. Lotya, M.; King, P. J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, J. N. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3155–3162.
69. Khan, U.; Porwal, H.; O'Neill, A.; Nawaz, K.; May, P.; Coleman, J. N. Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration. *Langmuir* **2011**, *27* (15), 9077–9082.
70. O'Neill, A.; Khan, U.; Nirmalraj, P. N.; Boland, J. J.; Coleman, J. N. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5422–5428.
71. Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *46* (1), 14–22.
72. Backes, C.; Paton, K. R.; Hanlon, D.; Yuan, S.; Katsnelson, M. I.; Houston, J.; Smith, R. J.; McCloskey, D.; Donegan, J. F.; Coleman, J. N. Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* **2016**, *8* (7), 4311–4323.
73. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G. S.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nano.* **2008**, *3* (9), 563–568.

74. Min Yi; Zhigang Shen; Xiaojing Zhang; Shulin Ma. Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *46* (2), 25301.
75. Coleman, J. N.; Lotya, M.; Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H.-Y.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grievson, E. M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2011**, *331* (6017), 568–571.
76. O'Neill, A.; Khan, U.; Coleman, J. N. Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS₂ with Increased Flake Size. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (12), 2414–2421.
77. Damm, C.; Körner, J.; Peukert, W.; Damm, C.; Peukert, W. Delamination of hexagonal boron nitride in a stirred media mill. *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15* (4), 1–12.
78. Nacken, T. J.; Damm, C.; Walter, J.; Rüger, A.; Peukert, W.; Nacken, T. J.; Damm, C.; Walter, J.; Rüger, A.; Peukert, W. Delamination of graphite in a high pressure homogenizer. *RSC Adv.* **2015**, *5* (71), 57328–57338.
79. Nacken, T. J.; Damm, C.; Xing, H.; Rüger, A.; Peukert, W.; Nacken, T. J. Determination of quantitative structure-property and structure-process relationships for graphene production in water: Nano Research. *Nano Res.* **2015**, *8* (6), 1865–1881.
80. Guardia, L.; Fernández-Merino, M. J.; Paredes, J. I.; Solís-Fernández, P.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon* **2011**, *49* (5), 1653–1662.
81. Wan, L. S. C.; Lee, P. F. S. CMC of polysorbates. *J. Pharm. Sci.* **1974**, *63* (1), 136–137.
82. Farhadieh, B. Determination of cmc and partial specific volume of polysorbates 20, 60, and 80 from densities of their aqueous solutions. *J. Pharm. Sci.* **1973**, *62* (10), 1685–1688.
83. Raman, C. V. A new radiation. *Indian Journal of Physics* **1928**, *2*, 387–398.
84. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Saito, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, *1* (1), 89–108.
85. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Phil. Trans. R. Soc.* **2010**, *368* (1932), 5355–5377.

86. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2004**, 362 (1824), 2477–2512.
87. Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53 (3), 1126–1130.
88. Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Characterization of graphite fiber surfaces with Raman spectroscopy. *J. composite Materials* **1970**, No. 4, 494–499.
89. Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **2009**, 473 (5–6), 51–87.
90. Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, 48 (5), 1592–1597.
91. Lee, D. S.; Riedl, C.; Krauss, B.; Klitzing, K. von; Starke, U.; Smet, J. H. Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO₂. *Nano Lett.* **2008**, 8 (12), 4320–4325.
92. Hao, Y.; Wang, Y.; Wang, L.; Ni, Z.; Wang, Z.; Wang, R.; Koo, C. K.; Shen, Z.; Thong, J. T. L. Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. *Small* **2010**, 6 (2), 195–200.
93. Gupta, A. K.; Russin, T. J.; Gutiérrez, H. R.; Eklund, P. C. Probing Graphene Edges via Raman Scattering. *ACS Nano* **2008**, 3 (1), 45–52.
94. Englert, J. M.; Röhr, J.; Schmidt, C. D.; Graupner, R.; Hundhausen, M.; Hauke, F.; Hirsch, A. Soluble Graphene: Generation of Aqueous Graphene Solutions Aided by a Perylenebisimide-Based Bolaamphiphile. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (42), 4265–4269.
95. Englert, J. M.; Vecera, P.; Knirsch, K. C.; Schäfer, R. A.; Hauke, F.; Hirsch, A. Scanning-Raman Microscopy for the Statistical Analysis of Covalently Functionalized Graphene. *ACS Nano* **2013**, 7 (6), 5472–5482.
96. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97 (18), 187401.
97. Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Qian, H.; Piscanec, S.; Georgi, C.; Fasoli, A.; Novoselov, K. S.; Basko, D. M.; Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* **2009**, 9 (4), 1433–1441.
98. Graf, D.; Molitor, F.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Jungen, A.; Hierold, C.; Wirtz, L. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2007**, 7 (2), 238–242.
99. Cançado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L. N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M. A. General equation for the

- determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (16), 163106.
100. Ribeiro-Soares, J.; Oliveros, M. E.; Garin, C.; David, M. V.; Martins, L. G. P.; Almeida, C. A.; Martins-Ferreira, E. H.; Takai, K.; Enoki, T.; Magalhães-Paniago, R.; Malachias, A.; Jorio, A.; Archanjo, B. S.; Achete, C. A.; Cançado, L. G. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon* **2015**, *95*, 646–652.
101. Cançado, L. G.; Jorio, A.; Pimenta, M. A. Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (6), 64304.
102. Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Moutinho, M. V. O.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B. Measuring disorder in graphene with the G and D bands. *phys. stat. sol. (b)* **2010**, *247* (11-12), 2980–2982.
103. Mernagh, T. P.; Cooney, R. P.; Johnson, R. A. Raman spectra of Graphon carbon black. *Carbon* **1984**, *22* (1), 39–42.
104. Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3190–3196.
105. Reich, S.; Maultzsch, J.; Thomsen, C.; Ordejón, P. Tight-binding description of graphene. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (3), 35412.
106. Gupta, A.; Chen, G.; Joshi, P.; Tadigadapa, S.; Eklund. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. *Nano Lett* **2006**, *6* (12), 2667–2673.
107. Damm, C.; Nacken, T. J.; Peukert, W.; Nacken, T. J. Quantitative evaluation of delamination of graphite by wet media milling. *Carbon* **2015**, *81* (81), 284–294.
108. Paton, K. R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O. M.; King, P. J.; Higgins, T.; Barwich, S.; May, P.; Puczkarski, P.; Ahmed, I.; Moebius, M.; Pettersson, H.; Long, E.; Coelho, J.; O'Brien, S. E.; McGuire, E. K.; Sanchez, B. M.; Duesberg, G. S.; McEvoy, N.; Pennycook, T. J.; Downing, C.; Crossley, A.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (6), 624–630.
109. A. B. El Bediwi; W. J. Kulnis; Y. Luo; D. Woodland; W. N. Unertl. Distributions of Latex Particles Deposited from Water Suspensions. *MRS Proceedings* **1994**, 372.
110. Eigler, S.; Hof, F.; Enzelberger-Heim, M.; Grimm, S.; Müller, P.; Hirsch, A. Statistical Raman Microscopy and Atomic Force Microscopy on Heterogeneous Graphene Obtained after Reduction of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (14), 7698–7704.

111. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* **2011**, *56* (8), 1178–1271.
112. Lin, L.-Y.; Kim, D.-E.; Kim, W.-K.; Jun, S.-C. Friction and wear characteristics of multi-layer graphene films investigated by atomic force microscopy. *Surface and Coatings Technology* **2011**, *205* (20), 4864–4869.
113. Green, A. A.; Hersam, M. C. Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4031–4036.
114. Bourlinos, A. B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Stubos, A. K. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. *Small* **2009**, *5* (16), 1841–1845.
115. Bourlinos, A. B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Stubos, A. K.; Trapalis, C. Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes. *Exploring Graphene, Recent Research Advances* **2009**, *149* (47), 2172–2176.
116. Nemes-Incze, P.; Osváth, Z.; Kamarás, K.; Biró, L. P. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. *Carbon* **2008**, *46* (11), 1435–1442.
117. Mustafa Lotya; Aliaksandra Rakovich; John F Donegan; Jonathan N Coleman. Measuring the lateral size of liquid-exfoliated nanosheets with dynamic light scattering. *Nanotechnology* **2013**, *24* (26), 265703.
118. van der Kooij, F. M.; Philipse, A. P.; Dhont, J. K. G. Sedimentation and Diffusion in Suspensions of Sterically Stabilized Colloidal Platelets. *Langmuir* **2000**, *16* (12), 5317–5323.
119. Silvera Batista, C. A.; Zheng, M.; Khripin, C. Y.; Tu, X.; Fagan, J. A. Rod Hydrodynamics and Length Distributions of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Analytical Ultracentrifugation. *Langmuir* **2014**, *30* (17), 4895–4904.
120. Cole, J. L.; Lary, J. W.; P. Moody, T.; Laue, T. M. Analytical Ultracentrifugation: Sedimentation Velocity and Sedimentation Equilibrium. *Methods in Cell Biology : Biophysical Tools for Biologists, Volume One: In Vitro Techniques*; Academic Press, **2008**; pp 143–179.
121. Given, J. A.; Hubbard, J. B.; Douglas, J. F. A first-passage algorithm for the hydrodynamic friction and diffusion-limited reaction rate of macromolecules. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106* (9), 3761–3771.
122. Gopalakrishnan, R.; Thajudeen, T.; Hogan, C. J., JR. Erratum: “Collision limited reaction rates for arbitrarily shaped particles across the entire diffusive Knudsen number range” [J. Chem. Phys. 135, 054302 (2011)]. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135* (9), 99902.

123. Parvez, K.; Yang, S.; Feng, X.; Müllen, K. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *Synth. Met.* **2015**, *210*, 123–132.
124. Yang, Z.; Gao, R.; Hu, N.; Chai, J.; Cheng, Y.; Zhang, L.; Wei, H.; Kong, E. S.-W.; Zhang, Y. The Prospective Two-Dimensional Graphene Nanosheets: Preparation, Functionalization and Applications. *Nano-Micro Lett.* **2012**, *4* (1), 1–9.
125. Si, Y.; Samulski, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8* (6), 1679–1682.
126. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228–240.
127. Montes-Navajas, P.; Asenjo, N. G.; Santamaría, R.; Menéndez, R.; Corma, A.; García, H. Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions. *Langmuir* **2013**, *29* (44), 13443–13448.
128. Yang, S.-T.; Chen, S.; Chang, Y.; Cao, A.; Liu, Y.; Wang, H. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *359* (1), 24–29.
129. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45* (7), 1558–1565.
130. Worsley, K. A.; Ramesh, P.; Mandal, S. K.; Niyogi, S.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Soluble graphene derived from graphite fluoride. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445* (1–3), 51–56.
131. Choucair, M.; Thordarson, P.; Stride, J. A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nat. Nano.* **2009**, *4* (1), 30–33.
132. Erickson, K.; Erni, R.; Lee, Z.; Alem, N.; Gannett, W.; Zettl, A. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (40), 4467–4472.
133. Pan, S.; Aksay, I. A. Factors Controlling the Size of Graphene Oxide Sheets Produced via the Graphite Oxide Route. *ACS Nano* **2011**, *5* (5), 4073–4083.
134. Dimiev, A. M.; Polson, T. A. Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media. *Carbon* **2015**, *93*, 544–554.
135. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A.; Enzelberger-Heim, M.; Müller, P. Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (7), 1276–1282.
136. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hof, F.; Bauer, W.; Hirsch, A. Sulfur species in graphene oxide. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (29), 9490–9496.
137. Eigler, S.; Grimm, S.; Hof, F.; Hirsch, A. Graphene oxide: A stable carbon framework for functionalization. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11559–11562.

138. Eigler, S. Graphite sulphate - a precursor to graphene. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (15), 3162–3165.
139. Eigler, S. Controlled Chemistry Approach to the Oxo-Functionalization of Graphene. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (21), 7012–7027.
140. *Analytical Ultracentrifugation VIII*; Wandrey, C., Cölfen, H., Eds.; Progress in Colloid and Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
141. Arnold, M. S.; Suntivich, J.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C. Hydrodynamic Characterization of Surfactant Encapsulated Carbon Nanotubes Using an Analytical Ultracentrifuge. *ACS Nano* **2008**, 2 (11), 2291–2300.
142. Fontell, K. Micellar behaviour in solutions of bile-acid salts. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1971**, 246 (1), 614–625.
143. Halle, B.; Davidovic, M. Biomolecular hydration: From water dynamics to hydrodynamics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, 100 (21), 12135–12140.
144. Fontell, K. Micellar behaviour in solutions of bile-acid salts. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1971**, 246 (2), 710–718.
145. Tirado, M. M.; Martínez, C. L.; La Torre, J. G. d. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod - like macromolecules. Application to short DNA fragments. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 81 (4), 2047–2052.
146. Gopalakrishnan, R.; Thajudeen, T.; Hogan, C. J., JR. Collision limited reaction rates for arbitrarily shaped particles across the entire diffusive Knudsen number range. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 135 (5), 54302.
147. Burgers, J. M. *On the Motion of Small Particles of Elongated Form Suspended in a Viscous Liquid*; Nordemann, **1938**.
148. Broersma, S. Rotational Diffusion Constant of a Cylindrical Particle. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, 32 (6), 1626–1631.
149. Broersma, S. Viscous Force Constant for a Closed Cylinder. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, 32 (6), 1632–1635.
150. Kang, E.-H.; Mansfield, M. L.; Douglas, J. F. Numerical path integration technique for the calculation of transport properties of proteins. *Phys. Rev. E* **2004**, 69 (3), 31918.
151. Szabó, T.; Berkesi, O.; Dékány, I. DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. *Carbon* **2005**, 43 (15), 3186–3189.
152. Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **2007**, 448 (7152), 457–460.
153. Fagan, J. A.; Zheng, M.; Rastogi, V.; Simpson, J. R.; Khripin, C. Y.; Silvera Batista, C. A.; Hight Walker, A. R. Analyzing Surfactant Structures on Length

- and Chirality Resolved (6,5) Single-Wall Carbon Nanotubes by Analytical Ultracentrifugation. *ACS Nano* **2013**, *7* (4), 3373–3387.
154. Dimiev, A. M.; Alemany, L. B.; Tour, J. M. Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model. *ACS Nano* **2013**, *7* (1), 576–588.
155. Zhang, L.; Liang, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wang, Y.; Chen, Y. Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon* **2009**, *47* (14), 3365–3368.
156. van Bommel, A. J.; Crombeen, J. E.; van Tooren, A. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surf. Sci.* **1975**, *48* (2), 463–472.
157. Charrier, A.; Coati, A.; Argunova, T.; Thibaudau, F.; Garreau, Y.; Pinchaux, R.; Forbeaux, I.; Debever, J.-M.; Sauvage-Simkin, M.; Themlin, J.-M. Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92* (5), 2479–2484.
158. Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; Heer, W. A. de. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (52), 19912–19916.
159. Berger, C.; Song, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; Heer, W. A. de. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science* **2006**, *312* (5777), 1191–1196.
160. Emtsev, K. V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G. L.; Ley, L.; McChesney, J. L.; Ohta, T.; Reshanov, S. A.; Rohrl, J.; Rotenberg, E.; Schmid, A. K.; Waldmann, D.; Weber, H. B.; Seyller, T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (3), 203–207.
161. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition: Nano Letters. *Nano Lett.* **2008**, *9* (1), 30–35.
162. 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. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, *324* (5932), 1312–1314.
163. Gupta, P.; Dongare, P. D.; Grover, S.; Dubey, S.; Mamgain, H.; Bhattacharya, A.; Deshmukh, M. M. A facile process for soak-and-peel delamination of CVD graphene from substrates using water. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
164. Lee, J.-H.; Lee, E. K.; Joo, W.-J.; Jang, Y.; Kim, B.-S.; Lim, J. Y.; Choi, S.-H.; Ahn, S. J.; Ahn, J. R.; Park, M.-H.; Yang, C.-W.; Choi, B. L.; Hwang, S.-W.; Whang, D. Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on

- Reusable Hydrogen-Terminated Germanium. *Science* **2014**, *344* (6181), 286–289.
165. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339.
166. Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; McWilliams, J. L.; Hamon, M. A.; Haddon, R. C. Solution Properties of Graphite and Graphene: Journal of the American Chemical Society. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7720–7721.
167. Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nano.* **2008**, *3* (2), 101–105.
168. Wang, G.; Wang, B.; Park, J.; Yang, J.; Shen, X.; Yao, J. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method. *Carbon* **2009**, *47* (1), 68–72.
169. Tung, V. C.; Allen, M. J.; Yang, Y.; Kaner, R. B. High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nat. Nano.* **2009**, *4* (1), 25–29.
170. Lu, W.; Liu, S.; Qin, X.; Wang, L.; Tian, J.; Luo, Y.; Asiri, A. M.; Al-Youbi, A. O.; Sun, X. High-yield, large-scale production of few-layer graphene flakes within seconds: using chlorosulfonic acid and H₂O₂ as exfoliating agents. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (18), 8775–8777.
171. Zhou, X.; Liu, Z. A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets. *Carbon* **2010**, *46* (15), 2611–2613.
172. Eigler, S. Mechanistic insights into the reduction of graphene oxide addressing its surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (37), 19832–19835.
173. Dimiev, A. M.; Kosynkin, D. V.; Alemany, L. B.; Chaguine, P.; Tour, J. M. Pristine Graphite Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (5), 2815–2822.
174. Shen, Y.; Yang, S.; Zhou, P.; Sun, Q.; Wang, P.; Wan, L.; Li, J.; Chen, L.; Wang, X.; Ding, S.; Zhang, D. W. Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level. *Carbon* **2013**, *62*, 157–164.
175. Knieke, C.; Berger, A.; Voigt, M.; Taylor, R. N. K.; Röhr, J.; Peukert, W. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination. *Carbon* **2010**, *48* (11), 3196–3204.
176. Zhao, W.; Fang, M.; Wu, F.; Wu, H.; Wang, L.; Chen, G. Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (28), 5817–5819.
177. Zhao, W.; Wu, F.; Wu, H.; Chen, G. Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling. *J. Nano Mat.* **2010**, *2010*, 5.
178. Tommasini, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Barbon, A.; Brustolon, M. A joint Raman and EPR spectroscopic study on ball-milled nanographites. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *516* (4–6), 220–224.

179. Chen, J.; Duan, M.; Chen, G. Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (37), 19625–19628.
180. Liu, L.; Shen, Z.; Yi, M.; Zhang, X.; Ma, S. A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces. *RSC Adv.* **2014**, *4* (69), 36464–36470.
181. Liang, S.; Shen, Z.; Yi, M.; Liu, L.; Zhang, X.; Cai, C.; Ma, S. Effects of Processing Parameters on Massive Production of Graphene by Jet Cavitation. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15* (4), 2686–2694.
182. Varrla, E.; Paton, K. R.; Backes, C.; Harvey, A.; Smith, R. J.; McCauley, J.; Coleman, J. N. Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale* **2014**, *6* (20), 11810–11819.
183. Barwich, S.; Khan, U.; Coleman, J. N. A Technique To Pretreat Graphite Which Allows the Rapid Dispersion of Defect-Free Graphene in Solvents at High Concentration. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (37), 19212–19218.
184. Sun, Z.; Pöller, S.; Huang, X.; Guschin, D.; Taetz, C.; Ebbinghaus, P.; Masa, J.; Erbe, A.; Kilzer, A.; Schuhmann, W.; Muhler, M. High-yield exfoliation of graphite in acrylate polymers: A stable few-layer graphene nanofluid with enhanced thermal conductivity. *Carbon* **2013**, *64* (0), 288–294.
185. Yang, H.; Hernandez, Y.; Schlierf, A.; Felten, A.; Eckmann, A.; Johal, S.; Louette, P.; Pireaux, J.-J.; Feng, X.; Mullen, K.; Palermo, V.; Casiraghi, C. A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt. *Carbon* **2013**, *53* (0), 357–365.
186. Yi, M.; Shen, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (22), 11700–11715.
187. Jeon, I.-Y.; Choi, H.-J.; Jung, S.-M.; Seo, J.-M.; Kim, M.-J.; Dai, L.; Baek, J.-B. Large-Scale Production of Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets via Ball Milling and Their Use as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**.
188. Yao, Y.; Lin, Z.; Li, Z.; Song, X.; Moon, K.-S.; Wong, C.-p. Large-scale production of two-dimensional nanosheets. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (27), 13494–13499.
189. Lv, Y.; Yu, L.; Jiang, C.; Chen, S.; Nie, Z. Synthesis of graphene nanosheet powder with layer number control via a soluble salt-assisted route. *RSC Adv.* **2014**, *4* (26), 13350–13354.
190. Posudievsky, O.; Khazieieva, O.; Cherepanov, V.; Koshechko, V.; Pokhodenko, V. High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite. *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15* (11), 1–9.

191. Blomquist, N.; Engström, A.-C.; Hummelgård, M.; Andres, B.; Forsberg, S.; Olin, H.; Mishra, Y. K. Large-Scale Production of Nanographite by Tube-Shear Exfoliation in Water. *PLoS ONE* **2016**, *11* (4), e0154686.
192. Konnerth, C.; Damm, C.; Schmidt, J.; Peukert, W.; Peukert, W. Mechanical activation of trans-stilbene during wet grinding. *Adv. Powder Technol.* **2014**, *25* (6), 1808–1816.
193. Knieke, C.; Romeis, S.; Peukert, W. Influence of process parameters on breakage kinetics and grinding limit at the nanoscale. *AIChE J.* **2011**, *57* (7), 1751–1758.
194. Romeis, S.; Hoppe, A.; Eisermann, C.; Schneider, N.; Boccaccini, A. R.; Schmidt, J.; Peukert, W. Enhancing In Vitro Bioactivity of Melt-Derived 45S5 Bioglass® by Comminution in a Stirred Media Mill. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97* (1), 150–156.
195. Schmidt, J.; Plata, M.; Tröger, S.; Peukert, W. Production of polymer particles below 5 µm by wet grinding. *Powder Technol.* **2012**, *228* (0), 84–90.
196. Peukert, W.; Schwarzer, H.-C.; Stenger, F. Control of aggregation in production and handling of nanoparticles. *Pneumatic Conveying and Handling of Particulate Solids* **2005**, *44* (2), 245–252.
197. Stenger, F.; Peukert, W. Der Einfluss von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen auf die Zerkleinerung submikroner Partikel in Rührwerkskugelmöhlen. *Aufbereitungs-Technik* **2001**, *42* (10), 477–486.
198. Stadler, R.; Polke, R.; Schwedes, J.; Vock, F. Naßmahlung in Rührwerksmöhlen. *Chem. Ing. Tech.* **1990**, *62* (11), 907–915.
199. Breitung-Faes, S.; Kwade, A. Einsatz unterschiedlicher Rührwerkskugelmöhlen für die Erzeugung von Nanopartikeln. *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79* (3), 241–248.
200. Knieke, C.; Sommer, M.; Peukert, W. Identifying the apparent and true grinding limit. *Powder Technol.* **2009**, *195* (1), 25–30.
201. Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (18), 5856–5857.
202. Wasserle, E. *Adsorption von kationischen Polyelektrolyten unterschiedlicher Struktur und deren Einfluß auf das Stabilitätsverhalten von Latex-Suspensionen*. Zugl.: München, Techn. Univ., Diss., 1999; Chemie; Utz Wiss: München, **1999**.
203. Tang, X.; Huston, K. J.; Larson, R. G. Molecular dynamics simulations of structure-property relationships of Tween 80 surfactants in water and at interfaces. *The journal of physical chemistry. B* **2014**, *118* (45), 12907–12918.

204. Pogorzelski, S.; Watrobska-Swietlikowska, D.; Sznitowska, M. Surface tensometry studies on formulations of surfactants with preservatives as a tool for antimicrobial drug protection characterization. *JBPC* **2012**, *03* (04), 324–333.
205. Kwade, A. Wet comminution in stirred media mills — research and its practical application. *Powder Technol.* **1999**, *105* (1–3), 14–20.
206. Stadler, R.; Polke, R.; Schwedes, J.; Vock, F. Naßmahlung in Rührwerksmühlen. *Chem. Ing. Tech.* **1990**, *62* (11), 907–915.
207. Knieke, C.; Steinborn, C.; Romeis, S.; Peukert, W.; Breitung-Faes, S.; Kwade, A. Nanoparticle Production with Stirred-Media Mills: Opportunities and Limits. *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33* (9), 1401–1411.
208. Davis, R. H.; Serayssol, J.-M.; Hinch, E. J. The elastohydrodynamic collision of two spheres. *J. Fluid Mech.* **1986**, *163*, 479–497.
209. Lee, C.; Li, Q.; Kalb, W.; Liu, X.-Z.; Berger, H.; Carpick, R. W.; Hone, J. Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets. *Science* **2010**, *328* (5974), 76–80.
210. Vozdecky, P.; Roosen, A.; Knieke, C.; Peukert, W. Direct Tape Casting of Nanosized Al₂O₃ Slurries Derived from Autogenous Nanomilling. *J. Amer. Chem. Soc.* **2010**, *93* (5), 1313–1319.
211. G. Brookman, J. S. Mechanism of cell disintegration in a high pressure homogenizer. *Biotechnol. Bioeng.* **1974**, *16* (3), 371–383.
212. Mohan, S.; Narsimhan, G. Coalescence of Protein-Stabilized Emulsions in a High-Pressure Homogenizer. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *192* (1), 1–15.
213. Narsimhan, G.; Goel, P. Drop Coalescence during Emulsion Formation in a High-Pressure Homogenizer for Tetradecane-in-Water Emulsion Stabilized by Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *238* (2), 420–432.
214. Mishra, P. R.; Shaal, L. A.; Müller, R. H.; Keck, C. M. Production and characterization of Hesperetin nanosuspensions for dermal delivery. *Int. J. Pharm.* **2009**, *371* (1–2), 182–189.
215. Salazar, J.; Ghanem, A.; Müller, R. H.; Möschwitzer, J. P. Nanocrystals: Comparison of the size reduction effectiveness of a novel combinative method with conventional top-down approaches. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2012**, *81* (1), 82–90.
216. Tölle, F. J.; Fabritius, M.; Mülhaupt, R. Emulsifier-Free Graphene Dispersions with High Graphene Content for Printed Electronics and Freestanding Graphene Films. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (6), 1136–1144.
217. Schlüter, B.; Mülhaupt, R.; Kailer, A. Synthesis and Tribological Characterization of Stable Dispersions of Thermally Reduced Graphite Oxide. *Tribol Lett* **2014**, *53* (1), 353–363.

218. Yi, M.; Li, J.; Shen, Z.; Zhang, X.; Ma, S. Morphology and structure of mono- and few-layer graphene produced by jet cavitation. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (12), 123112.
219. Yi, M.; Shen, Z.; Zhu, J. A fluid dynamics route for producing graphene and its analogues. *Chin. Sci. Bull.* **2014**, *59* (16), 1794–1799.
220. Shen, Z.; Li, J.; Yi, M.; Zhang, X.; Ma, S.; Li, J. Preparation of graphene by jet cavitation. *Nanotechnology* **2011**, *22* (36), 365306.
221. Li, J.; Yi, M.; Shen, Z.; Ma, S.; Zhang, X.; Xing, Y. Experimental study on a designed jet cavitation device for producing two-dimensional nanosheets. *Sci. China Technol. Sci.* **2012**, *55* (10), 2815–2819.
222. Yi, M.; Shen, Z.; Zhang, W.; Zhu, J.; Liu, L.; Liang, S.; Zhang, X.; Ma, S. Hydrodynamics-assisted scalable production of boron nitride nanosheets and their application in improving oxygen-atom erosion resistance of polymeric composites. *Nanoscale* **2013**, *5* (21), 10660–10667.
223. Bohl, W.; Elmendorf, W. *Strömungsmaschinen: 1: Aufbau und Wirkungsweise*, 11., überarbeitete Aufl.; Kamprath-Reihe; Vogel Buchverlag: Würzburg, **2013**.
224. Gothsch, T.; Schilcher, C.; Richter, C.; Beinert, S.; Dietzel, A.; Büttgenbach, S.; Kwade, A. High-pressure microfluidic systems (HPMS): Flow and cavitation measurements in supported silicon microsystems. *Microfluid Nanofluid* **2015**, *18* (1), 121–130.
225. Beinert, S.; Gothsch, T.; Kwade, A. Numerical evaluation of stresses acting on particles in high-pressure microsystems using a Reynolds stress model. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *123*, 197–206.
226. Saffman, P. G.; Turner, J. S. On the collision of drops in turbulent clouds. *J. Fluid Mech.* **1956**, *1* (1), 16–30.
227. *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*; Köhler, K., Schuchmann, H. P., Eds., 3. Aufl.; Behr: Hamburg, **2012**.
228. Wedler, G. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5., vollst. überarb. und aktualis. Aufl., 2. Nachdr; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
229. Nacken, T. J.; Halbig, C. E.; Wawra, S. E.; Damm, C.; Romeis, S.; Walter, J.; Tehrani, M. J.; Hu, Y.; Ishii, Y.; Eigler, S.; Peukert, W. Structural factors controlling size reduction of graphene oxide in liquid processing. *Carbon* **2017**.
230. Wang, Z.; Liu, J.; Wang, W.; Chen, H.; Liu, Z.; Yu, Q.; Zeng, H.; Sun, L. Aqueous phase preparation of graphene with low defect density and adjustable layers. *Carbon* **2013**, *49* (92), 10835–10837.
231. Parvez, K.; Wu, Z.-S.; Li, R.; Liu, X.; Graf, R.; Feng, X.; Müllen, K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (16), 6083–6091.

232. Chen, J.; Zhang, Y.; Zhang, M.; Yao, B.; Li, Y.; Huang, L.; Li, C.; Shi, G. Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (3), 1874–1881.
233. Fan, X.; Peng, W.; Li, Y.; Li, X.; Wang, S.; Zhang, G.; Zhang, F. Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (23), 4490–4493.
234. Perera, S. D.; Mariano, R. G.; Nijem, N.; Chabal, Y.; Ferraris, J. P.; Balkus Jr., K. J. Alkaline deoxygenated graphene oxide for supercapacitor applications: An effective green alternative for chemically reduced graphene. *J. Power Sources* **2012**, *215*, 1–10.
235. Robinson, J. T.; Tabakman, S. M.; Liang, Y.; Wang, H.; Sanchez Casalongue, H.; Vinh, D.; Dai, H. Ultrasmall Reduced Graphene Oxide with High Near-Infrared Absorbance for Photothermal Therapy. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (17), 6825–6831.
236. Pieper, H.; Chercheja, S.; Eigler, S.; Halbig, C. E.; Filipovic, M. R.; Mokhir, A. Endoperoxides Revealed as Origin of the Toxicity of Graphene Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (1), 405–407.
237. Abel, B.; Kahnt, A.; Flyunt, R.; Laube, C.; Knolle, W.; Eigler, S.; Hermann, R.; Naumov, S. How Fast is the Reaction of Hydrated Electrons with Graphene Oxide in Aqueous Dispersions? *Nanoscale* **2015**, *7* (46), 19432–19437.
238. Casabianca, L. B.; Shaibat, M. A.; Cai, W. W.; Park, S.; Piner, R.; Ruoff, R. S.; Ishii, Y. NMR-Based Structural Modeling of Graphite Oxide Using Multidimensional ¹³C Solid-State NMR and ab Initio Chemical Shift Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (16), 5672–5676.
239. Cai, W.; Piner, R.; Stadermann, F. J.; Park, S.; Shaibat, M. A.; Ishii, Y.; Yang, D.; Velamakanni, A.; An, S. J.; Stoller, M.; An, J.; Chen, D.; Ruoff, R. S. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ¹³C-Labeled Graphite Oxide. *Science* **2008**, *321* (5897), 1815–1817.
240. Paci, J. T.; Belytschko, T.; Schatz, G. C. Computational Studies of the Structure, Behavior upon Heating, and Mechanical Properties of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (49), 18099–18111.
241. Suk, J. W.; Piner, R. D.; An, J.; Ruoff, R. S. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, *4* (11), 6557–6564.
242. Feicht, P.; Siegel, R.; Thurn, H.; Neubauer, J. W.; Seuss, M.; Szabó, T.; Talyzin, A. V.; Halbig, C. E.; Eigler, S.; Kunz, D. A.; Fery, A.; Papastavrou, G.; Senker, J.; Brey, J. Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus. *Carbon* **2017**, *114*, 700–705.
243. Walzel, P. Zerstäuben von Flüssigkeiten. *Chem. Ing. Tech.* **1990**, *62* (12), 983–994.

244. Behrend, O.; Ax, K.; Schubert, H. Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* **2000**, *7* (2), 77–85.
245. Becker, M.; Kwade, A.; Schwedes, J. Stress intensity in stirred media mills and its effect on specific energy requirement. *International Journal of Mineral Processing* **2001**, *61* (3), 189–208.
246. Kim, J. H.; Jang, S. W.; Han, S. D.; Hwang, H. D.; Choi, H.-G. Development of a novel ophthalmic ciclosporin A-loaded nanosuspension using top-down media milling methods. *Pharmazie* **2011**, *66* (7), 491–495.
247. Skaltsas, T.; Ke, X.; Bittencourt, C.; Tagmatarchis, N. Ultrasonication Induces Oxygenated Species and Defects onto Exfoliated Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (44), 23272–23278.
248. Yi, M.; Shen, Z.; Liang, S.; Liu, L.; Zhang, X.; Ma, S. Water can stably disperse liquid-exfoliated graphene. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (94), 11059–11061.
249. Polyakova, E. Y.; Rim, K. T.; Eom, D.; Douglass, K.; Opila, R. L.; Heinz, T. F.; Teplyakov, A. V.; Flynn, G. W. Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Graphene Films Prepared by Sonication-Assisted Dispersion. *ACS Nano* **2011**, *5* (8), 6102–6108.
250. Damm, C.; Peukert, W. Kinetics of Radical Formation during the Mechanical Activation of Quartz: Langmuir. *Langmuir* **2009**, *25* (4), 2264–2270.
251. Damm, C.; Mallembakam, M. R.; Peukert, W. Effect of grinding conditions on mechanochemical grafting of poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) onto quartz particles. *Adv. Powder Technol.* **2010**, *21* (1), 50–56.
252. Damm, C.; Peukert, W. Mechano-chemical radical formation and polymerization initiation during wet grinding of alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *363* (1), 386–392.
253. Halbig, C. E.; Rietsch, P.; Eigler, S. Towards the Synthesis of Graphene Azide from Graphene Oxide. *Molecules (Basel, Switzerland)* **2015**, *20* (12), 21050–21057.
254. Butz, B.; Dolle, C.; Halbig, C. E.; Spiecker, E.; Eigler, S. Highly Intact and Pure Oxo-Functionalized Graphene: Synthesis and Electron-Beam-Induced Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (51), 15771–15774.
255. Pieper, H.; Halbig, C. E.; Kovbasyuk, L.; Filipovic, M. R.; Eigler, S.; Mokhir, A. Oxo-Functionalized Graphene as a Cell Membrane Carrier of Nucleic Acid Probes Controlled by Aging. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (43), 15389–15395.
256. Eigler, S.; Grimm, S.; Hof, F.; Hirsch, A. Graphene oxide: a stable carbon framework for functionalization. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11559–11562.
257. Shin, H.-J.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S.-M.; Park, H. K.; Jung, I.-S.; Jin, M. H.; Jeong, H.-K.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (12), 1987–1992.

258. Lin, Y.-C.; Cao, Y.; Jang, J.-H.; Shu, C.-M.; Webb, C.; Pan, W.-P. The synthesis and characterization of graphene oxides based on a modified approach. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *116* (3), 1249–1255.
259. Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang, J.; Guo, S. Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid. *Carbon* **2010**, *46* (7), 1112–1114.
260. Eda, G.; Lin, Y.-Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H.-A.; Chen, I.-S.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (4), 505–509.
261. Jhajharia, S. K.; Selvaraj, K. Non-templated ambient nanoperforation of graphene: a novel scalable process and its exploitation for energy and environmental applications. *Nanoscale* **2015**, *7* (46), 19705–19713.
262. Kumar, P. V.; Bernardi, M.; Grossman, J. C. The Impact of Functionalization on the Stability, Work Function, and Photoluminescence of Reduced Graphene Oxide. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1638–1645.
263. Yan, J.-A.; Xian, L.; Chou, M. Y. Structural and Electronic Properties of Oxidized Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (8), 86802.
264. Khare, R.; Mielke, S. L.; Paci, J. T.; Zhang, S.; Ballarini, R.; Schatz, G. C.; Belytschko, T. Coupled quantum mechanical/molecular mechanical modeling of the fracture of defective carbon nanotubes and graphene sheets. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (7), 75412.
265. Liu, L.; Zhang, J.; Zhao, J.; Liu, F. Mechanical properties of graphene oxides. *Nanoscale* **2012**, *4* (19), 5910–5916.
266. Oxtoby, D. W.; Gillis, H. P.; Nachtrieb, N. H. *Principles of Modern Chemistry*, 5th ed; Thomson Brooks/Cole: New York, **2002**.
267. Hennrich, F.; Krupke, R.; Arnold, K.; Rojas Stütz, J. A.; Lebedkin, S.; Koch, T.; Schimmel, T.; Kappes, M. M. The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (8), 1932–1937.

9. Anhang

9.1. Anhang zu Kapitel 3

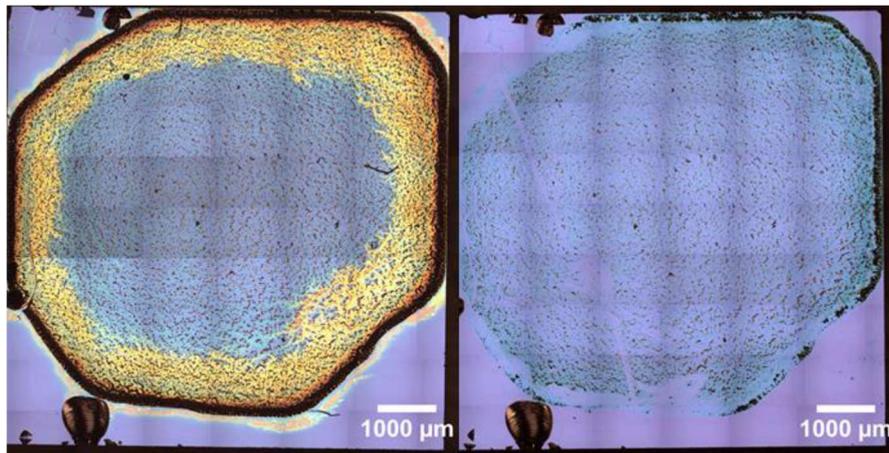


Abbildung 68 Lichtmikroskopische Mosaikaufnahme einer aufgetropften unverdünnten FLG Suspension aus der RWKM. Links nach der Trocknung und rechts der gleiche Wafer nach dem Waschen mit Reinstwasser und anschließender Trocknung.

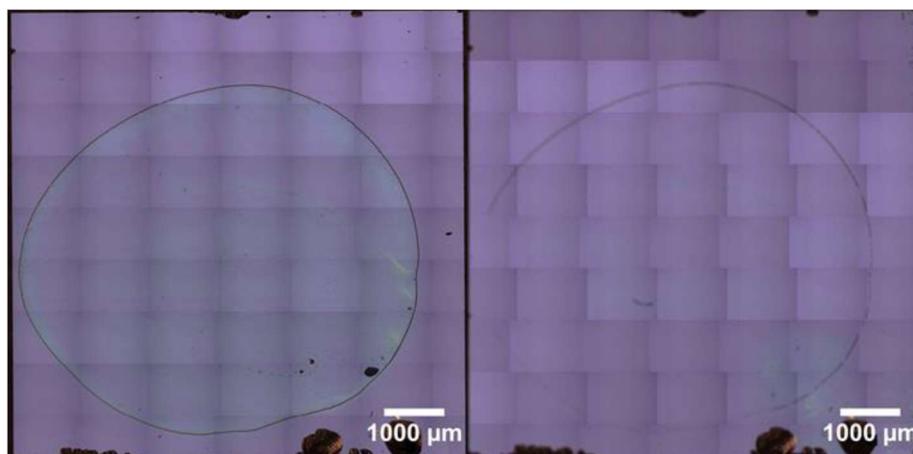


Abbildung 69 Lichtmikroskopische Mosaikaufnahme einer aufgetropften FLG Suspension aus der RWKM. Die Suspension war auf eine Extinktion von 0,1 bei 660 nm verdünnt. Links nach der Trocknung und rechts der gleiche Wafer nach dem Waschen mit Reinstwasser und anschließender Trocknung.

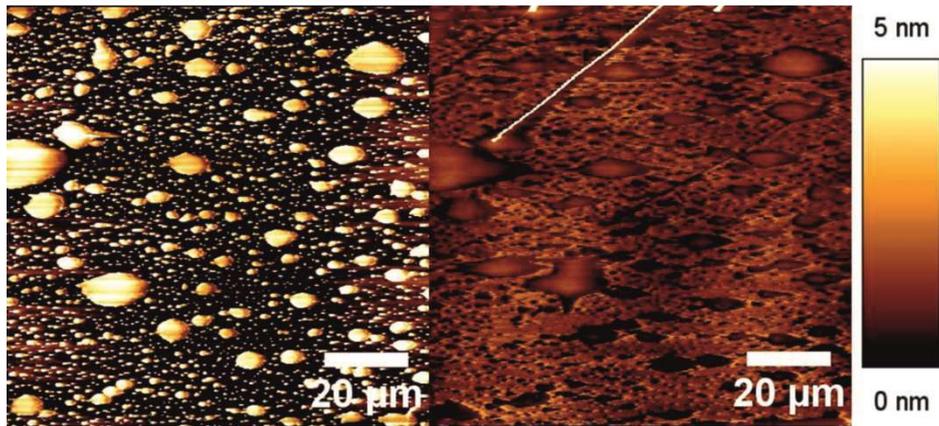


Abbildung 70 AFM Bilder eines mit 0,1 Gew.% TW80 beschichteten Wafers, links nach der ersten Messung und rechts nach der zweiten Messung der gleichen Oberfläche.

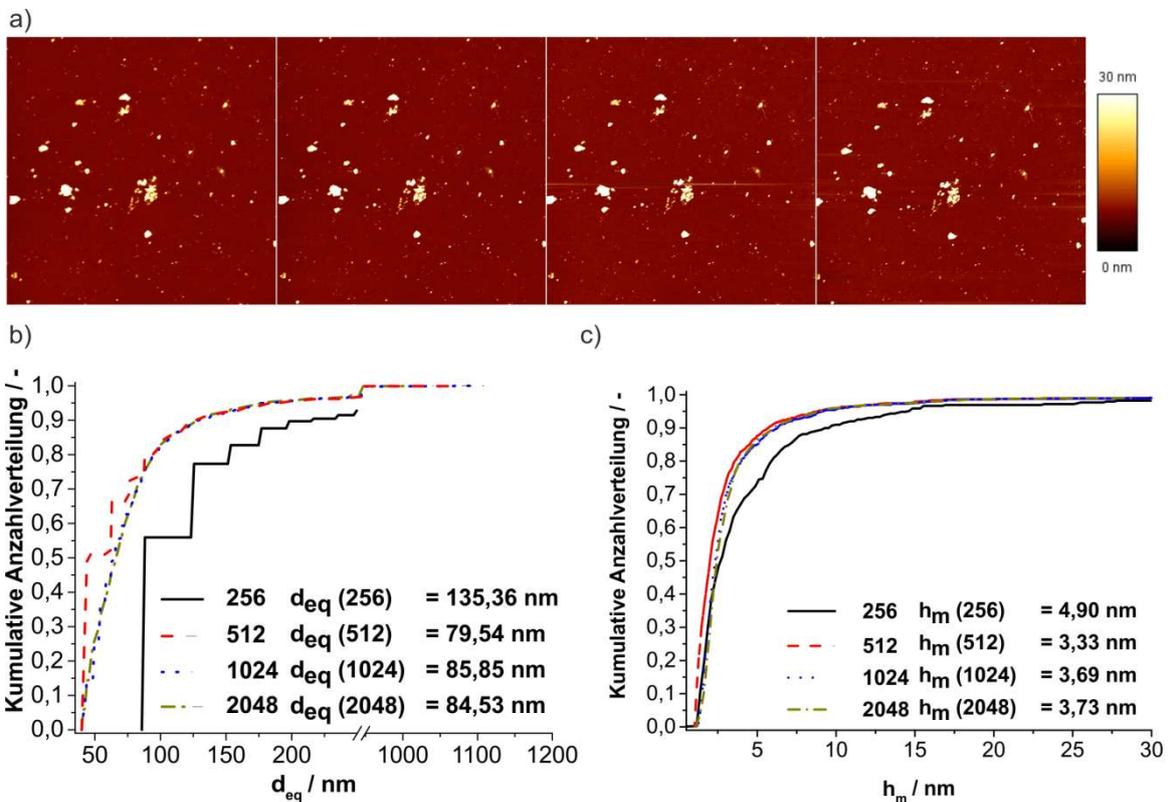


Abbildung 71 a) AFM-Bilder ($20 \cdot 20 \mu\text{m}^2$) derselben Messstelle einer aufgetropften und gereinigten FLG Suspension mit unterschiedlicher Auflösung. Von links nach rechts: 256·256, 512·512, 1024·1024, 2048·2048 Pixel², b) äquivalente Plättchendurchmesser (d_{eq}) der analysierten Fläche der Strukturen c) die mittlere Höhe (h_m) der Plättchen.

9.2. Anhang zu Kapitel 4

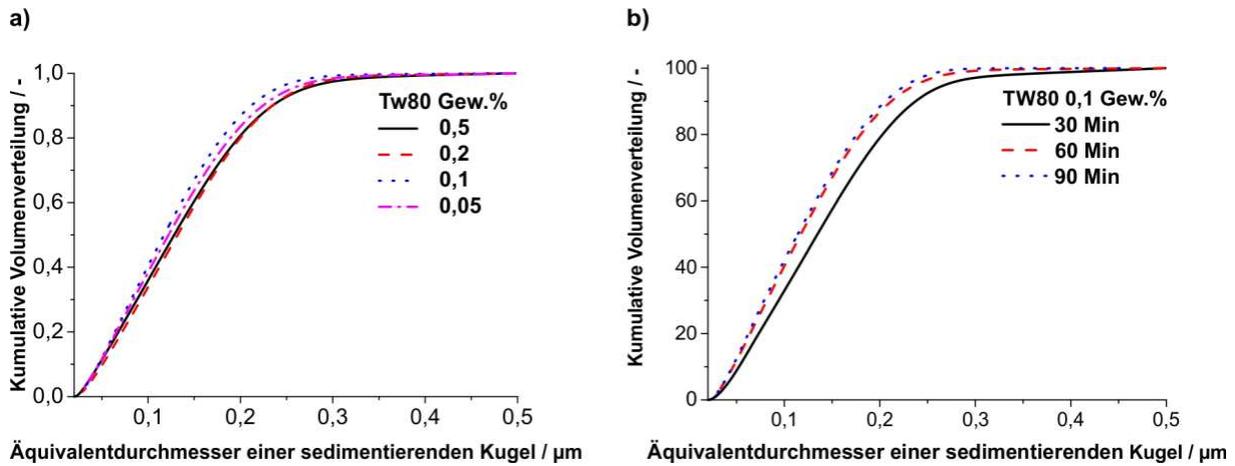


Abbildung 72 Kumulative Volumenverteilungen bestimmt durch differentielle Sedimentationsanalyse in einer Scheibenzentrifuge von beanspruchten Graphit-Suspensionen (1 Gew.% Graphit) im LauDisperser für a) verschiedene eingesetzte Konzentrationen an TW80 nach 60 Min und b) für unterschiedliche Prozesszeiten.

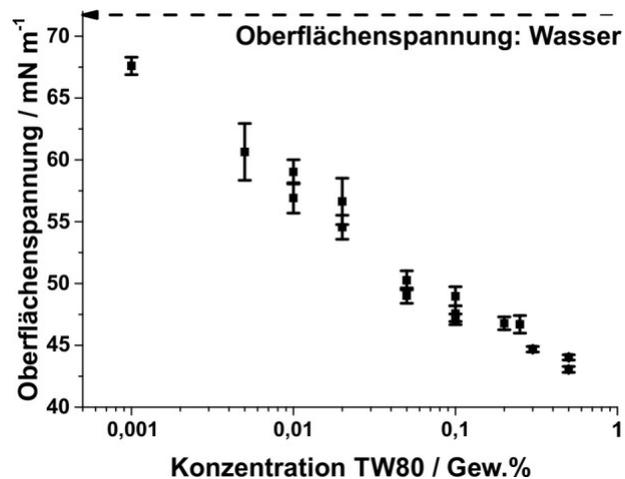


Abbildung 73 Oberflächenspannung von Mischungen aus TW80 in Wasser als Funktion der logarithmierten TW80 Konzentration.

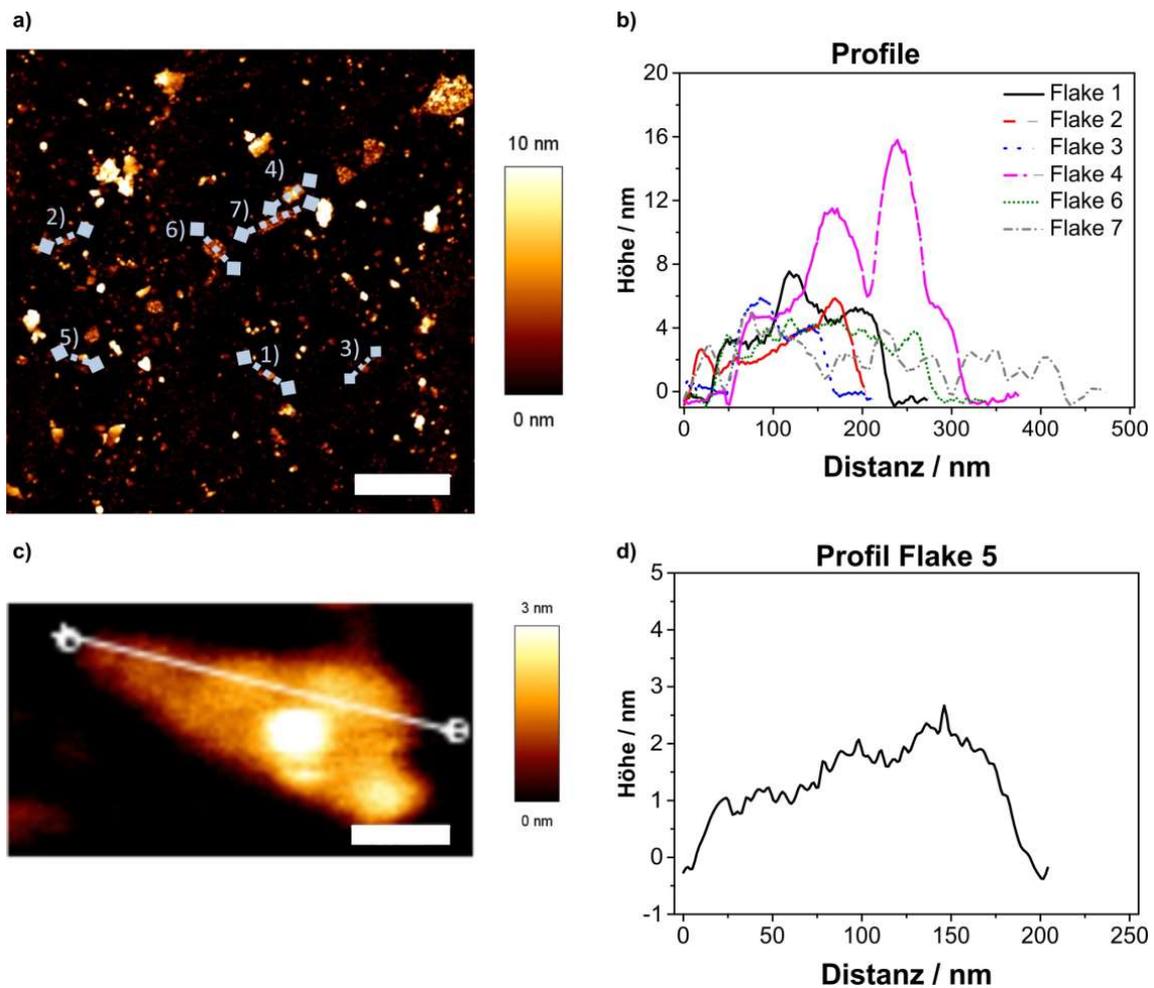


Abbildung 74 a) AFM Bild einer 30 Min prozessierten Probe in der RWKM $v_R = 1.000$ rpm und $d_{MK} = 100 \mu\text{m}$ YZ MK mit einer Lösungsmittelviskosität $1,29 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, b) 5 repräsentative Höhenprofile von Plättchen aus a), c) Ausschnitt von Plättchen 5 aus a), d) Profile von Plättchen gezeigt in c).⁷⁹

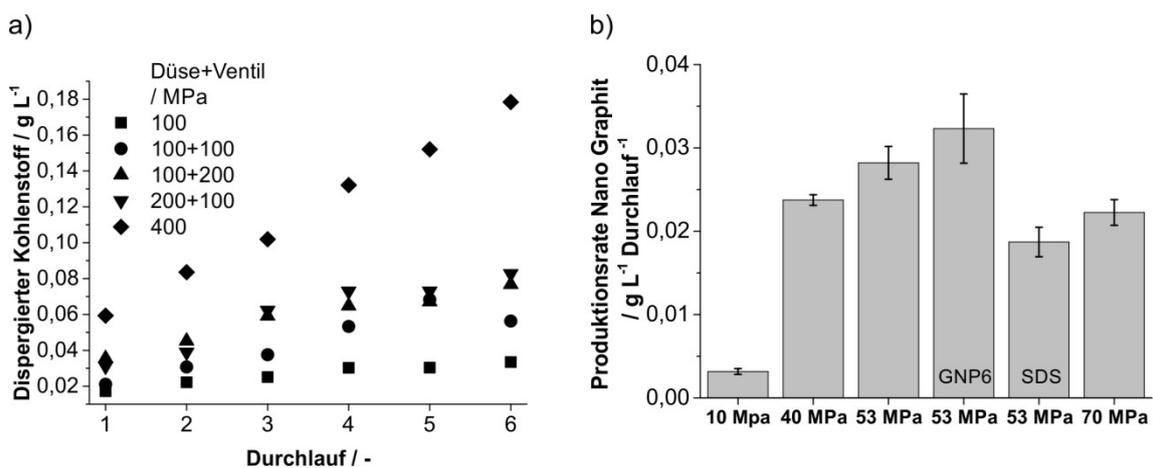


Abbildung 75 Erzeugte Konzentration an dispergiertem Kohlenstoff einer Standardsuspension im HPH Verfahren für das Standardtrennkorn von 400 nm a) als Funktion der Summe aus eingestelltem Druck und Gegendruck über das Gegendruckventil über die Anzahl der Durchläufe, b) die erreichte Produktionsrate an dispergiertem Kohlenstoff pro Durchlauf der Suspensionen nach dem Prozess.⁷⁸

9.3. Anhang zu Kapitel 5

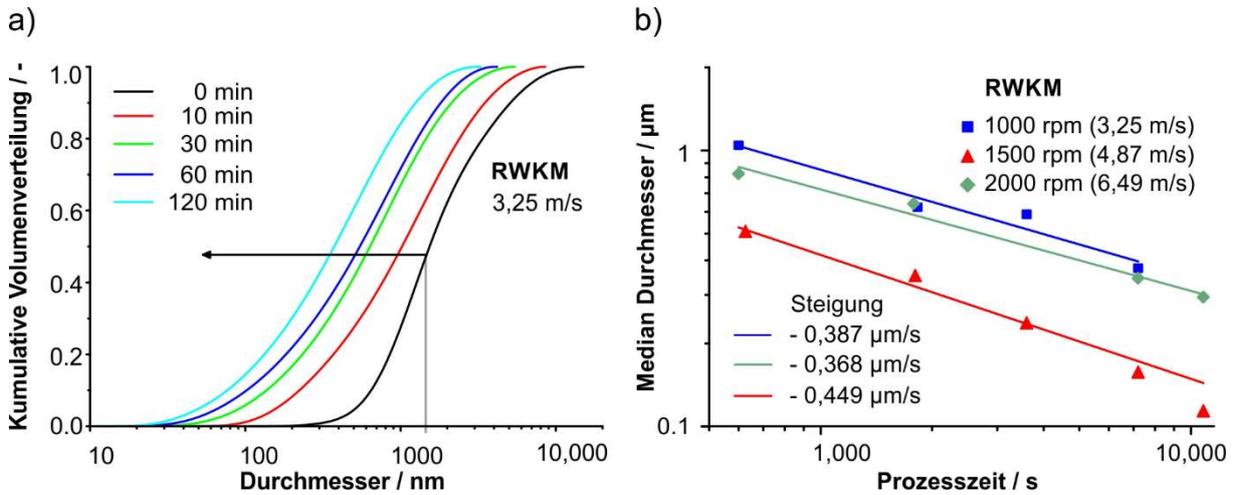


Abbildung 76 a) Kumulative Volumenverteilung nach AUZ für in der RWKM beanspruchte oxo-G Suspensionen bei 1000 rpm (3,25 m/s). Der schwarze Pfeil skizziert die Änderung der medianen Partikelgröße für eine voranschreitende Prozessdauer, b) Auftragung der medianen Partikelgröße aus a) gegen die Prozessdauer.⁴⁶

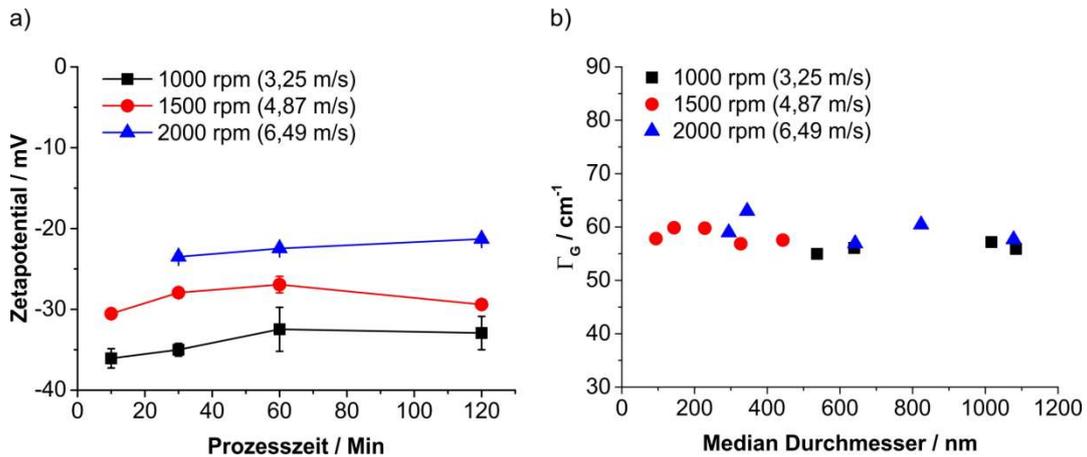


Abbildung 77 a) Zeta-Potential Messungen von oxo-G Suspensionen beansprucht in der RWKM mit PS MK bei unterschiedlichen Rührerumfangsgeschwindigkeiten über die Prozessdauer. b) Auftragung der Γ_G aus SRS Analysen von aufgetropften und reduzierten oxo-G Suspensionen auf Si/SiO₂ Wafer nach der Beanspruchung in der RWKM mit PS MK bei unterschiedlichen Rührerumfangsgeschwindigkeiten gegen $d_{50,3}$ aus AUZ Experimenten.⁴⁶

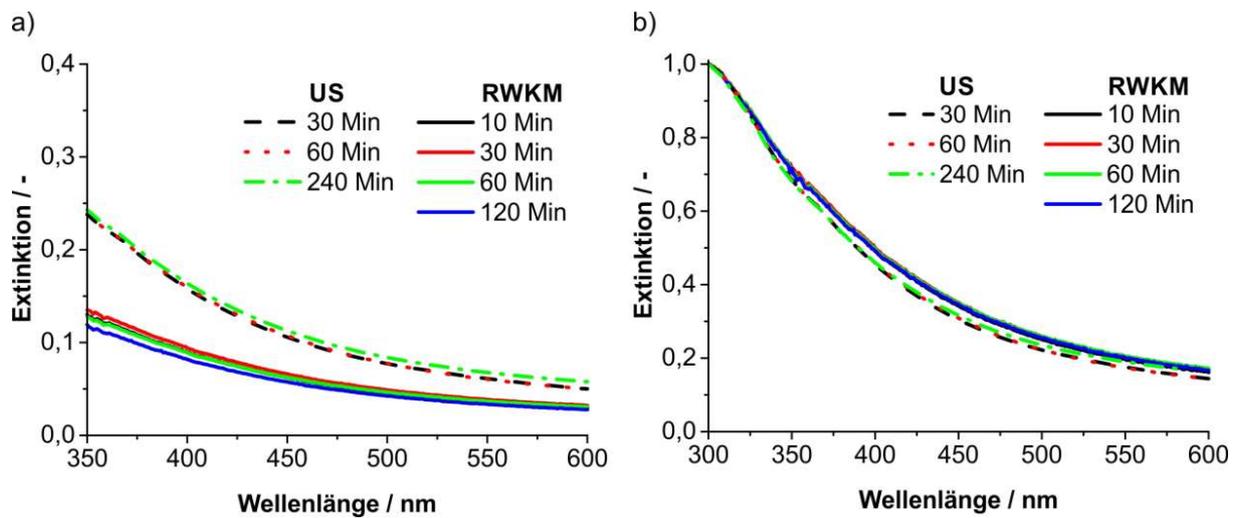


Abbildung 78 UV/Vis Spektren von oxo-G Suspensionen bei unterschiedlichen Prozesszeiten beansprucht über US (40 W) und RWKM (1000 rpm) a) wie gemessen, b) normiert auf die Extinktion bei 350 nm.⁴⁶

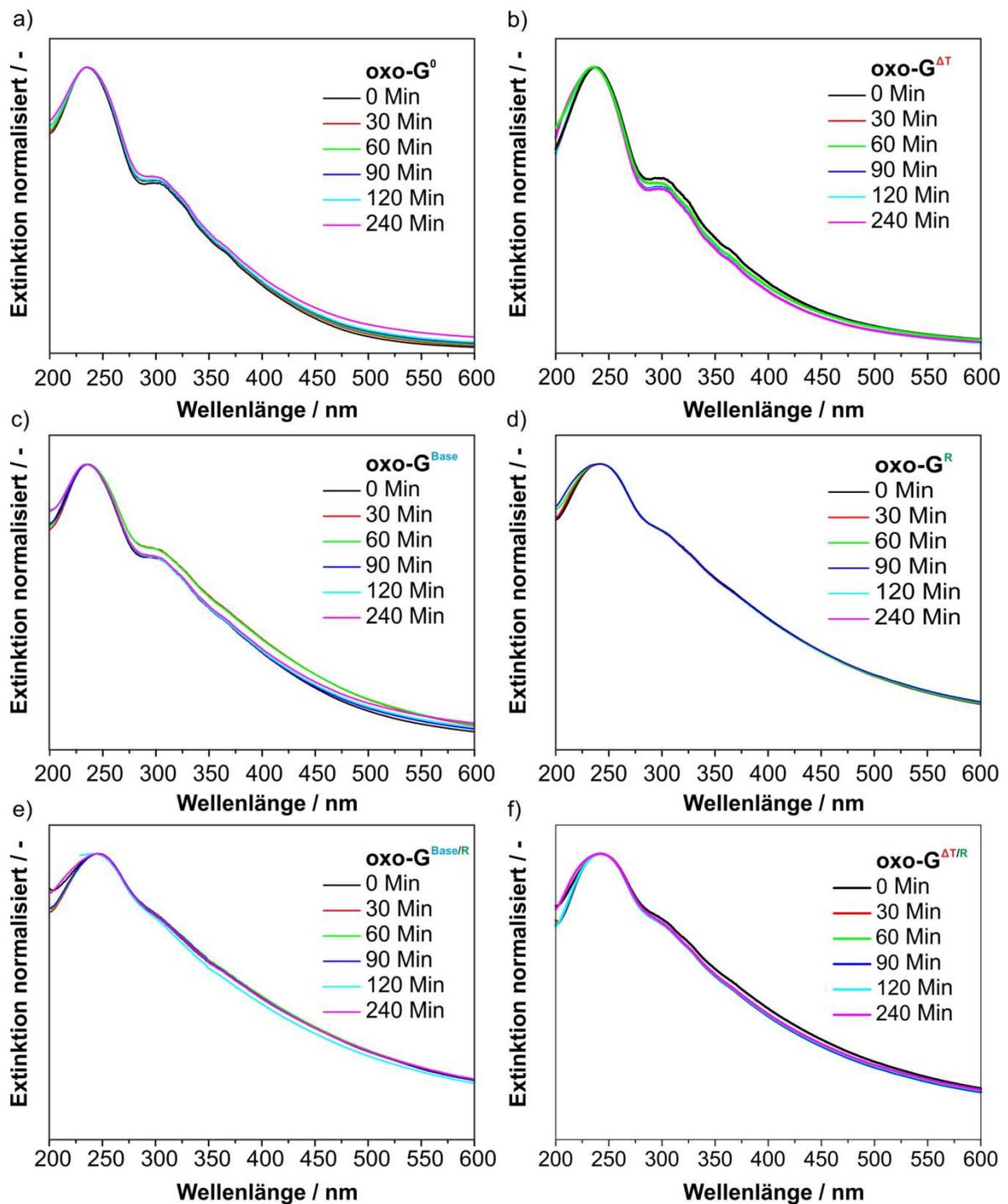


Abbildung 79 Normalisierte UV/Vis Spektren zu allen oxo-G Derivaten und allen Prozesszeiten für die Beanspruchung durch eine US Sonotrode.

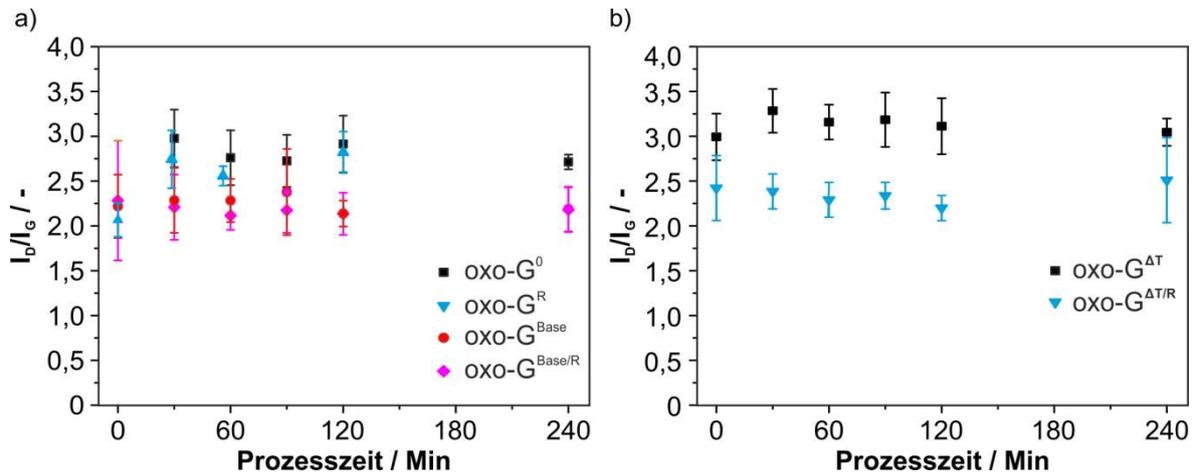


Abbildung 80 I_D/I_G bestimmt durch SRS Analyse von reduzierten oxo-G Derivaten zu allen Prozesszeiten für die Beanspruchung durch eine US Sonotrode.

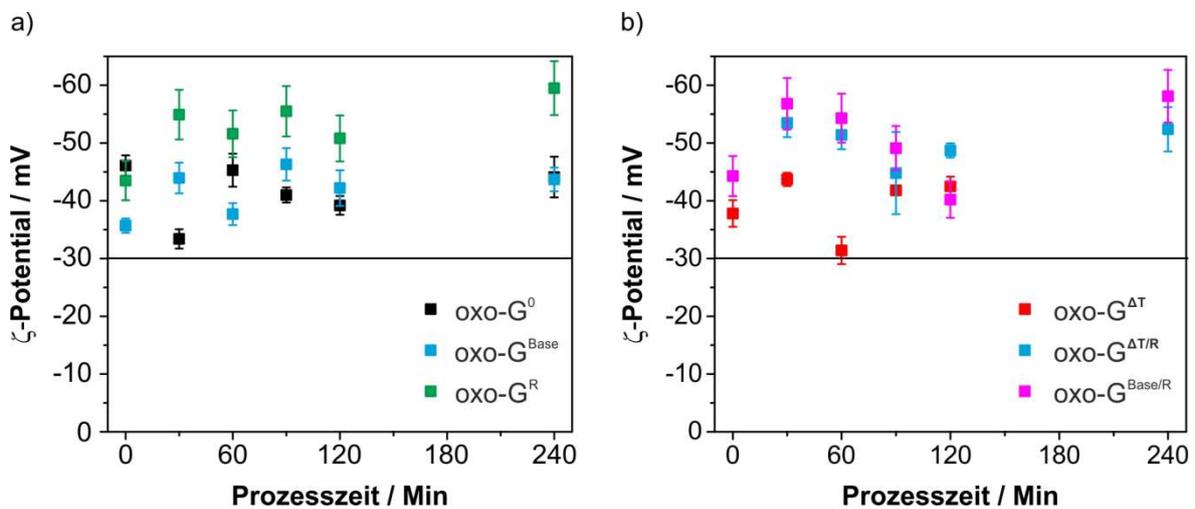


Abbildung 81 Zeta-Potential Messungen von allen oxo-G Derivaten zu allen Prozesszeiten für die Beanspruchung durch eine US Sonotrode.

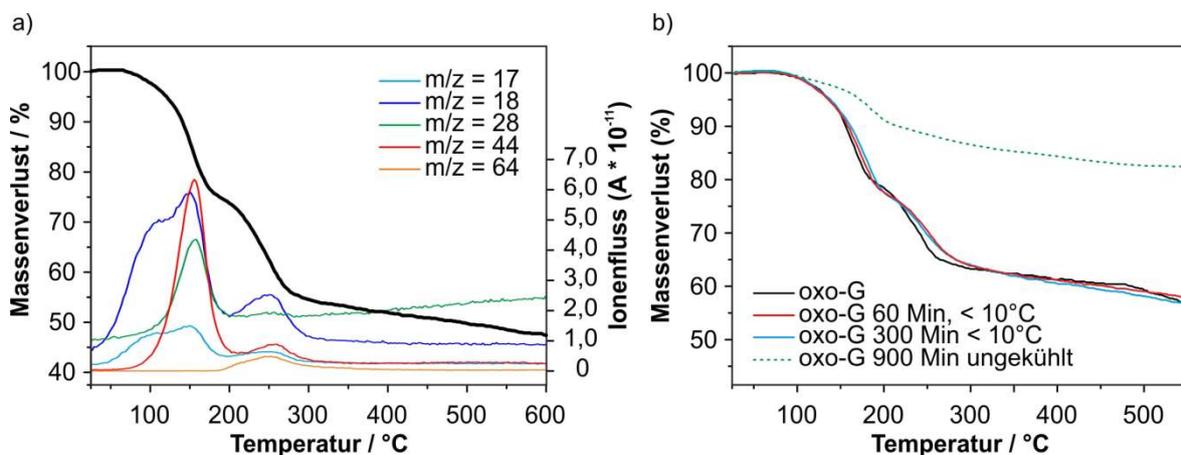


Abbildung 82 a) TGA-MS Massenprofile von $OXO-G^0$ b) $OXO-G$ vor und nach US Behandlung. Der Massenverlust von $OXO-G^0$ vor der US Behandlung und nach 60 Min und 300 Min Prozessdauer ist nahezu identisch. Die Proben wurden während der Beschallung gekühlt. Eine Vergleichsprobe ohne aktive Kühlung zeigt den Verlust an funktionellen Gruppen nach 900 Min US