



(10) **DE 10 2010 002 124 B4 2021.10.21**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 002 124.5**

(51) Int Cl.: **C01B 32/05 (2017.01)**

(22) Anmelddetag: **18.02.2010**

(43) Offenlegungstag: **21.10.2010**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **21.10.2021**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 12/386,303	16.04.2009	US
(62) Teilung in: 10 2010 064 729.2		
(73) Patentinhaber: Northrop Grumman Systems Corporation, Falls Church, Va., US		
(74) Vertreter: Gulde & Partner Patent- und Rechtsanwaltskanzlei mbB, 10179 Berlin, DE		

(72) Erfinder:
Gilje, S. Scott, Los Angeles, Calif., US

(56) Ermittelter Stand der Technik:

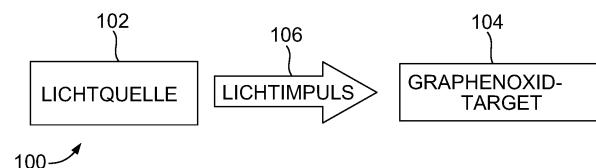
US 7 217 404 B2
US 7 517 215 B1

SUN, Xiaoming, [u. a.]: Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. In: Nano Research, 1, 2008, 3, 203 - 212. - ISSN 1998-0124

(54) Bezeichnung: **Graphenoxid-Desoxidation**

(57) Hauptanspruch: Verfahren, umfassend die Schritte:

- Herstellen eines GO-Targets in Form einer porösen GO-Struktur, wobei die poröse GO-Struktur eine hinreichende Oberfläche zum Fortschreiten einer Desoxidationsreaktion der porösen GO-Struktur umfasst;
- Mischen des GO-Targets mit einem Sauerstoff abfangenden Katalysator, der Sauerstoff während der Desoxidationsreaktion des GO-Targets abfängt; und
- Bestrahlen des Graphenoxid(GO)-Targets mit Licht einer Energie, die zur Initiierung der Desoxidationsreaktion des GO-Targets ausreichend ist, wobei durch die Desoxidationsreaktion des GO-Targets das GO-Target in Graphen umgewandelt wird.



Beschreibung**Technisches Gebiet**

[0001] Die Erfindung betrifft allgemein Graphen und insbesondere die Reduktion von Graphenoxid, um Graphen zu erhalten.

Hintergrund

[0002] Graphen ist eine einzelne Schicht aus Kohlenstoffatomen mit vielen nützlichen Eigenschaften. Graphen kann erhalten werden aus Graphit durch mechanische Exfolierung, durch epitaxiales Wachstum und durch Reduktion von Siliciumcarbid oder Graphenoxid. Bei einem Verfahren zur Reduktion von Graphenoxid zu Graphen wird Hydrazin verwendet, doch ist Hydrazin hochgiftig und instabil. Bei einem weiteren Verfahren zur Reduktion zu Graphen wird Graphenoxid in einer Argon-Atmosphäre auf hohe Temperaturen ($>1000^{\circ}\text{C}$) erhitzt. Aufgrund der Kosten und der Gefahren, die mit diesen Verfahren zur Herstellung von Graphen verbunden sind, ist es wünschenswert, ein Verfahren zur Reduktion von Graphenoxid zu finden, das ohne Hydrazin, hohe Temperaturen oder Inertgasatmosphäre auskommt. Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur Herstellung von sog. „carbon single wall nanotubes“ (SWNT) mittels Verwendung von Licht bekannt und beispielhaft in US 7 217 404 B2 und US 7 517 215 B1 offenbart.

Das Absorptionsspektrum von Graphenoxid ist beispielsweise beschrieben in Sun et al. „Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery“, Nano Res (2008) 1, 203-212.

Kurzbeschreibung

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens in den abhängigen Ansprüchen offenbart sind.

[0004] In einer Ausführung umfasst die Erfindung ein Verfahren. Auf eine Zielfläche (Target) aus Graphenoxid (GO) lässt man Licht mit einer Energie einwirken, die zur Initiierung einer Desoxidationsreaktion des GO-Targets ausreichend ist. Durch die Desoxidationsreaktion des GO-Targets wird das GO-Target in Graphen umgewandelt.

[0005] [0004] Des Weiteren wird eine Vorrichtung offenbart. Die Vorrichtung umfasst ein Graphenoxid (GO)-Target und eine Lichtquelle in einer Entfernung vom GO-Target. Die Lichtquelle ist so ausgestaltet, dass sie einen auf das GO-Target gerichteten Lichtimpuls hinreichender Energie emittiert, um eine Desoxidationsreaktion im GO-Target zu initiieren.

Figurenliste

[0006] Die Merkmale beispielhafter Ausführungen der Erfindung werden anhand der Beschreibung, der Patentansprüche und der begleitenden Zeichnungen klar, wobei:

Fig. 1 eine Darstellung einer Ausführung einer Vorrichtung ist, die eine Lichtquelle umfasst, welche einen Lichtimpuls auf ein Graphenoxid-Target emittiert;

Fig. 2 eine Darstellung der Prozessführung zur Einleitung einer Desoxidationsreaktion des Graphenoxid-Targets von **Fig. 1** ist;

Fig. 3 eine Darstellung einer Probe eines Graphenoxid-Schaums vor und nach der Desoxidation ist;

Fig. 4 eine Darstellung der Reaktionsfront (a) eines Graphenoxid-schaum-Targets während des Fortschreitens und von Proben amorphen Kohlenstoffs (b) und (c) ist;

Fig. 5 eine Darstellung eines Spektrums aus der Röntgenphotoelektronenspektroskopie von Graphenoxid vor (a) und nach (b) der Desoxidation und mehrerer Dispersionen von desoxidiertem graphitischem Kohlenstoff ist;

Fig. 6 eine Darstellung eines Graphenoxid-Films vor (a) und nach (b) der Desoxidation ist;

Fig. 7 eine Darstellung einer Serie von Bildern des desoxidierten Films von **Fig. 6** ist;

Fig. 8 eine Darstellung einer weiteren Ausführung der Vorrichtung von **Fig. 1** ist, die eine Brennstoffquelle neben dem Graphenoxid-Target zeigt;

Fig. 9 eine Darstellung der Zündung von Ethanol-Dampf aus der Blitzlichtbehandlung eines Graphenoxid-Schaums ist.

Ausführliche Beschreibung

[0007] Betrachtet man **Fig. 1**, so umfasst eine Vorrichtung **100** in einem Beispiel eine Lichtquelle **102** und ein Graphenoxid(GO)-Target **104**. Graphenoxid (GO) ist eine intensiv gefärbte, in Wasser dispergierbare, oxidierte Form von Graphen, die durch Behandlung von Graphit-Pulver mit starken Oxidationsmitteln erhalten wird. Die Lichtquelle **102** ist so ausgestaltet, dass Licht auf das GO-Target **104** einwirkt, beispielsweise ein Lichtimpuls **106** emittiert wird, der auf das GO-Target **104** gerichtet ist. Beispiele für die Lichtquelle **102** umfassen Laser, Blitzlichtbirnen oder -lampen, Bogenlampen, elektrolumineszente Lampen (z.B. Leuchtdioden), Gasentladungs- oder elektrische Glimmentladungslampen (z.B. Xenon-Blitzlichtlampen, Neon- und Argon-Lampen), Hochdruckentladungslampen (HID-Lampen; z.B. Xenon-Bogenlampen, Quecksilberdampflampen, Metallhalogenid-

Lampen), andere Lichtquellen oder Kombinationen derselben.

[0008] Die Lichtquelle **102** ist so ausgestaltet, dass die Eigenschaften des Lichtimpulses **106** zur Einleitung einer Desoxidationsreaktion im GO-Target **104** hinreichend sind. Bei einem Beispiel führt der Lichtimpuls **106** zur Zündung oder photothermischen Zersetzung des GO-Targets **104**, so dass - wie dem Fachmann klar sein wird - das Graphenoxid zu Graphen (z.B. leitendes Graphen) reduziert wird. Bei einem Beispiel werden mehrere Lichtimpulse verwendet, um Zündung an mehreren Stellen des GO-Targets **104** herbeizuführen. Zu den Eigenschaften des Lichtimpulses **106**, welche die Desoxidationsreaktion des GO-Targets **104** beeinflussen, gehören die Frequenz (z.B. ultraviolet, sichtbar, infrarot), die Intensität und die Dauer des Lichts. In einem Beispiel umfasst der Lichtimpuls **106** eine einzelne vorherrschende Frequenz, etwa einen Lichtimpuls aus einem Laser. In alternativen Ausführungsformen umfasst der Lichtimpuls **106** mehrere Frequenzen wie z.B. einen Lichtimpuls aus einem Kamerablitz.

[0009] In einem Beispiel umfasst der Lichtimpuls **106** Wellenlängen zwischen 200 Nanometer und 400 Nanometer. In einem weiteren Beispiel umfasst der Lichtimpuls **106** Wellenlängen, die mit einem Absorptionspeak von GO bei etwa 231 Nanometer zusammenfallen. Auch längere Wellenlängen sind wirksam bei der Einleitung der Reaktion, doch hat GO bei diesen größeren Wellenlängen eine niedrigere Absorptionsenergie. Die Impulsdauer des Lichtimpulses **106** umfasst in einem Beispiel einen Bereich von etwa 10 Mikrosekunden bis 50 Millisekunden. Die Dauer kann länger oder kürzer sein und richtet sich nach den anderen Eigenschaften des Lichtimpulses **106** und der Absorption durch das GO-Target **104**.

[0010] Bei einem Beispiel nimmt die integrierte Gesamtenergie des Lichtimpulses **106** mit abnehmender Impulsdauer zu. Zum Beispiel entspricht ein kürzerer Impuls einem Impuls höherer Energie zur verbesserten Einleitung der Reaktion. In einem Beispiel beruht die Einleitung der Reaktion auf dem Wärmeübergang innerhalb des GO-Targets **104**. Beispielsweise ist der Lichtimpuls **106** so ausgestaltet, dass das GO-Target **104** auf etwa 200°C erhitzt wird.

[0011] In einer Ausführungsform ist die Lichtquelle **102** so ausgestaltet, dass der Lichtimpuls **106** direkt auf das GO-Target **104** einwirkt. In alternativen Ausführungsformen umfasst die Lichtquelle **102** eine/einen oder mehrere Linsen, Verschlüsse, Spiegel, Masken, optische Fasern, optische Schaltungen oder Vorrichtungen oder Kombinationen derselben. In einer ersten Ausführungsform umfasst die Lichtquelle **102** mehrere einzelne Lichtquellen, deren Licht vereinigt und fokussiert wird, um den Lichtimpuls **106** zu ergeben. In einer zweiten Ausführungsform um-

fasst die Lichtquelle **102** eine Impulslaserquelle. In einer dritten Ausführungsform umfasst die Lichtquelle **102** eine Dauerlichtquelle (z.B. einen Dauerstrichlaser) mit Schnellverschluss zur Bereitstellung des Lichtimpulses **106**. In einer vierten Ausführungsform umfasst die Lichtquelle **102** eine digitale Mikrospiegelschaltung oder einen anderen optischen Halbleiter zur Bereitstellung des Lichtimpulses **106**. Zur Erzeugung des Lichtimpulses **106** wird beispielsweise das Licht durch die digitale Mikrospiegelschaltung hin zum oder weg vom GO-Target **104** umgelenkt. In einer fünften Ausführungsform umfasst die Lichtquelle **102** eine photolithographische Lichtquelle.

[0012] Das GO-Target **104** umfasst eine zur Einleitung der Desoxidationsreaktion hinreichende Oberfläche und/oder Dichte. In einer ersten Ausführungsform umfasst das GO-Target **104** eine poröse Graphenoxid(GO)-Struktur, beispielsweise ein poröses Material oder Pulver. In einem Beispiel wird eine poröse GO-Struktur durch Trocknen einer Graphenoxid-Dispersion erzeugt. Beispiele für Trocknungstechniken umfassen Gefrierrocknen der Dispersion oder Trocknen der Dispersion mit P₂O₅-Pulver unter Vakuum. Das Trocknen unter Vakuum kann mehrere Tage dauern, um die gewünschte Form des Graphenoxids für die Zündung zu erreichen. In einem Beispiel umfasst die Graphenoxid-Dispersion eine Dichte von etwa zwischen 5 Milligramm und 15 Milligramm Graphenoxid pro Milliliter Wasser (z.B. eine Konzentration von 1 % ± 0,5%).

[0013] In einer zweiten Ausführungsform umfasst das GO-Target einen dünnen Film aus Graphenoxid. In einem Beispiel wird der dünne Graphenoxid-Film mit einer Dicke von etwa zwischen 1 Nanometer und 20 Mikrometer gebildet. In einem Beispiel wird ein dünner Film durch Filtrieren einer Graphenoxid-Dispersion erzeugt. Ein Beispiel für ein geeignetes Filter ist ein Membranfilter, etwa ein Anapore™-Filter mit 0,22 Mikrometer (Al₂O₃). Die Dispersion wird beispielsweise filtriert, und der resultierende Film wird vom Filter geschält. In alternativen Ausführungsformen können Verfahren wie z.B. Schleuderbeschichten, Sprühbeschichten und langsames Verdampfen eines Lösungsmittels mit Graphenoxid angewandt werden, um den dünnen Film zu erzeugen. Da Graphenoxid in Lösung wie ein Polymer verarbeitet werden kann, können - wie dem Fachmann klar ist - Verfahren zur Erzeugung dünner Polymerfilme aus einer Lösung zur Erzeugung von Graphenoxid-Filmen angepasst werden.

[0014] Zum Zweck der Erläuterung soll eine anschauliche Beschreibung des Betriebs der Vorrichtung **100** gegeben werden. Betrachtet man **Fig. 2**, so zeigt die Prozessführung **200** die Zündung des GO-Targets **104**. Ein GO-Target **104** wird auf zwei möglichen Wegen gebildet. In einer Ausführungsform umfasst das GO-Target **104** eine poröse Graphenoxid

(GO)-Struktur. Die poröse GO-Struktur wird erzeugt, indem zunächst eine Graphenoxid-Dispersion gebildet wird (Schritt 202). Anschließend wird die Graphenoxid-Dispersion beispielsweise durch Trocknen der Dispersion zu der porösen GO-Struktur geformt (Schritt 204). In einer anderen Ausführungsform wird das GO-Target 104 durch Erzeugen eines dünnen Graphenoxid-Films gebildet (Schritt 206). Anschließend wird das GO-Target 104 dem Lichtimpuls 106 von der Lichtquelle 102 ausgesetzt (Schritt 208). Das GO-Target 104 absorbiert Photonen aus dem Lichtimpuls 106, so dass die Desoxidationsreaktion im GO-Target 104 initiiert wird. In einem Beispiel wird der Lichtimpuls 106 lediglich zur Einleitung der Desoxidationsreaktion benötigt, und die Reaktion setzt sich durch das GO-Target 104 ohne weiteres Zutun fort.

[0015] In einem Beispiel umfasst die Desoxidationsreaktion des GO-Targets 104 eine Reduktionsreaktion, die sich durch das GO-Target 104 fortpflanzt. Wie dem Fachmann klar ist, wird das GO-Target 104 durch die Reduktion in Graphen umgewandelt. Da die Reduktion durch den Lichtimpuls 106 eingeleitet wird, kann der Schritt 208 über einen weiten Bereich von Bedingungen durchgeführt werden, darunter - ohne jedoch darauf beschränkt zu sein - Raumtemperatur, Normaltemperatur und Normaldruck (Standardbedingungen) und unter Vakuum. Zudem kann die Desoxidationsreaktion des GO-Targets 104 durch eine in einem Abstand befindliche Lichtquelle 102 eingeleitet werden. Der Maximalbereich für das Auslösen der Desoxidationsreaktion richtet sich nach den Eigenschaften der Lichtquelle 102 und des Übertragungsmediums (z.B. optische Faser, Luft, Vakuum, Weltraum außerhalb der Erdatmosphäre), durch das sich der Lichtimpuls 106 bewegen muss, um das GO-Target 104 zu erreichen. In einem Beispiel umfasst die Lichtquelle 102 eine Wärmelampe, die etwa 1 Meter vom GO-Target 104 angeordnet ist.

[0016] Es sind zahlreiche alternative Ausführungen der vorliegenden Erfindung möglich. In einer Ausführungsform umfasst die Lichtquelle 102 eine photolithographische Lichtquelle. Die photolithographische Lichtquelle formt das Graphen zu einer gewünschten Struktur und ermöglicht die Bildung mikro- oder nanoskaliger Strukturen oder Merkmale. In einem Beispiel wird der dünne Graphenoxid-Film auf einem Substrat gebildet. Das Substrat umfasst in einem Beispiel ein katalytisches Material, etwa ein Substrat aus Nickel, Kupfer, Silicium oder Magnesium. Bei diesem Beispiel fängt das Substrat/katalytische Material Sauerstoff während der Reaktion des Graphenoxids ab, was zu einer größeren Menge an kristallinem Graphen führt. Es sind auch andere katalytische Metalle oder Materialien möglich, beispielsweise solche mit einem Oxid, das thermodynamisch stabiler als CO₂ ist (d.h., eine niedrigere freie Gibbs-Energie aufweist). Die Desoxidation von CO₂ zu Ruß

in Gegenwart von Magnesiummetall führt zur Bildung von MgO. Da die durch den Lichtimpuls 106 initiierte Desoxidationsreaktion zur Bildung von CO₂ führt, wird durch die Gegenwart von Magnesium als Katalysator (z.B. in Pulverform oder als Substrat für einen GO-Film) in einem Beispiel die Graphen-Ausbeute der Desoxidationsreaktion des GO-Targets 104 aufgrund der Aufnahme von Sauerstoff durch das Magnesium unter Bildung von MgO erhöht.

[0017] Mit anderen bekannten Techniken der Lichtstrukturierung oder Handhabung wie z.B. mit optischen Schaltungen und/oder digitalen Mikrospiegelsschaltungen können alternative Strukturen oder Gestaltungen erzielt werden. Aufgrund der elektrisch leitenden Beschaffenheit des Graphens können elektrische Schaltungen mit dem reduzierten Graphen strukturiert werden.

[0018] In einer anderen Ausführungsform können dem GO-Target 104 Katalysatoren zugemischt oder zugesetzt werden. Zum Beispiel kann ein Sauerstoffabfänger Katalysator wie z.B. Nickel, Kupfer, Silicium oder Magnesium Sauerstoff während der Desoxidationsreaktion des Graphenoxids abfangen. Wie dem Fachmann klar sein wird, führt dies auch zu einer größeren Menge an kristallinem Graphen.

[0019] In **Fig. 3(a)** ist eine Darstellung einer Probe eines hellbraunen Graphenoxid-Schaums gezeigt. Die GO-Schaumprobe wurde hergestellt durch Gefriertrocknen einer 15 mg/ml-Dispersion, um eine Dichte von 15 mg/cm³ zu erreichen. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) der GO-Schaumprobe mit 1000-facher Vergrößerung in **Fig. 3(b)** zeigt noch deutlicher die poröse Beschaffenheit des Schaums. Im REM-Bild erscheinen die GO-Plättchen als fältige Schichten mit einem Größenbereich von etwa 500 nm - 20 µm Durchmesser, die sich unter Bildung eines 3-dimensionalen Netzwerks zusammenlagern. Sehr wahrscheinlich ist es so, dass an der Oberfläche der GO-Schichten anhaftende Spurenmengen Wasser die Schichten zusammenhalten und den Schäumen eine gewisse Festigkeit verleihen.

[0020] Die poröse Struktur resultiert aus dem Abziehen von Wasser, wobei es nicht zum Zusammenbruch der festen Matrix aus GO-Plättchen aufgrund von Kapillarwirkung kommt, wie es bei der üblichen Verdampfung der Fall wäre. Die Erzeugung trockener Netzwerke nanoskaliger GO-Plättchen niedriger Dichte dient zwei Zwecken: zum einen wird das Fläche/Volumen-Verhältnis der Plättchen erhöht, womit sich eine maximale Oberfläche für die Energieabsorption ergibt. Zum zweiten werden Wärmeleitungswege verringert, durch welche die absorbierte Energie sich ausbreiten könnte. GO-Schaum-Netzwerke ermöglichen höhere Energieabsorption und es kann eine Beschränkung erreicht werden, wodurch eine

schnellere und durchschlagendere Temperaturerhöhung erreicht werden kann. Es wurde gefunden, dass sich mit Gefriertrocknen poröse GO-Schäume bis zu nominellen Dichten von 5 mg/cm^3 herstellen lassen, ehe die Strukturen unter ihrem eigenen Gewicht zusammenbrechen.

[0021] Bei Einwirkung eines photographischen Blitzlichts gibt der GO-Schaum ein knallendes Geräusch von sich, das sehr wahrscheinlich einem photoakustischen Effekt zuzuschreiben ist. Unmittelbar nach der Blitzlichtbehandlung ist eine Farbveränderung von hellbraun nach tiefschwarz zu beobachten, was ein Anzeichen für die Umwandlung in desoxidierten graphitischen Kohlenstoff (DGC) ist. Nach der Desoxidation (z.B. Blitzlichtbehandlung) entzündet sich der GO-Schaum unter Freisetzung von CO_2 und H_2O als Hauptprodukte mit etwas CO, wobei ein exfoliertes, desoxidiertes graphitisches Kohlenstoff-Material (DGC) wie in **Fig. 3(c)** abgebildet zurückbleibt. Die hellbraunen Flecke um die Peripherie der Probe lassen unumgesetzte Regionen an den Rändern der Probe aufgrund der Abkühlung und Expansion des Schaums mit fortschreitender Reaktionsfront erkennen. Das REM-Bild des DGC-Materials in **Fig. 3(d)** zeigt exfolierte Schichten. Dies ist ein Hinweis auf eine expandierte Struktur ähnlich der von exfoliertem Graphit oder in neuerer Zeit von thermisch reduziertem GO, die als funktionalisierte Graphen-Schichten (FGS) bezeichnet werden. Unter starker Vergrößerung (Einschub in **Fig. 3(d)**; 100 000-fach) zeigt sich die expandierte Beschaffenheit der blitzlichtbehandelten graphitischen Plättchen, und die Dicke der dünnsten expandierten Schichten wird zu einem Bereich von 10-20 nm ermittelt.

[0022] Betrachtet man **Fig. 4**, so zeigt die Darstellung einer GO-Schaumprobe mit 15 mg/ml nach der Lichtzündung (**Fig. 4(a)**) das Fortschreiten der Reaktionsfront von links nach rechts nach photothermischer Zündung der Probe am linken Ende. Der hellbraune Bereich auf der rechten Seite der Probe ist unumgesetztes GO. Eine Analyse von aufgenommenen Filmbildern zeigt, dass die sich die Reaktionsfront mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 cm/s durch die Probe bewegt. Bei der Einwirkung des Blitzlichts auf die GO-Schaumprobe fanden wir, dass die Dichte des GO-Schaums einen Einfluss auf die Leichtigkeit der Zündung und das Fortschreiten der Reaktion hat. Dichtere GO-Schäume ($> 50 \text{ mg/cm}^3$) waren typischerweise schwieriger zu zünden und erforderten mehrere Blitze im Nahbereich ($< 1 \text{ mm}$), um eine Reaktion herbeizuführen. GO-Schäume geringerer Dichte ($< 5 \text{ mg/cm}^3$) waren zwar leichter zu zünden, produzierten aber nicht genügend Wärme durch Abbrand, um eine Reaktionsfront zu erhalten, und ergaben daher kein Fortschreiten von selbst. Sobald jedoch Zündung erfolgte, bewegte sich eine Reaktionsfront durch die GO-Schaumstruktur unter Freisetzung von CO_2 und H_2O mit der Bewegung derselben.

[0023] In einem evakuierten Kolben enthaltene oder unter einer inerten Argon-Atmosphäre befindliche GO-Schäume können blitzlichtbehandelt werden, indem durch das durchsichtige Glas eines Rundkolbens geblitzt wird. In beiden Fällen zündeten die GO-Schäume und die Reaktion setzte sich durch einen Großteil des Schaums fort, was ein Beleg dafür ist, dass der Abbrand von GO zum Fortschreiten keinen Sauerstoff von außen benötigte. In offener Atmosphäre blitzlichtbehandelte GO-Schäume brennen typischerweise nach dem Abbrand in atmosphärischem Sauerstoff, so dass sich offenbar amorpher Kohlenstoff an den Rändern ergibt, wie im REM-Bild von **Fig. 4(b)** gezeigt. Der amorphe Kohlenstoff kann einer sekundären Verbrennung des neu gebildeten graphitischen Kohlenstoffs in atmosphärischem Sauerstoff nach Entfernung von H_2O und CO_2 aus der primären Abbrandreaktion zugeschrieben werden. Bei Blitzlichtbehandlung unter einer Inertgasatmosphäre wie z.B. Argon brennt der GO-Schaum nach der Freisetzung von CO_2 und H_2O nicht in atmosphärischem Sauerstoff, was zu einer reineren exfolierten Probe mit feiner expandierter Struktur führt, die in **Fig. 4(c)** gezeigt ist.

[0024] Gezeigt in **Fig. 5** ist eine Analyse des nach der photothermisch induzierten Desoxidation verbleibenden DGC-Materials auf den Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Die Gehalte an Kohlenstoff und Sauerstoff verändern sich von 68,7% bzw. 29,3% beim GO-Ausgangsmaterial (**Fig. 5(a)**) zu 92,1 % und 7,7% nach der Blitzlichtbehandlung (**Fig. 5(b)**). Der verbleibende Sauerstoff geht höchstwahrscheinlich auf eine Restfunktionalität infolge unvollständiger Desoxidation zurück. Durch die nach unvollständiger Desoxidation verbleibende Restfunktionalität können die DGC-Schichten in einer Vielzahl polarer aprotischer organischer Lösungsmittel dispergiert werden. Durch die Blitzlichtbehandlung trat beim GO-Schaum ein durchschnittlicher Masseverlust von 70% ein. Wiederholte Blitzlichtbehandlung des expandierten DGC-Materials führte zu fortgesetzten photoakustischen Knallgeräuschen und einer messbaren Verringerung der Masse bei jeder Blitzlichteinwirkung. Wir nehmen an, dass durch die hinzugefügte Energie aus der wiederholten Blitzlichtbehandlung das zum größten Teil umgewandelte DGC-Material weiter zu CO_2 oxidierte. Das Röntgenpulverdiagramm eines DGC-Presslings zeigt einen breiten Peak geringer Intensität mit Zentrum bei $2\theta = 26,4^\circ$, woraus sich ergibt, dass das Produkt nach dem Abbrand tatsächlich von graphitischer Beschaffenheit ist. Die Breite des Peaks ist sehr wahrscheinlich der geringen Größe der kristallinen Domänen der graphitischen Ebenen und der turbostatischen Beschaffenheit der expandierten Schichten zuzuschreiben.

[0025] Messungen des spezifischen Widerstands des DGC ergeben eine Verringerung des Wider-

stands von $9,6 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$ ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$) für das GO-Ausgangsmaterial auf $2,45 \Omega\text{cm}$ ($40,7 \text{ S/m}$), was immer noch zu hoch (niedrig) nach der Reduktion ist. Diese Änderung des spezifischen Widerstands um vier Größenordnungen steht in Einklang mit anderen Formen von thermisch reduziertem GO. Wegen der expandierten Beschaffenheit der blitzlichtbehandelten GO-Schäume (DGC) wurden diese auf ihre Oberfläche hin analysiert, indem die N_2 -Aufnahme mit Hilfe des Brunauer-Emmett-Teller-Analyseverfahrens (BET) gemessen wurde. Vor der Blitzlichtbehandlung wurde bei einem GO-Schaum mit einer Dichte von 15 mg/cm^3 eine Fläche von $6 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen. Nach der Blitzlichtbehandlung ergab die gemessene Oberfläche einen Bereich von $400 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $980 \text{ m}^2/\text{g}$. Wir gehen davon aus, dass der große Wertebereich den Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Probengewichts und adsorbiertem Wasser zuzuschreiben ist. Mit dem blitzlichtbehandelten DGC wurde eine Wasserstoffaufnahme durchgeführt, wobei sich eine Aufnahme von 1,75% bei Raumtemperatur ergab. Der aus der Blitzlichtbehandlung von GO erhaltene DGC erwies sich als dispergierbar in etlichen aprotischen polaren organischen Lösungsmitteln, darunter (1) N-Methylpyrrolidon (NMP), (2) Dimethylformamid (DMF), (3) Tetrahydrofuran (THF), (4) Nitromethan und (5) Acetonitril, wie in **Fig. 5(c)** gezeigt.

[0026] Abgesehen von GO-Schaummaterialien ist die photothermische Umwandlung von GO in DGC auch auf die Blitzlichtbehandlung von GO-Filmen anwendbar. Dünne GO-Filme ($< 1 \mu\text{m}$ Dicke) wurden durch Filtrieren einer verdünnten GO-Dispersion durch ein thermisch isolierendes Millipore™-Nylonfilter mit $0,2 \mu\text{m}$ erzeugt. Betrachtet man die **Fig. 6-7**, so zeigt **Fig. 6(a)** ein lichtmikroskopisches Bild eines durch Filtration erhaltenen GO-Films neben einem Cu-Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Gitter vor der Blitzlichtbehandlung. Mit dem TEM-Gitter als Maske wird die Struktur des TEM-Gitters auf den GO-Film übertragen, wie in den lichtmikroskopischen Bildern in **Fig. 6(b)** gezeigt. Im Gegensatz zum maskierten GO-Film werden die belichteten Regionen tiefschwarz. Durch die Desoxidation und die anschließende Freisetzung von CO_2 und H_2O werden die DGC-Plättchen aus der Oberfläche herausgeblasen, wie in der REM-Bildreihe in **Fig. 7(a), (b)** und **(c)** abgebildet.

[0027] Nanopartikel aus Materialien mit hohen Extinktionskoeffizienten können einen sehr starken Temperaturanstieg bei Belichtung mit kurzen Impulsen aus Licht mäßiger Intensität erreichen. Diese Temperaturerhöhungen treten auf als Folge des erhöhten Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen und der verringerten Anzahl von Wärmeleitungs wegen, durch die die absorbierte Lichtenergie entfernt werden kann. Eines der herausragenden Merkmale, durch das sich die photothermische Zündung von GO

von der Blitzlichtbehandlung anderer Nanomaterialien abhebt, ist, dass wir in der Lage sind, die exotherme Zersetzungsreaktion zu initiieren, anstatt lediglich ein Material zu schmelzen oder zu zünden. Der Nutzen hiervon besteht darin, dass die für die Zündung erforderliche Energie nicht allein durch die Blitzlichtquelle bereitgestellt wird, wie es bei anderen Nanomaterialien der Fall wäre. Dadurch wird es möglich, Lichtquellen geringerer Energie und/oder größere Teilchen zum Erreichen der Zündung zu verwenden, da die Teilchen selbst Energie in das System einbringen. Bei Strukturierungsanwendungen kann man sich der Löslichkeitsunterschiede zwischen GO und DGC bedienen, um belichtete und maskierte Regionen eines dünnen GO-Films schnell zu trennen. Mit einem organischen Lösungsmittel können die aufgebrochenen blitzlichtbehandelten Bereiche eines GO-Films gewaschen werden, wobei die maskierten GO-Teile intakt bleiben. Durch anschließende thermische oder chemische Reduktion der strukturierten GO-Filme zu leitendem, reduziertem GO wäre es möglich, hochleitfähige Strukturen hervorzubringen.

[0028] Betrachtet man **Fig. 8**, so zeigt eine Vorrichtung **800** eine weitere Ausführungsform der Vorrichtung **100** mit einer neben dem GO-Target **104** befindlichen Brennstoffquelle **802**. In dieser Ausführungsform wird die von der Reduktionsreaktion des Graphenoxids erzeugte Wärme durch die Brennstoffquelle **802** übertragen, geleitet oder anderweitig absorbiert. Die Brennstoffquelle **802** weist eine Zündtemperatur auf, die niedrig genug ist, dass Zündung durch die Wärme aus der Reduktion des GO-Targets **104** erfolgen kann. In einem Beispiel ist die Brennstoffquelle **802** ein Raketentreibstoff. In alternativen Ausführungsformen wird das GO-Target **104** von GO-Plättchen gebildet, die mit der Brennstoffquelle **802** gemischt oder darin dispergiert werden.

[0029] Durch das Eindispersieren der GO-Plättchen in einen flüssigen Brennstoff ist es möglich, die Zündung des Brennstoffs mit einem Lichtblitz an Stelle einer Zündkerze einzuleiten. Das Beleuchten einer Mischung aus Brennstoff/Oxidationsmittel verstärkt die Verbrennung dadurch, dass die Zündung an zahlreichen Stellen gleichzeitig erfolgen kann. Einer der Hauptnachteile eines elektrischen Funkens besteht darin, dass es sich dabei um eine Einpunkt-zündquelle handelt. Idealerweise ermöglichen mehrere Zündkeimstellen kontrollierbare, effizientere und zuverlässigere Zündung und Verbrennung. Dies ist nutzbringend bei Anwendungen wie z.B. Raketen mit Flüssigtreibstoff, wobei bei den derzeitigen Zündverfahren bekannt ist, dass sie einen oder mehrere Nachteile aufweisen. Probleme wie z.B. Verbrennungsinstabilität und Einschaltübergänge können nicht nur zu schweren Schäden, sondern auch zu einem Abfall des Wirkungsgrads des Triebwerks führen und die Emission von Schadstoffen erhöhen. Man

geht davon aus, dass fast 30% der Verbrennungsstabilitäten in Raketentreibwerken, die zu Triebwerksschäden und möglichem Verlust von Fracht und Menschenleben führen, auf die Art des anfänglichen Energiefreisetzungsprozesses des Treibstoffs zurückgeführt werden können.

[0030] In früheren Tests mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (singlewall carbon nanotubes: SWNTs) als Lichtzündung ermöglichte Additive zu Brennstoffen wurde gefunden, dass SWNTs nur in Gegenwart von Umgebungssauerstoff zünden und nicht gut in Testbrennstoffen dispergieren. Die Blitzlichtbehandlung der SWNTs ist auch stark abhängig von der Eisenkatalysator-Konzentration. Da es seine eigene Sauerstoffversorgung mit sich führt und in Brennstoffen wie z.B. Alkohol sehr gut dispergierbar ist, kann GO als zündungsförderndes Mittel für Brennstoffe verwendet werden. In unseren vorläufigen Experimenten konnten wir Ethanol-Brennstoffe unter Verwendung von GO als photothermischer Initiator erfolgreich zünden. Betrachtet man die **Fig. 9(a), (b)** und **(c)**, so zeigt eine Reihe von Bildern eine Probe eines GO-Schaums, über den Ethanol-Dampf geleitet wird. Nach der Blitzlichtbehandlung (**Fig. 9(b)**) entzündet sich das Ethanol bereitwillig aufgrund der GO-Zündung. Nachdem der Ethanol-Brennstoff verbraucht ist, sieht man den DGC aufgrund der Verbrennungsreaktion in **Fig. 9(c)** hellrot aufglühen. Die Pyrometer-Ablesungen bei diesem Zündvorgang zeigen, dass wir durch die Blitzlichtbehandlung von GO in der Lage sind, Temperaturen von 400-500°C zu erreichen.

[0031] Im Laufe der letzten zehn Jahre wurden außerordentliche Anstrengung unternommen, um sowohl den Brennstoff-Wirkungsgrad bei herkömmlichen Benzinmotoren zu verbessern als auch saubere, erneuerbare Brennstoff-Alternativen zu Benzin zu prüfen. Einer der Gedanken, die sich aus diesem Vorstoß ergaben, ist die Vorstellung eines Motors mit homogener Kompressionszündung (homogeneous charge compression ignition: HCCI), der den hohen Wirkungsgrad eines Dieselmotors mit den geringen Emissionen eines Motors mit Funkenzündung (SI) kombiniert. In einem typischen HCCI-Motor werden Brennstoff und Luft ähnlich wie beim SI-Motor gemischt, doch erfolgt die Zündung durch Selbstzündung unter hoher Kompression wie bei einem Dieselmotor. Das hohe Kompressionsverhältnis von HCCI-Motoren ergibt eine Steigerung des Wirkungsgrads von bis zu 15% gegenüber den derzeitigen SI-Motoren. Eine der größeren Herausforderungen im Hinblick auf HCCI ist gegenwärtig die Steuerung des unberechenbaren, durch die Kompression induzierten Zündvorgangs. Durch Verwendung eines zündungsfördernden Mittels wie z.B. Graphenoxid könnte es möglich sein, eine verteilte Zündung in HCCI-Motoren zu erreichen, die eine exakte Zündzeitsteuerung

ermöglicht, so dass sich homogene Detonation von Brennstoff und Luft ergibt.

[0032] Die Vorrichtung **100** umfasst in einem Beispiel mehrere Komponenten wie z.B. eine oder mehrere elektronische Komponenten, Hardware-Komponenten und Computersoftware-Komponenten. In der Vorrichtung **100** können mehrere solcher Komponenten kombiniert oder aufgeteilt vorliegen. Eine beispielhafte Komponente der Vorrichtung **100** (z.B. die Lichtquelle **102**) verwendet und/oder umfasst einen Satz und/oder eine Reihe von Computer-Anweisungen, die in irgendeiner aus einer Reihe von Programmiersprachen geschrieben sind oder damit ausgeführt werden, wie dem Fachmann klar sein wird.

[0033] Die hierin beschriebenen Schritte oder Arbeitsgänge sind lediglich beispielhaft. Es sind zahlreiche Abänderungen dieser Schritte oder Arbeitsgänge möglich, ohne vom Geist der Erfindung abzuweichen. Zum Beispiel können die Schritte in einer anderen Reihenfolge durchgeführt werden, oder es können Schritte hinzugefügt, weggelassen oder modifiziert werden.

[0034] Zwar wurden beispielhafte Ausführungen der Erfindung im Detail hierin aufgezeigt und beschrieben, doch wird dem Fachmann auf dem betreffenden Fachgebiet klar sein, dass verschiedene Abwandlungen, Ergänzungen, Ersetzungen und dergleichen vorgenommen werden können und diese sollen daher zum Umfang der Erfindung gehören, wie in den folgenden Patentansprüchen definiert.

Patentansprüche

1. Verfahren, umfassend die Schritte:
 - Herstellen eines GO-Targets in Form einer porösen GO-Struktur, wobei die poröse GO-Struktur eine hinreichende Oberfläche zum Fortschreiten einer Desoxidationsreaktion der porösen GO-Struktur umfasst;
 - Mischen des GO-Targets mit einem Sauerstoff abfangenden Katalysator, der Sauerstoff während der Desoxidationsreaktion des GO-Targets abfängt; und
 - Bestrahlen des Graphenoxid(GO)-Targets mit Licht einer Energie, die zur Initierung der Desoxidationsreaktion des GO-Targets ausreichend ist, wobei durch die Desoxidationsreaktion des GO-Targets das GO-Target in Graphen umgewandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt des Herstellens den folgenden Schritt umfasst:
 Trocknen einer Graphenoxid-Dispersion, um die poröse GO-Struktur zu bilden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Schritt des Trocknens den folgenden Schritt umfasst:
 Gefriertrocknen der Graphenoxid-Dispersion, um die poröse GO-Struktur zu bilden.

4. Verfahren nach Anspruch 2, des Weiteren umfassend den Schritt:

Bilden der Graphenoxid-Dispersion mit einer Graphenoxid-Dichte von etwa zwischen 5 Milligramm und 15 Milligramm Graphenoxid pro Milliliter.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Desoxidationsreaktion des GO-Targets eine photothermische Zersetzung des GO-Targets ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Sauerstoff abfangende Katalysator eines oder mehrere aus Nickel, Kupfer, Silicium und Magnesium umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 1, des Weiteren umfassend den Schritt:

Bilden des GO-Targets in Form eines dünnen Films.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Schritt des Bildens des GO-Targets in Form eines dünnen Films den folgenden Schritt umfasst:

Bilden des GO-Targets in Form eines dünnen Films mit einer Dicke von etwa zwischen 1 Nanometer und 20 Mikrometer.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Schritt des Bestrahls des GO-Targets mit Licht den folgenden Schritt umfasst:

Bestrahlen des dünnen Films mit Licht, um das Graphen in einer gewünschten Struktur zu bilden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Schritt des Bestrahls des dünnen Films den folgenden Schritt umfasst:

Bestrahlen des dünnen Films mit Licht aus einer photolithographischen Lichtquelle, um das Graphen in der gewünschten Struktur zu bilden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, des Weiteren umfassend den Schritt:

Bilden des GO-Targets in Form eines dünnen Films auf einem Substrat aus katalytischem Metall, wobei das Substrat aus katalytischem Metall während der Desoxidationsreaktion des GO-Targets Sauerstoff abfängt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt des Bestrahls des GO-Targets mit Licht den folgenden Schritt umfasst:

Bestrahlen des GO-Targets mit Licht einer Wellenlänge zwischen 200 Nanometer und 400 Nanometer.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

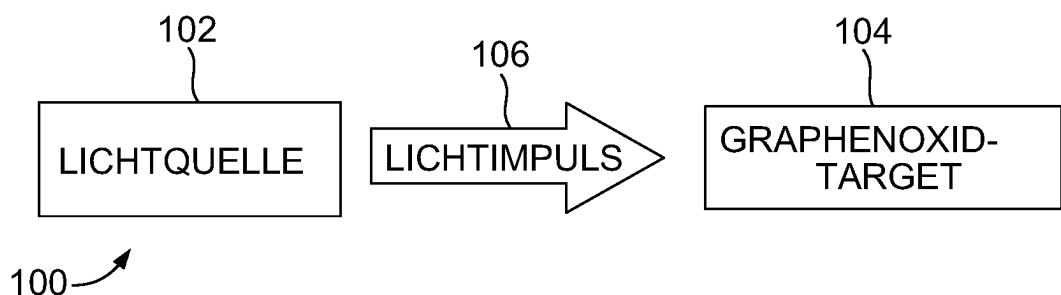


FIG. 1

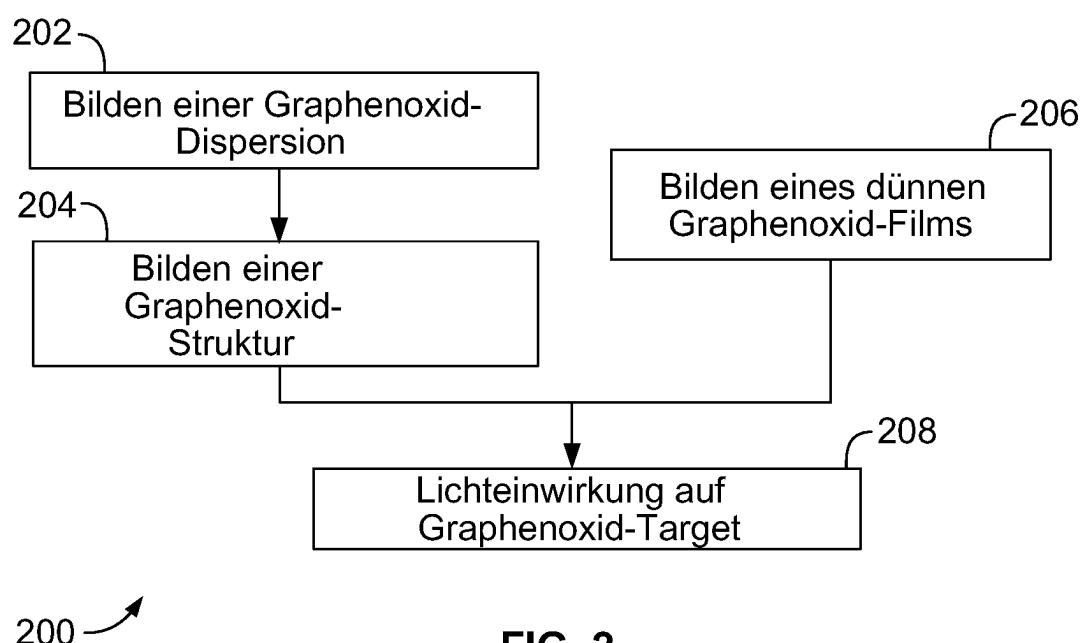
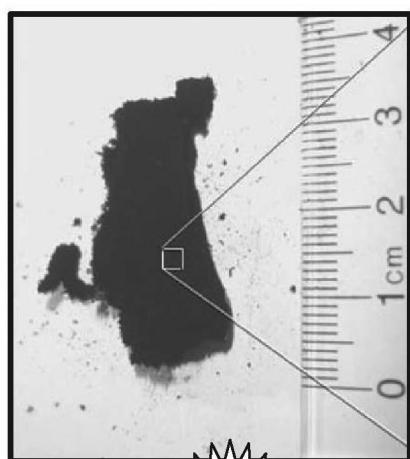


FIG. 2

FIG. 3C



BLITZ
→

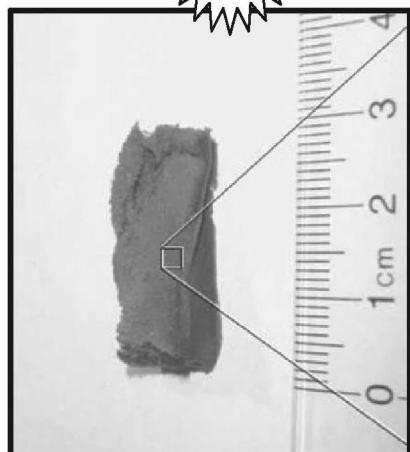
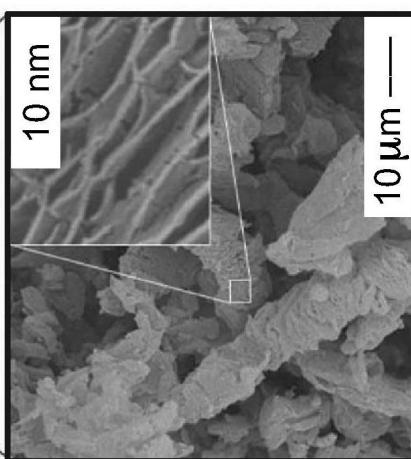


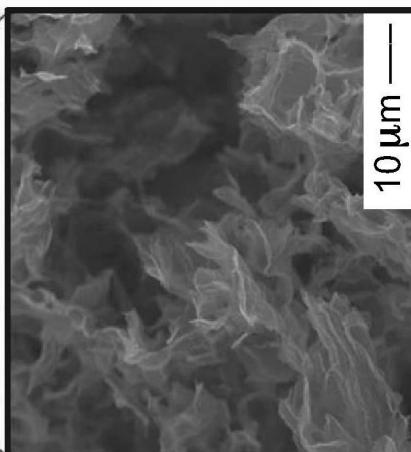
FIG. 3A

FIG. 3D



10 μm —

FIG. 3B



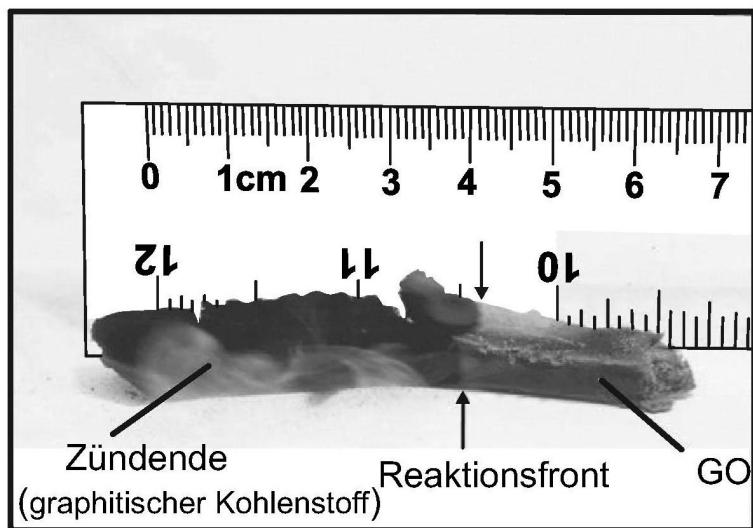


FIG. 4A

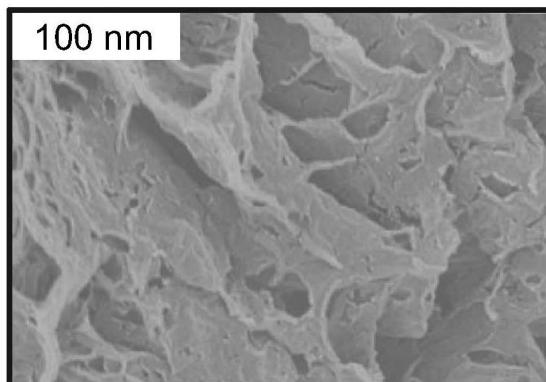


FIG. 4B

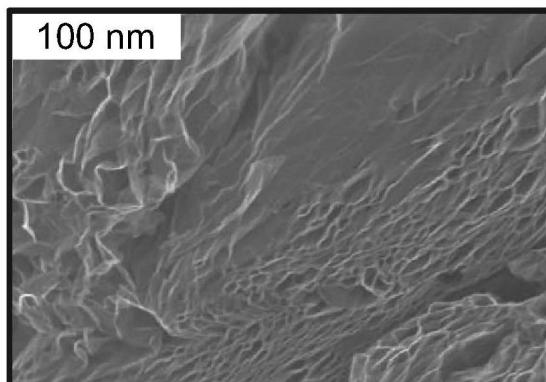


FIG. 4C

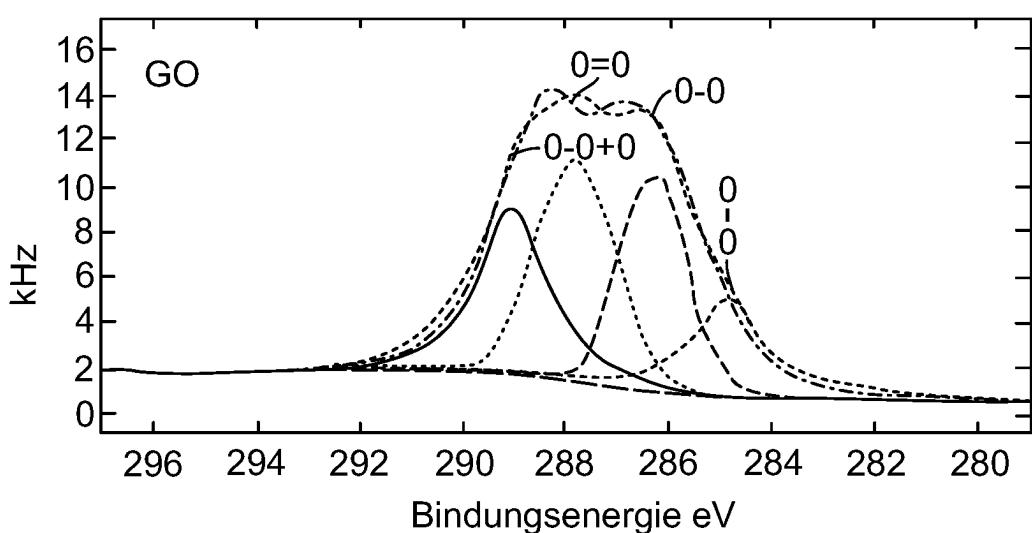


FIG. 5A

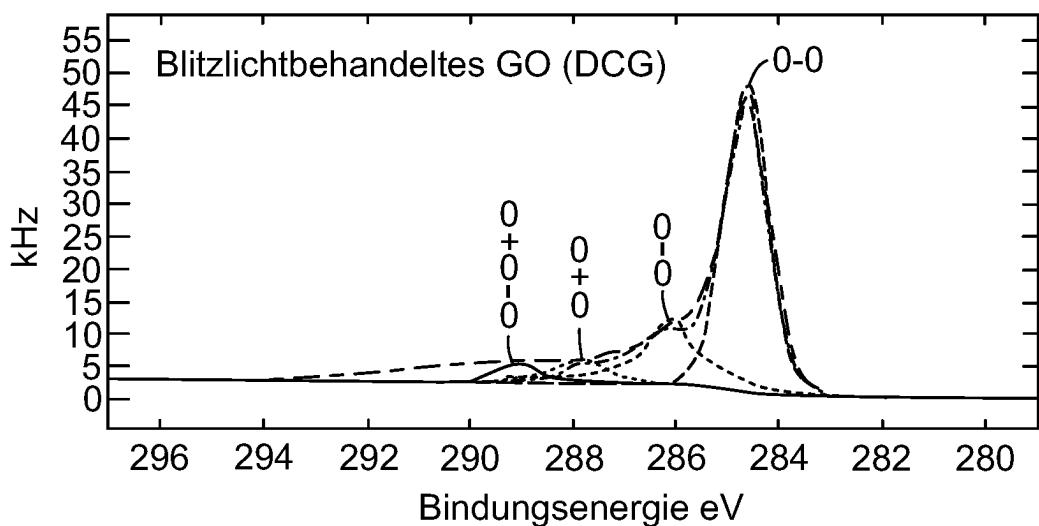


FIG. 5B

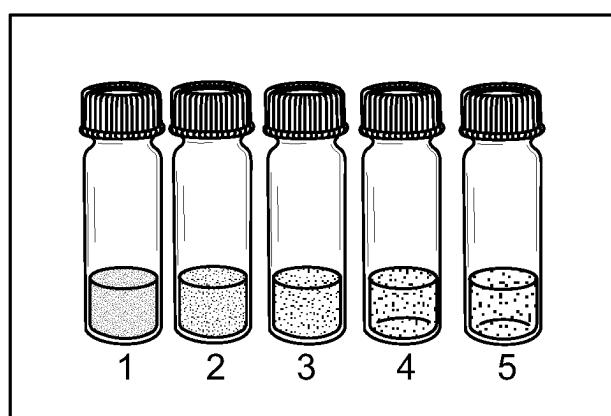


FIG. 5C

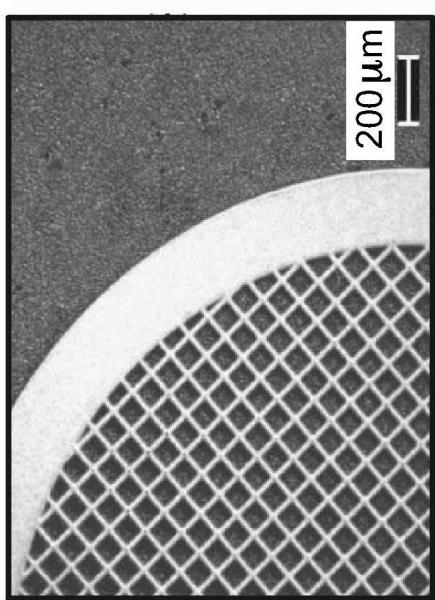


FIG. 6A

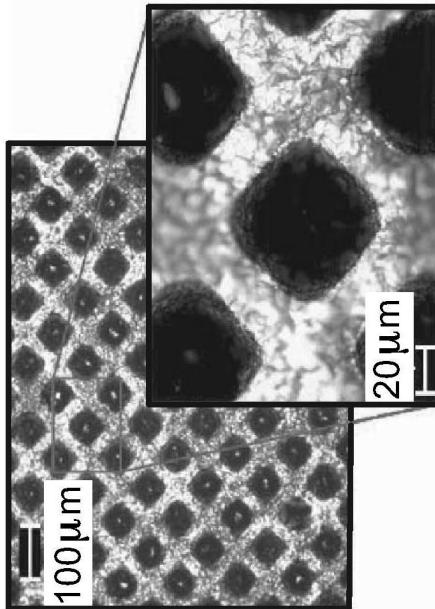


FIG. 6B

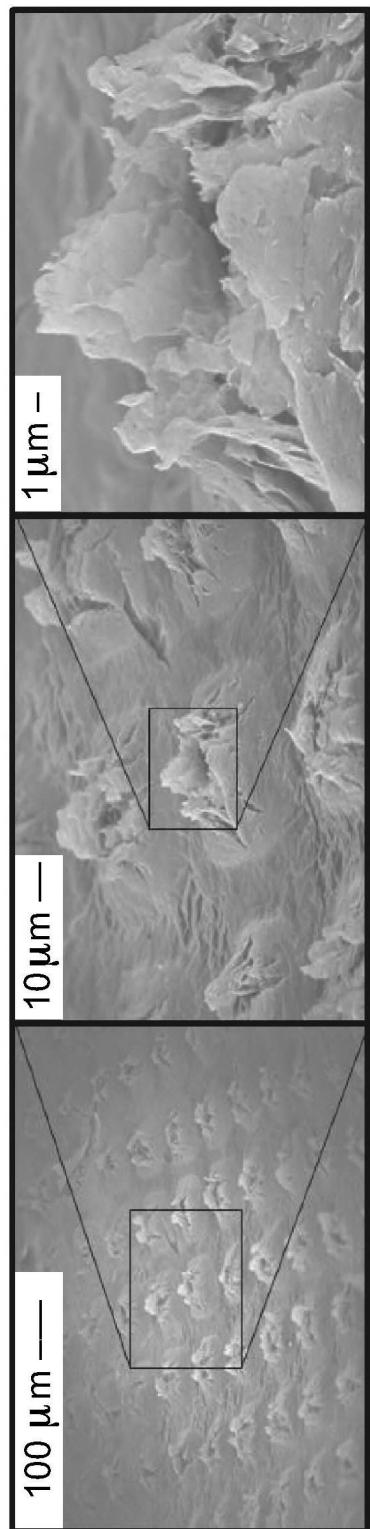


FIG. 7A

FIG. 7B

FIG. 7C

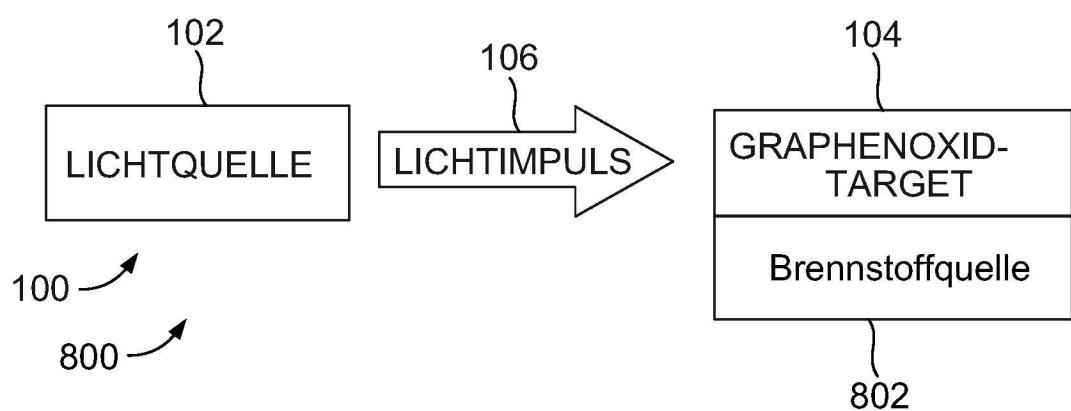


FIG. 8

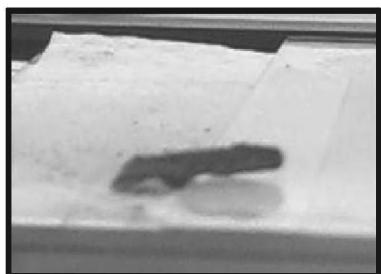


FIG. 9A

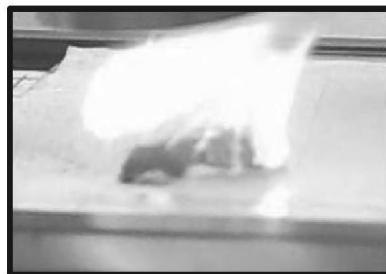


FIG. 9B

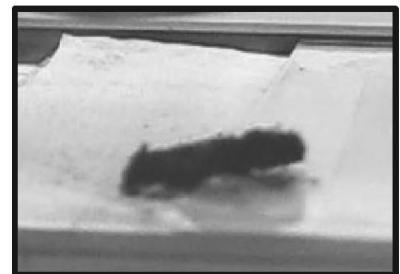


FIG. 9C