

Zur Kristallchemie von Graphen und Graphit

M. Trömel

Institut für Anorganische und Analytische
Chemie der Goethe-Universität, Max von Laue-
Strasse 7, D-60438 Frankfurt am Main, GermanyCorrespondence e-mail:
troemel@chemie.uni-frankfurt.de

The crystal structure of single-layer graphene in comparison to graphite is discussed with regard to its crystallographic and chemical properties. In both of these polymorphs of carbon, the atomic volume of carbon, reduced to the closest packing of atoms, is practically the same and considerably smaller than in diamond. This indicates pentavalent carbon in graphene as well as in graphite. The observed elastic corrugations of the graphene layers which probably cause their amazing rigidity seem to be due to numerous weak chemical bonds within the layers.

Eingegangen am 16. Juli 2009
Angenommen am 30.
Oktober 2009

1. Einleitung

Die Strukturbestimmung von Graphen als einer Einzelschicht von Kohlenstoffatomen (Meyer *et al.*, 2007) gab Anlass, die kristallchemischen Verhältnisse zu untersuchen, zumal schon Graphit in dieser Hinsicht besondere Eigenschaften zeigte (Trömel & Hübner, 2002; Trömel, 2007). Einschichten-Graphen kann als zweidimensional unbegrenztes bzw. zufällig begrenztes Molekül oder, wie hier, als zweidimensionaler Kristall aufgefasst werden und ist daher als Modifikation des Kohlenstoffs eindeutig verschieden von dem dreidimensional kristallinen Graphit. Mehrschichten-Graphene können dagegen nicht ohne Willkür einer dieser Modifikationen zugeordnet werden, da das einzige Unterscheidungsmerkmal die Schichtenzahl, d.h. die Kristallgröße in der hexagonalen *c*-Richtung ist. Im folgenden ist deshalb unter Graphen stets das Einschichten-Graphen zu verstehen, und Mehrschichten-Graphene sind, sofern nötig, als solche bezeichnet.

2. Kristallstruktur von Graphen im Vergleich mit Graphit

Graphen hat die zweidimensionale Raumgruppe $p3m1$ mit $a = 2.46 \text{ \AA}$. Kohlenstoffatome besetzen die Lagen (1*a*) mit den Koordinaten 0, 0 sowie (1*b*) mit $1/3, 2/3$. Um auch schwache Bindungen mit grossen Bindungsabständen zu erfassen, sind die Bindungsabstände hier entsprechend der geometrischen Koordinationszahl GK berechnet, die Zahl der Atome, deren Wirkungsbereiche (Niggli, 1927) bzw. Frank-Kasper-Domänen (Frank & Kasper, 1958) den des Zentralatoms berühren (Alig & Trömel, 1992). Graphit hat die Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit $a = 2.4589 (5)$ und $c = 6.7076 (5) \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur (Baskin & Meyer, 1955). Die geometrischen Koordinationszahlen und Bindungsabstände sind in Tabelle 1 denen im Graphit gegenübergestellt. Wie die Gitterkonstanten sind auch die Bindungsabstände innerhalb der Schichten von Graphen und Graphit nicht signifikant verschieden. Die Häufigkeitsverteilungen der Bindungsabstände im Graphen unterscheiden sich von denen im Graphit

Tabelle 1

Geometrische Koordinationszahlen GK, Bindungsabstände R (Å) und berechnete Bindungsgrade s (in eckigen Klammern).

Graphen, C1 in (1a) und C2 in (1b)	
GK = 12	
3×1.42 [1.607]	
6×2.46 [0.020]	
3×2.84 [0.004]	
Graphit, C1 in (2b)	Graphit, C2 in (2c)
GK = 24 in den Schichten	
3×1.420 [1.6101]	
6×2.459 [0.0197]	
3×2.839 [0.0039]	
zwischen den Schichten	
–	
12×3.642 [0.0001]	
GK = 20	
3×1.420 [1.6101]	
6×2.459 [0.0197]	
3×2.839 [0.0039]	
2×3.354 [0.0004]	
6×3.642 [0.0001]	

hauptsächlich durch das Fehlen der langen, sehr schwachen Bindungen zwischen den Schichten.

Im Gegensatz zu den Kohlenstoffschichten im Graphit sind die Graphenschichten nicht eben, sondern unregelmässig gewellt, d.h. mit wechselnden Vorzeichen gekrümmt, und zwar das Zweischichten-Graphen schwächer als das Einschichten-Graphen. Die Deformation mit einer Amplitude bis zu 10 Å ist im Raum nichtperiodisch und statisch, wie die Transmissions-Elektronenmikroskopie eines Mehrschichten-Graphens zeigt (Meyer *et al.*, 2007). Vermutlich trägt diese statische elastische Deformation zu der hohen Festigkeit der Schichten bei, die über Spalten von 500 nm Breite (entsprechend etwa 2000 Gitterkonstanten) frei hängend durchstrahlt werden konnten (Meyer *et al.*, 2007).

3. Grundlagen: Wertigkeit, reduziertes Atomvolumen und Packungsdichte der Atome

Die Bindungsabstände in Kohlenstoffverbindungen nehmen mit steigendem Bindungsgrad ab, wobei der Bindungsgrad (bond number) die Zahl der Elektronenpaare pro Bindung angibt. Die Zahl der Elektronenpaarbindungen eines kovalent gebundenen Atoms bezeichnet dessen Wertigkeit, genauer: Bindungswertigkeit (Seel, 1954). Daher nimmt bei dreidimensionaler Verknüpfung von Kohlenstoffatomen in dicht gepackter Struktur das Atomvolumen mit steigender Wertigkeit ab.

Für den Bindungsgrad s einer Bindung als Funktion ihrer Länge R gilt (Pauling, 1947)

$$s = \exp[(R_0 - R)/B]. \quad (1)$$

Für die Wertigkeit W ergibt sich

$$W = \Sigma s = \Sigma \exp[(R_0 - R)/B]. \quad (2)$$

Dabei ist über alle chemischen Bindungen in einer Struktur entsprechend der geometrischen Koordinationszahl GK zu summieren. Mit diesem Ansatz kann das Atomvolumen bei dichtester Packung der Atome ('reduziertes Atomvolumen') berechnet werden, aus dem sich die Packungsdichte der

Atome in einer Struktur ergibt. Dazu wird die experimentell ermittelte Häufigkeitsverteilung der Bindungsabstände dieser Struktur unter der Annahme gleicher Wertigkeit in die entsprechende Häufigkeitsverteilung einer dicht gepackten Struktur, z.B. f.c.c., umgerechnet. Eine charakteristische Länge a_D , die dritte Wurzel aus dem reduzierten Atomvolumen V_D , ergibt sich nach

$$\Sigma \exp(-6.7799R/a_D) = 6.0716 \times 10^{-3}. \quad (3)$$

Diese Gleichung kann nur numerisch gelöst werden. Der Parameter B in Gl. (1) ist proportional zu a_D , wird also unmittelbar aus der Häufigkeitsverteilung der Bindungslängen erhalten (Hübner & Trömel, 2000)

$$B = 0.14749a_D. \quad (4)$$

Da a_D und damit V_D allein von dieser Häufigkeitsverteilung abhängen, können sie auch aus zwei- und eindimensionalen Strukturen berechnet werden, insbesondere aus der Struktur zweiatomiger Moleküle, in der es nur eine Bindungslänge gibt (Trömel *et al.*, 2004).

Für die Packungsdichte der Atome q , das Verhältnis von reduziertem Atomvolumen V_D und experimentellem Atomvolumen V_A , wurden in allen bisher untersuchten Elementstrukturen Werte von $q = V_D/V_A \leq 1.00 \pm 0.01$ gefunden (Hübner & Trömel, 2000; Trömel, 2007). Alle Strukturen mit $q = 1.00 \pm 0.01$ werden deshalb als dicht gepackt betrachtet.

Unterscheiden sich zwei Modifikationen des selben Elements in ihrem reduzierten Atomvolumen, so gilt für seine Wertigkeiten in diesen Strukturen (Trömel & Hübner, 2001)

$$(V_D)_2/(V_D)_1 = [(5.1042 + \ln W_1)/(5.1042 + \ln W_2)]^3 \quad (5)$$

bzw.

$$W_2 = \exp\{-5.1042 + (5.1042 + \ln W_1)[(V_D)_1/(V_D)_2]^{1/3}\}. \quad (6)$$

Bindungsgrade, Packungsdichte und Wertigkeit in Graphen und Graphit

Die Bindungsgrade der C–C-Bindungen wurden berechnet mit $R_0 = 1.532$ Å und $B = 0.236$ Å, wie sie sich für vierwertigen Kohlenstoff in der Diamantstruktur ergeben (Trömel, 2007). Sie sind in Tabelle 1 genauer angegeben als auf Grund der Bestimmungsfehler vertretbar, um die Unterschiede erkennen zu lassen.

Die Packungsdichte der Atome q beträgt im Graphit $q = V_D/V_A = 0.421$. Dieser Wert gilt auch für Graphen, da die Bindungswinkel für die Häufigkeitsverteilung der Bindungslängen bedeutungslos sind und die verschiedene Bestimmungsgenauigkeit sich auf die dritte Stelle von q nicht auswirkt. Für einen metallisch leitenden Festkörper ist $q = 0.421$ ausserordentlich klein. Der bisher niedrigste Wert fand sich bei α -Gallium mit 0.864 (Hübner & Trömel, 2000).

Das reduzierte Atomvolumen des Kohlenstoffs ist in Graphen mit 3.701 Å³ und in Graphit mit 3.695 Å³ nahezu gleich (mit Unterschieden, die nur auf der verschiedenen Bestimmungsgenauigkeit beruhen) und erheblich kleiner als im Diamanten mit 4.097 Å³. Mit Gl. (5) ergibt sich für Graphen $W = 5.00$ und für Graphit $5.02 \simeq 5$. In beiden Strukturen steuert jedes Kohlenstoffatom fünf Elektronen zu

den chemischen Bindungen bei. Dazu muss die Hälfte seiner $1s$ -Elektronen als Valenzelektronen fungieren. Auf sehr starke C—C-Bindungen in den Schichten des Graphits deutet auch hin, dass deren Abmessungen sich zwischen 78 und 297 K nicht signifikant ändern ($|\Delta a/a| < 2 \times 10^{-4}$), während der Schichtabstand im gleichen Temperaturbereich mit $|\Delta c/c| = 4.8 \times 10^{-3}$ erheblich zunimmt (Baskin & Meyer, 1955).

Eine erhöhte Wertigkeit des Kohlenstoffs zeigt auch die Tieftemperaturform von Buckminsterfulleren C_{60} mit $W = 4.75$. Geht die fehlgeordnete Tieftemperaturform bei 260 K in die Raumtemperaturform über, so bleibt die Molekülstruktur im wesentlichen erhalten, doch ändern sich die Bindungslängen, und die Wertigkeit geht auf $W = 4$ (berechnet 3.99) zurück. Eine sprunghafte Abnahme der magnetischen Suszeptibilität (Luo *et al.*, 1994) deutet dabei auf eine Änderung der elektronischen Struktur hin (Trömel, 2007).

Ein gemeinsames Strukturmerkmal von Graphen, Graphit und Buckminsterfulleren sind die drei nächsten Nachbaratome an jedem Kohlenstoffatom. Im Graphit liegen diese in einer Ebene mit dem Zentralatom, in den anderen Modifikationen dagegen auf verschiedenen stark gekrümmten Kugelflächen. Dabei lassen ihre Abstände R zum Zentralatom und die zugehörigen Bindungsgrade s nach Gl. (1) die Delokalisierung der Valenzelektronen erkennen (Trömel, 2007). Die Abstände (und Bindungsgrade) der drei kürzesten Bindungen betragen in Graphen und Graphit $R = 1.420 \text{ \AA}$ ($s = 1.61$); in C_{60} bei 5 K im Mittel $R = 1.434 \text{ \AA}$ ($s = 1.51$) und bei Raumtemperatur im Mittel $R = 1.474 \text{ \AA}$ ($s = 1.28$). Diese Werte zeigen die deutlich verschiedene Beteiligung der $1s$ -Elektronen an den stärksten chemischen Bindungen in Graphen und Graphit einerseits und in Tieftemperatur- C_{60} andererseits an.

4. Geometrische Koordination und Deformation der Graphenschichten

Die Annahme, dass kovalente Bindungen nicht nur zwischen nächstbenachbarten Atomen bestehen, sondern zwischen allen Atomen, deren Wirkungsbereiche einander berühren, liefert eine überraschend einfache Erklärung für die Wellung der Graphenschichten. In diesen Schichten bildet jedes C-Atom neben den drei Bindungen mit Atomabständen von 1.42 \AA noch sechs weitere mit Abständen von 2.46 \AA und drei mit Abständen von 2.84 \AA aus. Die Bindungsgrade dieser Bindungen sind zwar gering, bei den zweitkürzesten Bindungen mit etwa 2% einer C—C-Einfachbindung aber nicht vernachlässigbar. Die gegenseitige Anziehung der drei

nächstbenachbarten Atome drängt das Zentralatom geringfügig aus der gemeinsamen Ebene heraus und lässt an diesem wie auch an den Nachbaratomen selbst eine flache trigonalpyramidale Koordination entstehen, so dass sich die Krümmung der Schichten über einen grösseren Bereich erstreckt. In einem Abstand vom Zentralatom muss das Vorzeichen der Krümmung aber wechseln, weil sonst ein Teil der Bindungen zu stark verkürzt würde.

5. Schlussfolgerungen

Die hier vorgelegte Analyse der chemischen Bindungen im Graphen hat zur Grundlage das Konzept der geometrischen Koordination, das schwache chemische Bindungen mit grossen Bindungsabständen erfasst, sowie die Pauling-Gleichung (1), die Bindungsabstand und Bindungsgrad verknüpft. Es zeigt sich, dass die Bindungsverhältnisse im Graphen denen im Graphit entsprechen, ausgenommen nur die zahlreichen schwachen Bindungen zwischen den Graphitschichten. Kohlenstoff erweist sich im Graphen - wie früher schon im Graphit - als fünfwertig. Die sehr niedrige Packungsdichte der Atome im metallisch leitenden Graphen stellt eine weitere physikalische Besonderheit des Graphens dar (vgl. Katsnelson, 2007). Darüber hinaus machen schwache chemische Bindungen ganz unerwartet die Wellung der Graphenschichten verständlich, die wohl zu deren Festigkeit beiträgt. Alles zusammengenommen liefert Graphen einen weiteren Beleg für die Bedeutung schwacher kovalenter Bindungen in der Kristallchemie.

Literatur

- Alig, H. & Trömel, M. (1992). *Z. Kristallogr.* **201**, 213–222.
 Baskin, Y. & Meyer, L. (1955). *Phys. Rev.* **100**, 544.
 Frank, F. C. & Kasper, J. S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 184–190.
 Hübner, S. & Trömel, M. (2000). *Z. Naturforsch. B*, **55**, 1137–1140.
 Katsnelson, M. I. (2007). *Mater. Today*, **10**, 20–27.
 Luo, W., Wang, H., Ruoff, R. S., Cioslowski, J. & Phelps, S. (1994). *Phys. Rev. Lett.* **73**, 186–188.
 Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J. & Roth, S. (2007). *Nature*, **446**, 60–63.
 Niggli, P. (1927). *Z. Kristallogr.* **65**, 391–415.
 Pauling, L. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
 Seel, F. (1954). *Angew. Chem.* **66**, 581–586.
 Trömel, M. (2007). *Acta Cryst.* **B63**, 532–536.
 Trömel, M. & Hübner, S. (2001). *Z. Naturforsch. B*, **56**, 364–368.
 Trömel, M. & Hübner, S. (2002). *Z. Kristallogr.* **217**, 591–596.
 Trömel, M., Hübner, S. & Taxer, K. (2004). *Z. Naturforsch. B*, **59**, 44–48.