

Graphen als Adsorptionsmittel zur Bekämpfung von Erdöl Katastrophen

Von Matthias Ducci, Andreas Schedy und Marco Oetken

Das Thema Umwelt und Umweltverschmutzungen ist ein großer Bestandteil des Naturwissenschaftlichen Unterrichts. Mit dem Nanomaterial „Graphen“ lassen sich unkompliziert und kostengünstig hocheffiziente Öl-Adsorptionsschwämme herstellen wodurch die Thematik der Ölverschmutzung auf dem Meer nun auch im Unterricht experimentell behandelt werden kann.

Einleitung

Durch Öl-Pesten entstehen in regelmäßigen Abständen schwerwiegende Umweltverschmutzungen, wie z.B. beim Untergang der Deepwater Horizon Öl-Bohr-Plattform (2010) [1] oder der Havarie des Öltankers Sanchi [2] im Frühjahr 2018.

Rohöl, welches im Meereswasser verteilt ist hat weitreichende Auswirkungen auf Gesundheit der Meeresbewohner. Ebenso wird der Mensch durch das ausgetretene Öl negativ beeinflusst, da die kontaminierten Gebiete nicht mehr für die Fischerei zur Verfügung stehen und verunreinigte Küstengebiete für den Tourismus uninteressant sind, was große Auswirkungen auf die Wirtschaft der betroffenen Staaten haben kann.

Aufgrund der Vielzahl negativer Auswirkungen wurden Methoden entwickelt um das Öl in kurzer Zeit von der Wasseroberfläche zu entfernen, welche sich grob in 3 Sparten unterteilen lassen. Die erste Gruppe beinhaltet physikalische Verfahren, wie z.B. der Einsatz von Öl-Skimmern und Adsorptionsmitteln. Zur zweiten Sparte zählen chemische Methoden, worunter der Einsatz von Dispergatoren und das Verbrennen des Öls zu zählen sind. Im dritten Sektor befinden sich biologische Methoden, bei denen natürliche Organismen (oftmals Mikroakterien) zur Entgiftung von Ökosystemen verwendet werden [3] .

Das Aufbringen von Dispergatoren, das Verbrennen von Öl und der Einsatz von Mikroakterien sind die derzeit meistverwendeten Verfahren, da durch sie das Öl schnell und in großem Maßstab beseitigt werden kann. Diese Verfahren stehen allerdings in der Kritik da sie zum einen eine Gefahr für die Tier- und Pflanzenwelt des Meeres darstellen und zum anderen das Öl unwiderruflich vernichtet wird.

Seitdem das Umweltbewusstsein in den letzten Jahrzehnten stetig gestiegen ist, treten umweltfreundliche Methoden zur Öl-Beseitigung, worunter natürliche Öl-Adsorptionsmittel wie Zeolith und oder Aktivkohle zählen, immer mehr in den Vordergrund. Diese Materialien leiden jedoch unter verschiedenen Mängeln, wie z.B. einer geringen Adsorptionskapazität oder einer schlechten Öl-Wasser-Selektivität [4], weshalb ein dringender Bedarf darin besteht, neue Öl-

Adsorptionsmaterialien zu entwickeln, mit denen das Öl zuerst ökologisch, emissionsfrei und effizient von der Wasseroberfläche entfernt und anschließend recycelt werden kann.

Graphen, die zweidimensionale Modifikation des Kohlenstoffs, hat seit seiner erstmaligen Charakterisierung im Jahr 2001 aufgrund vieler einzigartiger Eigenschaften [5], worunter eine bessere elektrische Leitfähigkeit als Kupfer zu zählen ist, viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Graphen hat des Weiteren eine hohe chemische und mechanische Stabilität und zudem eine wasserabweisende Oberfläche, weshalb Graphen nicht nur als zukünftiger „Star“ der Elektrochemie gehandelt wird, sondern auch ein sehr vielversprechendes Öl-Adsorptionsmittel darstellt.

Die Graphenoxid Synthese

Graphen wird üblicherweise in einem Dreischritt hergestellt, wobei Graphit das Ausgangsmaterial darstellt. Graphit wird in einem ersten Schritt nasschemisch oxidiert, wobei sich die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Graphen schichten aufgrund der angelagerten sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxy-, Epoxy-Gruppen) abschwächen. Durch eine anschließende Ultraschallbehandlung werden die Van-der-Waals Wechselwirkungen vollständig überwunden und es liegen einzelne oxidierte Graphen-Monolayer, auch Graphenoxid genannt, vor. Graphenoxid kann anschließend z.B. chemisch, thermisch, elektrochemisch oder auch photochemisch zu Graphen reduziert werden [6].

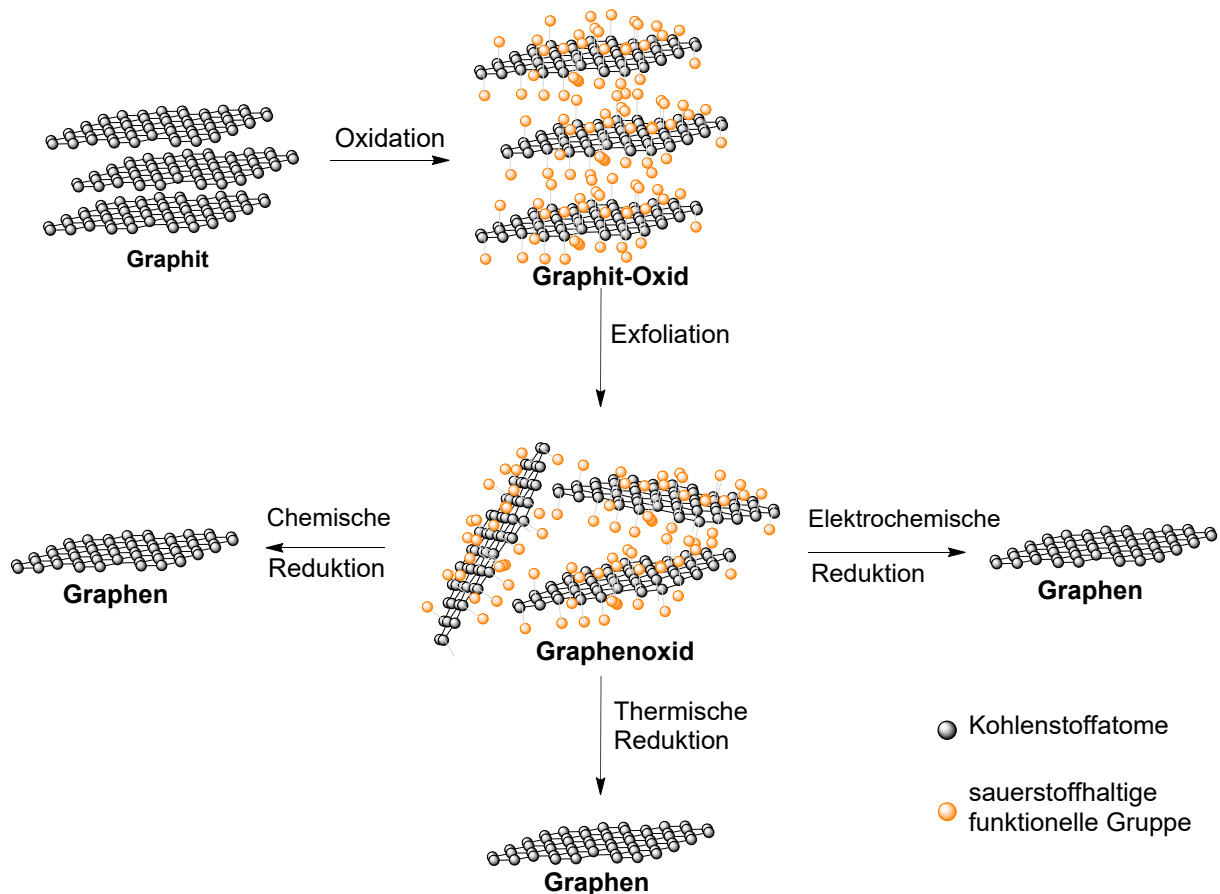


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Synthesewegs von Graphen.

Die nasschemische Oxidation des Graphits, welche üblicherweise den Verfahren nach Brodie [7], Staudnmaiers [8] oder Hummers [9] folgt, birgt allerdings große Gefahren, da bei der Synthese explosive Stoffe entstehen, welche in Kombination mit den eingesetzten konzentrierten Säuren eine große Gefahr darstellen.

Für die Schule verfolgen wir deshalb einen undgefährlichen elektrochemischen Syntheseprozess [10] von Graphenoxid.

Experiment 1: Die Graphenoxid-Synthese im Experiment

Geräte und Chemikalien: Kristallisierschale ($\varnothing = 95$ mm, Höhe = 55 mm), Graphit-Folie (5 cm x 2 cm), Kupfer-Blech (5 cm x 2 cm), Kabel, Krokodilklemmen, Spannungsquelle, Mixer (Alternative Pürierstab), Vakuumpumpe & Nutsche, Saugflasche, Rundfilter ($\varnothing = 70$ mm), destilliertes Wasser, Kaliumchlorat-Lösung 0,5 mol/l (Elektrolytlösung)

Herstellung der Elektrolytlösung: Es wird eine ca. 0,5 molare Kaliumchlorat-Lösung hergestellt, indem 12,26 g Kaliumchlorat zu 200 ml destilliertem Wasser hinzugegeben werden. Anschließend wird für ca. 20 Minuten mit dem Magnetrührer gerührt, bis das Kaliumchlorat vollständig gelöst ist.

Versuchsaufbau

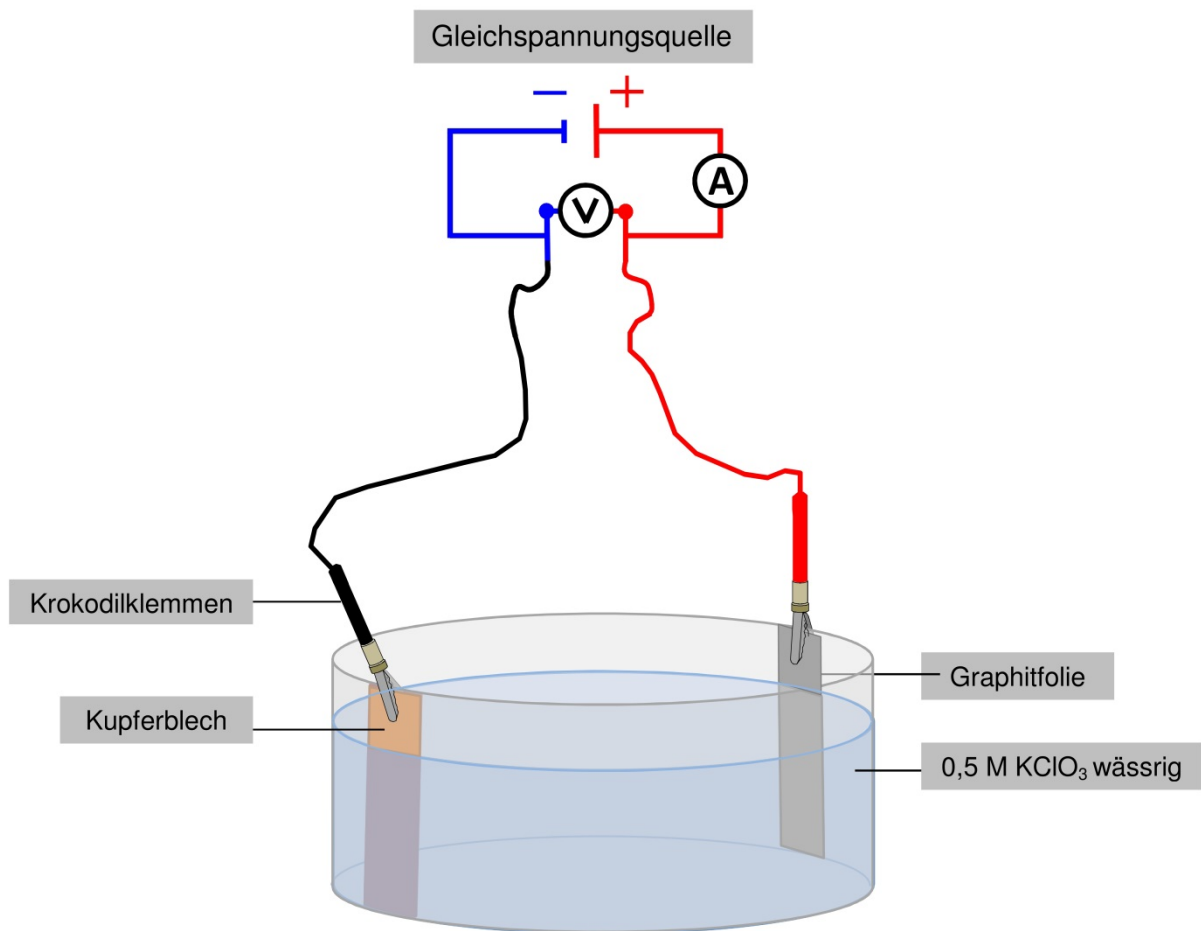


Abbildung 1: Schematischer Versuchsaufbau zur elektrochemischen Synthese von Graphenoxid.

Durchführung: Die Herstellung von Graphenoxid wird durch die elektrochemische Exfoliation und Oxidation einer Graphitfolie erreicht. Dazu wird die Graphitfolie (5 cm x 2 cm) in einer 0,5 molaren Kaliumchlorat-Lösung (*Elektrolytlösung*) als (+) -Pol geschaltet und bei 20 Volt für ca. 20 Minuten elektrolysiert (Achtung: Durch die hohen Ströme erhitzt sich der Elektrolyt stark!). Nachdem sich die Graphitfolie vollständig zersetzt hat, wird die entstandene Lösung in einem Mixer (z.B. SILVERCREST® Smoothie-Maker SSME 250 A1) oder durch einen Pürierstab für

45 Sekunden auf höchster Stufe gemixt, sodass eine feine Suspension entsteht. Diese wird in einem weiteren Schritt abgenutscht und mit 100 ml destilliertem Wasser gewaschen.

Beobachtung & Auswertung: Durch das Anlegen einer Spannung werden dem Pluspol Elektronen entzogen. Zum Ladungsausgleich wandern hydratisierte Chlorat-Anionen zum Pluspol, und werden dort, wie in Abbildung 4 Bild 2 dargestellt, interkaliert.

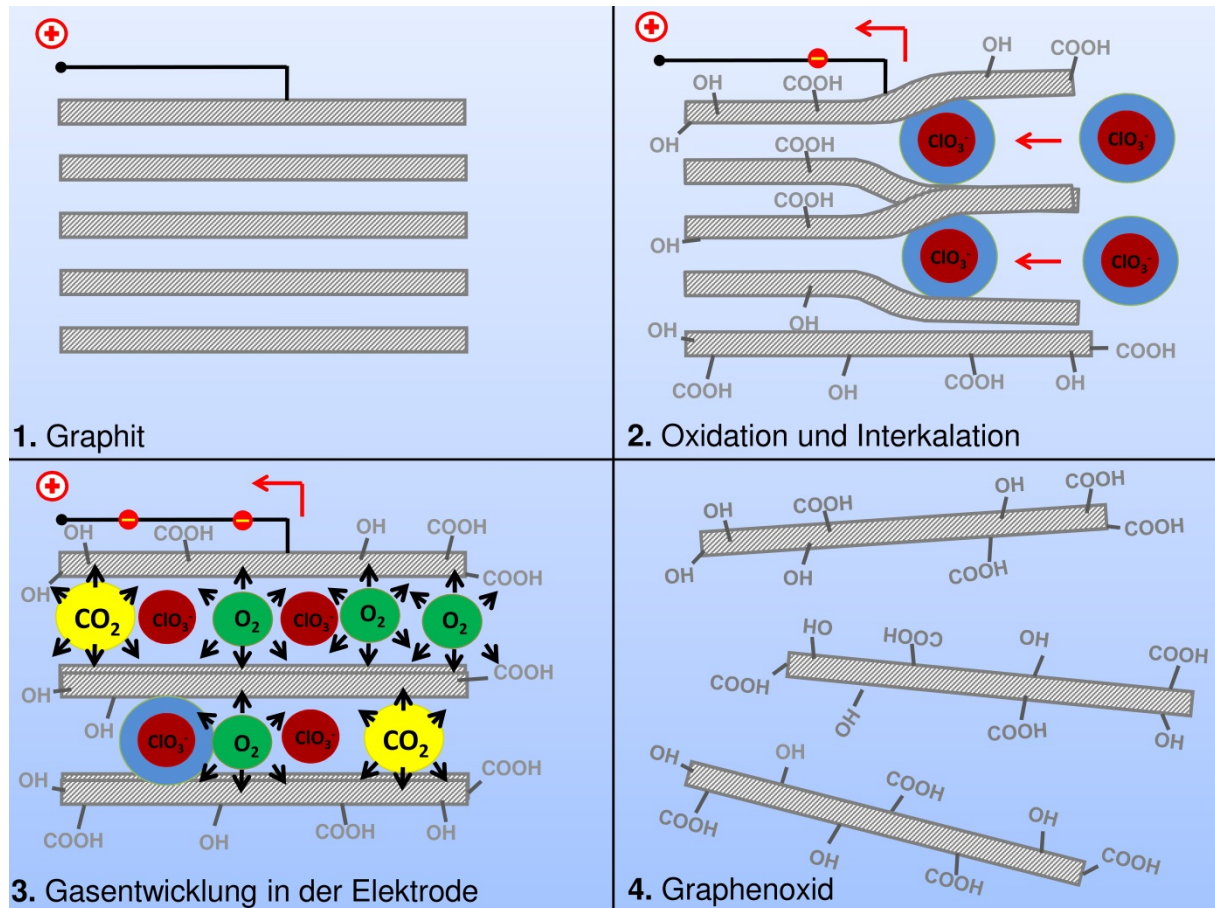


Abbildung 2: Synthese von Graphenoxid aus Graphit. Bild 1: Graphit in der Ausgangssituation; Bild 2: Hydratisierte Chlorat-Ionen interkalieren in das Graphitgitter, wobei Kohlenstoff oxidiert wird. Bild 3: Die hohe angelegte Spannung sorgt für die Zersetzung der Hydrathülle. Die entstehenden Gase üben einen Druck in der Elektrode aus, wodurch die einzelnen Kohlenstoffschichten auseinandergedrückt werden und schließlich abplatzen. Bild 4: Einzelne Graphenoxid-Schichten im wässrigen Medium.

Durch die hohe angelegte Spannung werden am (+)-Pol das Graphit-Gitter (Reaktionsgleichung 1-5) sowie die Solvathülle der interkalierten Chlorat-Ionen oxidiert.

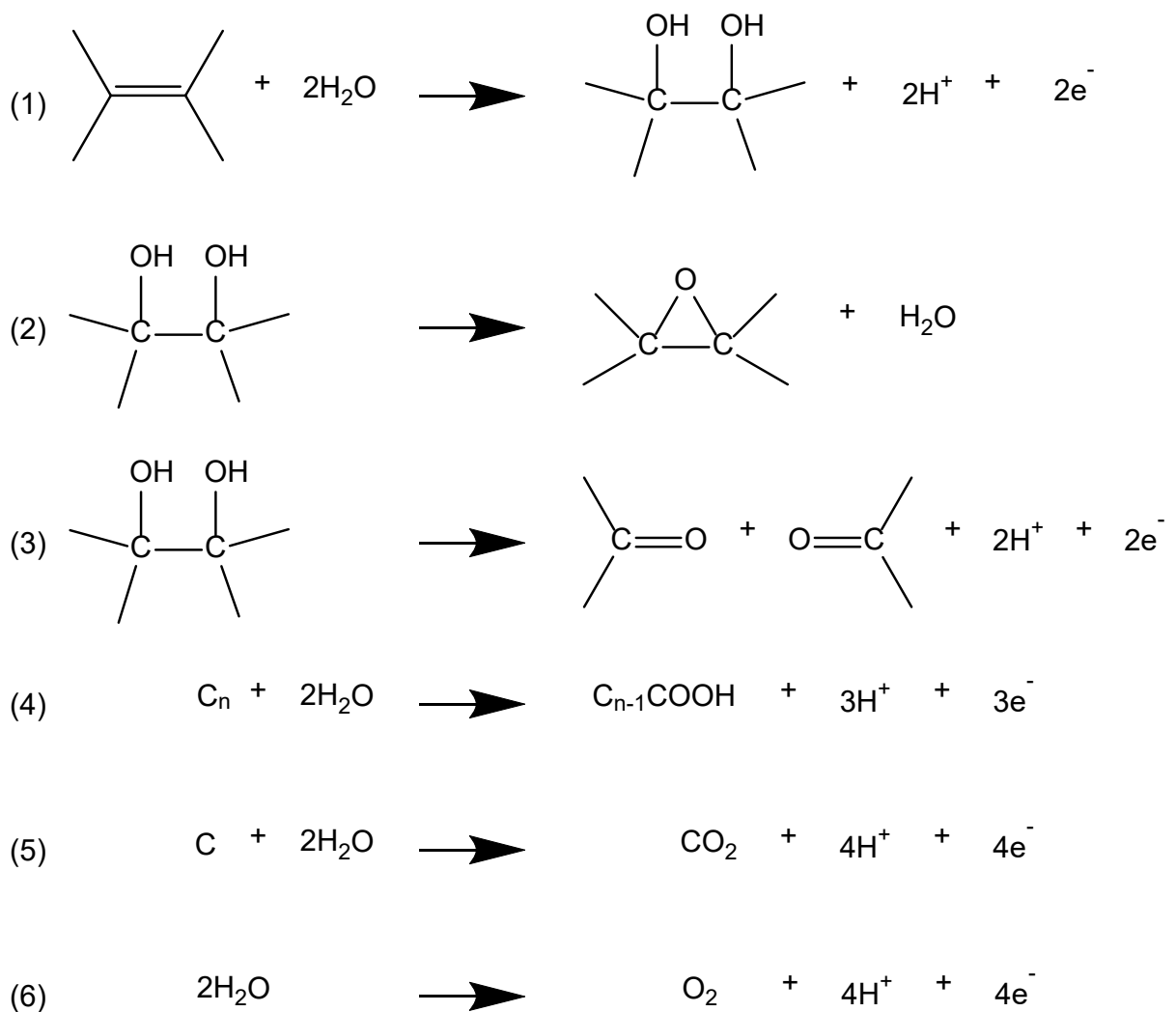


Abbildung 2: mögliche Vorgänge bei der anodischen Oxidation von Graphit (1-5), sowie Oxidation von Wassermolekülen aus der Solvathülle, bearbeitet nach [11] & [12].

Wie den Reaktionsgleichungen 5 und 6 entnommen werden kann, entstehen durch die Oxidationsvorgänge gasförmige Reaktionsprodukte wie Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff, welche in der Elektrode einen so großen mechanischen Druck ausüben, dass die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den oxidierten Graphit-Schichten überwunden werden, einzelne Graphenoxid-Schichten abplatzen und in Lösung gehen (vgl. auch Abbildung 2 Bild 3 & 4). Durch diesen Vorgang wird der in den Elektrolyten eintauchende Teil der Graphitfolie innerhalb von 20 Minuten vollständig zersetzt.

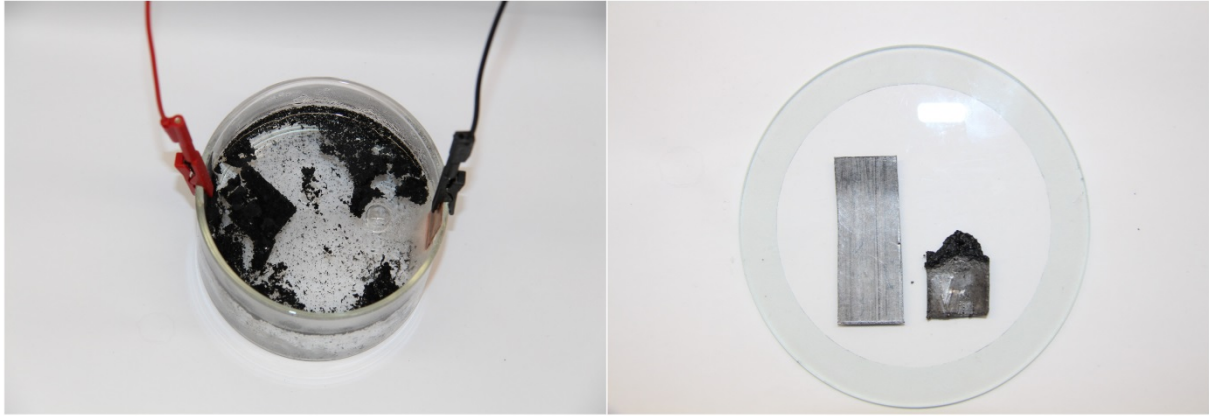


Abbildung 3: links: Zersetzungsergebnis des Elektrolysevorgangs. rechts: Vergleich der Graphitfolie vor und nach der Elektrolyse.

Das Graphenoxid dient als Ausgangsstoff zur Herstellung eines wasserabweisenden Graphen-Schwamms. Bei der Herstellung eines effektiven Adsorptionsmittels muss beachtet werden, dass bei einer Adsorption ausschließlich physikalische Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche des Adsorptionsmittels und des zu adsorbierenden Stoffes aufgebaut werden. Während der Adsorption werden die Moleküle auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels angereichert und diffundieren nicht in die Tiefe des Adsorptionsmittels ein [13]. Schwammartige Strukturen haben somit das größte Adsorptionsvermögen, da nahezu das ganze Volumen des Schwammes als Adsorptionsoberfläche zur Verfügung steht. Da sich aus Graphen nur unter hohem Kostenaufwand schwammartige Strukturen generieren lassen verwenden wir einen kommerziell verfügbaren Melamin-Schwamm als Grundgerüst für das Graphen. Schwämme aus Melamin-Harz sind umweltfreundlich und besitzen eine außerordentlich hohe Porosität (>99%), wodurch sie eine ideale Struktur als Auflage für das Graphen darstellen.

Im folgenden Experiment wird die Herstellung eines Graphen-Melamin-Schwamms beschrieben. Außerdem wird untersucht, ob dieser Schwamm die wasserabweisenden Eigenschaften des Graphens angenommen hat.

Experiment 2: Herstellung eines Graphen-Schwamms & Überprüfung der wasserabweisenden Eigenschaften

Geräte und Chemikalien: Melamin-Schwamm, Pinzette; Trockenschrank, Becherglas (40 ml) Natriumhydroxid, Natriumdithionit, destilliertes Wasser, 100 ml Graphenoxid-Suspension (Konzentration 0,5 mg/ml), Magnetrührer, Rührfisch, Pipette, destilliertes Wasser

Herstellung der Graphenoxid-Suspension (0,5 mg/ml): Graphenoxid wird wie in Experiment 1 beschrieben hergestellt und gewaschen. Anschließend wird das Filterpapier samt Graphenoxid in einem Becherglas in 200 ml destilliertem Wasser geschwenkt um das Graphenoxid

erneut in eine Suspension zu überführen (Konzentration der Suspension: 0,5 mg/ml). Die Graphenoxid-Suspension wird zuletzt für 3 Stunden in ein Ultraschallbad bei 400 Watt Leistung aufbewahrt, wodurch eine noch feinere und homogenere Graphenoxid-Suspension erreicht wird.

Der Melamin-Schwamm wird mehrfach in die Graphenoxid-Suspension getunkt, bis er sich vollständig damit vollgesogen hat. Anschließend wird er zum Trocknen für mindestens 3 Stunden bei 180° C in einem Trockenschrank gelagert.

In einem kleinen Becherglas wird eine Reduktionslösung hergestellt, indem in 40 ml destilliertem Wasser 0,5 Gramm Natriumdithionit und 4 Gramm Natriumhydroxid gelöst und kräftig gerührt werden. Der getrocknete Graphenoxid-Schwamm wird anschließend für 30 Minuten in die Reduktionslösung getaucht. Als nächstes wird der Schwamm in destilliertem Wasser gründlich gewaschen und erneut zum Trocknen in den Trockenschrank gelegt.

Um die wasserabweisende Wirkung des Schwamms zu überprüfen wird mit einer Pipette einige Tropfen Wasser auf den Graphen-Melamin-Schwamm getropft. Anschließend wird der Schwamm in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gelegt und versucht unter Wasser zu tunken. Zum Vergleich bietet es sich an die beschriebenen Experimente mit einem unbehandelten Melamin-Schwamm zu wiederholen.

Beobachtung:

Durch das benetzen des Schwamms mit Graphenoxid und anschließender Reduktion des Graphenoxids zu Graphen ändert der Melamin-Schwamm seine Farbe von weiß zu einem dunklen grau.

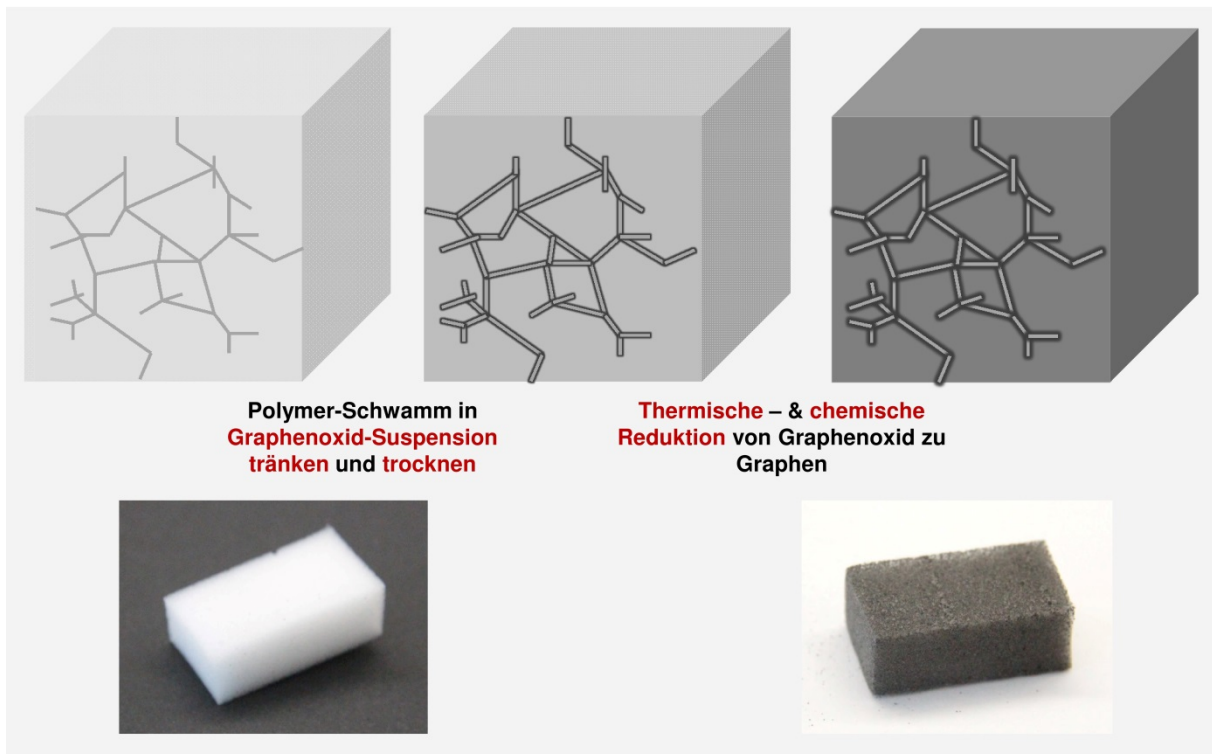


Abbildung 4: Herstellung eines Graphen-Schwamms durch die chemische- & thermische Reduktion von Graphenoxid auf der 3D-Struktur eines Melamin-Schwamms.

Die Wassertropfen bleiben als eine komplette Kugel auf der Oberfläche des Graphen-Schwamms liegen, während sie rasch in den bloßen Melamin-Schwamm einsinken. Dieses Verhalten lässt sich auch feststellen wenn die beiden Schwämme in Wasser gegeben werden. Der bloße Melamin-Schwamm saugt sich mit Wasser voll und sinkt zum Boden des Becherglases, während der Graphen-Melamin-Schwamm auf der Wasseroberfläche schwimmt. Auch wenn der Graphen-Melamin Schwamm mehrfach unter Wasser gedrückt wird, treibt er wieder schnell an die Wasseroberfläche und nimmt kein Wasser in sein Inneres auf.

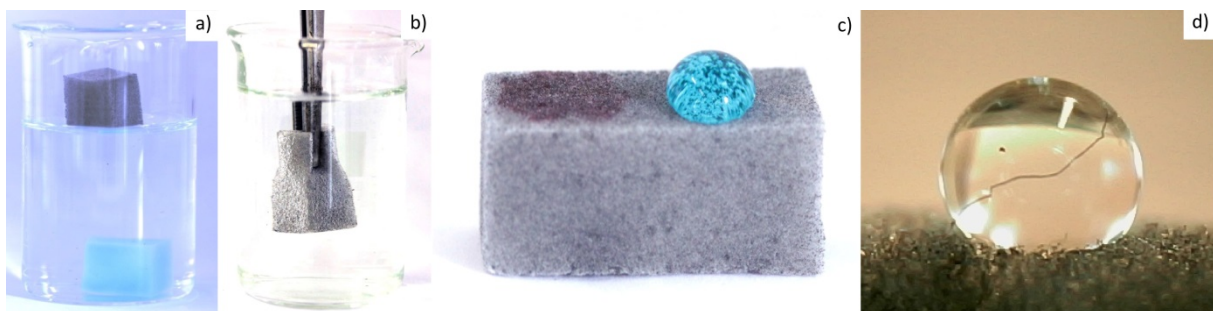


Abbildung 5: Wasserabweisende Eigenschaften des Graphen-Melamin-Schwamms. a) Graphen-Melamin-Schwamm schwimmt auf Wasser, Melamin-Schwamm (eingefärbt mit Methylenblau) sinkt zu Boden des Gefäßes. b) Graphen-Melamin-Schwamm bildet unter Wasser eine silbrig glänzende Grenzschicht zwischen der eingeschleusten Luft und Wasser. c) Wassertropfen (eingefärbt mit Methylenblau) bleibt auf Graphen-Melamin-Schwamm liegen, während Heptan (eingefärbt mit Sudan Rot) in den Schwamm einsinkt. d) Wassertropfen auf Graphen-Melamin-Schwamm im Profil.

Auswertung: Durch das Eintunken des Schwamms in der Graphenoxid-Suspension und anschließender Trocknung bei 180°C lagern sich Graphenoxid-Schichten an die Polymerfaern des Schwamms an. Bei 180°C wird das Graphenoxid bereits thermisch zu Graphen reduziert. Während des milden Erhitzens bestehen attraktive Wechselwirkungen zwischen Epoxiden und Hydroxylgruppen, weshalb sie sich über die Graphen-Fläche aufeinander zu bewegen. Solch ein Aggregieren von Sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen unter milden Konditionen führt zu einem sukzessiven Anstieg von sp²- Regionen [14].

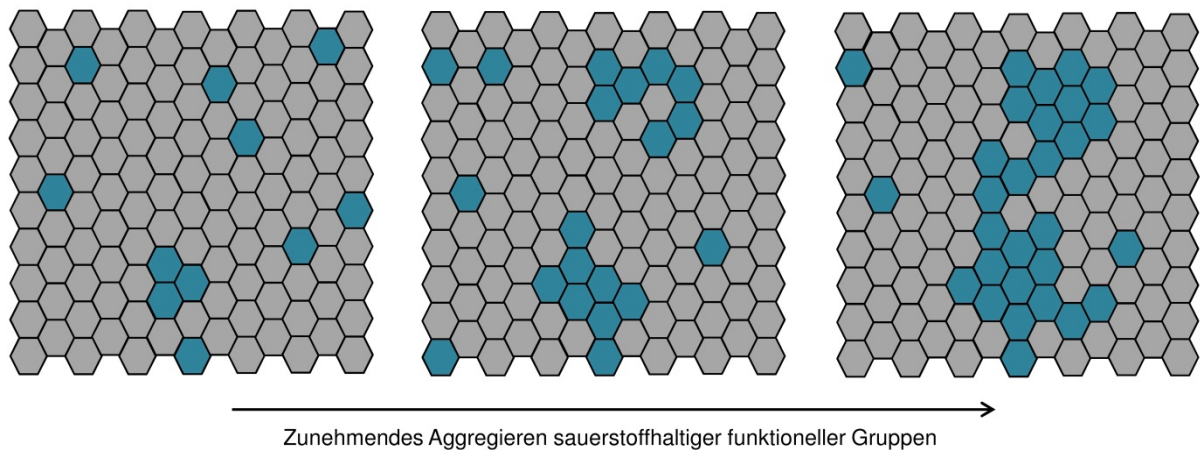


Abbildung 6: Strukturelles Modell Graphen erhalten aus Graphenoxid. Zunehmendes Aggregieren sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen. Die graphitischen Gebiete (sp²-hybridisierte Phasen) sind in blau repräsentiert, während die oxidierten Gebiete (sp³-hybridisierte Phasen) durch die grauen Felder repräsentiert sind.

Zusätzlich zu diesem Prozess finden Umbildungen unter den funktionellen Gruppen statt, welche allesamt dazu führen, dass weniger Sauerstoffatome direkt an den Kohlenstoff gebunden sind [15–17].

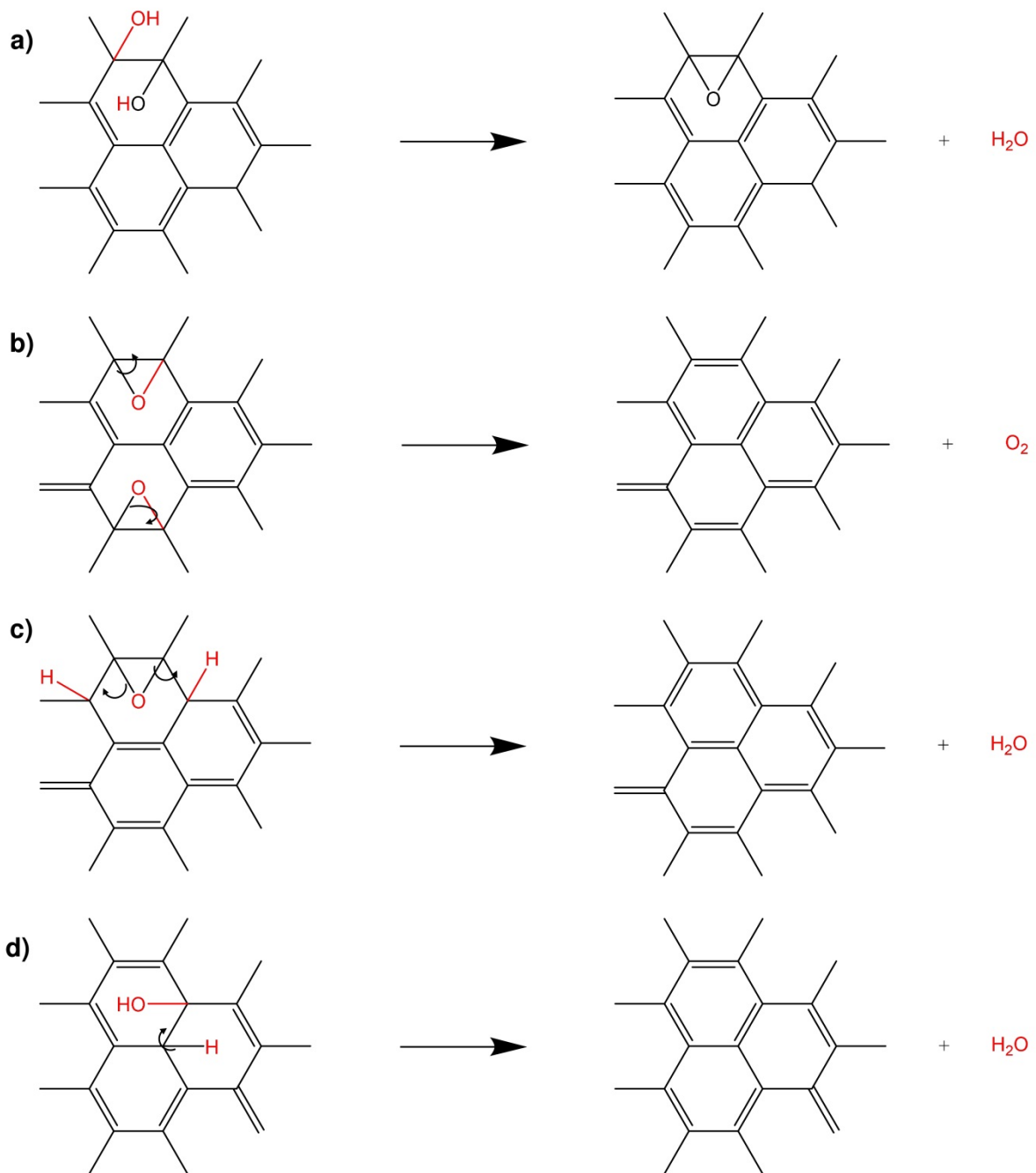


Abbildung 7: Umbildungsprozesse durch die thermische Reduktion von Graphenoxid bei milden Temperaturen. a) 2 Hydroxy-Gruppen reagieren unter Wasserabgabe zu einer Epoxy-Gruppe. b) 2 Epoxy-Gruppen werden als molekularer Sauerstoff abgegeben. c) 2 gebundene Wasserstoff-Atome reagieren mit einer Epoxy-Gruppe zu Wasser. D) Wasserstoff reagiert mit einer Hydroxy-Gruppe zu Wasser.

Die Auswirkungen des milden Erhitzens von Graphenoxid kann auf makroskopischer Sicht sehr anschaulich verfolgt werden, indem eine verdünnte Graphenoxid-Suspension bei 80°C über mehrere Tage aufbewahrt und beobachtet wird. Durch die Hitzebelastung finden die eben beschriebenen Umlagerungs- und Umbildungsprozesse an den Graphenoxid-Schichten statt, wodurch sp²-hybridisierte Phasen auf der Kohlenstoffebene stark zunehmen. Infolge der Prozesse ähnelt das ehemals polare Graphenoxid-Molekül immer mehr dem unpolaren Graphen-Molekül. Treffen nun einzelne in der Lösung schwebende Graphen-Moleküle aufeinander, besteht die Möglichkeit, dass diese Van-der-Waals-Wechselwirkungen ausbilden und sich aneinanderlagern. Abhängig von der Zeit aggregieren die mikroskopisch kleinen Graphen-Moleküle zu einem immer größer werdenden, makroskopisch sichtbaren Komplex.

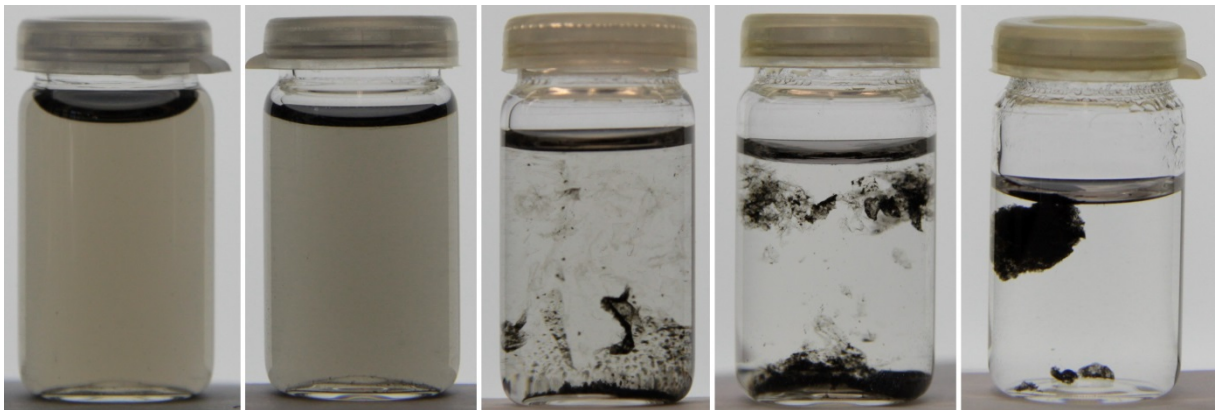


Abbildung 8: Thermische Reduktion einer Graphenoxid-Suspension bei 80°C. Aufnahmen in Abständen von jeweils einem Tag.

Durch das eintunken des Schwamms in der Reduktionslösung werden weitere sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen des Graphenoxids abgespalten.

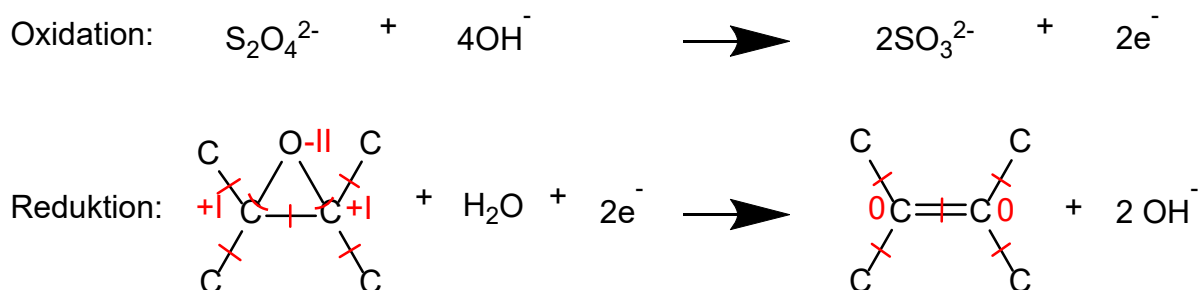


Abbildung 9: Reduktion einer Epoxy-Gruppe durch Natriumdithionit.

Wie man an den folgenden Reaktionsgleichungen [18] erkennen kann, hat die Zugabe von Natronlauge die Funktion, das Elektrodenpotential des Dithionits-Anions zu verringern, wodurch die Reduktionskraft weiter erhöht wird.

Saures Medium: $\text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^\circ = -0,07 \text{ V}$

Alkalisches Medium: $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $E^\circ = -1,12 \text{ V}$

Die Ergebnisse aus Experiment 2 haben gezeigt, dass es möglich ist Graphen auf den Polymerfasern des Melamin-Schwamms aufzubringen. Im folgenden Experiment wird untersucht, ob der Graphen-Schwamm unpolare Lösungsmittel und verschiedene Öle adsorbieren kann, um die Reinigung einer Erdölkatastrophe realitätsnah veranschaulichen zu können.

Experiment 3: Das Adsorptionsvermögen eines Graphen-Schwamms

Geräte und Chemikalien: Schnappdeckelglas (50 ml), Becherglas (40 ml), Spatel; Pinzette, Melamin-Schwamm (5 cm x 1 cm x 1 cm), Graphen-Melamin-Schwamm (5 cm x 1 cm x 1 cm), 2 Spritzen (60 ml), verschiedene Kohlenwasserstoffe (z.B. Heptan, Octan, Decan, Dodecan, Hexadecan), Benzin, verschiedene Pflanzenöle (z.B. Sonnenblumenöl, Olivenöl), Sonnenschutz-Öl, Motoröl, Rohöl, Sudanfarbstoff (z.B. rot), destilliertes Wasser

Durchführung: In das Schnappdeckelglas werden ca. 30 ml Wasser eingefüllt und mit 10 ml eines der oben genannten Stoffe, z.B. Heptan überschichtet. Es bietet sich an, die Kohlenwasserstoffe mit einem Farbstoff einzufärben, damit die beiden Phasen auch visuell eindeutig unterschieden werden können. Dafür werden in einem Becherglas der Kohlenwasserstoff mit einer geringen Menge Farbstoff versetzt bis er sich intensiv färbt. (Achtung: Für eine intensive Färbung reichen schon geringste Mengen des Farbstoffs!)

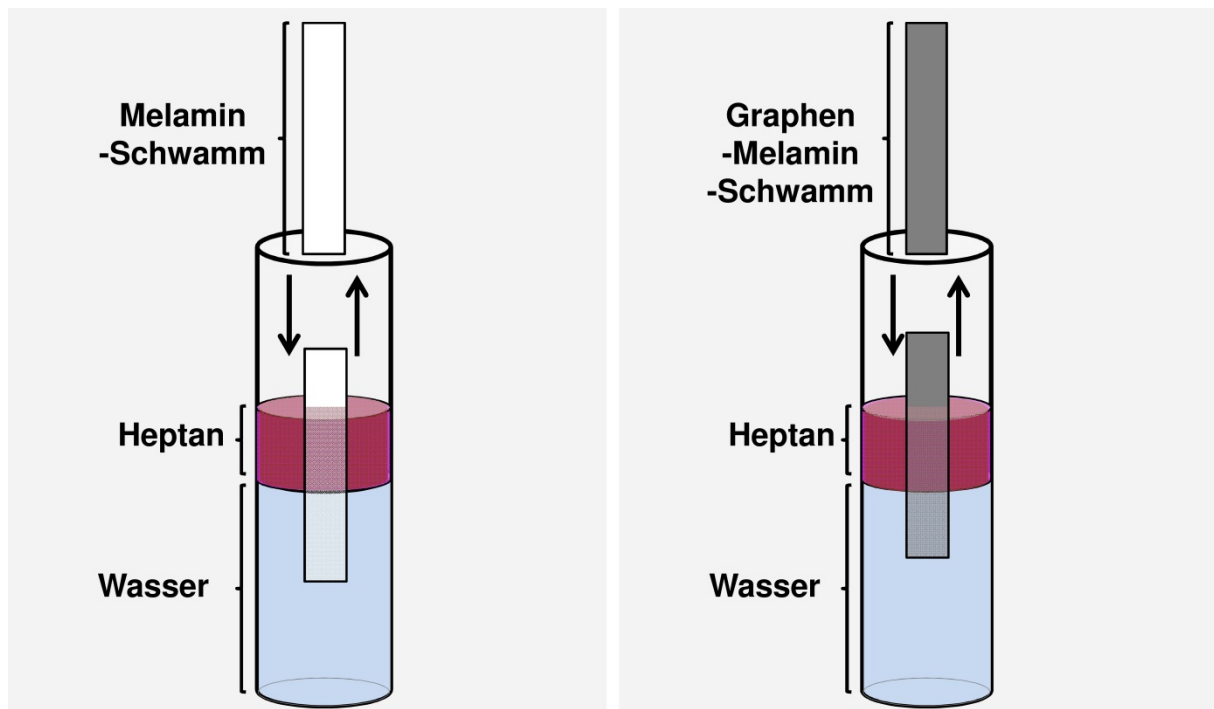


Abbildung 10: Versuchsaufbau

Zuerst wird der weiße Melamin-Schwamm mit einer Pinzette in die unpolare – und Wasserphase eingetaucht und anschließend wieder herausgenommen. Danach wird dieser Vorgang mit einem Graphen-Melamin-Schwamm wiederholt.

Beobachtung: Das Heptan wird vom Melamin-Schwamm absorbiert. Wird der Schwamm weiter in die wässrige Phase gedrückt wird er durch das Wasser verdrängt. Bei Herausnehmen des Schwamms aus dem Gefäß befindet sich ausschließlich Wasser im Melamin-Schwamm. Der Graphen-Melamin-Schwamm absorbiert das Heptan rasch. Sobald der Schwamm weiter in die wässrige Phase gereicht wird, wird das unpolare Lösungsmittel weiter fest im Schwamm gehalten und kein Wasser dringt in den Schwamm ein. Der Stoff ist im Schwamm gefangen und kann aus dem Gefäß entnommen werden.

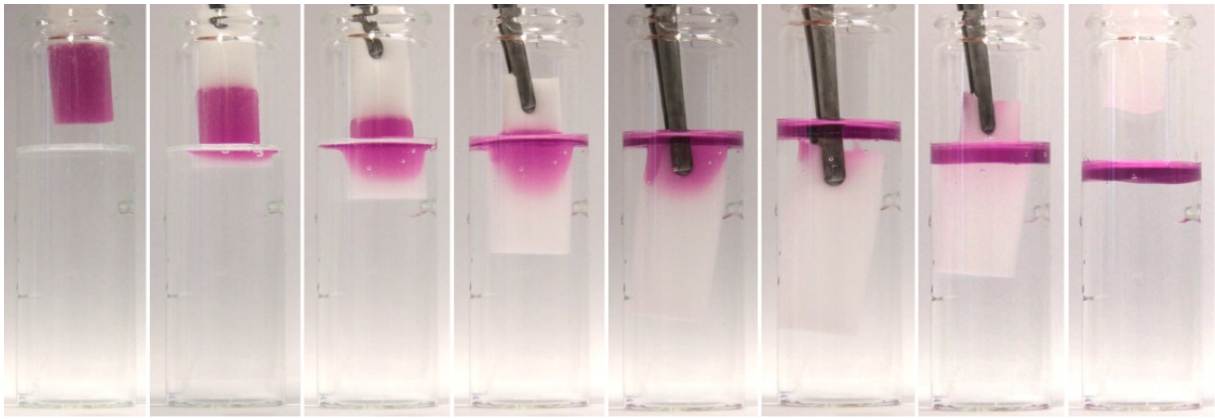


Abbildung 11: Das Heptan im Melamin-Schwamm wird verdrängt sobald es mit Wasser in Kontakt kommt.

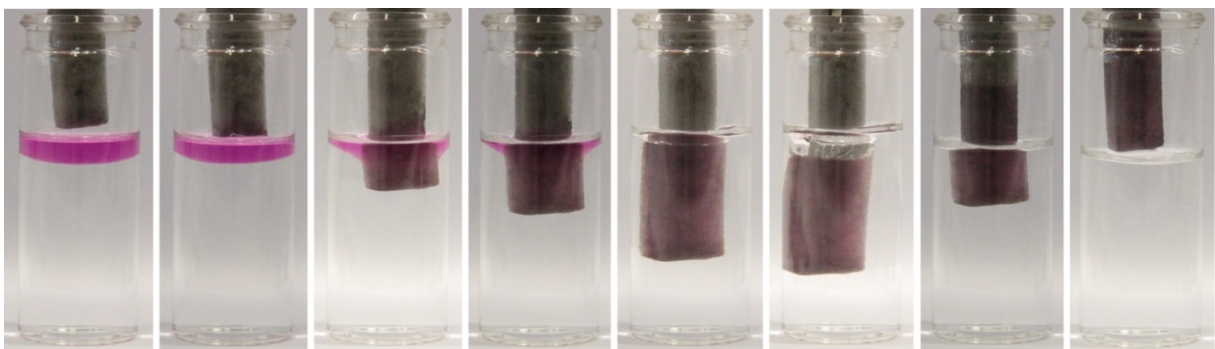


Abbildung 12: Der Graphen-Melamin-Schwamm adsorbiert das Heptan. Aufgrund der wasserabweisenden Eigenschaft von Graphen wird kein Wasser mit eingesaugt.

Auswertung: Aufgrund der sehr hohen Porosität von Melamin-Harz (> 99 %) kann eine große Menge Lösungsmittel im Melamin-Schwamm aufgenommen werden. Allerdings bilden sich zwischen den Kohlenwasserstoffen und Melamin keine zwischenmolekularen Kräfte auf. Aufgrund der geringeren Dichte als Wasser werden die Stoffe verdrängt, sobald der Schwamm mit Wasser in Berührung kommt. Zwischen dem unpolaren Graphen-Schwamm und z.B. dem Heptan bauen sich zwischenmolekulare Kräfte (van-der-Waals-Wechselwirkungen) aus, weshalb der Schwamm das Heptan nicht mehr hergibt, selbst wenn er unter Wasser gedrückt wird.

Dieser Versuch lässt sich mit den anderen o.g. Stoffen ebenso durchführen. Rohöl hinterlässt in Glasgefäßen einen hartnäckigen Rückstand, weshalb die Autoren für den Schulunterricht empfehlen auf Pflanzenöle, Sonnenschutzöle oder Kohlenwasserstoffe zurückzugreifen (vgl. Abbildung 13-18).

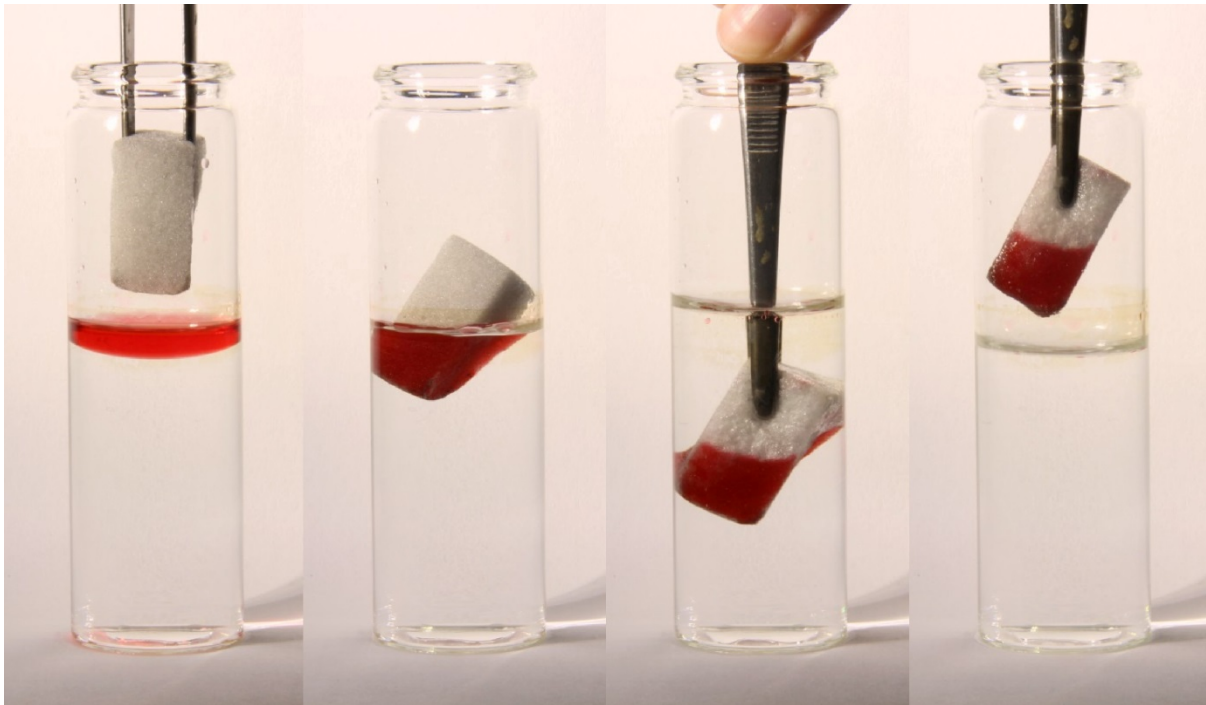


Abbildung 13: Adsorption von Sonnenschutzöl (Nivea, gefärbt mit Sudan-Rot) durch einen Graphen-Melamin-Schwamm.

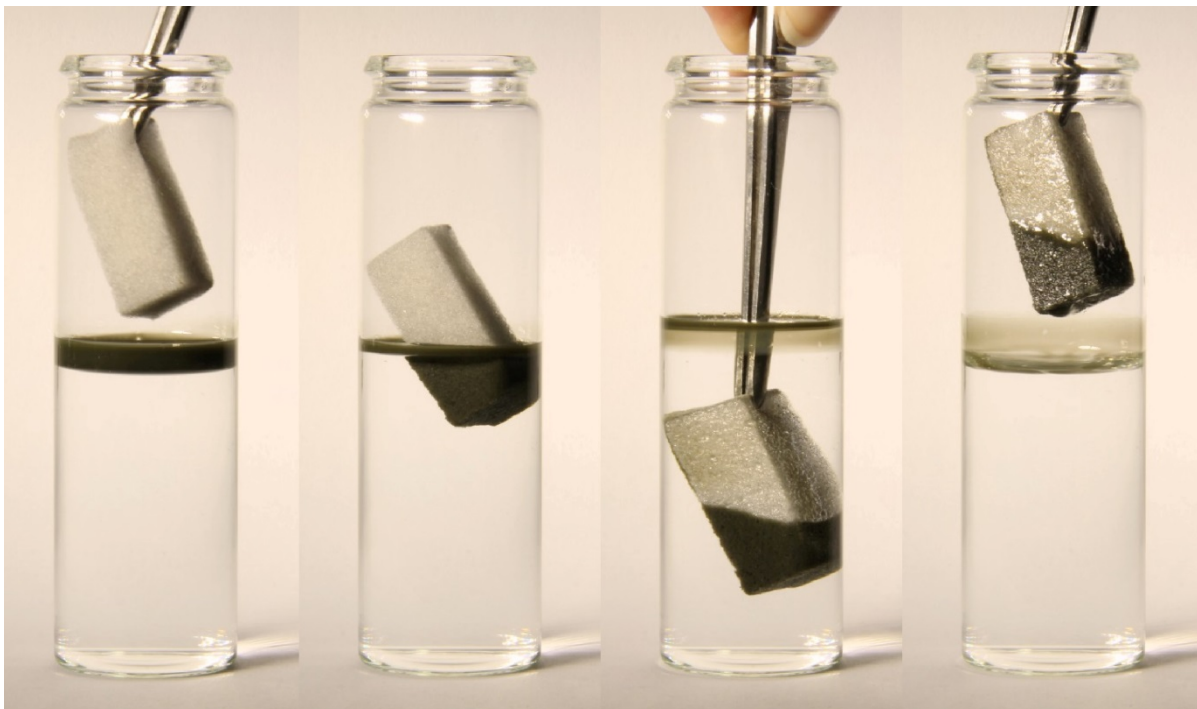


Abbildung 14: Adsorption von Motoröl (WD 40) durch einen Graphen-Melamin-Schwamm.

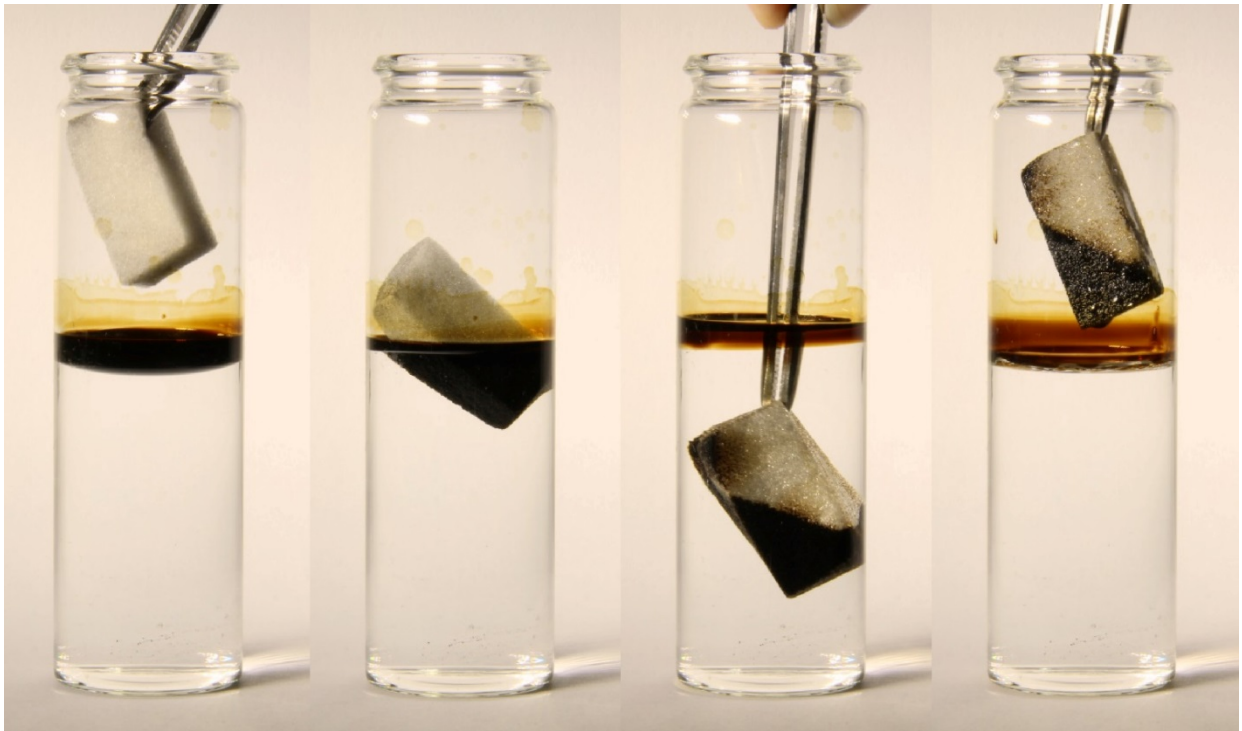


Abbildung 15: Adsorption von Rohöl durch einen Graphen-Melamin-Schwamm.

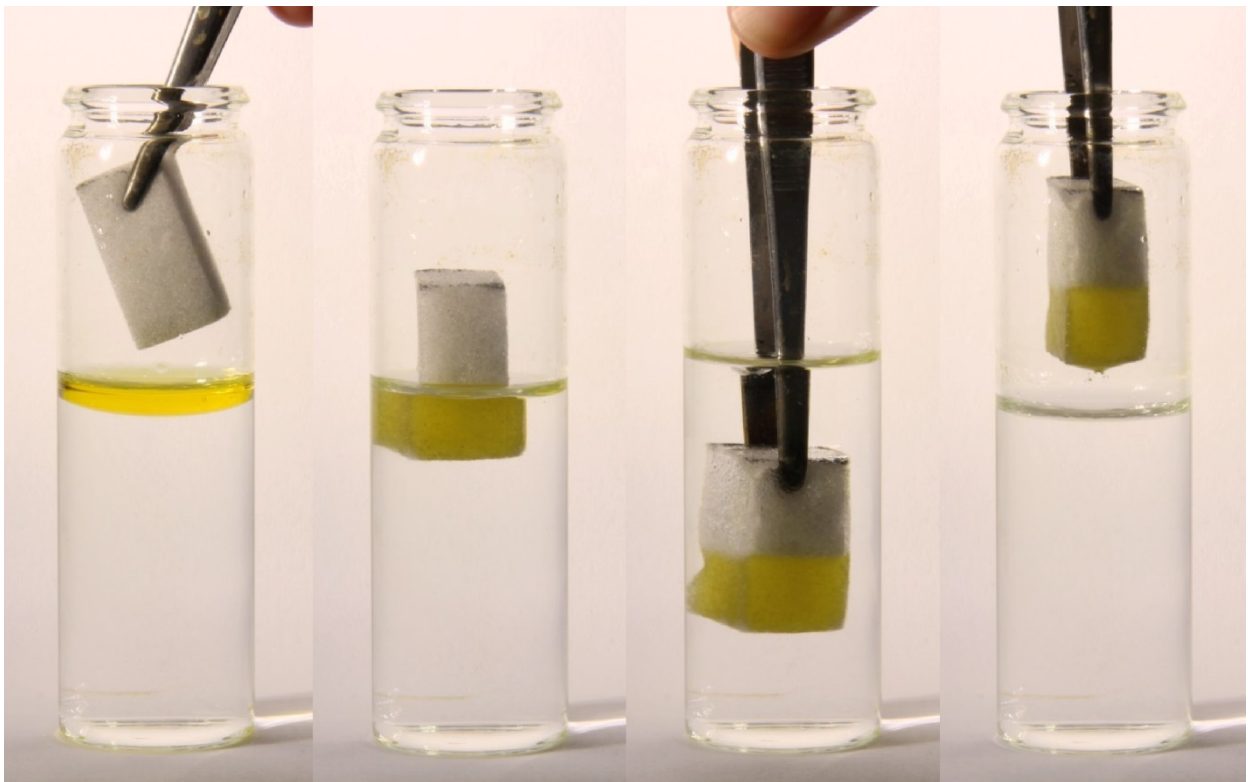


Abbildung 16: Adsorption von Olivenöl durch einen Graphen-Melamin-Schwamm

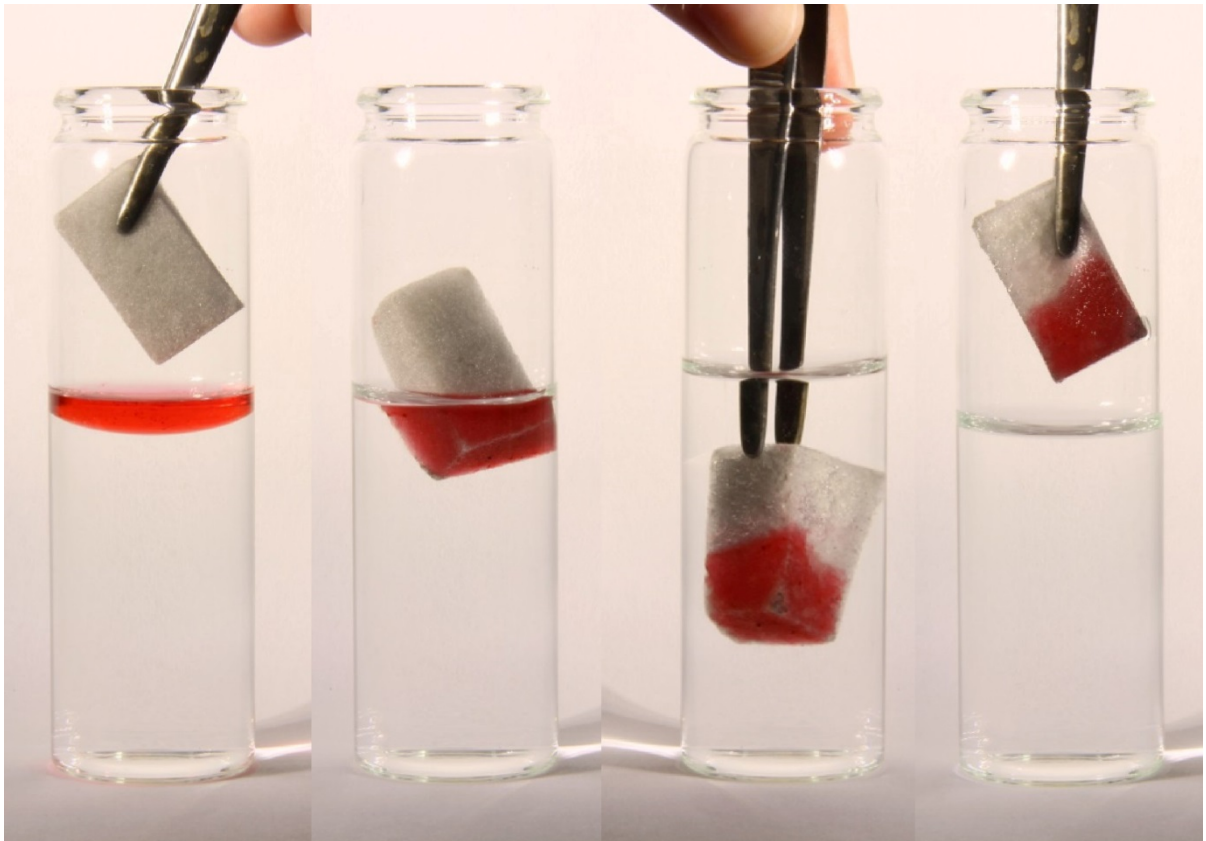


Abbildung 17: Adsorption von Sonnenblumenöl (gefärbt mit Sudan-rot) durch einen Graphen-Melamin-Schwamm.

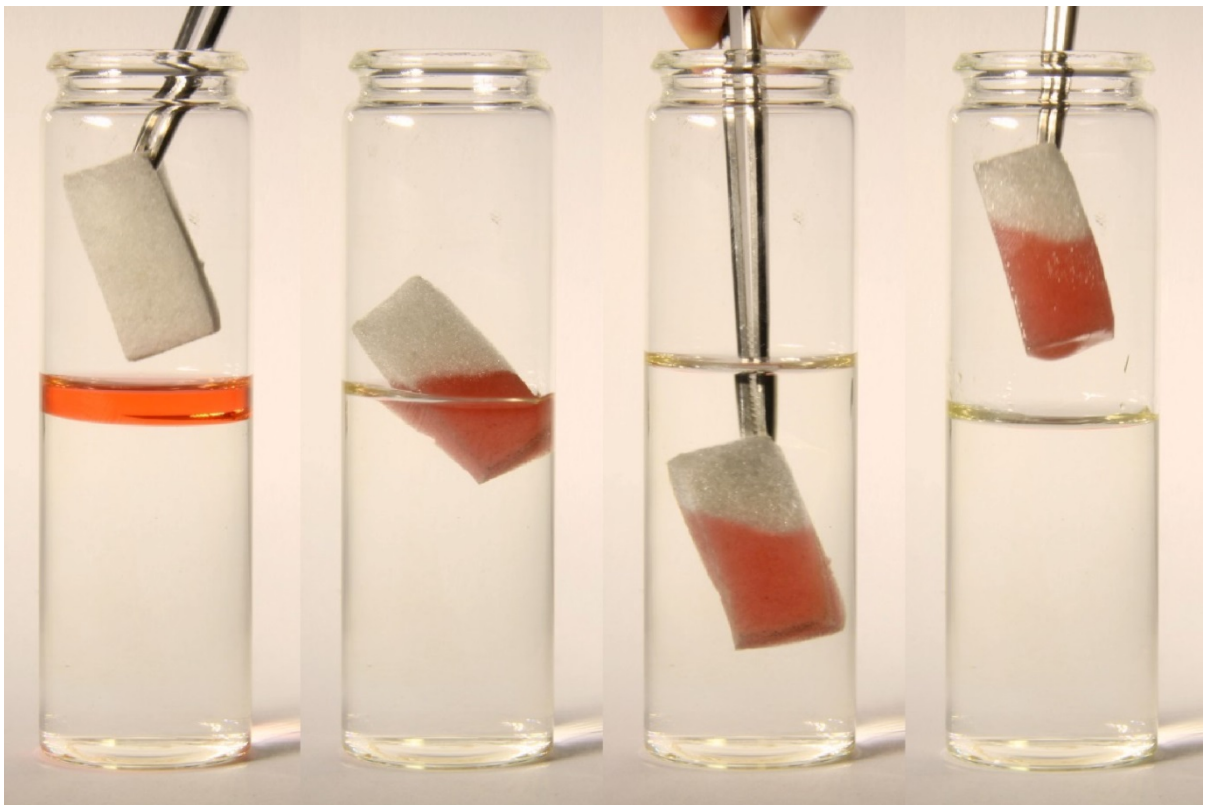


Abbildung 18: Adsorption von Octan (stellvertretend für die anderen Kohlenwasserstoffe, gefärbt mit Sudan-rot) durch einen Graphen-Melamin-Schwamm.

Das Öl kann durch manuelles Pressen in einer Spritze entfernt und somit der Recyclingprozess des Öls veranschaulicht werden (Abbildung 7). Alternativ kann das Öl z.B. auch durch eine milde Destillation aus dem Schwamm entfernt werden.

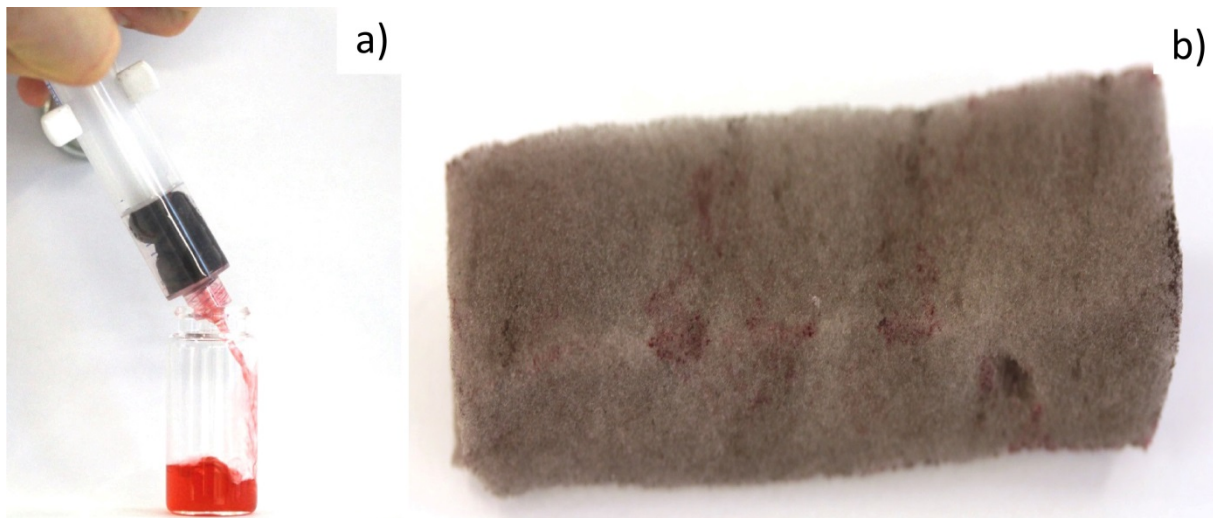


Abbildung 19: Links: Recycling des Öls aus dem Graphen-Melamin-Schwamm durch manuelles Ausdrücken in einer Spritze. Rechts: Der Graphen-Melamin-Schwamm nimmt nach dem Ausdrücken wieder seine natürliche Form an und kann erneut eingesetzt werden.

Ziel dieser Online-Ergänzung ist es, die theoretischen Inhalte zu vertiefen und die vorgestellten Experimente mit detaillierten Versuchsbeschreibungen zu versehen. Dadurch soll es Lehrerinnen und Lehrern erleichtert werden die neu erarbeiteten Experimente in den Schulunterricht zu integrieren.

Dank

Wir danken der Firma Wattenfall für die zur Verfügung Stellung verschiedener Rohöl-Proben.

Literatur

- [1] White, H. K., Hsing, P.-Y., Cho, W., Shank, T. M., Cordes, E. E., Quattrini, A. M., Nelson, R. K., Camilli, R., Demopoulos, A. W. J., German, C. R., Brooks, J. M., Roberts, H. H., Shedd, W., Reddy, C. M., Fisher, C. R. (2012). Impact of the Deepwater Horizon oil spill on a deep-water coral community in the Gulf of Mexico. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109**/50, 20303–20308.

- [2] ONLINE, S., Hamburg, Germany (2018). Gesunkener Öltanker "Sanchi" bleibt auf Meeresgrund. <http://www.spiegel.de/panorama/sanchi-gesunkener-oeltanker-bleibt-auf-meeresgrund-a-1190951.html> (letzter Zugriff am 12.2.2018).
- [3] Fingas, M. (2016). Oil spill science and technology.
- [4] Ali, N., El-Harbawi, M., Jabal, A. A., Yin, C.-Y. (2012). Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fibre, sugarcane bagasse and rice husks. Oil removal suitability matrix. *Environmental technology* **33**/4-6, 481–486.
- [5] Lau, C. N., Bao, W., Velasco, J. (2012). Properties of suspended graphene membranes. *Materials Today* **15**/6, 238–245.
- [6] Mao, S., Pu, H., Chen, J. (2012). Graphene oxide and its reduction. Modeling and experimental progress. *RSC Adv.* **2**/7, 2643.
- [7] Brodie, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **149**, 249–259.
- [8] Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **31**/2, 1481–1487.
- [9] Hummers, W. S., Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **80**/6, 1339.
- [10] Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., Müllen, K. (2014). Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society* **136**/16, 6083–6091.
- [11] Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., Mullen, K. (2014). Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. Supporting Information. *Journal of the American Chemical Society* **136**/16, 6083–6091.
- [12] Liu, J., Poh, C. K., Zhan, D., Lai, L., Lim, S. H., Wang, L., Liu, X., Gopal Sahoo, N., Li, C., Shen, Z., Lin, J. (2013). *Nano Energy* **2**/3, 377–386.
- [13] Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl. de Gruyter, Berlin.
- [14] Kumar, P. V., Bardhan, N. M., Tongay, S., Wu, J., Belcher, A. M., Grossman, J. C. (2014). Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation. *Nature chemistry* **6**/2, 151–158.

- [15] Suenne Kim, Si Zhou, Yike Hu, Muge Acik, Yves J. Chabal, Claire Berger, Walt A. De Heer, Angelo Bongiorno, Elisa Riedo (2011). Room Temperature Metastability of Multilayer Graphene Oxide Films. *Nature Materials*, Nature publishing group 11.
- [16] Larciprete, R., Fabris, S., Sun, T., Lacovig, P., Baraldi, A., Lizzit, S. (2011). Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society* **133**/43, 17315–17321.
- [17] Sun, P., Wang, Y., Liu, H., Wang, K., Wu, D., Xu, Z., Zhu, H. (2014). Structure evolution of graphene oxide during thermally driven phase transformation. Is the oxygen content really preserved? *PloS one* **9**/11, e111908.
- [18] Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl. de Gruyter, Berlin u.a.