

Ein Konzept und seine Umsetzung: Graphen gestern, heute und morgen

Daniel R. Dreyer, Rodney S. Ruoff* und Christopher W. Bielawski*

Chemiegeschichte · Graphen · Graphit · Kohlenstoff

In den vergangenen Jahren ist das Interesse an Graphen sprunghaft angestiegen. Ähnliche Materialien wurden allerdings schon im Jahr 1962 ausgehend von Graphenoxid erhalten, und chemische Modifikationen von Graphit sind sogar schon seit 1840 bekannt. Indem wir die faszinierenden Entwicklungen bei der Synthese und Charakterisierung von Graphen nachvollziehen, wollen wir hier zeigen, wie sich die Geschichte der Graphen-Chemie in den spannenden aktuellen Forschungsarbeiten fortsetzt. Auf diesem Gebiet warten noch viele Aufgaben – auch solche, die in technologischer Hinsicht von größter Bedeutung sind.

1. Graphen: eine Definition

Die Bezeichnung Graphit – abgeleitet vom griechischen „graphein“ (schreiben)^[1] – steht für ein Material, das seit langem für viele Gebiete von Chemie, Physik und Ingenieurwissenschaften bedeutsam ist.^[2–4] Seine Schichtstruktur verleiht dem Graphit einzigartige elektronische und mechanische Eigenschaften. Schon in den 1940er Jahren^[5] wurde in einer Reihe theoretischer Analysen postuliert, dass die einzelnen Schichten von Graphit (die durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden) nach ihrer Isolierung über bemerkenswerte elektronische Merkmale verfügen sollten, war doch die Leitfähigkeit innerhalb der Schichten von Graphit über 100-mal höher als senkrecht dazu. Etwa 60 Jahre später wurden diese Vorhersagen bestätigt – und weit mehr noch: Für isolierte Graphit-Schichten wurden hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten ($> 200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ bei Elektronendichten von $2 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$),^[6–9] außerordentliche Young-Moduln ($> 0.5\text{--}1\text{ TPa}$) und große Federkonstanten

($1\text{--}5\text{ Nm}^{-1}$) bestimmt.^[10–12] Aufgrund ihrer Struktur könnte man für diese Materialien überdies einzigartige morphologische Eigenschaften erwarten. In dieser Hinsicht haben die theoretisch vorhergesagten ($> 2500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)^[13] und experimentell ermittelten spezifischen Oberflächen ($400\text{--}700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)^[14–16] nicht enttäuscht: Es handelt sich um vielversprechende Kandidaten für kommerzielle Anwendungen, beispielsweise als Energie-^[16] und Gasspeicher^[17–26] oder in der Mikro- und Optoelektronik.^[27–31]

Schichten aus Kohlenstoffatomen, die ausgehend von Graphit isoliert werden, bezeichnet man gemeinhin als „Graphen“. Ungeachtet der Tatsache, dass dieser Ausdruck oft genug für Materialien mit variierender Zusammensetzung verwendet wurde und wird, ist seit 1986 eine präzise Definition des Begriffs „Graphen“ verfügbar. Boehm et al. argumentieren: „the ending *-ene* is used for fused polycyclic aromatic hydrocarbons, even when the root of the name is of trivial origin, for example, naphthalene, anthracene, tetracene, coronene, ovalene. A single carbon layer of the graphitic structure would be the final member of infinite size of this series. The term *graphene* layer should be used for such a single carbon layer.“^[32–34] Im Jahr 1997 übernahm die IUPAC diese Empfehlung in ihr Compendium of Chemical Technology: „previously, descriptions such as graphite layers, carbon layers or carbon sheets have been used for the term graphene. Because graphite designates that modification of the chemical element carbon, in which planar sheets of carbon atoms, each atom bound to three neighbours in a honeycomb-like structure, are stacked in a three-dimensional regular order, it is not correct to use for a single layer a term which includes the term graphite, which would imply a three-dimensional structure. The term *graphene* should be used only when the reactions,

[*] D. R. Dreyer, Prof. C. W. Bielawski
Department of Chemistry and Biochemistry
The University of Texas at Austin
1 University Station, A5300, Austin, Texas 78712 (USA)
E-Mail: bielawski@cm.utexas.edu
Homepage: <http://bielawski.cm.utexas.edu>
Prof. R. S. Ruoff
Department of Mechanical Engineering and
The Texas Materials Institute
The University of Texas at Austin
204 East Dean Keeton Street, Austin, Texas 78712 (USA)
E-Mail: r.ruoff@mail.utexas.edu
Homepage: <http://bucky-central.me.utexas.edu/>

structural relations or other properties of individual layers are discussed.“^[35] (Hervorhebung hinzugefügt.)

Mit dieser Definition im Hinterkopf geben wir hier einen Überblick zu den Hintergründen der Graphen-Forschung. Zunächst wollen wir dabei auf die Geschichte von Graphen und chemisch modifizierten Graphenen (chemically modified graphenes, CMGs) eingehen, was uns in eine Zeit lange vor der Kanonisierung durch die IUPAC zurückführt (Abbildung 1).

2. Geschichtliches zu Graphen

Wer die Geschichte von Graphen erzählt, muss auch auf Graphitoxid (GO), Graphenoxid (abgeblättrtes GO) und Interkalationsverbindungen des Graphits (graphite intercalation compounds, GICs) verweisen, denn zurzeit werden Graphen und das verwandte „reduzierte Graphenoxid“ (r-GO) häufig ausgehend von GO und Graphenoxid erhalten – Materialien, die schon vor über 170 Jahren ausgiebig studiert wurden.^[36–40]

Die ersten Berichte über GO und GICs stammen aus den 1840er Jahren. Damals beschrieb der deutsche Forscher Schafhaeutl die Interkalation (den Einschub niedermolekularer Spezies wie Säuren oder Alkalimetallatome zwischen die Kohlenstoffschichten) und das Abblättern von Graphit nach Behandlung mit Schwefel- und Salpetersäure.^[36–38] Seitdem wurden zahlreiche Reagentien zum Interkalieren und Abblättern verwendet: neben Kalium (und anderen Alkalimetallen), Fluoridsalzen, Übergangsmetallen (Eisen, Nickel und viele mehr)^[41–44] auch einige organische Spezies.^[45] In GICs bleibt die Schichtstruktur von Graphit erhalten, aber der Abstand zwischen den Schichten wird größer (oft um einige Angström). Dies führt zu einer elektronischen Entkopplung der Schichten, die in manchen Fällen mit dem Auftreten von Supraleitfähigkeit einhergeht.^[46] Hier deuten sich schon die außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften an, die später für isolierte Graphen-Schichten gemessen wurden. Übrigens stammt auch der Begriff „Gra-



Daniel R. Dreyer ist Doktorand in der Gruppe von Prof. C. W. Bielawski an der University of Texas at Austin. Er erhielt seinen BS in Chemie im Jahr 2007 am Wheaton College (IL), wo er unter Anleitung von Prof. Daniel L. Burden konfokale Mikroskopie betrieb. An der University of Akron beschäftigte er sich in der Gruppe von Prof. Mark D. Foster mit Röntgen-Reflektometrie und Plasmapolymerisation. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die Anwendung von ionischen Flüssigkeiten in der Polymerthese, Materialien mit Selbstheilungsfähigkeit und Elektrolyte auf Graphen-Basis.



Rodney S. Ruoff hat den Cockrell Family Regents Chair an der University of Texas at Austin inne. Zuvor war er Director des Biologically Inspired Materials Institute an der Northwestern University. Er erhielt seinen BS in Chemie an der UT-Austin und promovierte in chemischer Physik an der University of Illinois at Urbana-Champaign (bei H. S. Gutowsky). Er ist (Co)Autor von 236 Veröffentlichungen in den Bereichen Chemie, Physik, Mechanik, Biomedizin und Materialwissenschaften sowie Mitbegründer und Gründer der Firmen Graphene Energy bzw. Graphene Materials und Nanode.



Christopher W. Bielawski erhielt seinen BS in Chemie an der University of Illinois in Urbana-Champaign (1996) und promovierte am California Institute of Technology (2003). Nach einem Postdoktorat begann er 2004 seine unabhängige Laufbahn an der University of Texas at Austin. Sein Forschungsprogramm umfasst Synthesen im Überschneidungsgebiet von organischer, Polymer- und Materialchemie.

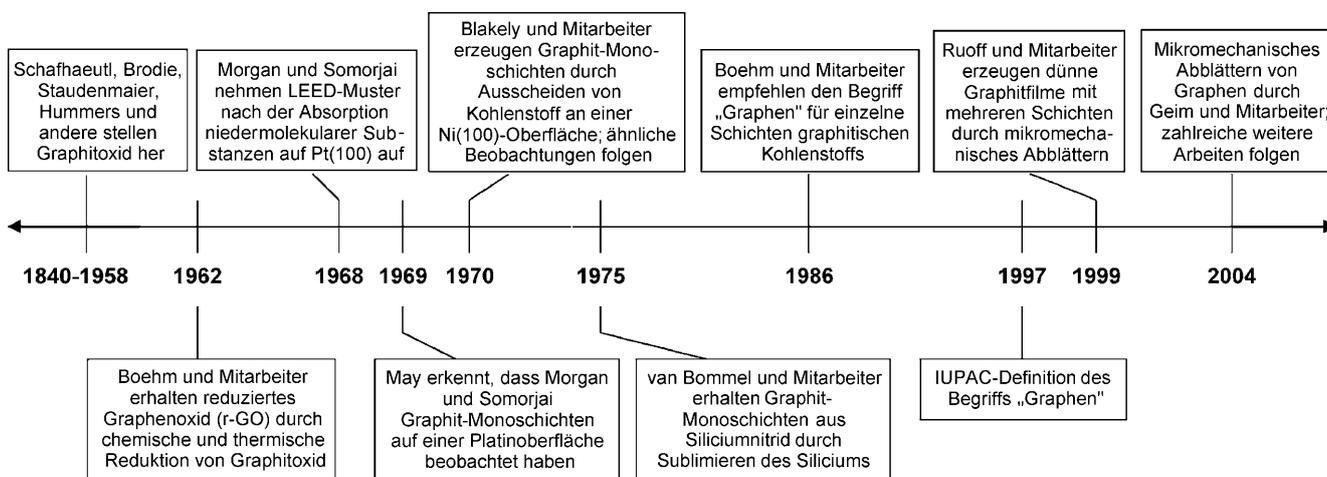


Abbildung 1. Meilensteine bei der Herstellung, Isolierung und Charakterisierung von Graphen.

phen“ aus der GIC-Chemie, weil man eine Bezeichnung für derart entkoppelte Schichten benötigte.^[31,32] Später stellte man die Hypothese auf,^[33] dass stetes Erhöhen des Schichtabstands in GICs und Entfernen der niedermolekularen Abstandhalter zu reinem Graphen führen sollten.^[47]

Im Jahr 1859 nutzte der britische Chemiker Brodie eine Variante des Verfahrens nach Schafhaeutl, um das Molekulargewicht von Graphit abzuleiten, das zu diesem Zweck mit starken Säuren (Schwefel- und Salpetersäure) und Oxidationsmitteln wie KClO_3 behandelt wurde.^[48,49] Unter diesen Bedingungen kam es nicht nur zur Interkalation zwischen die Schichten des Graphits, sondern auch zu einer chemischen Oxidation seiner Oberfläche und schließlich zur Bildung von GO. Diese chemische Oberflächenmodifizierung von Graphit hat sich als eine vielseitige Methode erwiesen: für die Herstellung von GICs, GO und ähnlichen Materialien, für die Herstellung von einzelnen r-GO-Schichten und für die Verwendung um GO oder Graphenoxid als chemisches Oxidationsmittel für Synthesereaktionen.^[39,50,51] Eine derartige Oberflächenfunktionalisierung von Graphit schwächt die Wechselwirkungen zwischen den Schichten und erleichtert das Ablättern der oxidierten Schichten unter Energiezufuhr (etwa in Form von Ultraschallbehandlung oder Erwärmen). Knapp 40 Jahre darauf stellte Staudenmaier ein leicht abgewandeltes Oxidationsverfahren nach Brodie zur Herstellung von GO vor, wobei er das Chloratsalz nicht auf einmal, sondern in mehreren Portionen zugab.^[52] Diese Interkalations- und Oxidationsexperimente zeigten zum ersten Mal das Ablättern von Schichten aus Graphit, und solche Methoden werden, teilweise in modifizierter Form, auch heute noch zur Herstellung von r-GO und anderen CMGs genutzt.

Rund hundert Jahre nach Brodies Studien entdeckten Boehm et al., dass die chemische Reduktion von GO-Dispersionen in verdünnten alkalischen Medien mit Hydrazin, Schwefelwasserstoff oder Eisen(II)-Salzen zu dünnen Kohlenstoff-Filmen führte, die nur geringe Mengen an Wasserstoff und Sauerstoff enthielten.^[53–55] Die Bestimmung der Schichtenzahl in diesen Filmen gelang durch den Vergleich mit einem Satz von Standardfilmen bekannter Dicke mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die Dicke des Kohlenstoffmaterials betrug mindestens 4.6 \AA (jüngere Studien ergaben Dicken um 4.0 \AA für Graphen).^[56–58] Der recht große experimentelle Fehler dieser elektronenmikroskopischen Dickenbestimmung (eine Konsequenz von variierenden Dicken der Kalibrierstandards und Unebenheiten in den untersuchten Emulsionen^[53]) brachte Boehm nicht von der Folgerung ab, dass die dünnsten betrachteten Filme tatsächlich aus einer einzigen Kohlenstoffschicht bestanden.^[55]

In derselben Studie aus dem Jahr 1962 wurden ähnliche Produkte durch thermisches Ablättern von GO erhalten.^[59] Wenn man die IUPAC-Definition zugrundelegt, dann isolierten Boehm et al. dadurch r-GO und nicht „reines“, von Heteroatomen freies Graphen.^[35,60] Ähnliche Methoden sind zur thermischen Reduktion von GO immer noch weithin in Gebrauch (siehe Abschnitt 3).

Unabhängig von diesen Untersuchungen analysierten Morgan und Somorjai die Adsorption organischer Moleküle (z.B. CO , C_2H_4 , C_2H_2) aus der Gasphase auf einer aufgeheizten Platin(100)-Oberfläche durch Beugungsexperimente

mit niederenergetischen Elektronen (low-energy electron diffraction, LEED).^[61] May schloss 1969 aus einer Betrachtung der Daten, dass dabei einzelne Schichten sowie Mehrschichtfilme eines Materials mit graphitischen Strukturmerkmalen entstanden waren.^[62] Mit seiner Beobachtung, dass die Bildung der ersten Graphit-Monoschicht auf allen untersuchten Kristallflächen die Abscheidungsenergie minimierte, kam er im Kern der späteren IUPAC-Definition von Graphen nahe. Bald darauf berichteten Blakely und Mitarbeiter über eine breit angelegte Versuchsreihe zur Bildung von Kohlenstoff-Filmen auf verschiedenen Kristallflächen von Übergangsmetallsubstraten, z.B. Ni(100) und Ni(111), Pt(111), Pd(100) und Co (0001),^[63–69] durch Erhitzen. In diesen Metallen gelöster Kohlenstoff wanderte an die Oberfläche und bildete dort Mono- oder Multischichten. Dieser Prozess ließ sich mithilfe von LEED und Auger-Elektronenspektroskopie und in der Folge auch mit Rastertunnelmikroskopie (STM) verfolgen (Abbildung 2).^[70]

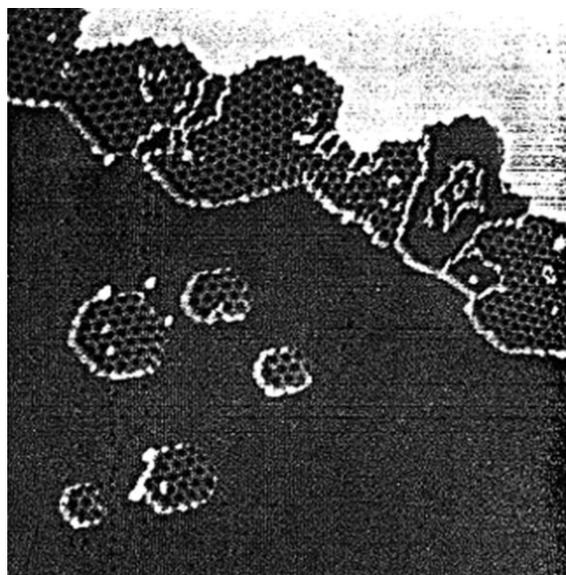


Abbildung 2. Das STM-Bild ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$), das die Bildung einer graphitischen Struktur auf einer Metalloberfläche zeigt, wurde bei Raumtemperatur nach der Thermolyse von Ethen über Pt(111) bei 1230 K aufgenommen (Wiedergabe nach Lit. [70]).

Van Bommel et al. beschrieben 1975 die Sublimation von Silicium aus Siliciumcarbid-Einkristallen (0001). Beim Erhitzen im Ultrahochvakuum (UHV; $< 10^{-10}$ Torr) wurden einlagige Kohlenstoffschuppen erhalten, für die mit LEED- und Auger-Elektronenspektroskopie eine Graphen-Überstruktur bestätigt wurde.^[71] Mehrlagige Kohlenstoffstrukturen wurden ebenfalls gefunden, deren Schichtenzahl stark von den Bedingungen abhing: Bis 800°C blieb die SiC-Struktur weitgehend unverändert, doch oberhalb dieser Temperatur wurden im LEED-Muster „Graphitringe“ erkennbar,^[71] und im Auger-Spektrum verschwand das Carbidzugunsten eines Graphit-Signals. Die Autoren führten als Erklärung einen Graphitisierungsmechanismus nach Badami an, demzufolge nach Verdampfen des Siliciums die verblie-

benen Kohlenstoffatome aus drei Schichten unter Bildung einer graphitischen Schicht zusammenfallen (Abbildung 3).^[72] Badami begründete dieses Modell seinerzeit mit Röntgen-Beugungsexperimenten, in denen der Kollaps von

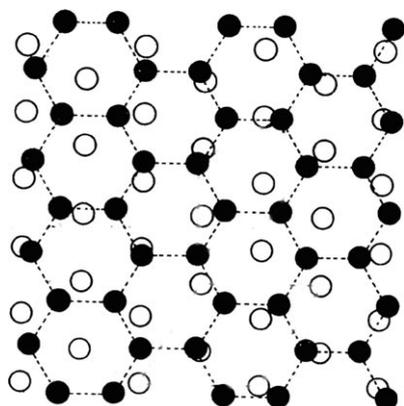


Abbildung 3. Schaubild einer Siliciumcarbid-Struktur, in der die Kohlenstoffatome aus drei Schichten von SiC nach dem Verdampfen von Si unter Bildung einer einzelnen Schicht zusammenfallen. ○ C-Atome aus SiC; ● C-Atome einer einkristallinen Graphit-Überschicht (Wiedergabe nach Lit. [71]).

nur einer oder zwei Schichten zu einem C-C-Abstand von etwa 1.85 Å führt, während nach dem Kollaps der dritten Schicht ein kleinerer C-C-Abstand von 1.42 Å resultiert, der sowohl der berechneten als auch der experimentell bestimmten Bindungslänge in Graphen entspricht (ca. 1.41–1.43 Å).^[32] Kürzlich wurde gezeigt, dass sich die beschriebenen Sublimationsexperimente nicht nur im Ultrahochvakuum, sondern auch unter deutlich höherem Druck ausführen lassen.^[73,74] Dabei sind viel größere Graphenschichten zugänglich (mit Abmessungen von 3–50 µm) als durch die UHV-Experimente.

Neben Epitaxie und chemischer oder thermischer Reduktion von GO können Graphen, reduziertes Graphenoxid und CMGs seit kurzem auch durch mikromechanisches Abblättern gewonnen werden. Für dieses Verfahren eignen sich verschiedene Kohlenstoff-Formen, etwa natürlicher Graphit, (aus geschmolzenem Eisen gefällter^[75]) Kish-Graphit und Pyrolysegraphit (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG). Wegen der reinen elementaren Zusammensetzung und der glatten Oberfläche, von der sich die Schichten leicht abziehen lassen, wird oft HOPG als Ausgangsmaterial gewählt.^[76]

Im Jahr 1999 wurden mithilfe eines mikromechanischen Ansatzes dünne Filme aus mehreren Graphenschichten erhalten, eine gänzliche Trennung in Monoschichten gelang aber noch nicht.^[77,78] Durch Lithographie und Sauerstoffplasma-Ätzen wurden zunächst Säulenmuster auf dem HOPG erzeugt, von denen dann durch Reiben dünne Filme abgeblättert wurden. Geim, Novoselov und Mitarbeiter nutzten diesen mechanischen Ansatz im Jahr 2004, um nach Pressen einer HOPG-Oberfläche gegen die Oberfläche eines Siliciumwafers (Siliciumdioxid auf Silicium) und anschließendem Entfernen dünne Graphen-Flocken zu erhalten, die sie mithilfe von Lichtmikroskopie lokalisierten und deren

Verhalten im elektrischen Feld sie untersuchten.^[79] Darüber hinaus wurden mit AFM etwa 0.8 nm dicke Filme beobachtet, was auf einzelne Kohlenstoffschichten hindeutet.^[80] Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Elementaranalysen und weitere spektroskopische Techniken charakterisierten die durch mikromechanisches Abblättern erhaltenen Kohlenstoffproben als weitgehend frei von funktionellen Gruppen. Weil sich mikromechanisch hergestellte Filme üblicherweise schon auf einer isolierenden Schicht (aus Siliciumdioxid auf Silicium) befinden, bieten sie sich für detaillierte Studien des Transportverhaltens von Graphen an.^[81] Aus diesem Grund ist das mikromechanische Abblättern eine wichtige Route zu „reinem“ Graphen für elektronische Studien und ähnliche Untersuchungen.^[60]

Bei den mikromechanischen Herstellungsverfahren für Graphen oder CMGs stellt sich naturgemäß immer die Frage nach der Maßstabsvergrößerung. Um diese Materialien in vergleichsweise großen Mengen (im Gramm-Maßstab oder darüber) zu erhalten, haben sich Verfahren wie das von Boehm und Mitarbeitern bewährt.^[60] Darüber hinaus wurde kürzlich nachgewiesen, dass Filme aus wenigen oder gar nur einer Graphen-Schicht in flüssigen Medien von Graphit abgeblättert werden können,^[82–84] auf dieser Grundlage könnte eine Maßstabsvergrößerung gelingen. Trotz dieser Fortschritte bleibt aber die Herstellung von „reinen“, defektfreien Graphen-Proben mit Seitenlängen über 10–100 µm (die Obergrenze für aus Graphit erhältlichem Graphen^[60]) eine Herausforderung.^[85,86]

3. Graphen-Herstellung in den vergangenen zehn Jahren

Studien zu Graphen beschäftigten sich mehrheitlich nicht mit „reinem“ Graphen, sondern mit Materialien, die durch Reduktion von GO oder Graphenoxid erhalten wurden, denn diese Methoden liefern größere Substanzmengen. Weil solche Kohlenstoffmaterialien aber Heteroatome und/oder topographische Defekte enthalten, ist es nicht gerechtfertigt, sie als Graphen zu bezeichnen. Reines Graphen ist durch andere Verfahren wie Dampfabscheidung, Epitaxie/Sublimation und mechanisches Abblättern erhältlich. In diesem Abschnitt verfolgen wir Fortschritte der in Abschnitt 2 vorgestellten Methoden nach ihrer Entdeckung. Interessierte Leser seien zusätzlich auf einige ausgezeichnete aktuelle Übersichten zu diesem Thema verwiesen.^[15,56,87,88]

Seit den ersten Berichten von Boehm et al. über die chemische Reduktion von dispergiertem GO^[53,54] und die thermische Reduktion dieses Materials^[59] hat sich bemerkenswert wenig an den Syntheseverfahren für r-GO geändert.^[87,88] Eine Abwandlung der ursprünglichen Prozedur besteht in der Verwendung von Ultraschall, um die oxidierten Graphit-Schichten abzublättern und isolierte Monoschichten zu erhalten, die dann im wässrigen oder polar-organischen Reaktionsmedium dispergiert vorliegen. Solche Dispersionen in Wasser sind bei Konzentrationen bis 3–4 mg mL⁻¹ gewöhnlich unbegrenzt stabil,^[89] was vor allem auf die hohe Polarität der oxigenierten Funktionen an der Oberfläche des Materials zurückzuführen ist. Nach der Reduktion mit Hy-



drazinhydrat^[51] agglomeriert das Kohlenstoffmaterial, und es kommt zur Bildung eines Niederschlags. Mittlerweile wurden aber Methoden entwickelt, um auch diese Dispersionen über starke π - π - oder ionische Wechselwirkungen zu stabilisieren.^[90] Auf diese Weise ausgefällte Kohlenstoffmaterialien verfügen gewöhnlich über große Oberflächen (ca. $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ein hohes C/O-Verhältnis (ca. 12:1, verglichen mit 2:1 für GO) und hohe elektrische Leitfähigkeiten ($2420 \pm 200 \text{ S m}^{-1}$) – Eigenschaften, wie sie für ein sehr feinblättriges und hoch reduziertes Material erwartet würden.^[51] Ähnliche Resultate lieferten die Umsetzungen mit NaBH_4 ,^[91] Hydrochinon,^[92] wasserfreiem Hydrazin,^[93,94] Wasserstoffplasma^[95] und Ascorbinsäure,^[96] verschiedenen Alkoholen^[97] sowie die elektrochemische Reduktion.^[98–100] Diese chemischen Methoden resultieren allerdings oft in einer Verunreinigung mit Heteroatomen, wie durch Elementaranalysen, XPS und andere Spektroskopietechniken nachgewiesen wurde.^[39,51]

Während die chemische und elektrochemische Reduktion von Graphenoxid etablierten Mechanismen folgen,^[101,102] ist der Fall bei der thermischen Reduktion von Graphitoxid anders gelagert. Beim schnellen Erhitzen von GO auf fast 1000°C (mit einer Heizgeschwindigkeit über $2000^\circ\text{C min}^{-1}$) entsteht ein reduziertes Produkt, indem das Graphitoxid gespalten – oder, genauer gesagt, zum Zerplatzen gebracht – wird.^[103,104] Zur Ausdehnung und Reduktion des Materials kommt es vermutlich durch das Herausschleudern von Gasen wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (und eventuell auch Wasser),^[104] wobei Rechnungen zufolge Drücke bis 130 MPa wirken. Vorteilhaft bei der thermischen Reduktion ist, dass durch diesen Prozess keiner weiteren Heteroatome eingetragen werden (was ja beim Einsatz chemischer Reduktionsmittel problematisch sein kann), dafür können aber topologische Defekte und Leerstellen entstehen, weil bei der Bildung der Gasmoleküle Kohlenstoffatome aus den Schichten entfernt werden.^[105] Für die Produkte der thermischen Reduktion wurden oft ähnliche Oberflächen, C/O-Verhältnisse und Leitfähigkeiten gemessen wie für Materialien, die durch die erwähnten chemischen Verfahren erhalten wurden.

Die aktuellen mikromechanischen, Sublimations-/Epitaxie- und Dampfabcheidungs(CVD)-Ansätze zur Graphen-Synthese sind – abgesehen von einigen Variationen – den in Abschnitt 2 beschriebenen grundsätzlich noch sehr ähnlich. Ein kürzlich entwickeltes Verfahren zum großflächigen Aufwachsen von Graphen auf Kupferfolie ausgehend von Methan oder anderen niedermolekularen organischen Vorstufen^[106] wurde auch direkt in Walzendruckverfahren („roll-to-roll manufacturing“) angewendet,^[107] und die Herstellung von Graphen-Pulver (anstelle von Filmen auf einem Substrat) durch thermische oder plasmavermittelte CVD (PE-CVD) könnte schließlich diese Materialien in größerem Maßstab liefern^[108] (analog zur Herstellung großer Mengen an Kohlenstoffnanoröhren). Darüber hinaus wurde das mikromechanische Abblättern von Graphit durch Ultraschallbehandlung in der Flüssigphase als eine Alternative zu entsprechenden Festphasenverfahren getestet.^[82,109] Dabei verringern Wechselwirkungen zwischen Graphen und dem Lösungsmittel die Energiebarriere des Abblätterns. Auch das Abblättern von GICs und das Entrollen oder Aufschlitzen

von nichtfunktionalisierten mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) wurden als Wege zu Graphen und CMGs erwogen; diese Techniken könnten sich ebenfalls für eine Maßstabsvergrößerung eignen.^[47,110]

Alle beschriebenen Herstellungsmethoden haben ihre Vor- und Nachteile. So ergeben Dampfabcheidung, Sublimation/Epitaxie und mechanisches Abblättern zwar hoch reine Kohlenstoff-Monoschichten, eine Produktion im größeren Maßstab ist aber erst seit kurzem und nur unter besonderen Voraussetzungen möglich. Die thermische oder chemische Reduktion von Graphit- oder Graphenoxid ist ein altbewährter Zugang auch zu größeren Materialmengen, allein sind die Materialien oft durch erhebliche Mengen an Heteroatomen verunreinigt, und/oder sie weisen Strukturdefekte auf. Folglich hängt es von der Zielsetzung ab, welcher Methode man jeweils den Vorzug gibt. Ließen sich aber verschiedene Aspekte dieser Methoden in einer zuverlässigen und allgemeinen Synthese für hochreine Graphen-Materialien im großen Maßstab kombinieren – oder gänzlich neue Methoden hierfür entwickeln –, so wäre man in die Lage versetzt, die vielen für Graphen vorgeschlagenen Anwendungsmöglichkeiten zu überprüfen.

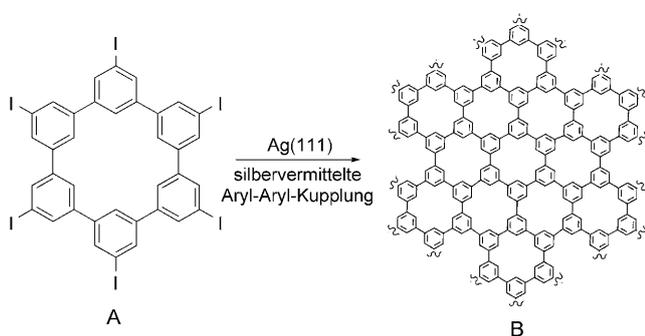
Mit keiner der hier beschriebenen Methoden gelingt die reproduzierbare Herstellung von Graphen bestimmter Größe und Zusammensetzung. Dies bleibt ein wichtiges Ziel, denn Materialien mit abweichenden Abmessungen und/oder elementaren Zusammensetzungen liefern oft unterschiedliche Messergebnisse (z. B. bezüglich elektronischer und mechanischer Eigenschaften), wie es auch für andere Polymere zu beobachten ist.^[111,112] Daher genügt es nicht, nur makroskopisch reine Monoschichten herzustellen; das Ziel muss ein reproduzierbarer Zugang zu reinen Kohlenstoff-Monoschichten mit bestimmbarer Größe sein. Um hierbei erfolgreich zu sein, bedarf es ausgefeilter „Bottom-up“-Synthesen, in denen Zusammensetzung, Struktur und gegebenenfalls auch eine Funktionalisierung chemisch gesteuert werden können. Dies könnte durch die Auswahl von geeigneten „Monomeren“ oder Bausteinen und Reaktionsbedingungen gelingen, wie im nächsten Abschnitt diskutiert.

4. Ein Gedankenspiel: „Bottom-up“-Synthese von Graphen

Analog zur Synthese von C_{60} ^[113–115] wird nunmehr auch eine rationale Synthese von Graphen erwogen. Ein „Bottom-up“-Ansatz mit ähnlichem Konzept wie Dampfabcheidung oder Epitaxie könnte von niedermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgehen, die als „Monomere“ in einer zweidimensionalen Polymerisation zu größeren, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) gekuppelt und darüber hinaus in kleine Graphen-Ausschnitte überführt würden.^[30] Solche Reaktionen stellen kontrollierte Prozesse dar, bei denen der größte Teil der Konnektivitäten innerhalb der Einheiten erhalten bleibt, somit unterscheiden sie sich von CVD und PE-CVD, wo das gewünschte Bindungsmuster vollständig neu aufgebaut wird. Bei einer solchen gezielten Synthese würde als Produkt nach der n -ten Kupplung niedermolekularer aromatischer Verbindungen schließlich rei-

nes Graphen erhalten. Aus praktischer Sicht wird die Entwicklung von nasschemischen Methoden jedoch durch die geringe Löslichkeit großer polycyclischer Systeme erschwert. Festkörpersynthesen mit Graphen als Ziel könnten günstiger sein, sie wurden aber noch kaum untersucht. Seit 1995 sind PAKs mit bestimmten Formen erfolgreich unter STM-Steuerung auf Goldsubstraten oder an Flüssig-fest-Grenzflächen angebracht worden, was die Abbildung von Monoschichten ermöglichte, die allerdings deutlich kleiner waren als auf anderem Wege hergestelltes Graphen.^[116,117] Mithilfe von Selbstorganisations- und Dampfabscheidungstechniken konnten ähnliche Materialien erhalten werden.^[29,118–120]

Kürzlich wurde „poröses Graphen“,^[121] ein großflächiges zweidimensionales Graphen-ähnliche Material, durch die Kupplung multifunktionalisierter polycyclischer Arylhalogenide auf einer Silberoberfläche synthetisiert (Schema 1). Ein möglicher Mechanismus beginnt mit der Halogen-Abstrakti-

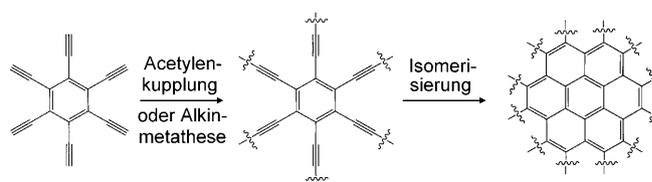


Schema 1. Bildung von „porösem Graphen“. A) Das als Monomer verwendete sechsfach funktionalisierte Polyphenyl; B) Ausschnitt der aufgeweiteten Polyphenyl-Wabenstruktur (Wiedergabe nach Lit. [121]).

on durch Ag^0 unter Bildung eines Arylradikals und von Silberiodid; das Radikal rekombiniert anschließend mit weiteren Arylradikalen, sodass die Monomere kovalent verknüpft werden. Die resultierenden Konstrukte enthalten große Poren, deren Größe möglicherweise vorgegeben werden kann, und sie sollen eine bemerkenswert selektive Trennung von Gasen oder anderen niedermolekularen Analyten ermöglichen.^[122] Ein alternativer Weg zu „porösen Graphenen“ könnte über die Synthese des theoretisch vorhergesagten Graphins verlaufen, in dem neben sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen auch Regionen mit sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen vorliegen.^[123–125]

Alkinkupplungen^[126] oder Alkinmetathesen^[127,128] in Kombination mit Isomerisierungen könnten zu einer De-novo-Synthese von reinem Graphen führen (Schema 2). Über die Jahre hin sind außerdem noch weitere Wege zu komplizierten Kohlenstoffgerüsten vorgeschlagen worden.^[114,129,130] Metallvermittelte Arylkupplungen von PAK-Vorstufen wurden in ähnlicher Weise zur Herstellung bis zu 12 nm langer Graphen-Nanobänder (halbleitende Materialien mit charakteristischen Bandlücken^[131]) genutzt.^[132]

Bei der Synthese von Kohlenstoffgerüsten orientierte man sich stets an den von Diederich und Rubin aufgestellten Kriterien: „1) Die Gerüststrukturen sollen nicht hoch ge-



Schema 2. Eine mögliche De-novo-Synthese von Graphen: Acetylenkuppplung oder Alkinmetathese mit anschließender Isomerisierung führt zu einer ausgedehnten aromatischen Schicht.

spannt sein und dürfen sich nicht leicht in Graphit oder Diamant umwandeln, 2) die neuen Verbindungen sollen potenziell über interessante Eigenschaften verfügen, z. B. hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit, und 3) es müssen vielversprechende Synthesewege denkbar sein.“^[114] Weil eine De-novo-Synthese von Graphen all diese Kriterien erfüllen dürfte, kann sie als aussichtsreich gelten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Der jüngste Aufschwung der Graphenforschung (siehe Abbildung 4) sollte nicht von der langen Geschichte dieses Materials ablenken. In den 1960er Jahren wurde gezeigt, dass Graphitoxid chemisch und/oder thermisch reduziert werden

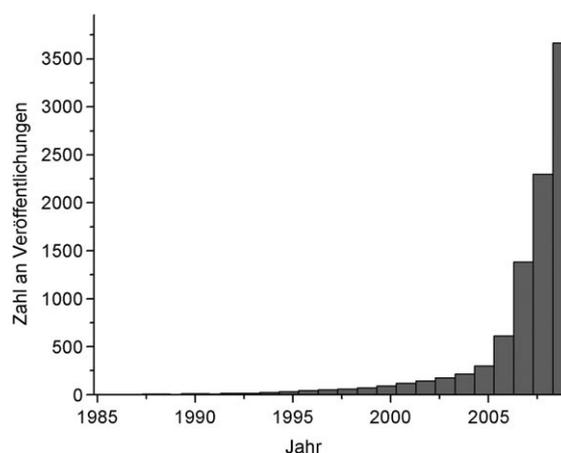


Abbildung 4. Entwicklung der Veröffentlichungen über Graphen (Treff bei der Suche nach „graphene“ in SciFinder Scholar).

kann; diese Reaktionen umfassten vermutlich Interkalations- und Ablätterungsprozesse, die schon in den 1840er Jahren beobachtet wurden. Weil durch Reduktion von Graphenoxid erhaltene Materialien stets noch einen Teil der Sauerstoffs als Verunreinigung enthielten, wurden sie in der Folge als „reduziertes Graphenoxid“ bezeichnet, um sie von reinem Graphen abzugrenzen. Später kamen CVD-Methoden und Sublimations-/Epitaxietechniken hinzu, die zu reinen Graphen-Monoschichten ohne Verunreinigung durch Heteroatome führen. Die jüngsten Entwicklungen waren das direkte mechanische Abziehen von Schichten von Graphit und das Aufwachsen großflächiger Graphen-Monoschichten ohne Einsatz eines Ultrahochvakuums. All diese Methoden wur-

den und werden kontinuierlich optimiert, und Graphen und ähnliche Materialien werden noch immer nach diesen oder abgewandelten Verfahren hergestellt. Unter den Alternativen zur Graphen-Synthese wäre ein rationaler „Bottom-up“-Aufbau entsprechender Kohlenstoff-Makromoleküle anzudenken. Ein solcher Zugang wäre von beträchtlichem Nutzen, ebenso wie Methoden, mit deren Hilfe die Struktur sowie die elektronischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften des produzierten Graphens genau eingestellt werden können.

Angesichts des Spektrums an Kohlenstoffmaterialien, die über die Jahre hin hergestellt wurden – und der gleichfalls großen Bandbreite an Bezeichnungen für diese Materialien – halten wir es für angebracht, am Ende dieses Kurzaufsatz die verwendeten Begriffe noch einmal zusammenzufassen. Wir zitieren dabei entweder akzeptierte Definitionen (in Anführungszeichen), oder wir machen eigene Vorschläge auf der Basis von IUPAC-Terminologie und allgemeiner Fachsprache. Die folgende, sicher nicht vollständige Liste soll als Richtlinie dienen und eine Diskussion über die beste Verwendung der angeführten Begriffe anregen:

Graphit: „An allotropic form of the element carbon consisting of layers of hexagonally arranged carbon atoms in a planar condensed ring system [of] graphene layers. The layers are stacked parallel to each other in a three-dimensional crystalline long-range order. There are two allotropic forms with different stacking arrangements, hexagonal and rhombohedral. The chemical bonds within the layers are covalent with sp^2 hybridization and with a C–C distance of 141.7 pm. The weak bonds between the layers are metallic with a strength comparable to van der Waals bonding only.“^[35]

Graphitoxid: Ein berthollides Schichtmaterial, das durch Behandlung von Graphit mit starken Oxidationsmitteln entsteht. Durch diese chemische Oxidation werden die Oberflächen und Kanten des Graphits kovalent modifiziert. Das Ausmaß der Oxidation kann variieren; für stark oxidiertes Graphitoxid liegt das C/O-Verhältnis üblicherweise bei etwa 2:1.^[48–50, 52, 133, 134]

Graphen: Eine einzelne graphitische Kohlenstoffschicht analog einem polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff von praktisch unendlicher Ausdehnung. (Nach Lit. [35].)

Graphenoxid: Eine einzelne Schicht von Graphitoxid, oft erhalten durch Abblättern von Graphitoxid.^[39, 135–138]

Reduziertes Graphenoxid: Ein Material (oft eine Monoschicht), das bei der chemischen oder thermischen Reduktion von Graphitoxid oder Graphenoxid entsteht. Reduziertes Graphenoxid unterscheidet sich von Graphen durch das Vorliegen von Heteroatomen und/oder topographischen Defekten.^[17, 40, 51, 91, 95–98, 100, 139, 140]

Chemisch modifiziertes Graphen: Ein Material, in dem funktionelle Gruppen kovalent an die Oberfläche einzelner graphitischer Kohlenstoffschichten gebunden sind. Graphitoxid, Graphenoxid und reduziertes Graphenoxid können als chemisch modifizierte Graphene betrachtet werden.^[103, 105, 141–146]

Interkalationsverbindungen (diese IUPAC-Definition ist nicht auf Graphit beschränkt): „Compounds resulting from reversible inclusion, without covalent bonding, of one kind of molecule in a solid matrix of another compound, which has a

laminar structure. The host compound, a solid, may be macromolecular, crystalline or amorphous.“^[35]

Wir danken dem Defense Advanced Research Projects Agency Carbon Electronics for RF Applications Center, der National Science Foundation (DMR-0907324), dem Office of Naval Research, der Robert A. Welch Foundation (F-1621) und der University of Texas at Austin für ihre Unterstützung.

Eingegangen am 18. Mai 2010

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Weinheim

Anmerkung bei der Korrektur: Dieses Manuskript wurde am 15. Juli 2010 zur Publikation angenommen. Am 5. Oktober 2010 wurde der Nobelpreis für Physik „für bahnbrechende Experimente bezüglich des zweidimensionalen Materials Graphen“ vergeben.

- [1] R. K. Kalyoncu, H. A. Taylor, Jr., in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Band 12, 5. Aufl., Wiley, Hoboken, **2005**, S. 771.
- [2] B. T. Kelly, *Physics of Graphite*, Springer, London, **1981**.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **1981**, *30*, 139.
- [4] D. J. Page, *The Industrial Graphite Engineering Handbook*, UCAR Carbon Company, Danbury, **1991**.
- [5] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622.
- [6] S. Unarunotai, Y. Murata, C. E. Chialvo, N. Mason, I. Petrov, R. G. Nuzzo, J. S. Moore, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1072.
- [7] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351.
- [8] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 016602.
- [9] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 491.
- [10] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zanda, P. L. McEuen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2007**, *25*, 2558.
- [11] F. Scarpa, S. Adhikari, A. S. Phani, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 065709.
- [12] R. Faccio, P. A. Denis, H. Pardo, C. Goyenola, A. W. Mombru, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 285304.
- [13] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523.
- [14] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [15] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752.
- [16] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498.
- [17] V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2154.
- [18] B. Huang, Z. Li, Z. Liu, G. Zhou, S. Hao, J. Wu, B.-L. Gu, W. Duan, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13442.
- [19] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10439.
- [20] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652.
- [21] A. S. Barnard, I. K. Snook, *Carbon* **2010**, *48*, 981.
- [22] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **2009**, *323*, 610.

- [23] M. Z. S. Flores, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, D. S. Galvao, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 465704.
- [24] L. A. Openov, A. I. Podlivaev, *Tech. Phys. Lett.* **2010**, *36*, 31.
- [25] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 153401.
- [26] C. Srinivasan, R. Saraswathi, *Curr. Sci.* **2009**, *97*, 302.
- [27] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 605.
- [28] G. Eda, M. Chhowalla, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 814.
- [29] K. Müllen, J. P. Rabe, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 511.
- [30] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- [31] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19912.
- [32] H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Carbon* **1986**, *24*, 241.
- [33] H.-P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1893.
- [34] E. Fitzer, K.-H. Köchling, H. P. Boehm, H. Marsh, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473.
- [35] IUPAC in *Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: A. D. McNaught, A. Wilkinson), 2. Aufl., Blackwell Scientific, Oxford, **1997**.
- [36] H.-P. Boehm, E. Stumpp, *Carbon* **2007**, *45*, 1381.
- [37] C. Schafhaeuti, *J. Prakt. Chem.* **1840**, *21*, 129.
- [38] C. Schafhaeuti, *Phil. Mag.* **1840**, *16*, 570.
- [39] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.
- [40] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 403.
- [41] M. Inagaki, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 1560.
- [42] C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 655.
- [43] M. Noel, R. Santhanam, *J. Power Sources* **1998**, *72*, 53.
- [44] N. E. Sorokina, I. V. Nikol'skaya, S. G. Ionov, V. V. Avdeev, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 1749.
- [45] Z.-h. Liu, Z.-M. Wang, X. Yang, K. Ooi, *Langmuir* **2002**, *18*, 4926.
- [46] I. T. Belasha, O. V. Zharikova, A. V. Palmichenko, *Synth. Met.* **1989**, *34*, 455.
- [47] P. K. Ang, S. Wang, Q. Bao, J. T. L. Thong, K. P. Loh, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3587.
- [48] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249.
- [49] B. C. Brodie, *Q. J. Chem. Soc.* **1860**, *12*, 261.
- [50] D. R. Dreyer, H.-P. Jia, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6965; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6813.
- [51] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558.
- [52] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481.
- [53] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Naturf.* **1962**, *17*, 150.
- [54] Originalbeitrag in deutscher Sprache; eine englische Kurzzusammenfassung: H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann in *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*, Pergamon Press, Heidelberg, **1962**, S. 73.
- [55] Siehe die Hintergrundinformationen für eine elektronische Kopie von Boehms Konferenzbeitrag zu diesem Thema aus dem Jahr 1961 (in englischer Sprache).
- [56] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- [57] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4490.
- [58] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, L. P. Biró, *Carbon* **2008**, *46*, 1435.
- [59] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 119.
- [60] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217.
- [61] A. E. Morgan, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1968**, *12*, 405.
- [62] J. W. May, *Surf. Sci.* **1969**, *17*, 267.
- [63] J. M. Blakely, J. S. Kim, H. C. Potter, *J. Appl. Phys.* **1970**, *41*, 2693.
- [64] M. Eizenberg, J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **1979**, *82*, 228.
- [65] M. Eizenberg, J. M. Blakely, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3467.
- [66] J. C. Hamilton, J. M. Blakely, *J. Vac. Sci. Technol.* **1978**, *15*, 559.
- [67] J. C. Hamilton, J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **1980**, *91*, 199.
- [68] H. R. Patil, J. M. Blakely, *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 3806.
- [69] J. C. Shelton, H. R. Patil, J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **1974**, *43*, 493.
- [70] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa, *Surf. Sci.* **1992**, *264*, 261.
- [71] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, A. van Tooren, *Surf. Sci.* **1975**, *48*, 463.
- [72] D. V. Badami, *Carbon* **1965**, *3*, 53.
- [73] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. W. Seyller, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 203.
- [74] P. Sutter, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 171.
- [75] Y. Kaburagi, Y. Asano, Y. Hishiyama, *Carbon* **2004**, *42*, 3266.
- [76] J.-C. Charlier, X. Gonze, J.-P. Michenaud, *Europhys. Lett.* **1994**, *28*, 403.
- [77] X. K. Lu, H. Huang, N. Nemchuk, R. S. Ruoff, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 269.
- [78] X. K. Lu, H. Huang, N. Nemchuk, R. S. Ruoff, *Appl. Phys.* **1999**, *75*, 193.
- [79] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- [80] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10451.
- [81] A. K. Geim, A. H. MacDonald, *Phys. Today* **2007**, *60*, 35.
- [82] J. N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3680.
- [83] S. Vadukumpully, J. Paul, S. Valiyaveetil, *Carbon* **2009**, *47*, 3288.
- [84] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small* **2010**, *6*, 864.
- [85] E. Rollings, G.-H. Gweon, S. Y. Zhou, B. S. Mun, J. L. McChesney, B. S. Hussain, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, A. Lanzara, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 2172.
- [86] C. Faugeras, A. Nèrrière, M. Potemski, A. Mahmood, E. Du Jardin, C. Berger, W. A. de Heer, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 011914.
- [87] K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2277.
- [88] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132.
- [89] Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679.
- [90] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101.
- [91] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1987.
- [92] G. Wang, J. Yang, J. Park, Z. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8192.
- [93] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3394.
- [94] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 25.
- [95] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3499.
- [96] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1112.
- [97] D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, *J. Mater. Chem.* **2010**, DOI: 10.1039/C0JM02704A.
- [98] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6116.

- [99] R. S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3050.
- [100] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 743.
- [101] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*, 5. Aufl., Springer, New York, **2007**, S. 367.
- [102] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogianni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2577.
- [103] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535.
- [104] Z. Jin, J. R. Lomeda, B. K. Price, W. Lu, Y. Zhu, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3045.
- [105] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. J. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396.
- [106] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. D. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312.
- [107] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 574.
- [108] A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips, M. Frenklach, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2012.
- [109] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563.
- [110] A. G. Cano-Márquez, F. J. Rodríguez-Macías, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramírez-González, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantú, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1527.
- [111] M. Levy, *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 681.
- [112] H. Yasuda, E. Ihara, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2417.
- [113] A. Yasuda, *Carbon* **2005**, *43*, 889.
- [114] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, *295*, 1500.
- [115] F. Diederich, D. Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1101.
- [116] J. Valenzuela-Benavides, L. Morales de la Garza, *Surf. Sci.* **1995**, *330*, 227.
- [117] J. Taborski, P. Väterlein, H. Dietz, U. Zimmermann, E. Umbach, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *75*, 129.
- [118] Q. Su, S. Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3191.
- [119] M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, A. Scott, F. Börrnert, J. H. Warner, V. Hoffman, J.-H. Lin, G. Cuniberti, B. Büchner, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4206.
- [120] A. M. Affoune, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 17.
- [121] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* **2009**, 6919.
- [122] D.-e. Jiang, V. R. Cooper, S. Dia, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4019.
- [123] R. H. Baughman, D. S. Galvao, C. Cui, Y. Wang, D. Tomanek, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 8.
- [124] V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas, D. S. Galvao, R. H. Baughman, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035430.
- [125] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687.
- [126] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632.
- [127] W. Zhang, J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93.
- [128] M. J. Schultz, X. Zhang, S. Unarunotai, D.-Y. Khang, Q. Cao, C. Wang, C. Lei, S. MacLaren, J. A. N. T. Soares, I. Petrov, J. S. Moore, J. A. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 7353.
- [129] C. S. Hartley, E. L. Elliott, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4512.
- [130] C. S. Hartley, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11682.
- [131] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877.
- [132] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.
- [133] W. S. Hummers, Jr., R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [134] A. Lurf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477.
- [135] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2007**, *448*, 457.
- [136] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascon, *Langmuir* **2008**, *24*, 10560.
- [137] S. Park, K.-S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **2008**, *2*, 572.
- [138] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, DOI: 10.1021/am900815k.
- [139] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 270.
- [140] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 155.
- [141] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098.
- [142] V. Georgakilas, A. B. Bourlinos, R. Zboril, T. A. Steriotis, P. Dallas, A. K. Stubos, C. Trapalis, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1766.
- [143] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36.
- [144] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201.
- [145] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2740.
- [146] H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, *Chem. Commun.* **2009**, 3880.

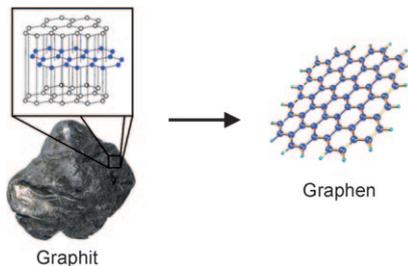
Kurzaufsätze

Graphen-Geschichte

D. R. Dreyer, R. S. Ruoff,*

C. W. Bielawski* ————— ■■■■-■■■■

Ein Konzept und seine Umsetzung:
Graphen gestern, heute und morgen



Gut Ding will Weile haben: Das Interesse an Graphen ist in den vergangenen Jahren sprunghaft angestiegen. Ähnliche Materialien wurden allerdings schon im Jahr 1962 ausgehend von Graphitoxid erhalten, und chemische Modifikationen von Graphit waren sogar schon 1840 bekannt. Die Graphen-Chemie blickt auf eine lange Geschichte zurück, in deren Lauf sich die Synthese- und Charakterisierungsverfahren entwickelten, auf denen die heutigen Forschungen aufbauen.