

## Synthese von „Patchwork“-Graphen aus Glucose\*\*

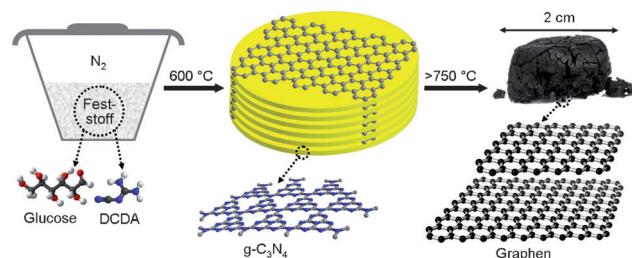
Xin-Hao Li,\* Simon Kurasch, Ute Kaiser und Markus Antonietti\*

Die außergewöhnlichen elektrischen und mechanischen Eigenschaften<sup>[1,2]</sup> von Graphen haben die Entwicklung von einfachen Methoden zur Synthese dieses Materials angeregt.<sup>[1-9]</sup> Die qualitativ hochwertigen großflächigen Graphitschichten, die durch chemische Dampfablagerung von unterschiedlichen kohlenstoffhaltigen molekularen Vorstufen auf frei wählbaren Substraten entstehen, können die Anforderungen der Massenelektronik erfüllen.<sup>[3-7]</sup> Zur industriellen Produktion von leitfähigen Graphenpulvern im Tonnenmaßstab<sup>[3,9,11-13]</sup> ist die chemische Exfoliation von mineralischem Graphit immer noch der Hauptweg.<sup>[3,8-10]</sup> Aus einer anderen Herangehensweise heraus ist die ausschließlich zweidimensionale Polymerisation zur Bildung von graphenartigen Strukturen immer noch eine Herausforderung.<sup>[14-19]</sup> Die Feineinstellung des Fermi-Niveaus von Graphen durch Dotierung mit Fremdatomen bietet zudem die Möglichkeit, die elektronische Struktur dieses Kohlenstoffmaterials zu kontrollieren<sup>[6,20-23]</sup> und eröffnet weitere Anwendungen in der Elektronik, als Elektrodenmaterial, in der Elektrokatalyse, und auf vielen weiteren Gebieten. Die elektrischen Eigenschaften von dotiertem Graphit hängen stark vom Dotierungsgrad ab,<sup>[24]</sup> der durch aktuelle Synthesemethoden nur schlecht kontrolliert werden kann. Daher ist es immer noch eine große, aber auch lohnende Herausforderung, effektive Ansätze für die Produktion von preiswertem Graphen mit hoher Qualität (einschließlich große Oberfläche, hohe elektrische Leitfähigkeit, Dotierungsgrad und homogene Struktur) zu entwickeln.

Hier stellen wir einen einfachen und zugleich vielseitigen Ansatz vor, um zu 2D-Kohlenstoffen in der Form von freistehenden Monoschichten bis hin zu Oligoschichten zu gelangen. Dabei wird Glucose, ein einfacher und nachhaltiger Grundbaustein carbonisiert, wobei lediglich Dicyandiamid (DCDA) für eine temporäre In-situ-Bildung von graphitischem Kohlenstoffnitrid ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) als Opferplat zugesetzt wird.<sup>[25,26]</sup> Dieser Ansatz ist auch geeignet, die Stickstoff-Dotierung der Schichten in einem weiten Bereich einzustel-

len, ohne dass dabei die Morphologie des Kohlenstoffs zu stark gestört wird. In einer typischen Synthese wurde eine Mischung aus DCDA und Glucose unter Schutzatmosphäre in zwei Stufen erhitzt, und es entstanden freistehende Graphene in 28–60 % Ausbeute (berechnet auf der Grundlage des zugefügten Kohlenstoffs aus Glucose).

Der vollständige Prozess ist in Abbildung 1 dargestellt: Die Kondensation von DCDA erzeugt Schichten aus Kohlenstoffnitrid (vereinfacht als  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  bezeichnet, Abbil-



**Abbildung 1.** Das vorgeschlagene Syntheseprotokoll für freistehendes Graphen. Untere Reihe: Wiederholungseinheiten einer idealisierten  $\text{C}_3\text{N}_4$ -Fläche (Mitte) und von Graphen (rechts); C schwarz oder grau, N blau.

dung S1), welche die entstehenden aromatischen Kohlenstoff-Intermediate durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen auf der Kohlenstoffnitrid-Oberfläche bindet und schließlich deren Kondensation in einem kooperativen Prozess in die Zwischenschichten des  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  bei 600 °C begrenzt. Die Stapelhöhe der zwei Phasen wird hierbei durch die relative Menge der beiden Monomere Glucose und DCDA gesteuert. Da die  $\text{C}_3\text{N}_4$ -Struktur bei 750 °C vollständig thermolysiert, werden die späten, graphenähnlichen Schichten bei höheren Temperaturen freilegt (Abbildung S2). Das Produkt wird auf bis zu 1000 °C erhitzt und enthält dann nur noch 4.3 Atom-% Stickstoff (hier als Gr bezeichnet).

Typische Rasterelektronenmikroskopie-Bilder (Abbildung 2a,b und Abbildung S3) der frisch hergestellten Proben enthalten bei ansteigender Vergrößerung den einheitlichen Schichtaufbau auch auf dem großen Maßstab. Die Proben erhält man als Monolithe in durchgehenden, jedoch miteinander verwobenen oder eingefalteten, dünnen Graphitschichten, ohne dass Reinigungs- oder Trennprozesse angeschlossen werden müssen. Dagegen fällt bei hohen Temperaturen chemisch reduzierter Graphit als dickeren Flocken an, die für eine starke Aggregation sprechen.<sup>[27]</sup> Die typischen Falten der freien Monoschichten oder Doppel- und Dreifachschichten wurden als tektonisches Element mit einer Größe von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  in allen Strukturen beobachtet. Hierbei muss angemerkt werden, dass die Synthese nicht im

[\*] Dr. X.-H. Li, Prof. Dr. M. Antonietti

Abteilung Kolloidchemie

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Wissenschaftspark Golm, 14424 Postdam (Deutschland)

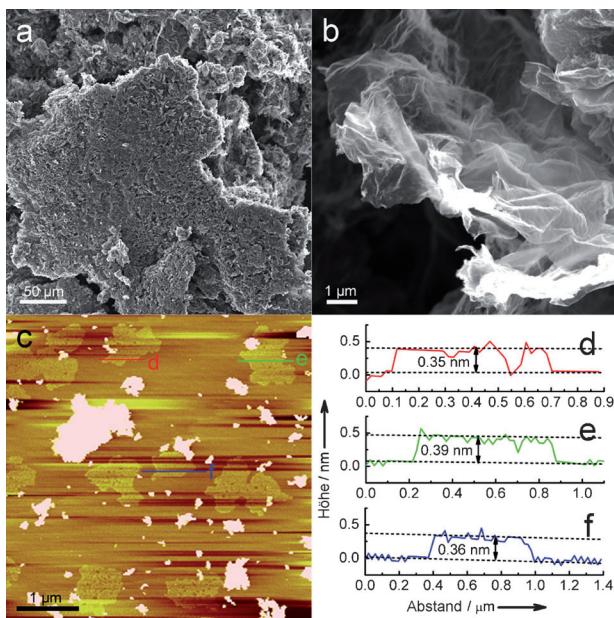
E-Mail: antonietti@mpikg.mpg.de  
xin-hao.li@mpikg.mpg.de

Dr. S. Kurasch, Prof. Dr. U. Kaiser

Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie  
Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie, Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft im Rahmen des ENERCHEM-Projekts sowie von der Alexander von Humboldt-Stiftung gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203207> zu finden.



**Abbildung 2.** Mikrostruktur der Probe Gr. a,b) Rasterelektronenmikroskopie an der hergestellten Gr-Probe mit ansteigender Vergrößerung. c) Rasterkraftmikroskopie-Bilder aus einer DMF-Lösung auf frisch gespaltenen Glimmer abgeschiedener Gr-Schichten und entsprechende Höhenmessungen (d–f).

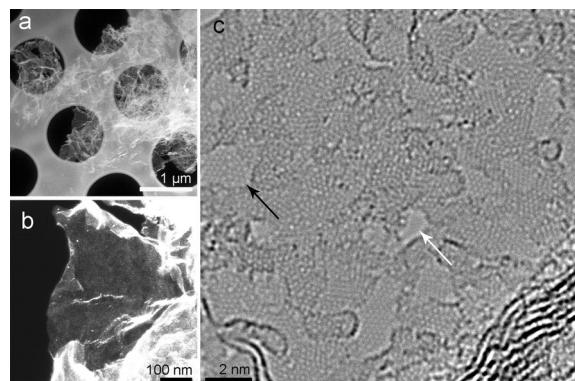
Hinblick auf eine Maximierung des lateralen Wachstums der Graphenschichten optimiert wurde.

Da ihre Dicke im Sub-Nanometer-Bereich liegt, können die Monolithe einfach dispergiert und/oder zerrissen werden. Das geschieht durch schwache Ultraschallbehandlung unter Einfluss verschiedener Lösungsmittel ohne weiteren Stabilisator, da die adsorbierten Lösungsmittelmoleküle offensichtlich selbst als Stabilisator agieren können.<sup>[28]</sup> Ähnlich zu tief reduziertem Monoschicht-Graphenoxid<sup>[29]</sup> waren unsere Strukturen sehr gut in DMF und Wasser, mittelmäßig in Ethanol und sehr schlecht in anderen Lösungsmitteln dispergierbar (Abbildung S4). Abbildung S3a zeigt einige Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Bilder, die sehr typisch für Monoschichten aus Graphen sind. Man erkennt beispielsweise deutlich die typische homogene Schichtstruktur des Materials; die Anwesenheit von irregulären Partikeln oder hohlen Strukturen (z. B. Kohlenstoff-Nanoröhren und Fullerene) in den Proben kann ausgeschlossen werden (Abbildung S5). Die TEM-Bilder (Abbildung S5 und S6) verdeutlichen weiterhin, dass die Graphendispersion im flüssigen Medium sowohl „verknitterte“ 3D-Bällchen als auch kleinere, fragmentierte, ungefaltete Nanoblättchen enthält. Der Zusatz von ultraflachem, frisch gespaltenem Glimmer kann helfen, die intrinsische Unebenheit dieser Einschicht-Flocken zu unterdrücken.<sup>[30]</sup> Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen (Abbildung 2c–f) beweisen das Vorliegen von ungefalteten Kohlenstoffatom-Schichten auf dem Glimmersubstrat mit einer einheitlichen Dicke zwischen 0.35 und 0.39 nm, die nahezu mit der theoretischen Van-der-Waals-Dicke (0.34 nm) einer idealen Graphen-Monoschicht übereinstimmt. In Abbildung 2c sind zusätzlich auch gestapelte Spezies mit einer Dicke von 10 bis 100 nm zu erkennen. Hier kann man davon ausgehen, dass die scharfen, jedoch unre-

gelmäßigen Ecken für einen Abreiß-Prozess der kleineren Flocken durch die Ultraschallbehandlung sprechen.

Eine intensivere Ultraschallbehandlung resultiert in weitergehender Exfoliation der einzelnen Schichten, aber auch in einem weiteren Zerreissen der einzelnen Graphitnanschichten (Abbildung S6).

Die Struktur der gebildeten Graphitnanschichten wird durch das AC-HRTEM-Mikroskop in atomarer Auflösung enthüllt.<sup>[31,32]</sup> Die Dunkelfeldbilder (Abbildung 3a,b) zeigen wieder die sehr homogene Dicke der ungefalteten Teile. Die

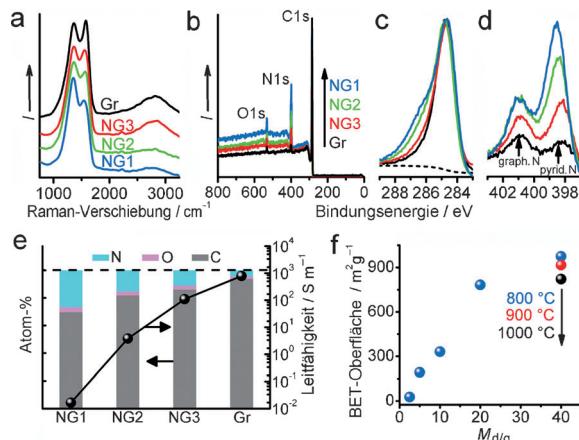


**Abbildung 3.** Dunkelfeldmikroskopie-Bilder und aberrationskorrigierte hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von Gr-Schichten. a) Dunkelfeldmikroskopisches Übersichtsbild der freien Gr-Schicht. Zur besseren Sichtbarkeit der dünnen Regionen ist das Bild in einer Quadratwurzel-Grauskala dargestellt. b) Vergrößerung eines großen, sehr dünnen und sehr gleichmäßigen Abschnitts aus (a) in einer linearen Grauskala. c) Hochauflößtes TEM-Bild von einer ähnlichen Region, das die Atomkonnektivitäten in einer graphitartigen Struktur zeigt. Der schwarze Pfeil zeigt einen Einschicht-Flecken aus regelmäßigen Sechsecken mit einer Korngrenze aus Fünf-, Sechs- und Siebenecken, wie sie ähnlich auch in CVD-Graphen-Proben gefunden wurden. Die fortgesetzte Einwirkung des Elektronenstrahls erzeugt neue Löcher in der Schichtstruktur („Strahlschaden“, weißer Pfeil).

typische Sechseckwaben-Struktur in den Molekülen (Abbildung 3c und Abbildung S7), welche bei Kohlenstoffatomen auftritt, kann hier in allen ungefalteten Teilen der primären Schicht beobachtet werden, ist aber immer auf begrenzte Domänen beschränkt. Darum möchten wir diese Schichten als „nanokristallin“ oder auch „Patchwork“-Schichten bezeichnen. Löcher entstehen durch den Elektronenstrahl bei fortgesetzten HRTEM-Untersuchungen (Abbildung 3c und Filme S1 und S2), was aber für eine sehr dünne Kohlenstoffprobe typisch ist. Neben den Ein- und Zweischichtenstrukturen werden auch hier Mehrfachschichten beobachtet, aber nur in kleineren Teilen der Probe. Die primären Graphen-Nanodomänen, welche zwischen 2 und 15 nm groß und unregelmäßig geformt sind und sichtbare Korngrenzen aufweisen, sind untereinander zu den beobachteten Mosaikschichten verbunden (Abbildung 3c und Abbildung S7b). Zweidimensionales „Patchwork“-Graphen kann man als neuartige Spezies zwischen idealem Graphen und amorphem Kohlenstoff verstehen. Eine ähnliche nanokristalline Struktur aus zweidimensionalem Kohlenstoff wurde vor kurzem auch erhalten, als aromatische Kohlenstoffbausteine auf speziellen Substraten im Hochvakuum auf 900 °C erhitzt wurden. Solche

substratbasierte Techniken können selbstverständlich kein chemisches Produkt in Gramm-Mengen erzeugen, aber trotzdem konnten dort schon die außergewöhnlichen elektrischen Eigenschaften des zweidimensionalen polykristallinen Graphens aufgezeigt werden.<sup>[19]</sup>

Röntgendiffraktogramme der Proben (Abbildung S8a) deuten an, dass es sich bei den Graphenflocken um reinen graphitischen Kohlenstoff ohne Verunreinigungen handelt. Eine G-Bande bei  $1578\text{ cm}^{-1}$  im 532-nm-Raman-Spektrum (Abbildung 4a) der Gr-Proben zeigt ebenfalls die Bildung



**Abbildung 4.** Raman-Spektrum (a), XPS-Spektrum (b), C1s-Spektrum (c) und N1s-Spektrum (d) von Gr und NG1–NG3. e) Balkendiagramm des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalts in Gr und den NGs (ermittelt aus der XPS-Analyse) sowie die entsprechenden elektrischen Leitfähigkeiten (Linie und Symbol) der Proben. Die gestrichelte Linie stellt 100 Atom-% bzw. die Grundleitfähigkeit von kristallinem Graphitpulver dar ( $1300\text{ S m}^{-1}$ ). f) BET-Oberflächen von NG und Gr, welche durch jeweils einstündiges Erhitzen von Vorstufenmischungen mit unterschiedlichen Verhältnissen  $M_{\text{dg}}$  auf  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (blau) sowie von Mischungen mit  $M_{\text{dg}}=40$  auf  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (rot) oder  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  erzielt wurden.

von graphitischem Kohlenstoff an. Ähnlich wie andere Graphit-Nanopartikel und chemisch modifizierte Graphenflocken zeigt die Probe auch eine breite D-Bande bei  $1360\text{ cm}^{-1}$ , die wir der Dotierung sowie den Korngrenzen zuschreiben, welche schon in den AC-HRTEM-Bildern beobachtet wurden. Der scharfe und unsymmetrische C1s-Peak (Abbildung 4c) bei  $284.7\text{ eV}$  im XPS-Photoemissionsspektrum schließt weiterhin größere Modifikationen des Kohlenstoffs in der Graphenprobe aus. Der Kohlenstoff dieser Probe liegt wohl fast ausschließlich  $\text{sp}^2$ -hybridisiert in konjugierten Bindungen vor. Der Anteil von Fremdatomen (Stickstoff und Sauerstoff eingeschlossen), der auf Basis der XPS-Analyse in Abbildung 4b bestimmt wurde, liegt hier unter 7 Atom-% (Abbildung 4e) und ist teilweise auf die Adsorption von kleinen Molekülen und Wasser an die Probenoberfläche zurückzuführen. Dies bestätigt auch die thermogravimetrische Untersuchung (TGA, Abbildung S8b), welche einen Masseverlust von 4.2 % unterhalb von  $180\text{ }^\circ\text{C}$  ergab. Es muss klar gestellt werden, dass diese Art von aromatischen Kohlenstoffen eine große Oberfläche und ein immenses Adsorptionspotenzial aufweist, sodass saubere Proben nur im Hochvakuum zu erhalten und zu analysieren sind. Gase, Kohlen-

stoffdioxid oder Wasser werden unter Normalbedingungen sofort fest adsorbiert. All diese Charakterisierungen unterstreichen jedoch den gut entwickelten graphitischen Charakter der gesamten Proben.

Die hergestellten Monolithen des „Patchwork“-Graphens (Abbildung 1, oben rechts) haben eine extrem geringe Dichte von  $0.0077\text{ g cm}^{-3}$  und eine sehr große spezifische Oberfläche von  $820\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (Abbildung 4f und Abbildung S9). Auf die gesamte Probe bezogen entspricht dies einer durchschnittlichen Schichtanzahl von drei. Hinsichtlich ihrer großen Oberfläche ist die Probe vergleichbar mit Graphen-Netzwerken, die über CVD-Verfahren auf Nickel-Schäumen erzeugt wurden ( $850\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , Dichte  $0.005\text{ g cm}^{-3}$ ),<sup>[33]</sup> und sie übertrifft tief reduzierte Graphenoxide und graphitische Kohlenstoffe aus Solvothermalsynthesen.<sup>[9,15]</sup> Unter Berücksichtigung der großen spezifischen Oberfläche und der vielen Korngrenzen passt auch die spezifische Leitfähigkeit (Abbildung 4e) von Pulvern des Materials mit  $785\text{ S m}^{-1}$  gut mit den Daten für CVD-erzeugte Graphitnetzwerke mit durchschnittlich drei Schichten zusammen.<sup>[33]</sup> Es scheint sogar, dass die zahlreichen Korngrenzen innerhalb der Mosaik-Schichtstruktur der elektrischen Leitfähigkeit nicht maßgeblich schaden. Im Gegenteil scheint der verzweigte Charakter des Netzwerkes aus Nano-Korngrenzen die Leitfähigkeit zu verbessern, was eine Nutzung in elektronischen Kompositen attraktiv erscheinen lässt.

Die spezifische Oberfläche und damit auch die mittlere Zahl der Graphenschichten kann man über das DCDA/Glucose-Masseverhältnis ( $M_{\text{dg}}$ ) einstellen. Bei einer Verringerung des  $M_{\text{dg}}$ -Werts von 40 auf 10 schrumpfte die spezifische Oberfläche von  $975$  über  $782$  auf  $331\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (Abbildung 4f und Abbildung S9), wobei die Zahl der Schichten von drei auf acht anstieg. Der Minimalwert von  $M_{\text{dg}}$  für die Bildung von Flocken liegt bei 10 (Abbildung S10). Ein zu niedriger  $M_{\text{dg}}$ -Wert ( $\leq 5$ ) ergab nur noch einen schwammartigen, mesopösen, 3D-vernetzten graphitischen Kohlenstoff.

Die beschriebene Methode verfügt auch über Potenzial zur Dotierung und chemischen Modifikation der Graphenschichten. Der Stickstoffanteil konnte schon in diesen ersten Versionen der Reaktionsführung über die Heiztemperatur und die Reaktionszeit eingestellt werden (siehe Tabelle S1). Der Einbau von Stickstoffatomen in die Graphenschichten resultierte in einem erhöhten Verhältnis der D- und G-Banden im Raman-Spektrum (Abbildung 4a). Eine XPS-Analyse (Abbildung 4c) ergab, dass der Stickstoffgehalt von 26.8 % auf 4.3 % sinkt, wenn die Reaktionstemperatur und/oder die Reaktionszeit erhöht wurden. Die unterschiedlichen Stickstoffanteile in den Proben hatten Einfluss auf deren Eigenschaften. Zum Beispiel war die Grundleitfähigkeit von NG1 (Stickstoffanteil 26.8 %) von nur  $0.017\text{ S m}^{-1}$  fünfmal niedriger als bei der Probe Gr. Das Vorliegen von Resten des Kohlenstoffnitrid-Templats in der NG1-Probe konnte eindeutig durch die große spezifische Oberfläche ( $975\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , Abbildung S8), die gut separierte Morphologie (durch SEM-Beobachtungen, Abbildung S11a–c) und die TGA-Ergebnisse (Abbildung S2) ausgeschlossen werden.

Die N1s-XPS-Bande (Abbildung 4d und Abbildung S11d) der Proben zeigte weiterhin, dass die Stickstoffatome in der Graphen-Matrix in pyridinischer Form und in

kleineren Mengen in graphitischer Form, d.h. mit in der Ebene eingebautem N, vorliegen. Den Abfall der Leitfähigkeit kann man auf die erhöhte Menge der pyridinischen Stickstoffatome zurückführen.<sup>[21]</sup> Anders als bei der thermischen Nachbehandlung von Graphen in Ammoniak, welche üblicherweise Stickstoff an Kanten und Materialdefekten einlagert, erhielten wir hier in allen Proben eine bestimmte Stickstoffmenge (> 10%) als graphitischen Stickstoff. Der relative Gehalt der graphitischen Stickstoffatome erhöhte sich mit der Synthesetemperatur. Weiterhin zeigte die Temperatur nur leichte Auswirkungen auf die Morphologie und die spezifische Oberfläche des resultierenden graphitischen Kohlenstoffs oder N-dotierten Kohlenstoffs (Abbildung 4 f). Sowohl die einheitliche Struktur als auch die große spezifische Oberfläche wurden in den Proben bei Temperaturvariation von 800°C zu 1000°C beibehalten. Wenn man den ambipolaren Charakter von nichtdotiertem nanokristallinem Graphen berücksichtigt, sollte unser Syntheseansatz mit variabler Dotierung auch den Weg zu einigen spezielleren elektronischen Anwendungen ebnen. Das resultierende „Patchwork“-Graphen kann zum Beispiel – monolithisch und stickstoffdotiert – als Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktion (ORR) eingesetzt werden (Abbildung S12). Die Probe Gr zeigte eine hervorragende Aktivität und gute Toleranzen gegen Kreuz-Belastung mit Methanol.

In Anbetracht der Tatsache, dass das hier vorgestellte Syntheseschema nur kostengünstige und nachhaltige Ausgangsprodukte verwendet und keine organischen Lösungsmittel, Katalysatoren, festen Substrate, Vakuumssysteme oder Nachreinigung erfordert, sollte auch die Herstellung weiterer vergleichsweiser sauberer Graphen-Materialien mit großen spezifischen Oberflächen bei akzeptablen Kosten möglich sein. Die Möglichkeit, auch variabel Dotierungen oder hoch modifizierte Graphenflächen durch Copolymerisation anzusteuern, sollte kombiniert mit der ausgezeichneten Zugänglichkeit zu verbesserten Anwendungen als effiziente und stabile Kathodenmaterialien, Katalysatoren oder Nanofüllkörper führen. Weiterhin ist natürlich auch besonders die chemische Struktur den Körnengrenzen sowie die Möglichkeit, diese gezielt durch Reaktionen anzusteuern und zu funktionalisieren, von großem Interesse, und man könnte wohl neue Eigenschaften und Anwendungen im Nanokohlenstoffbereich erwarten.

Eingegangen am 26. April 2012

Online veröffentlicht am 21. August 2012

**Stichwörter:** Glucose · Graphen · Leitfähige Materialien · Materialwissenschaften · Nanostrukturen

- [1] 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*, 666–669.
- [2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [3] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132–145.
- [4] X. S. Li, W. W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.

- [5] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706–710.
- [6] Z. Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour, *Nature* **2010**, *468*, 549–552.
- [7] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 487–496.
- [8] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [9] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217–224.
- [10] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
- [11] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*, 282–286.
- [12] M. Segal, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 612–614.
- [13] Y. W. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, R. S. Ruoff, *Science* **2011**, *332*, 1537–1541.
- [14] Y. P. Zhai, Y. Q. Dou, D. Y. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4828–4850.
- [15] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 30–33.
- [16] J. S. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [17] J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blanckenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. F. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
- [18] L. Dössel, L. Gherghel, X. L. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2588–2591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540–2543.
- [19] A. Turchanin, D. Weber, M. Bünenfeld, C. Kisielowski, M. V. Fistul, K. B. Efetov, T. Weimann, R. Stosch, J. Mayer, A. Göltzhausen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3896–3904.
- [20] X. R. Wang, X. L. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. L. Wang, J. Guo, H. J. Dai, *Science* **2009**, *324*, 768–771.
- [21] X. L. Li, H. L. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15939–15944.
- [22] D. C. Wei, Y. Q. Liu, Y. Wang, H. L. Zhang, L. P. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752–1758.
- [23] L. T. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. M. Dai, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321–1326.
- [24] L. Y. Zhao, R. He, K. T. Rim, T. Schiros, K. S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S. P. Chockalingam, C. J. Arguello, L. Pálová, D. Nordlund, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, T. F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G. W. Flynn, A. N. Pasupathy, *Science* **2011**, *333*, 999–1003.
- [25] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908.
- [26] X.-H. Li, J.-S. Chen, X. C. Wang, J. H. Sun, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8074–8077.
- [27] Z. H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4350–4358.
- [28] X.-H. Li, J.-S. Chen, X. C. Wang, M. E. Schuster, R. Schlögl, M. Antonietti, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 642–646.
- [29] S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. S. Li, A. Velamakanni, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1593–1597.
- [30] A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, A. Dimiev, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3095–3102.
- [31] A. Chuvalin, E. Bichoutskaia, M. C. Gimenez-Lopez, T. W. Chamberlain, G. A. Rance, N. Kuganathan, J. Biskupek, U. Kaiser, A. N. Khlobystov, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 687–692.
- [32] J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, U. Kaiser, J. C. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 105505.
- [33] Z. P. Chen, W. C. Ren, L. B. Gao, B. L. Liu, S. F. Pei, H.-M. Cheng, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 424–428.