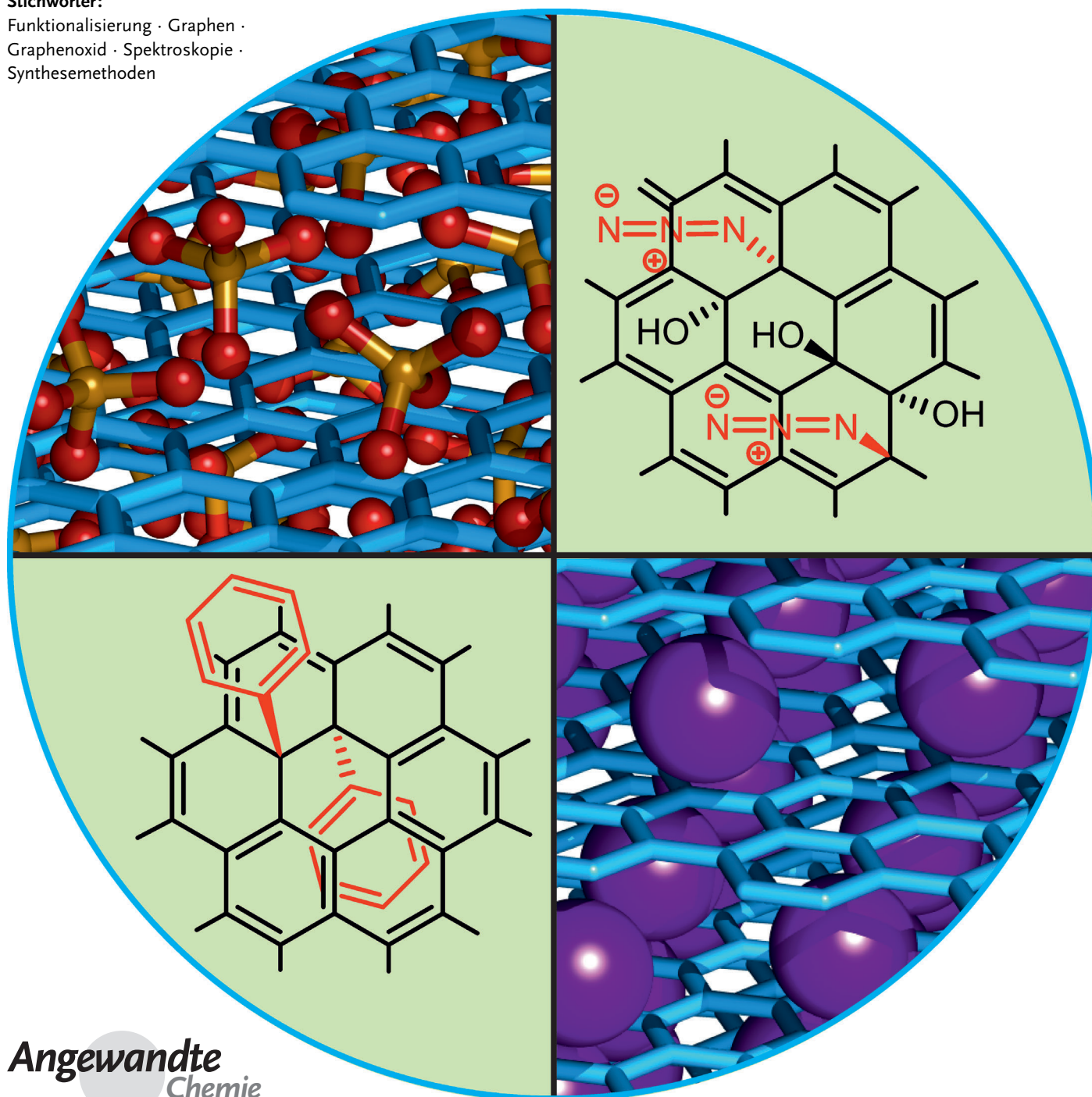


Chemie an Graphen und Graphenoxid – eine Herausforderung für Synthesechemiker

Siegfried Eigler* und Andreas Hirsch*

Stichwörter:

Funktionalisierung · Graphen ·
Graphenoxid · Spektroskopie ·
Synthesemethoden



Die chemische Herstellung von Graphen sowie seine kontrollierte nasschemische Modifikation sind anspruchsvolle Ziele für Syntheschemiker. Ebenso bedarf es ausgeklügelter analytischer Methoden, um Reaktionsprodukte zu charakterisieren. In diesem Aufsatz beschreiben wir zunächst die Struktur von Graphen und Graphenoxid. Anschließend stellen wir die gängigsten Methoden für die Synthese dieser auf Kohlenstoff basierenden Nanomaterialien vor. Wir fassen den wissenschaftlichen Erkenntnisstand zur nichtkovalenten und kovalenten chemischen Funktionalisierung zusammen und legen besonderen Wert auf die Unterscheidung der Begriffe Graphit und Graphen sowie Graphitoxid und Graphenoxid. Für die Entwicklung alltagstauglicher Anwendungen ist ein verbessertes grundlegendes Verständnis der Struktur und chemischen Eigenschaften von Graphen und Graphenoxid unerlässlich.

1. Einleitung: Graphen und Graphenoxid – Chancen und Aufgaben für Syntheschemiker

Untersuchungen über Graphen und Graphenoxid (GO) sind ein junges und wachsendes interdisziplinäres Forschungsfeld, das Disziplinen wie Chemie, Physik, Materialwissenschaften, Herstellung von Bauteilen sowie Nanotechnologie überspannt.^[1] Gleichzeitig hat die Forschung über Graphen und GO eine recht lange Vergangenheit.^[1d-f,2] Die aktuelle Popularität dieser Forschung begann 2004, als Geim, Novoselov et al. die Abscheidung und Charakterisierung einzelner Lagen des Graphits auf einer Oberfläche veröffentlichten.^[1a] Ihre grundlegenden Experimente mit Graphen wurden 2010 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt.^[1b,c,3] Dank der Erfahrung, die bei der Erforschung anderer Kohlenstoffallotrope gesammelt wurde, konnten in schneller Folge die außergewöhnlichen elektronischen, optischen und mechanischen Eigenschaften von Graphen entdeckt werden.^[4] Wegen der hohen Ladungsträgermobilitäten, der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, der Transparenz und der mechanischen Festigkeit ist Graphen ein interessantes Material für zukünftige Hochtechnologieanwendungen.

Über den aktuellen Stand der Graphentechnologie hinsichtlich Modellanwendungen wurde ausführlich berichtet.^[6] Viele Bauelemente, die auf Graphen basieren, übertreffen die Leistung von etablierten Systemen wie Hochfrequenztransistoren, faltbarer und dehnbarer Elektronik, Lichtsensoren,^[6b,7] Kondensatoren,^[8] transparenten Elektroden^[9] und Sensoren im Allgemeinen^[10] sowie von Systemen zur H₂-Herstellung,^[11] zur Beseitigung von Umweltverschmutzungen,^[12] für Energieanwendungen^[13] und für biomedizinische Anwendungen^[7b,14] oder auch von Verbundwerkstoffen.^[15]

Welche Aufgabe können die Syntheschemie und speziell die nasschemische Synthese im Forschungsgebiet der Graphen- und GO-Technologie übernehmen und wie kann das Forschungsfeld durch die Chemie entscheidend vorangetrieben werden? In den letzten 20 Jahren erlebten wir bereits die chemische Funktionalisierung anderer synthetischer Kohlenstoffallotrope, wie der Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren, die unter anderem zu einer verbesserten Löslichkeit

und damit Prozessierbarkeit geführt hat. Außerdem wurden die Eigenschaften durch die Kombination mit anderen Substanzklassen gezielt angepasst, und nicht zuletzt wurden beispiellose Reaktionsprinzipien entdeckt.^[16] Zahlreiche definierte, kovalent und nichtkovalent funktionalisierte Derivate der Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren wurden bereits hergestellt, von denen viele hervorragende Eigenschaften aufweisen. Sicherlich kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass das chemische Verhalten von Graphen und Graphenoxid dem der Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren ähnelt, besonders im Hinblick auf Additionsreaktionen am konjugierten π -System. Es wird allerdings auch ein deutlicher Unterschied zu Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren erwartet, gerade wegen des flachen und spannungsfreien Graphengerüsts, das von beiden Seiten zugänglich ist, wenn es in einem Lösungsmittel dispergiert wurde.

Graphen ist ein zweidimensionales (2D-)Kohlenstoffallotrop, das als Festkörper wie auch als Makromolekül mit einer Molmasse von 10^6 bis 10^7 g mol⁻¹ angesehen werden kann. In natürlichem Graphit hängen die Graphenlagen durch ausgeprägte π - π -Wechselwirkungen zusammen. Diese nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den Schichten tragen entscheidend zur hohen thermodynamischen Stabilität von Graphit bei. Deshalb müssen stets diese Kräfte bei nasschemischen Reaktionen überwunden werden. Dies führt beispielsweise dazu, dass eine beabsichtigte Vereinzelung der

Aus dem Inhalt

1. Einleitung: Graphen und Graphenoxid – Chancen und Aufgaben für Syntheschemiker	7853
2. Strukturdefinitionen und chemische Konzepte	7854
3. Herstellung von Graphen und Graphenoxid	7857
4. Nichtkovalente und kovalente Modifizierungen von Graphen	7861
5. Funktionalisierung von Graphenoxid	7864
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	7867

[*] Dr. S. Eigler, Prof. Dr. A. Hirsch
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Department Chemie und Pharmazie
und
Institut für Neue Materialien und Prozesstechnik (ZMP)
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
und
Dr.-Mack Straße 81, 90762 Fürth (Deutschland)
E-Mail: siegfried.eigler@fau.de
andreas.hirsch@fau.de

Lagen des Graphits oder die Stabilisierung von Graphen in einem Lösungsmittel immer mit der Aggregatbildung in Konkurrenz stehen. Es sollte klargestellt werden, dass isoliertes Graphen nur auf einem festen Substrat, wie einer Oberfläche, stabilisiert werden kann. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass so etwas wie Graphenpulver nicht existiert, da Graphen zumindest teilweise wieder zu Graphit aggregiert! Eine Möglichkeit, individuelle Graphenlagen zu stabilisieren, bietet allerdings ein „Maskieren“ der Oberfläche durch chemische Funktionalisierung.^[17] Dennoch wurde bisher noch kein Graphitkristall vollständig in einem Lösungsmittel so dispergiert, dass ausschließlich individuelles Graphen vorlag. Immerhin gelingt es mit einem Tensid, einen bestimmten Teil von Graphit als Graphen zu dispergieren. Die nasschemische Umwandlung von Graphen in ein Derivat wie GO ermöglicht jedoch eine effiziente Herstellung von Dispersionen.^[18] Auch wenn die Nasschemie mit Schwierigkeiten und Limitierungen verbunden ist, bleibt die Funktionalisierung von Graphen ein zwar anspruchsvoller, aber doch vielversprechender Ansatz. So sind viele interessante Hybridsysteme vorstellbar, die aus kovalent gebundenen Bausteinen aufgebaut werden könnten. Beispielsweise könnte elektrisch leitfähiges Graphen mit selektiven Rezeptoren kombiniert werden, wodurch eine Überwachung von Biomolekülen in vivo ermöglicht wird. Um solch ein ehrgeiziges Ziel zu erreichen, muss die Bildung und Stabilität chemischer Bindungen von Addenden am Graphen zweifelsfrei nachgewiesen werden. Außerdem muss in jedem Fall der Funktionalisierungsgrad des Graphens ermittelt werden, und es müssen mögliche Nebenreaktionen vermieden werden. Bei der chemischen Synthese einer neuen Verbindung stehen stets die Reinigung und zweifelsfreie Strukturbestimmung des Produkts im Vordergrund. Die chemische Charakterisierung von Graphenderivaten ist anspruchsvoll, da deren Polydispersität, Polyfunktionalität und oftmals auch schlechte Löslichkeit besondere Schwierigkeiten mit sich bringen. Außerdem können keine klassischen Methoden, die von Synthesechemikern seit Jahrzehnten verwendet werden, um neue Moleküle zu isolieren und zu charakterisieren, wie Chromatographie, Massenspektrometrie oder NMR-Spektroskopie, angewendet werden. Deshalb müssen nicht nur neue und effiziente Konzepte für die chemische Funktionalisierung von Graphen und GO entwickelt werden, sondern es müssen auch neue analytische Methoden erarbeitet und angewendet

werden, die eine zufriedenstellende Charakterisierung ermöglichen.

In diesem Aufsatz bieten wir einen Überblick zum aktuellen Stand der Nasschemie von Graphen und Graphenoxid. Wir werden zunächst wichtige Strukturmerkmale von Graphen und Graphenoxid beleuchten; anschließend schildern wir Methoden zu ihrer Herstellung, um Ausgangsmaterial für die chemische Derivatisierung zur Verfügung zu stellen. Abschließend stellen wir Konzepte für die Funktionalisierung vor und diskutieren bestehende Aufgaben auf dem Gebiet der Modifizierung von Kohlenstoffallotropen.

2. Strukturdefinitionen und chemische Konzepte

Die Begriffe Graphit, Graphen, Graphitoxid und Graphenoxid sind in der Literatur häufig zu finden, jedoch werden sie oftmals missverständlich verwendet, was zu Verwirrungen führen kann. Aus diesem Grund wollen wir zunächst diese Begriffe erklären, bevor wir damit beginnen, die Nasschemie von Graphen und GO zu diskutieren.

2.1. Graphit

Graphit kommt in der Natur vor, kann aber auch künstlich hergestellt werden.^[19] Die dreidimensionale (3D-)Abfolge der einzelnen sp^2 -Lagen kann zu einer hexagonalen (AB) oder rhomboedrischen Schichtfolge (ABC) oder zu einer turbostratischen Struktur, ohne eine geordnete Schichtfolge, führen.^[20] Natürlicher Graphit besteht, je nach Herkunft und Charge, aus unterschiedlichen Anteilen dieser Strukturen, wodurch die Reaktivität beeinflusst wird.^[19] Die ideale Struktur von Graphit ist in Abbildung 1 gezeigt, aber die chemische Reaktivität wird auch besonders durch Risse und Löcher in natürlichem Graphit beeinflusst.

2.2. Graphen

Wie in Abbildung 1B gezeigt ist, handelt es sich bei Graphen um eine einzelne Lage von Graphit aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in einer Honigwabenzustuktur angeordnet sind. Als Deskriptor für Graphen soll in



Siegfried Eigler promovierte 2006 in organischer Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg bei Norbert Jux. Anschließend beschäftigte er sich bei der DIC Berlin GmbH mit leitfähigen Polymeren. Als Projektleiter begann er 2008 mit der Erforschung von Graphenoxid. 2011 ging er als Dozent und wissenschaftlicher Assistent an das Institut für Chemie und Pharmazie und Institut für Neue Materialien und Prozesstechnik der Universität Erlangen-Nürnberg und begann dort mit seiner Habilitation. Sein Forschungsgebiet ist die defektfreie Synthese, Strukturaufklärung und kontrollierte Funktionalisierung von Graphenoxid.



Andreas Hirsch promovierte 1990 in organischer Chemie. Danach forschte er am Institute for Polymers and Organic Solids in Santa Barbara (USA). 1991 kehrte er als wissenschaftlicher Assistent an das Institut für Organische Chemie in Tübingen zurück. Nach seiner Habilitation (1994) wurde er Chemieprofessor an der Universität Karlsruhe. Seit 1995 ist er Lehrstuhlinhaber für Organische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Seine Forschungsinteressen sind synthetische Kohlenstoffallotrope, supramolekulare Chemie und Nanochemie.

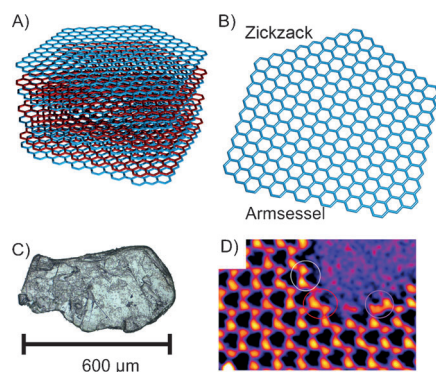


Abbildung 1. Schematische Darstellung von A) der idealen Graphitstruktur mit AB-Schichtfolge und B) der Struktur einer Graphenlage mit Zickzack- und Armsesselrändern. C) Photographie natürlichen Graphits mit sichtbaren makroskopischen Rissen und Löchern. D) HRTEM-Bild von Graphen mit einem Rand. Adaptiert aus Lit. [5] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: Nature Communications, Copyright 2014.

diesem Aufsatz G_1 dienen. Der Index „1“ zeigt dabei an, dass genau eine Lage von Graphit betrachtet wird. Dementsprechend werden zwei π - π -gestapelte Graphenlagen als G_2 gekennzeichnet, die auch als Bilagengraphen oder bilagiges Graphen bezeichnet werden können. Aggregate aus weniger als zehn Graphenlagen ($G_{<10}$) werden weniglagiges Graphen genannt.

Ideales Graphen bestünde aus einer unendlich ausgedehnten Kohlenstoffebene, dahingegen hat reales Graphen Ränder, deren Kohlenstoffatome entweder in Zickzackanordnung oder in Buchten- oder Armsesselanordnung vorliegen. Das hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie(HRTEM)-Bild von Graphen in Abbildung 1D zeigt Graphen mit einem charakteristischen Rand.^[5] Hierbei wird die atomare Struktur von Rändern sichtbar. Außer der Struktur von Rändern wurden auch Strukturdefekte mit HRTEM erforscht.^[21] Die Struktur von Graphen, das über Gasphasenabscheidung (CVD) auf Kupfer generiert und anschließend zur Analyse auf ein geeignetes Substrat überführt wurde, ist in Abbildung 2 gezeigt.^[21] Außer einigen Löchern sind ineinander übergehende Graphengebiete sichtbar, die durch so genannte Korngrenzen mit unterbrochener hexagonaler Symmetrie verbunden sind. An diesen Korngrenzen erkennt man auch Fünf- und Siebenringe.^[21,22] Strukturdefekte führen zu lokal gewölbten Strukturen, was zu lokalen Dotierungseffekten führt, wodurch schließlich auch die Reaktivität von Graphen beeinflusst wird.^[23]

2.3. Graphitoxid und Graphenoxid

Untersuchungen zu den Eigenschaften und Anwendungen von GO wurden in großem Umfang zusammengefasst.^[6a,24] GO ist eine einzelne Lage von Graphitoxid. Bei der Bildung von Graphitoxid werden die Graphenlagen im Graphit mit einer Säure interkaliert, wobei eine Stufe-1-Interkalationsverbindung gebildet wird, bei der sich zwischen jeder einzelnen Lage Interkalate befinden. Graphitoxid wird

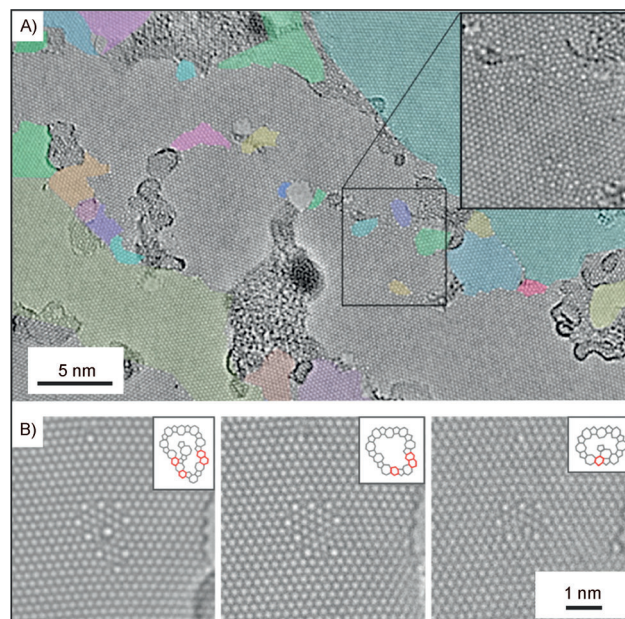


Abbildung 2. A) HRTEM Bild von Graphen mit verschiedenfarbig hervorgehobenen Domänen; Einschub: Vergrößerung mit Korngrenzen; B) Vergrößerung von defektreichen Fünf- und Siebenringstrukturen. Wiedergabe aus Lit. [21] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2012.

nun gebildet, indem beide Seiten der Basisebene einer solchen Stufe-1-Interkalationsverbindung oxygeniert werden. Die Ablösung einzelner Lagen des Graphitoxids führt zu GO (Abbildung 3). Die genaue Zusammensetzung der funktionellen Gruppen im GO hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Großen Einfluss haben die Reaktionszeit, die Temperatur und ebenso die Art der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Üblicherweise liegt der Masseanteil des Kohlenstoffs im GO bei 45 %. Zwar wurden verschiedene Strukturmodelle für GO vorgeschlagen, jedoch ist GO ein polydisperses Material, dessen genaue Struktur kaum präzise visualisiert werden kann.

Innerhalb des σ -Netzwerks des C-Gerüsts können leicht Defekte wegen einer Überoxidation gebildet werden. Dieser Prozess führt zur Bildung von CO_2 . Solche Defekte im Kohlenstoffgerüst von GO sind kaum zu charakterisieren und können nicht ausgeheilt werden, ohne das Kohlenstoffgerüst neu anzuordnen, was Temperaturen von $> 1500^\circ\text{C}$ bedarf.^[27] In Abschnitt 3.2.3 werden wir ausführen, wie die Defektdichte im GO nach chemischer Reduktion bestimmt werden kann.^[28] Kürzlich ist es uns gelungen, eine neue Vorschrift für die Synthese von GO aufzustellen, bei der das Kohlenstoffgerüst größtenteils erhalten bleibt und nur ein geringer Anteil an σ -Lochdefekten gebildet wird. Die verbleibende Defektdichte kann bei niedrigen 0.01 % liegen.^[29] Demnach hat diese neue Art von GO ein beinahe intaktes honigwabenförmiges Kohlenstoffgerüst. Wir bezeichnen dieses GO mit einem fast vollständig intakten Kohlenstoffgerüst als ai-GO („almost intact GO“). Der Unterschied zwischen Graphen, das über konventionelle Herstellungsverfahren von GO produziert wurde, und Graphen aus ai-GO wird in Abbildung 4 verdeutlicht.

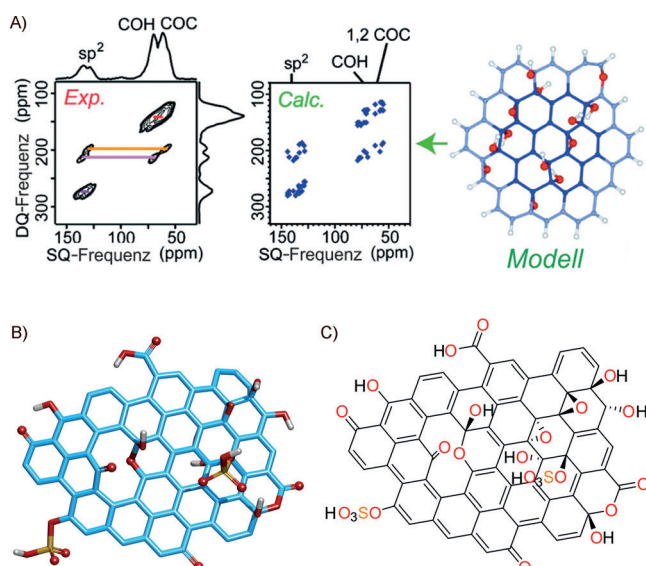


Abbildung 3. A) ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung von ^{13}C -markiertem Graphitoxid; DQ = double quantum, SQ = single quantum. Wiedergabe aus Lit. [25] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2010. B) Strukturmodell von GO mit zusätzlichen Organosulfatgruppen neben Hydroxy- und Epoxygruppen auf beiden Seiten der Basisebene und Hydroxy-, Carbonyl- und Lactolgruppen sowie Carbonsäurefunktionen an Rändern. Eine vorgeschlagene Defektstruktur eines Loches ist gezeigt, das durch Verlust eines Kohlenstoffatoms generiert wurde. Die Ränder dieses Defekts werden durch eine Carbonylgruppe und ein Halbacetal stabilisiert.^[26] C) Strukturformel für das in (B) gezeigte Strukturmodell.

2.3.1. „Oxo“-Funktionalitäten an Graphen und GO

Das geeignetste Strukturmodell für GO basiert auf den Untersuchungen von Lerf, Klinowski et al. und wurde durch die Arbeiten von Ishii et al. und Gao et al. bestätigt und weiterentwickelt.^[25,26b,30] Hierfür wurde auch ^{13}C -markiertes Graphitoxid hergestellt und mit Festkörper-NMR-Spektroskopie analysiert.^[25] Die erhaltenen Daten lassen darauf schließen, dass sich Hydroxy- und Epoxidgruppen in nächster Nähe zueinander befinden (Abbildung 3 A) und ein Teil sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs bei der Oxidation unangetastet bleibt. Wird GO in Schwefelsäure hergestellt, kann es mit einem Schwefelgehalt von bis zu 6 % erhalten werden, wobei der Schwefelgehalt auf kovalent gebundene Sulfateinheiten zurückzuführen ist (Abbildung 3 B).^[26a] Dieses Organosulfat ist in reinem Wasser bei Raumtemperatur hydrolysestabil und kann von adsorbiertem anorganischem Sulfat unterschieden werden. Außerdem trägt es zur Acidität von GO bei und ermöglicht chemische Reaktionen.^[31]

2.3.2. Addenden an Rändern und Defekten

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden Lactolgruppen an Rändern von Graphen gefunden und sind im GO-Modell in Abbildung 3 wiedergegeben.^[26b] Andere O-Funktionalitäten sind Carbonsäuren sowie Hydroxy- und Carbonylgruppen. Man sollte beachten, dass die Ränder entweder Zickzackstrukturen oder buchtenartige Armses-

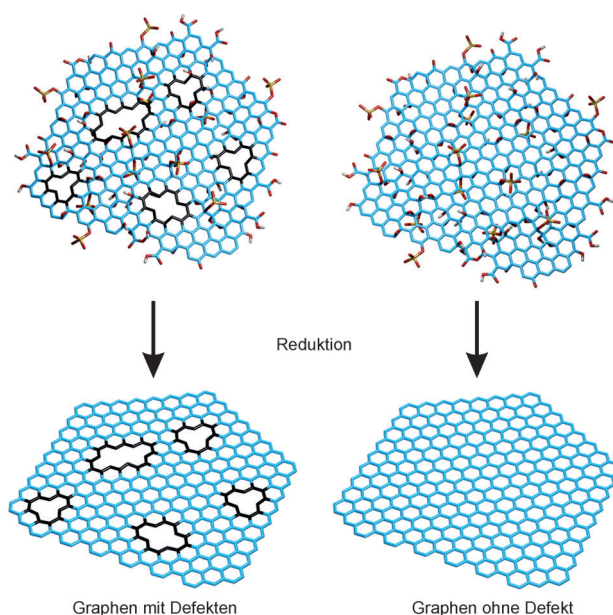


Abbildung 4. GO mit α -Lochdefekten kann nur zu Graphen mit α -Lochdefekten umgesetzt werden; verbleibende funktionelle Gruppen an Rändern wurden ausgeblendet. Andererseits kann ai-GO zu Graphen mit einem beinahe intakten Kohlenstoffgerüst reduziert werden.^[27]

selstrukturen aufweisen. Die Oxidation an Rändern führt daher zu Carbonyl- oder Hydroxygruppen. Die Bildung von Carboxy- oder Lactolgruppen setzt hingegen einen C-C-Bindungsbruch voraus, der unter Umständen mit dem Verlust von Kohlenstoff einhergeht. Dies ist durch Überoxidation und CO_2 -Bildung während der Synthese möglich.

Allgemein ist es so, dass nach den Synthesevorschriften von Brodie,^[32] Staudenmeier^[33] oder Hummers et al.^[34] der Verlust an Kohlenstoff und die Bildung von CO_2 nicht verhindert werden. Neuere Arbeiten lassen darauf schließen, dass bereits etwa ein CO_2 -Molekül pro 35–55 Kohlenstoffatome des Kristallgitters beim Oxidationsprozess gebildet wird und dass das Endprodukt etwa eine Carbonylgruppe pro 10–12 Kohlenstoffgitteratome enthält.^[35] Folglich bedeutet der Verlust von Kohlenstoff, der aus dem Kohlenstoffgerüst stammt, die Bildung permanenter Defekte aus Löchern unterschiedlicher Größe (Abbildung 4). Die Ränder der Defekte sind mit Sauerstoff-haltigen funktionellen Gruppen abgesättigt; eine vorgeschlagene Struktur ist in Abbildung 3B,C gezeigt.

Die heterogene Struktur von GO kann mithilfe von HRTEM aufgeklärt werden (Abbildung 5).^[36] HRTEM-Bilder zeigen, dass GO aus oxidierten Regionen neben kleinen, unversehrten, π -konjugierten Bereichen besteht. Trotz dieser hochauflösenden Bilder bleibt es schwierig, Defekte der Größe eines einzelnen Atoms zu identifizieren.^[36] Einblicke in die Struktur von GO wurden auch mit Rastertunnelmikroskopie (STM) erhalten^[37] und zeigen deutlich, dass es sich bei GO strukturell nicht um ein einheitliches Material handelt. Es ist auch wichtig zu bedenken, dass die chemische Zusammensetzung, die Art und der Anteil von Sauerstoff-haltigen Addenden von der Herstellungsweise abhängen.

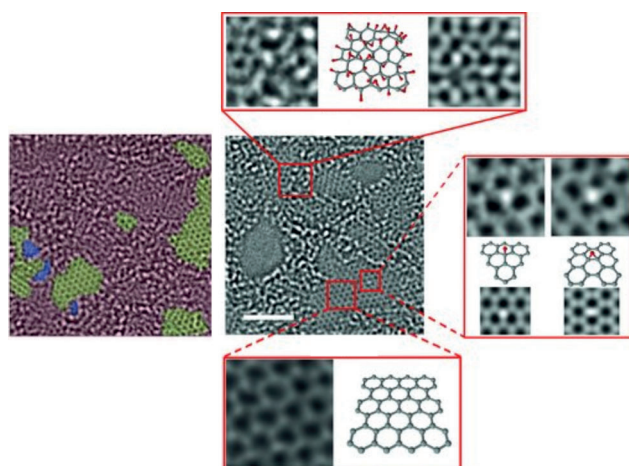


Abbildung 5. HRTEM-Bild von GO, das unversehrte Regionen (grün) von Graphen (1–2 nm), Löcher (blau) und stark oxidierte Regionen (rot) zeigt; Einschub: Vergleich gemessener und anhand von Strukturmodellen simulierter Bilder. Wiedergabe aus Lit. [36] mit Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Copyright 2010.

3. Herstellung von Graphen und Graphenoxid

Graphen wurde über nasschemische Verfahren mit unterschiedlichen Methoden hergestellt, von denen jede Vorzüge, aber auch Limitierungen aufweist. Zum Vergleich werden kurz auch nicht nasschemische Methoden behandelt, die einen Zugang zu geringen Mengen Graphen hoher Qualität ermöglichen.

3.1. Nicht nasschemische Methoden zur Herstellung von Graphen auf Oberflächen

Eine gängige nicht nasschemische Herstellungsmethode für Graphen beruht auf der Gasphasenabscheidung kleiner Moleküle auf Metalloberflächen und findet bei etwa 1000 °C statt. Eine bevorzugte Oberfläche ist Kupfer, und die Methode ist zur Herstellung fortlaufender Graphenfilme geeignet. Allerdings enthalten solche Graphenfilme Korngrenzen und müssen auf das vorgesehene Substrat übertragen werden.^[38]

Einige vereinzelte Graphenflocken können durch mechanisches Abspalten aus Graphit mit einem Klebeband erhalten werden.^[1a] Diese Flocken sind auf einem geeigneten Substrat, wie einer Si-Halbleiterscheibe mit einer 300 nm dicken SiO₂-Beschichtung, sichtbar. Beobachten lassen sich die Flocken mit einem Lichtmikroskop oder sogar mit bloßem Auge, was für Untersuchungen an einzelnen Graphenflocken große Vorteile bietet.^[1a,39] Graphen kann auch aus SiC erhalten werden (Epitaxialwachstum), jedoch bleibt die Isolierung von Graphen bisher eine komplexe Technik.^[40] All diese Methoden sind nicht für die chemische Massenfunktionalisierung geeignet. Dennoch eignet sich solches Graphen dafür, Reaktionen eingehend zu untersuchen, weil es geringe Defektdichten von schätzungsweise 0.01–0.001 % aufweist. Daher können chemische Reaktionen mit Raman-

Spektroskopie leicht identifiziert werden, was in Abschnitt 3.2.3 näher ausgeführt wird.^[41]

3.2. Nasschemische Synthese von Graphenoxid und Graphen

Die Oxidation von Graphit zu Graphitoxid, das auch Graphitsäure genannt wird, wurde erstmals 1840 von Schafhaeütl beschrieben.^[42] Brodie entdeckte 1855 die Bildung einer gelben Graphitsäure nach der Oxidation von Graphit in Salpetersäure mit Kaliumchlorat als Oxidationsmittel.^[43] Staudenmaier optimierte das Verfahren und minimierte die Gefahr von Explosionen, die durch die Anreicherung von ClO₂ entstehen können.^[33,44] Charpy beschrieb 1909 die Oxidation von Graphit in Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel. Dabei sollte die Temperatur unter 45 °C gehalten werden, um eine erhebliche Bildung von CO₂ zu unterdrücken.^[45] Diese Prozedur erwies sich als skalierbar und wurde später Hummers-Methode genannt.^[34,46] Die Hummers-Methode kann im Labor im Multigrammmaßstab durchgeführt werden und ist die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von Graphitoxid. GO wird nach Delaminierung in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten. Diese einzelnen Lagen werden GO genannt.

3.2.1. Intermediate bei der Oxidation von Graphit in Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel

Der Mechanismus der Oxidation von Graphit in Schwefelsäure ist bisher noch nicht vollständig aufgeklärt worden, es gibt aber Hinweise auf einige Schlüsselintermediate. Gewöhnlich wird für die Synthese von GO im makroskopischen Maßstab natürlicher Graphit verwendet (Abbildung 6). Zuerst wird in Schwefelsäure dispergierter Graphit in der Gegenwart eines Oxidationsmittels von Schwefelsäure interkaliert. Dieser Vorgang führt zur Bildung von Graphitsulfat, einer Interkalationsverbindung des Graphits (GIC).^[47] Die Interkalation wird von einer Aufweitung des Schichtabstands begleitet, was zu einer Aktivierung des Graphits führt. Es wurde angenommen, dass entweder Permanganat oder in situ gebildetes Dimanganheptoxid als aktives Oxidationsmittel fungiert.^[24c] Diese oxidierenden Spezies müssen leicht durch den Raum zwischen den Graphenschichten des Graphitsulfats diffundieren können und bilden bei der Reaktion mit Kohlenstoff Manganester. Es ist wünschenswert, diesen Prozess zu steuern, um Überoxidation, die Bildung von CO₂ und die damit verbundene Bildung permanenter Strukturdefekte im Graphengerüst zu vermeiden. Die Hydrolyse der Manganester und das Auflösen von Mangan-Oxo-Spezies gelingen durch die Zugabe von Wasser und Wasserstoffperoxid. Man kann annehmen, dass cyclische Organosulfatgruppen während der Oxidation nach teilweiser Hydrolyse der Manganester in Schwefelsäure gebildet werden.^[35] Die darauf folgende Aufarbeitung begünstigt entweder die partielle Hydrolyse der cyclischen Organosulfate zu Organosulfat oder die vollständige Hydrolyse, die durch das Einwirken von Salzsäure, besonders bei Temperaturen über Raumtemperatur, weiter begünstigt wird.^[26a,48] Die Reinigung von Graphitoxid wird meist entweder durch wiederholtes Zentrifu-

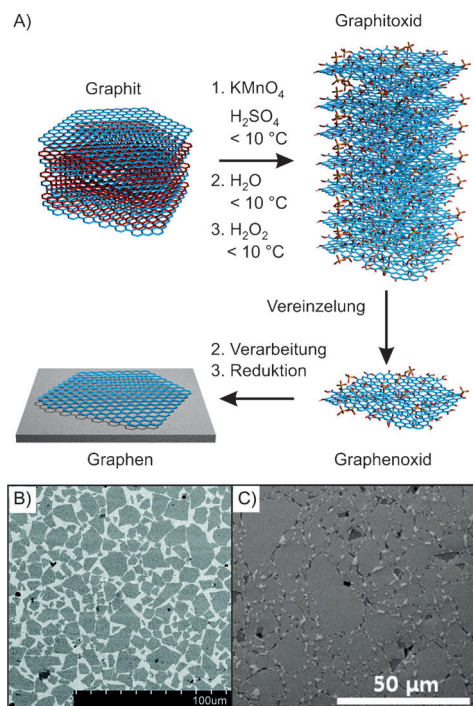


Abbildung 6. A) Synthese von ai-GO und Graphen ausgehend von Graphit und Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel; Rasterkraftelektronenmikroskopie (SEM)-Bild von B) einem Langmuir-Blodgett-Film aus GO^[50a,b] (Wiedergabe aus Lit. [50a] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009) und C) einem rotationsbeschichteten GO-Film (Wiedergabe aus Lit. [50c] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013).

gieren und Dispergieren in Wasser oder durch ein Dialyseverfahren erreicht.^[49] Eine Ultraschallbehandlung erleichtert das Ablösen einzelner Lagen von Graphitoxid, und es wird GO gebildet. GO kann in Wasser und polaren Lösungsmitteln dispergiert werden; die vereinzelten Lagen lassen sich durch verschiedenste Techniken prozessieren, wie die Langmuir-Blodgett-Methode oder eine Rotationsbeschichtung (Abbildung 6B,C).^[18,50] Die laterale Ausdehnung von abgeschiedenen GO-Flocken liegt gewöhnlich zwischen wenigen 10–100 nm und 100 µm.^[51]

Es hat sich herausgestellt, dass eine Steuerung der Prozesstemperatur (< 5–10 °C) sowohl während der Oxidation als auch vor allem bei der Aufarbeitung die Überoxidation der Graphenlagen unterdrückt. Diese Prozedur ermöglicht die Herstellung von GO mit einem weitgehend intakten σ -Gerüst aus C-Atomen (ai-GO), dessen Defektdichte niedrige Werte von bis zu 0.01 % erreicht.^[29,52]

3.2.2. Reduktion von GO zu Graphen

Die Reduktion von GO zu Graphen wurde mit einer Vielzahl von Methoden durchgeführt.^[53] Der einfachste Weg ist Erhitzen, was zu einer Disproportionierung von GO in CO₂ und Graphen führt. Auch wenn diese Methode durch ihre Einfachheit besticht, so wird bei weitem kein perfektes Graphen erhalten,

selbst bei Temperaturen bis 1100 °C. Stattdessen bildet sich ein durchbrochenes Kohlenstoffgerüst, das σ -Lochdefekte enthält und dessen Ränder Sauerstofffunktionen, wie Carbonyl- und Ethergruppen, aufweisen (Abbildung 4).^[54] Temperaturen von über 1500 °C sind nötig, um eine vollständige Desoxygenierung zu erreichen, Bedingungen, die auch zu einer Neuorganisation des Kohlenstoffgerüsts führen.^[27] Solche Bedingungen sind wegen hoher Energiekosten oder der Unverträglichkeit mit temperaturempfindlichen Substraten nicht vorteilhaft. Außerdem sind CVD-Methoden zur Graphenherstellung überlegen, und das bei niedrigeren Temperaturen, gepaart mit einer besseren Qualität des hergestellten Graphens. Das einzige Beispiel für eine reversible Addition und thermische Eliminierung von Sauerstoffatomen wurde bei geringen Sauerstoffkonzentrationen im Vakuum beobachtet.^[55] Andere Bedingungen führen stets zur Bildung permanenter Defekte innerhalb des σ -Kohlenstoffgerüsts. Sogar der Versuch, Defekte innerhalb des Kohlenstoffgerüsts mit kleinen Molekülen bei > 800 °C auszuheilen, gelang nur teilweise.^[56] Aus den oben genannten Gründen werden Reduktionsmittel und nur Temperaturen < 200 °C genutzt. Oftmals werden Hydrazin sowie Iodwasserstoff als Reduktionsmittel verwendet.^[53c] Eine Gemeinsamkeit aller Reduktionsmethoden ist, dass intaktes Graphen niemals aus GO mit Defekten erhalten wird.

Die Ermittlung der lokalen Graphenbereiche war durch HRTEM nach Reduktion von GO bei 800 °C im Wasserstoffplasma möglich (Abbildung 7). Trotz dieser extremen und nicht nasschemischen Reduktionsbedingungen sind selbst im besten Fall keine größeren Graphenbereiche als 1–9 nm² beobachtbar.^[57] Wird Hydrazin als Reduktionsmittel eingesetzt, wird Stickstoff in das Kohlenstoffgerüst eingebaut, wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht.^[58] Rastertunnelmikroskopie (STM) lässt darauf schlie-

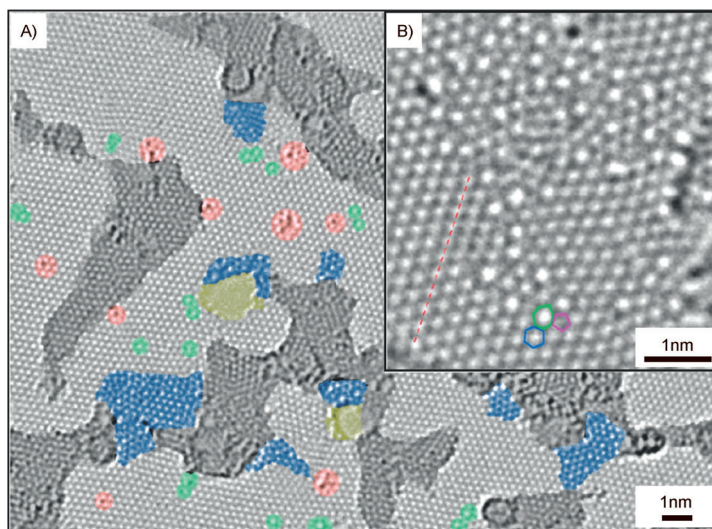


Abbildung 7. A) HRTEM-Aufnahme von reduziertem GO (reduziert bei 800 °C, H₂), unversehrte Graphenbereiche (grau), kontaminierte Bereiche (dunkelgrau), gestörte Bereiche (blau), einzelne zusätzliche Atome neben isolierten topologischen Defekten (grün) und Löchern (gelb). B) Vergrößerung eines defektreichen Bereichs. Wiedergabe aus Lit. [57c] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2010.

Ben, dass Ränder von Defekten oftmals mit Sauerstofffunktionen wie Carbonylgruppen abgesättigt sind.^[59]

Wie wir bereits zu Beginn von Abschnitt 2.3 erwähnt haben, konnten wir eine Methode zur Synthese von ai-GO mit weitgehend intaktem Kohlenstoffgerüst entwickeln, indem bei der Synthese die Bildung von CO₂ durch Temperatursteuerung (<5–10 °C) während der Oxidation und der Aufarbeitung minimiert wurde.^[29] Die Reduktion von ai-GO mit HI führt tatsächlich zu Graphen mit einer Defektdichte von nur etwa 0.01 % (durchschnittlicher Defektabstand (L_D) von bis zu 14 nm).^[29] Es konnten auch Graphenfilme aus Flocken mit einer durchschnittlichen Defektdichte von etwa 0.08 % hergestellt werden.^[52] Die Bestimmung von L_D und der Defektdichte gelingt durch die statistische Raman-Mikroskopie (SRM), eine Methode, die wir kürzlich eingeführt haben.^[60] So konnte die Effizienz von Reduktionsmitteln für GO untersucht werden, und es konnte gezeigt werden, dass HI gegenüber Hydrazin oder Erhitzen das effektivere Reduktionsmittel ist.^[52]

3.2.3. Bestimmung der Defektdichte und des Funktionalisierungsgrades durch Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine der wertvollsten Möglichkeiten, Graphen, GO und ihre Derivate zu charakterisieren.^[61] Die Bestimmung der Halbwertsbreite (I) der Signale der Raman-Spektren kann mit der Defektdichte, die durch kovalente Funktionalisierung eingebracht wurde, korreliert werden.^[62] Raman-Spektren von Graphen zeigen drei wichtige Signale: die G-Bande, die durch Defekte aktivierte D-Bande und die 2D-Bande (Abbildung 8). Werden sp³-Defekte in das Graphengitter eingebracht, führt dies zu breiteren Signalen, und das I_D/I_G -Verhältnis steigt auf etwa 4 an, wenn ein grüner Laser zur Anregung verwendet wird (Abbildungen 8B und 9A). An diesem Maximum ist L_D etwa 3 nm, und die Defektdichte liegt bei etwa 0.3 %. Für $L_D < 3$ nm sinkt das I_D/I_G -Verhältnis wieder, und eine weitere Linienverbreiterung wird beobachtet (Abbildung 8C). Eine idealisierte Darstellung für den Funktionalisierungsgrad und die Defektdichte mit $L_D = 10$ nm (0.03 %) wird in Abbildung 8C gezeigt. Das Abtasten von Graphenfilmen mit einem bestimmten Inkrement (µm-Skala) und die Aufnahme Tausender einzelner Spektren bilden die Grundlage für die statistische Raman-Mikroskopie (SRM), eine sehr leistungsfähige analytische Methode, die wir kürzlich zur Visualisierung der Heterogenität von Proben eingeführt haben (Abbildung 9).^[60]

Die Raman-Spektroskopie liefert Informationen über die Integrität des Kohlenstoffgerüsts. Die Intensität der D-Bande steigt mit der schrittweisen Einführung von Defekten, entweder von Löchern oder von sp³-Zentren, durch kovalentes Anbinden von Addenden. Es ist somit nicht möglich, anhand der Raman-Spektroskopie zwischen Löchern und sp³-Defekten zu unterscheiden.^[28,60a] Folglich kann das D-Banden-signal sowohl für die Bestimmung der Graphenqualität nach Reduktion von GO^[28,52,60b] als auch zur Ermittlung des Funktionalisierungsgrades genutzt werden.^[60a] Diese Korrelation kann besonders dann angewendet werden, solange die Defektdichte nicht größer als etwa 1 % ist.

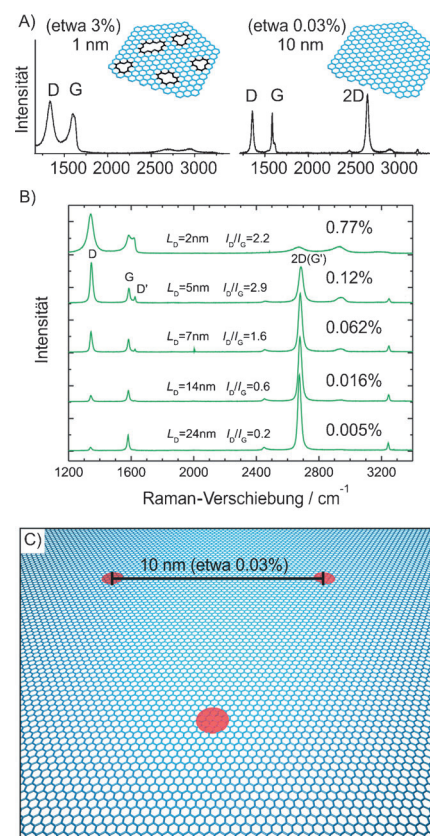


Abbildung 8. A) Raman-Spektren von Graphen; links: GO mit einer Defektdichte von 1–3 % und rechts: ai-GO mit einer Defektdichte von 0.03 %; Einschub: vereinfachtes Strukturmodell von Graphen mit Defekten sowie ohne Defekte. B) Raman-Spektren von Graphen mit L_D -Werten zwischen 2 und 24 nm (Defektdichten in %). Wiedergabe aus Lit. [62a] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2011. C) Darstellung eines idealisierten Abstandintervalls der Defekte von 10 nm.

3.2.4. Herangehensweisen zur Herstellung von Graphen

Die wichtigsten Methoden zur Synthese von Graphen sind in Abbildung 10 zusammengefasst. Graphenlagen auf einer Oberfläche werden meist über Gasphasenabscheidung,^[38c,d,64] Epitaxialwachstum,^[65] mechanisches Ablösen^[39] oder aus ai-GO erhalten.^[29] Das nasschemische Dispergieren und Exfolieren von Graphit wurde als vielversprechende Methode zur Herstellung von Graphen in großem Maßstab gesehen.^[66] Allerdings besteht weiterhin die Aufgabe, eine quantitative Stabilisierung einzelner Graphenlagen zu erreichen, trotz vielfältiger Herangehensweisen, auch unter Verwendung von Tensiden, z. B. Natriumcholat (Abbildungen 10B und 11) in Wasser, oder von Lösungsmitteln mit hohen Siedepunkten, wie *N*-Methylpyrrolidon.^[67] Auch die Adsorption von Tensiden oder Lösungsmitteln mit hohen Siedepunkten an Graphen ist ein Problem, weil sie nur schwer entfernbare sind.^[68]

Bei diesen Vereinzelungsmethoden wird meist in großen Mengen weniglagiges Graphen mit lateralen Ausdehnungen um 150 nm erhalten. Dieses Ergebnis beruht auch auf der Feststellung, dass Graphitflocken dazu neigen, unter mechanischer Einwirkung zu zerbrechen, was beim Kugelmahlen

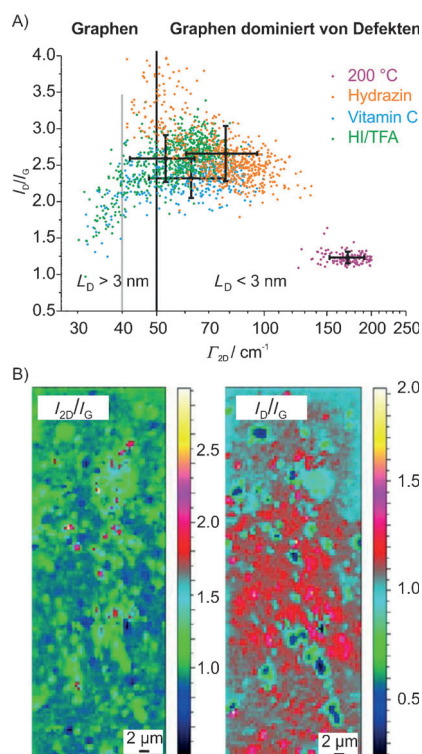


Abbildung 9. A) Analyse statistischer Raman-Mikroskopiedaten von Graphenfilmen aus ai-GO durch die Auftragung von I_D/I_G gegen Γ_{2D} : reduziert durch thermisches Behandeln, Hydrazin, Vitamin C oder HI/TFA. Wiedergabe aus Lit. [52] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. B) SRM-Bilder von funktionalisiertem Graphen, erhalten durch Reduktion von C_8K und Funktionalisierung mit 4-*tert*-Butylphenyldiazonium-tetrafluorborat, die lokale Abweichungen in den Filmen zeigen (I_{2D}/I_G und I_D/I_G). Adaptiert aus Lit. [63] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: Nature Chemistry, Copyright 2011.

oder bei einer Ultraschallbehandlung geschieht.^[68b,69] Die Dichtegradienten-Ultrazentrifugation wurde zur Identifikation der Lagigkeit von Graphen nach Ultraschallbehandlung von Graphit genutzt (Abbildung 11). Dabei wurde außer weniglagigem Graphen auch ein gewisser Anteil von einzelnen Graphenlagen mit einer erhöhten Defektdichte identifiziert.^[70]

In Donor-GICs (GIC = Graphitinterkalationsverbindung) sind die negativ geladenen Graphenschichten, die Graphenide genannt werden, z.B. durch Kalium- oder Lithiumionen voneinander getrennt.^[47a,b,d,71] Trotzdem wurde die nasschemische Vereinzelung zu Graphenidlagen nur für Flocken mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 150 nm gezeigt.^[72] Die Bestimmung der Lagigkeit gelingt beispielsweise anhand der Analyse von HRTEM-Bilden durch Abzählen der Lagen in Randgebieten von Flocken.^[73]

Akzeptor-GICs wie Graphitsulfat können im technischen Maßstab hergestellt werden, und eine Vereinzelung kann durch thermische Zersetzung der interkalierten Spezies erfolgen.^[74] Gewöhnlich wird mit dieser Methode weniglagiges Graphen aufgrund von Aggregation im Festkörper erhalten.^[75] Außerdem können Graphen und weniglagiges Graphen in Dispersion direkt aus Akzeptor-GICs erhalten

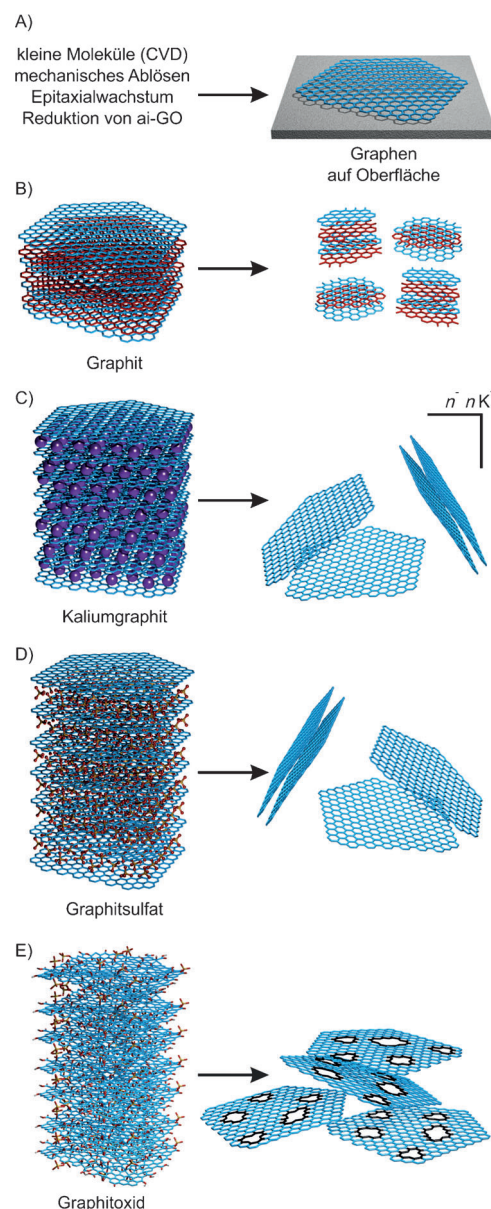


Abbildung 10. Herangehensweisen zur Synthese von Graphen und weniglagigem Graphen: A) ausgehend von kleinen Molekülen durch CVD, mechanisches Ablösen, Epitaxialwachstum oder ai-GO; B) aus Graphit durch Ultraschallbehandlung in Lösungsmitteln oder durch Kugelmahlen, teilweise auch mit der Hilfe von Tensiden; C) aus Donor-GICs wie C_8K in inerten Lösungsmitteln; D) aus Akzeptor-GICs durch Erhitzen oder durch Vereinzelung in Flüssigkeiten oder durch Vereinzelung in Flüssigkeiten; E) aus Graphitoxid durch Erhitzen.

werden, indem z.B. Oleylamin zur Stabilisierung verwendet wird.^[76]

GO wird im Festkörper zu Graphit reduziert, das in Lösungsmitteln ohne Stabilisatoren ebenso gebildet wird (Abbildung 10D).^[77] Bei diesen Herangehensweisen hängt die Defektdichte des Produkts von den Herstellungsbedingungen ab. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass bei thermischer Herstellung weitere Defekte, einhergehend mit einem Kohlenstoffverlust, gebildet werden. GO kann auch in Dispersion zusammen mit Tensiden als Stabilisatoren reduziert werden, was zu stabilisierten Graphendispersionen

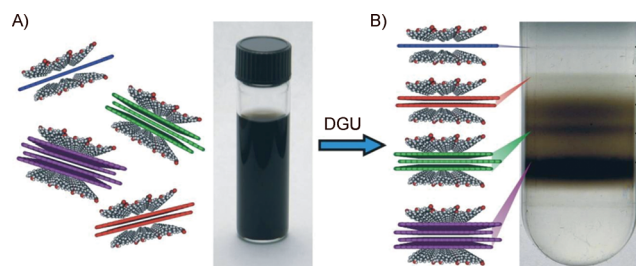


Abbildung 11. A) Polydisperse Dispersion von Graphen und weniglagigem Graphen, das mit Natriumcholat als Tensid stabilisiert wurde; DGU = Dichtegradienten-Ultrazentrifugation. B) Fraktionen von Graphen, bilagigem Graphen und weniglagigem Graphen nach DGU. Wiedergabe aus Lit. [70] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2010.

führt.^[77b] Dennoch ist davon auszugehen, dass Tenside gewöhnlich fest an Graphen adsorbiert sind, auch wenn das Natriumsalz von Binol als entferntbar beschrieben wurde.^[78]

Kürzlich wurde eine effiziente elektrochemische Vereinzelmethode in verdünnter Schwefelsäure als reaktivem Lösungsmittel für Graphit beschrieben, mit der Graphen sowie hauptsächlich bilagiges Graphen und weniglagiges Graphen erhalten werden. Die Defektdichte von bilagigem Graphen kann zu etwa 0.009 % ermittelt werden.^[79]

Verlässliche Untersuchungen zur Funktionalisierung von Graphen erfordern Graphen mit einer Defektdichte unter 0.5 %, eine Voraussetzung, die beispielweise von Graphen aus ai-GO erfüllt wird.^[29,52] Bei höheren Defektdichten lassen sich Änderungen des Funktalisierungsgrades kaum zuverlässig durch Raman-Spektroskopie ermitteln, der Methode der Wahl zur Charakterisierung funktionalisierter Graphenproben.

4. Nichtkovalente und kovalente Modifizierungen von Graphen

Die Funktalisierung von Graphen und weniglagigem Graphen wurde kürzlich in einigen spezialisierten Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[6a,80] In diesem Aufsatz zeigen wir eindeutige Beispiele zur Funktalisierung und Isolierung von einzelnen Graphenlagen (G_1). Methoden, die zu funktionalisiertem weniglagigem Graphen ($G_{<10}$) oder Graphit führen, sollen nur in aller Kürze erwähnt sein.

Grundsätzlich ist die nichtkovalente Funktalisierung von Graphen vorteilhaft, da das π -system nicht angegriffen wird. Die nichtkovalente Funktalisierung beruht auf schwachen Wechselwirkungen zwischen Graphen und einem Bindungspartner wie einem Tensid, das auch als ein Ligand aufgefasst werden kann. Graphen, das aus GO erhalten wurde, ist ebenfalls mit Tensiden stabilisiert worden.^[81]

Bei der kovalenten Funktalisierung von Graphen muss eine kovalente Bindung aufgebaut werden, was mit einer Umhybridisierung von C-Atomen (also sp^2 zu sp^3) einhergeht. Während bei der Synthese von GO C-O-Bindungen gebildet werden, können mithilfe von Diazoniumverbindungen C-C-Bindungen aufgebaut werden, wie wir in Abschnitt 4.2.1 näher beleuchten werden.

4.1. Nichtkovalente Ansätze

In Abbildung 11 ist die Wechselwirkung von Graphit mit oberflächenaktiven Stoffen (Tenside), wie Natriumcholat,^[70a,82] Cetyltrimethylammoniumbromid,^[83] Polyvinylpyrrolidon,^[84] Triphenylen^[85] oder Pyrenderivaten,^[86] gezeigt, von denen berichtet wurde, dass sie zu nichtkovalent funktionalisiertem Graphen führen. Auch wenn bei diesen Ansätzen einzelne Graphenlagen als G_1 erhalten werden, erhält man doch auch große Anteile weniglagiges Graphen und sogar Graphit.

Auch Coronencarboxylat wurde als Tensid eingesetzt, das es ermöglicht, kleine Graphenfloken mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 100 nm zu generieren.^[87] Die Graphenproben haben eine Defektdichte von etwa 0.03 %. Größere Graphenfloken als G_1 wurden zusammen mit weniglagigem Graphen erhalten, indem ein wasserlösliches Perylen verwendet wurde. Das Graphen wurde durch Bestimmung von I_{2D} im Raman-Spektrum identifiziert (Abbildung 12).^[17,88] Das wasserlösliche Perylen kann Graphen mit einer Flockengröße von etwa 1 μ m vereinzeln und stabilisie-

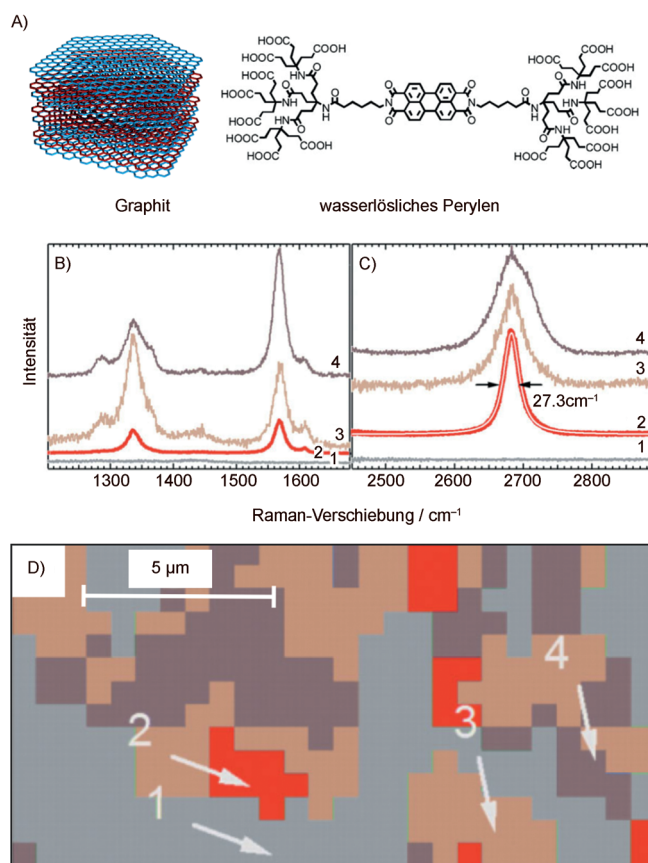


Abbildung 12. A) Ein wasserlösliches Perylen, das in der Lage ist, Graphit zu vereinzeln. B) Raman-Spektren von vereinzelter Graphen von Position 1–4 (in D)), das die D- und G-Bande zeigt; Position 2 bezieht sich auf Graphen (G_1). C) Raman-Spektren, die die 2D-Bande zeigen; $I_{2D} < 30 \text{ cm}^{-1}$ bezieht sich auf Graphen. D) SRM-Bild, farbkodiert nach I_{2D} ; Substrat (1), Graphen (2; $I_{2D} = 25\text{--}39 \text{ cm}^{-1}$), weniglagige (3; $I_{2D} = 39\text{--}65 \text{ cm}^{-1}$) und andere Bereiche (4; $I_{2D} > 65 \text{ cm}^{-1}$). Wiedergabe aus Lit. [17] mit Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Copyright 2009.

ren, wobei die Defektdichte bei moderaten 0.01 % liegt, wie durch die D-Bande angezeigt wird (Abbildung 12).^[17] Die Existenz einiger Defekte mag eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Vereinzelung sein. Die Linienform der 2D-Bande zeigt deutlich G_1 an, da $\Gamma_{2D} < 39 \text{ cm}^{-1}$ ist. Im SRM-Bild von Abbildung 12D wird auch die Polydispersität der Probe deutlich.

4.2. Kovalente Ansätze

Die kovalente Funktionalisierung von Graphen, weniglagigem Graphen und Graphit ist ein wachsendes Forschungsfeld und wird in etlichen Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[80,90] Grundsätzlich ermöglicht die nasschemische Funktionalisierung die Bildung von Bindungen auf beiden Seiten der Graphenebene, die eine theoretische Oberfläche von $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hat. Wie aus dem Beispiel in Abbildung 13 hervorgeht, ist aus sterischen Gründen keine vollständige

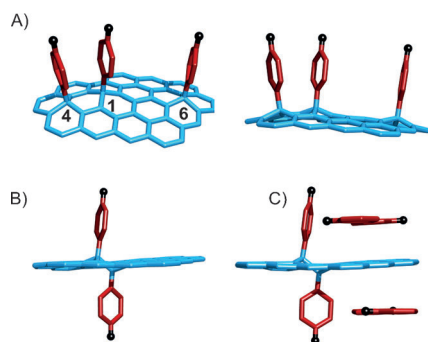


Abbildung 13. A) Graphen (blau), nur auf Oberseite funktionalisiert, z. B. mit Arylgruppen (rot, schwarz); 1,4- oder 1,6-Additionsmuster sind energetisch bevorzugt, und die Seitenansicht zeigt aus der Ebene heraustretende sp^3 -C-Atome.^[89] B) Seitenansicht von Graphen, das in 1,2-Position auf beiden Seiten der Basisebene funktionalisiert ist. C) Eine zusätzliche nichtkovalente Bindung einer Aryleinheit, über π - π -Wechselwirkungen gebunden, ist vergleichend gezeigt.

Funktionalisierung von Graphen mit organischen Molekülen wie Phenylgruppen möglich, besonders wenn die Addenden nur auf einer Seite der Graphenebene anbinden können. Selbst die vollständige Hydrierung von Graphen, die zu Graphan führt, das ausschließlich aus sp^3 -C-Atomen besteht, wurde noch nicht erreicht.^[91] Der höchste Funktionalisierungsgrad von Graphen mit einer idealen 1:1-Stöchiometrie wurde bei der Reaktion von Graphen mit XeF_2 erreicht, wodurch fluoriertes „Graphan“ erhalten wird.^[92]

Die Funktionalisierung von Graphen und weniglagigem Graphen wurde für verschiedenste Reaktanten untersucht, darunter Wasserstoff, Sauerstoff oder Halogene, wobei teilweise funktionalisiertes Graphen erhalten wird.^[91–93] In den folgenden Unterabschnitten besprechen wir die Ergebnisse der nasschemischen Funktionalisierung von Graphen auf einem Substrat und die nasschemische Funktionalisierung von Graphen in Dispersion.

4.2.1. Funktionalisierung von Graphen auf einem Substrat

In ersten Untersuchungen wurde die Reaktivität von Graphen auf SiO_2 mit Elektrophilen durchgeführt.^[95] Theoretische Arbeiten lassen darauf schließen, dass Addenden bevorzugt in *cis*-1,4- oder in *cis*-1,6-Position reagieren, falls nur eine Graphenseite für Reaktanten zugänglich ist (Abbildung 13).^[89] Im Unterschied dazu reagieren Addenden bevorzugt in *trans*-1,2-Position, falls Graphen von beiden Seiten zugänglich ist. Man darf allerdings bei der Charakterisierung nicht nur die Bildung kovalenter Bindungen berücksichtigen, sondern sollte stets auch eine konkurrierende nichtkovalente Adsorption von Reaktanten in Betracht ziehen.

Ein verhältnismäßig intensiv untersuchter Reaktionstyp ist die Reaktion von Aryldiazoniumverbindungen mit Graphen.^[41,96] Abbildung 14 zeigt SRM-Bilder, die nach der Reaktion von 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat mit Graphen auf einem SiO_2 -Substrat erstellt wurden. Bei der Reaktion findet zunächst höchstwahrscheinlich ein Elektronentransfer vom Graphen auf das Diazoniumion statt, gefolgt von der Abspaltung von N_2 und anschließenden Addition des Arylradikals an das oxidierte Graphen. Weitere Untersuchungen werden allerdings nötig sein, um alle Details dieser Umsetzung zu verstehen. Mithilfe von SRM-Untersuchungen kann der Funktionalisierungsgrad von Rändern, von Graphenlagen und Bilagengraphen visualisiert werden, indem die Intensität der D-Bande oder Γ_{2D} ausgewertet wird.^[94,97] Die Ergebnisse zeigen, dass Ränder des Graphens reaktiver sind als die Graphenlage selbst und dass Bilagengraphen unreaktiver ist. Ein Grund für die höhere Reaktivität von Graphen könnte in der Welligkeit von Graphen auf dem rauen Substrat liegen. Diese Welligkeit ist für Graphen ausgeprägter als für Bilagengraphen. In dieser Studie wurden außerdem adsorbierte Diazoniumspezies identifiziert (Abbildung 13C).

In einem anderen Ansatz wurde Graphen auf einer SiO_2 - oder einer Alkyl-funktionalisierten SiO_2 -Oberfläche abgeschieden (Abbildung 14D).^[41] Nach der Reaktion des Diazoniumions zeigen Raman-Spektren eine deutlich höhere Reaktivität für Graphen auf SiO_2 an als für Graphen auf der Alkyl-terminierten Oberfläche. Diese Untersuchungen belegen, dass Graphen nicht besonders reaktiv gegenüber Diazoniumverbindungen ist, jedoch kann eine zusätzliche Aktivierung eine Reaktion ermöglichen.

Es ist bemerkenswert, dass ein I_D/I_G -Verhältnis von eins (Abbildung 14D) einem Funktionalisierungsgrad von etwa 0.01 % zugeordnet werden kann. Daher bedeutet ein sehr niedriges Signal der D-Bande, das nach der Funktionalisierung von Graphen auf der alkylierten Oberfläche gefunden wurde, dass eigentlich keine Reaktion stattgefunden hat. Somit kann die Reaktivität von Graphen durch Aktivierung erhöht werden. Diese Beobachtung wurde auch für Graphen gemacht, das auf Nanopartikeln abgeschieden wurde, wodurch Graphen durch lokale Krümmung aktiviert wurde.^[98]

Die nasschemische Funktionalisierung von Graphen auf einem SiO_2 -Substrat wurde auch in einem zweistufigen Prozess durchgeführt, wobei zunächst reduziertes Graphen (Graphenid) als Startmaterial hergestellt wurde. Graphenide haben den konzeptionellen Vorteil, dass keine oxidierten

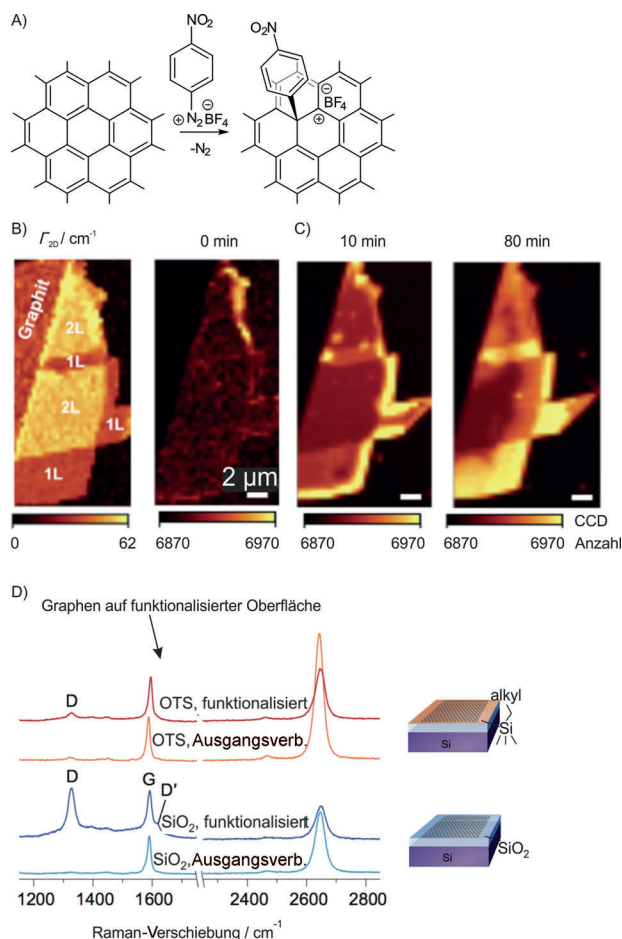


Abbildung 14. A) Reaktion von Graphen mit einem Diazoniumsalz. B) SRM-Bild von mechanisch abgelöstem Graphen; links: Kartierung von Γ_{2D} ; rechts: Intensität der D-Bande. C) Kartierung der Intensität der D-Bande nach Reaktion von Graphen mit 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat nach 10 und 80 min. Wiedergabe aus Lit. [94] mit Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Copyright 2010. D) Raman-Spektren von Graphen auf verschiedenen Substraten vor und nach Funktionalisierung mit 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat. Adaptiert aus Lit. [41] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: Nature Chemistry, Copyright 2012.

Graphenlagen generiert werden müssen (siehe auch Abbildung 14), und zugleich sind Graphenide bessere Reduktionsmittel als neutrales Graphen selbst. Zunächst wurde trägerfixiertes Graphen mit einer Natrium-/Kaliumlegierung in Dimethoxyethan (DME) reduziert.^[60a] Das dabei generierte Graphenid reagierte anschließend mit Phenyljodid. Ein Elektronentransfer vom Graphenid auf das Phenyljodid lieferte Iodid und ein Phenylradikal, das an Graphen addiert wurde (Abbildung 15). Auch über andere Reaktionen wurde berichtet, darunter eine photoinduzierte Reaktion von Graphen mit Benzoylperoxid.^[99]

4.2.2. Nasschemische Funktionalisierung von Graphen in homogener Dispersion

Da es bisher noch nicht gelungen ist, Dispersionen von vollständig vereinzelt Graphen herzustellen, werden che-

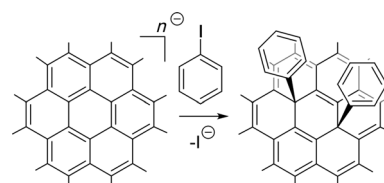


Abbildung 15. Nasschemische Reaktion von Graphenid (aktiviertem Graphen auf einem Substrat) mit Phenyljodid, das Phenyl-funktionalisiertes Graphen bildet.^[60a]

mische Reaktionen in Mischungen durchgeführt, die auch weniglagiges Graphen und Graphit enthalten, wobei die lateralen Ausdehnungen der meisten Spezies gewöhnlich bei unter 1 μm liegen. Grundlegende Ansätze zur Funktionalisierung sind in Übersichtsartikeln aufgeführt.^[90d,100]

In Abbildung 16 sind typische Reaktionen zur Funktionalisierung von Graphen gezeigt, wie die Hydrierung,^[93c,h] die Addition von Phenylradikalen,^[101] die Addition von Diazoniumverbindungen oder deren Kombination mit der [3+2]-Cycloaddition, die zu 1,2,3-Triazolen führt.^[102] Außerdem wurde über die Addition von Azomethin-Yliden,^[103] fluorierten Phenylnitrenen,^[90e] Arinen aus Aryltrimethylsilyltriflaten^[104] und Carbenen^[105] sowie über Diels-Alder-Reaktionen mit z. B. Tetracyanethylen berichtet.^[106] Es wurde auch eine Acylierungsreaktion demonstriert, die an Rändern von weniglagigem Graphen abläuft.^[107] Diese Reaktionen wurden auch dazu genutzt, funktionelle Moleküle an Graphen zu addieren, wodurch neue Eigenschaften erhalten wurden, z. B. zur Herstellung von Dispersionen,^[90e,104] zur Steuerung einer Bandlücke im Graphen, für die Lichtsammlung^[100,108] sowie zum Speichern von Wasserstoff.^[109] Trotz einer Vielzahl von Untersuchungen wurde funktionalisiertes Graphen noch nicht in systematischer Weise für spezifische Anwendungen

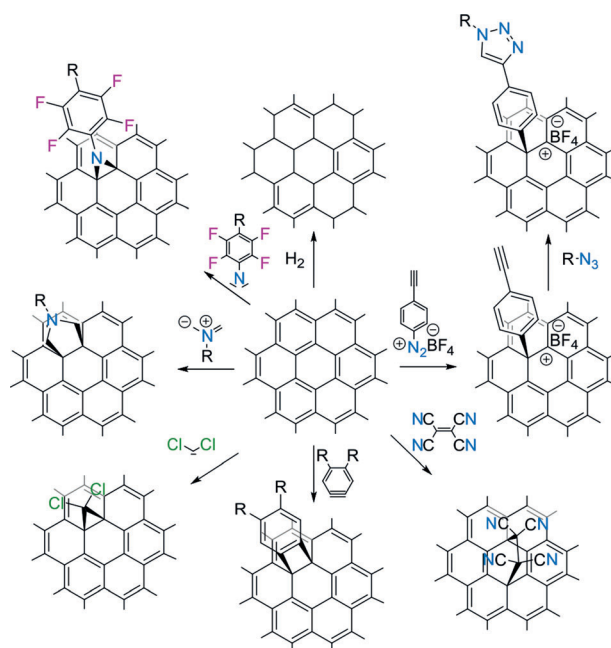


Abbildung 16. Auswahl an Reaktionstypen zur Funktionalisierung von Graphen und weniglagigem Graphen.

hergestellt. Oftmals wird kein Nachweis zur Einzellagigkeit des Graphens erbracht, und stattdessen wird weniglagiges Graphen kovalent funktionalisiert, das anschließend in Stapeln isoliert wird, wie in Abbildung 17 A gezeigt. Eine Aktivierung von Graphit vor der Vereinzelung kann diese Limitierung umgehen, wodurch Graphen als G_1 zugänglich wird und tatsächlich funktionalisiertes Graphen erhalten werden kann, auch wenn dieses als funktionalisierte G_1 -Stapel (G_1-R_n) isoliert wird (Abbildung 17 B).

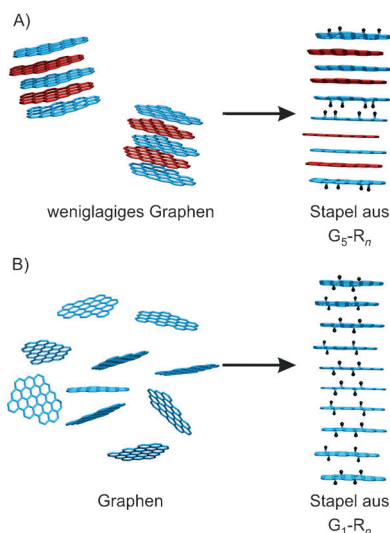


Abbildung 17. Funktionalisierung von A) weniglagigem Graphen, gezeigt für fünfzigiges Graphen (G_5), wie es durch Dispergieren von Graphit in einem Lösungsmittel generiert werden kann, und das isolierte Produkt G_5-R_n , das mit n R Gruppen funktionalisiert ist. B) G_1 , das beispielsweise über Alkalimetall-GICs erhalten wird und anschließend funktionalisiert wird und nach Aufarbeitung als funktionalisierte G_1-R_n -Stapel vorliegt.

Wir haben kürzlich eine sehr nützliche Methode zur Funktionalisierung von Graphen eingeführt, bei der negativ geladene Graphenide als aktivierte Intermediate zur Funktionalisierung in homogener Dispersion generiert werden. Graphenide liegen in Donor-GICs vor, und Alkalimetalle wirken beispielsweise als Elektronendonoren und zugleich als Interkalat.^[47a,b,d] Stabile Verbindungen sind C_6Li und C_8K , die als aktivierter reduzierter Graphit angesehen werden können. Sogar C_2Li ist bekannt, kann aber nur unter hohem Druck hergestellt werden.^[110] Werden Donor-GICs in einem Lösungsmittel wie DME dispergiert, kann anschließend ein Elektrophil addiert werden.^[111]

Als Beispiel soll die Reaktion von Graphenid mit 4-*tert*-Butylphenyldiazonium-tetrafluoroborat in DME dienen, die zu aryliertem Graphen (G_1 -aryl_n) führt.^[63] Eine ähnliche Reaktion mit n -Hexyliodid wurde ebenso durchgeführt (Abbildung 18).^[112] Die Raman-spektroskopische Analyse einer Hexyl-funktionalisierten Graphenfloke zeigte eindeutig die Einlagigkeit des funktionalisierten Graphens mit I_{2D} -Werten $< 40\text{ cm}^{-1}$ und I_D/I_G -Werten um 2 an (vergleiche Abbildung 8 B). In diesem Beispiel variiert der Funktionalisierungsgrad sogar innerhalb einer Graphenfloke, was durch SRM-Bilder erkannt wurde.

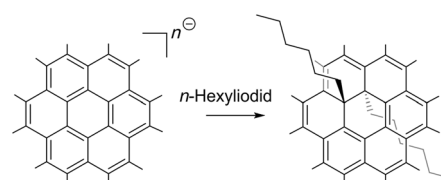


Abbildung 18. Umsetzung von Graphenid zu Hexyl-funktionalisiertem Graphen (G_1 -hexyl_n).^[112]

Obwohl die analytischen Methoden zur Produktcharakterisierung letztlich verbessert wurden, bleibt eine genaue Strukturanalyse kovalent funktionalisierten Graphens ein anspruchsvolles zukünftiges Ziel. So ist es nach wie vor kein einfaches Unterfangen, zwischen adsorbierten und kovalent gebundenen Spezies zu unterscheiden, was aber eine grundlegende Voraussetzung zur Erarbeitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist.^[63,113]

5. Funktionalisierung von Graphenoxid

GO wird unter stark oxidierenden Bedingungen hergestellt und enthält Sauerstoff-basierte Addenden auf beiden Seiten der Basisebene, wie in Abschnitt 3.2.1 ausgeführt wurde. Allerdings beeinflussen die genauen Synthesbedingungen und die Aufarbeitung die Zusammensetzung funktioneller Gruppen.

5.1. Abbau von Graphenoxid

Selbst bei Raumtemperatur wurde gefunden, dass Bindungsmotive von GO nur metastabil sind,^[114] und eine thermisch eingeleitete CO_2 -Bildung kann bereits ab $50^\circ C$ beobachtet werden.^[115] Außerdem wurde festgestellt, dass ^{18}O aus an GO adsorbiertem $^{18}OH_2$ in abgespaltenes CO_2 eingebaut wird, was wahrscheinlich auf die Bildung von Hydraten an Carbonylgruppen zurückzuführen ist.^[115] Der beobachtete Abbau von GO in Wasser kann außerdem teilweise für die Acidität von GO verantwortlich gemacht werden.^[116] In wasserdampfbehandeltem GO wurde eine große Zahl von Löchern gefunden; das isolierte Material ist somit hochporös.^[117] Auch eine Aktivierung von GO mit Kaliumhydroxid, gefolgt von einer thermischen Vereinzelung, führt zu porösem Material.^[118] Nach ausreichend langem Abbau von GO wird schließlich ein Material erhalten, das den Huminsäuren ähnelt, was Staudenmaier bereits 1899 beschrieb (Abbildung 19).^[44]

5.2. Umsetzung funktioneller Gruppen in Oxo-funktionalisiertem Graphen

5.2.1. Zugänglichkeit der Oberfläche von GO

Wenn Teile der Oberfläche von GO für Reaktanten unzugänglich sind, weil sie durch Adsorbate blockiert sind, wird dadurch der Umsetzungsgrad limitiert. In einem solchen Fall würde das volle Potenzial einer Reaktion bei weitem nicht

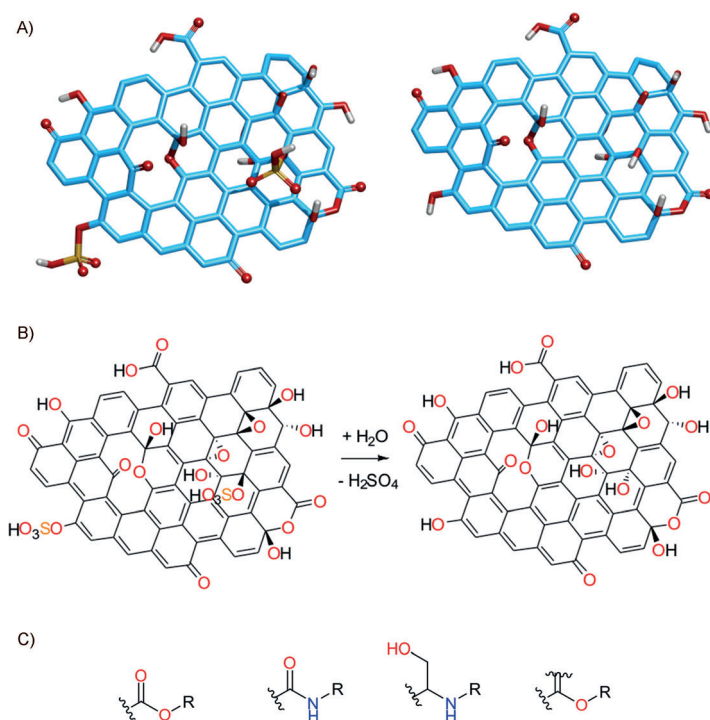


Abbildung 19. A) GO mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen an der Basisebene; links: mit Hydroxy-, Epoxy- und Organosulfatgruppen, rechts: mit Hydroxy- und Epoxygruppen. B) Strukturskizze zur Verdeutlichung funktioneller Gruppen mit einer vorgeschlagenen Defektstruktur sowie eine Strukturskizze nach Abspaltung von Organosulfatgruppen. C) Gewöhnlich gebildete chemische Bindungen zur Funktionalisierung von GO.

erreicht werden. Da in GO beide Seiten funktionelle Gruppen tragen, muss eine vollständige Vereinzelung erreicht werden, um eine möglichst vollständige Umsetzung bei Reaktionen zu ermöglichen. Die Dichtegradienten-Ultrazentrifugation wurde dazu genutzt, GO-Flocken nach Größe zu sortieren. Dabei wurde aber auch festgestellt, dass weniglagiges GO trotz Ultraschallbehandlung noch in geringen Mengen vorhanden ist.^[51b] Diesbezüglich hat eine konzentrationsabhängige Titrationsstudie von GO-Dispersionen mit Methyleneblau ergeben, dass die maximale Oberfläche von GO in Wasser für Methyleneblau nur bei Konzentrationen unterhalb von $35 \mu\text{g mL}^{-1}$ zugänglich ist (Abbildung 20).^[119] Diese Experimente lassen darauf schließen, dass bei der Interpretation analytischer Daten stets der Grad der Delaminierung berücksichtigt werden sollte.

5.2.2. Vorgehensweisen zur Funktionalisierung von GO

Carbonyl- oder Carboxygruppen, die während des oxidativen Abbaus von Graphit entstehen, können für chemische Reaktionen genutzt werden.^[120] In den meisten Beispielen werden Carboxygruppen zu Aktivestern umgesetzt, um Ester oder Amide zu bilden (Abbildung 19C).^[121] Außerdem wurde die direkte Umsetzung von Graphitoxid und GO mit Aminen durchgeführt, was zu teilweise reduziertem und funktionalisiertem Material führte.^[122] Entsprechende Arbeiten sind in aktuellen Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[10a, 123]

Es wurden auch hochporöse Netzwerke auf Basis von GO oder seinem reduzierten Gegenstück aufgebaut. So konnten auch Aerogele erhalten werden.^[124] Ein Beispiel zur Generierung eines 3D-Netzwerks beruht auf der Veresterung und der Vernetzung von GO-Lagen an Hydroxygruppen mit Benzol-1,4-diborsäure. Das erhaltene Material zeigt Gasadsorptionseigenschaften (Abbildung 21).^[125] Außerdem wurden organische Isocyanate zur Funktionalisierung genutzt.^[126]

Die Quantifizierung funktioneller Gruppen im GO ist nach wie vor eine anspruchsvolle Aufgabe, die durch eine amorphe und heterogene Struktur weiter erschwert wird. Daher ist an diesem Material auch die Bestimmung der Effizienz einer chemischen Reaktion schwierig durchzuführen. Deshalb werden oftmals Reaktionsvorschriften, die aus der organischen Chemie bekannt sind, auf die Umsetzung von GO angewendet, und der Erfolg einer Reaktion wird anschließend beispielsweise über die Dispergierbarkeit des Materials oder die Leistung in Anwendungen bestimmt.

Dennoch wurde über den Nutzen von GO und Derivaten in Anwendungen berichtet. So wurde Graphen, das über GO hergestellt wurde, in transparenten Elektroden eingesetzt, um berührungsempfindliche Bildschirme herzustellen.^[127] GO kann auch als Tensid zur Dispergierung von Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden.^[128] Nano-GO, mit einer lateralen Ausdehnung von $< 50 \text{ nm}$, wurde mit Polyethylenglycol über ein Amin angebunden, um eine Wirkstoff-Freisetzung am Wirkort^[120] oder eine chemo-photothermische Therapie zu ermöglichen.^[129] Farbstoffmarkierte Einzelstrang-DNA wurde nichtkovalent an GO angebunden, wobei die Fluoreszenz des Farbstoffs gelöscht wurde, was auf eine Wechselwirkung mit dem π -System von GO zurückgeführt wurde. Wurde nun eine komplementäre Zielverbindung in nur nanomolarer Konzentration zugegeben, wurde die

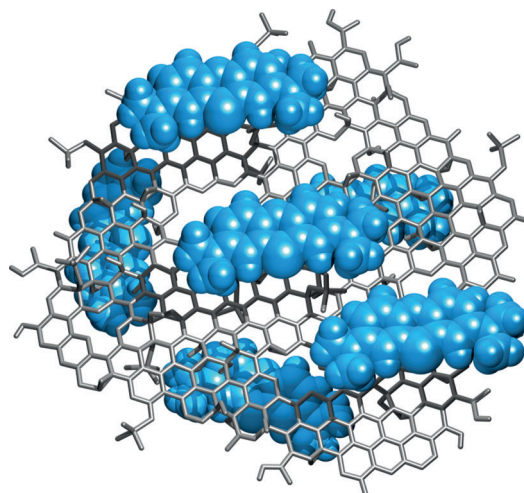


Abbildung 20. A) Darstellung von GO (grau) mit adsorbiertem Methyleneblau (blau) zur Bestimmung der zugänglichen Oberfläche; die maximal zugängliche Oberfläche von GO ist in diesem Fall nur für $c(\text{GO}) < 35 \mu\text{g mL}^{-1}$ erreicht worden.^[119]

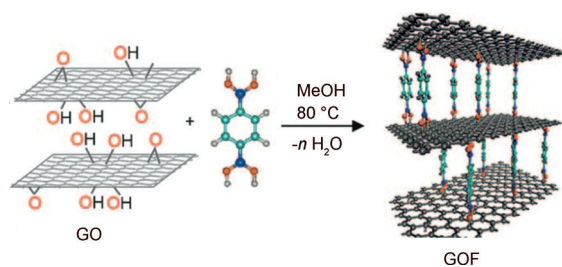


Abbildung 21. Reaktion von Hydroxygruppen von GO mit Benzol-1,4-diborsäure zur Bildung stabiler poröser Netzwerke. Wiedergabe aus Lit. [125] mit Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Copyright 2010.

Fluoreszenz des Farbstoffs regeneriert, ein Konzept, das zur Erkennung von Biomolekülen verwendet wurde.^[130] GO wurde auch in Sensoren eingesetzt, unter anderem zur Erkennung von Feuchtigkeit, mit Ansprechgeschwindigkeiten von geringen 30 ms.^[131] GO wurde auch mit Organosulfatgruppen oder Cs-Ionen funktionalisiert, um Ladungsträger in Solarzellen auf Polymerbasis leichter zu extrahieren.^[132] Verbundwerkstoffe aus GO mit kleinen organischen Molekülen oder anorganischen Nanopartikeln wurden neben anderen ebenso beschrieben, z.B. zur Herstellung von Kondensatoren.^[6d] Octadecylamin wurde zur Funktionalisierung von GO verwendet, um ein Komposit mit Styrol herzustellen.^[133] GO und seine reduzierte Form wurden auch zum Aufbau von Polymerverbundstoffen genutzt, wobei moderne Polymerisationstechniken Anwendung fanden.^[15, 77b, 134] Auch zur Ladungsspeicherung eignet sich GO, das den Wettbewerb nicht scheuen muss.^[135] Diese Aufzählung von Funktionalisierungsmethoden und Anwendungen könnte noch weitergeführt werden, jedoch ist für die Optimierung von Funktionalisierungskonzepten und Anwendungen ein tieferes Verständnis GO-basierter Reaktionen wünschenswert. Es ist nach wie vor schwierig, die lokale chemische Struktur von Kompositmaterialien zu bestimmen. Ungeklärt ist auch, wie zwischen einer Reaktion an Defekten, Epoxiden oder anderen Gruppen unterschieden werden kann.

5.2.3. Funktionalisierung von GO an der Basisebene

Eine Herangehensweise für eine bessere Steuerbarkeit von Reaktionen begann mit der Synthese von ai-GO, dessen σ -Gerüst aus C-Atomen so gut wie intakt ist.^[29] So wurde für ai-GO ein bis zu 100 °C stabiles Kohlenstoffgerüst gefunden, auch wenn funktionelle Gruppen unter diesen Bedingungen bereits umgewandelt werden.^[136] Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass chemische Reaktionen, wie eine nukleophile Reaktion von ai-GO mit Hydroxid, so durchgeführt werden können, dass das Kohlenstoffgerüst nicht geschädigt wird, was eine Temperatursteuerung auf < 10 °C voraussetzt. (Abbildung 22 A).^[48] Im Besonderen wurde Natriumazid genutzt, um Organosulfatgruppen im ai-GO zu substituieren, wodurch eine funktionelle Gruppe eingeführt wird, die zukünftig zur Entwicklung von beispielsweise Azid-Alkin-Cycloadditionen verwendet werden kann (Abbildung 22 B).^[31] Der Funktionalisierungsgrad kann bis zu einer Azidgruppe pro 30 C-Atome betragen und wird größtenteils durch den Anteil

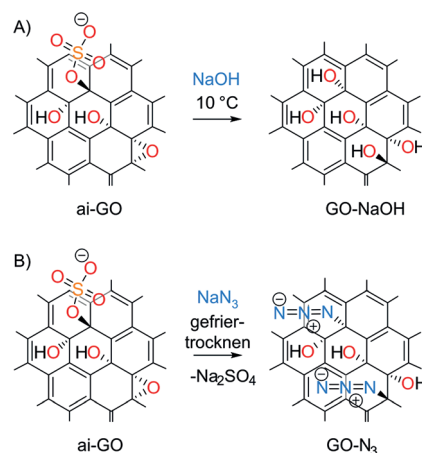


Abbildung 22. A) Reaktion von ai-GO mit Hydroxid, ohne das Kohlenstoffgerüst weiter zu schädigen, eine Voraussetzung für gezielte chemische Reaktionen mit GO. Wiedergabe aus Lit. [48] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. B) Nukleophile Substitution von Organosulfatgruppen von ai-GO mit Azidionen. Wiedergabe aus Lit. [31] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

an Organosulfatgruppen bestimmt. In diesem Fall kann auch mit ¹⁵N-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an markierten Azidproben kein adsorbiertes Azid detektiert werden, was anzeigt, dass ausschließlich kovalente Bindungen gebildet wurden.

5.2.4. Funktionalisierung von reduziertem GO

Wie in Abschnitt 3.2 ausgeführt wurde, führt die Reduktion von normalem Nicht-ai-GO, das eine hohe Defektdichte von schätzungsweise 1–3 % aufweist, zu Graphen (auch als reduziertes GO bezeichnet) mit einer erheblichen Menge an σ -Defekten, inklusive Löchern in der Basisebene (siehe auch Abbildungen 4 und 10 < xfigr10). Reduziertes GO wurde durch Reduktion von GO in Wasser mit Hydrazinhydrat erhalten und für Reaktionen zur Funktionalisierung verwendet. Eine Auswahl von Reaktionen ist in Abbildung 23 dargestellt. Bereitwillig reagiert reduziertes GO mit Phenyl diazoniumverbindungen, wodurch weitere funktionelle Gruppen zur Derivatisierung eingeführt werden können.^[108, 137] Zur Herstellung von Polymerkompositmaterialien wurde das Diazoniumsalz von 2-(4-Aminophenyl)ethanol mit reduziertem GO umgesetzt, gefolgt von der Reaktion mit Methyl-2-brompropionat, um das Aufpfropfen von Styrol über eine Atomtransfer-Radikalpolymerisation zu ermöglichen.^[138] Es wurde auch über die Anknüpfung funktioneller Gruppen mithilfe von Carbenchemie berichtet.^[139] Die Herstellung von wasserlöslichem, Defekt-haltigem Graphen wurde beschrieben. Die Herstellung gelang nach teilweiser Reduktion von GO und anschließender Umsetzung mit dem Diazoniumsalz der Sulfanilsäure. Ein weiterer Reduktionsschritt führte schließlich zu löslichem Graphen.^[140] Es wurde auch berichtet, dass thermisch exfoliiertes reduziertes GO kovalent mit einem Polymer über eine Aminogruppe funktionalisiert wurde. Die Reaktion soll dabei mit Epoxidgruppen an Defektstellen stattfinden, wodurch ein Produkt erhalten wird, das stabile Dispersionen in Tetrahydrofuran bildet.^[141]

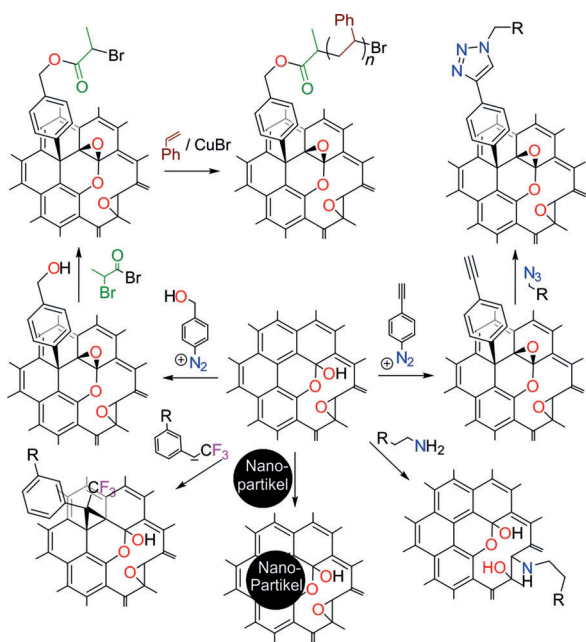


Abbildung 23. Auswahl von Reaktionen an Defekt-haltigem GO, insbesondere reduziertem GO als Startmaterial.

Defekt-haltiges Graphen wurde auch mit einem amphiphilen Spiral-Stab-Spiral-konjugierten Triblockcopolymer stabilisiert, das Ethylenglycoleinheiten und Acetylen-verbrückte Phenylgruppen enthält.^[77b] Dieses Komposit ist sowohl in organischen unpolaren als auch in polaren wassermischbaren Lösungsmitteln dispergierbar. Ein Komposit aus reduziertem GO, das mit Benzylamin reduziert wurde, und citratstabilisierten Silbernanopartikeln wurde als effizientes Material zur Erkennung von Wasserstoffperoxid identifiziert.^[142] Ferner wurde die Entwicklung von Wasserstoff mit Nanokompositmaterialien aus TiO₂ und reduziertem GO als Katalysator untersucht.^[143] Magnetische Nanoverbundstoffe aus reduziertem GO und Fe₃O₄ wurden ebenfalls beschrieben und erwiesen sich als nützlich für die Entfernung von Arsen.^[144] Auch die Ladungsspeicherung mithilfe von Kompositmaterialien ist ein wachsender Forschungsbereich. So wurden z. B. Kompositmaterialien aus reduziertem GO und SnO₂ als besonders leistungsfähig beschrieben.^[145] Weitere Beispiele wurden kürzlich zusammengefasst.^[15,80a]

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die meisten Herangehensweisen zur nasschemischen Funktionalisierung von Graphen mit Graphit als Startmaterial haben bisher überwiegend zu derivatisiertem weniglagigem Graphen geführt (G_{<10}-R_n), und es gibt nur wenige Berichte, in denen zweifelsfrei einzellagige Graphenderivate (G₁-R_n) beschrieben wurden. Der Hauptgrund hierfür ist, dass es schwierig ist, die Vereinzelung von Graphit in Monolagen zur Anbindung von Addenden sicherzustellen. Allen Schwierigkeiten zum Trotz lässt sich ein großer Teil der Oberfläche von Graphenlagen mit Addenden erreichen, falls Graphit in einer geeigneten Weise vor der Funktionalisierung

aktiviert wird. Eine solche Aktivierung gelingt beispielsweise, wenn gut dispergierbares ai-GO oder negativ geladenes Graphenid als Vorstufe verwendet wird. Im zweiten Fall wird auch eine ausgeprägte elektronische Aktivierung sichergestellt, die eine umfangreiche Redox- und kovalente Chemie mit elektronenarmen Addenden und Elektrophilen ermöglicht. Über diese Ansätze wurden kürzlich recht definierte Graphenderivate hergestellt, und es ist davon auszugehen, dass dieses Forschungsfeld erheblich weiter wachsen wird.

Die Nomenklatur von Graphen- und Graphitderivaten, die in der Literatur verwendet wird, ist oftmals nicht sehr genau und kann irreführend sein. Folglich kann es schwierig und zeitraubend sein, herauszufinden, worüber Autoren wirklich berichten. Wie von Koehler und Stark beschrieben wurde, ist eine systematische Namensgebung für Graphen und seine Derivate wünschenswert (Abbildung 24).^[95d] Wir unterstützen diesen Ansatz einer systematischen Nomenklatur und schlagen eine allgemeingültige Beschreibung vor, die auf vielfältige Graphensysteme angewendet werden kann. So werden unterschiedliche Teilchengrößen, Defektdichten, Zahl an Kohlenstofflagen und Funktionalisierungsgrade berücksichtigt. Es können auch Substrate und adsorbierte Spezies näher beschrieben werden.

$$S^{f/s,d}G_n - (R)_f / A$$

Abbildung 24. S: Substrat, s: laterale Ausdehnung von Graphen, d: Defektdichte, G: Graphen; n: Zahl Graphenlagen; R: Addend; f: Funktionalisierungsgrad; A: nichtkovalent gebundene Moleküle; kein S: Reaktionen wurden in Dispersion durchgeführt.^[95e]

Wird dieses System auf ai-GO angewendet, wäre eine genauere Beschreibung $5\mu\text{m}, 0.12\% \text{G}_1 - [(\text{OH})_x(\text{O})_y(\text{OSO}_3\text{H})_z]_{50\%}/(\text{H}_2\text{O})_{8\%}$, was bedeutet, dass Graphenflocken mit einer Lage und einer Flockengröße von durchschnittlich 5 μm sowie einer Defektdichte von etwa durchschnittlich 0.12 % auf beiden Seiten mit einem beliebigen Verhältnis aus Hydroxy-, Epoxy- und Organosulfatgruppen funktionalisiert sind. Etwa jedes zweite Kohlenstoffatom trägt eine funktionelle Gruppe, und 8 Gew.-% Wasser sind adsorbiert. Weniglagiges Graphen mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 150 nm kann als $^{150\text{nm}}\text{G}_{2-9}$ bezeichnet werden.

Auch wenn in diesem Aufsatz etliche vielversprechende Funktionalisierungskonzepte beschrieben wurden, bleiben dennoch zahlreiche Aufgaben und ungelöste Fragen. Schwierig ist, die Größe der Flocken zu steuern sowie die reagierende Zahl von Graphenlagen einzustellen. Diese Kernpunkte müssen in zukünftigen Arbeiten angegangen werden, um verlässliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erarbeiten zu können. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die qualitative und quantitative Bestimmung von Defekten von Proben aus Graphen, weniglagigem Graphen und GO. Selbst Graphen, das über Gasphasenprozesse hergestellt wird, ist nicht zwangsläufig frei von Defekten, und wir möchten darauf hinweisen, dass die Raman-Spektroskopie alleine nicht ausreicht, um die strukturelle Unversehrtheit von Graphen zu belegen, weil auch Defekte bekannt sind, die keine D-Bande

aktivieren, wie es für Zickzackränder nachgewiesen wurde.^[61] Es ist bis heute nicht vollständig verstanden, inwieweit stille Defekte Graphen aktivieren können und ob nur deshalb eine chemische Reaktion ermöglicht wird. Im Fall von GO ist die Bestimmung der chemischen Struktur sogar noch komplexer, weil die Identifikation von Sauerstoff-haltigen Addenden und funktionellen Gruppen weiterhin Schwierigkeiten bereitet. So ist es bis jetzt nicht möglich, die Defektdichte in GO direkt zu bestimmen, und ein Reduktionsschritt ist notwendig, um diese Information zu erhalten. Darüber hinaus hat die Erforschung der chemischen Reaktionen von ai-GO, das nur eine sehr geringe permanente σ -Defektdichte aufweist, gerade erst begonnen. Die Quantifizierung funktioneller Gruppen von GO wird oftmals mit oberflächenempfindlichen Methoden bestimmt. Allerdings wird der Bindungszustand, der von diesen Methoden erfasst wird, auch von Adsorbaten bestimmt, die als Verunreinigung aufzufassen sind. In vielen Fällen kann somit keine Quantifizierung gelingen. Daher ist es notwendig, neue analytische Methoden zu entwickeln, um den Funktionalisierungsgrad und die Art der Funktionalisierung von einer gesamten Probe nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu bestimmen.

In den letzten Jahren wurden erfolgreiche Konzepte für die Funktionalisierung von Graphen und GO entwickelt. Es gibt keine Zweifel, dass Graphen tatsächlich in großem Umfang chemisch umgesetzt werden kann. Außerdem ist es möglich, GO zu funktionalisieren, ohne das σ -Gerüst zu schädigen, wobei allerdings die Reaktionsbedingungen entscheidend sind.

Beim aktuellen Entwicklungsstand der Graphenforschung ist es noch nicht möglich, einen genauen Zusammenhang zwischen der Bindungsstruktur funktionalisierten Graphens und den Eigenschaften der Materialien in Anwendungen herzustellen. Verunreinigungen in Graphenderivaten können eine wichtige Rolle spielen, auch wenn der genaue Einfluss unbekannt ist. Als Beispiel kann die „metallfreie“ Sauerstoffreduktionsreaktion von heteroatomdotiertem Graphen dienen, die durch Metallverunreinigungen verursacht wird.^[146] Um die physikalischen Eigenschaften von Graphen zu steuern und die Eigenschaften zu verbessern, sind weitere grundlegende Untersuchungen an G_1 -Derivaten nötig. Erkenntnisse zur Funktionalisierung von anderen Kohlenstoffallotropen, wie Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren, können eine gute Grundlage bieten, um Funktionalisierungskonzepte für Graphen voranzutreiben. So wurde erst kürzlich eine kontrollierte Synthese von Kohlenstoffnanoröhrenderivaten demonstriert, bei der Nebenreaktionen vermieden werden.^[147] Ungewollte Nebenreaktionen können sogar die Funktionalisierung von Graphen beherrschen, weshalb analytische Daten stets kritisch hinterfragt werden sollten. Eine weitere Aufgabe ist es, die atomare Struktur funktionalisierter Kohlenstoffallotrope aufzuklären. Daher sollte die Entwicklung von STM- und HRTEM-Methoden vorangetrieben werden. Eine andere Möglichkeit, chemische Strukturen aufzuklären, ist die Verwendung monodisperser organischer Modellverbindungen. In diesem Zusammenhang wurden beispielsweise oxygenierte Azafullerenderivate eingehend NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch studiert.^[148]

Das Wissen aus systematischen Funktionalisierungsstudien an Graphen kann von unschätzbarem Wert für die Erforschung der Chemie anderer Schichtmaterialien wie MoS_2 oder bisher noch unbekannter Kohlenstoffallotrope sein. Kohlenstoffallotrope von Interesse sind die Graphine, die aus sp - und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen, die in einem 2D-Kristallgitter angeordnet sind.^[149] Schließlich werden auch Anwendungen von der kontrollierten Synthese definierter Graphenderivate profitieren, und sicher kann die Leistung von Brennstoffzellen, transparenter Elektronik oder In-vivo-Sensoren verbessert werden. Man kann davon ausgehen, dass das Potenzial von Graphenderivaten noch nicht ausgeschöpft ist und dass die intensive Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern und Materialwissenschaftlern vielversprechende Technologien entscheidend vorantreiben wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-SFB 953, Project A1 „Synthetic Carbon Allotropes“; EI 938/3-1), dem Europäischen Forschungsrat (ERC; grant „246622-GRAPHENOCHEM“) und dem Cluster of Excellence Engineering of Advanced Materials (EAM) für die finanzielle Unterstützung. The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (grant agreement no. 604391 Graphene Flagship).

Eingegangen am 25. Februar 2014

Online veröffentlicht am 24. Juni 2014

- [1] a) 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; b) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, 438, 197; c) 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; d) D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9336; e) H.-P. Boehm, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9332; f) S. Eigler in *Physics and Applications of Graphene – Experiments* (Hrsg.: S. Mikhailov), InTech, New York, **2011**, S. 109.
- [2] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Naturforsch. B* **1962**, B17, 150.
- [3] a) M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2006**, 2, 620; b) K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2006**, 2, 177; c) A. K. Geim, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6966; d) K. S. Novoselov, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6986.
- [4] a) A. H. C. Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109; b) C. N. Lau, W. Bao, J. Velasco, *Mater. Today* **2012**, 15, 238.
- [5] K. He, G. D. Lee, A. W. Robertson, E. Yoon, J. H. Warner, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3040.
- [6] a) M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 132; b) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature* **2012**, 490, 192; c) P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, *Mater. Today* **2012**, 15, 86; d) R. S. Edwards, K. S. Coleman, *Nanoscale* **2013**, 5, 38; e) D. K. James, J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 2307; f) X. Wan, Y. Huang, Y.

- Chen, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 598; g) J. K. Wassei, R. B. Kaner, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2244.
- [7] a) H. Chen, X. Guo, *Small* **2013**, *9*, 1144; b) H. Chang, H. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1984; c) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706.
- [8] a) Y. Huang, J. Liang, Y. Chen, *Small* **2012**, *8*, 1805; b) J. Li, M. Östling, *Crystals* **2013**, *3*, 163.
- [9] a) S. Eigler, *Carbon* **2009**, *47*, 2936; b) G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. H. Kahng, T. Lee, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 112001; c) N. O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5782; d) X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5979; e) S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, K. Mullen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2779; f) P. Kumar, A. K. Singh, S. Hussain, K. N. Hui, K. S. Hui, J. Eom, J. Jung, *J. Singh, Rev. Adv. Sci. Eng.* **2013**, *2*, 238.
- [10] a) D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027; b) Z. Zhu, L. Garcia-Gancedo, A. J. Flewitt, H. Xie, F. Moussy, W. I. Milne, *Sensors* **2012**, *12*, 5996; c) S. Wu, Q. He, C. Tan, Y. Wang, H. Zhang, *Small* **2013**, *9*, 1160; d) F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652.
- [11] G. Xie, K. Zhang, B. Guo, Q. Liu, L. Fang, J. R. Gong, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3820.
- [12] K. Lü, G. Zhao, X. Wang, *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 1223.
- [13] a) B. Luo, S. Liu, L. Zhi, *Small* **2012**, *8*, 630; b) S. Han, D. Wu, S. Li, F. Zhang, X. Feng, *Small* **2013**, *9*, 1173; c) L. Dai, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 31; d) S. H. Hur, J.-N. Park, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2013**, *8*, 218.
- [14] C. Chung, Y. K. Kim, D. Shin, S. R. Ryoo, B. H. Hong, D. H. Min, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2211.
- [15] a) X. Sun, H. Sun, H. Li, H. Peng, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5153; b) D. Wu, F. Zhang, P. Liu, X. Feng, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10804; c) H. J. Salavagione, G. Martinez, G. Ellis, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1771; d) X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 666.
- [16] a) A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes, Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853; c) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853; d) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105.
- [17] J. M. Englert, J. Röhr, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4265.
- [18] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Langmuir* **2008**, *24*, 10560.
- [19] N. V. Kozhemyakina, S. Eigler, R. E. Dinnebier, A. Inayat, W. Schwieger, A. Hirsch, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2013**, *21*, 804.
- [20] H. Lipson, A. R. Stokes, *Nature* **1942**, *149*, 328.
- [21] S. Kurasch, J. Kotakoski, O. Lehtinen, V. Skakalova, J. Smet, C. E. Krill III, A. V. Krasheninnikov, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3168.
- [22] A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501.
- [23] J. Lu, Y. Bao, C. L. Su, K. P. Loh, *ACS Nano* **2013**, *7*, 8350.
- [24] a) S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217; b) Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906; c) D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.
- [25] a) W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadlermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R. S. Ruoff, *Science* **2008**, *321*, 1815; b) L. B. Casabianca, M. A. Shaibat, W. W. Cai, S. Park, R. Piner, R. S. Ruoff, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5672.
- [26] a) S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9490; b) W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 403.
- [27] R. Rozada, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Nano Res.* **2013**, *6*, 216.
- [28] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, *Carbon* **2012**, *50*, 3666.
- [29] S. Eigler, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, C. Dotzer, M. Rockert, J. Xiao, C. Papp, O. Lytken, H. P. Steinrück, P. Müller, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3583.
- [30] a) H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53; b) A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477.
- [31] S. Eigler, Y. Hu, Y. Ishii, A. Hirsch, *Nanoscale* **2013**, *5*, 12136.
- [32] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249.
- [33] a) L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481; b) L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 1394.
- [34] J. William, S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [35] A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2815.
- [36] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4467.
- [37] a) J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, J. M. Tascón, *Langmuir* **2009**, *25*, 5957; b) K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36.
- [38] a) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312; b) 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; c) Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2329; d) Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, X. Wang, H. Chou, C. Tan, B. Fallahzad, H. Ramanarayan, C. W. Magnusson, E. Tutuc, B. I. Yakobson, K. F. McCarty, Y. W. Zhang, P. Kim, J. Hone, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2013**, *342*, 720.
- [39] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063124.
- [40] a) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 203; b) B. Butz, C. Dolle, F. Niekkel, K. Weber, D. Waldmann, H. B. Weber, B. Meyer, E. Spiecker, *Nature* **2014**, *505*, 533.
- [41] Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. Paulus, C. J. Shih, M. H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, M. S. Strano, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 724.
- [42] C. Schafhaeuti, *J. Prakt. Chem.* **1840**, *21*, 129.
- [43] B. C. Brodie, *Ann. Chim. Phys.* **1855**, *45*, 351.
- [44] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 2824.
- [45] G. Charpy, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1909**, *148*, 920.
- [46] W. S. Hummers, *Pereparation of graphitic acid*, US2798878, **1957**.
- [47] a) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **1981**, *30*, 139; b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1; c) A. M. Dimiev, S. M. Bachilo, R. Saito, J. M. Tour, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7842; d) T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, *Graphite Intercalation Compounds and Applications*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- [48] S. Eigler, S. Grimm, F. Hof, A. Hirsch, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11559.
- [49] O. C. Compton, S. W. Cranford, K. W. Putz, Z. An, L. C. Brinson, M. J. Buehler, S. T. Nguyen, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2008.
- [50] a) L. J. Cote, F. Kim, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1043; b) L. J. Cote, J. Kim, Z. Zhang, C. Sun, J. Huang, *Soft Matter* **2010**, *6*, 6096; c) J. W. Kim, D. Kang, T. H. Kim, S. G.

- Lee, N. Byun, D. W. Lee, B. H. Seo, R. S. Ruoff, H. S. Shin, *ACS Nano* **2013**, 7, 8082.
- [51] a) X. Zhou, Z. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2611; b) X. Sun, D. Luo, J. Liu, D. G. Evans, *ACS Nano* **2010**, 4, 3381; c) C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C.-H. Tsai, L.-J. Li, *J. Mater. Chem.* **2009**, 21, 5674; d) Z. Luo, Y. Lu, L. A. Somers, A. T. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 898; e) V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 25; f) X. Sun, Z. Liu, K. Welscher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai, *Nano Res.* **2008**, 1, 203.
- [52] S. Eigler, S. Grimm, M. Enzelberger-Heim, P. Muller, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7391.
- [53] a) S. Pei, H.-M. Cheng, *Carbon* **2012**, 50, 3210; b) S. Mao, H. Pu, J. Chen, *RSC Adv.* **2012**, 2, 2643; c) C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 291.
- [54] a) A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17009; b) C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, R. Menéndez, *Carbon* **2013**, 65, 156.
- [55] M. Z. Hossain, J. E. Johns, K. H. Bevan, H. J. Karmel, Y. T. Liang, S. Yoshimoto, K. Mukai, T. Koitaya, J. Yoshinobu, M. Kawai, A. M. Lear, L. L. Kesmodel, S. L. Tait, M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 305.
- [56] a) Y. Liang, J. Frisch, L. Zhi, H. Norouzi-Arasi, X. Feng, J. P. Rabe, N. Koch, K. Müllen, *Nanotechnology* **2009**, 20, 434007; b) V. López, R. S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, D. Olea, M. Burghard, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, K. Kern, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4683; c) S. Some, Y. Kim, Y. Yoon, H. Yoo, S. Lee, Y. Park, H. Lee, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1929.
- [57] C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2010**, 10, 1144.
- [58] S. Park, Y. Hu, J. O. Hwang, E.-S. Lee, L. B. Casabianca, W. Cai, J. R. Potts, H.-W. Ha, S. Chen, J. Oh, S. O. Kim, Y.-H. Kim, Y. Ishii, R. S. Ruoff, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 638.
- [59] S. Fujii, T. Enoki, *ACS Nano* **2013**, 7, 11190.
- [60] a) J. M. Englert, P. Vecera, K. C. Knirsch, R. A. Schafer, F. Hauke, A. Hirsch, *ACS Nano* **2013**, 7, 5472; b) S. Eigler, F. Hof, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Müller, A. Hirsch, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 7698.
- [61] A. C. Ferrari, D. M. Basko, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 235.
- [62] a) L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **2011**, 11, 3190; b) M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. M. Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio, *Carbon* **2010**, 48, 1592.
- [63] J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 279.
- [64] a) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183; b) A. K. Geim, *Science* **2009**, 324, 1530; c) G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, J. M. Tour, *ACS Nano* **2011**, 5, 7601.
- [65] W. Norimatsu, M. Kusunoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 3501.
- [66] G. Cravotto, P. Cintas, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5246.
- [67] A. Ciesielski, P. Samorì, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 381.
- [68] a) F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari, *Mater. Today* **2012**, 15, 564; b) J. N. Coleman, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 14.
- [69] a) I. Y. Jeon, H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, M. J. Kim, L. Dai, J. B. Baek, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1386; b) V. León, M. Quintana, M. A. Herrero, J. L. Fierro, A. de La Hoz, M. Prato, E. Vázquez, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10936; c) M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3611; d) J. N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3680.
- [70] a) A. A. Green, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4031; b) A. A. Green, M. C. Hersam, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 544.
- [71] J. Chattopadhyay, A. Mukherjee, S. Chakraborty, J. Kang, P. J. Loos, K. F. Kelly, H. K. Schmidt, W. E. Billups, *Carbon* **2009**, 47, 2945.
- [72] a) E. M. Milner, N. T. Skipper, C. A. Howard, M. S. Shaffer, D. J. Buckley, K. A. Rahnejat, P. L. Cullen, R. K. Heenan, P. Lindner, R. Schweins, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8302; b) A. Pénicaud, C. Drummond, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 129.
- [73] C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Pénicaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15802.
- [74] S. R. Dhakate, N. Chauhan, S. Sharma, J. Tawale, S. Singh, P. D. Sahare, R. B. Mathur, *Carbon* **2011**, 49, 1946.
- [75] X. Liu, J. Liu, D. Zhan, J. Yan, J. Wang, D. Chao, L. Lai, M. Chen, J. Yin, Z. Shen, *RSC Adv.* **2013**, 3, 11601.
- [76] J. Zheng, C. A. Di, Y. Liu, H. Liu, Y. Guo, C. Du, T. Wu, G. Yu, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5728.
- [77] a) Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5856; b) X. Qi, K. Y. Pu, H. Li, X. Zhou, S. Wu, Q. L. Fan, B. Liu, F. Boey, W. Huang, H. Zhang, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9426.
- [78] S. Some, Y. Kim, E. Hwang, H. Yoo, H. Lee, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7732.
- [79] K. Parvez, R. Li, S. R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng, K. Mullen, *ACS Nano* **2013**, 7, 3598.
- [80] a) V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6156; b) S. P. Economopoulos, N. Tagmatarchis, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 12930; c) Q. Tang, Z. Zhou, Z. Chen, *Nanoscale* **2013**, 5, 4541.
- [81] Q. Su, S. Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3191.
- [82] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, 4, 3155.
- [83] S. Vadukumpully, J. Paul, S. Valiyaveetil, *Carbon* **2009**, 47, 3288.
- [84] A. S. Wajid, S. Das, F. Irin, H. S. T. Ahmed, J. L. Shelburne, D. Parviz, R. J. Fullerton, A. F. Jankowski, R. C. Hedden, M. J. Green, *Carbon* **2012**, 50, 526.
- [85] S. Das, F. Irin, H. S. T. Ahmed, A. B. Cortinas, A. S. Wajid, D. Parviz, A. F. Jankowski, M. Kato, M. J. Green, *Polymer* **2012**, 53, 2485.
- [86] D. Parviz, S. Das, H. S. Ahmed, F. Irin, S. Bhattacharia, M. J. Green, *ACS Nano* **2012**, 6, 8857.
- [87] A. Ghosh, K. V. Rao, S. J. George, C. N. Rao, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2700.
- [88] N. V. Kozhemyakina, J. M. Englert, G. Yang, E. Spiecker, C. D. Schmidt, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5483.
- [89] D. E. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23628.
- [90] a) H. X. Wang, Q. Wang, K. G. Zhou, H. L. Zhang, *Small* **2013**, 9, 1266; b) J. Park, M. Yan, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 181; c) A. Hirsch, J. M. Englert, F. Hauke, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 87; d) M. Quintana, E. Vazquez, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 138; e) L. H. Liu, M. M. Lerner, M. Yan, *Nano Lett.* **2010**, 10, 3754.
- [91] M. Pumera, C. H. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5987.
- [92] J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, F. K. Perkins, M. K. Zhalutdniov, J. W. Baldwin, J. C. Culbertson, P. E. Sheehan, E. S. Snow, *Nano Lett.* **2010**, 10, 3001.
- [93] a) D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. 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; b) H. Gao, L. Wang, J. Zhao, F. Ding, J. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 3236; c) R. A. Schäfer, J. M. Englert, P. Wehrfritz, W. Bauer, F. Hauke, T. Seyller, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 754; d) R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Small* **2010**, 6, 2877; e) F. Karlický, R. Zboril, M. Otyepka, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 034709; f) R. Zboril, F. Karlický, A. B. Bourlino, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, V. Georgakilas, K. Safarova, D. Jancik, C. Trapalis, M. Otyepka, *Small* **2010**, 6, 2885; g) J. E. Johns, M. C. Hersam, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 77; h) Z. Yang, Y. Sun, L. B. Alemany, T. N. Narayanan, W. E. Billups, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18689.
- [94] F. M. Koehler, A. Jacobsen, K. Ensslin, C. Stampfer, W. J. Stark, *Small* **2010**, 6, 1125.
- [95] a) E. Bekyarova, S. Sarkar, S. Niyogi, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Phys. D* **2012**, 45, 154009; b) S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. deHeer, E. H. Conrad, R. C. Haddon, *Nano Lett.* **2010**, 10, 4061; c) F. M. Koehler, N. A. Luechinger, D. Ziegler, E. K. Athanassiou, R. N. Grass, A. Rossi, C. Hierold, A. Stemmer, W. J. Stark, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 224; d) F. M. Koehler, W. J. Stark, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 2297.
- [96] a) R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera, M. S. Strano, *Nano Lett.* **2010**, 10, 398; b) E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1336.
- [97] H. Lim, J. S. Lee, H. J. Shin, H. S. Shin, H. C. Choi, *Langmuir* **2010**, 26, 12278.
- [98] Q. Wu, Y. Wu, Y. Hao, J. Geng, M. Charlton, S. Chen, Y. Ren, H. Ji, H. Li, D. W. Boukhalov, R. D. Piner, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 677.
- [99] H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17099.
- [100] L. Rodríguez-Pérez, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3721.
- [101] C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour, A. R. Barron, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3460.
- [102] Z. Jin, T. P. McNicholas, C.-J. Shih, Q. H. Wang, G. L. C. Paulus, A. J. Hilmer, S. Shimizu, M. S. Strano, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3362.
- [103] M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzelczak, W. R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, *ACS Nano* **2010**, 4, 3527.
- [104] X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7340.
- [105] C. K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5376.
- [106] S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3324.
- [107] E. K. Choi, I. Y. Jeon, S. Y. Bae, H. J. Lee, H. S. Shin, L. Dai, J. B. Baek, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6320.
- [108] H. X. Wang, K. G. Zhou, Y. L. Xie, J. Zeng, N. N. Chai, J. Li, H. L. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5747.
- [109] K. S. Subrahmanyam, P. Kumar, U. Maitra, A. Govindaraj, K. P. Hembam, U. V. Waghmare, C. N. Rao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, 108, 2674.
- [110] V. A. Nalimova, D. Guérard, M. Lelaurain, O. V. Fateev, *Carbon* **1995**, 33, 177.
- [111] a) C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Pénicaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15802; b) K. F. Kelly, W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 4.
- [112] J. M. Englert, K. C. Knirsch, C. Dotzer, B. Butz, F. Hauke, E. Spiecker, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5025.
- [113] a) G. L. Paulus, Q. H. Wang, M. S. Strano, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 160; b) X. Y. Fan, R. Nouchi, L. C. Yin, K. Tanigaki, *Nanotechnology* **2010**, 21, 475208.
- [114] S. Kim, S. Zhou, Y. Hu, M. Acik, Y. J. Chabal, C. Berger, W. de Heer, A. Bongiorno, E. Riedo, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 544.
- [115] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1276.
- [116] A. M. Dimiev, L. B. Alemany, J. M. Tour, *ACS Nano* **2013**, 7, 576.
- [117] T. H. Han, Y. K. Huang, A. T. Tan, V. P. Dravid, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15264.
- [118] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, 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.
- [119] P. Montes-Navajas, N. G. Asenjo, R. Santamaría, R. Menéndez, A. Corma, H. García, *Langmuir* **2013**, 29, 13443.
- [120] Z. Liu, J. T. Robinson, X. Sun, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10876.
- [121] a) X. Zhang, Y. Huang, Y. Wang, Y. Ma, Z. Liu, Y. Chen, *Carbon* **2009**, 47, 334; b) Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1275; c) D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J. B. Baek, L. Dai, *ACS Nano* **2010**, 4, 5633.
- [122] a) A. B. Bourlino, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, *Langmuir* **2003**, 19, 6050; b) H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, *Chem. Commun.* **2009**, 3880.
- [123] a) J. Kim, L. J. Cote, J. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1356; b) K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2277; c) T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, 57, 1061.
- [124] a) H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2219; b) H. Sun, Z. Xu, C. Gao, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2554.
- [125] J. W. Burrell, S. Gadipelli, J. Ford, J. M. Simmons, W. Zhou, T. Yildirim, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8902.
- [126] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2006**, 44, 3342.
- [127] J. Wang, M. Liang, Y. Fang, T. Qiu, J. Zhang, L. Zhi, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2874.
- [128] L. J. Cote, J. Kim, V. C. Tung, J. Luo, F. Kim, J. Huang, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 95.
- [129] W. Zhang, Z. Guo, D. Huang, Z. Liu, X. Guo, H. Zhong, *Biomaterials* **2011**, 32, 8555.
- [130] C. H. Lu, H. H. Yang, C. L. Zhu, X. Chen, G. N. Chen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4785.
- [131] S. Borini, R. White, D. Wei, M. Astley, S. Haque, E. Spigone, N. Harris, J. Kivioja, T. Ryhanen, *ACS Nano* **2013**, 7, 11166.
- [132] J. Liu, M. Durstock, L. Dai, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1297.
- [133] F. Beckert, A. M. Rostas, R. Thomann, S. Weber, E. Schleicher, C. Friedrich, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2013**, 46, 5488.
- [134] a) H. He, C. Gao, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5054; b) S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, 442, 282.
- [135] X. Yang, C. Cheng, Y. Wang, L. Qiu, D. Li, *Science* **2013**, 341, 534.
- [136] S. Eigler, S. Grimm, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 984.
- [137] a) M. Castelaín, G. Martínez, P. Merino, J. A. Martín-Gago, J. L. Segura, G. Ellis, H. J. Salavagione, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4965; b) J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16201.
- [138] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1982.

- [139] H. Ismaili, D. Geng, A. X. Sun, T. T. Kantzas, M. S. Workentin, *Langmuir* **2011**, 27, 13261.
 - [140] Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1679.
 - [141] M. C. Hsiao, S. H. Liao, M. Y. Yen, P. I. Liu, N. W. Pu, C. A. Wang, C. C. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 3092.
 - [142] S. Liu, J. Tian, L. Wang, X. Sun, *Carbon* **2011**, 49, 3158.
 - [143] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 10694.
 - [144] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. C. Hwang, K. S. Kim, *ACS Nano* **2010**, 4, 3979.
 - [145] L.-S. Zhang, L.-Y. Jiang, H.-J. Yan, W. D. Wang, W. Wang, W.-G. Song, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5462.
 - [146] L. Wang, A. Ambrosi, M. Pumera, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14063; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13818.
 - [147] F. Hof, S. Bosch, S. Eigler, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18385.
 - [148] R. Eigler, F. W. Heinemann, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2021.
 - [149] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 086804.
-