

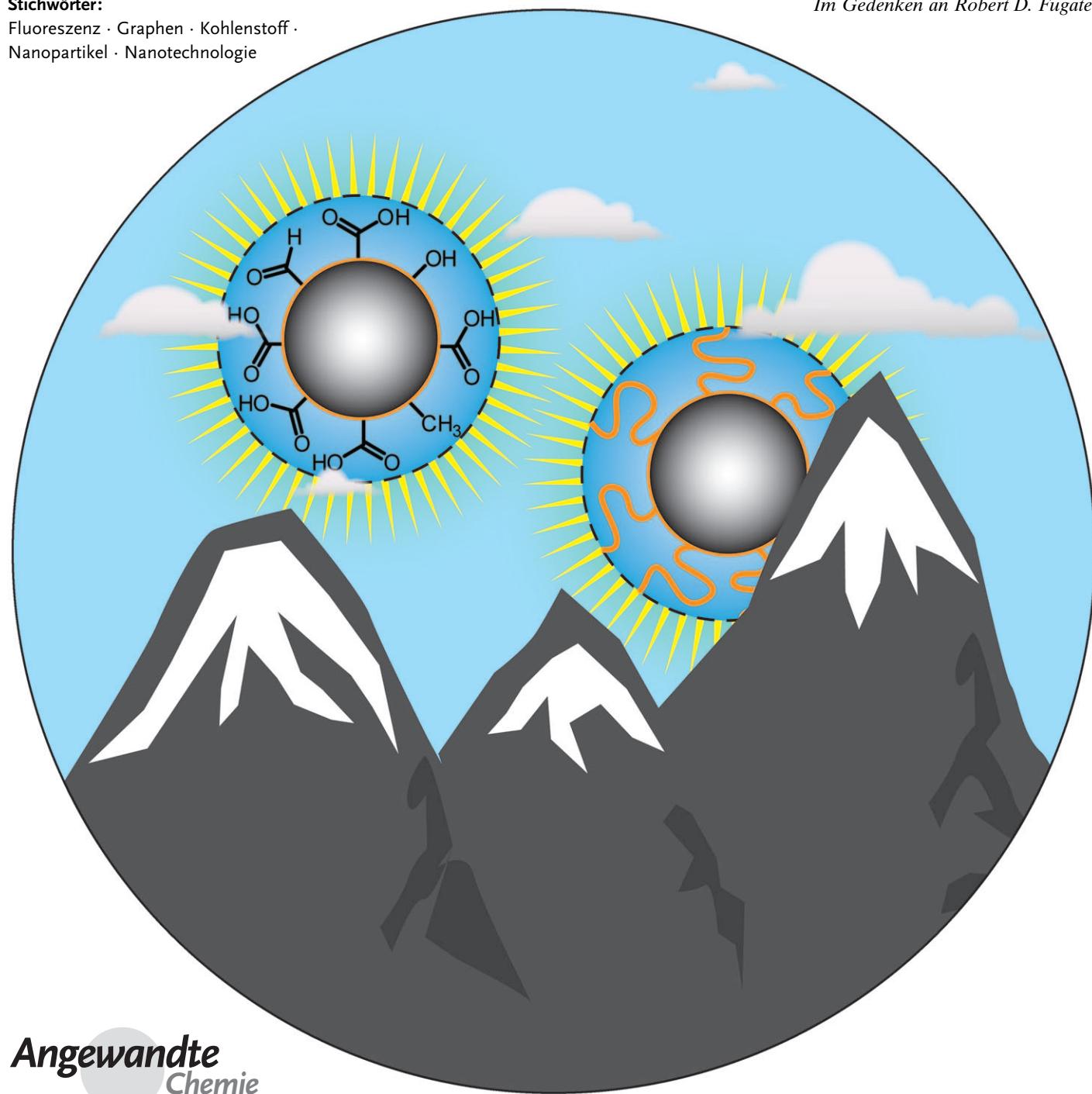
Lumineszierende Kohlenstoff-Nanopunkte: Nanolichtquellen mit Zukunft

Sheila N. Baker* und Gary A. Baker*

Stichwörter:

Fluoreszenz · Graphen · Kohlenstoff ·
Nanopartikel · Nanotechnologie

Im Gedenken an Robert D. Fugate



Wie ihre wohlbekannten älteren Verwandten, die Fullerene, Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphen, inspiriert auch die jüngste Form von Nanokohlenstoff, nämlich Kohlenstoff-Nanopunkte, zu intensiven Forschungsaktivitäten. Insbesondere die oberflächenpassivierten, kohlenstoffhaltigen Quantenpunkte, so genannte C-Punkte, zeigen einige der positiven Eigenschaften der herkömmlichen Quantenpunkte auf Halbleiterbasis (d. h. großen- und wellenlängenabhängige Lumineszenzemission, Beständigkeit gegen Photobleichen, einfache Biokonjugation), ohne dass Nachteile wie eine intrinsische Toxizität oder seltene Elemente damit verbunden wären, und zudem werden rigorose, mühselige, kostspielige oder ineffiziente Herstellungsschritte vermieden. C-Punkte können tatsächlich kostengünstig und in großem Maßstab auf nachhaltige Weise (oftmals unter Verwendung von einstufigen Synthesen und wenn möglich aus Biomasseabfällen) hergestellt werden, wobei eine Vielzahl an Vorgehensweisen vom einfachen Abbrennen einer Kerze über In-situ-Dehydratisierungsreaktionen bis hin zu Laserablationsverfahren möglich sind. In diesem Aufsatz fassen wir aktuelle Fortschritte in der Synthese und Charakterisierung von C-Punkten zusammen. Wir stellen Überlegungen zur zukünftigen Gestaltung dieses Gebiets vor und diskutieren einige äußerst vielversprechende Entwicklungen für die mögliche Nutzung dieser Zukunftsträchtigen Nanokohlenstoffklasse in Bereichen wie Energieumwandlung/Speicherung, Bio-Imaging, Wirkstofffreisetzung, Sensorik, Diagnostik und Kompositmaterialien.

1. Einführung

Kohlenstoff-Nanopunkte (C-Punkte) sind eine faszinierende Klasse erst kürzlich entdeckter Nanokohlenstoffe, die als diskrete, quasi-sphärische Nanopartikel mit Größen von weniger als 10 nm definiert sind.^[1–23] Typischerweise zeigen diese Partikel eine von Größe und Anregungswellenlänge (λ_{ex}) abhängige Photolumineszenz (PL), sodass C-Punkte ein beträchtliches Interesse als neuartige Quantenpunkte geweckt haben, insbesondere was Anwendungen angeht, in denen Größe, Kosten und Bioverträglichkeit der Marker entscheidend sind. In diesem Bereich werden ständig neue Fortschritte erzielt, und gerade in den letzten Jahren gab es einige bedeutende Durchbrüche. Einige der grundlegendsten Entwicklungen sind in Abbildung 1 zusammengestellt.

Typischerweise befinden sich auf der Oberfläche der C-Punkte sehr viele Carbonsäure-Einheiten, die für eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit sorgen und insbesondere eine nachträgliche Funktionalisierung mit organischen, polymeren, anorganischen oder biologischen Spezies ermöglichen (Abbildung 2). Ihre wohldefinierten, annähernd isotropen Formen zusammen mit ihren ultrafeinen Abmessungen, einstellbaren Oberflächenfunktionalitäten und der großen Zahl an einfachen und schnellen Synthesewegen bieten einen vielversprechenden technologischen Ausgangspunkt für C-Punkt-Emitter als Alternativen zu anderen Nanokohlenstoffen (Fullerenen, Nanodiamanten oder Kohlenstoff-Nanoröhren) in einer Vielzahl von Anwendungen. Am meisten

sticht jedoch ihr Potenzial als Ersatz für die derzeit eingesetzten, toxischen metallbasierten Quantenpunkte (QDs; quantum dots) hervor. Aufgrund der gesundheitlichen Bedenken und der bekannten Umwelt- und Biogefährdung durch QDs stehen C-Punkte im Mittelpunkt intensiver Forschungsarbeiten, um weniger toxische Alternativen zu entwickeln, die dennoch die erwünschten Leistungsmerkmale von QDs aufweisen. C-Punkte haben ihre Praxistauglichkeit bereits in einer Vielzahl an Anwendungen bewiesen und zeigen dabei Photolumineszenzeigenschaften, die denen von QDs^[24–26] und oberflächenoxidierten Si-Nanokristallen^[27–29] ähneln.

Kurioserweise wurden C-Punkte eher zufällig bei der Reinigung von durch Bogenentladungsverfahren hergestellten, einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs) entdeckt.^[1] Bei der Gelektrophorese einer Suspension dieser SWCNTs erhielt man zur großen Überraschung drei ver-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	6877
2. Synthesemethoden	6879
3. Physikalische und chemische Eigenschaften	6885
4. Anwendungen	6892
5. Lumineszierendes Graphen	6893
6. Zusammenfassung und Ausblick	6895

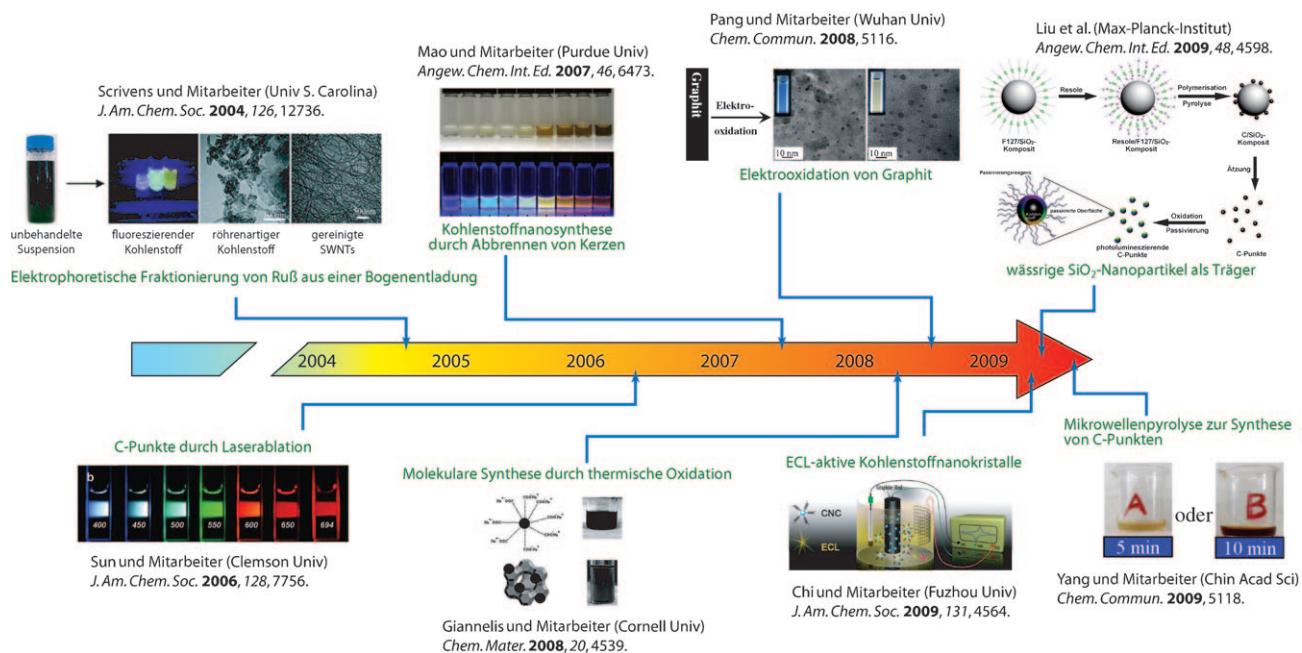


Abbildung 1. Zeitachse für die Fortschritte auf dem Gebiet der C-Punkte. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [1,2,7,9,12,17,18,20].

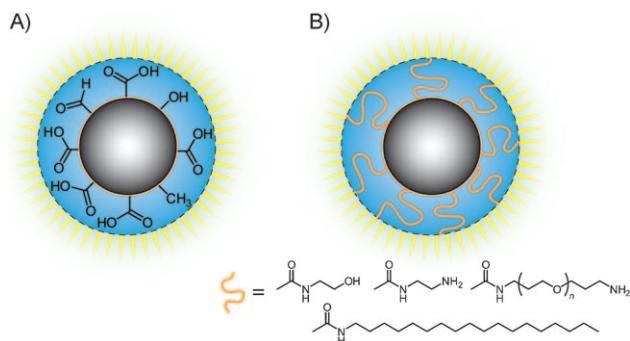


Abbildung 2. Aufbau von C-Punkten A) nach Oberflächenoxidation und B) nach Funktionalisierung mit oberflächenpassivierenden Reagentien.

schiedene Klassen an Nanomaterialien, darunter ein stark lumineszierendes Material mit schnell wandernder Bande. Dieses kohlenstoffhaltige Material ließ sich weiter in mehrere

Bestandteile mit großenabhängigen Fluoreszenzeigenschaften fraktionieren. Da es sich mit Sicherheit nicht um die gesuchten SWCNTs handelte, analysierte man die grundlegenden Eigenschaften dieses damals unbekannten, fluoreszierenden Nanomaterials in der weitsichtigen Annahme, dass dieses Material „ein eigenständiges, interessantes Nanomaterial zu werden versprach“^[1] Nach ihrer ersten Entdeckung wurden diese Materialien als Kohlenstoffpunkte oder Kohlenstoff-Nanopunkte bekannt. In der Folge nahmen sich etliche Forschungsgruppen der C-Punkte an, um den Ursprung ihres photophysikalischen Verhaltens zu verstehen, bessere Synthesewege zu finden und eventuelle Anwendungen zu entwickeln.

Nanodiamanten sind ein weiteres Kohlenstoffnanomaterial mit vergleichbarer Größe und Oberflächenfunktionalität wie die C-Punkte, und es sind kürzlich mehrere Übersichtsarbeiten dazu erschienen.^[30–33] Zwischen diesen beiden Arten von Kohlenstoffnanomaterialien ist sorgfältig zu unterscheiden. Nanodiamanten werden typischerweise durch Mahlen



Sheila Baker wurde 1974 in den Vereinigten Staaten geboren. Sie studierte Chemie an der Georgia Southern University (B.S. 1997) und promovierte 2002 an der University of Buffalo bei Frank V. Bright. Nach einem Postdoktorat am Los Alamos National Laboratory bei T. M. McCleskey und einem einjährigen Abstecher in ein Biotech-Unternehmen arbeitet sie seit 2008 am Oak Ridge National Laboratory. Dort befasst sie sich vorwiegend mit unter- und überkritischen Flüssigkeiten, maßgeschneiderten ionischen Flüssigkeiten, magnetischen Nanostrukturen und Materialien für die nächste Generation von Solarzellen, Batterien und Superkondensatoren.



Gary Baker studierte Chemie an der SUNY Oswego und der University of Buffalo, wo er 2001 bei Frank V. Bright promovierte. Nach einem Postdoktorat am Los Alamos National Laboratory (Director's und Frederick-Reines-Stipendien) wurde er 2005 Wigner-Fellow am Oak Ridge National Laboratory. Seine Forschungsinteressen gelten Solarzellen, ionischen Flüssigkeiten und „intelligenten“ Nanomaterialien. Unter seinen Auszeichnungen ist der Presidential Early Career Award for Scientists and Engineers (PECASE) 2008.

von Mikrodiamanten, chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Schockwellen- oder Detonationsverfahren hergestellt. Sie enthalten ca. 98% Kohlenstoff mit Spuren von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, wobei sie einen sp^3 -hybridisierten Kern mit geringen Mengen an graphitischem Kohlenstoff auf der Oberfläche aufweisen. C-Punkte haben dagegen einen stärkeren sp^2 -Charakter, wie es für nanokristallinen Graphit typisch ist (sie können daher zu Recht als nahe Verwandte der Graphen-Quantenpunkte betrachtet werden, die in Abschnitt 5 diskutiert werden), und sie enthalten geringere Mengen an Kohlenstoff bei höheren Sauerstoffgehalten. Wegen ihres hohen Sauerstoffgehalts hat man diese Materialien gelegentlich auch als carbogene Nanopunkte bezeichnet.^[2,3,23] Während C-Punkte eine (unstrukturierte), spektral breite Photolumineszenzemission mit starker Abhängigkeit von λ_{ex} zeigen, emittieren Nanodiamanten aus Punktdefekten, insbesondere aus negativ geladenen Stickstoff-Fehlstellen, die bei 569 nm stark absorbieren und bei 700 nm emittieren. Obwohl der Ursprung der Photolumineszenz bei C-Punkten noch nicht vollkommen verstanden ist, verdichten sich doch die Hinweise, dass die Emission aus einer strahlenden Rekombination von Excitonen in Energiestörstellen (energy traps) auf der Oberfläche resultiert, was gegebenenfalls die Passivierung durch organische Moleküle erforderlich machen kann.

Abschnitt 2 dieses Aufsatzes stellt die verschiedenen Synthesewege zur Herstellung von C-Punkten vor (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen fasst die allgemeinen Eigenschaften der durch die verschiedenen Herstellungsvarianten synthetisierten C-Punkte zusammen). In Abschnitt 3 werden die physikochemischen und optischen Eigenschaften von C-Punkten behandelt und Überlegungen zu einer vorläufigen toxikologischen Bewertung angestellt. Anwendungen als Bio-Marker sind Thema von Abschnitt 4, bevor Abschnitt 5 einen Überblick über die neuere Beobachtung von Photolumineszenz in Graphenmaterialien gibt. Mit dieser Zusammenstellung des aktuellen Wissensstandes hoffen wir, einen Zugang zum Thema bieten und darüber hinaus Anregungen für weitere Forschungen in vielen spannenden Bereichen von der medizinischen Diagnostik bis hin zur Katalyse und Photovoltaik zu geben.

2. Synthesemethoden

Herstellungsverfahren für C-Punkte können in zwei Gruppen unterteilt werden: Top-Down- (vom Festkörper zum Partikel) und Bottom-Up-Verfahren (vom Molekül zum Partikel). Zu den Top-Down-Verfahren zählen Bogenentladung,^[1] Laserablation,^[4–6,11,12,14–16] und elektrochemische Oxidation,^[8,17–19] bei denen die C-Punkte aus einer größeren Kohlenstoffstruktur gebildet oder „herausgebrochen“ werden. Bottom-Up-Ansätze sind z.B. Verbrennung/thermische Verfahren,^[2,3,7,10,13] trägergestützte Synthesen^[2,9] oder Mikrowellenverfahren,^[20] bei denen C-Punkte aus molekularen Vorstufen gebildet werden. Typischerweise werden die Produkte an der Oberfläche mit Salpetersäure (HNO_3) oxidiert und mithilfe von Zentrifugation, Dialyse, Elektrophorese und anderen Trennungstechniken gereinigt.

2.1. Top-Down-Methoden

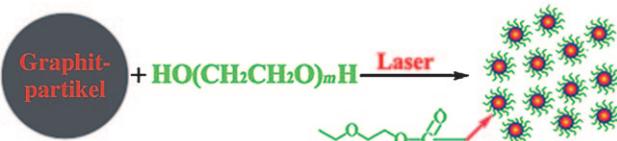
2.1.1. Bogenentladungsverfahren

Bei der Reinigung von aus Bogenentladungsruß stammenden SWCNTs fanden Xu et al. ein bis dahin unbekanntes, fluoreszierendes Kohlenstoffnanomaterial.^[1] Beim Reinigungsprozess wurde zunächst der Entladungsruß mit 3.3 N HNO_3 oxidiert, was die Hydrophilie des Materials durch Einführung von Carboxygruppen verbesserte. Der Bodensatz wurde anschließend mit einer NaOH-Lösung (pH 8.4) extrahiert und ergab eine stabile schwarze Suspension. Die Suspension wurde mittels Gelelektrophorese in SWCNTs, kurze röhrenförmige Kohlenstoffe und ein Material getrennt, das wir heute als C-Punkte kennen. Die C-Punkte trennten in drei Elektrophoresebanden auf, die nach Anregung bei 366 nm grünblau, gelb und orange emittierten (in der Reihenfolge ihrer Elution) und zunehmende Größen aufwiesen, die durch Auftrennung mit Centricon-Filtern mit unterschiedlichen nominellen Molekulargewichts(MW)-Ausschlussgrenzen bestimmt wurden. Eine FTIR-Analyse zeigte das Vorliegen von Carboxyfunktionalitäten und – ganz wesentlich – das Fehlen von charakteristischen C-H-Deformationsschwingungsmoden („out-of-plane“) polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs), ein Hinweis darauf, dass die Ursache für die Photolumineszenz nicht in PAKs zu finden ist. Eine Elementaranalyse ergab, dass die C-Punkte 53.9% C, 2.6% H, 1.2% N und 40.3% O enthielten.

2.1.2. Laserablationsverfahren

Erst kürzlich wurden C-Punkte durch Sun und Mitarbeiter gezielt mittels Laserablation hergestellt.^[4,6,11,12,14–16] Hierzu wurde zunächst durch Heißpressen, schrittweises Sintern, Härteten und Tempern einer Graphitpulver-Zement-Mischung in einem Argonstrom ein Kohlenstofftarget präpariert.^[12] Ein Q-Switch-Nd:YAG-Laser (1064 nm, 10 Hz) wurde dann eingestzt, um das Kohlenstofftarget in einem Wasserdampf führenden Argonstrom bei 900 °C und 75 kPa abzutragen. Anschließend wurde die Probe 12 h lang in 2.6 M HNO_3 zum Rückfluss erhitzt, um C-Punkte im Größenbereich 3–10 nm herzustellen. Zu diesem Zeitpunkt lagen die C-Punkte in einer durch Polymere – z.B. Diamin-terminiertes Poly(ethylenglycol) (PEG_{1500N})^[12] oder Poly(propionylethylenimin-co-ethylenimin) (PPEI-EI, mit einem EI-Anteil von ca. 20 %)^[4] – oberflächenpassivierten Form vor und wurden dann mittels Dialyse gegen Wasser mit einem anschließenden Zentrifugationsschritt aufgearbeitet, um im Überstand gereinigte C-Punkte zu ergeben.^[11] Eine geringfügig modifizierte Version dieses Verfahrens, bei dem ¹³C-Pulver eingesetzt wurde, führte zu ¹³C-angereicherten C-Punkten vom Durchmesser 4–5 nm, die nach Anregung bei 440 nm eine PL-Quantenausbeute (QA) von bis zu 20% zeigten.^[16]

Hu et al. berichteten über ein einstufiges Verfahren mit kombinierter Synthese und Passivierung (Schema 1).^[6] Bei diesem Ansatz wurde in Diaminhydrat, Diethanolamin oder PEG_{200N} dispergiertes Graphit oder Carbon-Black mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser bei gleichzeitiger Ultraschallbehandlung zur Unterstützung der Partikeldispersion 2 h bestrahlt. Nach der Laserbestrahlung wurden verbliebene



Schema 1. Einstufige Synthese von C-Punkten in $\text{PEG}_{200\text{N}}$ als Lösungsmittel. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [6].

Kohlenstoffpulverfragmente durch Zentrifugieren ausgefällt, wobei die C-Punkte suspendiert im Überstand zurückblieben. Die C-Punkte wiesen mittlere Größen von 3 nm mit Netzebenenabständen von 0.20–0.23 nm auf, vergleichbar also mit denen von Diamant. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass diese Netzebenenabstände auch der (100)-Ebene von Graphit entsprechen könnten, wie in Abschnitt 3 ausführlicher diskutiert wird. Ähnliche C-Punkte wurden durch Laserbestrahlung von Kohlenstoffpulvern in Wasser mit anschließender Oxidation und Passivierung mit siedender Perchlorsäure/ $\text{PEG}_{200\text{N}}$ -Lösung über 72 h erhalten.

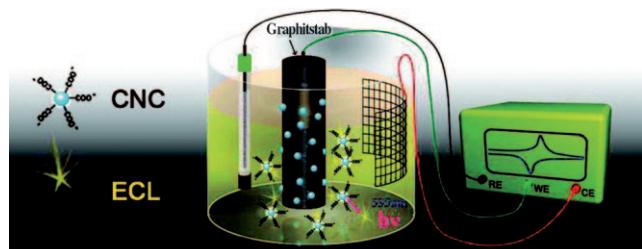
2.1.3. Elektrochemische Synthese

Elektrochemische Synthesen von C-Punkten wurden erstmals durch Zhou et al. beschrieben.^[19] Hierbei wurden mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNTs) durch CVD auf Kohlepapier abgeschieden und als Arbeitselektrode in einer elektrochemischen Zelle verwendet. Die Zelle bestand außerdem aus einer Gegenelektrode aus Pt-Draht und einer Ag/AgCl⁺-Referenzelektrode mit entgaster Acetonitrillösung mit 0.1 M TBA⁺ClO₄⁻ (Tetrabutylammoniumperchlorat) als Elektrolyt. Beim Durchfahren eines Potentialbereichs zwischen –2.0 und +2.0 V mit 0.5 V s⁻¹ änderte die Lösung ihre Farbe von farblos über gelb zu dunkelbraun, was darauf hindeutet, dass die C-Punkte aus den MWCNTs exfoliierten und sich in Lösung anreicherten. Die C-Punkte wurden gewonnen, indem das Acetonitril abgedampft und der verbliebene, die C-Punkte enthaltende Feststoff in Wasser gelöst und dialysiert wurde, um verbliebenes Elektrolytsalz restlos zu entfernen. Die erhaltenen C-Punkte waren sphärisch mit einem Durchmesser von 2.8 ± 0.5 nm und wiesen mit nanokristallinem Graphit übereinstimmende Netzebenenabstände (Abbildung 3) sowie eine λ_{ex} -abhängige Photolumineszenz auf. Die durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) verfolgte Strukturentwicklung der MWCNTs ergab, dass die MWCNTs nach den elektrochemischen Zyklen Knäuel mit gequollenen und sich kringelnden Merkmalen bildeten. Die

Autoren nahmen an, dass die organischen TBA⁺-Ionen während des Potentialzyklus in die Lücken der MWCNTs intercalierten, wodurch die Röhren in der Nähe dieser Defekte gebrochen und C-Punkte freigesetzt wurden. Diese Annahme wurde durch Experimente unter Verwendung von KCl und KClO₄ als Elektrolytsalze gestützt; in ihrer Gegenwart blieb die Bildung von C-Punkten aus. Ebenso wurden bei Verwendung von blankem Kohlepapier (d.h. ohne MWCNTs) keine C-Punkte erhalten.

In einer anderen elektrochemischen Synthese von C-Punkten wurde eine graphitische Stabelektrode bei 3 V gegen eine gesättigte Kalomelelektrode mit einer Gegenelektrode aus Pt-Draht in wässriger 0.1 M NaH₂PO₄-Lösung oxidiert.^[17] Mit zunehmender Oxidationsdauer veränderte sich die Farbe der Lösung von farblos zu dunkelbraun. Die Lösung wurde anschließend zum Entfernen aller großen oder agglomerierten Partikel zentrifugiert, und die im Überstand verbliebenen C-Punkte wurden durch Zentrifugenfilter mit MW-Ausschlussgrenzen von <5, 5–10, 10–30 und >30 kDa nach Größe getrennt. Die aus den zwei leichteren Fraktionen gewonnene C-Punkte wiesen Durchmesser von 1.9 ± 0.3 nm und 3.2 ± 0.5 nm auf. Messungen mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) sprachen für einen graphitischen Charakter der C-Punkte mit einem Netzebenenabstand von 3.28 Å, was der (002)-Ebene von Graphit entspricht. Die Photolumineszenz war Größenabhängig mit Emissionsmaxima bei 445 nm bzw. 510 nm für die 1.9 bzw. 3.2 nm großen Punkte.

Chi und Mitarbeiter stellten C-Punkte ebenfalls elektrochemisch aus einem Graphitstab als Arbeitselektrode mit einem Pt-Netz als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl⁺-Referenzelektrode in einer Phosphatpufferlösung bei pH 7.0 her (Schema 2).^[18] Beim Durchfahren eines Potentialbereichs



Schema 2. Elektrochemische Herstellung von elektrochemilumineszierenden (ECL) C-Punkten aus einem Graphitstab. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [18].

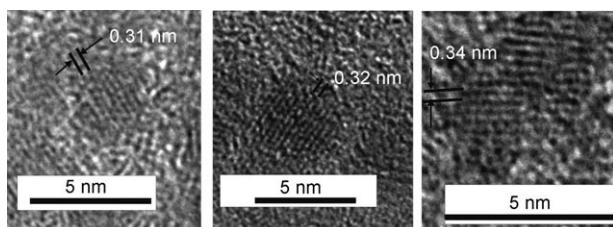


Abbildung 3. Repräsentative HRTEM-Bilder von C-Punkten. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [19].

zwischen –3.0 und +3.0 V wurde die Lösung anfangs gelb und dann allmählich dunkelbraun, wie es ähnlich von anderen Forschungsgruppen beobachtet wurde. Die HRTEM-Aufnahmen zeigten zwei Arten von sphärischen C-Punkten mit mittleren Größen von ca. 20 nm und ca. 2 nm, die mit einer Membran mit 10-kDa-Ausschlussgrenze getrennt wurden.

Verschiedene Arten von Kohlenstoffnanopartikeln, einschließlich C-Punkte, wurden durch Elektrooxidation von Graphit in ionischen Flüssigkeiten (ILs) erzeugt, wobei als Elektrolyt die wasserlösliche IL [bmim][BF₄] (1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat) mit einem Wassergehalt

von bis zu 90 Gew.-% verwendet wurde.^[8] ILs sind Salze, die unterhalb von 100°C schmelzen und typischerweise aus einem voluminösen, asymmetrischen organischen Kation und einem schwach koordinierenden, fluorhaltigen Anion bestehen. Ihre einzigartigen Eigenschaften (Nichtflüchtigkeit, hohe thermische Stabilität, ionische Leitfähigkeit, Nichtentflammbarkeit, breiter Flüssigkeitsbereich, weites elektrochemisches Fenster), die sich zudem gezielt einstellen lassen, machen ILs zu idealen Lösungsmitteln für vielfältige Anwendungen, z.B. als Elektrolyte in Batterien, bei der Elektrophorese, in Brennstoffzellen und Superkondensatoren sowie in Solarzellanwendungen.^[34] Für den Ablauf der IL-unterstützten elektrochemischen Bildung von C-Punkten wurden drei Stadien beobachtet. Im Anfangsstadium verdunkelte sich die Farbe der Lösung, und durch Oxidation der Graphitanode mit OH⁻ und O[·]-Radikalen wurden C-Punkte der Größe 8–10 nm freigesetzt. Die Oxidation trat zunächst an den Kantenstellen, Korngrenzen oder Defektstellen des Graphits auf und führte zu einer Perforation der Kantschichten. Im zweiten Stadium interkalierten die BF₄⁻-Ionen in die oxidativ perforierte Anode, was eine Depolarisierung und Aufweitung der Graphitanode verursachte. Diese oxidative Spaltung der aufgeweiteten Schichten führte hauptsächlich zur Bildung von fluoreszierenden Nanobändern mit einer Größe von etwa 10 × 60 nm. Im dritten Stadium blätterten größere, aufgeweitete Schichten von der Anode ab, und es entstand eine schwarze Aufschlammung in der Lösung. Sowohl die C-Punkte als auch die Nanobänder wiesen graphitischen Charakter auf, wie anhand der Netzebenenabstände (HRTEM-Daten) festgestellt wurde.

Ein zunehmender Anteil von Wasser in der IL führte zu einer effizienteren Bildung der C-Punkte, während weniger Wasser zu mehr Nanobändern führte. Wenn BF₄⁻ durch Cl⁻ ersetzt wurde, erhöhte sich ebenfalls der Anteil an Nanobändern gegenüber C-Punkten. Bei Verwendung der reinen IL (die wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften stets geringe Wassermengen enthält) wurde die Lösung im Verlauf des Verfahrens zunächst hellgelb und dann dunkelbraun und bildete letztendlich eine hochviskose Lösung eines „Bucky-Gels“. Sowohl aus dem Gel als auch aus dem Überstand konnten C-Punkte isoliert werden. Bei relativ geringen Wassermengen (< 10 Gew.-%) wiesen die C-Punkte Durchmesser von 2–4 nm mit Netzebenenabständen von 0.33 nm auf und waren nachweislich durch die IL funktionalisiert worden.

2.2. Bottom-Up-Ansätze

2.2.1. Verbrennung/Thermische Verfahren

Ruß aus der Verbrennung parfümfreier Kerzen oder von Erdgasbrennern ist eine elegante, einfache Quelle für C-Punkte.^[7,10,13] Dieser faszinierende Ansatz wurde als erstes von Mao und Mitarbeitern vorgestellt, die Ruß auffingen, indem sie ein Stück Aluminiumfolie oder eine Glasplatte über eine brennende Kerze hielten. Der aufgefangene Ruß wurde dann zur Oxidation der Partikeloberflächen mit 5 M HNO₃ versetzt und 12 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die gebildeten C-Punkte (< 2 nm) durch

Zentrifugieren oder Dialyse gewonnen und anschließend durch Polyacrylamid-Gelelektrophorese (PAGE) fraktionsiert. Ähnlich wie bei den Beobachtungen von Xu et al.^[1] wurden die elektrophoretischen Mobilitäten der C-Punkte mit der PL-Emissionsfarbe korreliert, wobei beweglichere C-Punkte bei kürzerer Wellenlänge emittierten (Abbildung 4).

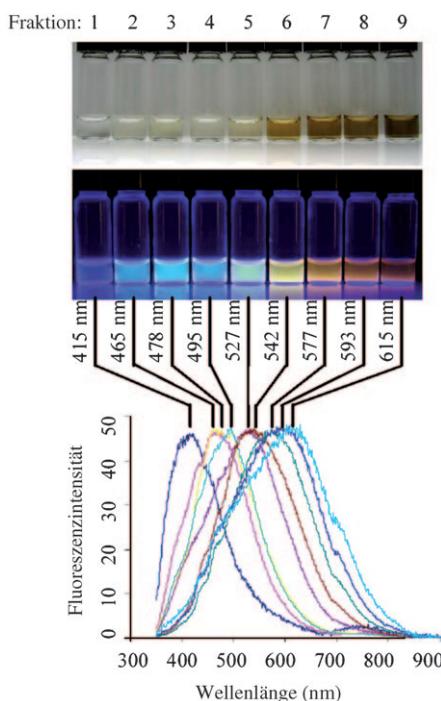


Abbildung 4. Optische Charakterisierung von aus Kerzenruß erzeugten und durch PAGE gereinigten C-Punkten. Optische Bilder in Weißlicht (oben) und UV-Licht (312 nm; Mitte). Unten: Fluoreszenzemissionspektren ($\lambda_{\text{ex}}: 315 \text{ nm}$) der gelösten C-Punkte. Die Wellenlängen der Emissionsmaxima sind über den Spektren angegeben. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [7].

Laut Kraftmikroskopie (AFM) wiesen die C-Punkte eine Höhe von etwa 1 nm auf, es wurden aber keine weiteren Messungen durchgeführt, um ihre Größe und Morphologie zu bestimmen. In den ¹³C-NMR-Spektren traten drei Arten von Kohlenstoffsignalen auf: für externe C=C-Bindungen, interne C=C-Bindungen und C=O-Bindungen. Wichtig ist, dass kein Hinweis auf sp³-hybridisierten Kohlenstoff gefunden wurde. Die Zusammensetzung der gereinigten C-Punkte (36.8 % C, 5.9 % H, 9.6 % N, 44.7 % O) unterschied sich deutlich von der Zusammensetzung von reinem Kerzenruß (91.7 % C, 1.8 % H, 1.8 % N, 4.4 % O). Der deutlich höhere Sauerstoffgehalt ist zum Teil auf die Gegenwart von Carbonylgruppen an der Oberfläche zurückzuführen. Die Löslichkeit der C-Punkte betrug rund 30 mg mL⁻¹ in Wasser, 18 mg mL⁻¹ in Methanol, 20 mg mL⁻¹ in Dimethylformamid und 41 mg mL⁻¹ in Dimethylsulfoxid. Die Photolumineszenz der C-Punkte war sowohl λ_{ex} als auch pH-abhängig, wobei die Emissionsmaxima zwischen 415 und 615 nm lagen und bei längeren Wellenlängen eine zunehmende Verbreiterung der Banden zeigten (Abbildung 4). Interessanterweise wurde kein externes Oberflächenpassivierungsreagens für das Auftreten der Photolumi-

nesenz benötigt (wie es in anderen Ansätzen erforderlich war). Dieser wesentliche Punkte wird in Abschnitt 3 eingehender diskutiert.

Auch Ray et al. beschrieben die Herstellung von C-Punkten durch das Abbrennen einer Kerze.^[10] Der Kerzenruß wurde auf ähnliche Weise aufgefangen und 12 h mit 5 M HNO₃ zum Rückfluss erhitzt. Kürzere Reaktionszeiten ergaben geringere Ausbeuten an C-Punkten, während längeres Sieden keine merkliche Erhöhung der Ausbeute ergab. Die in Lösung suspendierten Partikel wurden anschließend durch Zugabe von Aceton ausgefällt und 10 min mit 14 000 U min⁻¹ zentrifugiert. Die Größentrennung erfolgte in Wasser/Ethanol/Chloroform in Verbindung mit einer stufenweisen Hochgeschwindigkeitszentrifugation. Bei Rotationsgeschwindigkeiten von 4000, 5000, 6000 und 8000–16 000 U min⁻¹ wurde jeweils der Überstand aufgefangen, wobei jedes Mal der im vorherigen Schritt aufgefangene Überstand als Ausgangsmaterial im nächsten Schritt diente. Der bei 8000 U min⁻¹ erhaltene Überstand, bei dem keine weitere Ausfällung beobachtet wurde, enthielt C-Punkte mit Partikelgrößen von 2–6 nm. Niederschläge bei geringeren Zentrifugiergeschwindigkeiten enthielten große Kohlenstoffnanopartikel von 200–350 nm. Die C-Punkte mit 2–6 nm waren laut der Netzebenenabstände in HRTEM-Aufnahmen graphitisch und zeigten höhere PL-Quantenausbeuten als die größeren Partikeln. Die Elementaranalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS; erfasst keinen Wasserstoff) ergab 59 % C, 37 % O und 4 % N (jeweils Atom-%).

In einer weiteren Studie isolierten Chen und Mitarbeiter C-Punkte aus dem Ruß einer Erdgasverbrennung.^[13] Hierzu wurde ein Becherglas über die Flamme eines Erdgasbrenners gestülpt, und es konnten so etwa 100 mg Ruß aufgefangen werden, der 12 h in 5 M HNO₃ zum Rückfluss erhitzt und anschließend zentrifugiert und dialysiert wurde, um aufgereinigte C-Punkte mit einem Durchmesser von 4.8 ± 0.6 nm zu ergeben. Die frisch bereiteten C-Punkte (eine Gelelektrophorese wurde in diesem Fall nicht durchgeführt) zeigten Photolumineszenz mit einem λ_{ex} -Maximum von 310 nm und einem Emissionswellenlängenmaximum (λ_{em}) von 420 nm. Wiederum war keine Oberflächenpassivierung erforderlich. Es wurden keine Experimente durchgeführt, um eine eventuelle λ_{ex} -Abhängigkeit der Emission nachzuweisen, wie sie bei anderen C-Punkten festgestellt wurde. HRTEM-Messungen ergaben Netzebenenabstände von 0.208, 0.334, 0.194 und 0.186 nm, entsprechend den (102)-, (006)-, (104)- bzw. (105)-Beugungsebenen von graphitischem sp²-Kohlenstoff (Abbildung 5). ¹³C-NMR- und FTIR-Messungen offenbarten ebenfalls das Vorliegen von sp²-Kohlenstoff sowie von Carboxy- und Carbonylgruppen, woraus die Autoren schlossen, dass die C-Punkte sehr wahrscheinlich aus einem nanokristallinen Kern aus graphitischem sp²-Kohlenstoff und einer mit Carboxy- und Carbonylgruppen funktionalisierten Oberfläche bestehen. Interessanterweise wurde in den C-Punkten kein N nachgewiesen (laut XPS), im Unterschied zu den aus Kerzenverbrennung gewonnenen C-Punkten.

Giannelis und Mitarbeiter verwendeten eine einstufige thermische Zersetzung von tief schmelzenden Vorstufen, um oberflächenpassivierte C-Punkte mit entweder hydrophilem oder organophilem Charakter herzustellen.^[3] Das Verfahren

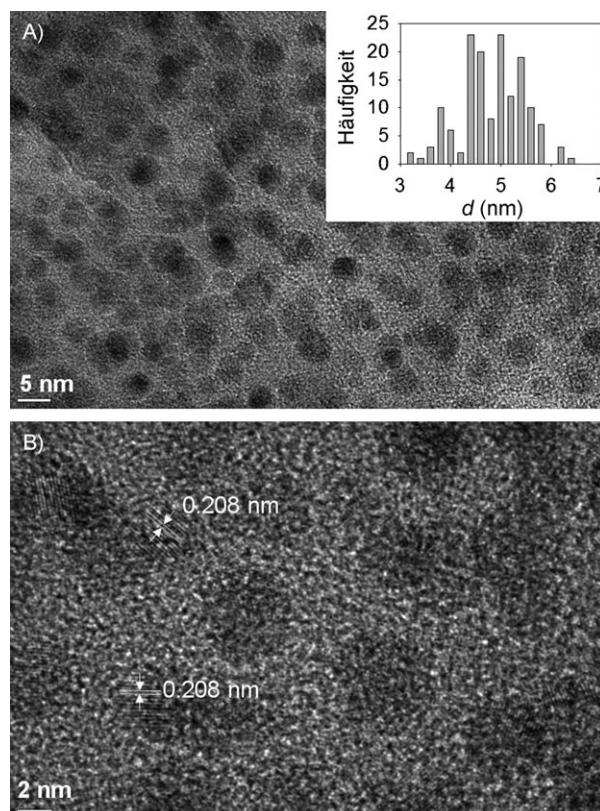


Abbildung 5. Repräsentative TEM-Bilder von C-Punkten mit A) niedriger und B) hoher Auflösung. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [13].

ist äußerst attraktiv, weil es direkt zu oberflächenpassivierten C-Punkten mit exakt entworfenen Oberflächeneigenschaften führt und über die gezielte Auswahl von Kohlenstoffquelle und Oberflächenmodifizierungsreagens eine verbesserte Kontrolle der Geometrie und physikalischen Eigenschaften der C-Punkte ermöglicht. In dieser Studie wurden C-Punkte auf zwei unterschiedlichen Wegen hergestellt, die beide zu monodispersen C-Punkten mit Größen von weniger als 10 nm führten. Im ersten Verfahren dient ein Ammoniumcitratsalz als molekulare Vorstufe, wobei Citrat die Kohlenstoffquelle und das Ammoniumderivat den Stabilisator darstellt, der die Hydrophilie der resultierenden C-Punkte bestimmt. Um organophile C-Punkte zu erhalten, wurde Octadecylammoniumcitrat 2 h bei 300 °C an der Luft direkt kalziniert, mit Aceton und Ethanol gewaschen und getrocknet. Um hydrophile Partikel zu erhalten, wurde Diethylenglycolammoniumcitrat hydrothermal in einem mit Teflon ausgekleideten Autoklav aus rostfreiem Stahl 2 h bei 300 °C erhitzt und mit Aceton gewaschen. Beim zweiten Verfahren diente 4-Aminoantipyrin (4AAP) als molekulare Vorstufe, die an der Luft 2 h lang bei 300 °C kalziniert, in Trifluorethen gelöst, durch Zugabe von Wasser ausgefällt und mehrere Male mit Ethanol gewaschen wurde. Das erste Verfahren (Citratsalz) lieferte annähernd sphärische Morphologien von 7 nm großen C-Punkten. Röntgenbeugungsdiagramme zeigten für die organophilen C-Punkte Reflexe für hoch ungeordneten Kohlenstoff und dicht gepackte Alkylketten, während die hydro-

phil C-Punkte eine mehr amorphe Struktur annehmen. C-Punkte aus 4AAP wiesen eine unregelmäßige Form mit Größen zwischen 5 und 9 nm auf; die Röntgenbeugung ergab hoch ungeordneten Kohlenstoff mit dicht gepackten Phenyleinheiten. Alle drei Arten von C-Punkten zeigten eine λ_{ex} -abhängige PL-Emission, wie sie im Allgemeinen für C-Punkte charakteristisch ist.

In einer ähnlichen Studie berichteten Giannelis und Mitarbeiter über eine einstufige thermische Zersetzung zur Bildung von C-Punkten. Die Aminogruppe von Natrium-11-aminoundecanoat wurde zunächst mit Citronensäure protoniert und die erhaltene Verbindung 2 h bei 300 °C an der Luft erhitzt.^[2] Die resultierenden C-Punkte wiesen Größen zwischen 10 und 20 nm auf und bestanden aus einem 5–10 nm großen kohlenstoffhaltigen Kern mit einer aus einer dicken ionischen Schale bestehenden Hülle. Ein wesentliches Merkmal dieser C-Punkte ist die Ausstattung der Außenschale mit Natriumionen (Na^+), die die Möglichkeit zum Ionenaustausch bieten, sodass man bestimmte Eigenschaften der Partikel, z.B. ihre Löslichkeit, gezielt einstellen kann. Zum Beispiel waren frisch hergestellte C-Punkte wasserlöslich und fielen bei niedrigem pH (ca. 2) aus, und Ionenaustausch von Na^+ durch das Cetyltrimethylammonium-Kation führte dann zu organophilen, in Tetrahydrofuran dispergierten C-Punkten.

2.2.2. Trägergestützte Verfahren

Eine weitere Bottom-Up-Methode setzt auf die Verwendung von Trägern, auf denen die C-Punkte gezüchtet werden. Auf diese Weise dient der Träger zu gezielten Lokalisierung der C-Punkte, und er verhindert die Agglomeration der Nanopartikel bei Hochtemperaturbehandlungen.

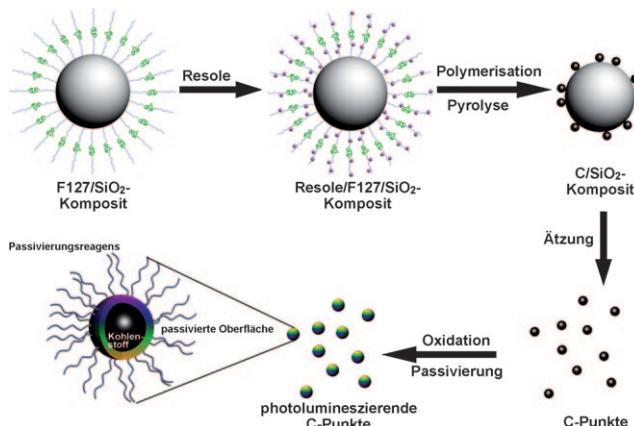
Li und Mitarbeiter nutzten ein solches Verfahren unter Verwendung von tensidmodifizierten sphärischen SiO_2 -Partikeln als Träger (Schema 3).^[9] Zunächst wurden Komposite hergestellt, indem sphärische SiO_2 -Partikel mit dem amphiphilen Triblock-Copolymer F127 modifiziert wurden. An diese F127/ SiO_2 -Komposite wurden Resole (Phenol-Formaldehyd-Harze, $M_w < 500$) als Kohlenstoffvorstufen konju-

giert und anschließend polymerisiert. Entscheidend war die F127-Tensidphase, die als Anker für die Resol-Adsorption diente (Wasserstoffbrücken), sodass die Polymerisation auf der Schale der SiO_2 -Partikel und nicht in der Lösung stattfand. 2 h Erhitzen des Komposit auf 900 °C in Ar ergab C-Punkt/ SiO_2 -Komposite. Die SiO_2 -Träger wurden anschließend durch Ätzen mit 2 M NaOH entfernt und die C-Punkte dabei freigesetzt. Dieses Verfahren führte zu amorphen C-Punkten (sp^2 und sp^3) von 1.5 bis 2.5 nm Größe und einer Zusammensetzung von 90.3 % C, 1.4 % H und 8.3 % O (Gew.-%). Durch 24 h Erhitzen zum Rückfluss in 3 M HNO_3 mit anschließender Neutralisierung und Dialyse wurden Carboxygruppen an der Oberfläche der C-Punkte eingeführt. FTIR bestätigte das Vorliegen von Carbonylgruppen. Die C-Punkte wurden dann zur Bildung einer homogenen Lösung mithilfe von Ultraschall mit PEG_{1500N} oberflächenpassiviert und anschließend 72 h bei 120 °C erhitzt. Nach der Oberflächenpassivierung erzeugten die C-Punkte eine λ_{ex} -abhängige, breitbandige PL-Emission mit λ_{em} -Maxima zwischen 400 und 580 nm.

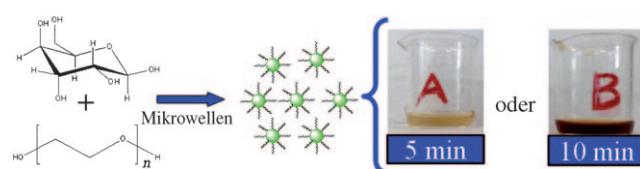
Giannelis und Mitarbeiter verfolgten einen anderen Ansatz, bei dem sie NaY-Zeolithe als Träger zur Herstellung von C-Punkten verwendeten.^[2] Es wurde zunächst ein Ionenaustausch mit 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid am NaY-Zeolithen vorgenommen, der dann 2 h bei 300 °C thermisch oxidiert wurde. Der Ionenaustausch fand im Wesentlichen an der Zeolithoberfläche und weniger im Inneren statt, sodass ein Zeolith mit C-Punkten an der Oberfläche erhalten wurde. Der Zeolith wurde anschließend mit Flüssigsaure weggeätzt, um C-Punkte mit einer Größe von 4–6 nm zu erhalten, die ähnliche Photolumineszenzeigenschaften aufwiesen wie die trägerfrei synthetisierten C-Punkte derselben Arbeitsgruppe.^[3]

2.2.3. Synthesen mit Mikrowellen und in wässrigen Lösungen

Bei einem einfachen Mikrowellenpyrolyseverfahren zur Synthese von C-Punkten wurde PEG₂₀₀ in Wasser mit einem Saccharid (z.B. Glucose, Fructose) konjugiert und die erhaltene transparente Lösung 2 bis 10 min in einem Mikrowellenofen (500 W) erhitzt (Schema 4).^[20] Die Farbe der Lösung



Schema 3. Herstellung von vielfarbigen, photolumineszierenden C-Punkten an sphärischen SiO_2 -Partikeln als Träger. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [9].



Schema 4. Mikrowellengestützte Synthese von C-Punkten. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [20].

veränderte sich im Laufe der Reaktion von farblos über hellbraun zu dunkelbraun. Größen und Photolumineszenzeigenschaften der C-Punkte waren von der Erhitzungsdauer in der Mikrowelle abhängig. Mit längerer Erhitzungsdauer wurden die C-Punkte geringfügig größer und emittierten bei längeren Wellenlängen. Zum Beispiel betrug der mittlere Durchmesser der C-Punkte 2.75 ± 0.45 nm für 5 min und

3.65 ± 0.6 nm für 10 min Erhitzungsdauer. Auch ohne PEG wurde während der Mikrowellenbehandlung eine ähnliche Farbentwicklung beobachtet, allerdings zeigten die nicht-passivierten Partikel eine schwächere und unregelmäßige Photolumineszenz.

Erst kürzlich beschrieben Peng et al. eine einfache Synthese von C-Punkten in wässriger Lösung unter Verwendung von Kohlenhydraten.^[23] Die Kohlenhydrate wurden zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure dehydratisiert, um große, kohlenstoffhaltige Materialien zu ergeben. Diese wurden dann durch Erhitzen zum Rückfluss in 2 M HNO₃ in C-Punkte zerlegt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und der Großteil des Wassers im Vakuum entfernt. Die C-Punkte wurden anschließend zur Entfernung von überschüssigen Salzen mehrfach dialysiert. Die nicht-passivierten C-Punkte hatten eine Größe von 5 nm und zeigten eine schwache Photolumineszenz. Die FTIR-Spektren zeigten Banden bei 1572 und 1375 cm⁻¹, die der Strettschwingung der C=C-Doppelbindung bzw. C-H-Schwingungen zugeordnet werden können. Die C-Punkte wurden oberflächenpassiviert, indem sie unter N₂ mit einem Amin (4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin (TTDDA), Ethylenediamin, Oleylamin oder PEG_{1500N}) 72 h bei 120°C behandelt wurden. Die TEM-Analyse ergab eine kristalline Struktur mit einem Netzebenenabstand ähnlich dem von turbostratischen Kohlenstoffen. Röntgenbeugungsexperimente zeigten einen Beugungsreflex für 3.4 Å, entsprechend der Netzebene d_{002} . Die Elementaranalyse ergab für die sauerstofffreien C-Punkte die Zusammensetzung 57.0% C, 7.5% H, 8.5% N und 27.0% O (Gew.-%).

2.3. C-Punkt-Nanokomposite

Sun und Mitarbeiter stellten durch Laserablation von Graphit hybride C-Punkte her, die nachträglich mit ZnO oder ZnS dotiert oder beschichtet wurden.^[11] Die C-Punkte wurden zunächst 12 h in 2.6 M HNO₃ zum Rückfluss erhitzt, anschließend zur Entfernung aller großen Partikel einer mehrfachen Dialyse gegen große Volumina an Wasser unterzogen und zentrifugiert (1000 g, 5 min). Der Überstand wurde zurückgehalten und das Wasser abgedampft, sodass oxidierte C-Punkte zurückblieben. Die 4 bis 5 nm großen Partikel wurden dann in Dimethylformamid (DMF) dispergiert. Zur Herstellung von ZnO/C-Punkten wurde unter starkem Rühren zunächst Zinkacetat und dann tropfenweise NaOH zu der Suspension von C-Punkten gegeben. Die ZnO/C-Punkte wurden anschließend durch Zentrifugieren isoliert, wiederholt mit Wasser gewaschen, bei 60°C in einem Vakuumofen getrocknet und schließlich 2 h bei 200°C getempert. ZnS/C-Punkte wurden auf ähnliche Weise erhalten, indem Zinkacetat und dann langsam eine Na₂S-Lösung zu einer Dispersion der C-Punkte in DMF gegeben wurde. Anschließend wurde ebenfalls zentrifugiert und der Niederschlag von ZnS/C-Punkten gründlich mit Wasser gewaschen. Eine thermogravimetrische Analyse ergab eine molare Zusammensetzung von C/ZnO 20:1 und C/ZnS 13:1. Die Beschichtung der Oberfläche der C-Punkte durch ZnO und ZnS erwies sich als unvollständig, wobei intakte Stellen mit vielen Carbon-

säuregruppen zurückblieben, die durch Reaktion mit PEG_{1500N} funktionalisiert werden konnten. Interessanterweise zeigten die ZnO- und ZnS-beschichteten C-Punkte höhere Emissionsquantenausbeuten als nicht-beschichtete C-Punkte. In beiden Fällen war für das Auftreten von Photolumineszenz eine Passivierung mit PEG_{1500N} erforderlich.

Metall/C-Punkt-Nanokomposite wurden von Tian et al. durch Reduktion der Metallsalze in Gegenwart von durch oxidativen Ätzen von Erdgasruß erzeugten C-Punkten hergestellt.^[13] Die wahrscheinlich durch einen Ionenaustauschprozess an die peripheren Carboxyeinheiten gebundenen Metallionen wurden durch Zugabe von Ascorbinsäure zum nullwertigen Metall reduziert und entwickelten sich zu Metallnanostrukturen, wobei die resultierenden Nanostrukturen wasserlöslich waren. Diese Strukturen waren – anders als im Falle der oben beschriebenen ZnO- und ZnS-beschichteten Partikel^[11] – mit einer Größe von 5 bis 20 nm sehr viel größer als die ursprünglichen C-Punkte (Abbildung 6). Statt einer

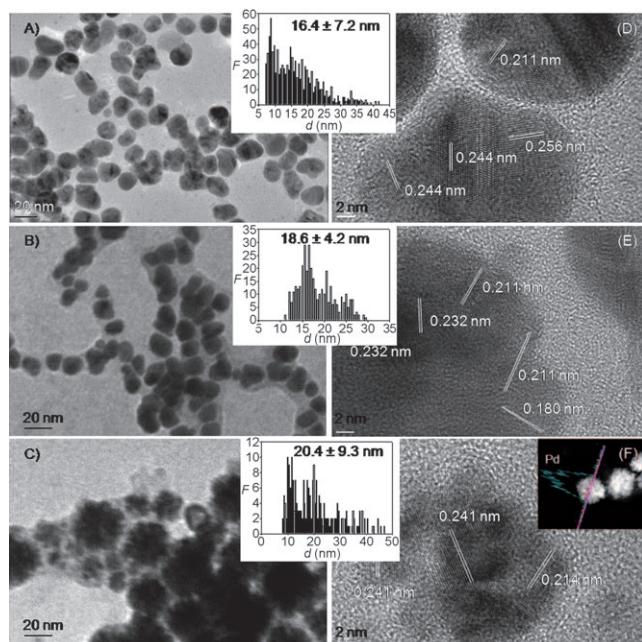


Abbildung 6. TEM-Aufnahmen von metallisch funktionalisierten C-Punkten: A) Au, B) Cu und C) Pd. F = Häufigkeit. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [13].

Beschichtung der C-Punkte durch das Metall dekorieren hier vielmehr die C-Punkte die Metallnanostruktur. Die Metallpartikel scheinen kettenartige Strukturen zu bilden, die in einer Kohlenstoffmatrix eingebettet sind. Dies spricht für die Hypothese, dass die Abscheidung der Metallnanopartikel von der Oberfläche der C-Punkte aus initiiert wurde.

2.4. Oberflächenfunktionalisierung

Mit FTIR wurde gezeigt, dass C-Punkte, die von durch Bogentladungsverfahren hergestellten SWCNTs abgetrennt wurden, auf ihrer Oberfläche Carbonylgruppen auf-

wiesen.^[1] Andere Untersuchungen, z.B. an elektrochemisch aus Graphit^[18] und durch chemische Oxidation von Kerzenruß^[10] hergestellten C-Punkten, ergaben ähnliche Ergebnisse. Die COOH-Gruppen an der Oberfläche der C-Punkte wurden hierbei anhand der charakteristischen IR-Absorptionen für $\tilde{\nu}(C=O)$ bei 1580 und 1630 cm⁻¹ nachgewiesen. Tatsächlich ist es typisch, dass durch eine oxidative Behandlung mit Säure, typischerweise mit HNO₃, leicht Carbonylgruppen an Kohlenstoffoberflächen eingeführt werden. Die Gegenwart dieser Gruppen macht die C-Punkte wasserlöslich, was für biologische Studien von Bedeutung ist, und bietet gleichzeitig einen bequemen Ansatzpunkt für eine nachfolgende Oberflächenfunktionalisierung, für die diverse Konjugationsmethoden zur Verfügung stehen.

Durch Variieren des Oberflächenpassivierungsreagens ist es zudem möglich, C-Punkte in nichtwässrigen Lösungsmitteln löslich zu machen und ihre Photolumineszenzeigenschaften zu modifizieren. Typischerweise werden zur Oberflächenpassivierung der C-Punkte Amine (z.B. Ethanolamin, PEG_{1500N}) unter Bildung von Amidbindungen eingesetzt. Wie bereits früher angemerkt, ermöglichen einige einstufige Syntheseverfahren den direkten Einbau der gewünschten Oberflächenfunktionalität ohne nachfolgende Modifizierungsschritte.^[2,3,6,8]

3. Physikalische und chemische Eigenschaften

3.1. Kristalliner Charakter und Hybridisierung

Feinbereichsbeugungsexperimente (SAED; selected area electron diffraction) an ca. 3 nm großen, durch einstufige Laserablation/Passivierung^[6] hergestellten C-Punkten ergaben ein Ringmuster mit einem Verhältnis der Quadrate der Ringradien von 3:8:11:16:19. Dies deutet auf eine diamantähnliche Struktur hin, wobei die Ringe den (111)-, (220)-, (311)-, (400)- und (331)-Ebenen von Diamant entsprechen. Diese Struktur wurde unabhängig davon beobachtet, ob die C-Punkte in PEG_{200N} als Passivierungsligand oder in Wasser (hier werden Methylgruppen auf der Oberfläche der endgültigen Partikel gefunden) synthetisiert wurden. Die beobachteten Netzebenenabstände betrugen 0.2–0.23 nm und entsprechen damit tatsächlich in etwa der (100)-Ebene von Graphit. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Netzebenenabstände der Beugungsebenen von diamantähnlichem und graphitischem Kohlenstoff sehr nah beieinander liegen, was eine eindeutige Zuordnung ohne zusätzliche Belege schwierig macht. Unglücklicherweise wurden außer den Oberflächenmessungen keine weiteren Untersuchungen im Hinblick auf die Hybridisierung des Kohlenstoffs oder die Elementzusammensetzung an diesen C-Punkten durchgeführt.

In ähnlicher Weise berichteten Ray et al. über einen Netzebenenabstand von 0.208 nm bei C-Punkten aus Kerzenruß, was ebenfalls auf entweder diamantähnlichen sp³- oder graphitischen sp²-Kohlenstoff hinweist.^[10] Im ¹³C-NMR-Spektrum traten Signale bei $\delta = 90$ –180 ppm auf, die das Vorliegen von sp²-Kohlenstoff belegen, während das Fehlen von Signalen im Bereich 8–80 ppm die Abwesenheit von sp³-

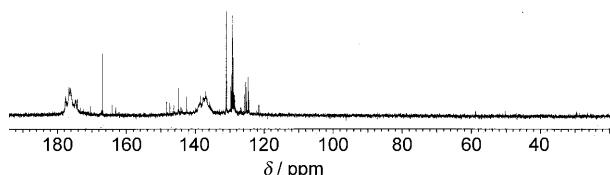


Abbildung 7. ¹³C-NMR-Spektrum von C-Punkten in D₂O; das Spektrum zeigt das Vorliegen von sp²-Kohlenstoff an. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [13].

Kohlenstoff anzeigen (Abbildung 7). Des Weiteren bestätigten FTIR-Messungen das Vorliegen von C=C-Streckschwingungen des aromatischen Rings. Aus den Befunden wurde gefolgert, dass die C-Punkte aus einem nanokristallinen Kern aus graphitischem sp²-Kohlenstoff bestehen, der mit peripheren Carboxy- und Carbonyleinheit funktionalisiert ist.

C-Punkte (2.8 ± 0.5 nm), die aus der elektrochemischen Oxidation von MWCNTs resultierten, wiesen einen graphitischen Charakter mit Netzebenenabständen von 3.3 Å auf (bestimmt durch HRTEM), was in etwa der (002)-Ebene von Graphit entspricht.^[19] Raman-Spektren zeigten Merkmale sowohl von sp²- als auch von ungeordnetem Kohlenstoff. Desgleichen zeigten durch elektrochemische Oxidation von Graphit hergestellte C-Punkte bei der Untersuchung mit HRTEM Netzebenenabstände von 3.28 Å.^[17] 8–10 nm große C-Punkte, die durch Elektrooxidation aus Graphit in der wassermischbaren IL [bmim][BF₄] hergestellt wurden, zeigten bei hohen Wassergehalten ebenfalls Netzebenenabstände von 0.21–0.25 nm für die (100)-Ebene von Graphit, während die Abstände bei einem Wassergehalt von weniger als 10 % ca. 0.33 nm betrugen.^[8]

Durch einstufige thermische Zersetzung von Citratsalzen wurden C-Punkte mit einer Größe von 7 nm erhalten, deren Röntgenbeugungsmuster auf das Vorliegen von ungeordnetem Kohlenstoff neben den jeweiligen Passivierungsreagentien hinwiesen.^[3] Wie in Abbildung 8 gezeigt ist, besteht z.B. das Röntgenbeugungsmuster der aus Octadecylammonium-

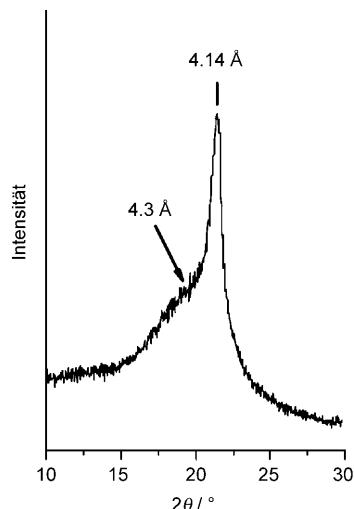


Abbildung 8. Röntgendiffraktogramm von Octadecyl-funktionalisierten C-Punkten. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [3].

citrat hergestellten C-Punkte aus zwei sich überlagernden breiten Reflexen: einem breiten Reflex mit Maximum bei 4.3 \AA und einem schärferen Reflex bei 4.14 \AA , die jeweils auf ungeordneten Kohlenstoff bzw. auf dicht gepackte Alkylgruppen der Octadecylketten hinweisen.

Raman-Spektren von 5 nm großen, durch Laserablation hergestellten C-Punkten zeigen sowohl Beiträge der G-Bande bei 1590 cm^{-1} , die der „In-plane“-Schwingung des sp^2 -Kohlenstoffs zuzuordnen ist, als auch der D-Bande bei 1320 cm^{-1} , die das Vorliegen von sp^3 -Defekten anzeigt. HRTEM-Aufnahmen wiesen jedoch im Allgemeinen auf amorphen Kohlenstoff hin, außer wenn die C-Punkte mit ZnS beschichtet waren.^[11] Raman-Spektren von C-Punkten, die durch Oxidation von Kerzenruß^[10] und elektrochemisch^[8,19] hergestellt wurden, zeigten ebenfalls sowohl die D- als auch die G-Bande (Abbildung 9). Das Verhältnis der Intensitäten

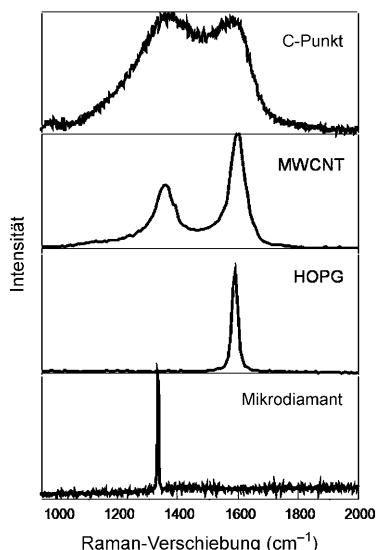


Abbildung 9. Raman-Spektren von C-Punkten, MWCNTs, hoch geordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) und Mikrodiamantpulver. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [19].

(I_D/I_G) dieser charakteristischen Banden kann zur Korrelation mit den strukturellen Eigenschaften von Kohlenstoff herangezogen werden. Im Falle von aus MWCNTs elektrochemisch hergestellten C-Punkten^[19] deutet das resultierende Verhältnis von 2 auf nanokristallinen Graphit hin.

Die Befunde lassen einige allgemeine Aussagen zu: C-Punkte bestehen aus einem amorphen bis nanokristallinen Kern mit vorwiegend sp^2 -Kohlenstoff, und die Netzebenenabstände stimmen mit denen von graphitischem oder turbostratischem Kohlenstoff überein. Sofern sie nicht anderweitig modifiziert werden, tragen oxidierte C-Punkte normalerweise Carboxygruppen an ihrer Oberfläche, wobei der Gesamt-sauerstoffgehalt je nach den experimentellen Bedingungen in einem großen Bereich zwischen 5 und 50 Gew.-% liegen kann.

3.2 Optische Eigenschaften

3.2.1. Absorption und Photolumineszenz

C-Punkte zeigen typischerweise eine starke optische Absorption im UV-Bereich, die lang bis in den sichtbaren Bereich hinein abfällt (siehe die Abbildungen 10 und 12–14 für typische Spektren). Durch ein einstufiges Laserpassivierungsverfahren hergestellte C-Punkte wiesen eine Anregungsbande bei 280 nm (4.4 eV) auf.^[6] Durch elektrochemische Oxidation von MWCNTs hergestellte C-Punkte ($2.8 \pm 0.5 \text{ nm}$) zeigten eine Absorptionsbande bei 270 nm mit einer engen Halbwertsbreite von 50 nm .^[19] Durch Mikrowellenbehandlung hergestellte C-Punkte (3 nm) zeigten eine ähnliche Absorptionsbande von 280 nm , ebenfalls mit einer Halbwertsbreite von 50 nm .^[20] Nach Oberflächenpassivierung mit TTDDA wurde eine Zunahme der Absorption im Bereich von 350 bis 550 nm festgestellt.^[23]

Eine der faszinierendsten Eigenschaften der C-Punkte ist ihre Photolumineszenz. Da C-Punkte noch nicht sehr lange in der Literatur bekannt sind, ist der Ursprung der Photolumineszenz noch Gegenstand der aktuellen Diskussion und muss noch genauer aufgeklärt werden. Eine gemeinsame Eigenschaft der Photolumineszenz von C-Punkten ist jedenfalls die eindeutige λ_{ex} -Abhängigkeit der Emissionswellenlänge und -intensität. Ob diese Abhängigkeit auf den großenabhängigen Quanteneffekt der Nanopartikel und/oder unterschiedliche emittierende Störstellen an der Oberfläche der C-Punkte oder aber auf einen vollkommen anderen Mechanismus zurückzuführen ist, ist derzeit noch nicht geklärt. Ebenso ist kaum verstanden, warum eine Oberflächenaktivierung erforderlich ist – wobei es offenbar einen Zusammenhang mit dem verwendeten Herstellungsverfahren gibt. Zum Beispiel zeigten durch Laserablation hergestellte C-Punkte sowohl als Suspension in Lösung wie auch in fester Phase nur nach einer Oberflächenpassivierung mit bestimmten organischen Gruppen PL-Emission. Das resultierende PL-Emissionsspektrum reichte vom sichtbaren bis in den Nahinfrarotbereich (NIR), war im Allgemeinen spektral breit und von λ_{ex} abhängig (Abbildung 10 und 11).^[12]

Ein ähnliches Verhalten wurde bei entsprechenden Si-Nanokristallen beobachtet,^[29] und möglicherweise hängt es nicht nur mit Effekten durch Partikel verschiedener Größe in der Probe zusammen, sondern spiegelt auch eine Verteilung von emittierenden Zentren auf den C-Punkten wider. Sun und Mitarbeiter schrieben die Photolumineszenz dem Vorliegen von Energiestörstellen auf der Oberfläche zu, die durch die Oberflächenaktivierung emittierend werden.^[12] Sie schlossen daraus, dass es auf der Partikeloberfläche ein Quanten-Confinement oder emittierende Energiestörstellen geben muss, damit die Partikel bei Oberflächenpassivierung eine starke Photolumineszenz zeigen. Ein ähnlicher Effekt wird bei Si-Nanokristallen beobachtet, bei denen als Mechanismus für die Lumineszenzemission allgemein eine strahlende Rekombination von Excitonen angenommen wird.^[29] Wurden die von Sun und Mitarbeitern hergestellten C-Punkte mit ZnO oder ZnS beschichtet, war noch immer eine Passivierung mit $\text{PEG}_{1500\text{N}}$ erforderlich, damit Photolumineszenz auftrat (Abbildung 12).^[11] Bei Ag-, Cu- oder Pd-Nanokompositen von aus oxidiertem Erdgasruß hergestellten

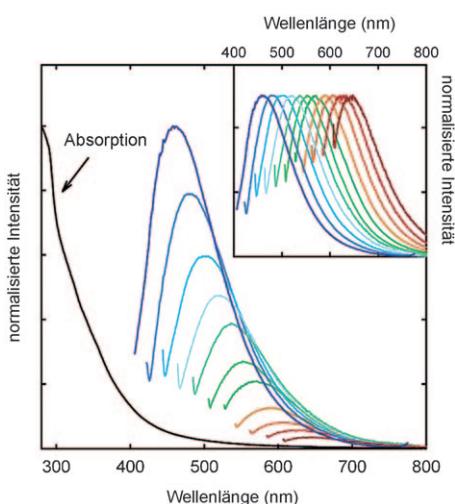


Abbildung 10. Absorptions- und Lumineszenzspektren von 5 nm großen, durch Laserablationsverfahren hergestellten PPEI-EI-C-Punkten in wässriger Lösung bei länger werdenden Anregungswellenlängen (20-nm-Schritte, beginnend bei 400). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [12].

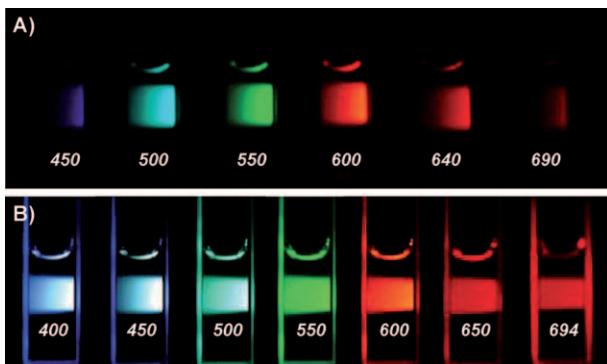


Abbildung 11. Wässrige Lösungen von mit $\text{PEG}_{1500\text{N}}$ passivierten C-Punkten: a) Bandpass-gefilterte Aufnahmen nach Anregung bei 400 nm bei unterschiedlichen Wellenlängen; b) direkte Aufnahmen nach Anregung bei den angegebenen Wellenlängen. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [12].

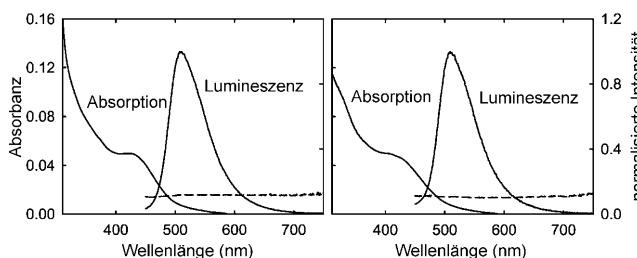


Abbildung 12. Absorption und Lumineszenzemission (440 nm Anregung) von PEG-passivierten ZnS/C-Punkten (links) und ZnO/C-Punkten (rechts) in wässriger Lösung (durchgezogene Kurven). Wie zum Vergleich gezeigt ist, emittieren die mit ZnS oder ZnO dotierten, jedoch nicht mit PEGs versehenen Kohlenstoffnanopartikel nicht (gestrichelte Kurven; 10-fach erhöht und zur besseren Darstellung um 0.1 versetzt). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [11].

C-Punkten war jedoch keine weitere Passivierung erforderlich, um Photolumineszenz beobachten zu können, wobei die PL-Anregungs- und PL-Emissionsspektren bezogen auf die reinen oxidierten C-Punkte um etwa 30 nm rotverschoben waren.^[13]

In weiteren Studien wurden ähnliche Ergebnisse bezüglich der Oberflächenpassivierung gefunden. C-Punkte, die durch Laserablation in Gegenwart von $\text{PEG}_{200\text{N}}$ gebildet wurden,^[6] zeigten Photolumineszenz bei Anregung mit 420 nm. Erfolgte die Bildung der C-Punkte hingegen in Wasser, sodass nur Methyl- und wenige Carboxygruppen an der Oberfläche vorhanden waren, trat keine Photolumineszenz auf. Auch die Oxidation in Perchlorsäure zur Erzeugung von deutlich mehr Carboxygruppen an der Oberfläche führte nur zu geringer Photolumineszenz, und erst nach Passivierung durch Inkubation in $\text{PEG}_{200\text{N}}$ trat Photolumineszenz auf. Bei Verwendung von höher polymerisiertem PEG wurde eine Rotverschiebung der λ_{ex} - und λ_{em} -Maxima beobachtet. Ob man Graphit oder Ruß als Ausgangsmaterial verwendete, hatte keine Auswirkungen auf die Eigenschaften der C-Punkte. Allerdings wurde in dieser Studie nicht untersucht, ob die Emission von λ_{ex} abhing.

C-Punkte (2.8 ± 0.5 nm), die durch elektrochemische Oxidation von MWCNTs hergestellt wurden, zeigten nach Anregung bei 365 nm eine blaue Photolumineszenz mit einem Maximum bei 410 nm.^[19] Diese C-Punkte wiesen ebenfalls eine λ_{ex} -abhängige Emission auf, aber interessanterweise war hier kein zusätzlicher Passivierungsschritt für das Auftreten von Photolumineszenz erforderlich. Zurzeit ist noch unklar, warum dies so ist oder ob möglicherweise TBA⁺-Ionen die Rolle des Passivierungsmittels übernehmen. In noch einem weiteren Bericht über eine elektrochemische Synthese von C-Punkten wurden keine Aussagen über eine mögliche λ_{ex} -Abhängigkeit der Photolumineszenz gemacht, jedoch war auch in diesem Fall keine Oberflächenpassivierung erforderlich.^[18]

Auch C-Punkte, die durch Oxidation von Kerzenruß hergestellt wurden, trugen eine große Zahl an Carbonylgruppen auf ihrer Oberfläche und benötigten keine weitere Funktionalisierung für das Auftreten von Photolumineszenz.^[7,10] Die Anregungsspektren der durch PAGE getrennten C-Punkten unterschieden sich nur geringfügig, allerdings waren die PL-Emissionsspektren eng mit den elektrophoretischen Beweglichkeiten verknüpft (Abbildung 4). Zurzeit ist noch nicht vollständig geklärt, ob die elektrophoretischen Beweglichkeiten eher mit Größen- oder Oberflächenladungseffekten zusammenhängen. Die Photolumineszenzspektren weisen einen breiten Farbbereich mit Intensitätsmaxima im Bereich von 415–615 nm auf. Mit der Rotverschiebung der Emission verbreitert sich die Halbwertsbreite, vielleicht wegen einer unvollständigen Größenseparierung.

Bei 1.5–2 nm großen C-Punkten, die mithilfe eines SiO_2 -Trägers hergestellt wurden, war für das Auftreten von Photolumineszenz eine Oberflächenpassivierung erforderlich, wobei die Photolumineszenz eine deutliche λ_{ex} -Abhängigkeit aufwies.^[9] 3 nm große C-Punkte, die durch Mikrowellensynthese aus Sacchariden in PEG_{200} hergestellt wurden, zeigten ebenfalls eine λ_{ex} -Abhängigkeit.^[20] Die C-Punkte erzeugten eine breite Emission mit einem Maximum bei 425 nm nach

Anregung bei 330 nm. Auch hier war PEG₂₀₀ für das Auftreten von Photolumineszenz unumgänglich, wenngleich laut FTIR-Absorption einige COOH-Gruppen an der Oberfläche der C-Punkte zurückgeblieben waren.

C-Punkte von 7 nm Größe, die durch einstufige thermische Zersetzung von Ammoniumsalzen oder 4-AAP-Verbindungen hergestellt wurden, zeigten eine sehr starke λ_{ex} -Abhängigkeit der Emission.^[2,3] Tatsächlich zeigten C-Punkte, die durch Verkohlung eines 2-(2-Aminoethoxy)ethanolcitrats^[3] oder eines 11-Aminoundecanoatcitrats^[2] erhalten wurden, die am stärksten rotverschobene Photolumineszenz (z.B. Abbildung 13).

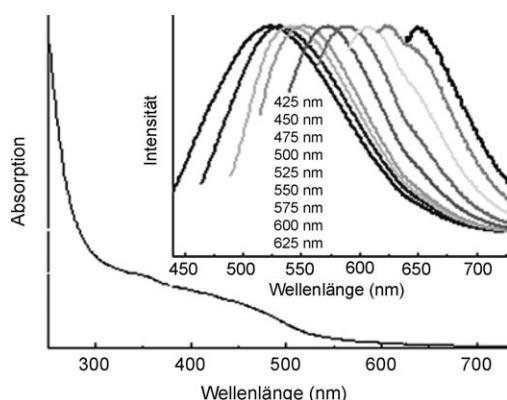


Abbildung 13. Absorptions- und normalisiertes PL-Spektrum von hydrophilen, aus der thermischen Zersetzung von 2-(2-Aminoethoxy)-ethanolcitrat hergestellten C-Punkten bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [3].

Bei den elektrochemisch in wasserreichen ILs hergestellten C-Punkten wurden die resultierenden 8–10 nm großen Partikel an der Oberfläche oxidiert und zeigten nach Anregung bei 260 nm ein λ_{em} -Maximum bei 364 nm. Bei sehr geringem Wassergehalt (< 10 %) wurden 2–4 nm großen C-Punkte erhalten, die durch IL-Moleküle funktionalisiert waren und höhere Quantenausbeuten zeigten (2.8–5.2 %) als die größeren Partikel. Interessanterweise lag das PL-Maximum der größeren C-Punkte bei 364 nm, und das der kleineren bei 440 nm. Dieser Befund steht im Gegensatz zu dem Resultat, das man allein unter Berücksichtigung des Quantenconfinementeffekts erwarten würde. Außerdem zeigten die IL-funktionalisierten C-Punkte eine breite, strukturierte Photolumineszenz zwischen 400 und 600 nm, während die größeren, nicht-funktionalisierten C-Punkte ein deutliche strukturiertes Emissionsprofil aufwiesen (Abbildung 14). Diese Ergebnisse heben klar hervor, wie die Oberflächenchemie die Photolumineszenzeigenschaften von C-Punkten erheblich beeinflussen kann; gleiches gilt auch für die nachfolgend diskutierte Quantenausbeute.

Für C-Punkte, die durch elektrochemische Oxidation von Graphit und anschließende Größenselektion mit MW-Ausschlussgrenzenmembranen in Fraktionen von 1.9 ± 0.3 und 3.2 ± 0.5 nm hergestellt wurden, wurde angeführt, dass sie eine großenabhängige, nicht aber λ_{ex} -abhängige Emission aufweisen (Abbildung 15).^[17] Zhao et al. argumentieren, dass die bei C-Punkten beobachtete PL-Abhängigkeit von der

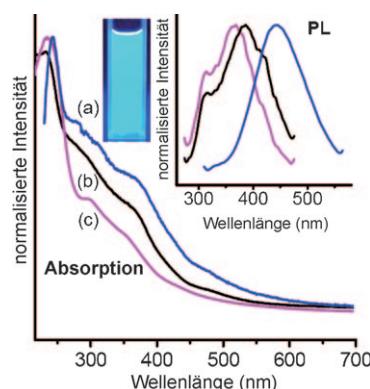


Abbildung 14. UV-Absorption und Photolumineszenz von C-Punkten, die durch elektrochemisch Exfoliation in IL-Elektrolyten mit unterschiedlichen Wassergehalten hergestellt wurden (Anregung der Emissionsspektren bei 260 nm): A) 10 Gew.-% Wasser (blaue Kurve); B) 60 Gew.-% Wasser (schwarze Kurve); C) 90 Gew.-% Wasser (rote Kurve). Es ist offensichtlich, dass mit höherem Wassergehalt im Elektrolyten eine Blauverschiebung der Emission auftritt. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [8].

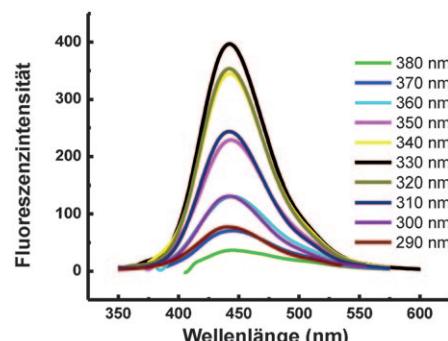


Abbildung 15. Photolumineszenz von 1.9 nm großen C-Punkten bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen λ_{ex} von 290–380 nm. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [17].

Anregungswellenlänge einzig auf Größenunterschiede zurückzuführen ist, und nicht etwa auf unterschiedliche emittierende Störstellen auf ähnlich großen Partikeln. Diese Hypothese steht jedoch allein, und die weitaus meisten Befunde deuten auf Quanteneffekte und/oder unterschiedliche Störstellen an der Oberfläche als Ursache einer λ_{ex} -Abhängigkeit hin.

Die Quantenausbeute der C-Punkte variiert mit dem Herstellungsverfahren und der Oberflächenchemie. Durch Laserablation hergestellte C-Punkte von ca. 5 nm zeigten in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge Quantenausbeuten zwischen 4 und 10 %,^[12] was im gleichen Bereich wie bei Si-Nanokristallen ähnlicher Größe liegt.^[29] Dagegen ergeben 7 nm große C-Punkte, die durch einstufige thermische Zersetzung hergestellt wurden, nur eine Quantenausbeute von 3 %, die aber weitgehend unabhängig von λ_{ex} war; EPR-Spektren zeigten interessanterweise das Vorliegen von Radikalen als Defektstellen an.^[3] Kleinere C-Punkte von 4–6 nm, die durch thermische Zersetzung auf NaY-Trägern

hergestellt wurden, ergaben eine stärker blauverschobene Emission (wie auf der Grundlage von Quantenconfinement-effekten zu erwarten war) und eine noch geringere Quantenausbeute.^[2]

In vielen Studien wurde gefunden, dass die Quantenausbeute der C-Punkte von der Oberflächenpassivierung abhängt.^[6,11,12,23] Mit PPEI-EI passivierte C-Punkte aus Laser-ablationsverfahren zeigten geringere Quantenausbeuten als mit PEG_{1500N} passivierte C-Punkte.^[12] Entfernte man PPEI-EI und ersetzte es durch PEG_{1500N}, so wurde wieder die ursprüngliche Quantenausbeute beobachtet. Bei Beschichtung mit ZnO oder ZnS und PEG_{1500N} erhöhte sich die Quantenausbeute beträchtlich auf 45 bzw. 50 % (Anregung bei 440 nm).^[11] Dabei unterschieden sich die Werte von Ansatz zu Ansatz jedoch um bis zu 15 %. Die genaue Rolle der Zn-basierten Beschichtung bei der Erhöhung der Quantenausbeute ist noch nicht abschließend geklärt, ein Vorschlag geht aber dahin, dass diese Schicht zusammen mit dem PEG eine sekundäre, effizientere Oberflächenpassivierung bietet. C-Punkt/Metall-Nanokomposite, die aus 4.8 nm großen C-Punkten aus Erdgasruß synthetisiert wurden, führten ebenfalls zu einem beträchtlichen Anstieg der Quantenausbeute von 0.43 % für die einfachen, mit COOH-Gruppen bedeckten C-Punkte auf 60.1 %, 33.4 % bzw. 36.7 % für die Cu-, Pd- und Ag-Nanokomposite.^[13]

Auswirkungen der Passivierung auf die Quantenausbeute wurden auch bei C-Punkten beobachtet, die in einem einstufigen Laserablations-/Passivierungsverfahren erzeugt wurden. Die Quantenausbeute variierte je nach angewandtem Passivierungsreagens im Bereich zwischen 3 und 8 % (Diaminhydrat: 3.7 %, PEG_{200N}: 5.0 %, Diethanolamin: 7.8%).^[6] C-Punkte, die nur COOH-Gruppen an der Oberfläche enthielten, zeigten Quantenausbeuten von 6.4%,^[19] 1.2%,^[17] 0.8%,^[7] 1.9%^[7] und 0.43%.^[13] Diese Werte sind typischerweise niedriger als bei C-Punkten mit organischen passivierenden Liganden. Aus dehydratisierten Kohlenhydraten hergestellte C-Punkte erwiesen sich nach Oxidation mit Salpetersäure als nur schwach emittierend, wobei die Photolumineszenz stärker wurde, sobald die Oberfläche mit einem organischen Molekül oder Polymer passiviert wurde.^[23] Wiederum hing die Quantenausbeute vom Passivierungsreagens ab und war am höchsten bei Verwendung von TTDDA (13 %). Im Allgemeinen steigt die Quantenausbeute von C-Punkten bei zunehmender Oberflächenpassivierung (wobei nur mit Carboxyeinheiten ausgestattete C-Punkte ebenfalls bereits photolumineszieren), und sie ist dann besonders hoch, wenn die C-Punkte eine metallhaltige Hülle haben oder mit einer Metallnanostruktur hybridisiert sind.

Nach den bisherigen Befunden weisen C-Punkte eine hohe Photostabilität auf.^[12,17,23] Eine Studie mit konfokaler Laser-Rastermikroskopie ergab, dass bei kontinuierlicher Anregung über mehrere Stunden hinweg weder Blinken noch eine signifikante Verminderung der PL-Intensität auftreten.^[12] Ebenso zeigten aus Elektrooxidation von Graphit gewonnene C-Punkte auch nach 6 h kontinuierlicher Bestrahlung mit einer Xe-Lampe (8.3 W) keine erkennbare Änderung der PL-Intensität (Abbildung 16).^[17] Bei C-Punkten aus Kohlenhydraten war nach 19 h kontinuierlicher Anregung bei 360 nm die PL-Intensität nur um 17 % vermindert.^[23]

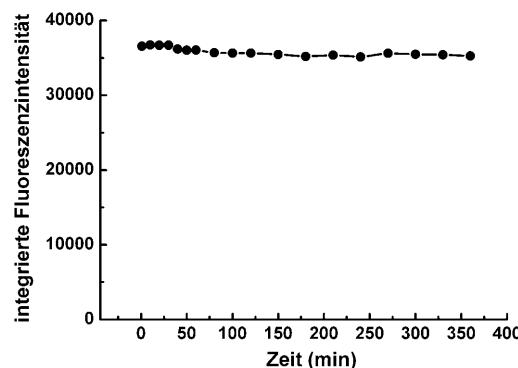


Abbildung 16. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Anregungsdauer bei 1.9 nm großen C-Punkten in ultrareinem Wasser. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [17].

Bei C-Punkten, die durch Laserablation hergestellt wurden, wurde ein multiexponentielles Abklingverhalten der Photolumineszenz nach Anregung bei 407 nm beobachtet. Die mittleren Lebensdauern der angeregten Zustände betrugen für die 450-nm-Emission 5 ns und für die 640-nm-Emission 4.4 ns.^[12] Die multiexponentielle Charakteristik der Lebensdauer deutet darauf hin, dass unterschiedliche emittierende Zentren vorliegen. Für 3 nm große C-Punkte, die durch Mikrowellensynthese erhalten wurden, wurde eine mittlere PL-Lebensdauer von 8.7 ± 0.05 ns gefunden.^[20]

Es ist bekannt, dass sich Ionenstärke und pH-Wert auf die Fluoreszenzeigenschaften von Molekülen und Nanopartikeln auswirken.^[35] In einigen Untersuchungen an C-Punkten wurde eine Abhängigkeit der PL-Intensitäten vom pH-Wert beobachtet.^[7,9,17] Zum Beispiel fanden Zhao et al., dass die Intensität abnahm, wenn der pH-Wert der Lösung höher oder tiefer wurde als 4.5, sich bei erneuter Einstellung des pH auf seinen optimalen Wert aber vollständig erholt (Abbildung 17). Außerdem wurde gefunden, dass sich das Emissionsmaximum mit dem pH-Wert geringfügig verschiebt. Bei C-Punkten aus Kerzenruß beobachteten Liu et al. die größte PL-Intensität bei pH 7, wobei die Intensität deutlich um 40–89 % abnahm und sich geringfügig nach Blau verschob, wenn die Lösung sauer oder basisch gemacht wurde.^[7] Andere

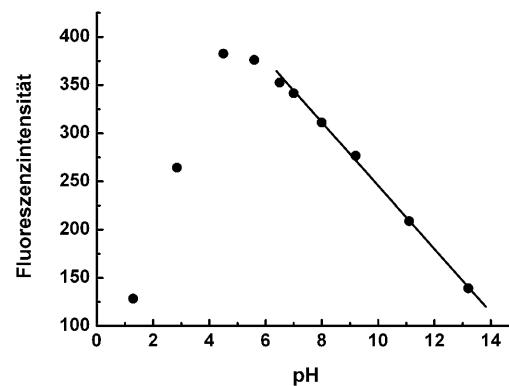


Abbildung 17. Auswirkung des pH-Werts der Lösung auf die Fluoreszenzintensität von C-Punkten. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [17].

Gruppen stellten beim Übergang von einem neutralen pH-Wert zu pH 5 oder 9 nur eine Abnahme der Quantenausbeute um ca. 3 % fest.^[9]

C-Punkte, ZnO/C-Punkte und ZnS/C-Punkte zeigen bei Zweiphotonenanregung im NIR eine starke Photolumineszenz, wobei die Zweiphotonenabsorptionsquerschnitte mit den Werten der besten Halbleiterquantenpunkte vergleichbar sind.^[4,11] Die Zweiphotonen-Experimente wurden an auf Glassubstraten abgeschiedenen C-Punkten durchgeführt. Bei Bestrahlung mit einem fs-gepulsten Ti:Saphir-Laser bei 800 nm wurde eine quadratische Beziehung zwischen der Leistung des Anregungslasers und der PL-Intensität der C-Punkte gefunden, was die Zweiphotonenanregung der C-Punkte bestätigt. Der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt wurde zu 39000 ± 5000 GM (Goeppert-Mayer-Einheit; 1 GM = $10^{-50} \text{ cm}^4 \text{s Photon}^{-1}$) bei einer Anregung mit 800 nm bestimmt. Dieser Wert liegt zwischen den Werten, die für CdSe-Quantenpunkte (780–10300 GM)^[36] und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Quantenpunkte (ca. 50000 GM)^[37] berichtet wurden (bei gleicher Anregungswellenlänge). Das Emissionsprofil der mit zwei Photonen angeregten C-Punkte weist eine Bandenweite auf, die mit dem Einphotonenspektrum von C-Punkten auf Glassubstraten vergleichbar ist. Verglichen mit Einphotonen-Emissionsspektren von C-Punkten in wässriger Lösung sind die Banden jedoch sehr viel schmäler, was auf einen möglichen Einfluss der Immobilisierung auf die Emissionseigenschaften der C-Punkte hindeutet. C-Punkte, ZnO/C-Punkte und ZnS/C-Punkte konnten auch für die zelluläre Bildgebung mit Zweiphotonenlumineszenzspektroskopie genutzt werden (siehe Abschnitt 4.1).

3.2.3. Photoinduzierter Elektronentransfer und Redoxeigenschaften

Durch Laserablation hergestellte C-Punkte (4.2 nm) erwiesen sich als ausgezeichnete Elektronendonoren und -akzeptoren.^[14] Ihre PL-Emission in Toluol ($\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$) wurde durch die Elektronenakzeptoren 4-Nitrotoluol (−1.19 V vs. NHE) und 2,4-Dinitrotoluol (−0.9 V vs. NHE) gelöscht. Die erhaltenen Stern-Volmer-Löschkonstanten ($K_{\text{SV}} = \tau_0 k_q$) von 38 M^{-1} bzw. 83 M^{-1} für 4-Nitrotoluol und 2,4-Dinitrotoluol bedeuten, dass letzteres eine effizientere Löschung bewirkt, wie es aufgrund der stärkeren Elektronenakzeptorfähigkeit von 2,4-Dinitrotoluol auch zu erwarten ist. Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q für die PL-Löschung mit 4-Nitrotoluol und 2,4-Dinitrotoluol betrugen 9.5×10^9 bzw. $2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Diese Werte liegen über der oberen Grenze für derartige Löschprozesse in Lösung, was auf die hohe Effizienz des zugrundeliegenden Elektronentransferprozesses sowie auf statische Löscheffekte hindeutet. Auch wenn statische Löscheffekte berücksichtigt werden, liegen die Geschwindigkeitskonstanten noch immer am diffusionskontrollierten Grenzwert für dynamisches Löschen, womit nachgewiesen ist, dass C-Punkte als sehr effiziente Elektronendonoren wirken können.

Außerdem können C-Punkte als starke Elektronenakzeptoren wirken und die Lumineszenz bekannter Elektronendonoren wie *N,N*-Diethylanilin (0.88 V vs. NHE) hoch effizient löschen. Dieses Verhalten ist lösungsmittelabhängig

und in polaren Lösungsmitteln effizienter, was auf einen Elektronentransfermechanismus des Löschganges hinweist.

3.2.4. Elektrochemilumineszenz

Da Halbleiter-Nanokristalle bekanntermaßen Elektrochemilumineszenz (ECL) zeigen,^[38,39] ist es nicht weiter überraschend, dass auch C-Punkte für ECL-Studien von Interesse sind.^[18,20] Die ECL-Emission von ca. 2.0 nm großen C-Punkten, die durch elektrochemische Oxidation von Graphit hergestellt wurden, wurde beim Durchfahren eines Potentiobereichs zwischen +1.8 und −1.5 V beobachtet (Abbildung 18).^[18]

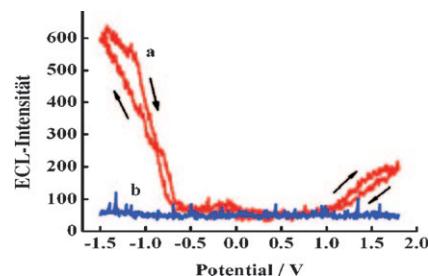


Abbildung 18. ECL-Intensität an einer Pt-Elektrode in 0.1 M Phosphatpuffer (pH 7.0) mit (A) und ohne C-Punkte (B) (Scangeschwindigkeit 0.1 Vs^{-1}). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [18].

Der vorgeschlagene ECL-Mechanismus umfasst die Bildung von C-Punkten im angeregten Zustand (R^*) durch Elektronentransferannihilation negativ geladener (R^-) und positiv geladener Spezies (R^+) (ET1 in Abbildung 19). R^+ ist die stabilere der beiden Spezies, wie durch die größere In-

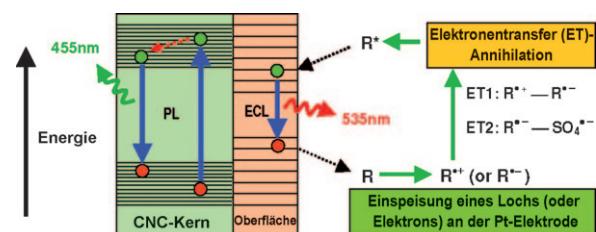


Abbildung 19. ECL- und PL-Mechanismen in C-Punkten. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [18].

tensität der kathodischen ECL nachgewiesen wurde (Abbildung 18). Interessanterweise zeigten auch durch Mikrowelensynthese erhaltene und mit PEG₂₀₀ funktionalisierte C-Punkte (3 nm) ECL-Verhalten. In diesem Fall war die R^- -Spezies stabiler.^[20] Die Gegenwart von Peroxydisulfat ($S_2O_8^{2-}$) verstärkte die ECL (ET2 in Abbildung 19) im kathodischen Potentialbereich und erzeugte eine stabile und empfindliche ECL-Antwort, die möglicherweise für eine Anwendung von C-Punkten für ECL-Sensoren geeignet ist.^[18]

Elektrochemilumineszenz röhrt hauptsächlich von Übergängen zwischen Oberflächenzuständen her (wohingegen bei

der Photolumineszenz der Bereich im Innern des Partikels eine größere Rolle spielt), sodass ein Vergleich der ECL und PL von Nanopartikeln eine ausgezeichnete Möglichkeit bietet, das Vorliegen von Oberflächendefekten zu untersuchen.^[40–42] Bei Anregung von C-Punkten mit 330 nm lag das Maximum der PL-Emission bei 455 nm und das der ECL-Emission bei 535 nm.^[18] Diese beträchtliche Rotverschiebung deutet darauf hin, dass sich die emittierenden Zustände unterscheiden, was wiederum das Vorliegen von Oberflächenstörstellen mit unvollständiger Passivierung anzeigen. Wäre das Partikel vollständiger passiviert, würde das ECL-Profil dem PL-Spektrum ähneln; ein solcher Fall liegt bei CdSe/ZnSe-Kern/Schale-Nanopartikeln vor.^[41] Ein weiterer Beleg für diese Vorstellung ist die Persistenz der ins Rote auslaufenden Flanke im PL-Emissionsspektrum vieler C-Punkte, die auf eine Emission aus unvollständig passivierten Oberflächenstörstellen hindeutet (siehe Abbildungen 10 und 12–14).^[40–42] Die in diesen ECL-Studien eingesetzten C-Punkte trugen COOH-Gruppen an den Oberflächen (FTIR-Spektren).^[18]

Basierend auf diesen ECL-Studien, die das Vorliegen von Oberflächenstörstellen nahelegen, und in Anbetracht der stets auftretenden Größen- und λ_{ex} -Abhängigkeit der Photolumineszenz von C-Punkten postulieren wir, dass die C-Punkte im Kernbereich größenabhängige Bandlücken aufweisen, wobei die intensivste Photolumineszenz einer direkten Elektron-Loch-Rekombination zuzuschreiben ist, während die weniger intensiven Banden (die rotverschoben sind) auf Oberflächenstörstellen und eine phononvermittelte Rekombination zurückgeführt wird.^[42] Experimente, die den Einfluss verschiedener Oberflächenstabilisatoren auf die ECL von C-Punkten ermitteln, würden wertvolle Hinweise zum Einfluss der Oberflächenpassivierung auf die Oberflächenstörstellen liefern. Es wäre auch interessant zu erfahren, ob die ECL von C-Punkten, wie im Falle der Si-Nanokristalle, größenunabhängig ist.^[42]

3.3. Zytotoxizität

Da C-Punkte das technische Potenzial für Anwendungen im Bio-Imaging mitbringen, stellt sich die naheliegende Frage nach ihrer Toxizität. Auch wenn derzeit erst wenige Berichte hierzu vorliegen, deutet alles auf eine nur geringfügige Toxizität hin.^[10, 15, 16] Ray und Mitarbeiter führten MTT- und Trypanblau-Tests an HepG2-Zellen durch, um deren Zellvitalität zu ermitteln (HepG2: humane Leberkarzinom-Hepatozyten; MTT: 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromid). Die Zellen wurden über einen Zeitraum von 24 h C-Punkten von 2–6 nm Größe aus Kerzenruß in einer Konzentration von 0.1–1 mg mL⁻¹ ausgesetzt. Anschließend wurde die Zellüberlebensrate entweder im MTT-Test anhand der Absorption bei 550 nm oder im Trypanblau-Test durch Zelfärbungs-/Zählverfahren bestimmt. Die Zellüberlebensrate bei einer Exposition gegen <0.5 mg mL⁻¹ an C-Punkten lag im Bereich von 90–100 % (Abbildung 20). Bei Konzentrationen über 0.5 mg mL⁻¹ fiel die Überlebensrate auf etwa 75 %; allerdings sind die höchsten Konzentrationen, die in dieser Studie getestet wurden, weitaus höher (10²- bis 10³-fach) als für Bio-Imaging erforderlich wäre. Das bedeutet,

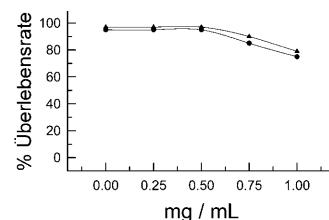


Abbildung 20. Zellvitalitätsstudie an HepG2-Zellen, die Konzentrationen von 0.1–1 mg mL C-Punkten ausgesetzt wurden. ▲ MTT, ● Trypanblau. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [10].

dass C-Punkte bei Konzentrationen, die für Anwendungen im Bio-Imaging relevant sind, nur eine geringe toxische Wirkung haben.

Sun und Mitarbeiter untersuchten ebenfalls die Zytotoxizität von C-Punkten, sowohl *in vitro* als auch *in vivo*.^[15, 16] Zur Bestimmung von Mortalität, Proliferation und Lebensfähigkeit wurden Trypanblau- und MTT-Tests an humanen Brustkrebszellen MCF-7 und humanen Kolonkarzinomzellen HT-29 nach Exposition gegen C-Punkte durchgeführt (C-Punkte ca. 5 nm, hergestellt aus Laserablation und mit PEG_{1500N} oberflächenpassiviert). Es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie bei der Studie von Ray und Mitarbeitern,^[10] und die Zellüberlebensrate betrug mehr als 80 % für Konzentrationen bis 0.1 mg mL⁻¹. Des Weiteren wiesen auch Zhao et al. für humane Nierenzellen 293T eine Überlebensrate von über 80 % in Gegenwart von bis zu 400 µg mL⁻¹ elektrochemisch oxidierten C-Punkten (ohne PEG-Passivierung) nach.^[17]

Sun und Mitarbeiter führten auch Untersuchungen an CD-1-Mäusen durch.^[16] Den in drei Gruppen unterteilten Mäusen wurden intravenös 8 oder 40 mg C-Punkte (ca. 5 nm, PEG_{1500N}-passiviert) verabreicht. Als nichttoxische Kontrolle diente eine wässrige 0.9-proz. NaCl-Lösung. 1, 7 und 28 Tage nach Exposition wurden die Mäuse geopfert und Blut- und Organproben für toxikologische Untersuchungen genommen. Im Verlauf dieser 4 Wochen zeigte keine der Mäuse klinische Symptome. Leberwerte, Nierenfunktion sowie Harnsäure-, Blutharnstoff- und Kreatinin-Spiegel waren bei allen drei Testgruppen auf ähnlichem Niveau. Daraus folgt, dass C-Punkte bei der für die optische In-vivo-Bildgebung erforderlichen Menge und Expositionsduer nichttoxisch sind. Die entnommenen Organe zeigten außerdem keinerlei Abnormitäten oder Nekrose. In Leber und Milz waren C-Punkte geringfügig angereichert, es lagen aber keine Organschäden vor.

Alle Befunde sprechen für ein großes Potenzial von C-Punkten für Anwendungen in der *In-vitro*- und *In-vivo*-Bildgebung. Zwar stehen noch weitere Toxizitätsstudien aus, z.B. die Messung der LD₅₀-Werte (mittlere letale Dosis), die generelle Voraussage ist aber, dass die Bioverträglichkeit von C-Punkten ähnlich der von aktuellen, von der FDA zugelassenen Farbstoffen für die optische Bildgebung sein wird (z.B. Indocyaningrün: LD₅₀ = 60 mg/kg Körpermengen).^[16]

4. Anwendungen

4.1. Bio-Imaging

Quantenpunkte wie CdSe und verwandte Kern-Schale-Nanopartikel sind in zahlreichen optischen In-vitro- und In-vivo-Bildgebungsexperimenten eingesetzt worden,^[43–45] allerdings hat das Vorhandensein von Schwermetallen in diesen QDs zu gewissen Gesundheits- und Umweltbedenken geführt.^[44] Ihre gezielt einstellbaren Photolumineszenzeigenschaften und die nachweislich geringe Toxizität machen C-Punkte zu einer attraktiven Alternative für Anwendungen im Bio-Imaging.

Die erste Studie zur Verwendung von C-Punkten im Bio-Imaging wurde durch Sun und Mitarbeiter durchgeführt, und viele weitere Untersuchungen folgten.^[4, 12, 15, 16] Sun et al. setzten PPEI-EI-passivierte C-Punkte für die Zweiphotonenlumineszenzmikroskopie an humanen Brustkrebszellen MCF-7 ein.^[4] Nach 2 h Inkubation mit C-Punkten bei 37°C (und anschließendem Waschen zum Entfernen von extrazellulären C-Punkten) zeigten die Zellen bei Bildgebung mit einem Fluoreszenzmikroskop (Anregung mit 800-nm-Laserpulsen) eine helle Lumineszenz sowohl in der Zellmembran als auch in Zytoplasmaregionen (Abbildung 21). Die Fähigkeit der Zellen zur Aufnahme von C-Punkten erwies sich als temperaturabhängig, wobei bei 4°C keine C-Punkte internalisiert wurden. Vermutlich werden die C-Punkte durch Endozytose internalisiert, und es wurde keine signifikante Infiltration des Zellkerns festgestellt.

Ray et al.^[10] setzten ebenfalls C-Punkte für ein konventionelles Bio-Imaging ein. Zur Partikelaufnahme wurde eine Lösung von Ehrlich-Asziteskarzinomzellen (EAC; ca. 10^7 Zellen mL^{-1}) 30 min mit einer wässrigen Lösung von C-Punkten inkubiert. Die 2–6 nm großen C-Punkte waren durch Verbrennen einer Kerze und chemische Oxidation des Rußes hergestellt worden. Die markierten Zellen wurden durch Zentrifugation von freien, in der Lösung verbliebenen C-Punkten separiert und in Phosphatpuffer resuspendiert. Ein Tropfen dieser Suspension wurde unter dem Fluoreszenzmikroskop aufgenommen. Abbildung 22 verdeutlicht, dass die C-Punkte, die nach saurer Oxidation keine weitere Oberflächenpassivierung erhielten, in die Zellen eindringen konnten. In einer anderen Studie wiesen Liu et al. durch konfokale Laser-Rastermikroskopie nach, dass 1.5–2 nm große C-Punkte in *E. coli*-Zellen und murine P19-Progenitorzellen aufgenommen wurden. Die Photolumineszenz der C-Punkte konnte in einem breiten Bereich von Anregungswellenlängen

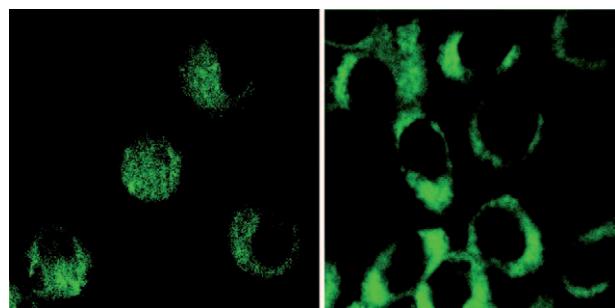


Abbildung 21. Zweiphotonenlumineszenz von humanen Brustkrebszellen MCF-7 mit internalisierten, PPEI-EI-passivierten C-Punkten. Nachdruck mit Genehmigung nach Lit. [4].

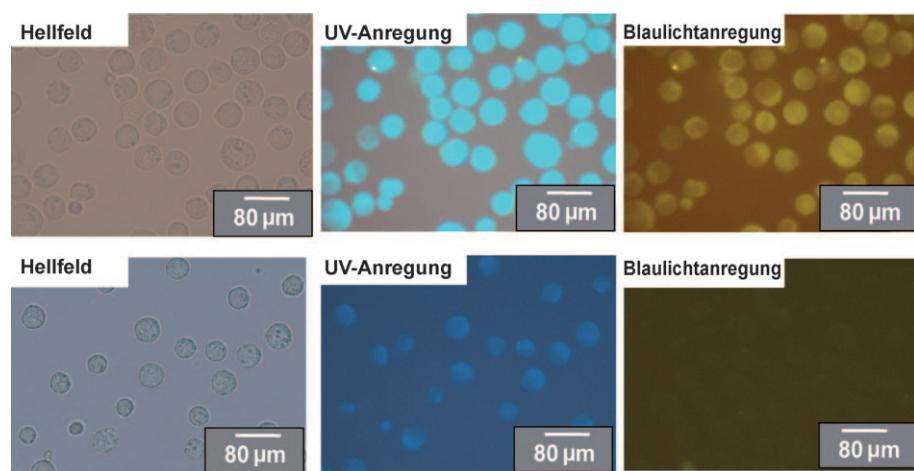


Abbildung 22. Markierung von EAC-Zellen mit fluoreszierenden C-Punkten. Die gewaschenen Zellen wurden im Hellfeld, bei UV- und Blaulichtanregung aufgenommen. Die untere Bilderreihe zeigt ein Kontrollexperiment ohne C-Punkte. Bei UV-Anregung erscheinen die Zellen leuchtend blaugrün, bei blauer Anregung erscheinen sie gelb. Die Kontrollproben blieben farblos. Eine schwache Blaufärbung der Kontrollprobe bei UV-Anregung ist auf die bekannte Autofluoreszenz von Zellen zurückzuführen. Nachdruck mit Genehmigung nach Lit. [13].

von 458–514 nm angeregt werden und zeigte eine hohe Photostabilität, kein Blinken und nur geringes Photobleichen.^[9]

Der genaue Aufnahmemechanismus der C-Punkte macht sicher noch weitere Studien erforderlich, alle bisherigen Hinweise deuten jedoch auf Endozytose hin. Für die Zukunft könnte eine höhere Anreicherung von C-Punkten in der Zelle und vielleicht sogar im Zellkern dadurch erreicht werden, dass man die C-Punkte an Transportproteine oder -peptide bindet, die die Zellmembran leichter durchqueren können.

In einer kürzlich beschriebenen Studie wurde auch die In-vivo-Bildgebung mit C-Punkten (5 nm; Laserablation) vorgestellt.^[15] Fluoreszierende In-vivo-Kontrastmittel sind idealerweise hell, ungiftig, bioverträglich und stabil gegen Photobleichen. DBA/1-Mäusen wurden über drei verschiedene Wege (subkutan, intradermal und intravenös) sowohl C-Punkte als auch ZnS-dotierte C-Punkte, beide mit $\text{PEG}_{1500\text{N}}$ funktionalisiert, injiziert. Beide Arten von C-Punkten konnten bei 470 und 545 nm angeregt werden. Die ZnS-dotierten C-Punkte emittierten stärker als die undotierten C-Punkte, was mit dem Photolumineszenzverhalten in Lösung in Ein-

klang ist. Bei beiden Arten von C-Punkten war die Photolumineszenz 24 h nach der Injektion abgeklungen. Nach intradermaler Injektion in die Vorderextremität wanderten die C-Punkte, ähnlich wie CdSe/ZnS-QDs, zu den axillären Lymphknoten. Allerdings war die Wanderungsgeschwindigkeit geringer, vermutlich aufgrund einer verminderten Wechselwirkung mit den Lymphzellen durch die PEG-Funktionalisierung. In einer Ganzkörperzirkulationsstudie nach intravenöser Injektion (Abbildung 23) wurden Emis-

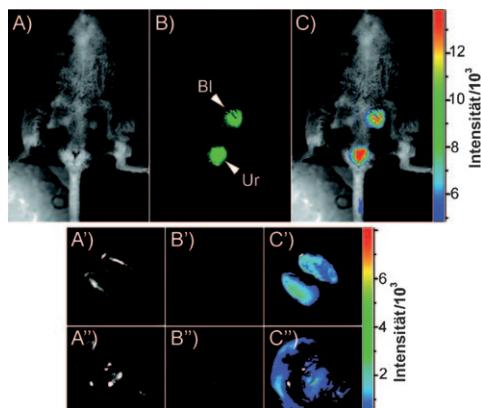


Abbildung 23. Intravenöse Injektion von C-Punkten: a) Hellfeld, b) gemessene Fluoreszenz (Bl: Blase; Ur: Urin) und c) farbkodierte Bilder. Die Bilder der sezzierten Nieren (a'—c') und Leber (a''—c'') sind in der gleichen Reihenfolge wiedergegeben. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [15].

sionen im Bereich der Blase beobachtet, und 3 h nach der Injektion konnte Photolumineszenz im Urin nachgewiesen werden. 4 h nach der Injektion wurden die Organe entnommen, und es wurde gefunden, dass die C-Punkte sich in der Niere (im Einklang mit einer Exkretion über den Harn) und geringfügig in der Leber angereichert hatten. Normalerweise ist bekannt, dass Nanopartikel und Nanoröhren in beträchtlicher Menge von der Leber aufgenommen werden,^[46] die hier beobachteten geringeren Spiegel für C-Punkte wurden dem Oberflächen-PEG zugeschrieben, das vermutlich die Proteinaffinität vermindert.

4.2. Photoreduktion von Metallen

Die Elektronendonorfähigkeit photoangeregter C-Punkte ist für chemische Reduktionen von Interesse. Zum Beispiel beschrieben Wang et al. die Photoreduktion von Ag^+ zu elementarem Ag durch Photobestrahlung einer wässrigen Lösung von C-Punkten (5 nm, Laserablation) und AgNO_3 mit einer monochromatorfilterten Xe-Bogenlampe bei Anregung mit 450 oder 600 nm.^[44] Die Bildung von Ag wurde durch das Auftreten und rasche Anwachsen einer Oberflächenplasmonenbande für nanoskaliges Ag nachgewiesen. Leider wurde keine weitere Charakterisierung der gebildeten Ag-Nanostrukturen vorgenommen. In einem Kontrollexperiment ohne C-Punkte wurde kein Ag gebildet.

5. Lumineszierendes Graphen

Wenn auch weniger intensiv untersucht, bieten Graphene und ihre chemischen Derivate ebenfalls interessante Möglichkeiten für optische Anwendungen. In einer Reihe theoretischer Arbeiten wurde vorhergesagt, dass für ausreichend kleine Graphen-Nanobänder eine direkte Bandlücke im Sichtbaren auftreten sollte;^[47,48] eine experimentelle Bestätigung dieses großenabhängigen Effekts steht bislang jedoch aus. Zwar ist Graphen ein „Zero-Gap“-Halbmetall (d.h. die Bandlücke hat den Wert null), es kann aber so oxidiert werden, dass Photolumineszenz erzeugt wird. 2008 berichteten Dai und Mitarbeiter über eine intrinsische Lumineszenz sowohl im sichtbaren als auch im NIR-Bereich bei vorwiegend einlagigem Nanographenoxid (NGO).^[49] Die kovalente Anbindung von sechsfach verzweigten PEG-Sternen an die NGO-Oberfläche führte zu einer für das bloße Auge sichtbaren Verdunklung. Dieses Phänomen wurde einer Öffnung der Epoxidgruppen zugeschrieben, die zu einer verringerten lokalen Spannung und zugleich erhöhten elektronischen Konjugation führt. Überraschenderweise zeigten größtenteils NGO-PEG-Fraktionen vergleichbare optische und Photolumineszenzeigenschaften. Das Fehlen von Quantenconfinementeffekten – im klaren Gegensatz zu den Befunden bei C-Punkten – deutet darauf hin, dass die Photolumineszenz ihre Ursache in den lokalisierten, konjugierten aromatischen Domänen innerhalb der NGO-Schichten hat. Mit einem Konjugat aus einem für B-Zellen spezifischen Antikörper und NGO-PEG gelang die selektive Erkennung und Lebendzellbildung („Life Imaging“) von Raji-B-Zellen anhand dieser intrinsischen NIR-Photolumineszenz. NGO konnte auch als Trägersystem für den antikörperspezifischen Transport des verbreitet eingesetzten Chemotherapeutikums Doxorubicin genutzt werden, das durch einfache π -Stapelung an die NGO-Oberfläche physisorbiert wurde.

Kikkawa et al.^[50] berichteten über eine sichtbare, breitbandige Photolumineszenz mit lang abfallender Emission im NIR, die sowohl bei wässrigen Dispersionen von GO als auch bei festen, auf Quarzglas aufgetropften GO-Proben auftrat. Es wurde beobachtet, dass die fortschreitende Reduktion der festen GO-Proben in Hydrazindampf mit einer deutlichen Rotverschiebung der PL-Bandenlage einhergeht, was auf eine Unterbrechung des zweidimensionalen Elektronensystems durch Entfernen von π -Elektronen hinweist. Als Erklärung für diese Beobachtung schlugen die Autoren das Auftreten von Bindungsverzerrungen (ähnlich einer Kekulé-Struktur) vor. Des Weiteren wurde eine Abnahme der Quantenausbeute während der chemischen Reduktion festgestellt, was dafür spricht, dass einige Bereiche hoch oxidiert bleiben.

In einer kürzlich vorgestellten Arbeit fanden Gokus et al.^[51] eine ausgeprägte Photolumineszenz bei Flocken aus Graphen-Monolagen (SLG; single layer graphene), die mit einem O/Ar-Plasma (1:2) behandelt wurden. Bei kurzer Behandlungsdauer (1–3 s) zeigten konfokale Photolumineszenzkarten helle, punktähnliche Photolumineszenzmerkmale, während bei etwas längerer Exposition (5–6 s) eine räumlich gleichmäßige, breitbandige, sichtbare Photolumineszenz über die ganzen SLG-Flocken beobachtet wurde. Bemerkenswer-

terweise zeigten zwei- und mehrlagige Flocken keine Lumineszenz (Abbildung 24), was darauf schließen lässt, dass die Emission aus der obersten Schicht durch tieferliegende, un-

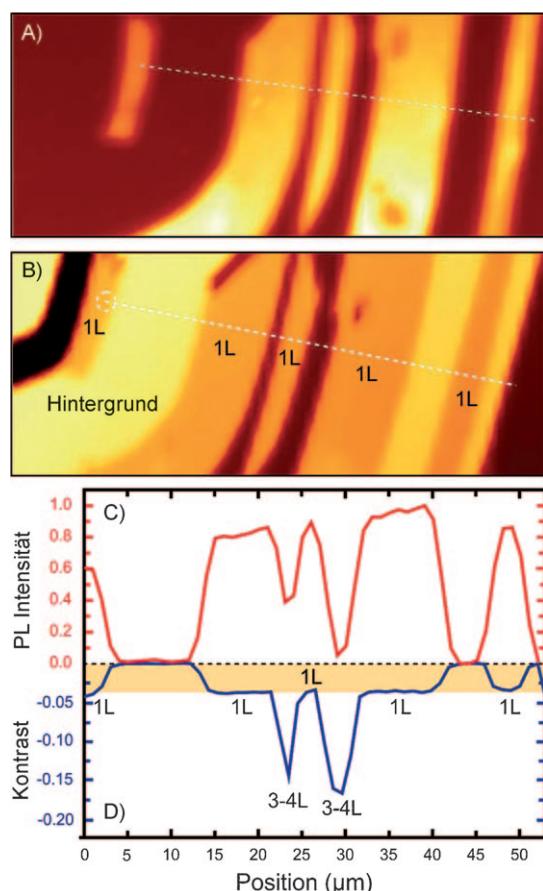


Abbildung 24. Korrelation zwischen der Photolumineszenz und Schichtdicke von SLG-Flocken. A) Konfokale PL-Aufnahme; B) Aufnahme des gleichen Probenbereichs mit elastischer Streuung. C,D) Entsprechende Querschnitte, aufgenommen entlang der gestrichelten Linien in (A) und (B). Photolumineszenz wird nur bei behandelten SLG-Flocken beobachtet (hier mit 1 L markiert). 3–4 L bezeichnet eine Multischicht. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [51].

behandelte Schichten gelöscht wird. Lochbrennpektroskopische Experimente deuten darauf hin, dass die große Spektralbreite (0.5 eV) das Resultat einer homogenen Verbreitung einer einzelnen strahlenden Spezies ist, die über die ganze oxidierte SLG-Schicht einheitlich ist. Dies wird dadurch gestützt, dass die PL-Transienten über das ganze Spektrum hinweg einheitlich waren, sodass offenbar keine spektrale Diffusion aufgrund von Energiemigration vorkommt, wie es für heterogen verbreiterte Systeme typisch ist.

Chhowalla und Mitarbeiter beschrieben eine blaue Photolumineszenz von dünnen GO-Schichten, die aus sorgfältig exfoliierten Suspensionen abgeschieden wurden.^[52] Die Autoren postulieren, dass die Photolumineszenz ihre Ursache in der strahlenden Rekombination von Elektron-Loch-Paaren hat, die innerhalb kleiner, isolierter sp²-Kohlenstoffcluster lokalisiert sind (die wahrscheinlich nur aus wenigen aromatischen Ringen bestehen), die eingebettet in der Sauerstoff-

Kohlenstoff-sp³-Matrix, als Lumineszenzzentren wirken. Zu Beginn der reduktiven Behandlung mit Hydrazindampf nimmt die Fraktion an stark lokalisierten sp²-Zentren zu, sodass die PL-Intensität der geringfügig reduzierten GO-Schichten gegenüber den frisch hergestellten GO-Schichten um eine Größenordnung erhöht wird. Im weiteren Verlauf der Reduktion kehrt sich dieser Trend um, und das PL-Signal wird letztlich gelöscht. Letzteres könnte durch eine Perkolation der sp²-Konfigurationen verursacht sein, wodurch der Transport von Excitonen zu nichtstrahlenden Rekombinationszentren erleichtert würde. Bemerkenswert ist, dass eine rote und eine NIR-Emission beobachtet wurden, die vergleichbar mit Befunden aus früheren Studien an GO-Schichten sind,^[49,50] die aus schlecht dispergierten Suspensionen erzeugt wurden.

Pan und Mitarbeiter entwickelten eine einfache Hydrothermalsynthese zum Schneiden von voroxidierten, geriffelten, mikrometergroßen Graphenplättchen in ultrafeine Graphen-Quantenpunkte (GQDs) mit Durchmessern von 5–13 nm.^[53] Die funktionalisierten GQDs zeigten eine hellblaue Photolumineszenz (QA ca. 7 %), wie sie vorher bei GQDs noch nie beobachtet wurde. Nach der hydrothermalen Deoxygenierung zeigte sich, dass mehr als 85 % der GQDs aus einer bis drei Schichten bestanden. Die GQDs zeigten faszierenderweise eine λ_{ex} -abhängige Photolumineszenz, eine Eigenschaft, die sie mit C-Punkten gemeinsam haben. Die Autoren schlugen vor, dass die blaue Photolumineszenz ihre Ursache in freien Zickzack-Zentren mit Carben-ähnlichem Tripletzustand hat. Diese Überlegung ist in Einklang damit, dass die PL-Effizienz über den pH-Wert geschaltet werden konnte: Im alkalischen Bereich tritt eine starke Photolumineszenz auf, die im Sauren fast vollständig gelöscht wird.

In den oben beschriebenen Beispielen wurde das Graphenmaterial entweder durch mikromechanische Spaltung oder Exfoliation von Graphit nach einem modifizierten Verfahren nach Hummer hergestellt. Giannelis und Mitarbeiter beschrieben kürzlich einen anderen Ansatz zur Herstellung kohlenstoffhaltiger Schichtmaterialien durch einfache Pyrolyse von Bis(2-chlorethyl)aminhydrochlorid bei 260 °C an der Luft.^[54] Obwohl die genaue Struktur des Produkts noch nicht bekannt ist, kann es wohl im Wesentlichen als ein kohlenstoffhaltiges Analogon anorganischer Schichtmaterialien wie smektischen Tonen oder schichtförmigen Doppelhydroxiden aufgefasst werden. Diese Schichtkohlenstoffe verhalten sich ähnlich wie Laponit (ein bekanntes phyllosmorphes Alumosilikat) und sind in Wasser kolloidal stabil, weisen Ionenaustauscheigenschaften auf und haben viele Merkmale mit GO gemeinsam. Tatsächlich zeigen sie ein ganz ähnliches PL-Verhalten wie C-Punkte, einschließlich λ_{ex} -abhängiger Emissionspektren und einer hohen Quantenausbeute von 11 %.

Wie auch bei den C-Punkten steht eine genauere Aufklärung der Mechanismen und chemischen Spezies, die für Photolumineszenz in Graphenderivaten maßgeblich sind, noch aus. Nach den bisherigen Untersuchungen stellen sich einige interessante Fragen, z.B. ob die Energierelaxation und die spektrale Diffusion in GO-Materialien durch Aggregation und Zwischenschichtkopplungen variieren oder ob das Oxidationsprofil innerhalb der GO-Schichten deutliche In-

homogenitäten aufweist. Ebenfalls wird deutlich, dass zwar eine Messung der Absolutwerte der Emissionsquantenausbeuten und ein Verständnis der inneren Filtereffekte gewissen Aufschluss über diese Fragen geben werden, dass aber eine exakte Messung dieser Größen an Ensembles heterogener Nanomaterialien problematisch ist. Bei allem darf vermutet werden, dass Graphenoxid ein vielversprechendes Material für Anwendungen etwa in der Optoelektronik oder als biomedizinische Marker ist. Eine außerordentliche Herausforderung besteht im gezielten Entwurf von molekularen sp^2 -Topologien mit kontrollierter Verteilung im Graphen. Es ist fast sicher, dass in naher Zukunft große Fortschritte in diesen Bereichen erzielt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

C-Punkte sind faszinierende Neuankömmlinge in der Welt der Nanomaterialien und können dank ihrer Lumineszenzeigenschaften als vielversprechende Komponenten für zukünftige Nanobauelemente gelten. Die Entwicklung besserer Synthesewege für C-Punkte steht auf der Dringlichkeitsliste ganz oben, ebenso wie detaillierte Untersuchungen ihrer physikochemischen Eigenschaften. Insbesondere haben C-Punkte ein großes Potenzial als ungiftige Ersatzstoffe für die herkömmlichen Schwermetall-Quantenpunkte. Zu ihrer Synthese steht zudem eine breite Vielfalt an Methoden zur Verfügung, die auch auf erneuerbare Ressourcen wie Biomasseabfälle als Ausgangsmaterialien zurückgreifen können.

In Anbetracht der geringen Kosten, einfachen Skalierbarkeit, ausgezeichneten chemischen Stabilität, Bioverträglichkeit/Ungiftigkeit, kolloidalen Stabilität und PL-Persistenz in lebenden Organismen ist es nicht weiter überraschend, dass C-Punkte zunächst für die optische Bildgebung und andere biomedizinische Anwendungen von Interesse waren. In dieser Hinsicht teilen sie einige der attraktiven Eigenschaften der GUMBOS-Materialien (groups of uniform materials based on organic salts)^[55,56] und der fluoreszierenden Thiolatstabilisierten Gold-Nanocluster^[57] als zukünftige Alternativen zu Quantenpunktmarkern in biologischen Experimenten. Eine kürzlich erschienene Studie, die über das photoinduzierte Elektronentransferverhalten von C-Punkten berichtet,^[14] könnte zudem den Weg für Anwendungen in Batterien und als lichtsammelnde Einheiten in Solarzellen ebnen. Es gelingt relativ leicht, vielfältige Funktionalitäten an der Oberfläche von C-Punkten einzuführen, was die Möglichkeit bietet, zahlreiche physikochemische Eigenschaften gezielt einzustellen, z.B. optoelektronische Eigenschaften, Löslichkeit oder die Affinität für bestimmte Oberflächen (Bulk-, nanoskalige oder biologische). Durch Dotierung, chemische Manipulation oder als Komponenten von Nanokompositen tun sich weitere Anwendungsmöglichkeiten auf, etwa als Kontrastmittel für die Kernspintomographie, als magnetische Datenspeicher bis hin zu Batterieelektroden. Sobald einmal ein tiefgehendes Verständnis der grundlegenden Eigenschaften von C-Punkten erzielt wurde, sind auch Anwendungen in organischen Leuchtdioden (OLEDs), Trennmembranen, Bildschirmen, Hintergrundbeleuchtungen, als Wirkstofftransportsysteme und in der photodynamischen Krebstherapie vorstellbar. Dies alles muss sich zwar erst noch erweisen, aber es steht außer Frage, dass den Kohlenstoff-Nanopunkten eine glänzende Zukunft bevorsteht.

Diese Arbeit wurde durch die Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy (Kontrakt DE-AC05-00OR22725 mit dem Oak Ridge National Laboratory) unter der Schirmherrschaft von UT-Battelle, LLC, gefördert.

Eingegangen am 24. November 2009

Online veröffentlicht am 4. August 2010

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

- [1] X. Y. Xu, R. Ray, Y. L. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12736–12737.
- [2] A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, V. Georgakilas, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4539–4541.
- [3] A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, M. Karakassides, E. P. Giannelis, *Small* **2008**, *4*, 455–458.
- [4] L. Cao, X. Wang, M. J. Meziani, F. S. Lu, H. F. Wang, P. J. G. Luo, Y. Lin, B. A. Harruff, L. M. Veca, D. Murray, S. Y. Xie, Y. P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11318–11319.
- [5] S. L. Hu, P. K. Bai, S. R. Cao, J. Sun, *Chem. J. Chin. Univ. Chin.* **2009**, *30*, 1497–1500.
- [6] S. L. Hu, K. Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N. Q. Zhao, X. W. Du, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 484–488.
- [7] H. P. Liu, T. Ye, C. D. Mao, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6593–6595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6473–6475.
- [8] J. Lu, J.-X. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K. P. Loh, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2367–2375.
- [9] R. L. Liu, D. Q. Wu, S. H. Liu, K. Koynov, W. Knoll, Q. Li, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4668–4671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4598–4601.
- [10] S. C. Ray, A. Saha, N. R. Jana, R. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18546–18551.
- [11] Y. P. Sun, X. Wang, F. S. Lu, L. Cao, M. J. Meziani, P. J. G. Luo, L. R. Gu, L. M. Veca, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18295–18298.
- [12] Y. P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. A. S. Fernando, P. Pathak, M. J. Meziani, B. A. Harruff, X. Wang, H. F. Wang, P. J. G. Luo, H. Yang, M. E. Kose, B. L. Chen, L. M. Veca, S. Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7756–7757.
- [13] L. Tian, D. Ghosh, W. Chen, S. Pradhan, X. Chang, S. Chen, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2803–2809.
- [14] X. Wang, L. Cao, F. S. Lu, M. J. Meziani, H. Li, G. Qi, B. Zhou, B. A. Harruff, F. Kermarrec, Y. P. Sun, *Chem. Commun.* **2009**, 3774–3776.
- [15] S. T. Yang, L. Cao, P. G. Luo, F. S. Lu, X. Wang, H. F. Wang, M. J. Meziani, Y. F. Liu, G. Qi, Y. P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11308–11309.
- [16] S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P. G. Luo, L. Cao, M. J. Meziani, J.-H. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18110–18114.
- [17] Q. L. Zhao, Z. L. Zhang, B. H. Huang, J. Peng, M. Zhang, D. W. Pang, *Chem. Commun.* **2008**, 5116–5118.
- [18] L. Y. Zheng, Y. W. Chi, Y. Q. Dong, J. P. Lin, B. B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4564–4565.
- [19] J. G. Zhou, C. Booker, R. Y. Li, X. T. Zhou, T. K. Sham, X. L. Sun, Z. F. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 744–745.
- [20] H. Zhu, X. L. Wang, Y. L. Li, Z. J. Wang, F. Yang, X. R. Yang, *Chem. Commun.* **2009**, 5118–5120.
- [21] M. Bottini, T. Mustelin, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 599–600.
- [22] J. Evans, *Chem. World* **2006**, *3*, 18.
- [23] H. Peng, J. Travas-Sejdic, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5563–5565.
- [24] S. Empedocles, M. Bawendi, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 389–396.

- [25] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843–3858.
- [26] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **2001**, *50*, 1–208.
- [27] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. H. Xie, F. M. Ross, Y. J. Chabal, T. D. Harris, L. E. Brus, W. L. Brown, E. E. Chaban, P. F. Szajowski, S. B. Christman, P. H. Citrin, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 4910–4925.
- [28] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. H. Xie, F. M. Ross, T. D. Harris, W. L. Brown, Y. J. Chabal, L. E. Brus, P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2648–2651.
- [29] W. L. Wilson, P. F. Szajowski, L. E. Brus, *Science* **1993**, *262*, 1242–1244.
- [30] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, Y.-C. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17604–17605.
- [31] A. Krueger, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2445–2449.
- [32] A. Krueger, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1485–1492.
- [33] A. Krueger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1382–1390.
- [34] G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey, F. V. Bright, *Analyst* **2005**, *130*, 800–808.
- [35] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, New York, **2006**.
- [36] S. C. Pu, M. J. Yang, C. C. Hsu, C. W. Lai, C. C. Hsieh, S. H. Lin, Y. M. Cheng, P. T. Chou, *Small* **2006**, *2*, 1308–1313.
- [37] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, W. W. Webb, *Science* **2003**, *300*, 1434–1436.
- [38] H. L. Qi, Y. Peng, Q. Gao, C. X. Zhang, *Sensors* **2009**, *9*, 674–695.
- [39] L. H. Zhang, X. Q. Zou, E. Ying, S. J. Dong, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4451–4454.
- [40] Y. Bae, N. Myung, A. J. Bard, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1153–1161.
- [41] N. Myung, Y. Bae, A. J. Bard, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1053–1055.
- [42] Z. F. Ding, B. M. Quinn, S. K. Haram, L. E. Pell, B. A. Korgel, A. J. Bard, *Science* **2002**, *296*, 1293–1297.
- [43] X. H. Gao, L. L. Yang, J. A. Petros, F. F. Marshal, J. W. Simons, S. M. Nie, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 63–72.
- [44] R. Hardman, *Environ. Health Perspect.* **2006**, *114*, 165–172.
- [45] J. K. Jaiswal, S. M. Simon, *Trends Cell Biol.* **2004**, *14*, 497–504.
- [46] S. D. Li, L. Huang in *7th International Symposium on Polymer Therapeutics*, Valencia, Spanien, American Chemical Society, **2007**, S. 496–504.
- [47] Y. W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **2006**, *444*, 347–349.
- [48] K. Kusakabe, M. Maruyama, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 092406.
- [49] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai, *Nano Res.* **2008**, *1*, 203–212.
- [50] Z. T. Luo, P. M. Vora, E. J. Mele, A. T. C. Johnson, J. M. Kikkawa, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 111909.
- [51] T. Gokus, R. R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. Hartschuh, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3963–3968.
- [52] G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.-S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 505–509.
- [53] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, M. Wu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 734–738.
- [54] A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, A. Bakandritsos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, E. P. Giannelis, *Carbon* **2009**, *47*, 519–526.
- [55] D. K. Bwambok, B. El-Zahab, S. K. Challa, M. Li, L. Chandler, G. A. Baker, I. M. Warner, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3854–3860.
- [56] A. Tesfai, B. El-Zahab, D. K. Bwambok, G. A. Baker, S. O. Fakayode, M. Lowry, I. M. Warner, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 897–901.
- [57] C. A. J. Lin, T. Y. Yang, C. H. Lee, S. H. Huang, R. A. Sperling, M. Zanella, J. K. Li, J. L. Shen, H. H. Wang, H. I. Yeh, W. J. Parak, W. H. Chang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 395–401.