

# Graphen – wie eine Laborkuriosität plötzlich äußerst interessant wurde

Hanns-Peter Boehm\*

Dünne Filme · Graphen · Graphit · Graphitoxid · Wissenschaftsgeschichte

Wieder einmal steht eine Erscheinungsform des elementaren Kohlenstoffs im Zentrum intensiver Forschung. Nach den Publikationswellen über die Intercalationsverbindungen des Graphits (ausgelöst durch einen Bericht von 1974 über eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit),<sup>[1]</sup> die Fullerene (1985)<sup>[2]</sup> und die Kohlenstoffnanoröhren (1991)<sup>[3]</sup> sind seit 2004 die Graphene Gegenstand unzähliger Publikationen geworden.<sup>[4,5]</sup>

Unter Graphen versteht man einzelne Kohlenstoff-Sechsecknetze aus der Struktur des Graphits. Der Terminus wurde auf Anregung von Eberhard Stumpf (TU Clausthal) der zuständigen IUPAC-Kommission von einem Unterausschuss des Arbeitskreises Kohlenstoff der Deutschen Keramischen Gesellschaft vorgeschlagen, um Eigenschaften der einzelnen zweidimensionalen Schichten charakterisieren zu können, die unabhängig von benachbarten Kohlenstoffschichten auftreten. Die ältere Bezeichnung „Graphitschichten“ ist insofern ungeeignet, weil mit „Graphit“ eine dreidimensional geordnete Struktur mit ABAB...-Stapelfolge der Schichten bezeichnet wird. Laut *Recommended IUPAC Terminology for the Description of Carbon as a Solid*<sup>[6]</sup> soll der Terminus „Graphen“ nur verwendet werden, wenn Reaktionen, strukturelle Beziehungen und andere Eigenschaften individueller Schichten diskutiert werden. Die Bezeichnung „Graphen“ wird aber heute in der Literatur häufig auch auf Stapel von wenigen Graphenschichten angewendet, die oft nur teilweise überlappend aneinander haften. Graphenschichten kommen in ungeordneten Kohlenstoffen auch in turbostratischer Stapelung, d.h. regeloser Verdrehung und Verschiebung benachbarter Schichten, vor, z.B. in Aktivkohlenstoffen.

Graphen weist, ähnlich wie Carbonfasern und Kohlenstoff-Nanoröhren, eine sehr hohe Zugfestigkeit in Schichtrichtung auf, verbunden mit einer hohen Biegsamkeit, die scharfe Falten in der Schicht ermöglicht.<sup>[7]</sup> Ihr Krümmungsradius entspricht dabei dem von Kohlenstoffnanoröhren. Das Interesse an Graphenen wuchs schlagartig, nachdem Novo-

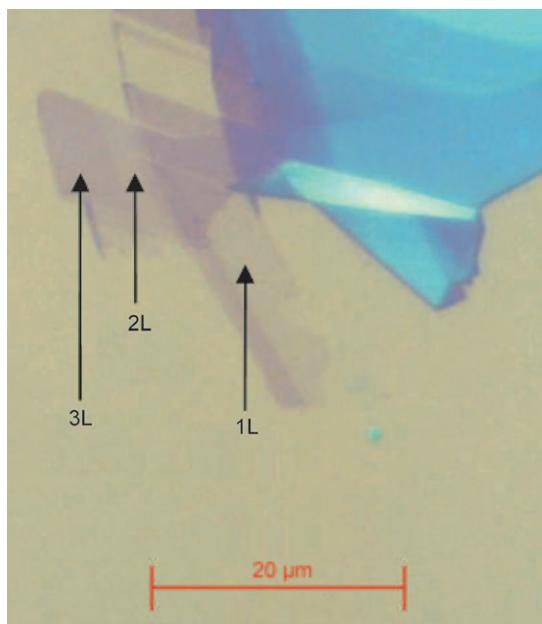
selov, Geim et al. über ungewöhnliche elektronische Eigenschaften von einzelnen Schichten des Graphitgitters, eben Graphen, berichtet hatten:<sup>[5,8,9]</sup> Graphen ist ein Halbleiter mit der Bandlücke null und zeichnet sich durch eine exzeptionell hohe Beweglichkeit der Ladungsträger, eine sehr große elektrische Leitfähigkeit sowie einen ungewöhnlichen Quanten-Hall-Effekt aus. Die Ladungsträger verhalten sich wie relativistische Teilchen der Ruhemasse null, auf die sich die Dirac-Gleichung anwenden lässt.<sup>[5]</sup> Dies wurde schon früher theoretisch abgeleitet.<sup>[10]</sup> Schmale Bänder von Graphen mit einer Breite von 1 bis 2 nm sind jedoch Halbleiter mit merklicher Bandlücke, aus denen sich Transistoren herstellen lassen.<sup>[11–13]</sup> Viele Anwendungen von Graphen werden erhofft und versprochen.

Die Dicke der an Luft stabilen Graphenschichten kann man mit Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) bestimmen. Sie sind aber auch im optischen Mikroskop sichtbar, wenn sie auf einer geeigneten Trägeroberfläche liegen, z.B. einem 300 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Film auf Silicium. Je nachdem, wie viele Graphenschichten vorliegen, erscheinen durch die verlängerte optische Wegstrecke andere Interferenzfarben.<sup>[4]</sup> Dies erleichtert das Lokalisieren der Graphene sehr. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 1 eine solche mikroskopische Aufnahme gezeigt, die Bereiche mit einer, zwei und drei Graphenschichten gut erkennen lässt.<sup>[14]</sup>

Auch schon vor den Arbeiten von Novoselov und Geim hatte man sich bemüht, sehr dünne Graphit- oder Graphenschichten herzustellen, da interessante Eigenschaften erwartet wurden.<sup>[15–17]</sup> Im Folgenden seien die wichtigsten Herstellungsverfahren kurz charakterisiert. Schon lange werden dünne, für elektronenmikroskopische Untersuchungen geeignete Graphitschichten durch „Abziehen“ von hochgeordnetem Pyrographit (HOPG) oder Graphitkristallen mit Klebebändern auf Cellophanbasis hergestellt.<sup>[18]</sup> Novoselov und Geim fanden, dass sich unter Anwendung dieser Methode mit Geschick und Geduld auch extrem dünne Filme mit nur einer oder wenigen Graphenschichten erhalten lassen.<sup>[4,5]</sup> Wenn die Klebestreifen mit einer dünnen Graphitschicht auf einen dünnen SiO<sub>2</sub>-Überzug auf einem Silicium-Wafer gedrückt werden, bleiben nach geschicktem Abziehen des Streifens Graphenschichten auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche haften. Dieses Verfahren ergibt fehlerfreie und glatte Präparate, hat aber den Nachteil, dass sich so nur kleine Mengen erzeugen lassen. Man sucht deshalb nach Herstellungsverfahren, die Graphen

[\*] Prof. Dr. H.-P. Boehm

Department Chemie und Biochemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Lehrbereich Anorganische Chemie  
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)  
E-Mail: hpb@cup.uni-muenchen.de  
Homepage: [www.cup.uni-muenchen.de/dept/ch/ac/boehm.php](http://www.cup.uni-muenchen.de/dept/ch/ac/boehm.php)



**Abbildung 1.** Optische Abbildung von Graphen mit 1, 2 und 3 Schichten (Layers, L) auf Si mit einer 300-nm-Auflage von  $\text{SiO}_2$ . Wiedergabe aus Lit. [14] mit Genehmigung von Elsevier. Für die Überlassung der Originalaufnahme danke ich Prof. J. S. Park (Sendai, Japan).

reproduzierbar mit geringem Aufwand in größerer Menge liefern.

Graphitkristalle oder -flocken lassen sich in wässrigen Lösungen von Tensiden mit Ultraschall in Graphenmonoschichten und Schichtpakete zerteilen (exfolieren).<sup>[19]</sup> In manchen organischen Lösungsmitteln, die eine Affinität zu Graphit haben, gelingt dies auch ohne Zusätze.<sup>[20]</sup>

Es ist schon länger bekannt, dass bei der thermischen Zersetzung von  $\text{SiC}$ -Kristallen bei 1080–1320 °C defektfreie Graphenschichten gebildet werden.<sup>[21]</sup> Von der (111)-Oberfläche der kubischen Modifikation oder (0001) bei hexagonalem  $\text{SiC}$  ausgehend, entstehen die Schichten eine nach der anderen durch Verdampfen von oberflächenständigem Si. Die Bildung von Monoschichten wurde bereits vor den Arbeiten von Novoselov und Geim beobachtet.<sup>[22]</sup> Die Einstellung der Reaktionsbedingungen (vor allem Temperatur und Zeit) zur gezielten Erzeugung von Monoschichten ist aber äußerst diffizil. Bei der pyrolytischen Abscheidung von C aus

Kohlenwasserstoffen, z.B. Methan, an der Oberfläche von Übergangsmetallen oder Übergangsmetallcarbiden entstehen ebenfalls gut geordnete Graphenmonoschichten.<sup>[17,23]</sup> Diese Methode wurde auch in jüngster Zeit wieder aufgegriffen, um durch Abscheidung an dünnen Kupferfolien großflächige Graphenschichten zu erhalten.<sup>[24]</sup> Die Graphene können durch Auflösen der Metalle isoliert werden.

Größere Mengen extrem dünner Kohlenstoff-Folien lassen sich auch aus Graphitoxid (GO) durch schockartiges Erhitzen oder durch Reduktion wässriger Dispersionen herstellen. GO wurde erstmals von Brodie vor etwa 150 Jahren durch Oxidation von Graphit mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat unter Kühlung hergestellt.<sup>[25]</sup> Bei den Verfahren von Staudenmaier<sup>[26]</sup> sowie von Hummers und Offeman<sup>[27]</sup> wird Graphit zunächst mit einer Mischung von konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  zur blauen ersten Stufe des Graphithydrogensulfats, mit in den Zwischenschichten intercalierten  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen, und im zweiten Schritt mit  $\text{KClO}_3$  oder  $\text{KMnO}_4$  schließlich zu GO oxidiert. Bei vollständiger Oxidation entstehen farblose, transparente Flocken. Bei längerer Aufbewahrung der ausgewaschenen und getrockneten Präparate, vor allem bei Lichtexposition, nimmt das GO über bräunliche Zwischenstufen eine dunkelbraune Färbung an. Da die Verbindung saure Eigenschaften hat, wurde sie früher auch als Graphitsäure bezeichnet. Mein akademischer Lehrer, Ulrich Hofmann, zeigte 1932 durch Röntgenbeugung, dass es sich um eine turbostratische Schichtstruktur handelt, deren Schichten mit ca. 0.6 nm deutlich dicker sind als die des Graphits (0.3354 nm).<sup>[28]</sup> Die Schichtabstände feuchter Präparate sind allerdings noch größer und nehmen mit steigendem Wasserdampf-Partialdruck der Umgebung zu. Damit war die eindimensionale Quellung von Schichtstrukturen, die auch bei manchen Tonmineralen eine wichtige Rolle spielt, erstmals beschrieben.

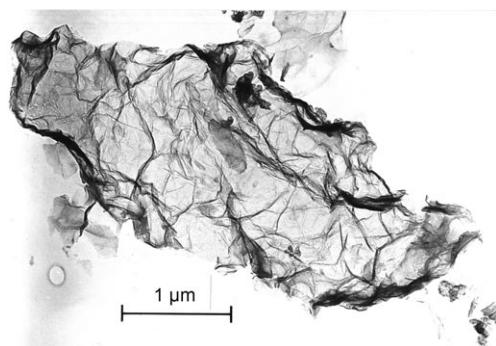
Die Zusammensetzung von wasserfreiem GO liegt ungefähr bei  $\text{C}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$ . Bei der Bildung des GO geht fast kein Kohlenstoff des eingesetzten Graphits verloren.<sup>[29]</sup> Diese für die Bildung von Kohlenstoffschichten aus GO wichtige Beobachtung konnten wir bei einer späteren Untersuchung bestätigen.<sup>[30]</sup> Die Ausbeute an GO lag bei Verwendung von relativ grobflockigem Graphit bei 96%.

Im GO wurden erhebliche Mengen von schwach sauren Hydroxygruppen nachgewiesen, die sich mit NaOH oder Natriumethanolat neutralisieren lassen.<sup>[31]</sup> Die Vermutung liegt nahe, dass diese OH-Gruppen Teil von Enolgruppen sind. Außerdem entstehen am Schichtrand Carboxygruppen. Mit  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie wurden Epoxide, aliphatische OH-Gruppen und C=C-Doppelbindungen nachgewiesen.<sup>[32]</sup> Ausgehend von diesen Befunden wurde ein Strukturmodell für GO entwickelt.<sup>[33]</sup> Andere Strukturmodelle wurden in einem Übersichtsartikel über „Graphenoxid“ (d.h. einzelne GO-Schichten) beschrieben.<sup>[34]</sup>

Bei raschem Erhitzen verpufft GO bei 200–325 °C unter Bildung von leichten, voluminösen, schwarzen Flocken, dem so genannten Graphitoxid-Ruß.<sup>[35]</sup> Abbildung 2 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Teilchens von GO-Ruß. Man erkennt eine sehr dünne Flocke mit zahlreichen Knitterfalten, die an zerknülltes Papier erinnert. Die



Hanns-Peter Boehm, geboren 1928 in Paris, studierte von 1947 bis 1951 Chemie an der Erweiterten Phil.-Theol. Hochschule Regensburg. Sein Diplom erhielt er 1951 von der Universität München. Dem folgten 1953 die Promotion an der TH (heute TU) Darmstadt sowie 1959 die Habilitation in anorganischer Chemie an derselben Hochschule. In den Jahren von 1960 bis 1966 war er als Dozent an der Universität Heidelberg tätig, wo er 1966 zum außerplanmäßigen Professor ernannt wurde. 1970 folgte er einem Ruf auf den Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, den er bis 1994 innehatte. Seit 1994 ist er emeritiert.



**Abbildung 2.** Elektronenmikroskopische Abbildung eines Teilchens von Graphitoxid-Ruß. Aufnahme: K. Heideklang, 1960.

Schichten des GO werden durch die plötzliche Gasentwicklung bei der exothermen Verpuffung auseinander gerissen. Beim thermischen Zerfall werden CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entwickelt, aber kein molekularer Sauerstoff.<sup>[36]</sup> Daraus folgt, dass die Graphenschichten im GO-Ruß viele Defekte haben müssen, vor allem auch Leerstellen in den Sechseckschichten oder Aggregate von Leerstellen. Dadurch werden die herausragenden elektronischen Eigenschaften der Graphenschichten stark beeinträchtigt. Eine Untersuchung zur Dicke der Flocken von GO-Ruß kam zu dem Schluss, dass sie zu einem erheblichen Teil aus Monoschichten von Graphen bestehen, an die aber noch erhebliche Mengen sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen gebunden sind.<sup>[37]</sup> Das C/O-Verhältnis liegt bei 10:1.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften von GO hängen von der Herstellungsmethode ab. GO nach Brodie hat den geringsten Sauerstoffgehalt und ist am stabilsten. Es dunkelt nach der Oxidation viel langsamer als die anderen Präparate.<sup>[38]</sup> Die Verpuffung erfolgt bei >300°C, während sie bei GO nach Hummers und Offeman bereits bei ca. 200°C eintritt.<sup>[39]</sup> GO nach Staudenmaier liegt dazwischen.

Durch starke Reduktionsmittel, wie Hydrazin, Hydroxylamin oder Eisen(II)-Ionen, wird GO in wässriger Suspension wieder zu schwarzem, elementarem Kohlenstoff reduziert.<sup>[35, 40]</sup> Der entstehende Kohlenstoff hat aber nicht die dreidimensional geordnete Struktur des Graphits, sondern ist nur turbostratisch geordnet. Im Röntgendiffraktogramm treten neben einer breiten (002)-Linie bei ca. 0.36 nm nur die zweidimensionalen (10)- und (11)-Interferenzen auf.<sup>[41, 42]</sup>

Was ist nun meine Beziehung zu Graphen? Ende der 1950er Jahre arbeitete ich im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt unter anderem über GO. Dabei kamen mein Freund Alex Clauss und ich auf die Idee, dass sich GO doch auch zu Kohlenstoffmonoschichten reduzieren lassen müsse. Wir wussten, dass sich GO-Flocken in stark verdünnter Natronlauge (ca. 0.01M) in die einzelnen Schichten aufteilen. In alkalischem Milieu dissoziieren die Hydroxygruppen des GO. Durch die resultierende negative Schichtladung stoßen sich die Schichten gegenseitig ab, und es entsteht bei geringer Ionenstärke ein kolloides Sol. Durch Reduktion des GO in diesem Zustand sollte man einzelne Kohlenstoffschichten, nach heutigem Sprachgebrauch Graphenschichten, erhalten. Wir stellten also solche Dispersio-nen her und reduzierten sie mit Hydrazin oder Hydroxylamin.

Die bräunlich gefärbten kolloiden Lösungen färbten sich dunkel bis schwarz, und nach einiger Zeit sedimentierte ein lockerer schwarzer Niederschlag. Heute wird die Exfoliation in einzelne Graphitoxidschichten meistens durch Ultraschall unterstützt.

Wir hatten das Glück, dass uns im Eduard-Zintl-Institut ein leistungsfähiges Elektronenmikroskop und eine sehr tüchtige Betreuerin, Frau K. Heideklang, zur Verfügung standen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Reduktionsprodukte zeigten sehr dünne Folien, die viel weniger Falten als GO-Ruß aufwiesen. Obwohl wir die Beschleunigungsspannung auf 60 kV verringerten, um den Kontrast zu erhöhen, sind die Konturen der Schichten in der Wiedergabe kaum zu erkennen, eigentlich nur die Falten. Auf eine Reproduktion einer Abbildung aus unseren Publikationen,<sup>[41–43]</sup> die noch weniger Kontrast zeigen würde, wird hier verzichtet. Das Problem war nun, zu bestimmen, wie dick die Folien mit dem geringsten Kontrast waren. Zum Vergleich benötigte ich dünne Filme bekannter Massendicke. Ich nahm dafür den Kontrast des im Elektronenmikroskop verwendeten Trägerfilms aus Collodium (Nitrocellulose). Aus dem benachbarten physikalischen Institut war ich auf eine Arbeit aufmerksam gemacht worden, in der der Massenverlust des Collodiums bei der Elektronenbestrahlung im Mikroskop zu 75% bestimmt wurde.<sup>[44]</sup> Ein Collodiumfilm bekannter Masse und Fläche wurde durch Spreiten einer Lösung von Collodium in Amylacetat auf einer bekannten Fläche mit Amylacetat gesättigten Wassers hergestellt. Seine Dicke lag bei 10 nm. Es wurden neue Aufnahmen gemacht, und dabei wurde der Kontrast des Films anhand der zahlreichen Löcher ermittelt. Das Verfahren ist sicherlich nicht sehr genau, doch stimmten die Befunde für die dünsten Stellen der Filme von reduziertem GO mit 0.3–0.6 nm (im Durchschnitt: 0.46 nm) gut mit der Dicke einer Graphenmonoschicht (0.354 nm) überein. Auch Bereiche mit zwei, drei und vier Schichten wurden beobachtet.

Seit 1960 Dozent an der Universität Heidelberg, meldete ich einen Vortrag über unsere Ergebnisse für die Carbon Conference 1961 an der Penn State University an.<sup>[42]</sup> Die Ergebnisse wurden auch in Deutschland publiziert,<sup>[41]</sup> doch interessierte sich damals niemand dafür. Die Herstellung von isolierten Kohlenstoffschichten durch Reduktion von GO wurde erst in den letzten Jahren interessant.<sup>[42, 46]</sup>

Auch bei der Reduktion von GO tritt kein Kohlenstoffverlust ein; das Netzwerk der Kohlenstoffschichten bleibt intakt. Allerdings bleiben die am Rande der Schichten gebildeten Carboxygruppen und auch eine beträchtliche Menge von Hydroxygruppen, die an C-Atome der Schichten gebunden sind, erhalten.<sup>[45]</sup> Nach der Umsetzung mit Hydrazin enthalten die Reduktionsprodukte auch Stickstoff.<sup>[43, 46]</sup> Unsere Präparate enthielten etwa 76% C, 1.3% N, 1.3% H und 8.0% Asche; der Rest muss Sauerstoff sein.<sup>[43]</sup> Wenn auch keine C-Leerstellen auftreten, hat das π-Elektronensystem der Kohlenstoffschichten durch die gebundenen Fremdelemente erhebliche Störungen, die die elektrischen Eigenschaften beeinträchtigen. Die elektrische Leitfähigkeit ist deutlich kleiner als bei Graphen, das nach der Klebebandmethode hergestellt wurde.<sup>[45, 47, 48]</sup> Wegen dieses Nachteils gegenüber direkt aus Graphit hergestelltem Graphen wird oft

nur von „reduziertem Graphenoxid“ oder „chemisch modifiziertem Graphen“ gesprochen.<sup>[48]</sup> Geringere Gehalte an Fremdelementen und eine höhere elektrische Leitfähigkeit der Schichten wurden nach Reduktion des GO mit NaBH<sub>4</sub> beobachtet.<sup>[47]</sup>

Es wird sicherlich noch intensiver Forschungsarbeiten bedürfen, bis elektronische Bauelemente auf Graphenbasis praktische Anwendung finden. Eine interessante Entwicklung verspricht die Herstellung von Graphenschichten durch chemische Synthese aus organischen Molekülen, die bereits kondensierte aromatische Ringe enthalten (Bottom-up-Verfahren).<sup>[13]</sup> Es können direkt schmale Graphen-Nanobänder einheitlicher Breite produziert werden, die keine störenden Fremdatome, wie gebundenen Sauerstoff, enthalten.<sup>[13]</sup>

Eingegangen am 5. Juli 2010  
Online veröffentlicht am 23. September 2010

- [1] F. Lincoln Vogel, *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 982; B. Levi, *Phys. Today* **1977**, *30*, 18.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [3] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197.
- [6] E. Fitzer, K.-H. Köchling, H. P. Boehm, H. Marsh, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473.
- [7] H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada, *Nature* **1994**, *367*, 148.
- [8] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7890–7916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752–7777.
- [9] L. Čirić, A. Sienkiewicz, B. Náfrádi, M. Mionić, A. Magrez, L. Forró, *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*, 2558.
- [10] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954.
- [11] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229.
- [12] K. A. Ritter, J. W. Lyding, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 235.
- [13] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470.
- [14] J. S. Park, A. Reina, R. Saito, J. Kong, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon* **2009**, *47*, 1303.
- [15] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, J.-M. Themlin, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 2479.
- [16] X. Lu, M. Yu, H. Huang, R. S. Ruoff, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 269.
- [17] C. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 1–20.
- [18] C. Roscoe, J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1967**, *297*, 397.
- [19] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3155.
- [20] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563.
- [21] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. Van Tooren, *Surf. Sci.* **1975**, *48*, 463.
- [22] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16396.
- [23] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa, *Surf. Sci.* **1992**, *264*, 261.
- [24] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312.
- [25] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1859**, *149*, 249.
- [26] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481.
- [27] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339; N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Malouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskii, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 771.
- [28] U. Hofmann, *Kolloid-Z.* **1932**, *61*, 297.
- [29] U. Hofmann, A. Frenzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, *63*, 1248.
- [30] H. P. Boehm, M. Eckel, W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 236.
- [31] A. Clauss, R. Plass, H. P. Boehm, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 205.
- [32] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477.
- [33] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53.
- [34] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [35] G. Ruess, F. Vogt, *Monatsh. Chem.* **1948**, *78*, 222.
- [36] W. Scholz, H. P. Boehm, *Naturwissenschaften* **1964**, *51*, 160.
- [37] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. H. Savelle, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535.
- [38] H. P. Boehm, W. Scholz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *691*, 1.
- [39] H. P. Boehm, W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *335*, 74.
- [40] U. Hofmann, E. König, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *234*, 311.
- [41] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Naturforsch. B* **1962**, *17*, 150.
- [42] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann in *Proc. 5th Biennial Conference on Carbon*, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford, **1962**, S. 73.
- [43] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 119.
- [44] A. Brockes, *Angew. Chem.* **1955**, *62*, 331.
- [45] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 155.
- [46] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jin, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558.
- [47] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Yung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1987.
- [48] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217.