

Auf dem Weg zu elektronisch abstimmbarem Graphen/Phthalocyanin-PPV-Hybridsystemen**

Jenny Malig, Norbert Jux, Daniel Kiessling, Juan-José Cid, Purificación Vázquez, Tomás Torres und Dirk M. Guldi*

Das große Interesse an Graphen belegt zweifelsfrei dessen Ausnahmestellung in dem sich rasant entwickelnden Feld der Nanotechnologie.^[1] Seine außerordentlichen Eigenschaften machen es zu einem hervorragenden Material für Elektronik, Materialwissenschaften und photovoltaische Systeme. Graphen-Monoschichten sind „Zero-gap“-Halbleiter, dazu auch noch transparent, und sie verfügen über den niedrigsten elektrischen Widerstand, der für ein Material bei Raumtemperatur bekannt ist.^[2] Die herausragend hohe Elektronenmobilität ermöglicht die Anwendung von Graphen als leitfähige transparente Elektrode und stellt einen realisierbaren Ersatz für Indiumzinnoxid (ITO) in Aussicht.^[3,4] Aktuelle Resultate zeigen jedoch, dass eine Dotierung von Graphen notwendig ist, um das volle Potenzial auszuschöpfen.^[5,6] Hier setzt die vorliegende Arbeit an: Durch die Integration eines geeigneten Elektronendonor-Systems in Lösung können die Eigenschaften des photochemisch „transparenten“ Graphens verändert werden.

Graphen-Flocken in hoher Qualität konnten bereits ausgehend von Graphit durch direkte Exfoliierung und Dispergierung hergestellt werden.^[7,8] Diese milden Methoden unterscheiden sich deutlich von der Exfoliierung von Graphit mithilfe von starken Oxidationsmitteln.^[9–11] Darüber hinaus ist die Reduktion von Graphenoxid zu Graphen keinesfalls quantitativ und führt zur irreversiblen Koagulation und zu permanenten Gitterschäden.^[12,13] Bislang wurden hohe Ladungsmobilitäten^[14] bei großen Graphenflächen gefunden, die durch mikromechanisches Spalten von pyrolytischem

Graphit hergestellt werden.^[15] Andere bemerkenswerte Fortschritte auf diesem Gebiet beruhen auf Schichten, die auf festen Substraten erzeugt wurden.^[16–19]

Die Untersuchung neuer Elektronendonor/akzeptor-Hybridsysteme mit niederdimensionalen Kohlenstoff-Alloptopen ist in diesem Kontext schwieriger als die Untersuchung von Kohlenstoff-Nanoröhren. Dies liegt hauptsächlich am Fehlen photospektroskopischer Signaturen, was das Studium von Graphen aufwändiger machen. Um dieses Hindernis zu umgehen, haben wir einen „Beobachter“ gewählt, der die Identifizierung und Charakterisierung der Elektronendonor/akzeptor-Wechselwirkungen erleichtert. Die besonderen Absorptionen mit hohen Extinktionskoeffizienten im roten und im nahen Infrarot-Bereich, die Fluoreszenz, sowie der Elektronendonor-Charakter von Zink-Phthalocyaninen (ZnPc) machen ein auf ZnPc basierendes PPV-Oligomer (**1**)^[19] (PPV = Poly(*p*-phenylenvinylen)) zum Molekül der Wahl (Schema S1 in den Hintergrundinformationen). Wir erwarten, dass das oligomere Rückgrat, das einige ZnPc-Einheiten trägt, ein Vorteil für die Exfoliierung von Graphit und für die Stabilisierung der so hergestellten neuartigen Nano-Graphen-Hybridsysteme mit dem ZnPc-Oligomer **1** ist (Abbildung 1).

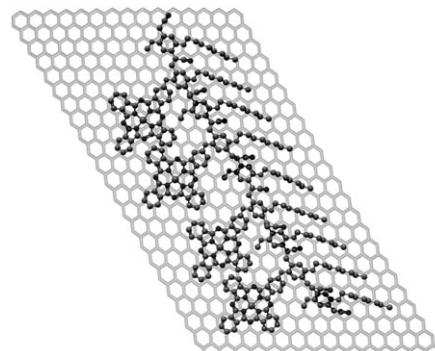


Abbildung 1. Ansicht eines NG/1-Hybrids.

[*] Dr. J.-J. Cid, Prof. P. Vázquez, Prof. T. Torres
Departamento de Química Orgánica & IMDEA-Nanociencia
Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, 28049 Madrid (Spanien)
J. Malig, Priv.-Doz. Dr. N. Jux, D. Kiessling, Prof. D. M. Guldi
Department Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center for
Molecular Materials (ICMM)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: guldi@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/dcp/assets/pdf/DCP-Profile2010.pdf>

[**] Wir danken für finanzielle Unterstützung durch die DFG (Cluster of Excellence – Engineering of Advanced Materials), GSMS, ICMM, ZMP, MICINN und MEC (Spanien) (CTQ2008-00418/BQU, PLE2009-0070, PSE-120000-2009-008 FOTOMOL und Consolider-Ingenio Nanociencia Molecular CSD2007-00010), Comunidad de Madrid (MADRISOLAR-2, S2009/PPQ/1533) und EU (MRTN-CT-2006-035533 Solar-N-type and Project ROBUST DSC FP7-Energy-2007-1-RTD, No 212792). PPV = Poly(*p*-phenylenvinylen).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003364> zu finden.

Das ZnPc-Oligomer **1** zeigt im Absorptionspektrum die typische ZnPc-Signatur: Maxima bei 346 nm (Soret-Bande) sowie 610 und 675 nm (Q-Banden). Zusätzlich ist der π - π^* -Übergang des PPV an einer kleinen Schulter um 440 nm erkennbar. In den dazugehörigen Emissionsspektren sieht man aufgrund eines intramolekularen Energietransfers nur die bekannten Merkmale des rot emittierenden ZnPc.^[20]

Zum Aufbau der Hybridsysteme wurde zunächst unbehandelter Natur-Graphit in einer Lösung des ZnPc-Oligo-

mers **1** (10^{-6} M) suspendiert und exfoliiert. Nach Ultraschallbehandlung und Zentrifugieren wurde der Überstand spektroskopisch, mikroskopisch und thermogravimetrisch untersucht (Abbildung S2). Vor der thermogravimetrischen Analyse wurde der Rückstand auf dem Filter gesammelt, mehrmals mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zwischen 100 und 300°C wurde ein signifikanter Masseverlust von 6.3% beobachtet, was charakteristisch für physisorbierte funktionelle Gruppen ist. Ein Abschätzen und Vergleich der Flächen unter den thermogravimetrischen Kurve des ZnPc-Oligomers mit der von Graphen ergibt eine Besetzung von 35%.

Bei Betrachtung der Absorptionscharakteristiken von **1** erkennt man, dass die Banden des Spektrums in Gegenwart von Graphen signifikant verbreitert waren und geringere Intensitäten aufwiesen (Abbildung 2). Neben einem Maximum

was der Soret-Absorption von ZnPc entspricht, die ZnPc-Emission in NG/**1** nahezu quantitativ gelöscht wird.

Nach der Korrektur bezüglich der verschiedenen Absorptionsquerschnitte von Graphen und ZnPc kann die Lösung der Emission auf über 60% quantifiziert werden. Wichtig ist die Tatsache, dass Innerfiltereffekte mithilfe des Vergleichs der relativen Quantenausbeuten durch eine modifizierte Gradientenmethode ausgeschlossen werden können (Abbildung S3). Ergänzend hierzu wurde für **1** in Abwesenheit von Graphen eine Fluoreszenzlebenszeit von 3.1 ns gemessen (Abbildung S4). In Anwesenheit von Graphen, also für das exfolierte NG/**1**-Hybrid, werden die gleichen Werte mit viel geringerer Intensität ermittelt ($\ll 65\%$). Letzteres zeigt, dass noch freies ZnPc-Oligomer **1** in Lösung ist. Demgegenüber steht die intrinsische Lebenszeit für das NG/**1**-Hybrid, deren Bestimmung durch die instrumentelle Auflösung unserer Einzelphotonen-Messapparatur begrenzt ist. Einblicke in die Dynamik von Elektronen- und Energieübertragung wurden durch andere zeitaufgelöste Messungen erhalten.

Die Annahme, dass Graphit durch **1** in mikrometergroße Graphenflocken exfoliiert wurde, wird durch mikroskopische Untersuchungen gestützt. Zuerst wurde eine Suspension von NG/**1** durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliciumoxid-Substrat (300 nm Oxidschicht) aufgebracht, um eine Untersuchung mithilfe von optischer Mikroskopie zu ermöglichen (Abbildung S5).^[21] Das Startmaterial, also hochkristalline Graphitflocken, wurde durch die Behandlung mit **1** gleichförmig zu ein- oder mehrlagigen Graphenflocken mit homogener Flockengröße zerkleinert. Rasterkraftmikroskopische Analysen zeigen große Flächen mit einheitlichen Flocken (Abbildung S6). Die Analyse einzelner Flocken zeigt, dass Monoschicht-Graphen dazu neigt, sich bei der Gleichgewichtseinstellung in Lösung oder während des Abscheidungsprozesses entweder zusammenzurollen oder zusammenzuhalten. Das konnte mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigt werden (Abbildung 3). Wichtig hierbei ist, dass die resultierenden Schichten im Allgemeinen aus ein- und mehrlagigen, gestapelten Gra-

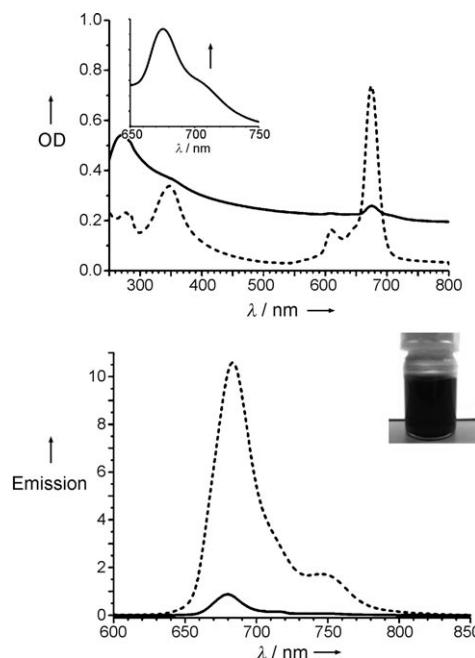


Abbildung 2. Oben: Absorptionsspektren von **1** (----) und NG/**1** (—) in THF; der Einschub zeigt den Bereich von 650 bis 750 nm. Unten: Emissionspektren von **1** (----) und NG/**1** (—) in THF von Suspensionen, die die gleiche optische Dichte bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm aufweisen.

bei 270 nm zeigt eine genauere Analyse, dass der langwellige Übergang bei 675 nm in eine neue charakteristische Bande mit einem Maximum bei 707 nm übergeht. Diese bathochrome Verschiebung von 32 nm spiegelt eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den individuellen Komponenten innerhalb des NG/**1**-Hybrids wider. Interessanterweise führt die Zugabe unterschiedlicher Triton-X-100-Konzentrationen dazu, dass **1** in NG/**1** von der Graphenoberfläche entfernt wird und, daraus resultierend, die ursprüngliche Absorption von **1** im kompletten Bereich von 250 bis 800 nm wiederhergestellt werden kann (Abbildung S2). Abbildung 2 illustriert, dass bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm,

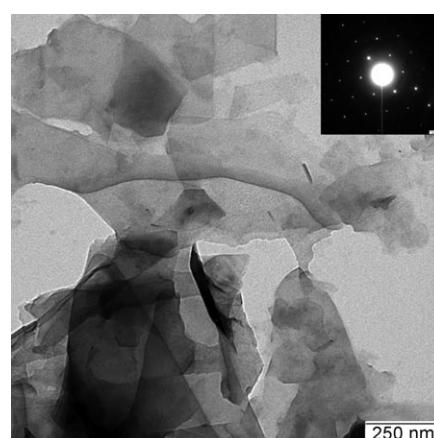


Abbildung 3. TEM-Bild und ausgewähltes Elektronendiffraktogramm (Einschub) von NG/**1** auf einem Kupfergitter.

phenflocken zusammengesetzt sind, wie im Elektronendiffraktogramm hervorgehoben wird.

Weitere Einblicke wurden durch nichtresonante und resonante Raman-Experimente mit NG/1 erhalten (nach Schleuderbeschichtung auf Siliciumoxid; Anregung bei 532 nm bzw. 633 nm). Im nichtresonanten Experiment werden die typischen Raman-Signale für exfoliertes Graphit, also die D-Bande bei 1351 cm^{-1} , die G-Bande bei 1584 cm^{-1} und die 2D-Bande um 2720 cm^{-1} detektiert (Abbildung S7). Durch die Exfolierung ist die G-Bande um $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ relativ zu 1582 cm^{-1} im Ausgangsmaterial verschoben.^[22] Ein weiterer Unterschied ist, dass die im kristallinen graphitischen Ausgangsmaterial sehr unsymmetrische 2D-Bande nach der erfolgreichen Exfolierung als hochsymmetrische Bande erscheint. Diese Veränderung wird von einer Rotverschiebung von 2724 cm^{-1} nach 2696 cm^{-1} begleitet.

TEM-Untersuchungen bestätigten, dass Reaggregation die thermodynamische Stabilität des exfolierten Graphits bestimmt. Das Ablösen der graphitisch gestapelten AB-Schichten wird zweifelsfrei durch Raman-Spektroskopie bewiesen, wobei hier eine turbostratische Morphologie entsteht. Schließlich gehen mit der Exfolierung eine Erhöhung der D-Bande bei 1350 cm^{-1} und eine Erhöhung der D'-Bande bei 1621 cm^{-1} einher, die kleinen Flocken zugeordnet werden können. Letztere weisen hohe Randanteile auf, in denen die notwendigen Gitterdefekte vorliegen, um die zugrundeliegenden doppelt-resonanten Raman-Prozesse hervorzurufen.^[23,24]

Im resonanten Experiment (Abbildung 4) wurde die Anregungswellenlänge so ausgewählt, dass sie dem optischen Übergang von ZnPc in **1** entspricht, womit die Raman-

Graphen verfügt aufgrund seiner linearen Dispersionsrelation an den symmetrischen K-Punkten der ersten Brillouin-Zone über Zustandsdichte oberhalb und unterhalb der Fermi-Energie. Als Konsequenz kann Graphen entweder als Elektronendonator oder als Elektronenakzeptor agieren, was zur Lösung der Emission durch Elektronentransfer von oder zum ZnPc führt.^[25] Der Nachweis eines solchen Vorgangs würde eine erfolgreiche elektronische Kommunikation in NG/1 bestätigen. Erwähnenswert sind hier aktuelle Fortschritte bei der Einbindung von Graphen in die Fluoreszenzlösungsmikroskopie^[26] sowie in Resonanz-Raman-Experimente mit Chromophoren.^[27,28]

In Übereinstimmung mit den zuvor genannten Fluoreszenzexperimenten, welche die Koexistenz von stark gelöschtem NG/1 und stark emittierendem ZnPc-Oligomer **1** nachwiesen, wurde eine auf Siliciumoxid aufgebrachte Probe mit 633 nm angeregt. Zwei Materialien können unterschieden werden (Abbildung S8): Einerseits werden stark fluoreszierende Kristalle gefunden, die **1** zugeordnet werden; andererseits werden nichtfluoreszierende Flocken detektiert, die neue Raman-Banden ergeben (Abbildung S8). Den entscheidenden Hinweis gibt in diesem Fall ein Vergleich mit dem nichtresonanten Raman-Spektrum von **1** nach Anregung bei 1064 nm (Abbildung 4, unten). In beiden Fällen können Raman-Banden bei 1220 , 1331 , 1429 und 1513 cm^{-1} gefunden werden, die Schwingungen in den Pyrrolringen zugeordnet werden. Wir ordnen eine Bande bei 1331 cm^{-1} den $C_{\alpha}\text{-}C_{\beta}$ -Schwingungen zu, während die Bande bei 1513 cm^{-1} den symmetrischen $C_{\beta}\text{-}C_{\beta}$ -Streckschwingungen entspricht. Die Bande bei 1429 cm^{-1} wird schließlich mit C-N-Streckschwingungen assoziiert, welche die polymorphe Struktur widerstrengeln.^[29]

Für eine qualitative Analyse der NG/1-Wechselwirkung haben wir Femtosekunden-Transienten-Absorptionsspektroskopie mit Anregung bei 387 und 700 nm ausgeführt. Hierbei können quantitative Erkenntnisse über die kinetischen und spektroskopischen Eigenschaften der Wechselwirkungen erlangt werden. Hervorzuheben ist, dass eine Anregung bei 387 nm unspezifisch ist, da bei dieser Wellenlänge NG/1 und freies ZnPc-Oligomer **1** absorbieren. Dagegen wird mit 700 nm ausschließlich NG/1 adressiert, da hier das ZnPc nicht absorbiert. In Vergleichsexperimenten, bei denen die Anregung von **1** erfolgt (bei 397 nm; Abbildung S9), können folgende Merkmale erkannt werden: Minima bei 610 und 670 nm und Maxima bei 485, 630, 820 und 1290 nm. Man darf diese Prozesse einem angeregten Singulett-Zustand zuordnen, der innerhalb der nächsten 3 ns in den entsprechenden angeregten Triplet-Zustand übergeht. Für letzteren werden ein Minimum bei 680 nm und ein Maximum bei 500 nm detektiert; dabei wächst das Maximum an, während gleichzeitig das Minimum abnimmt.^[30]

Für NG/1 sehen wir innerhalb der ersten Pikosekunde Minima im sichtbaren Bereich (615, 670, 705 und 740 nm) und im nahen Infrarot (1200 nm; Abbildung 5). Im Einklang mit den Absorptionsspektren ordnen wir die Beiträge bei 670 und 705 nm dem freien ZnPc-Oligomer **1** bzw. NG/1 zu. Referenzexperimente mit NG (Abbildung S10) verifizieren, dass die Minima bei 615 und 1200 nm Graphen-bezogene Übergänge sind. Eine Gemeinsamkeit dieser Merkmale ist, dass sie

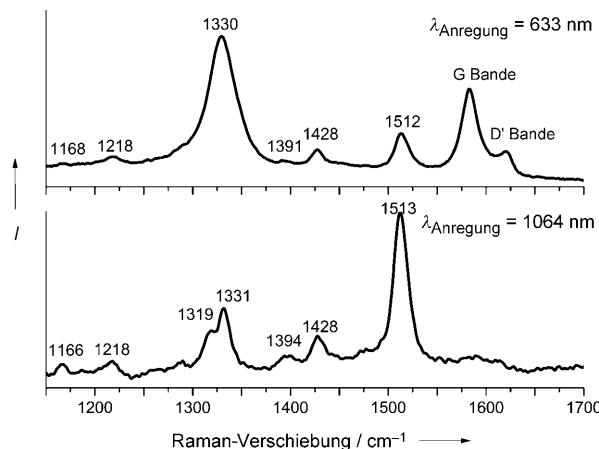


Abbildung 4. Oben: Raman-Spektrum von **1** mit 633 nm Anregungswellenlänge. Unten: Raman-Spektrum von NG/1 mit 1064 nm Anregungswellenlänge. Die mit Wellenzahlen versehenen Banden werden dem ZnPc-Oligomer (**1**) zugeordnet.

Banden des letzteren detektierbar werden sollten. Da weiterhin der Fluoreszenzquerschnitt viel größer als das Raman-Profil ist, dominieren typischerweise Fluoreszenzcharakteristiken, was dazu führt, dass die Raman-Signale von ZnPc kaum detektiert werden können. Das ist in der Tat der Fall, wenn nur das ZnPc-Oligomer **1** gemessen wird.

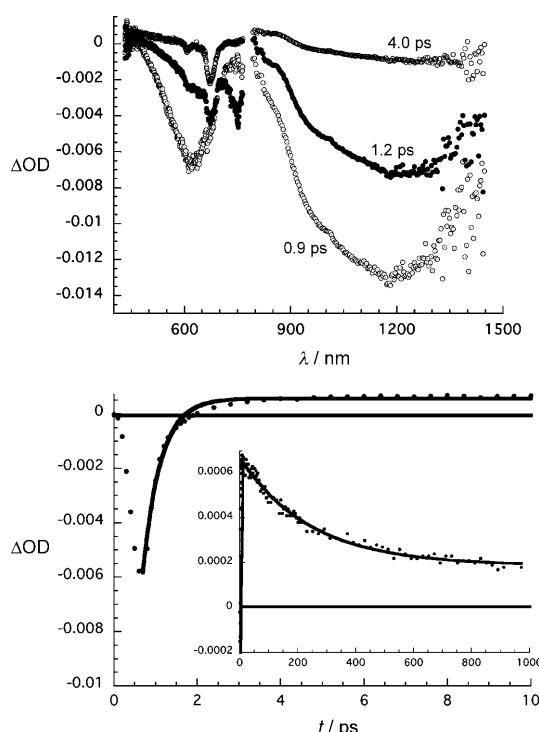


Abbildung 5. Oben: Differentielle Absorptionsspektren (sichtbarer und naher Infrarot-Bereich) erhalten durch Femtosekundenpuls-Photolyse (387 nm) von NG/1 in THF mit unterschiedlichen Wartezeiten zwischen 0 und 4 ps bei Raumtemperatur. Unten: Das Zeit-Absorptions-Profil (0 bis 10 ps) des oberen Spektrums bei 850 nm zeigt den Hin-Elektronentransfer; der Einschub zeigt das Zeit-Absorptions-Profil (0 bis 1000 ps) des oberen Spektrums bei 850 nm des Elektronen-Rücktransports.

metastabil sind und innerhalb von 4 ps abnehmen ($k_{CS} = 7.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$). Als Konsequenz dieses intrinsisch schnellen Zerfalls werden neue Charakteristika gemessen. Am bedeutendsten ist ein Maximum im sichtbaren Bereich bei 840 nm für die einfach oxidierte Form von ZnPc. Zusätzlich ist ein breites Ausbleichen im nahen Infrarot mit einem Minimum bei 1290 nm zu erkennen. Bei der Betrachtung der Rotverschiebung von 1200 nach 1290 nm wird eine deutliche Ähnlichkeit mit reduzierten halbleitenden einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren deutlich.^[31] Mit anderen Worten, ein Elektronentransfer vom photoangeregten ZnPc (als Elektronendonator) zu Graphen (als Elektronenakzeptor) wird beobachtet. Aus der Analyse der verschiedenen Wellenlängen erhalten wir Lebenszeiten von 360 ps ($k_{CR} = 2.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) für das entsprechende Elektronentransferprodukt. Oberhalb von 500 ps bleiben angeregte Singulett-Zustände des ZnPc-Oligomers **1** sichtbar, die langsam durch Intersystem Crossing in die entsprechenden angeregten Triplett-Zustände übergehen. Im Hinblick auf die energetische Situation betrachten wir die leichte Oxidation von **1** (0.6 V gegen SCE) als einen Indikator für den stark exothermen Elektronentransfer mit einer Reaktionsenthalpieänderung von ungefähr 1.0 eV.

Anschließend wurde das exfolierte NG/1 in seiner charakteristischen Bande bei 700 nm angeregt (Abbildung S11). Erneut erscheinen die Merkmale des Elektronentransferprodukts bei 840 und 1290 nm, welche jedoch schneller ent-

stehen als bei der Anregung bei 387 nm (2 ps). Diese Beobachtung kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, dass bei einer Anregung bei 387 nm, nicht aber bei 700 nm, lokal angeregte Zustände (ZnPc) besetzt werden können, die langsamer in den Radikalionenpaar-Zustand übergehen. Letzteres korreliert in der Tat mit der Anregung des elektronisch gekoppelten Zustands. Wichtig ist hier, dass keine nennenswerten Anteile des freien ZnPc-Oligomers **1** in diesem Experiment erkennbar sind. Im Einklang mit dieser Annahme ist die Beobachtung, dass 500 ps nach der Anregung keine Charakteristika von **1** erkennbar sind.

Motiviert durch die bereits diskutierten Ergebnisse, haben wir das Anwendungspotenzial von NG/1 für Solarzellen untersucht. Hierzu haben wir einen Film von NG/1 auf einem PTFE-Filter (0.5 μm Porengröße) auf ein ITO- oder Quarz-Substrat übertragen und im Prototyp einer Solarzelle getestet. SEM-Messungen zeigen eine homogene Bedeckung des Substrats mit NG/1, das einen membranartigen Film bildet (Abbildung S12). In ersten Experimenten wurden die Leitfähigkeit mithilfe von Vier-Punkt-Widerstandsmessungen untersucht, die Eignung als leitfähige transparente Elektrode bestimmt und Photoströme unter Bestrahlung mit weißem Licht mit NG/1 als aktiver Schicht aufgenommen. In der Tat konnte die Vielseitigkeit dieses neuen Hybridmaterials demonstriert werden. Ein leitfähiger Film von NG/1 mit einem Schichtwiderstand von 90 kOhm/□ bei einer Transmission von 75 % (550 nm) wurde erhalten (Abbildung S13). Unter Leerlaufspannung wurde ein photokathodisches Verhalten beobachtet, was impliziert, dass die Elektronen von ITO zum Film übertragen werden. Photoaktionsspektren der verschiedenen Zellen mit I^-/I_3^- (0.5 M/0.01 M) als Elektrolyt wurden genutzt, um die Effizienz der eingehenden Photonen zur Stromausbeute (IPCE) unter monochromatischer Bestrahlung zu messen. Im Einklang mit den Absorptionsspektren treten im Photoaktionsspektrum breite und merkmalslose Banden zwischen 350 und 720 nm auf. Auffällig sind die maximalen IPCE-Werte, die 0.3% erreichen (Abbildung S14). Ungeachtet dessen, dass unsere photoelektrochemischen Zellen nicht optimiert sind, haben wir einen vielseitigen Ansatz aufgezeigt, um Donormoleküle auf Graphen bei gleichzeitiger Exfolierung von Graphit zu integrieren.

Zusammenfassend haben wir mithilfe einer Lösung von ZnPc-Oligomer **1** in THF Graphenflocken in hoher Qualität hergestellt. **1** bindet stark und reversibel an Graphen, was zu einzigartig stabilen Dispersionen mit hohem Anteil an ein- und mehrlagigem Graphen führt. Natürlich ist das PPV-Rückgrat nicht nur von Vorteil, um mehrere ZnPcs zusammenzuführen, sondern auch, um die gesamte π-π-Wechselwirkung zu erhöhen.^[29] Im exfoliierten NG/1-Hybrid treten starke elektronische Kopplungen zwischen den einzelnen Komponenten auf, die neue Absorptionscharakteristiken und ein nahezu quantitatives Löschen der Fluoreszenz zur Folge haben. Transiente Absorptionsmessungen bestätigen, dass diese Wechselwirkung auf einem Elektronentransfer – im Grundzustand wie im angeregten Zustand – von ZnPc zu Graphen beruht, wobei ein Elektronentransferprodukt von mehreren hundert Pikosekunden Lebenszeit resultiert (Abbildung 6). Demzufolge führt unser Ansatz zu einem neuartigen Hybridmaterial, das sowohl als aktive Schicht als auch

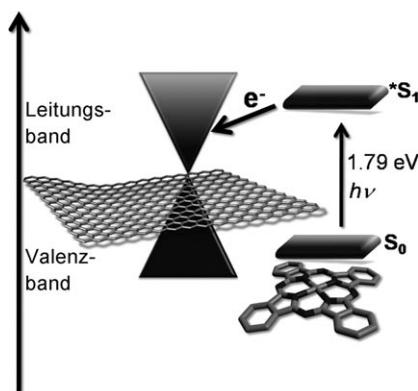


Abbildung 6. Elektronentransferprozesse im NG/1-Hybrid.

als transparente Elektrode für die Anwendung in Solarzellen getestet wurde. Somit sind funktionale Systeme denkbar, in denen die elektronische Struktur von Graphen so durch chemische Funktionalisierung optimiert wird, dass alle Bestandteile aus Graphen aufgebaut sind.

Eingegangen am 3. Juni 2010,
veränderte Fassung am 31. Oktober 2010
Online veröffentlicht am 9. März 2011

Stichwörter: Elektronentransfer · Graphen · Phthalocyanine · Zeitaufgelöste Spektroskopie

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- [2] M. S. Fuhrer, S. Adam, *Nature* **2009**, *458*, 38.
- [3] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.* **2007**, *8*, 323.
- [4] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 270.
- [5] S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2713.
- [6] B. Das, R. Vogguru, C. S. Rout, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2008**, *5155*.
- [7] 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.
- [8] J. M. Englert, J. Röhrl, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4265.
- [9] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [10] B. Brodie, *Ann. Chim. Phys.* **1860**, *59*, 466.
- [11] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481.
- [12] I. Jung, D. Dikin, R. Piner, R. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4283.
- [13] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3499.
- [14] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Andrei, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 491.
- [15] K. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, A. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10451.
- [16] P. Sutter, J. Flege, E. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 406.
- [17] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. Marchenkov, *Science* **2006**, *312*, 1191.
- [18] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30.
- [19] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 203.
- [20] J. Cid, C. Ehli, C. Atienza-Castellanos, A. Gouloumis, E. Maya, P. Vázquez, T. Torres, D. Guldi, *Dalton Trans.* **2009**, *2009*, 3955.
- [21] C. Backes, J. Englert, N. Bernhard, F. Hauke, A. Hirsch, *Small* **2010**, *6*, 1968.
- [22] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Pisacane, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [23] B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L. P. Biro, K. von Klitzing, J. H. Smet, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4544.
- [24] M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, L. Cancado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276.
- [25] So entsteht ein ähnliches Szenario wie bei Wechselwirkungen mit einer Metalloberfläche, wo die Fluoreszenz infolge eines effizienten resonanten Energietransfers gelöscht wird.
- [26] J. Kim, L. Cote, F. Kim, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 260.
- [27] N. V. Kozhemyakina, J. M. Englert, G. Yang, E. Spiecker, C. D. Schmidt, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5483.
- [28] L. Xie, X. Ling, Y. Fang, J. Zhang, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9890.
- [29] C. Jennings, R. Aroca, A. Hor, R. Loutfy, *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *35*, 34.
- [30] Die Anregung des ZnPc-Oligomers bei 700 nm führt nicht zu signifikanten transienten Merkmalen.
- [31] M. Herranz, C. Ehli, S. Campidelli, M. Gutierrez, G. Hug, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Prato, N. Martin, D. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 66.