

Die chemische Synthese von Nanographen, Graphen-Nanobändern und Graphen-Schichten

Long Chen, Yenny Hernandez, Xinliang Feng* und Klaus Müllen*

Graphen · Kohlenstoff · Nanostrukturen ·
Oberflächensynthese · Syntheseplanung

Graphen, eine einzelne, zweidimensionale Graphitschicht aus einem hexagonalen Netzwerk von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, ist wegen seiner außergewöhnlichen elektronischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften ein vielversprechender Kandidat für praktische Anwendungen in Elektronik, Sensorik, Katalyse sowie Energiespeicherung und -umwandlung. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die Eigenschaften von Graphen im Wesentlichen von dessen geometrischen Struktur abhängen. Eine zielgerichtete Graphensynthese ist daher für eine Untersuchung der grundlegenden physikalischen Eigenschaften und Implementierung in vielversprechende Anwendungen entscheidend. Dieser Kurzaufsatz präsentiert jüngste Fortschritte, die zu erfolgreichen chemischen Synthesen von Graphen in einem breiten Bereich von Größen und chemischen Zusammensetzungen geführt haben.

1. Einführung

Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) sind synthetische Kohlenstoffallotrope in Kugelform (quasi nulldimensional) bzw. in Form eines hohlen Zylinders (quasi ein-dimensional). Seit ihrer Entdeckung 1985^[1] bzw. 1991^[2] haben diese beiden Kohlenstoffmaterialien aufgrund ihrer bemerkenswerten physikalischen Eigenschaften und ihres neuartigen chemischen Verhaltens immense Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Fullerene werden im Wesentlichen über Verdampfung durch Widerstandsheizten unter sorgfältig definierten Bedingungen oder durch die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in brennstoffreichen Flammen erzeugt. CNTs können in beträchtlichen Mengen durch Bogenentladung, Laserablation und chemische Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt werden. Alternativ gibt es auch eine organische Totalsynthesestrategie für Fullerene und CNTs aus

definierten molekularen aromatischen Vorstufen.^[3] Graphen, eine einzelne, zweidimensionale, ein Atom dicke Graphitschicht aus einem hexagonalen Netzwerk aus sp^2 -Kohlenstoffatomen, kann als die „Mutter“ der Fullerene (aufgefaltetes Graphen), Kohlenstoffnanoröhren (gerolltes Graphen) und

anderer graphitischer Formen betrachtet werden. 2004 berichteten Geim, Novoselov et al. über seine Isolierung durch eine mikromechanische Spaltung von Graphit, die auf einer Exfolierung durch wiederholtes Abziehen von hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) basierte, und seitdem war das Material Gegenstand intensiver Untersuchungen.^[4] Die grundlegenden Experimente der Gruppe aus Manchester zur Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften von Graphen wurden 2010 mit dem Nobelpreis für Physik bedacht.^[5] Die außergewöhnlichen elektronischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften von Graphen machen es zu einem vielversprechenden Kandidaten für praktische Anwendungen in Elektronik,^[6] Sensorik,^[7] Katalyse,^[8] Energiespeicherung^[9] und -umwandlung^[10] sowie biologischer Markierung.^[11] Dennoch existieren noch immer einige Herausforderungen, was die Implementierung von Graphen in der Elektronik angeht.^[12] Zum Beispiel wurde bei der Konferenz über „Graphene: The Road to Applications“, abgehalten vom 11.–13. Mai 2011 in Cambridge, Massachusetts, immer wieder betont, dass das größte Hindernis derzeit das Fehlen eines effizienten Weges für eine zuverlässige Graphenproduktion sowohl in großen Mengen als auch in hoher Qualität ist.^[13] Eine weitere Schwierigkeit liegt im Fehlen einer steuerbaren Synthese, um Graphen mit definierter Größe, Form und Kantenstruktur zu erhalten, was für ein Öffnen der Bandlücke von Graphen unabdingbar ist und

[*] Dr. L. Chen, Dr. Y. Hernandez, Prof. X. Feng, Prof. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55122 Mainz (Deutschland)
E-Mail: feng@mpip-mainz.mpg.de
muellen@mpip-mainz.mpg.de

Prof. X. Feng
College of Chemistry and Chemical Engineering
Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road
Shanghai, 200240 (Volksrepublik China)

dessen Implementierung als aktives Material in Feldeffekttransistoren (FETs) ermöglicht.^[14]

Für die Graphensynthese werden zwei verschiedene Strategien verfolgt: die Exfoliation von Graphit zu Graphen („Top-down“) und der Aufbau von Graphen aus molekularen Baueinheiten („Bottom-up“).^[15] Die „Top-down“-Methoden umfassen typischerweise die Exfoliation von HOPG,^[4] ein lösungsbasiertes Exfolieren von Graphit-Interkalationsverbindungen (GIVs),^[16] und chemische Oxidation/Exfoliation von Graphit gefolgt von einer Reduktion von Graphenoxid (GO).^[17] Die „Bottom-up“-Ansätze für die Graphensynthese umfassen epitaktisches Wachstum auf Metallsubstraten mithilfe von CVD,^[18] thermische Zersetzung von SiC^[19] sowie die organische Synthese^[20] basierend auf molekularen Vorstufen.^[21]

Zwar gibt es bereits mehrere ausgezeichnete Übersichtsartikel zur Synthese von Graphen und dessen Anwendung in Elektronik, Kompositen und Energiespeicherung/-umwandlung, aber diese Artikel konzentrierten sich im Wesentlichen auf Graphenoxid oder chemisch gewonnenes Graphen.^[22] Uns fehlte jedoch eine allgemeinere Übersicht zu Graphensynthesen entsprechend seiner chemischen Natur. Andererseits beschäftigt sich eine beträchtliche Zahl von Publikationen mit der Synthese und Anwendung von Graphen-Nanobändern, Nanographenen und Graphen-Quantenpunkten, wobei die Definition von Größe/Abmessungen für diese Graphen-Nanostrukturen recht vage bleibt.^[22c] All dies veranlasste uns, in diesem Kurzaufsatz die jüngsten Fortschritte bei der chemischen Synthese von Graphen in den verschiedenen Größenbereichen zusammenzufassen und dabei einen besonderen Schwerpunkt auf Syntheseansätze in Lösung oder an Oberflächen zu legen.

Das Schneiden von Graphenschichten in schmale Streifen führt zu Graphen-Nanobändern („graphene nanoribbons“, GNRs). Viele Jahrzehnte lang war das Interesse an GNRs aufgrund ihrer theoretisch vorhergesagten physikalischen Eigenschaften groß.^[23] Man kann sich GNRs als planare Analoga von CNTs vorstellen, wobei die Bandlücke von der Breite des Nanobands abhängt. Daher stellt die Erzeugung von GNRs mit definierten Breiten und Kantenstrukturen eine große Herausforderung dar, der sich bereits eine ganze Reihe Chemiker und Materialwissenschaftler gestellt haben. GNRs zeigen eine endliche Bandlücke, wenn ihre Breite weniger als 10 nm beträgt. Im Rahmen dieses Kurzaufsatzes werden GNRs als ein Graphenstreifen mit einer Breite von

weniger als 10 nm und mit einem großen Aspektverhältnis definiert (im Allgemeinen sollte die Länge/Breite größer als 10 sein; Abbildung 1).^[16a,20b,21a] Dennoch stellen wir auch fest, dass einige wenige Publikationen über die Herstellung von GNRs mit Breiten bis 50 nm unter Beibehaltung eines großen Aspektverhältnisses berichten.^[53,58] Um Verwechslungen zu vermeiden, klassifizieren wir solche Graphen-Nanostrukturen als Quasi-GNRs.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, die mehr als zwei nichtsubstituierte kondensierte Benzolringe enthalten, werden üblicherweise als polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) bezeichnet. Basierend auf der chemischen Nomenklatur von 35 kondensierten PAHs, die in den IUPAC-Richtlinien von 1957 festgelegt wurde,^[24] kann ein Graphenmolekül^[25] in einem Größenbereich von 1–5 nm durchaus als großes PAH definiert werden, während Nanographen ein Graphenfragment in einem Größenbereich von 1 bis 100 nm sein kann. Sobald die Größe des hexagonalen sp²-Kohlenstoffnetzwerks 100 nm übersteigt, kann es direkt als Graphen bezeichnet werden.^[25]

Aber wie können Wissenschaftler nun Zugang zu konkreten Graphen-Nanostrukturen erhalten, um deren grundlegende physikalische Eigenschaften für ihre Implementierung in vielversprechende Anwendungen zu untersuchen? Dieser Kurzaufsatz beschreibt Arbeiten aus unserem Labor und andere Arbeiten, die unter Verwendung von sowohl „Top-down“- als auch „Bottom-up“-Strategien zu einer erfolgreichen chemischen Synthese von Graphen in verschiedenen Größen und chemischen Zusammensetzungen führten.

2. Die Synthese von Graphen

2.1. Graphen aus Exfolierung in flüssiger Phase

Zweifelloos stellt Graphit die wichtigste Quelle für isolierte Graphenschichten dar. Natürliches Graphit wurde in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln, z. B. *N*-Methylpyrrolidon (NMP)^[26] und *N,N*-Dimethylformamid (DMF), exfoliert.^[27] Das Exfolieren wird durch die starken Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den graphitischen Basisebenen ermöglicht, oder anders gesagt wird der Energieverlust beim Exfolieren und anschließenden Dispergieren minimiert. Im Allgemeinen sind Lösungsmittel mit Oberflächenspannungen von etwa 40 mJ m⁻² gute Kandida-



Xinliang Feng promovierte 2008 unter Anleitung von Prof. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP). Im Dezember 2007 wurde er zu einem Projektleiter am MPIP ernannt. 2010 wurde er Professor an der Shanghai Jiao Tong University und wurde zum Direktor des Institute of Advanced Organic Materials ernannt. Seine aktuellen Forschungsinteressen umfassen Graphen, organische konjugierte Materialien, kohlenstoffreiche Moleküle und Materialien für die Anwendung in Elektronik und Energietechnik.



Klaus Müllen promovierte 1972 an der Universität von Basel. Danach arbeitete er als Postdoktorand bei Prof. J. F. M. Oth an der ETH Zürich, wo er sich 1977 habilitierte. Er war Professor für Organische Chemie an der Universität zu Köln und der Universität Mainz und wurde 1989 Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft, wo er zum Direktor der Abteilung für Synthetische Chemie am Max-Planck-Institut für Polymerforschung ernannt wurde. Seine aktuelle Forschung umfasst synthetische Makromolekularchemie, supramolekulare Chemie und Materialwissenschaften.

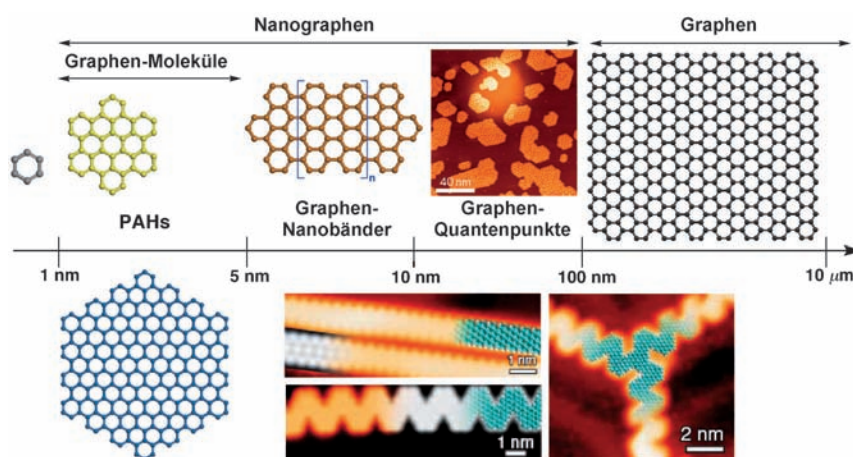


Abbildung 1. Graphen-Terminologie und Definition über die Größenskala. Graphenmoleküle stellen eine Untergruppe des Graphens mit einer Größe zwischen 1–5 nm dar; GNRs sind als Graphenstreifen mit einer Breite unter 10 nm bei einem Länge/Breite-Verhältnis > 10 definiert. GQDs sind relativ regelmäßig geformte Grapheneinheiten mit Größen im Bereich von einigen nm bis 100 nm. Nanographen-Einheiten sind Graphenfragmente mit Durchmessern unter 100 nm, bei Abmessungen von mehr als 100 nm in beide Richtungen spricht man von Graphen. Die STM-Aufnahmen der GQDs wurden mit freundlicher Genehmigung modifiziert aus Lit. [67]; die beiden STM-Aufnahmen von GNRs wurden mit freundlicher Genehmigung modifiziert aus Lit. [21a]. Copyright 2010, Nature Verlagsguppe.

ten für eine Exfolierung. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenbeugungsmessungen (ED) zeigen das Vorhandensein einer großen Zahl an Graphen-Monoschichten mit hoher kristalliner Qualität. Die Ausbeute an Monoschichten wurde basierend auf der statistischen Analyse zu annähernd 1 Gew.-% berechnet. Die Herstellung defektfreier Graphenschichten in der flüssigen Phase ermöglicht Chemikern und Materialwissenschaftlern möglicherweise einen Zugang zu defektfreiem Graphen in großem Maßstab für eine weitere Verarbeitung.

Graphen kann in flüssiger Phase aber auch durch Ultraschallbehandlung von mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBA) und Oleum interkaliertem Graphit in DMF hergestellt werden, wobei hochwertige Graphenschichten erhalten werden, die über Langmuir-Blodgett-Abscheidung zu leitfähigen transparenten Filmen verarbeitet werden können.^[28] Die geschwächten Van-der-Waals-Wechselwirkungen in Graphit-Interkalationsverbindungen ermöglichen eine leichtere Dispersion in organischen Lösungsmitteln, wie kürzlich durch die erfolgreiche Exfolierung in flüssiger Phase gezeigt wurde.^[29] Dabei wurde über transparente Elektroden berichtet, die aus in Lösung exfoliertem Graphen hergestellt wurden. Der große Übergangswiderstand der hergestellten Filme, der durch verbliebene Tenside verursacht wird, schränkt deren Anwendung im Vergleich zu Indiumzinnoxid (ITO) jedoch ein.^[30] Solche in Lösung verarbeiteten transparenten Graphenelektroden wurden in Flüssigkristallvorrichtungen^[27] sowie in flexiblen Elektroden genutzt.

Wie auch bei CNTs existieren Berichte über eine Exfolierung von natürlichem Graphit in wässrigen Tensid-Lösungen, was für eine weitere Verarbeitung in Lösung günstig ist. Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) und Natriumcholat (SC) sind gute Kandidaten für eine Exfolierung, wenn sie in Konzentrationen unterhalb der kritischen Mizellkonzentration (CMCs) eingesetzt werden.^[31] Die dispergierten Graphenschichten werden elektrostatisch aufgeladen, wie durch

Messungen des Zeta-Potentials bestätigt wurde, und dies macht diese Dispersionen empfindlicher gegenüber pH-Wert-Veränderungen. Insbesondere Natriumcholat ermöglicht eine Exfolierung von Graphen in hohen Ausbeuten und hier werden Konzentrationen bis 0.04 mg mL^{-1} erreicht. Wie bei der Exfolierung in organischen Lösungsmitteln sind die in wässrigen Dispersionen exfolierten Graphenschichten ebenfalls defektfrei. Die gute Einsetzbarkeit dieses Ansatzes ermöglicht eine Abscheidung auf isolierenden Substraten und die Herstellung von transparenten Elektroden durch Vakuumfiltration. Nichtsdestotrotz liegt Graphen in der flüssigen Phase polydispers vor, und seine Isolierung stellt eine gewisse Herausforderung dar. Laut einem kürzlich erschienenen Bericht können Graphen-Multischichten in Lösung mit unterschiedlichen Schwimmdichten mithilfe von Dichtegradienten-Ultrazentrifugation (DGU) getrennt werden, was verschiedene Graphenfraktionen ergibt.^[32] Diese Technik wurde hochskaliert, um Graphen in wässrigen Lösungen kommerziell verfügbar herzustellen.

Graphen wurde auch in Gegenwart von 1-Pyrencarbonsäure dispergiert,^[33] um wässrige Dispersionen in relativ hohen Ausbeuten zu ergeben. Außerdem wurde Graphen durch Exfolierung in überkritischen organischen Lösungsmitteln und in das Natriumsalz von 1-Pyren sulfonsäure enthaltenden überkritischen Ethanollösungen hergestellt.^[34] Darüber hinaus wurde lösliches, expandiertes Graphit, das aus mit Fluor interkalierten Graphitverbindungen stammte, in SDBS-Lösungen oder organischen Lösungsmitteln exfoliert, um stabile Dispersionen von ausgedehnten Graphenschichten zu erreichen, die nachfolgend in transparenten Elektroden genutzt wurden.^[35]

Alle bis hierher diskutierten Verfahren nutzen Ultraschallenergie, um die Exfolierung zu steuern, was im Allgemeinen aber die Größe der produzierten Graphenflocken verringert, insbesondere wenn lange Ultraschallbehandlungen erforderlich sind. Eine spontane Graphitexfolierung zu

Graphen in geladenen flüssigen Medien erscheint daher attraktiv. Der erste in diese Richtung zielende Bericht betraf die spontane Auflösung von mit Kalium interkalierten Graphitverbindungen in NMP zur Herstellung von Graphendispersionen.^[36] Später wurden reduzierte Graphenschichten aus spontan aufgelösten Graphiteinlagerungsverbindungen erhalten, die in Dispersionen aus flüssigen Natrium-Kalium-Legierungen unter Verwendung von 1,2-Dimethoxyethan (DME) als inertes und Elektrid/Alkalid-stabilisierendes Lösungsmittel synthetisiert wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die erste nasschemische Graphenfunktionalisierung durch die Reaktion von Aryldiazoniumverbindungen mit in situ aktiviertem, exfoliertem und reduziertem Graphen gezeigt.^[37] Es wurde auch über andere Ansätze berichtet, z. B. über eine durch negativ geladene Komplexe in Polycarbonatelektrolyten getriebene Exfolierung,^[38] über eine elektrochemische Exfolierung von HOPG-Kristallen in Schwefelsäure zur Herstellung von Graphen-Monoschichten und -Multischichten, die nachfolgend in DMF dispergiert werden können, um hoch konzentrierte Dispersionen zu erhalten,^[39] sowie über die spontane Graphitexfolierung in Chlorsulfonsäure, welche eine Konzentration von etwa 2 mg mL^{-1} erreicht.^[40] Außerdem können Graphen-Multischichten durch Kugelmahlen von Graphit mit Melamin in einer Stickstoffatmosphäre und nachfolgendes Dispergieren des gemahlten Materials in Wasser oder DMF mit relativ hohen Konzentrationen (ca. 0.2 mg mL^{-1}) erhalten werden.^[41]

Abgesehen von der Exfolierung von Graphit in Lösung zu hochwertigem Graphen, stellt Graphenoxid (GO) infolge seiner einfachen Zugänglichkeit und Verarbeitbarkeit in Lösung für Chemiker und Materialwissenschaftler bisher die beliebteste Quelle für Graphenderivate dar. GO kann unter Verwendung des modifizierten Verfahrens nach Staudenmaier und Hummers unter Beteiligung einer starken Säure und eines Oxidationsmittels hergestellt werden, wobei das Oxidationsniveau im Wesentlichen durch die Reaktionsbedingungen und die verwendeten Graphitvorstufen bestimmt wird.^[42] Die während der chemischen Reaktion erzeugten Strukturdefekte unterbrechen die elektronische Struktur des Graphens und verursachen so einen Schichtwiderstand für GO, der um mehrere Größenordnungen höher liegt als der von reinem Graphen. Zur Wiederherstellung der elektrischen Eigenschaften ist eine chemische oder thermische Reduktion von GO erforderlich. Eine vollständige Reduktion von GO zu perfektem Graphen wurde bisher allerdings nicht erreicht.^[43] Da bereits mehrere hervorragende Übersichten zur Chemie von GO und seinen Kompositen existieren, ist eine weitere Diskussion an dieser Stelle unnötig; wir verweisen den Leser hier auf die kürzlich erschienenen Übersichten.^[42]

2.2. Graphenwachstum unter Verwendung des CVD-Verfahrens

Das CVD-Verfahren wurde bereits intensiv zum Erzeugen von Kohlenstoffnanoröhren in hohen Ausbeuten in Gegenwart katalytischer Mengen Nanopartikel verwendet.^[44] Die chemische Natur der Metallkatalysatoren und Kohlenstoffquellen spielt für das Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren eine Schlüsselrolle. Diese Technik hat sich auch bei

der Herstellung von großflächigen Graphenschichten auf Übergangsmetalloberflächen,^[45] z. B. Platin,^[46] Ruthenium,^[18b,47] Nickel^[48] und Kupfer, als effizient erwiesen.^[49] Mithilfe von CVD abgeschiedenes Graphen auf Kupfer^[50] kann großflächig mit nur sehr wenigen Strukturdefekten hergestellt werden.^[51] In den letzten beiden Jahren wurden beachtliche Fortschritte bei der CVD-Graphensynthese erreicht. Bae et al. berichteten über die Züchtung einer 30 Zoll weiten Graphen-Monoschicht auf Kupfer.^[51] Des Weiteren wurde eine Rolle-zu-Rolle-Technik, ähnlich einem Zeitungsdruckverfahren, zur Überführung von Graphen auf verschiedene Substrate verwendet (Abbildung 2a). Nach chemischer Dotierung mit HNO_3 übertraf die Leistung einer aus CVD-Graphen hergestellten transparenten Elektrode mit einem Schichtwiderstand von knapp $30 \Omega/\text{Quadrat}$ bei etwa 90 % iger Lichtdurchlässigkeit die von ITO. Dieser technologische Meilenstein deutet darauf hin, dass Graphen eine praktikable Alternative für ITO sein könnte und sich die Kosten für transparente Leiter so womöglich drastisch senken lassen.

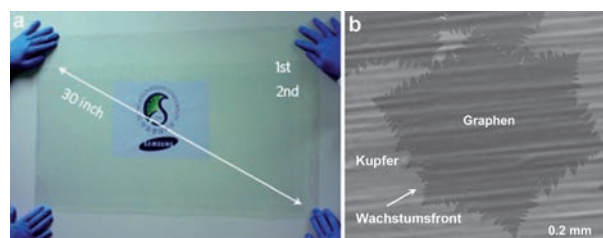


Abbildung 2. a) Ein sehr großer transparenter Graphenfilm, überführt auf eine 35 inch große Polyethylenterephthalat (PET)-Schicht. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [51]. Copyright 2010, Nature Publishing Group. b) REM-Aufnahme einer Graphendomäne, die bei 1035°C durch CVD auf Kupfer abgeschieden wurde. Maßstab: 0.2 mm. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [52]. Copyright 2011, American Chemical Society.

Gleichwohl erwies sich das Vorhandensein von Domängengrenzen in CVD-Graphen als abträglich für seine Transporteigenschaften. Um eine zu mechanisch exfoliertem Graphen vergleichbare Qualität zu erreichen, ist die Abscheidung von großflächigen Graphen-Einkristallen überaus wünschenswert. Durch Anwenden von Niederdruck-CVD in Kupferfolienkapseln mit Methan als Kohlenstoffvorstufe konnten Graphen-Einkristalle mit Größen bis 0.5 mm erreicht werden (Abbildung 2b). Basierend auf solchen Graphenfilmen erwies sich die aus FET-Messungen abgeleitete Elektronenbeweglichkeit als größer als $4000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[52] Während das CVD-Wachstum von Graphen auf Nickeloberflächen durch die Kohlenstoffausscheidung auftritt, wird das Wachstum im Fall von Kupfer durch einen Oberflächenabsorptionsprozess getrieben.^[53] Der signifikante Unterschied der Löslichkeit von Kohlenstoff in schmelzendem Nickel und Kupfer ist für die Schichtenzahl und die Qualität des auf diesen beiden Metallen abgeschiedenen Graphens ausschlaggebend. Da nur wenig Kohlenstoff in Kupfer gelöst werden kann, endet das Wachstum, sobald die Oberfläche vollständig mit Graphen bedeckt ist. Dagegen kann Nickel

mehr Kohlenstoffatome auf seiner Oberfläche lösen, und daher ist es aufgrund des Ausfallens von zusätzlichem Kohlenstoff während des Abkühlens schwierig, gleichmäßige Graphenfilme zu erhalten.

Das CVD-Verfahren ist im Wesentlichen auf die Verwendung von gasförmigen Kohlenstoffquellen beschränkt, daher ist es schwierig, diese Technologie auf eine breitere Vielfalt an möglichen Ausgangsmaterialien auszuweiten. In einem erst kürzlich erschienenen Bericht wurde ein großflächiger und hochwertiger Graphenfilm realisiert, der aus sich auf einem Metallsubstrat befindenden, festen Kohlenstoffquellen stammt.^[54] In diesem Fall wurde eine dünne Poly(methylmethacrylat)(PMMA)-Schicht durch Schleuderbeschichten auf einen Kupferfilm aufgebracht, der zusätzlich einer thermischen Behandlung bei knapp 800 °C in einem Strom aus reduzierendem Gas ausgesetzt wurde. Nach diesem einstufigen Verfahren konnte auch Stickstoff-dotiertes Graphen synthetisiert werden.^[54] Im Allgemeinen stellt der Austausch der Metalloberflächen für das Graphenwachstum nach wie vor eine große Herausforderung dar. Erst kürzlich wurde eine Synthese von hochwertigem polykristallinem Graphen auf einem dielektrischen Substrat (SiO₂) ohne Metallkatalysator entwickelt.^[55] Dabei war die Sauerstoff-unterstützte Aktivierung des Substrats der entscheidende Schritt. Der Wachstumsmechanismus war analog zu dem Wachstum von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren auf SiO₂. Daher konnte mit dieser Arbeit nachgewiesen werden, dass entweder auf einen Metallkatalysator oder auf einen komplizierten Überförungsprozess verzichtet werden kann, was die Herstellung von Bauteilen vereinfacht.

Mehrere Gruppen haben bereits über die Strukturierung von Kupferinseln auf isolierenden Substraten zum Züchten von Graphen in definierten Gebieten berichtet, jedoch erwies sich dieser Ansatz als nicht effizient, und zwar aufgrund der Migration von Kupferatomen auf den Substraten, wenn diese einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen wurden.^[56] Eine sorgfältige Herstellung von Kupfersubstraten ermöglicht das Wachstum von Graphendomänen mit definierter Form und Kantenstruktur. Dieser Prozess muss jedoch hochskaliert werden, um den Vorteil zu bewerten, den eine teure Substratherstellung kommerziellen Anwendungen bringen würde.

2.3. Die Synthese von Graphen-Nanobändern

Während das Öffnen der Bandlücke in Graphen-Doppelschichten mithilfe eines elektrischen Feldes untersucht wurde, ist solch ein Ansatz nicht effizient, weil es schwierig ist, Graphen-Doppelschichten mit AB-Stapelung zu erhalten.^[57] Daher scheint das Schneiden von Graphen in schmale Streifen, also GNRs, die unkomplizierteste Art zur reproduzierbaren Herstellung von Graphen mit maßgeschneiderten Bandlücken zu sein. Im Allgemeinen wurden zwei Ansätze zur „Top-down“-Synthese von GNRs untersucht. Der erste ist das Schneiden oder Ätzen von Graphen oder den Graphitvorstufen in schmale Graphenstreifen, der zweite ist das Öffnen von Kohlenstoffnanoröhren entlang der Längsachse zu den entsprechenden GNRs.

2.3.1. Das Schneiden von Graphen zur Herstellung von GNRs

2007 wurde über die Strukturierung von mechanisch exfoliertem Graphen durch Elektronenstrahl- und Sauerstoffplasmaätzen zur Herstellung der ersten Nanobänder (oder Quasi-GNRs) mit weniger als 50 nm berichtet.^[58] Obwohl dieses Verfahren $I_{\text{an}}/I_{\text{aus}}$ -Verhältnisse bis zu 10⁴ ergab, zeigte die Leistung von auf GNRs basierenden FETs infolge fehlender Kontrolle über die Kantenstruktur eine hohe Variabilität. Eine weitere Optimierung dieses Ansatzes wurde 2009 entwickelt: Chemisch synthetisierte Nanodrähte wurden als physikalische Schutzmaske beim Sauerstoffplasmaätzen verwendet (Abbildung 3), wodurch die Herstellung von GNRs mit kontrollierbaren Breiten bis hinunter auf 6 nm möglich wurde.^[59] Die Autoren stellten auch FETs mit Nanobändern her, die direkt mit Graphen-Volumenelektroden verbunden waren. Elektrische Messungen an 8 nm breiten GNR zeigten Raumtemperatur-Transistorverhalten mit einem An/Aus-Verhältnis von etwa 160, was auf nennenswerte Bandlücken hindeutet, die infolge lateraler Größenquantelungseffekte entstehen. Es zeigte sich auch, dass $\log(I_{\text{an}}/I_{\text{aus}})$ für diese Bauteile umgekehrt proportional zu der Bandbreite war.

Über einen ersten Ansatz zur Herstellung von Quasi-GNRs (mit Breiten bis hinunter auf 10 nm) direkt aus Graphit in Lösung wurde 2008 berichtet (Abbildung 4).^[16a] Dabei

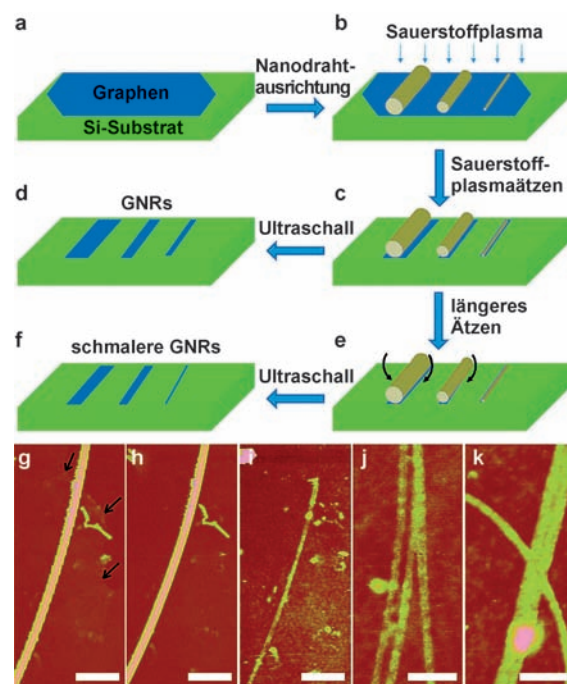


Abbildung 3. a–f) Herstellung von GNRs durch Sauerstoffplasmaätzen mit einer Nanodraht-Ätzmaske (schematisch). g, h) AFM-Aufnahmen einer Nanodraht-Ätzmaske vor (g) und nach (h) dem Sauerstoffplasmaätzen. i) AFM-Aufnahme des resultierenden GNR nach Ultraschallbehandlung zum Entfernen kleiner Fragmente und Aufheben der nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen dem Maskennanodraht. j, k) Verzweigte und sich kreuzende Graphen-Nanostrukturen aus zusammenlaufenden und sich kreuzenden Masken. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [59]. Copyright 2009, American Chemical Society.

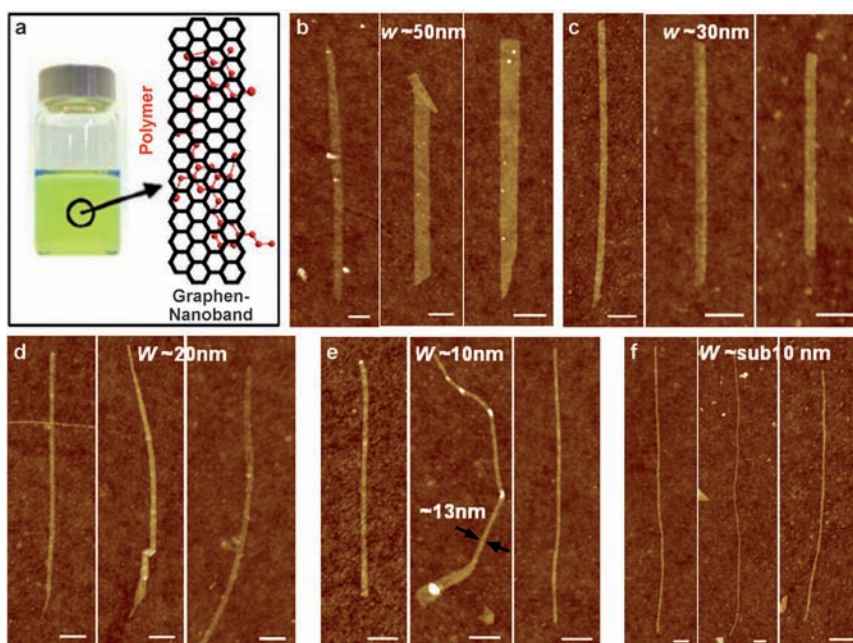


Abbildung 4. a) Lösung von PmPV-Polymer mit suspendierten GNRs. b–f) AFM-Aufnahmen von GNRs mit verschiedenen Breiten. Maßstab: 100 nm. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [16a]. Copyright 2008, American Association for the Advancement of Science.

wurde zunächst durch Interkalation mit Schwefelsäure und Salpetersäure expandiertes Graphit hergestellt, dann folgte ein rasches Erhitzen (60 s) bis auf 1000 °C in H_2/Ar , was zu einer Exfolierung von Graphit in Säulen aus mehreren Graphenschichten führte. Im Anschluss daran wurde diese Vorstufe in Gegenwart von Poly(*m*-phenylvinyl-2,5-dioctoxy-*p*-phenylvinyl) (PmPV) mit Ultraschall behandelt, was zu einer stabilen Dispersion von GNRs führte. In diesem Verfahren diente der Ultraschall als mechanische Triebkraft zum Auseinanderbrechen der Graphenschichten in Copolymer- und Graphenfragmente, um deren Reaggregation zu verhindern, was dann eine erfolgreiche Isolierung von auf einer Oberfläche abgeschiedenen GNRs ergab. In dieser Arbeit war die Bandlücke (E_g) der GNRs umgekehrt proportional zu deren Breite. Typischerweise entsprach eine E_g von etwa 0,4 eV einem GNR mit einer Breite von 10 nm, was zu I_{an}/I_{aus} -Verhältnissen bis zu 10^6 führte. Die Lochbeweglichkeit dieser Bänder wurde auf etwa 100 bis 200 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ geschätzt, was auf die Hochwertigkeit der hergestellten GNRs hindeutet.

Die gleiche Gruppe entwickelte eine kontrollierte Wasserstoffplasma-Ätze bei 300 °C, um Graphen-Nanobänder selektiv an den Kanten über der Basisebene zu ätzen.^[60] Sie konnten weniger als 5 nm schmale GNRs durch Ätzen von breiteren Bändern erhalten, die aus dem Öffnen von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren stammten (siehe nächster Abschnitt). Die resultierenden schmalen GNRs waren halbleitend mit hohen An/Aus-Verhältnissen (ca. 1000) in FETs (Abbildung 5).

Kürzlich wurde über einen einfachen Weg zur Herstellung von GNR-Arrays unter Verwendung von selbstmaskiertem Plasmaätzen auf CVD-erzeugtem Graphen mit strukturierten Falten berichtet.^[61] In Übereinstimmung mit den geformten

Falten variierte die Dichte der GNR-Arrays von etwa 0,5 bis 5 $GNRs \mu m^{-1}$, und mehr als 88 % der GNRs hatten eine Breite von weniger als 10 nm. Das An/Aus-Verhältnis solcher GNR-basierten FETs betrug etwa 30, was auf eine geöffnete Bandlücke hindeutet. Dieser Faltenentwicklungs-Ansatz („winkle engineering“) ermöglicht die Herstellung von GNR-Arrays mit für Bandlücken erforderlichen Breiten, die möglicherweise einen praktischen Weg ebnen, um in großem Maßstab integrierte GNR-Bauteile zu realisieren.

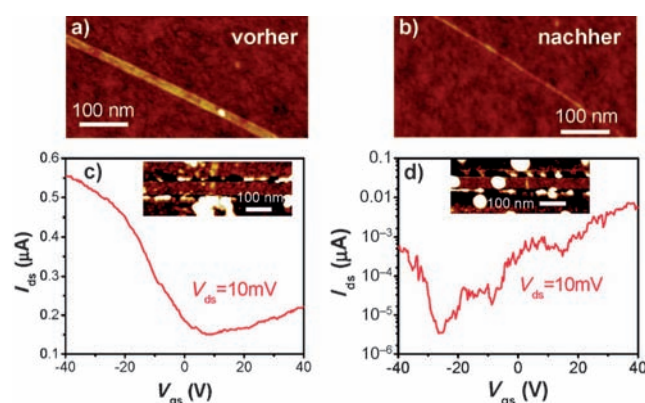


Abbildung 5. AFM-Aufnahmen eines GNR vor (a) und nach (b) Wasserstoffplasma-Kantenätzen über 55 min. Raumtemperatur-Kurve des Drain-Source-Stroms (I_{ds}) gegen die Gate-Source-Spannung (V_{gs}) eines GNR-Bauteils (Breite ≈ 14 nm) (c) und eines durch Plasmaätzen verengten GNR-Bauteils (Breite < 5 nm) (d). Die Einschübe sind die AFM-Aufnahmen der jeweiligen Bauteile. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [60]. Copyright 2010, American Chemical Society.

2.3.2. Das Öffnen von CNTs zur Herstellung von GNRs

Anstatt Graphen oder Graphit als Vorstufe zu verwenden, wurde eine einfache, effiziente und potenziell skalierbare Technik zur Herstellung von Quasi-GNRs in Lösung entwickelt.^[62] Ausgangsmaterialien sind dabei mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) mit Durchmessern zwischen 40 und 80 nm, und dieses Verfahren umfasst die Behandlung der Nanoröhren mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel bei Raumtemperatur mit anschließendem Erhitzen auf 55–70 °C (Abbildung 6). Dieser chemische Prozess ermöglicht die Entfaltung von CNTs entlang der Längsrichtung und so die Bildung von Bändern mit Längen bis 4 µm, Breiten zwischen 100–500 nm und Dicken von 1–30 Graphenschichten. Der Mechanismus des Öffnens umfasst vermutlich die Oxidation von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in den Nanoröhren. Die Produkte sind sowohl in Wasser als auch in polaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich, was für eine weitere Verarbeitung zu elektronischen Bauteilen entscheidend ist. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen durch Verwendung einer zweiten Säure (CF₃COOH oder H₃PO₄) im Oxidationsprozess konnten auf diese Weise hoch kristalline Nanobänder erhalten werden.^[63] Die Autoren dieser Arbeit waren der Ansicht, dass die zweite Säure (z. B. H₃PO₄) die

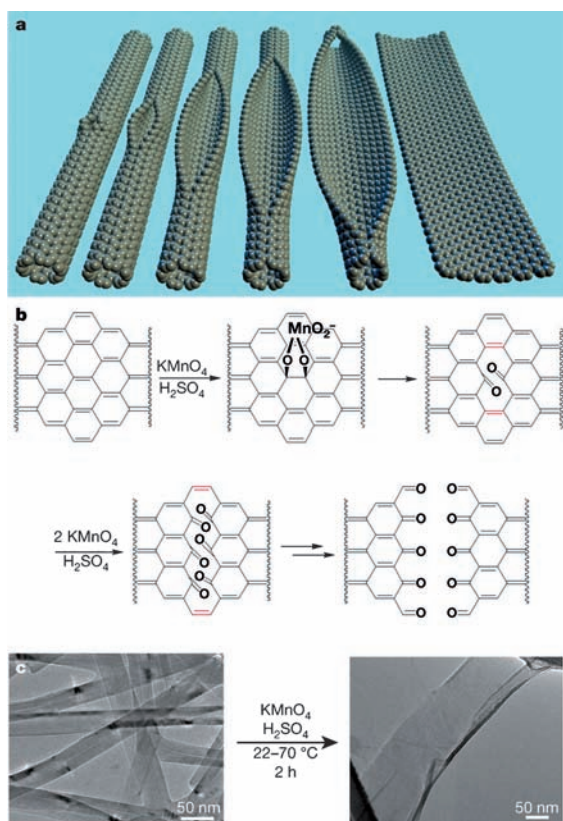


Abbildung 6. a) Durch allmähliches Öffnen der Wand einer Kohlenstoffnanoröhre entsteht ein Nanoband. b) Der vorgeschlagene chemische Mechanismus des Öffnens der Nanoröhre. c) TEM-Aufnahmen von MWCNTs (links) und dem Ergebnis der Umwandlung in ein oxidiertes Graphen-Nanoband (rechts). Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [62]. Copyright 2009, Nature Verlagsgesellschaft.

Bildung von Leerstellen in den GNRs inhibierte, indem sie die gebildeten Diolgruppen schützte. Interessanterweise konnte der Oxidationsgrad durch Steuerung der Menge an Oxidationsmittel (KMnO₄) in der Reaktion eingestellt werden. Dennoch ist aufgrund der starken Oxidation, ähnlich wie bei der Synthese von GO, die Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen und Strukturdefekten in die resultierenden Nanobänder unvermeidlich. Zur Wiederherstellung der elektrischen Eigenschaften der hergestellten GNRs ist eine chemische oder thermische Reduktion erforderlich.^[62] Ein weiterer Nachteil dieses Ansatzes ist, dass die Breite der hergestellten Bänder zu groß ist, um die Bandlücke im erforderlichen Maß zu öffnen.

Im Verlauf der oben beschriebenen Entdeckung wurde über einen alternativen Ansatz zum Öffnen von hoch kristallinen MWCNTs berichtet.^[64] In dieser Arbeit wurden dispergierte MWCNTs partiell in eine Poly(methylmethacrylat)(PMMA)-Schicht eingebettet, die als Ätzmaste auf einem Siliciumsubstrat diente (Abbildung 7). Das Öffnen wurde realisiert, indem der PMMA-MWCNT-Film mit einem Argonplasma behandelt wurde. Der unmaskierte Bereich wurde schneller geätzt als die durch PMMA abgeschirmten Bereiche, was zu den geöffneten GNRs führte. Diese Strategie führt zur Herstellung von ein-, zwei- und mehrlagigen GNRs, je nach den angewendeten Plasmabehandlungsbedingungen. Zum Schluss wurde der PMMA-Film entfernt, indem das System einem Acetondampf ausgesetzt wurde. Die Bänder waren schmaler (10–20 nm breit) als die mit dem Lösungsverfahren erzeugten.^[62] Die Autoren beschrieben zudem die Konstruktion von auf diesen GNRs basierenden FETs. Für die schmalsten Bänder mit einer Breite von 6 nm konnten $I_{\text{an}}/I_{\text{aus}}$ -Verhältnisse über 100 erreicht werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der GNRs war in etwa um das 10-fache geringer (verursacht durch Kantenstreuung) als die von zweidimensionalen Graphenschichten.

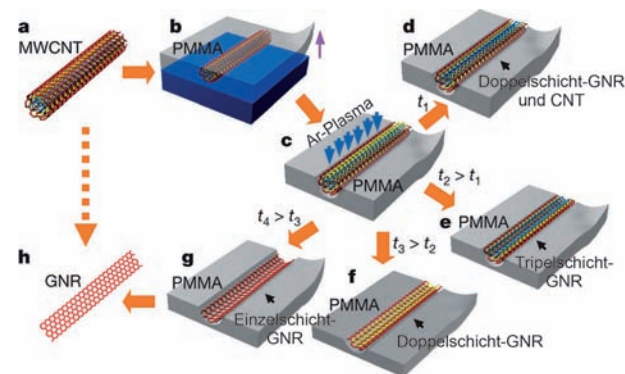


Abbildung 7. GNR-Herstellung aus CNTs (schematisch). a) Als Ausgangsmaterial wurde ein reines MWCNT verwendet. b) Das MWCNT wurde auf einem Si-Substrat abgeschieden und anschließend mit einem PMMA-Film beschichtet. c) Der PMMA-MWCNT-Film wurde von dem Si-Substrat abgezogen, umgedreht und dann einem Ar-Plasma ausgesetzt. d–g) Ätzen über verschiedene Zeiträume liefert verschiedene Produkte: GNRs mit CNT-Kernen wurden nach einer kurzen Ätzdauer t_1 (d) erhalten; drei-, zwei- und einschichtige GNRs wurden mit den Ätzdauern t_2 , t_3 bzw. t_4 erhalten ($t_4 > t_3 > t_2 > t_1$; e–g). h) Das PMMA wurde entfernt, um das GNR freizusetzen. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [64]. Copyright 2009, Nature Verlagsgesellschaft.

Zusammenfassend sei gesagt, dass trotz einer Vielzahl von Berichten über Verfahren zur Herstellung von GNRs bisher keine praktikable großtechnische Herstellung erreicht wurde. Darüber hinaus bedeutet die Verwendung von CNTs als Ausgangsmaterial auch die Inkaufnahme vieler oder aller Nachteile des Arbeitens mit CNTs, die noch immer einer Lösung bedürfen. Schließlich bietet keine dieser „Top-down“-Synthesen von GNRs eine zuverlässige Steuerung der Kantenstruktur der resultierenden Nanobänder, und die Synthese von GNRs mit Breiten unter 5 nm scheint durch die derzeit verfügbaren Lithographietechniken beschränkt zu sein.

2.4. Synthese von Nanographen

Nanographen (mit einer Größe zwischen 1 und 100 nm) kann als Modellsystem für Untersuchungen am Graphen dienen. Es gab einige wenige Verfahren, um Nanographen mit kaum definierten Strukturen zu erhalten. Bereits 2001 wurden einzelne Nanographen-Schichten mit einer Größe von rund 10 nm durch eine wärmeinduzierte Umwandlung von Nanodiamantpartikeln auf HOPG hergestellt.^[65] Die Struktur der erhaltenen Nanographene wurde mithilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM) auf atomarer Ebene sichtbar gemacht. Später ergab die elektrophoretische Abscheidung von Diamantanpartikeln einlagige GNRs mit einer Breite von etwa 8 nm, wobei die Struktur hier mithilfe von Resonanz-Raman-Experimenten bestimmt wurde.^[66] Diese Untersuchungen wurden kurz vor der berichteten Entdeckung von Graphen 2004 durchgeführt.

Erst kürzlich wurden geometrisch definierte Graphen-Quantenpunkte (GQDs) durch die Öffnung von C_{60} -Käfigen auf einer Ruthenium-Oberfläche erzeugt. In diesem Verfahren induzierten die starken C_{60} -Ruthenium-Wechselwirkungen die Bildung von Oberflächenfehlstellen im Ruthenium-Einkristall und eine nachfolgende Einbettung von C_{60} -Molekülen auf der Oberfläche. Bei erhöhten Temperaturen erzeugten die eingebetteten C_{60} -Moleküle Kohlenstoffcluster, die über Diffusion und Aggregation GQDs mit perfekten hexagonalen Formen (mit einer Größe von 5 nm) in etwa 30 % Ausbeute bildeten.^[67] Auch Graphenoxid und Graphit wurden eingesetzt, um kleine Graphenfragmente zu erzeugen, wie z. B. Nanographenoxid und Graphenpunkte, die ein wellenlängenabhängiges Emissionsverhalten zeigen. Diese sind für Anwendungen in photovoltaischen Vorrichtungen, zellulärer Bildgebung und Wirkstoff-Freisetzung vielversprechend.^[68] Nach wie vor haben diese Nanographenspezies jedoch schlecht definierte Strukturen, und die grundlegenden Mechanismen ihrer Fluoreszenzeigenschaften bei Oberflächenpassivierung sind ebenfalls weiterhin unklar.

3. „Bottom-up“-Synthese von Nanographenen

3.1. Synthese von Graphen-Molekülen

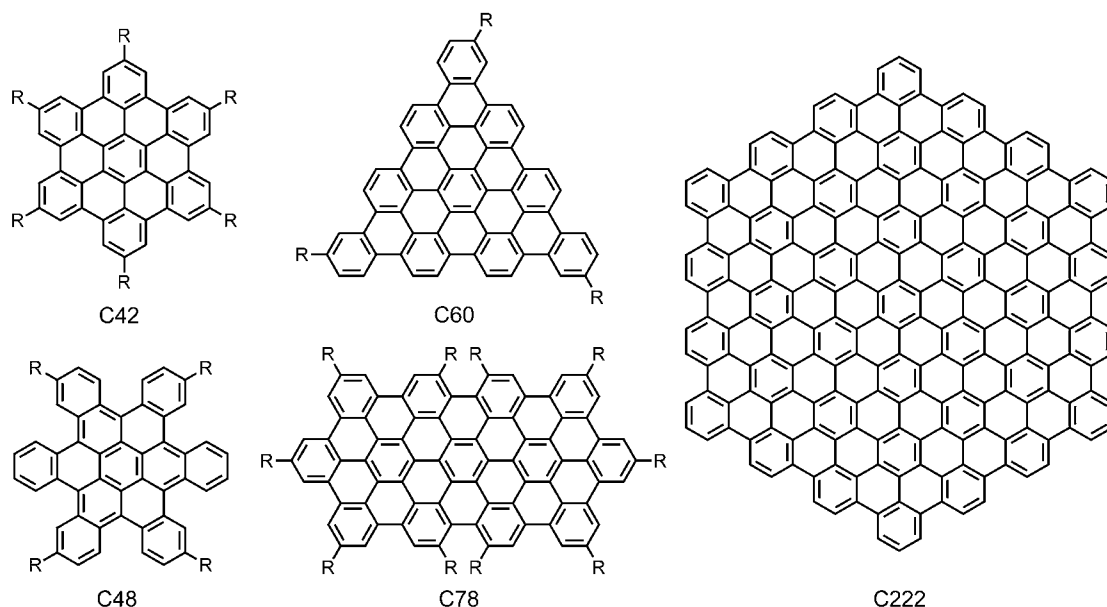
Wie bereits gesagt, sind die „Top-down“-Verfahren zur Graphensynthese anscheinend mit einigen Nachteilen ver-

bunden; z. B. sind die Größen schlecht steuerbar und die Kantenstrukturen sind unregelmäßig. Alternativ dazu wurde ein „Bottom-up“-Ansatz mit organischer Synthese entwickelt, der sich bei der Schaffung von strukturell definiertem Graphen als unerlässlich erweisen könnte. In diesem Zusammenhang hat sich unsere Gruppe seit Jahrzehnten mit der atomgenauen Synthese von Nanographen und GNRs beschäftigt. Dabei wurden Nanographen und GNRs verschiedener Größe und Form in großem Maßstab erhalten, was eine Möglichkeit für eine zusätzliche Verarbeitung in Lösung/Vakuum und die Bauteilherstellung bietet.^[69]

Die „Bottom-up“-Synthese von Graphenen wurde durch die vielseitige Reaktivität der PAHs inspiriert. Gemäß der in der Einleitung gegebenen Definition können Graphenmoleküle mit einer Größe zwischen 1 und 5 nm als das kleinste Nanographen betrachtet werden. Das größte synthetisierte monodisperse Nanographen-Molekül besteht aus 222 Kohlenstoffatomen und hat einen Durchmesser von 3,2 nm, während eines der kleinsten und am häufigsten untersuchten Graphenmoleküle, Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC), eine Größe von rund 1,4 nm aufweist (Schema 1).^[70]

Ähnlich wie Graphen sind unsubstituierte Graphenmoleküle in üblichen organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich. Um diese Materialien für die Bauteilherstellung verarbeitbar zu machen, müssen an der Peripherie des Moleküls haftende Alkylketten eingeführt werden, die das Material löslich machen. Insofern können funktionalisierte Graphenmoleküle auch ein ausgeprägtes Phasenbildungsverhalten zeigen.^[71] Flexible Substituenten können die Unordnung insgesamt erhöhen und zur Selbstorganisation von Graphenmolekülen im festen Zustand führen, um hoch geordnete Säulenüberstrukturen zu bilden. Dies ist ein typisches Merkmal diskotischer Flüssigkristalle. Zudem können sich Graphenmoleküle mit geeigneten Substituenten in Lösung wie auch auf Oberflächen oder Flüssig-fest-Grenzflächen zu Nanofaser- oder Nanoröhrenarchitekturen mit strukturierten Nanostrukturen selbstorganisieren.^[72] Die Lösungs- und Vakuumabscheidung von Graphenmolekülen auf der Oberfläche ermöglicht die Identifizierung und Manipulation eines einzelnen Nanographenobjekts, ein offensichtlicher Vorteil im Vergleich zu einer Graphenschicht.^[73]

Frühe Synthesen von Graphenmolekülen gingen von den wegweisenden Beiträgen der Gruppen von Clar und Scholl zu Beginn des letzten Jahrhunderts aus.^[74] Nachfolgend wurden effizientere und mildere Syntheseprotokolle sowie Charakterisierungstechniken entwickelt, was zur Ausweitung der Familie der Graphenmoleküle führte.^[23b, 25] Typischerweise wurden zunächst große dendritische Oligophenylenvorstufen mit verschiedenen Formen und Größen durch Diels-Alder-Reaktionen^[75] oder Cyclotrimerisierungen von geeigneten Acetylenbaueinheiten erhalten. Intramolekulare Cyclodehydrierung^[76] und Planarisierung der resultierenden Vorstufen unter Verwendung von Lewis-sauren Oxidationsmitteln, oder Lewis-Säuren und Oxidationsmitteln, (z. B. $FeCl_3$ bzw. $AlCl_3/Cu(OTf)_2$) erzeugten große benzoide Graphenmoleküle mit verschiedenen Molekülgrößen, -symmetrien und Kantenperipherien. Zum Beispiel wurden flache Graphenmoleküle mit Dreieckform (C_{60}), Bandform (C_{78}) sowie anderen Geometrien durch diesen Ansatz zugänglich (Schema 1).^[70] Durch



Schema 1. Strukturformeln verschiedener großer Graphenmoleküle.

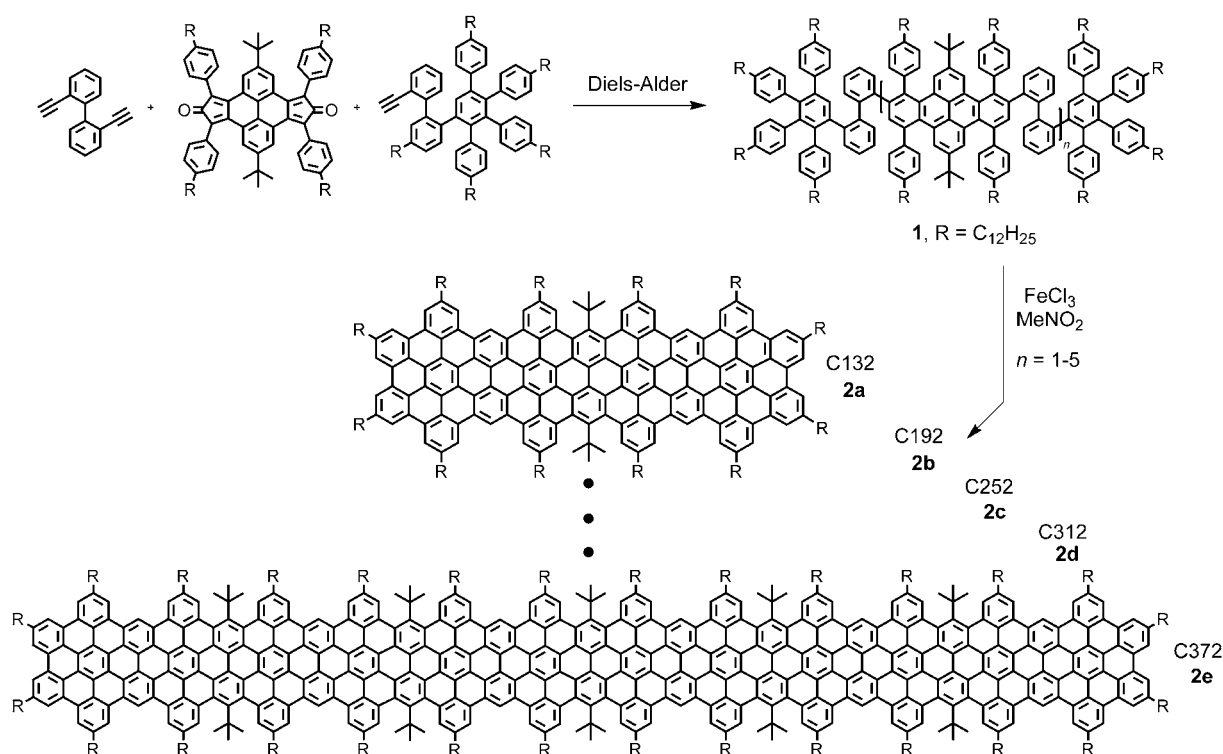
Verwendung einer photoinduzierten Cyclodehydrierung von Vorstufen vom Stilbentyp synthetisierten Nuckolls et al. erfolgreich Hexa-*cata*-hexabenzocoronene (C48), wobei der aromatische Kern durch die sterische Hinderung seiner benachbarten Kohlenstoffatome aus der Planarität gedrängt wird. Mit zusätzlichen Doppelbindungen kondensierte Graphenmoleküle, die als Zickzack-Kanten fungieren, wurden ebenfalls hergestellt.^[77] Dieser Ansatz kann ein leistungsfähiges Mittel zur Abstimmung der optoelektronischen Eigenschaften von Graphenmolekülen sein.^[77b] Zusätzlich ermöglicht der Einbau von Heteroatomen wie Schwefel oder Stickstoff in die Graphen-Netzwerke die Abstimmung von deren optoelektronischen Eigenschaften, ohne das konjugierte Gerüst zu verändern.^[78] Dadurch bietet der chemische „Bottom-up“-Ansatz im Gegensatz zu „Top-down“-Strategien eine großartige Möglichkeit, die Molekülgröße, Form, Kante und Zusammensetzung der Graphene maßzuschneidern.

Bei aller offensichtlichen Attraktivität eines Zugangs zu immer größeren, und doch strukturell definierten Graphenmodellen stößt auch das Konzept der Planarisierung von großen Oligophenylenvorstufen in Lösung an seine Grenzen. Dies ist hauptsächlich eine Folge der geringen Löslichkeit der Vorstufen sowie einer nicht übereinstimmenden Topologie bei großen Oligophenylenvorstufen, was zu einer partiellen Cyclodehydrierung führt. Zum Beispiel ergibt die Planarisierung eines C474-Oligophenylendrimers (ca. 4.8 nm) nur eine Mischung aus vollständig kondensiertem Produkt und partiell kondensierten dreidimensionalen (3D) propellerförmigen Molekülen.^[79] Zudem wird die exakte strukturelle Charakterisierung der Produkte immer schwieriger angesichts der starken Aggregation und der Unlöslichkeit der gigantischen Graphenmoleküle.

3.2. Synthese von Graphen-Nanobändern in Lösung

Das zur Synthese von Graphenmolekülen genutzte Protokoll kann darüber hinaus weiter ausgearbeitet werden, um GNRs aus eindimensionalen (1D), linearen Polyphenylenvorstufen aufzubauen. Hier liegt der entscheidende Punkt darin, Vorstufenpolymere mit hohem Molekulargewicht zu erhalten, die dann letztlich GNRs mit einem großen Aspektverhältnis ergeben. Kürzlich wurde eine homologe Reihe von fünf monodispersen linearen Polyphenylenen **1** mit steifen Dibenzo[*e,h*]pyren-Kernen in der sich wiederholenden Einheit durch eine stöchiometrisch kontrollierte, Mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Reaktion aufgebaut (Schema 2).^[20b] Die erhaltenen Polyphenylenvorstufen weisen durch Einbau von bis zu sechs Dibenzo[*e,h*]pyren-Einheiten zwischen 132 ($n=1$) und 372 ($n=5$) Kohlenstoffatome im aromatischen Grundgerüst auf. Die nachfolgende Cyclodehydrierung der Polyphenylene **1** ergab das planarisierte Band **2**. Das kleinste Homologe **2a**, das 132 Kohlenstoffatome im aromatischen Kern enthält, war für eine vollständige Charakterisierung ausreichend löslich, während die Charakterisierung der höheren Homologen dieser planarisierten Moleküle (**2b–e**) durch ihre geringe Löslichkeit behindert wurde.^[20b]

Ein weiterer Typ linearer GNRs **4** wurde durch oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzol-Polymeren **3** erreicht, die ihrerseits durch Suzuki-Polymerisierung hergestellt wurden (Schema 3).^[20a,80] Der Vergleich von MALDI-TOF-Spektren von Vorstufe **3** und Produkt **4** zeigte, dass die Scholl-Reaktion der Polyphenylenvorstufe glatt verläuft. Die Gegenwart von verzweigten Alkylketten in benachbarten Positionen an der Peripherie des aromatischen Systems führt zu einer akzeptablen Löslichkeit der resultierenden GNRs **4** in üblichen organischen Lösungsmitteln und unterdrückt zudem die Aggregation in Lösung.^[81] Infolgedessen können UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie



Schema 2. Synthese von monodispersen bandartigen Polyphenylenen **1** und anschließend cyclodehydrierten Nanobändern **2a–e**. Modifiziert aus Lit. [20b] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2009, American Chemical Society.

(STM) zur Charakterisierung der Nanobänder **4** mit Längen bis 12 nm genutzt und so die vollständige Cyclodehydrierung der Polyphenylenvorstufe **3** bestätigt werden.

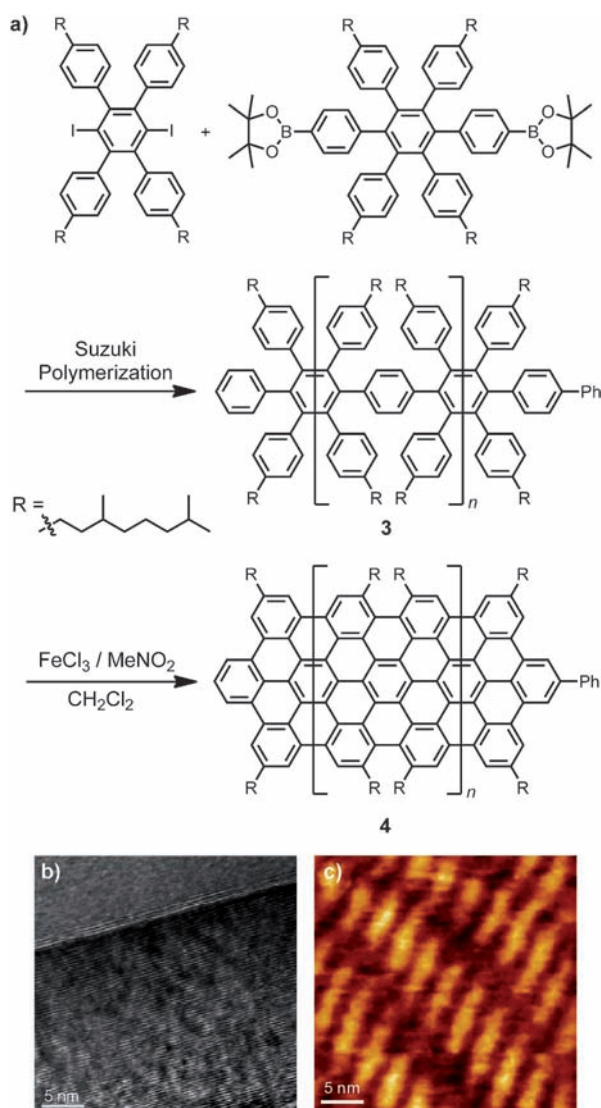
Die beschriebenen Syntheseprotokolle sind hinsichtlich der Länge der resultierenden Bänder begrenzt. Der Hauptnachteil ist die starke Aggregation der steifen Polyphenylengerüste, was die Löslichkeit der Vorstufen im Polymerisierungsschritt einschränkt. Um dieses Problem zu überwinden, wurden kürzlich Nanobänder entworfen, die ein geknicktes Polyphenylengerüst aufweisen (**8–10**, Schema 4).^[20f] Diese Strategie führt zu einer signifikant erhöhten Löslichkeit von Poly(*o*-phenylen-*p*-phenylen)-Systemen. Die Vorstufen **5–7** können durch Mikrowellen-unterstützte Suzuki-Polykondensation von *ortho*-Dibrombenzolen und Benzol-1,4-diboronsäureestern hergestellt werden. So wurde das Polymer **6** mit der Erhöhung der Löslichkeit dienenden Dodecylketten und einem Molekulargewicht bis 20000 g mol^{−1} durch MALDI-TOF-MS nachgewiesen, und eine Gelpermeationschromatographie(GPC)-Analyse mit Polystyrol(PS)-Standards deutet auf ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von $M_n = 9900$ g mol^{−1} und eine Polydispersität (PDI) von weniger als 1.40 hin. Dadurch wird eine vollständige Dehydrierung von Polyphenylen mit einer Länge von mehr als 40 nm durch eine FeCl₃-vermittelte Scholl-Reaktion möglich. Das resultierende Nanoband **9** ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, was die weitere strukturelle Charakterisierung und Verarbeitung der GNRs möglich macht.

Trotz der in der organischen „Bottom-up“-Synthese von Graphenen über nasschemische Wege erreichten Fortschritte

sind nach wie vor einige Probleme zu lösen. Zum Beispiel ist der letzte und wichtigste Schritt, die „Graphenisierung“ – die Überführung einer 3D-Polyphenylenvorstufe in ein starres, planares aromatisches System – noch lange keine gut eingeführte Reaktion. Die photoinduzierte Cyclodehydrierung scheint nur für kleine Vorstufen vom Stilbentyp effizient zu sein.^[82] Andere üblicherweise verwendete intramolekulare oxidative Cyclodehydrierungen unter Scholl-Reaktionsbedingungen (mit Lewis-Säuren und Oxidationsmitteln) sind intrinsisch problematisch hinsichtlich Reaktivität und Regioselektivität. Nicht jede Polyphenylenvorstufe kann aufgrund von unvollständigen Reaktionen,^[83] unerwarteter Migration/Umlagerung der Vorstufen^[84] oder mangelnder Regioselektivität graphenisiert werden.^[20f,85] Eine unterschiedliche Substitution und sterische Hinderung der Vorstufen machen die intramolekulare Scholl-Reaktion ebenfalls weniger vorhersagbar. Daher müssen alternative Verfahren gesucht werden, z.B. moderne Übergangsmetallkatalysierte Vernetzungsreaktionen, die für Aryl-Aryl-Bindungsbildungen anwendbar sind. Solche neuen Ansätze können Wege zum Aufbau noch größerer graphenähnlicher Systeme öffnen.

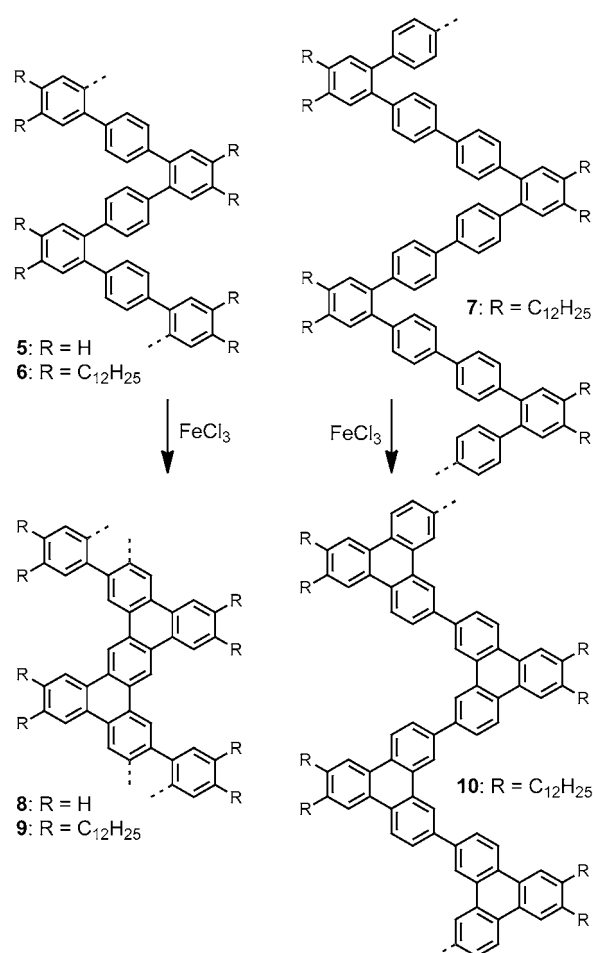
3.3. Oberflächenvermittelte Synthese von Nanographen und Graphen-Nanobändern

Die im letzten Abschnitt vorgestellten Cyclodehydrierungen zur Synthese von Graphen werden typischerweise in Lösung ausgeführt. Daher sind Löslichkeit der Oligophenylenvorstufen und deren Kompatibilität mit den Reaktions-



Schema 3. a) Synthese von löslichen GNRs **4**. b) HRTEM-Aufnahme von GNRs **4**. c) STM-Aufnahme von GNRs **4** an der Fest-flüssig-Grenzfläche von HOPG. Modifiziert aus Lit. [20a] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2008, American Chemical Society.

bedingungen entscheidende Parameter. Allerdings kommt es bei Graphenmolekülen und Graphen-Nanobändern mit einem ausgedehnten aromatischen Kern leider stets zu einer starken intermolekularen π - π -Stapelung und schlechten Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, was eine Verarbeitung in Lösung für Anwendungen in elektronischen Bauteilen erschwert. Das thermische Verdampfen dieser Moleküle oder Bänder ist angesichts ihrer Größe im Allgemeinen schwierig. Um diese Hindernisse zu überwinden, könnten Syntheserouten mit kovalenten Verknüpfungen auf Oberflächen als leistungsfähige Alternative zur „Bottom-up“-Erzeugung von Graphenstrukturen dienen. Tatsächlich wurden oberflächenvermittelte Synthesen von planaren PAHs aus Oligophenylenvorstufen an Flüssig-fest-Grenzflächen in gewissem Maße schon vor der Graphen-Ära untersucht,^[86] allerdings wurde nicht über detaillierte Untersuchungen dieser Reaktionen berichtet. Erst kürzlich wurde die



Schema 4. Synthese von löslichen Nanobändern **8–10** mit einem geknickten konjugierten Grundgerüst. Modifiziert aus Lit. [20c] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2011, Wiley-VCH.

oberflächenvermittelte Graphensynthese unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen vorgeschlagen.^[21] Bei diesem Ansatz werden molekulare Schichten aus Oligophenylenvorstufen zunächst auf eine geeignete Metalloberfläche abgeschieden und dann einer thermischen Polymerisierung und Cyclodehydrierung zur Bildung des gewünschten Graphens unterzogen. Der direkte Zugang zu Nanographenen und Graphen-Nanobändern auf einer Oberfläche aus vorher abgeschiedenen Vorstufen durch die Verwendung eines solchen Ansatzes kann deren Einführung in elektronische Bauteile möglicherweise erleichtern.

3.3.1. Oberflächenvermittelte Synthese von Nanographen

Als ersten Schritt in Richtung einer gesteuerten Graphensynthese auf Oberflächen fanden Fasel, Müllen und Mitarbeiter, dass die Cyclodehydrierung von nichtplanaren Polyphenylenvorstufen thermisch an Cu(111) induziert werden konnte (Abbildung 8).^[21f] Unter Verwendung von Niedrigtemperatur-STM und Ab-initio-Simulationen wurde festgestellt, dass die thermisch aktivierte Cyclodehydrierung von Cyclohexa-*o-p-o-p-o-p*-phenylen (**11**) in sechs aufeinander folgenden Schritten über fünf Intermediate verläuft und

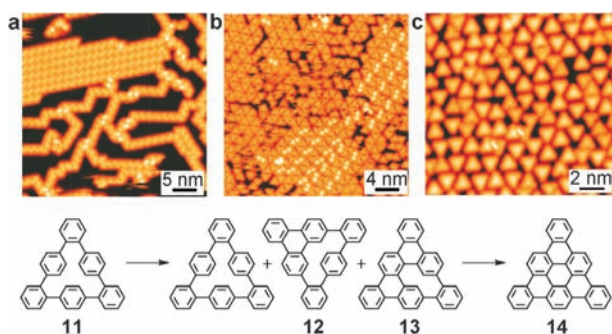


Abbildung 8. STM-Aufnahmen der Cyclodehydrierung von **11** an Cu(111). a) Selbstorganisierte Strukturen nach Abscheidung bei Raumtemperatur. b) Coexistenz von **11**, den Intermediaten **12** und **13** sowie dem Endprodukt **14** nach Erhitzen auf ca. 450 K c) Probe nach Tempern bei ca. 470 K zeigt das endgültige PAH **14**. Modifiziert aus Lit. [21f] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2011, Nature Verlagsgruppe.

so zum vollständig planaren Nanographen **14** führt. Verglichen mit der thermisch induzierten intramolekularen Cyclodehydrierung unter Blitzvakuum- und Pyrolyse-Bedingungen^[87] war die erforderliche Reaktionstemperatur im vorliegenden Fall deutlich niedriger (ca. 200 °C). Dies ist die Folge zweier wesentlicher Triebkräfte dieser Reaktion: 1) der katalytisch aktivierten Solvation der Wasserstoffatome durch das Substrat und 2) der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Substrat, wodurch die gesamte intramolekulare Spannung erhöht und die C-H-Bindungen geschwächt werden. Die hier identifizierten Mechanismen sollten auf oberflächenunterstützte dehydrierende Aryl-Aryl-Kupplungen in vielen anderen Molekül-Substrat-Systemen übertragbar sein. Während die Cyclodehydrierung insbesondere an Cu(111) durchgeführt wurde, deutet eine Hybridsimulation darauf hin, dass die Reaktion auch an anderen Substraten funktionieren sollte, z. B. an passivierten Halbleiteroberflächen.

3.3.2. Oberflächenvermittelte Synthese von GNRs

Abgesehen von der oberflächenvermittelten intramolekularen Cyclodehydrierung von Oligophenylvorstufen erwies sich das Konzept einer Oberflächensynthese als außerordentlich nützlich für die Polymerisierung von aromatischen Vorstufen mit Halogensubstituenten (z. B. Brom oder Iod).^[88] Die rationale Kombination dieser beiden Reaktionstypen führte zu der erfolgreichen Synthese von atomgenauen GNRs aus dihalogenierten Oligophenylmonomeren.^[21a] Abbildung 9 veranschaulicht die grundlegenden Herstellungsschritte solcher Nanobänder, die aus 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl-Monomeren (**15**) erhalten wurden.^[89] Der erste Schritt einer thermischen Aktivierung einer geordneten Monoschicht von **15** auf Metalloberflächen wie Ag(111) oder Au(111) bei 200 °C spaltet die Halogensubstituenten ab und liefert so oberflächenstabilisierte Diradikale, die über eine Aryl-Aryl-Kupplung vom Ullmann-Typ^[90] lineare Polymerketten bilden. Nachfolgendes Tempern der Probe bei 400 °C induzierte die intramolekulare Cyclodehydrierung und Planarisierung der Polymerkette und so die Bildung eines gera-

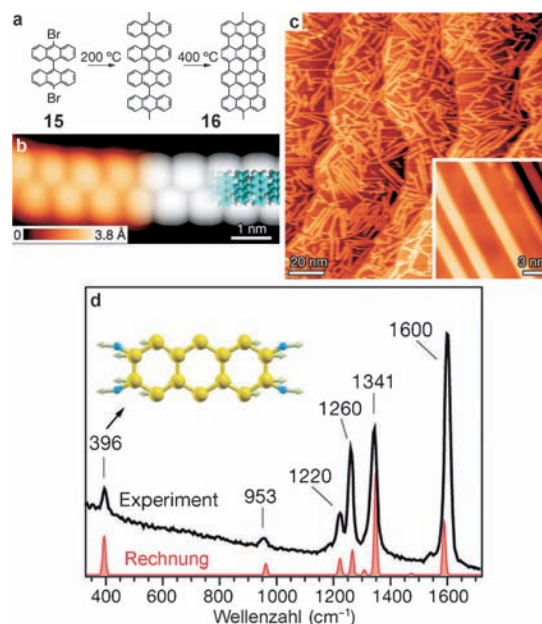


Abbildung 9. Lineare GNRs aus Bianthrylmonomeren. a) Reaktionsschema für die Umwandlung von **15** zu **16**. b) STM-Aufnahme nach der oberflächenunterstützten C-C-Kupplung bei 200 °C und DFT-basierte Simulation der STM-Aufnahme (rechts) mit teilweise überlagertem Modell des Polymers. c) STM-Übersichtsaufnahme nach Cyclodehydrierung bei 400 °C. d) Raman-Spektrum von linearen GNRs mit $N=7$. (N ist die Zahl an Kohlenstoffatomen entlang der Richtung der kurzen Achse.) Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [21a]. Copyright 2010, Nature Verlagsgruppe.

den Bandes **16** mit einer Sessel-Kante. Raman-Spektren der Graphen-Nanobänder (Abbildung 9d) zeigen zusätzlich zu den für alle kohlenstoffbasierten Materialien charakteristischen G- und D-Banden (bei 1600 bzw. 1341 cm⁻¹) spezifische Kantenmoden, die in reinem Graphen fehlen. Es wurde auch eine Überführungsmethode von GNR **16** von der Goldoberfläche auf ein Siliciumdioxidsubstrat mithilfe eines Polydimethylsiloxan(PDMS)-Stempels und nachfolgenden Ätzens der Goldschicht in KI-Lösung gezeigt.

Da die Topologie von GNRs ausschließlich durch die verwendeten Vorstufenmonomere bestimmt wird, ist zu erwarten, dass die große Vielfalt an verfügbaren halogenierten Oligophenylvorstufen die Synthese von GNRs mit unterschiedlichen Architekturen ermöglichen wird. Zum Beispiel wurde ein Zickzack-GNR mit einer Periodizität von 1.70 nm und reiner Sessel-Kanten-Struktur mit 6,11-Dibrom-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylen (**17**) als Vorstufenmonomer erhalten (Abbildung 10a,b). Die meisten GNRs weisen eine Länge von 20–30 nm und in einigen Fällen bis zu 100 nm auf. Darüber hinaus konnte durch Addition des C₃-symmetrischen Monomers 1,3,5-Tri(4''-iod-2'-biphenyl)benzol **19** an **17** (Abbildung 10c) eine dreifache GNR-Verknüpfung erzeugt werden (Abbildung 10c,d).

3.3.3. Oberflächenvermittelte Synthese von porösem Graphen

Die oberflächenvermittelte Polymerbildung sollte eigentlich auch auf die kontrollierte Synthese von Graphen in

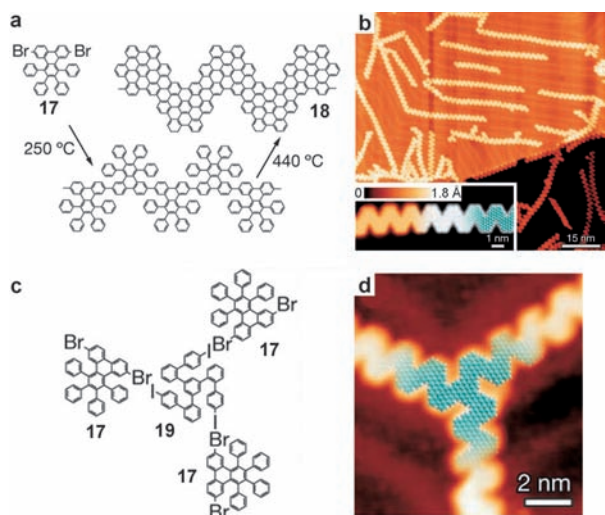


Abbildung 10. Zickzack-GNRs aus Tetraphenyltriphenyl-Monomeren. a) Reaktionsschema für die Umwandlung von **17** in Zickzack-GNRs. b) STM-Übersichtsaufnahme der auf einer Au(111)-Oberfläche hergestellten zickzackartigen GNRs. Einschub: Hochaufgelöste STM-Aufnahme und DFT-basierte Simulation der STM-Aufnahme (Grauskala) mit teilweise überlagertem Molekülmodell für das Band. c) Reaktionsschema für die Verknüpfung von **19** und **17**. d) Modell der verbundenen und dehydrierten, die dreifache Verknüpfung bildenden Moleküle (C blau, H weiß), über die STM-Aufnahme gelegt. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [21a]. Copyright 2010, Nature Verlagsgesellschaft.

zwei Dimensionen anwendbar sein. Auf diese Weise sollten die Struktur, Zusammensetzung und die elektronischen Eigenschaften der Graphenschichten auf molekularem Niveau maßgeschneidert werden können. Das wäre ein Maß an Steuerung, das von anderen „Top-down“- oder „Bottom-up“-Methoden bisher nicht erreicht wurde. Um dieses Ziel zu erreichen, sind Oligophenylenvorstufen mit mehreren reaktiven Stellen auf einer Oberfläche erforderlich. Bei unserem ersten Versuch entstand basierend auf einer oberflächenvermittelten Kupplung vom Ullmann-Typ eines speziell entworfenen Hexaiodocyclohexa-*m*-phenylens (CHP) ein geordnetes poröses atomgenaues Graphen-Netzwerk (Abbildung 11 a).^[21g] Ein hoch geordnetes Graphen-Wabennetzwerk wurde durch fünfminütiges thermisches Tempern von CHP auf Ag(111) bei 575 K hergestellt. Die STM-Aufnahmen hiervon zeigen eindeutig eine Porengröße von 7.4 Å (Abbildung 11 b,c). Die Domänengröße des produzierten porösen Graphens ist jedoch bisher im Allgemeinen auf 50 nm × 50 nm beschränkt. Dies ist vermutlich die Folge einer geringen Oberflächenmobilität und Reaktivität der großen Vorstufen auf der Oberfläche und der Korngrenzen des Metallsubstrats. Zudem beeinflusst auch die Natur der Metalloberfläche, z. B. Au(111), Ag(111) und Cu(111), die Effizienz der C-C-Bindungsbildung.^[91]

Kürzlich berichteten Fasel, Müllen und Mitarbeiter über ein weiteres poröses Graphen-Netzwerk, basierend auf der Polymerisierung eines tribromsubstituierten *o*-Dimethylmethylen-verbundenen Triphenylamins (Heterotriangulen, DTPA; Abbildung 11 a) auf einer Ag(111)-Oberfläche.^[92] Durch die Behandlung von DTPA bei 200 °C wurde zunächst ein Koordinationspolymer gebildet. Beim Erhitzen der

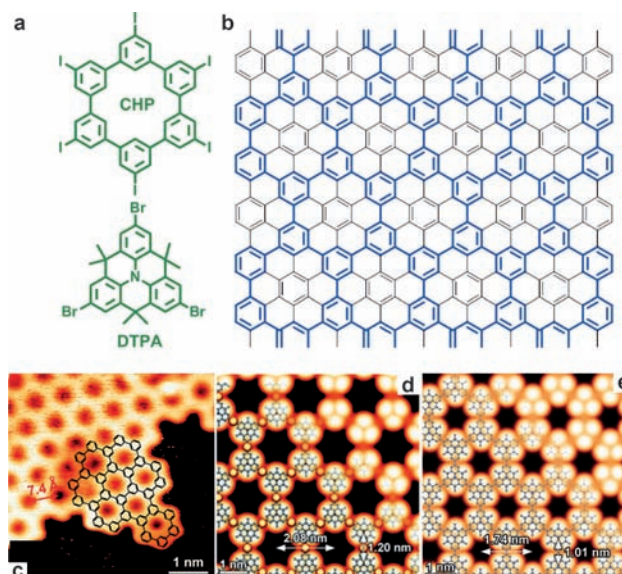


Abbildung 11. a) Struktur von CHP und DTPA. b) Strukturelle Beziehung zwischen dem Polyphenyl-Wabennetzwerk (blaue Linien) und Graphen. c) Hochaufgelöste STM-Aufnahme an einer Kante des porösen, auf CHP basierenden Graphen-Netzwerks. d,e) Modell und STM-Simulation eines Koordinationspolymers mit Ag-Atomen und auf DTPA basierendem Netzwerk. Die Aufnahmen (b) und (c) sind modifiziert mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [21g] wiedergegeben. Copyright 2008, Royal Society of Chemistry. Wiedergabe der Aufnahmen (d) und (e) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [92]. Copyright 2011, Royal Society of Chemistry.

Oberflächentemperatur auf 300 °C konnte ein einwandfreies zweidimensionales kovalentes Polymernetzwerk aufgebaut werden, wobei die Porengröße von 2.1 auf 1.7 nm zurückging (Abbildung 11 d,e). Ein weiteres Erhitzen auf 400 °C spaltete die Methyleinheiten selektiv ab und führte zu einem flachen kovalenten Netzwerk. Da elektronenreiche Stickstoffatome periodisch in solche porösen Graphen-Netzwerke eingebaut werden, kann die Oxidation von N stabile Radikalkationen erzeugen und eine Möglichkeit zur Bildung von sich in die dritte Dimension erstreckenden Komplexen bieten.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Kohlenstoffallotrope wie Graphen und Kohlenstoffnanoröhren haben sich in den letzten Jahren von der Grundlagenforschung hin zu möglichen Anwendungen weiterentwickelt. Dennoch müssen nach wie vor einige Herausforderungen in Bezug auf eine kontrollierbare Herstellung gemeistert werden. Unserer Meinung nach stellen chemische Strategien den vielversprechendsten Weg zu einer steuerbaren Synthese von Graphen-Nanostrukturen dar, die von Graphenschichten über Graphen-Nanobänder bis hin zu Nanographenen reichen.

„Top-down“-Ansätze, die Graphit als Vorstufe für die Herstellung von Graphen nutzen, ziehen Vorteile aus der Exfolierung und Stabilisierungsmechanismen in der flüssigen Phase. Jedoch scheint die Verwendung von hoch siedenden und stark polaren organischen Lösungsmitteln ein begrenzender Faktor zu sein, was exfoliertes Graphen für die prak-

tische Herstellung von elektronischen Bauteilen ausschließt. Daher stellt die Entwicklung von einfachen und reproduzierbaren Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Graphen in großem Maßstab und mit guter Verarbeitbarkeit in Lösung ein ungelöstes Problem dar. Durch CVD gezogenes Graphen hat bereits seinen Weg in viele funktionelle Bauteile gefunden, jedoch müssen mehrere Faktoren noch weiter optimiert werden, darunter die Herstellung von großflächigen Kristallen und deren saubere und kosteneffiziente Überführung auf isolierende/biegbare Substrate.

Um eine Bandlücke in Graphen einzuführen, stellt das Schneiden in schmale Streifen, d.h. GNRs, den unkompliziertesten Weg dar. Trotz jüngster Fortschritte bei der Synthese von GNRs sowohl über „Top-down“- als auch „Bottom-up“-Methoden bleiben weiterhin einige Herausforderungen für die chemische Synthese bestehen, bevor GNRs tatsächlich in der Elektronik Anwendung finden können. Als erster Schritt sind GNRs mit kleinen Bandlücken (von 0.1 eV–1 eV) erwünscht, und daher muss eine kontrollierte Synthese von GNRs mit Breiten von 2–5 nm noch entwickelt werden. Längere GNRs mit Längen auf einer Mikrometerskala, die mit ihren analogen CNTs vergleichbar sind, sind für eine Vereinfachung der physikalischen Charakterisierung und Bauteilherstellung bevorzugt. Außerdem zeigen die bisher hergestellten GNRs im Wesentlichen Kanten mit Sessel- oder undefinierter Struktur, während GNRs mit reinen Zickzack-Kanten nach wie vor ein unerforschtes Synthesziel darstellen. Dabei sollten letztere laut den Vorhersagen metallische Merkmale aufweisen und für die Spinelektronik von Nutzen sein.^[93]

Für die „Bottom-up“-Synthese von Graphen-Nanostrukturen in Lösung steht eine Vielzahl von Oligophenylenvorstufen mit hohem Molekulargewicht zur Verfügung. Um jedoch ausgedehnte Nanographene und GNRs mit definierten Strukturen zugänglich zu machen, müssen die Nachteile der intramolekularen Cyclodehydrierung noch überwunden werden. Ebenso wie bei Graphen ist eine zusätzliche Verarbeitung unerlässlich, um die großen Nanographene und GNRs für elektronische Bauteile nutzen zu können. Umgekehrt führten die jüngsten Fortschritte bei der oberflächenvermittelten Synthese zu einer atomgenauen Steuerung der Graphenstrukturen. Das Ausnutzen der verfügbaren Syntheseverfahren wird sicherlich die Ausweitung der Sammlung von Graphenstrukturen mit definierter Geometrie und Kantenperipherie ermöglichen. Dennoch sollten Einschränkungen wie die Verwendung von Ultrahochvakuum(UHV)-Systemen und einkristallinen leitfähigen Substraten zukünftig vermieden werden. Daher ist die Entwicklung eines Nicht-UHV-Systems, wie die bewährte CVD-Technik für die Oberflächensynthese von GNRs, das nächste Ziel. Das Wachstum von GNRs mit geordneter Anordnung ist eine weitere wichtige Möglichkeit.

Die ermutigenden Ergebnisse der aktuellen chemischen Synthese von Graphenmaterialien weisen bereits die Richtung für künftige Forschungsarbeiten. Chemiker und Materialwissenschaftler entwickeln zuverlässige, sowohl auf „Top-down“- als auch auf „Bottom-up“-Strategien beruhende Syntheseansätze in Lösung und auf Oberflächen, die zu defektfreien Graphenstrukturen mit maßgeschneiderten Ei-

genschaften führen. Sie entwickeln auch Synthese- und Verarbeitungsprotokolle, die unter Bedingungen durchgeführt werden können, die mit denen von standardmäßigen Metalloxid-Halbleiter(CMOS)-Herstellungsprozessen vergleichbar sind. Sind diese Herausforderung erst einmal gemeistert, steht der industriellen Produktion von Graphen-basierten elektronischen Bauteilen nichts mehr im Weg.

Wir danken für finanzielle Unterstützung durch die Max-Planck-Gesellschaft im Rahmen des Programms ENER-CHEM, durch das DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1355, das DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1459, BMBF-LiBZ-Projekt, das BMBF-Graphenoid-Projekt, das ESF-Projekt GOSPEL (Ref.-Nr: 09-EuroGRAPHENE-FP-001), das FP7-Energy-2010-FET-Projekt Molesol, das EU-Projekt GENIUS und den ERC-Grant für NANOGRAPH.

Eingegangen am 8. Februar 2012

Online veröffentlicht am 6. Juli 2012

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [3] a) G. Otero, G. Biddau, C. Sanchez-Sanchez, R. Caillard, M. F. Lopez, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Mendez, A. M. Echavarren, R. Perez, B. Gomez-Lor, J. A. Martin-Gago, *Nature* **2008**, 454, 865–868; b) L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, 295, 1500–1503.
- [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, 666–669.
- [5] a) A. K. Geim, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7100–7122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6966–6985; b) K. S. Novoselov, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7123–7141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6986–7002.
- [6] a) 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, 197–200; b) R. M. Westervelt, *Science* **2008**, 320, 324–325; c) S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 016602.
- [7] a) F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 652–655; b) V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2200–2203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2154–2157.
- [8] a) D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1233–1240; b) G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mulhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8262–8270.
- [9] a) M. Pumera, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 668–674; b) Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1113–1132.
- [10] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, 8, 3498–3502.
- [11] W. R. Yang, K. R. Ratnac, S. P. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding, F. Braet, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2160–2185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2114–2138.
- [12] P. Avouris, *Nano Lett.* **2010**, 10, 4285–4294.
- [13] R. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 10–11.
- [14] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**, 327, 662.

- [15] J. M. Englert, A. Hirsch, X. L. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2011**, 123, A17–A24; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, A17–A24.
- [16] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, 319, 1229–1232.
- [17] a) W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339–1339; b) S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, 442, 282–286; c) D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 101–105; d) V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 25–29.
- [18] a) C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* **2006**, 312, 1191–1196; b) P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 406–411.
- [19] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. deHeer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19912–19916.
- [20] a) X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4216–4217; b) Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H. J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, 42, 6878–6884; c) L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2588–2591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2540–2543.
- [21] a) 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, 470–473; b) M. S. Fuhrer, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 611–612; c) J. Björk, S. Stafström, F. Hanke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14884–14887; d) C.-A. Palma, P. Samori, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 431–436; e) J. A. Martin-Gago, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 11–12; f) M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 61–67; g) M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Groning, P. Groning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* **2009**, 6919–6921.
- [22] a) S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2779–2795; b) D. Q. Wu, F. Zhang, P. Liu, X. L. Feng, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10804–10812; c) D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9524–9532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9336–9344.
- [23] a) A. Naemi, J. D. Meindl, *Ieee Electron Device Lett.* **2007**, 28, 428–431; b) D. S. L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty, *Adv. Phys.* **2010**, 59, 261–482; c) A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109–162.
- [24] *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds*, Blackwell Scientific Publications, London, **1997**.
- [25] L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1472–1484.
- [26] 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. Bolland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 563–568.
- [27] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1704–1708.
- [28] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 538–542.
- [29] C.-J. Shih, A. Vijayaraghavan, R. Krishnan, R. Sharma, J.-H. Han, M.-H. Ham, Z. Jin, S. Lin, G. L. C. Paulus, N. F. Reuel, Q. H. Wang, D. Blankshtein, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 439–445.
- [30] a) A. Kumar, C. Zhou, *ACS Nano* **2010**, 4, 11–14; b) S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *Small* **2010**, 6, 458–464.
- [31] a) M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, 4, 3155–3162; b) M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3611–3620; c) S. D. Bergin, V. Nicolosi, H. Cathcart, M. Lotya, D. Rickard, Z. Sun, W. J. Blau, J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 972–977; d) V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, Y. Talmon, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1379–1382; e) M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. H. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 342, 265–271.
- [32] A. A. Green, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4031–4036.
- [33] J. M. Englert, J. Röhl, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4265–4269.
- [34] a) J.-H. Jang, D. Rangappa, Y.-U. Kwon, I. Honma, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3462–3466; b) D. Rangappa, K. Sone, M. Wang, U. K. Gautam, D. Golberg, H. Itoh, M. Ichihara, I. Honma, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6488–6494.
- [35] E. Widenkvist, et al., *J. Phys. D* **2009**, 42, 112003.
- [36] C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Pénicaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15802.
- [37] J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 279–286.
- [38] J. Wang, K. K. Manga, Q. Bao, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8888–8891.
- [39] C.-Y. Su, A.-Y. Lu, Y. Xu, F.-R. Chen, A. N. Khlobystov, L.-J. Li, *ACS Nano* **2011**, 5, 2332–2339.
- [40] N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, D. Tsentalovich, A. N. G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J. M. Tour, M. Pasquali, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 406–411.
- [41] V. León, M. Quintana, M. Antonia Herrero, J. L. G. Fierro, A. de La Hoz, M. Prato, E. Vázquez, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10936–10938.
- [42] a) S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 217–224; b) Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3906–3924; c) D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 228–240; d) M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 132–145.
- [43] a) Q. Su, S. P. Pang, V. Alijani, C. Li, X. L. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3191–3195; b) Y. Y. Liang, J. Frisch, L. J. Zhi, H. Norouzi-Arasi, X. L. Feng, J. P. Rabe, N. Koch, K. Müllen, *Nanotechnology* **2009**, 20, 434007.
- [44] a) M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, E. Ota, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2477–2479; b) Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* **1998**, 282, 1105–1107; c) G. L. Che, B. B. Laks-hmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature* **1998**, 393, 346–349.
- [45] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, 457, 706–710.
- [46] R. Vitchev, et al., *Nanotechnology* **2010**, 21, 095602.
- [47] S. Marchini, S. Günther, J. Wintterlin, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 075429.
- [48] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, 9, 30–35.
- [49] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1752–1758.
- [50] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, 324, 1312–1314.
- [51] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B.

- Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 574–578.
- [52] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2816–2819.
- [53] X. S. Li, W. W. Cai, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4268–4272.
- [54] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour, *Nature* **2010**, *468*, 549–552.
- [55] J. Chen, Y. Wen, Y. Guo, B. Wu, L. Huang, Y. Xue, D. Geng, D. Wang, G. Yu, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17548–17551.
- [56] a) C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3324–3334; b) J. M. Wofford, S. Nie, K. F. McCarty, N. C. Bartelt, O. D. Dubon, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4890–4896.
- [57] a) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **2006**, *313*, 951–954; b) Y. B. Zhang, T. T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, F. Wang, *Nature* **2009**, *459*, 820–823.
- [58] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206805.
- [59] J. Bai, X. Duan, Y. Huang, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2083–2087.
- [60] L. Xie, L. Jiao, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14751–14753.
- [61] Z. Pan, N. Liu, L. Fu, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17578–17581.
- [62] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* **2009**, *458*, 872–876.
- [63] A. L. Higginbotham, D. V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2059–2069.
- [64] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877–880.
- [65] A. M. Affoune, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 17–20.
- [66] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K.-i. Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 047403.
- [67] J. Lu, P. S. E. Yeo, C. K. Gan, P. Wu, K. P. Loh, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 247–252.
- [68] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1015–1024.
- [69] a) W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3634–3649; b) W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 554–567.
- [70] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424–1429.
- [71] a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747; b) W. Pisula, X. L. Feng, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 554–567.
- [72] X. L. Feng, W. Pisula, T. Kudernac, D. Q. Wu, L. J. Zhi, S. De Feyter, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4439–4448.
- [73] a) H. J. Räder, A. Rouhanipour, A. M. Talarico, V. Palermo, P. Samori, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 276–280; b) A. Rouhanipour, M. Roy, X. Feng, H. J. Räder, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4672–4674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4602–4604.
- [74] a) E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 1574–1582; b) E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1959**, 142–147; c) R. Scholl, C. Seer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 111–177; d) R. Scholl, C. Seer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 330–341; e) E. Clar, D. G. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2667–2672.
- [75] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261–367.
- [76] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556.
- [77] a) Z. Wang, Ž. Tomović, M. Kastler, R. Pretsch, F. Negri, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7794–7795; b) M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisula, D. Sebastiani, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526–9534; c) X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14116–14117.
- [78] a) S. M. Draper, D. J. Gregg, R. Madathil, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3486–3487; b) M. Takase, V. Enkelmann, D. Sebastiani, M. Baumgarten, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5620–5623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5524–5527.
- [79] C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139–3147.
- [80] J. Sakamoto, M. Rehahn, G. Wegner, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 653–687.
- [81] D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. A. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334–1339.
- [82] X. Zhang, X. Jiang, K. Zhang, L. Mao, J. Luo, C. Chi, H. S. O. Chan, J. Wu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8069–8077.
- [83] X. Feng, J. Wu, V. Enkelmann, K. Müllen, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1145–1148.
- [84] X. Dou, X. Yang, G. J. Bodwell, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2485–2488.
- [85] A. Pradhan, P. Dechambenoit, H. Bock, F. Durola, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12790–12793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12582–12585.
- [86] a) G. Beernink, M. Gunia, F. Dotz, H. Ostrom, K. Weiss, K. Müllen, C. Woll, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 317–320; b) K. Weiss, G. Beernink, F. Dotz, A. Birkner, K. Müllen, C. H. Woll, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3974–3978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3748–3752.
- [87] X. Xue, L. T. Scott, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3937–3940.
- [88] a) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691; b) J. A. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Small* **2009**, *5*, 592–597.
- [89] U. Müller, M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5840–5850.
- [90] J. Hassan, M. Seignion, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1469.
- [91] M. Bieri, M.-T. Nguyen, O. Gröning, J. Cai, M. Treier, K. Aït-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, K. Müllen, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16669–16676.
- [92] M. Bieri, S. Blankenburg, M. Kivala, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10239–10241.
- [93] Y. W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **2006**, *444*, 347–349.