

Kovalente Funktionalisierung von Graphen auf Substraten

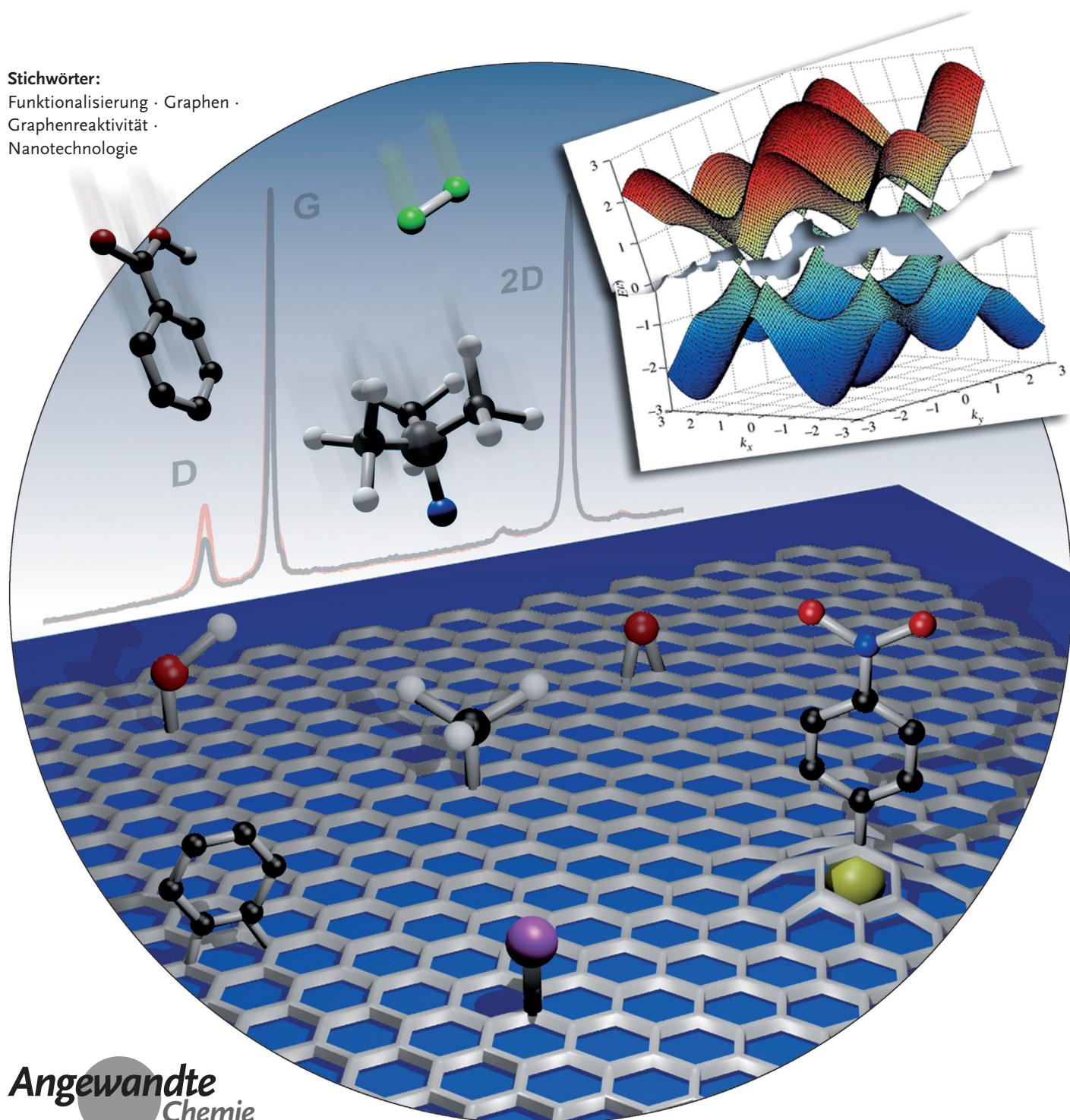
Alejandro Criado,* Michele Melchionna, Silvia Marchesan und Maurizio Prato*

Stichwörter:

Funktionalisierung · Graphen ·

Graphenreaktivität ·

Nanotechnologie



Die Nutzung von auf festen Substraten gezogenem oder abgeschiedenem Graphen bietet wesentliche Vorteile, wenn man mithilfe von Funktionalisierungsprozessen fein abgestimmte Strukturen für die Elektronik und „intelligente“ Materialien erzielen möchte. In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns zunächst auf die Natur und die Eigenschaften von Graphen auf Substraten in Abhängigkeit von den jeweiligen Herstellungsverfahren. Anschließend analysieren wir die maßgebliche Literatur zur Funktionalisierung von Graphen auf einem Substrat. Insbesondere werden wir radikalische Reaktionen, Cycloadditionen, Halogenierungen, Hydrierungen und Oxidationen vergleichend diskutieren. Dabei werden wir besonders auf die Frage eingehen, wie die Reaktivität von Graphen durch seine Morphologie beeinflusst wird (d. h. Anzahl von Lagen, Defekte, Substrat, Krümmung usw.).

1. Einleitung

Graphen besteht aus einer monoatomaren Lage von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in einer Honigwabenstruktur mit Ausdehnungen im Bereich einiger Hundert Nanometer bis hin zu einigen Dutzend Mikrometern angeordnet sind.^[1] In Abhängigkeit von der Anzahl der Lagen, deren Ausdehnung und der Menge des in der Kohlenstoffstruktur vorhandenen Sauerstoffs lassen sich verschiedene unterschiedliche Arten von Graphen definieren.^[2] Die Familie der graphenbasierten Materialien zeigt eine Reihe ungewöhnlicher elektronischer, mechanischer und thermischer Eigenschaften.^[3] Daher ist eine breite Vielfalt von Anwendungen für Graphenmaterialien vorstellbar, z. B. im Sensorbereich,^[4] bei der Energiespeicherung,^[5] als Katalysatorträger^[6] sowie für Superkondensatoren^[7] und optoelektronische Bauteile.^[8] Bei den meisten dieser Anwendungen ist Graphen auf einem Substrat fixiert, da die Produktion und Handhabung von Graphen in Lösung technisch anspruchsvoll ist. Dies ist auf die wohlbekannte Neigung des Graphens, sich wieder aufzustapeln, und/oder die Erzeugung von Defekten zurückzuführen, die sich negativ auf die Grapheneigenschaften auswirken. Infolgedessen umfassen Arbeiten an modifiziertem Graphen in Lösung häufig Materialien, die recht heterogen und strukturell weniger gut definiert sind. Demgegenüber bietet die Verwendung von Graphen auf Substraten beträchtliche Vorteile, da hier derartige Probleme minimiert werden. Tatsächlich sind Wachstum und Abscheidung von Graphen auf Substraten ein idealer Ansatz, um ausgedehnte Graphenmonolagen oder ähnliche Strukturen herzustellen, die sich für eine elektronische Anwendung manipulieren lassen.^[9]

Die chemische Funktionalisierung von Graphen auf Substraten ist ein bedeutendes Thema, da sie eine Feinabstimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials ermöglicht.^[10] Eine Graphenderivatisierung geschieht durch Einführung von komplexen Einheiten, wie Biomolekülen, Katalysatoren, Polymeren oder einfach durch Addition von funktionellen Gruppen, die als Ankerstellen für eine weitere Modifizierung fungieren können. Es gibt zwei

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10883
2. Herstellung von Graphen auf Substraten	10883
3. Kovalente Funktionalisierung	10885
4. Zusammenfassung und Ausblick	10897

Hauptstrategien, um Graphen auf Substraten zu derivatisieren: den kovalenten und den nichtkovalenten Ansatz. Dabei wird die kovalente Funktionalisierung am häufigsten zur Modifizierung von Kohlenstoffmaterialien genutzt,^[11] da sie sich einfach steuern lässt und Produkte mit hoher Langzeitstabilität und chemischer Beständigkeit liefert. Dieser Aufsatz konzentriert sich auf die jüngsten Entwicklungen der kovalenten Route zur Funktionalisierung von Graphen auf Substraten, einschließlich der neuesten Erkenntnisse bezüglich Faktoren, die sich auf die Graphenreaktivität auswirken, wie die Syntheseroute zu graphenbasierten Materialien (GBMs) sowie die verwendeten Substrate. Des Weiteren analysieren wir, wie sich die Grapheneigenschaften auf die Derivatisierung auswirken. Leser, die sich allgemein für Wege zur Modifizierung von Graphen interessieren (sowohl kovalente als auch nichtkovalente Wege, auf Substraten oder in Lösung), seien auf kürzlich erschienene, detaillierte Berichte^[12] und umfassende Übersichten verwiesen.^[13]

In der Folge werden wir das Klassifizierungsrahmenwerk für GBMs anwenden, das kürzlich innerhalb des GRAPENE-Flagship-Projekts der Europäischen Union erstellt wurde, um eine konsistente und korrekte Terminologieanwendung sicherzustellen.^[2] Da in diesem Aufsatz Graphen auf Substraten im Mittelpunkt steht, werden wir zudem eine analoge Nomenklatur zu der von Koehler und Stark eingeführten verwenden (Abbildung 1),^[14] um eindeutig zwischen der Art des Graphen tragenden Substrats, der Art von verwendetem GBM und dem organischen, kovalent an das Graphen gebundenen Molekül zu differenzieren.

[*] Dr. A. Criado, Dr. M. Melchionna, Dr. S. Marchesan, Prof. M. Prato
Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences
University of Trieste
Piazzale Europa 1, 34127 Triest (Italien)
E-Mail: fcriado@units.it
prato@units.it

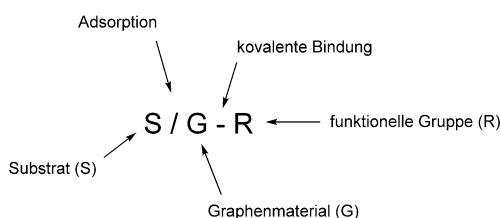


Abbildung 1. Nomenklatur für funktionalisiertes Graphen auf einem Substrat.

2. Herstellung von Graphen auf Substraten

Um die Reaktivität von Graphen auf Substraten bei einer kovalenten Modifizierung zu verstehen und zu beherrschen, muss man zunächst nachvollziehen, wie die Grapheneigenschaften vom Herstellungswege des substratfixierten Graphens abhängen. Es gibt zahlreiche Verfahren, um Graphen verschiedenster Qualität auf Substraten zu erhalten. Sowohl Top-down-^[15] als auch Bottom-up-Ansätze^[16] wurden hinglich beschrieben.^[9,17] Hauptsächlich wird substratfixiertes Graphen mithilfe chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) von Graphen auf metallischen Substraten (CVDG) oder durch epitaktisches Wachstum von Graphen (EG) hergestellt. Diese Bottom-up-Techniken erzeugen hochwertige ein- und mehrlagige Graphenfilme mit einer vergleichsweise geringen Anzahl von Defekten. Daher sind diese Filme für Anwendungen in elektronischen Bauteilen nutzbar.

CVD wird üblicherweise auf Metallen angewendet, besonders auf (poly- und einkristallinen) Kupfer- oder Nickeloberflächen bei hohen Temperaturen (ca. 1000 °C), wobei als Kohlenstoffquelle Methan oder Acetylen in einem Wasserstoffstrom verwendet werden. Letzterer soll im Wesentlichen den Katalysator im metallischen Zustand halten.^[16,18] Im Allgemeinen sind Kupferoberflächen die besseren Substrate, da sie zu einlagigem Graphen führen, während Nickel üblicherweise zur Herstellung von weniglagigem Graphen verwendet wird. In letzter Zeit gab es Bemühungen, die CVD-Synthese zu optimieren, indem effizientere Heizverfahren oder auch Niedertemperaturbedingungen genutzt wurden. Beispiele hierfür umfassen magnetisches Induktionserwärmen mit Radiofrequenzen (RFCVD),^[19] wasserstofffreie Prozesse wie plasmaunterstützte CVD (PE-CVD),^[20] thermisch beschleunigte CVD (RTCVD) bei niedriger Temperatur,^[21] Umgebungsdruck-CVD (APCVD)^[22] oder Niederdruck-CVD (LPCVD).^[23]

EG basiert üblicherweise auf der thermischen Desorption von Silicium aus einkristallinem Siliciumcarbid (0001).^[24] Bei dieser Art von Substrat gibt es zwei verschiedene Oberflächen, nämlich eine Si-terminierte und eine C-terminierte Fläche. Auf Si-Flächen gezogenes Graphen eignet sich besser für elektronische Hochgeschwindigkeitsbauteile, vorausgesetzt, es handelt sich um homogenes, weniglagiges Graphen mit hoher Trägermobilität. Zudem kann die Anzahl der Graphenlagen durch eine Temperatursteuerung bestimmt werden. Im Unterschied dazu ist auf C-Flächen gezogenes Graphen wegen der höheren Reaktivität der Oberfläche he-



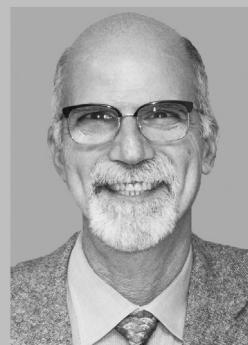
Alejandro Criado erhielt seinen B.S. in Chemie an der Universität von Santiago de Compostela und promovierte dann in organischer Chemie bei Professor Enrique Gutián. Aktuell arbeitet er als Postdoktorand an der Universität von Triest in der Gruppe von Professor Maurizio Prato auf dem Gebiet der Kohlenstoffnanotechnologie. Seine Forschung hat ihren Schwerpunkt auf neuen Ansätzen zur organischen Funktionalisierung von Kohlenstoffnanostrukturen im Zusammenhang mit der Entwicklung von graphenbasierten Sensoren.



Silvia Marchesan promovierte 2008 in Chemie an der University of Edinburgh. Sie arbeitete als Honorary Researcher am University College, London, und war zunächst als Postdoktorandin an der Universität von Helsinki und dann als Joint Fellow der Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) und der Monash University in Melbourne tätig. 2013 kehrte sie nach Italien zurück, um eine Assistenzprofessur an der Universität von Triest anzutreten. Ihre Interessen richten sich im Wesentlichen auf den Grenzbereich zwischen Nanomaterialien und Biologie.



Michele Melchionna promovierte 2007 in Chemie an der University of Edinburgh. Anschließend war er sowohl akademisch als Postdoktorand (Universität von Helsinki, Finnland, und Palacký-Universität, Tschechische Republik) als auch industriell (Advanced Molecular Technologies, Australien) in der Forschung tätig, wobei der Schwerpunkt auf organischer Synthese und Katalyse lag. Derzeit hat er eine Position als Senior-Postdoktorand an der Universität von Triest inne, wo er an kohlenstoffnanostrukturbasierten Katalysatoren für Energieanwendungen arbeitet.



Maurizio Prato graduierte in Padua (Italien), wo er 1983 Assistentenprofessor wurde. 1992 ging er als Associate Professor nach Triest, wo er seit 2000 eine Vollprofessur innehat. Er verbrachte Freisemester an der Yale University und der University of California, Santa Barbara. Er war Visiting Professor an der Ecole Normale Supérieure Paris (2001), der Universität von Namur, Belgien, (2010) und der Universität von Strasbourg (2014). 2008 erhielt er einen ERC Advanced Research Grant des Europäischen Forschungsrats, und 2012 wurde er Mitglied der Nationalen Akademie der Wissenschaften (Accademia Nazionale dei Lincei).

terogen und mehrlagig. Hauptnachteile dieses Herstellungsverfahrens sind, dass SiC ein teures Substrat ist und EG sich nur schwer auf andere Substrate transferieren lässt. Alternativ können andere einkristalline Metallsubstrate in der CVD verwendet werden, um EG zu ergeben.^[22b,25] Allerdings sind die verwendeten Materialien teuer und daher durch ihre kleinen Abmessungen beschränkt, was einer Massenproduktion von Graphen im Wege steht.

Durch die oben beschriebenen Verfahren hergestelltes Graphen ist für die Herstellung von graphenbasierten, elektronischen Bauteilen einsetzbar. Allerdings sind die entsprechenden Substrate typischerweise zu teuer oder für eine solche Anwendung schlicht ungeeignet. Aus diesem Grund sind häufig Prozesse erforderlich, um Graphen auf geeignete Substrate zu transferieren, z. B. über Abziehen^[26] oder Ätzen mit Sauerstoffplasma^[27] sowie katalytischen Metallen.^[16,28]

Graphen auf Substraten kann auch über physikalische oder chemische Top-down-Exfoliation von Graphit^[15b] mit anschließender Abscheidung des Graphenfilms hergestellt werden. Es wurden mehrere Verfahren entwickelt, wie die elektrochemische Exfoliation,^[29] Flüssigphasen-Exfoliation,^[30] Graphit-Interkalation,^[31] chemische Oxidation gefolgt von Reduktion^[32] und mechanische Spaltung.^[33] Der Vorteil dieser Routen besteht darin, dass Suspensionen von exfoliertem Graphen (XG) bequem auf einem Substrat nach Wahl aufgebracht werden können. Dies lässt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen, z. B. durch Abziehen,^[1a] kovalente Bindung,^[34] Sprühen,^[35] Auftröpfen,^[36] Schleuderbeschichten^[37] oder Tauchbeschichten.^[38] Diese Verfahren sind kosteneffizient, vielseitig, ergeben hohe Ausbeuten und ermöglichen eine hohe Produktionsleistung. Allerdings sind Größe und Dicke der erhaltenen mehrlagigen Graphenmaterialien nur von begrenzter Homogenität.

3. Kovalente Funktionalisierung

Innerhalb der Familie der Kohlenstoff-Nanomaterialien, wie Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren und -nanohörner, weist Graphen wegen der geringen Krümmung der Basalebene die geringste Reaktivität auf.^[39] So zeigen die Kohlenstoffatome, die sich auf hochgradig gekrümmten Oberflächen befinden, gemäß der π -Orbital-Vektor(POAV)-Analyse wegen der verringerten elektronischen Delokalisierung eine höhere chemische Reaktivität.^[40] Allerdings ist Graphen kein vollkommen flaches Material, da es intrinsische, aus der Ebene ragende Deformationen aufweist.^[41] Entsprechend sind Kohlenstoffatome an gewölbten Teilen, Kanten und Defekten reaktiver als die auf der Basalebene.^[39,42]

Es gab eine ganze Reihe von Versuchen, GBMs sowohl auf kovalente als auch auf nichtkovalente Weise zu funktionalisieren.^[12,13] Dabei sind kovalente Modifizierungen die am häufigsten untersuchte Form der Graphenfunktionalisierung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die kovalente Funktionalisierung die signifikantesten Veränderungen der elektrischen Eigenschaften von Graphen, wie etwa eine Öffnung der Nullbandlücke, verursacht und die Einführung einer breiten Vielfalt funktioneller Gruppen auf der Graphenoberfläche

ermöglicht. Aus diesem Grund ist die direkte Modifizierung von Graphen auf Substraten sehr vielversprechend. Es ist festzuhalten, dass Verallgemeinerungen in dieser Hinsicht irreführend sein können, da das Ergebnis einer Graphendervatisierung durch eine ganze Reihe von Faktoren stark beeinflusst wird, die nicht vernachlässigt werden dürfen (z. B. die Graphenform). Daher unterscheiden wir in diesem Aufsatz ganz klar zwischen den verschiedenen Arten von Graphen auf Substratmaterialien.

Eine kovalente Funktionalisierung von Graphen auf Substraten wird nach verschiedenen Vorschriften durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen werden üblicherweise durch die Art der Funktionalisierung bestimmt. Übliche Verfahren bestehen darin, Graphen auf Substrat mit gelösten Reagentien in Kontakt zu bringen, indem die reaktive Lösung beispielsweise tropfenweise auf substratfixiertes Graphen gegeben wird, indem gasförmige Reagentien darüber geleitet werden oder auch indem Plasmaphasen verwendet werden.

Das Ausmaß der Graphenfunktionalisierung kann grob mithilfe der Raman-Spektroskopie bestimmt werden. Ein Wachstum der D-Bande bezogen auf die G-Bande wird im Allgemeinen einer Zunahme von Defekten zugeschrieben, die auch mit einer Funktionalisierung im Zusammenhang stehen. Daher kann das Intensitätsverhältnis I_D/I_G zwischen der D- und der G-Bande als Maß für den Funktionalisierungsgrad betrachtet werden.

In den folgenden Abschnitten werden wir die verschiedenen Ansätze zur Funktionalisierung von Graphen auf Substraten basierend auf Reaktionsklassen sowie die charakteristischen Vorteile/Nachteile des jeweiligen Verfahrens analysieren (Tabelle 1). Die Wege für eine kovalente Derivatisierung werden unterteilt in: radikalische Reaktionen, Cycloadditionen und Einführung einzelner Atome.

3.1. Radikalische Reaktionen

Ein sehr populärer Ansatz zur Funktionalisierung von Graphenoberflächen besteht in der Addition von Arylradikalen, die durch Reduktion von Diazoniumsalzen erzeugt werden. Das frisch gebildete Radikal greift dann das sp^2 -hybridisierte Graphennetzwerk an und bildet neue $C(sp^3)$ -Arylbindungen.^[43] Diese Strategie führt zu hohen Funktionalisierungsgraden und hat zudem den Vorteil, dass sie eine Vielzahl verschiedener Bedingungen toleriert (z. B. das verwendete Lösungsmittel). Außerdem können die reaktiven Diazoniumsalze auf bequeme Weise *in situ* in Eintopfreaktionen erhalten werden. Die hohe Effizienz der Erzeugung der Radikalspezies ist jedoch ein zweischneidiges Schwert, da dies häufig mit einer geringen Kontrolle der Funktionalisierung einhergeht. So wurde gezeigt, dass die Diazokupplungsroute zu auf der Graphenoberfläche gebundenen chemischen Strukturen führt, die häufig nicht gut charakterisiert sind. Eine lokale Oligomerbildung kann auf die Reaktion von überschüssigen Arylradikalen mit am Graphen gebundenen Arylgruppen zurückgeführt werden (Abbildung 2a).^[44] Das Wachstum der Arylschichten ist auch durch eine aromatische homolytische Substitution durch Arylgruppen (oder Biaryl-kupplung) möglich, wodurch Arylkomplexe bereits vor ihrer

Tabelle 1: Die wichtigsten Verfahren zur kovalenten Funktionalisierung von Graphen auf Substraten.

Reaktion	Vorteile	Nachteile	Art von Graphen	Funktionalisierungsniveau (Raman I_D/I_G)	Lit.
Diazokupplung	hoher Funktionalisierungsgrad Toleranz gegenüber verschiedenen experimentellen Bedingungen (z. B. verschiedenen Lösungsmitteln, Herstellung von Vorstufen <i>in situ</i> oder <i>ex situ</i>) Breite Anwendbarkeit zum Einführen verschiedener chemischer Gruppen Mögliche Durchführung in Wasser oder unter trockenen Bedingungen (grüne Bedingungen)	mögliche Oligomerisierung (schlechte Kontrolle) Erhitzen und radikalische Bedingungen ungeeignet zur Einführung empfindlicher Biomoleküle Einführung vieler Defekte	SiO ₂ /CVDG-NO ₂ Ph Al ₂ O ₃ /CVDG-NO ₂ Ph Si-OTS/CVDG-NO ₂ Ph hBN/CVDG-NO ₂ Ph SiO ₂ /CVDG-NO ₂ Ph SiO ₂ /XG-NO ₂ Ph SiC/EG-NO ₂ Ph Si/SLG-NO ₂ Ph Si/SLG-NO ₂ Ph (Kanten) Si/BLG-NO ₂ Ph PDMS/XG-NO ₂ Ph PDMS/XG-BrPh PDMS/CVDG-NO ₂ Ph PDMS/CVDG-BrPh PDMS/CVDG-MeOPh	0.86–0.88 1.2 0.25 0.25 1.5 0.3–0.6 2.6 0.19–0.42 ^[a] 0.39–0.76 ^[a] 0.01 0.37–0.56 ^[b] 0.20–0.57 ^[b] 0.35–0.82 ^[b] 0.2–0.6 ^[b] 0.25–0.85 ^[b]	[42a] [47a] [47a] [47a] [47a] [47b] [48a] [48b] [48b] [48b] [48d] [48d] [49a] [49a] [49a]
			Cu/CVDG-Polystyrol	0.0–0.6 ^[c]	[54]
			SiC/EG-Polystyrol	0.0–0.6 ^[c]	[54]
			Si/XHOPG-DA-MA ^[d] SiC/EG-DA-MA ^[d] Si/XSLG-DA-TCNE ^[d] Si/XHOPG-DA-TCNE ^[d] Si/XHOPG-DA-DMBD ^[d] SiC/EG-DA-DMBD ^[d] Si/XHOPG-DA-MeA ^[d]	0.0–0.63 ^[e] 0.3 > 1 0.22 0.06–0.38 ^[e] 0.0–0.5 ^[e] 0.09–1.88 ^[e]	[57] [57] [57] [57] [57] [57] [57]
			Si/CVDG-Cl	1.3–2.1	[74b]
			Si/XG-Cl	1.3–2.1	[74b]
			Cu/CVDG-F Cu/XG-F	1 ^[g] 1 ^[g]	[74a] [74a]
			SiO ₂ /XGNR-F ^[f] SiO ₂ /XGNR-Cl ^[f]	1.5 2.5	[74e] [74e]
			SiO ₂ /XGNR-H ^[f]	3.2	[74e]

[a] Funktionalisierungsgrad hängt von den experimentellen Bedingungen ab (z. B. Temperatur, Reaktantenkonzentration). [b] Funktionalisierungsgrad hängt von der auf das flexible Substrat aufgebrachten Spannung ab, wodurch Falten im Graphen erzeugt werden. [c] Reaktion tritt an vorhandenen Defektstellen auf, weshalb sich I_D/I_G bei der Funktionalisierung nicht verändert. [d] DA = Diels-Alder-Reaktion, TCNE = Tetracyanethylen, MA = Maleinsäureanhydrid, DMBD = 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien, MeA = 9-Methylanthracen. [e] Funktionalisierungsgrad hängt von der Temperatur ab, die die Reaktion auch umkehren kann. [f] GNR = Graphen-Nanobänder. [g] CVDG reagiert schneller als XG.

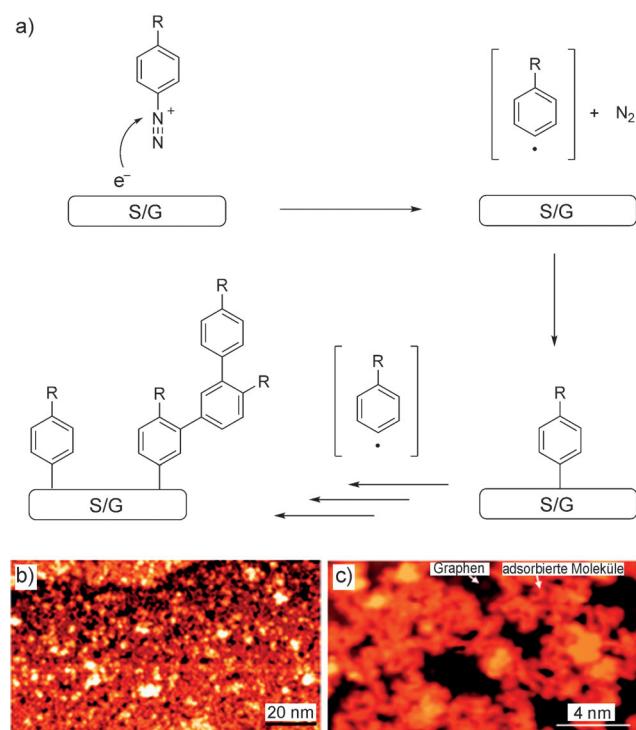


Abbildung 2. a) Aryldiazoniumkupplung an S/G. b,c) STM-Aufnahmen von SiC/EG-(*p*NO₂Ph) bei geringer (b) und starker (c) Vergrößerung zeigen das Vorhandensein der Oligomere. Wiedergabe aus Lit. [44], Copyright 2012 American Chemical Society.

Addition auf Graphen erzeugt werden.^[45] Aryl oligomere wurden mithilfe von Rastertunnelmikroskop (STM)-Aufnahmen nachgewiesen, die das Auftreten einer unregelmäßigen Oberfläche bei Azokupplung auf Graphen zeigten (Abbildung 2b,c). Es wäre äußerst wünschenswert, diesen Prozess steuern zu können und die Bildung der resultierenden, unerwünschten organischen Isolierschicht auf Graphen zu eliminieren, um diese Route bei leitfähigen Bauteilen umsetzen zu können.^[46]

Die chemischen Eigenschaften von Graphen auf Substrat hängen, wie bereits erwähnt, stark von der Form des Graphens, der Anzahl von Schichten und der Natur des Substrats ab. Diese Abhängigkeit spiegelt sich in der Diazoniumchemie deutlich wider. Das Substrat hat einen auffallenden Einfluss auf die Reaktivität.^[47] Mittels CVD hergestelltes Graphen wurde unter Verwendung einer polymervermittelten Überführungsmethode auf verschiedenen Substrate übertragen und nachfolgend mit 4-Nitrophenyldiazonium-tetrafluoroborat funktionalisiert (Abbildung 3).^[47a] Bei den untersuchten Substraten handelte es sich um einen einkristallinen Wafer aus α -Al₂O₃ (c-Fläche Saphir) und drei Substrate aus SiO₂ auf einem Siliciumwafer, nämlich reines SiO₂ sowie SiO₂, das entweder mit einer selbstorganisierten Monolage von Octadecyltrichlorsilan (OTS) oder mit einer mechanisch exfolierten Flocke von einkristallinem hexagonalem Bornitrid (hBN) beschichtet war. Die Funktionalisierung wurde durch Kartieren mit Raman-Spektroskopie bewertet, was ein höheres I_D/I_G -Verhältnis für Graphen auf SiO₂ und Al₂O₃ als für Graphen auf hBN- und OTS-behandelten Substraten ergab.

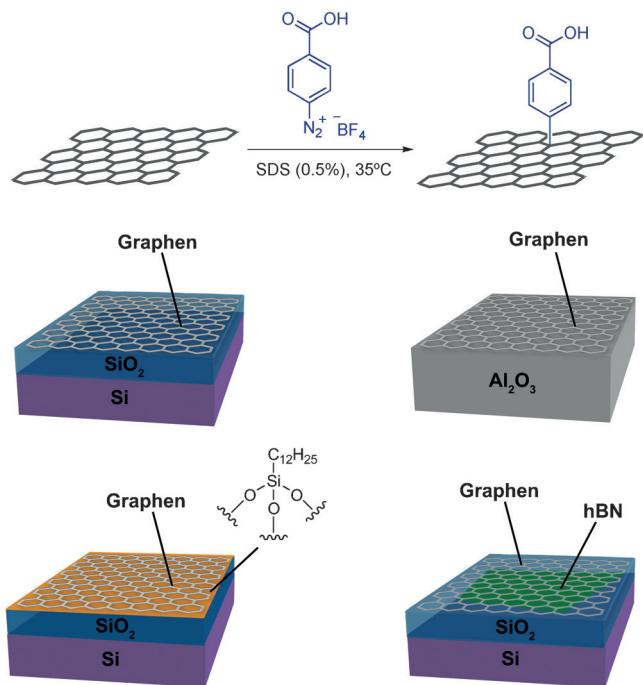


Abbildung 3. Oben: Diazoniumkupplung auf Graphen; unten: die verschiedenen als Substrate für die Fixierung von Graphen verwendeten Materialien. SDS = Natriumdodecylsulfat. Adaptiert aus Lit. [47a].

Dies lässt auf eine geringere Reaktivität bei hydrophoben Substraten schließen. Kontaktwinkelmessungen stimmten mit diesen Befunden überein, da sie eine inverse Korrelation zwischen Hydrophobie und chemischer Reaktivität bestätigten. Die höhere Reaktivität, die bei hydrophilen Substraten (d.h. SiO₂ und Al₂O₃) zu beobachten war, lässt sich den stärkeren Elektronen-Loch-Fluktuationen am Fermi-Niveau von Graphen zuordnen, die durch geladene Verunreinigungen oder polare Adsorbate erzeugt werden, die auf den darunter liegenden Oberflächen vorhanden waren. Dementsprechend wurde die bei hydrophoben Oberflächen beobachtete, geringere Reaktivität mit einem zunehmenden Abstand zwischen solchen geladenen „Pfützen“ und Graphen begründet (d.h. aufgrund einer Doppelschicht im Falle der hBN-beschichteten oder dem organischen Film aus OTS-behandelten Proben).

Es gibt jedoch auch klare Belege dafür, dass die chemische Reaktivität noch von anderen Schlüsselfaktoren abhängt, nämlich von der Anzahl von Graphenschichten und dem Ort auf dem Graphen (d.h., im Volumen, auf der Oberfläche oder an den Kanten).^[48] So wurde einlagiges (single-layer, SL), zweilagiges (bilayer, BL) und mehrlagiges (multilayer, ML) Graphen, das aus der mikromechanischen Spaltung von Graphit erhalten wurde, auf Siliciumwafern abgeschieden und mit 4-Nitrophenyldiazonium-tetrafluoroborat umgesetzt (Abbildung 4). Um die Unterschiede in der Reaktivität der verschiedenen Materialien zu beobachten, wurde wiederum Raman-Spektroskopie genutzt. SLG-Schichten erwiesen sich als annähernd 10-mal so reaktiv wie BLG- und MLG-Schichten. Außerdem waren die Kanten von SLG-Schichten mindestens zweimal so reaktiv wie die Volumen.

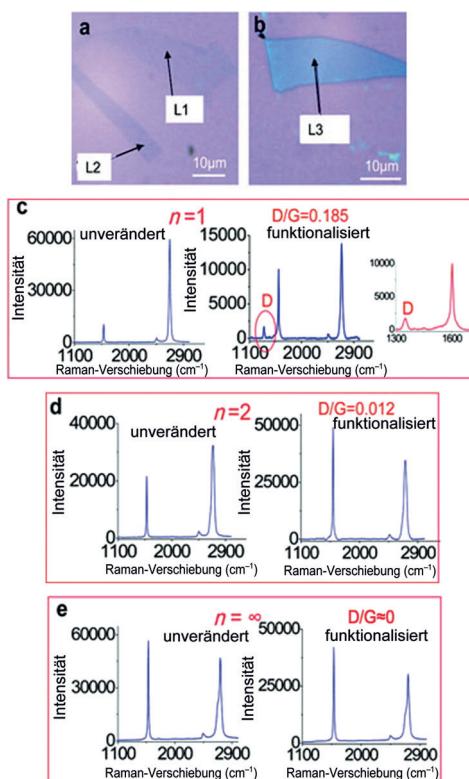


Abbildung 4. Optische Aufnahmen von a) SLG (L1), BLG (L2) und b) MLG (L3). Raman-Spektren von functionalisiertem c) SLG, d) BLG und e) MLG auf Siliciumwafern. D = Fehlordnungs-induzierte Mode. G = E_{2g}-Schwingungsmodus sp²-gebundener C-Atome. Wiedergabe aus Lit. [48b], Copyright 2010 American Chemical Society.

men-SLG-Schichten. Es besteht ein umgekehrter Zusammenhang zwischen Reaktivität und Anzahl von Graphenschichten aufgrund des Vorhandenseins von geladenen Verunreinigungen auf den Substraten. Deren Nettoeffekt ist eine Erhöhung der verfügbaren Elektronendichte für einen Elektronentransfer mit dem Reaktanten, wodurch die Reaktivität des Graphens erhöht wird. Dieser Effekt ist bei einlagigem Graphen ausgeprägter als bei zwei- oder mehrlagigem, da der Abstand zwischen den geladenen Pfützen und der obersten Graphenschicht, die für eine Funktionalisierung zur Verfügung steht, bei den Letzteren größer ist. Außerdem kann die höhere Reaktivität von Graphenkanten gegenüber der von Volumengraphen durch freie Bindungen oder eine veränderte elektronische Struktur an den Kanten begründet werden, da die Symmetrie des Honigwabengitters gegenüber jener der Volumenregion an diesen Stellen gebrochen ist.

Die chemischen Eigenschaften von Graphen auf Substrat hängen auch von der Graphenform ab. Erst kürzlich wurde die Reaktivität von Graphen auf Substrat untersucht, das durch eine Beteiligung von SiO₂-Nanopartikeln (SiO₂-NPs) verformt wurde.^[42a] Durch CVD hergestelltes Graphen wurde auf SiO₂-NPs überführt, die vorher auf einer Siliciumoberfläche abgeschieden worden waren (Abbildung 5). Raster-elektronenmikroskopie(SEM)-Aufnahmen von SiO₂/CVDG zeigten Orte mit verschiedenen starker Krümmung in der Graphenstruktur. Anschließend wurden Proben mit der

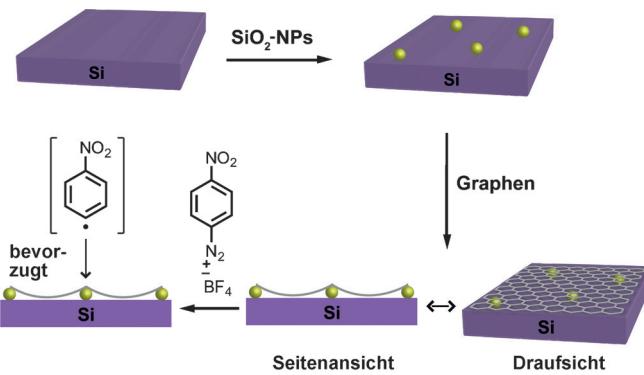
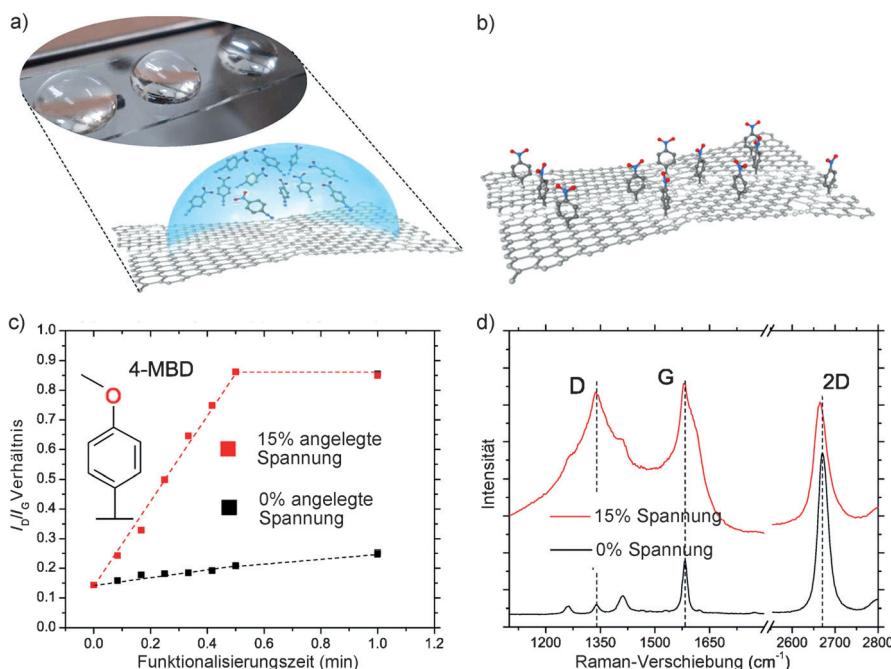


Abbildung 5. Selektive Funktionalisierung auf lokalen Krümmungen von SiO₂/CVDG, unter dem Gold-NPs liegen. Adaptiert aus Lit. [42a], Copyright 2013 Royal Society of Chemistry.

Arylradikal-Vorstufe 4-Nitrophenyldiazonium-tetrafluoroborat umgesetzt. Die kovalente Funktionalisierung wurde mittels Raman-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronspektroskopie (XPS) bestätigt. Die räumliche Verteilung der Arylgruppen auf der Probenoberfläche wurde unter Verwendung einer zweidimensionalen Mikro-Raman-Kartierung im Bereich der D-Bande untersucht, wobei sich eine stärkere Zunahme des I_D/I_G -Verhältnisses in den verformten Bereichen der Graphenoberfläche zeigte. Diese Befunde lassen darauf schließen, dass die Reaktion der Arylradikale auf den gekrümmten Graphenbereichen begünstigt ist, die durch das Vorhandensein von darunter liegenden NPs erhalten wurden.

Die chemische Reaktivität von Graphen lässt sich auch mithilfe von Graphenlagen-Verformungen einstellen, die durch mechanische Spannung erzeugt werden.^[49] Dazu kann ein flexibles Substrat verwendet werden, wie etwa Polydimethylsiloxan (PDMS).^[49a] Beim Aufbringen einer mechanischen Spannung durch Strecken von PDMS wurde auf der Graphenstruktur eine reversible, nicht homogene und beschädigungsreduzierte Verformung erzielt. Anschließend wurde Graphen mit verschiedenen Aryldiazoniummolekülen wie 4-Nitrophenyldiazonium-, 4-Bromphenyldiazonium- und 4-Methoxyphenyldiazoniumsalzen (4-MBD) functionalisiert und mit den entsprechend functionalisierten PDMS/G-Substraten verglichen, auf die keine Spannung aufgebracht wurde. Gespannte Graphenproben zeigten eine bis zu 10-fach höhere Reaktivität als die ungespannten Proben. Darüber hinaus ermöglichte die mechanische Spannung die Funktionalisierung mit 4-Nitrophenyldiazonium, das bei ungespanntem Graphen eine vernachlässigbare Reaktivität aufweist (Abbildung 6). Außerdem wurde in Abhängigkeit vom verwendeten Diazoniumsalz eine p- und n-Dotierung des functionalisierten Graphens erreicht (p-Dotierungsmittel: 4-Nitrophenylgruppe, n-Dotierungsmittel: 4-Methoxyphenylgruppe). Die Dotierung wurde durch die Verschiebung der G- und 2D-Banden in der Raman-Spektroskopie beobachtet, insbesondere durch eine Hoch- oder Tiefverschiebung bei p- bzw. n-Dotierung.

Arylradikale werden üblicherweise durch thermische Zersetzung von Aryldiazoniumsalzen generiert. Alternativ ist auch eine elektrochemische Zersetzung der Diazoniumsalze



unter milden Bedingungen möglich.^[50] Solch ein Ansatz wurde etwa für die Funktionalisierung von hochwertigem, großflächigem SLG verwendet, das mittels CVD erhalten und auf eine SiO₂-Schicht über einem Siliciumwafer überführt wurde. In dem elektrochemischen Verfahren wurde das SiO₂/SLG als Arbeitselektrode in Cyclovoltammetrie(CV)-Experimenten verwendet, indem es in eine saure wässrige Lösung des Reaktanten, d. h. 4-Nitrophenyldiazonium-tetrafluoroborat getaucht wurde. Bemerkenswerterweise wurde eine homogene Funktionalisierung mit einer geschätzten Nitrophenylgruppenabdeckung von 12.7–20.0% der Graphenoberfläche erreicht. Anschließend wurden die Nitrogruppen elektrochemisch zu Aminogruppen reduziert. Letztlich führte das Verfahren, das eine radikalische Addition mit nachfolgender Reduktion umfasste, zur Bildung von C-C-Bindungen auf der Graphenoberfläche, wobei die n-Dotierung mit Aminogruppen eventuell die Öffnung einer Bandlücke im Graphenmaterial bewirkt und die Trägermobilität auf kontrollierbare Weise moduliert.

Organische Gruppen, die durch Diazoniumchemie auf substratfixiertes Graphen überführt wurden, können auch genutzt werden, um weitere Modifizierungen mit komplexeren Moleküleinheiten wie DNA, Proteinen oder Antikörpern für Anwendungen in der Biosensorik oder bei der Immobilisierung von Biomolekülen nutzbar zu machen. Angesichts der selektiven Reaktivität von Arylradikalen auf hydrophilen Oberflächen, wie oben beschrieben,^[47a] wurde per CVD hergestelltes Graphen mithilfe reaktiver Prägelithographie auf ein strukturiertes Substrat überführt, das sowohl hydrophobe (OTS) als auch hydrophile Bereiche (SiO₂) aufwies. Anschließend wurde es mit 4-Carboxyphenyldiazonium-tetrafluoroborat funktionalisiert (Abbildung 7). Die Einführung

der Carboxyphenyleinheiten wurde mittels ATR-Infrarotspektroskopie (ATR = abgeschwächte Totalreflexion) bestätigt. Die Bindung von Carboxyphenylgruppen auf Graphen ermöglicht die Bildung von Amidbindungen mit *N*_ω*N*_α-Bis(carboxymethyl)-L-lysin-Hydrat, was zur Bildung von Nitrilotriessigsäure(NTA)-Einheiten führte, die in der Lage waren, Nickel(II) zu chelatisieren. Auf diese Weise entstanden auf dem funktionalisierten Graphen bei Zugabe von NiCl₂ NTA-Ni-Komplexe, die als Anker für Polyhistidin-(His)-markiertes EGFP (enhanced GFP; GFP = grün fluoreszierendes Protein) verwendet wurden, was eine Detektion mithilfe konfokaler Fluoreszenzmikroskopie möglich machte.

Als alternative Methode zur Addition von Phenylradikalen gibt es zusätzlich zur Diazoniumsalzchemie noch den photochemischen Ansatz, bei dem Benzoylperoxid als Phenylradikalvorstufe unter Laserbestrahlung verwendet wird (Abbildung 8a).^[51] Die Reaktion wurde mit mechanisch exfoliertem Graphen auf einem mit Siliciumoxid beschichteten Siliciumwafer (SiO₂/G) durchgeführt. Die kovalente Funktionalisierung wurde durch das Auftreten einer intensiven D-Bande bei $\tilde{\nu} = 1343\text{ cm}^{-1}$ im Raman-Spektrum bestätigt (Abbildung 8b).

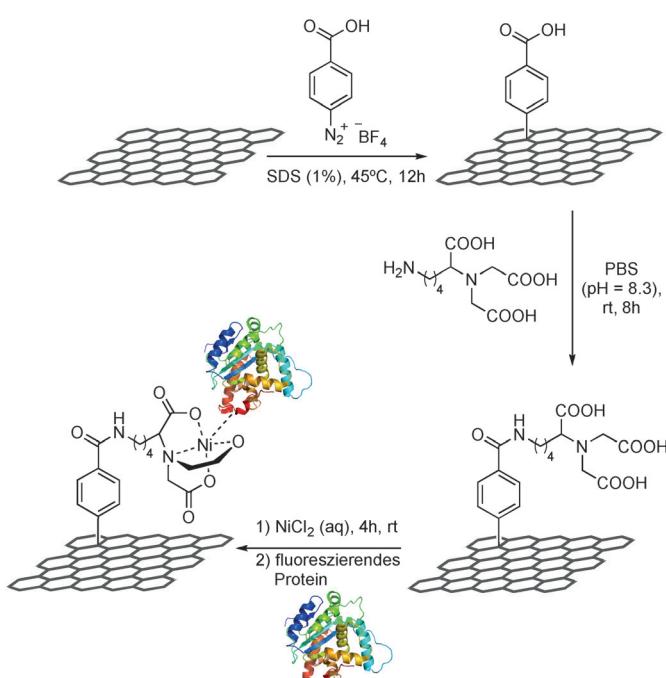


Abbildung 7. Verankerung von fluoreszierendem Protein auf funktionalisiertem CVDG auf OTS-strukturiertem SiO₂. PBS = Phosphat-gepufferte Kochsalzlösung. Adaptiert aus Lit. [47a].

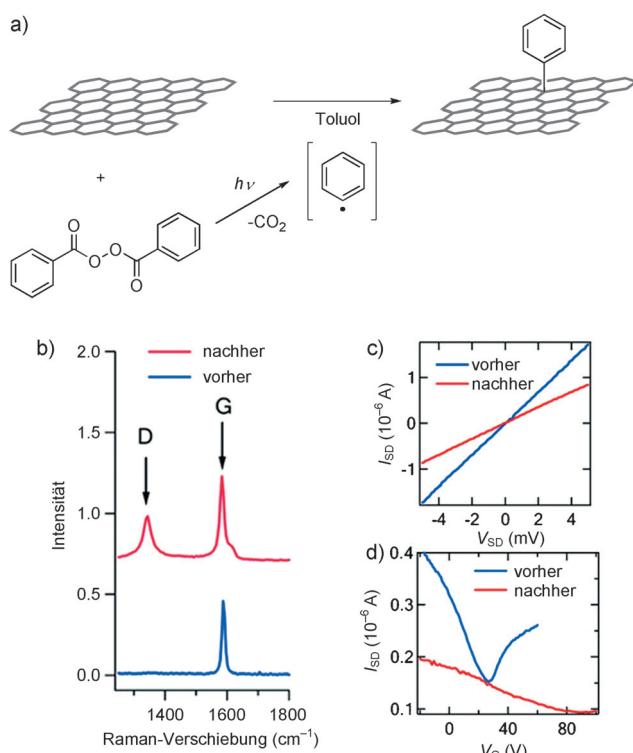


Abbildung 8. a) Radikalische Funktionalisierung von Graphen mit Phenylgruppen mithilfe photochemischer Zersetzung von Benzoylperoxid in einer Auftröpfösung auf SiO_2/G . b) Raman-Spektren sowie c) Output- und d) Übertragungseigenschaften ($V_{SD}=1 \text{ mV}$) von SiO_2/XG vor (blau) und nach (rot) Funktionalisierung. Wiedergabe aus Lit. [51], Copyright 2009 American Chemical Society.

Der vorgeschlagene Mechanismus für diese Reaktion startet mit einem Elektronentransfer vom photoangeregten Graphen auf das physisorbierte Benzoylperoxid. Anschließend zersetzt sich die zugehörige angeregte Spezies zum Phenylradikal, das mit den sp^2 -Kohlenstoffatomen der Graphenbaulbenen reagiert. Zudem wurde die Reaktivität von mikrometergroßen SLG- und FLG-Filmen (FLG=few-layer graphene, weniglagiges Graphen) verglichen. Hier zeigte sich, dass die Reaktivität für SLG 14-mal höher als für FLG war. Da die photochemische Reaktion auf einem Graphen-Feldeffekttransistor(GFET)-Bauteil durchgeführt wurde, verringerte sich die elektrische Leitfähigkeit merklich (50 %), was mit der Einführung von Defektzentren sowie mit dem Inkrement des p-Dotierungsniveaus aufgrund der Physisorption von Benzoylperoxid auf der Graphenoberfläche in Einklang ist (Abbildung 8c,d).

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Phenylradikalen besteht in der elektrochemischen Zersetzung von Aryliodoniumsalzen.^[52] $\text{SiC}(0001)/\text{EG}$ wurde mit Trifluoromethylphenyl ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4^-$) funktionalisiert, einer nicht reaktiven, hydrophoben, elektronenziehenden Gruppe, die aus einem symmetrischen Aryliodoniumsalz erhalten wurde (Abbildung 9). Das zur Zersetzung des entsprechenden Iodoniumsalzes notwendige Reduktionspotential war höher als mit den analogen Diazoniumsalzen. Hervorzuheben ist, dass die elektrochemische Verankerung von $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4^-$ -Einheiten auf EG die Anzahl der elektronischen Zustände sowie

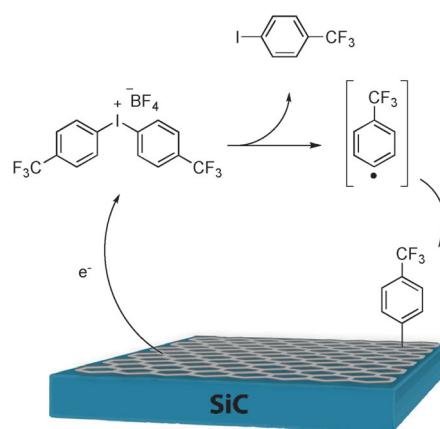


Abbildung 9. Vorgeschlagener Mechanismus für die radikalische Funktionalisierung von SiC/EG mit Trifluoromethylphenyliodonium basierend auf Lit. [52].

die Hydrophobie des Graphenmaterials erhöhte, was eine Folge der senkrechten Orientierung der Fluorgruppen zur Oberfläche war.

Ein besonderer Fall der radikalischen Funktionalisierung mit aromatischen Einheiten auf substratfixiertem Graphen ist die reversible Kolbe-Reaktion zur Manipulation der Bandstruktur von Graphen. Die Reaktion besteht aus einer elektrochemischen Oxidation von Carboxylatgruppen mit anschließender Addition der entstehenden Kohlenstoffradikale.^[53] Genauer betrachtet beruhte die reversible elektrochemische Funktionalisierung auf der radikalischen Addition von 1-Naphthylmethylgruppen (-CH₂Naph) an SiC/EG . Das Material wurde als Arbeitselektrode in CV-Experimenten genutzt und wurde daher in eine Lösung von 1-Naphthylesigsäure getaucht. Beim Anlegen des Oxidationspotentials kam es zur Oxidation von 1-Naphthylacetat (bei 0.93 V gegen eine gesättigte Kalomelelektrode, GKE), was die chemische Modifizierung von Graphen durch Addition von 1-Naphthylmethylradikalen ermöglichte (Abbildung 10). Eine vollständige Funktionalisierung von EG wurde während des ersten Durchlaufs (Vorschubgeschwindigkeit = 0.2 Vs⁻¹) ohne Weiteres erreicht, was durch das Verschwinden der CV-Kurve in nachfolgenden Zyklen bestätigt wurde. $\text{SiC}/\text{EG}-\text{CH}_2\text{Naph}$ zeigte eine Oberflächenbedeckung durch die einführten organischen Gruppen von $1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

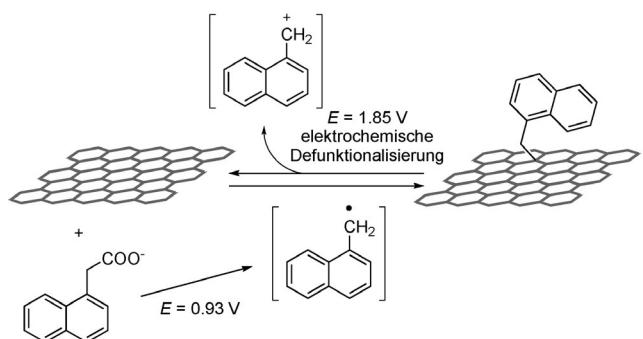


Abbildung 10. Reversible elektrochemische Herstellung von $\text{SiC}/\text{EG}-\text{CH}_2\text{Naph}$.

Zudem ist darauf hinzuweisen, dass die vollständige Passivierung der Graphenoberfläche unabhängig von der Konzentration der Radikalvorstufe war. Ein weiterer, auch sehr interessanter Aspekt ist, dass der gesamte Prozess vollständig reversibel ist. Tatsächlich wurde über zwei Zyklen oxidativer CV (zwischen 1 und 2.5 V gegen GKE) eine vollständige Defunktionalisierung erreicht. Bemerkenswerterweise zeigte das resultierende Graphenmaterial ein elektrisches Verhalten ähnlich dem von reinem EG, und seine Oberfläche konnte wiederum unter oxidativen Bedingungen funktionalisiert werden.

Radikalische Reaktionen an Graphen gelten auch als leistungsstarke chemische Strategie, um Polymere auf Graphenoberflächen zu kuppeln. So wurde an SiC/EG und Cu/CVDG eine kovalente In-situ-Modifizierung durch Photopolymerisation mit Styrol durchgeführt, was unter Verwendung einer Maske zu Polystyrolbürsten auf dem Kohlenstoffmaterial führte (Abbildung 11).^[54] Die kovalente Bindung wurde per Infrarot-Fourier-Spektroskopie mit diffuser Reflexion bestätigt, wobei die Spektren die charakteristischen Vibrationsmoden der Polystyrolgruppen zeigten. Die UV-induzierte Polymerisation verursachte keine weiteren Defekte in der konjugierten Graphenstruktur, wie durch das unveränderte I_D/I_G -Verhältnis in der Raster-Raman-Spektroskopie sowie durch das Fehlen von Schwankungen in elektrischen Transportmessungen bestätigt wurde. Diese Befunde lassen darauf schließen, dass die Photopolymerisation an bestehenden Defekten der Basalebene von Graphen stattgefunden hat.

Erst kürzlich wurde die direkte Photopolymerisation von CVDG-Transistoren auf einem Polymethylmethacrylat(PMMA)-Substrat durchgeführt, um ein vielseitiges Gerüst für Biosensoranwendungen zu schaffen.^[55] Diese Funktionalisierung auf GFETs ermöglichte die Detektion des Neurotransmitters Acetylcholin mithilfe zweier Funktionalitäten (Abbildung 12). Um die entsprechenden Funktionalitäten zu erhalten, wurden zwei Monomere verwendet: 1) *tert*-Butylmethacrylat (*t*BMA) zur Einführung der Carboxygruppen für die Enzymimmobilisierung auf Graphen über eine Peptidbindung und 2) *N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) zum Einbau von pH-empfindlichen funktionellen Gruppen für die Detektion von Nebenprodukten der Enzymreaktion. Die Funktionalisierung wurde mittels XPS des Stickstoff-1s-Rumpfniveaus bestätigt, das die entsprechenden Peaks für die Dimethylaminogruppen im Polymer zeigte. Allerdings führte die kovalente Funktionalisierung nicht zur Einführung zusätzlicher Defekte, was sich an der unveränderten D-Bande in den Raman-Spektren zeigte. Analog zum oben beschriebenen Polymerisationsverfahren tritt die Polymerisation auch in diesem Fall wahrscheinlich an den bestehenden Defekten der Graphenstruktur auf.

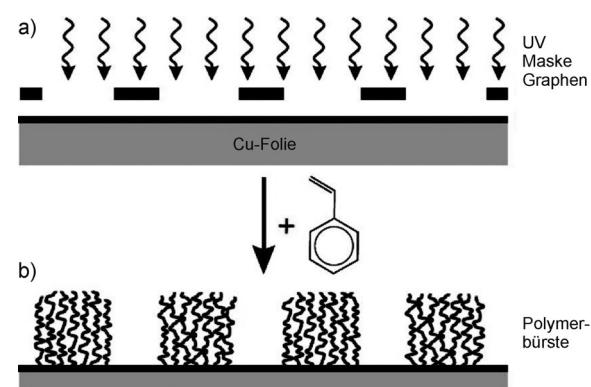


Abbildung 11. UV-unterstützte Polymerisation von einlagigem Cu/CVDG. Wiedergabe aus Lit. [54], Copyright 2011 American Chemical Society.

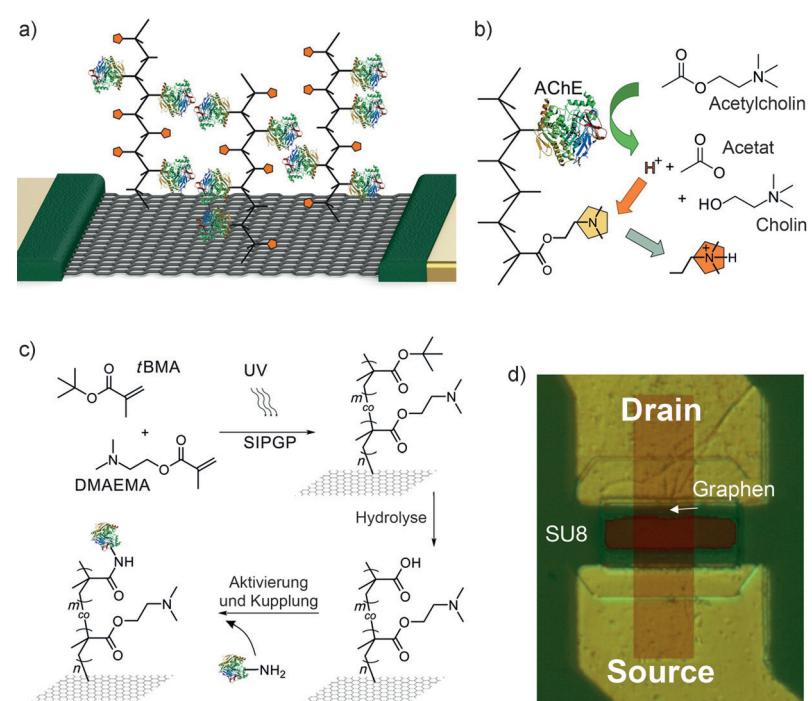


Abbildung 12. a) Schematische Darstellung eines GFET-Biosensors auf Basis von photopolymerisiertem PMMA/CVDG. b) Sensormechanismus des Biosensors. c) Bildung von PMMA/CVDG, funktionalisiert mit Enzym. d) Aufbau des GFET. Wiedergabe aus Lit. [55], Copyright 2014 American Chemical Society.

3.2. Cycloadditionen

Reversible Modifizierungen der Bandlücke und der Leitfähigkeit von Graphen auf Substrat lassen sich üblicherweise mithilfe von Diels-Alder-Reaktionen durchführen. Eine [4+2]-Cycloaddition auf Graphen führt zu Veränderungen der Hybridisierung eines Paars benachbarter Kohlenstoffatome des konjugierten Systems von sp^2 zu sp^3 , was zu einer effektiven Öffnung einer Bandlücke des Kohlenstoffmaterials führt. [4+2]-Cycloadditionen werden durch HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zwischen Dien und Dienophil gesteuert, und die Energielücke zwischen den Or-

bitalen ist umgekehrt proportional zur Reaktivität. Der Dirac-Punkt, d.h. der Punkt, an dem das Leitungs- und das Valenzband von Graphen am Fermi-Niveau konvergieren, ermöglicht dem Graphen bei [4+2]-Cycloadditionen, als Dien wie auch als Dienophil zu fungieren.^[56]

Sarkar et al. haben die Reaktivität von XG und EG auf Si-Substraten in Diels-Alder-Reaktionen untersucht.^[57] Zum einen wurde dabei Graphen als Dien zusammen mit den aktivierte Dienophilen Tetracyanethylen (TCNE) und Maleinsäureanhydrid (MA) verwendet und die Reaktion mit Raman-Spektroskopie überwacht (Abbildung 13). Die Reaktion der beiden Graphenderivate mit TCNE bei Raumtemperatur wies eine signifikante Zunahme des I_D/I_G -Verhältnisses auf, das sich bei Temperaturerhöhung umkehrte und so die Reversibilität des Prozesses bestätigte. Außerdem zeigte die Reaktion von MA mit Si/EG eine Funktionalisierung bei 70°C, während die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei 150°C beobachtet wurde. Diese kovalente Funktionalisierung ist im Hinblick auf eine reversible Manipulation der Gra-

phenbandlücke und der Leitfähigkeit für elektronische Anwendungen äußerst interessant.

Zum anderen wurde die Rolle von Graphen auf Si-Substraten als Dienophil unter Verwendung von 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien untersucht. Bei 50°C erhaltene Graphenaddukte zeigten ein höheres Funktionalisierungsniveau als bei höheren Temperaturen erhaltene, was wohl eine Folge ihrer Instabilität ist. Auch hier wurde die vollständige Retro-Diels-Alder-Reaktion bei 150°C erreicht.

Graphen kann auch in [4+2]-Cycloadditionen mit Arien als Dien wirken, und es wurden bereits mehrere Arin-Cycloadditionsreaktionen an verschiedenen Kohlenstoffnanomaterialien beschrieben. Zum Beispiel führt die Cycloaddition von Didehydrobenzol an Fullerenen zu [2+2]-Addukten.^[58] Allerdings gibt es für an Kohlenstoffnanoröhren,^[59] Kohlenstoffnanohörnern^[60] und Graphen^[61] durchgeführte Reaktionen bisher keine experimentellen Belege bezüglich der exakten Struktur des erhaltenen Addukts. Mehrere theoretische Untersuchungen lassen darauf schließen, dass die Art der Cycloaddition von Didehydrobenzol an Kohlenstoffnanoröhren (d.h. entweder [4+2] oder [2+2]) von verschiedenen Parametern abhängt, wie der Art der verwendeten Kohlenstoffnanoröhre (d.h. Anzahl der Wände, Chiralität usw.) und deren Durchmesser.^[59b, 62] Ebenso lässt sich realistischerweise annehmen, dass bei Kohlenstoffnanohörnern angesichts der verschiedenen Durchmesser, die in deren konischen Nanostrukturen gleichzeitig vorkommen, beide mechanistischen Wege möglich sein sollten.^[60] Im Falle von Graphen lassen sich Rechnungen anführen, die nahelegen, dass die Reaktion mit Didehydrobenzol an einem Graphenfragment aus 4x4 Elementarzellen durch eine [2+2]-Cycloaddition erfolgt.^[63] Berücksichtigt man jedoch die Eigenschaften der Graphenstruktur, einschließlich Defekten, Rauheit und Deformationen, scheint die Annahme sinnvoll, dass sowohl die [4+2]- als auch die [2+2]-Cycloaddition stattfinden kann (Abbildung 14).

Die Arin-Cycloaddition an Graphen auf Substraten wurde unter milden Bedingungen durchgeführt, wobei Cu/G mit großer Oberfläche mehrere Tage lang in eine Mischung aus *o*-(Trimethylsilyl)phenyltriflat (als Didehydrobenzolvorstufe) und Caesiumfluorid eingetaucht wurde (Abbildung 15a).^[64] Didehydrobenzol wurde durch Fluor-induzierte Eliminierung von Trimethylsilyl (TMS) und Triflat (OTf) aus der entsprechenden Vorstufe erhalten. Das Auftreten von Signalen bei der Raman- und energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigte die kovalente Modifizierung der Kohlenstoffnanostruktur (Abbildung 15b-f). Die

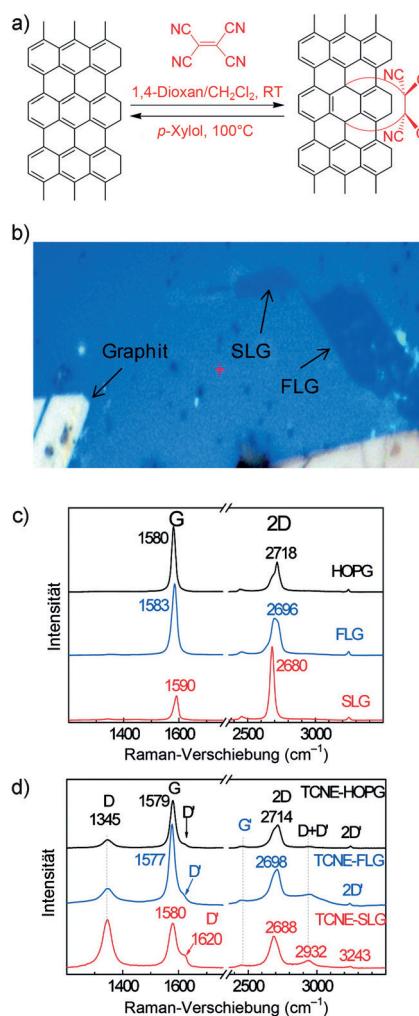


Abbildung 13. a) Diels-Alder-Reaktion von SiO₂/XG mit TCNE. b) Optische Aufnahme, die ein Stück Graphit, SLG und FLG in der Probe von SiO₂/G zeigt. c), d) Raman-Spektren von Graphit, FLG und SLG c) vor und d) nach der Diels-Alder-Reaktion. Wiedergabe aus Lit. [57], Copyright 2011 American Chemical Society.

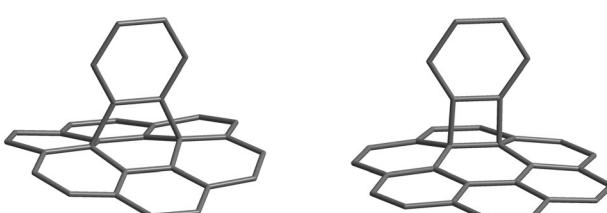


Abbildung 14. 3D-Simulation zweier möglicher Addukte einer [4+2]- (links) und [2+2]-Cycloaddition (rechts) von Graphen mit Didehydrobenzol.

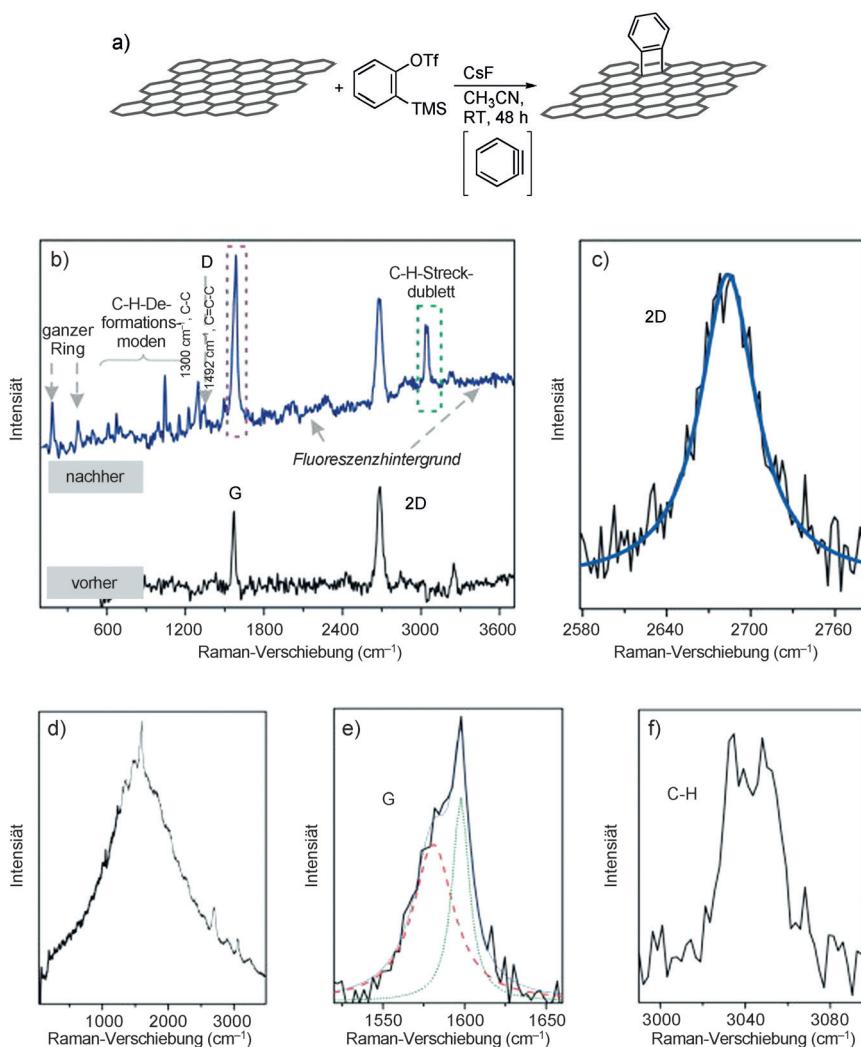


Abbildung 15. Cycloaddition von Cu/G mit Didehydrobenzol, erzeugt aus der Fluorid-induzierten Zersetzung von *o*-(Trimethylsilyl)phenyltriflat. Raman-Spektren von Cu/G vor (schwarz) und nach (blau) achtjähriger Didehydrobenzol-Cycloaddition. Wiedergabe aus Lit. [64], Copyright 2013 Elsevier.

Raman-Spektren zeigten direkte Signale von Benzoleinheiten, etwa den Banden für die C=C-C-Schwingungen ($\tilde{\nu} = 1595$ und 1492 cm^{-1}), C-C-Schwingungen ($\tilde{\nu} = 1300 \text{ cm}^{-1}$) sowie C-H-Streck- und Deformationsschwingungen bei verschiedenen Frequenzen. Bemerkenswerterweise generiert Graphen auch Fluoreszenz, die im Raman-Spektrum sichtbar ist.

Graphen auf Substraten wurde auch durch [2+1]-Cycloadditionen funktionalisiert. Es gibt unterschiedliche Ansätze zur Funktionalisierung von Graphen mit dieser Art von pericyclischen Reaktionen,^[65] jedoch wurde bisher nur über die Addition von Nitrenen berichtet. So wurden thermisch generierte Nitrenreste aus Azidotrimethylsilan zur Modifizierung von SiC/EG unter Vakuum verwendet.^[66] Die Nitrenreste reagierten mit C=C-Bindungen am Graphen unter Bildung von Aziridinaddukten, was zur Bildung zweier benachbarter sp³-hybridisierter Kohlenstoffatome führte. Der Funktionalisierungsgrad wurde durch XPS bestimmt und war vergleichsweise gering, wie durch das Intensitätsverhältnis von

$N/C \approx 0.019$ gezeigt (Abbildung 16). Zudem ergab hochauflösende Photoemissionsspektroskopie (HRPES) eine Bandlückenöffnung von 0.66 eV wegen der kovalenten Modifizierung. Tempern des funktionalisierten Graphens bei hohen Temperaturen verursachte ein Schließen der Bandlücke und die Rückkehr zum intrinsischen metallischen Verhalten von Graphen.

3.3. Einführung von einzelnen Atomen

Graphen kann auch durch Bindung von Atomen, einschließlich Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Sauerstoff, kovalent modifiziert werden. Diese kovalenten Modifizierungen sind sehr interessant, da es sich in der Regel um reversible Prozesse handelt, die hohe Funktionalisierungsniveaus ermöglichen. So können halbmetallische, halbleitende oder isolierende Materialien entworfen werden. Außerdem kann das funktionalisierte Material einer weiteren kovalenten Funktionalisierung unterzogen werden.

3.3.1. Hydrierung

Die Hydrierung von Graphen auf Substraten kann mithilfe von flüssigkeits- und plasmabasierten Prozessen erreicht werden.^[67] Der erste Ansatz wurde von Geim und Novoselov berichtet.^[68] Sie erreichten eine partielle Hydrierung von XG auf SiO₂/Si durch

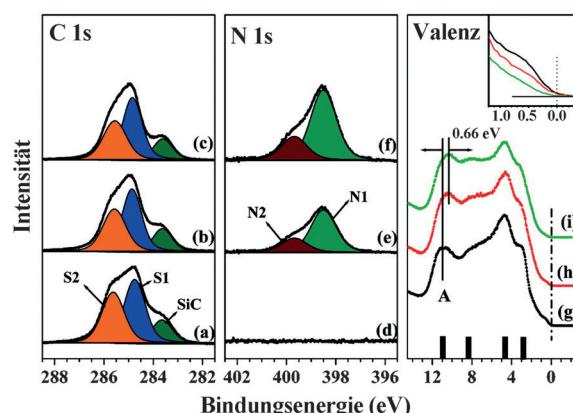


Abbildung 16. HRPES-Experimente an mit Azidotrimethylsilan funktionalisiertem Graphen: a)–c) C1s-Rumpfniveau-Spektren, die bei 320 eV erhalten wurden, d)–f) N1s-Rumpfniveau-Spektren, die bei 500 eV erhalten wurden, und g)–i) Valenzbandspektren bei 130 eV. Proben: SLG (a), (d) und (g); höher (b,e,h) und weniger funktionalisiertes EG bei 100°C, (c,f,i). Wiedergabe aus Lit. [66], Copyright 2009 American Chemical Society.

eine zweistündige Wasserstoffplasmabehandlung, wodurch das hoch leitfähige Halbmetall mit Nullbandlücke in einen Isolator überführt wurde. Die kovalente Funktionalisierung ließ sich leicht umkehren, indem bei einer hohen Temperatur getempert wurde (450°C in Ar-Atmosphäre, 24 h).

Zum Erzielen einer hohen Wasserstoffbedeckung sind flüssigkeitsbasierte Verfahren am erfolgreichsten. Ein wohlbekanntes Beispiel hierfür ist die Birch-Reduktion.^[69] Die Umsetzung von durch CVD hergestelltem, einlagigem Graphen auf SiO_2/Si mit einer Li/NH_3 -Lösung und anschließendem Quenching in Ethanol führte in nur wenigen Sekunden zu hydriertem Graphen, das auch als Graphan, G-H, bezeichnet wird. Die Raman-Spektroskopie zeigte eine starke Zunahme von sp^3 -Kohlenstoffatomen auf der Graphenstruktur mit einem I_D/I_G -Verhältnis von 1.57 und einer Verbreiterung aller Banden. Außerdem ergab die XPS-Analyse keinerlei Zunahme der Heteroatom-Konzentration, was bestätigte, dass keine anderen Nebenreaktionen aufgetreten waren. Die drastische Hydrierung führte zur Eliminierung der elektronischen Leitfähigkeit im Graphenmaterial und wandelte es in einen Isolator mit sehr hohem spezifischem Widerstand um. Außerdem bestätigten Raman-Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen die vollständige Reversibilität des Prozesses durch Temperiern. Beim Quenching der Birch-Reduktion mit Tributylzinnchlorid anstelle von Ethanol wurde eine neue Funktionalisierung der Kohlenstoffstruktur mit Tributylzinn-Einheiten erreicht, wie durch XPS-Analyse bestätigt wurde.

Ein hohes Hydrierungsniveau von wenigstens CVDG auf SiO_2/Si wurde durch Mikrowellenplasmabehandlung erreicht.^[70] In diesem Fall wurden Veränderungen der elektronischen und magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von verschiedenen Substrattemperaturen in die Struktur eingeführten Wasserstoffs gemessen, wodurch Graphen in ein bei Raumtemperatur ferromagnetisches Halbleitermaterial umgewandelt wurde. Diese Funktionalisierung eröffnete die Möglichkeit, G-H in Spintronik-Nanobauteilen, Magnetoresistenz- oder magnetischen Speicherbauteilen zu verwenden.

EG wurde auch partiell hydriert;^[71] ein Beispiel ist die Hydrierung von Ir(111)/EG zur Manipulation der Bandlücke.^[71a] Die Kombination aus winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie und STM-Analyse von EG-H zeigte eine von der H-Bedeckung abhängige Bandlückenöffnung, wobei bei 23% H-Bedeckung eine Bandöffnung von 73 eV erreicht wurde.

Die Hydrierung ist auch eine nützliche Strategie zur Strukturierung von Graphen.^[72] XG auf Si/SiO_2 wurde mit Wasserstoff-Silsesquioxan (HSQ) beschichtet und anschließend einem Elektronenstrahl ausgesetzt. Die Bestrahlung spaltete Si-H-Bindungen, wodurch H-Spezies erzeugt wurden, die mit den sp^2 -Kohlenstoffatomen auf den Basalebenen des Graphens reagierten. Dieser Ansatz ist bezüglich der Anzahl von Graphenlagen bei Raumtemperatur hoch selektiv. So wurden auf SLG höhere Hydrierungsgrade erreicht als auf BLG. Dies wurde dem Fehlen der π -Stapelung bei SLG sowie den aus der Ebene ragenden Deformationen zugeschrieben, die den Übergangszustand der Hydrierungsreaktion stabilisieren. Außerdem war die Hydrierung durch Temperiern ohne Weiteres umkehrbar (100–200°C). Diese Ergebnisse ermöglichen die örtlich begrenzte Erzeugung der

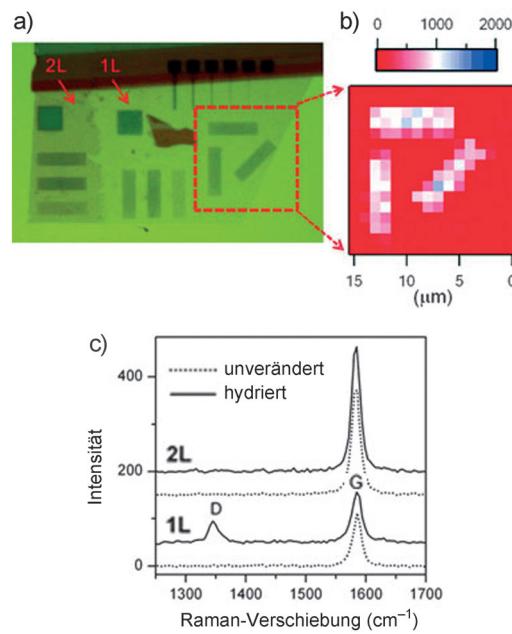


Abbildung 17. a) Optische Aufnahme eines mittels Hydrierung elektrodenstrahlstrukturierten SiO_2/G . b) Raman-Karte der D-Bande für den quadratischen Bereich in (a). c) Raman-Spektren der Quadrate 2L und 1L in (a). Wiedergabe aus Lit. [72], Copyright 2008 American Chemical Society.

reaktiven Spezies, um den Weg in Richtung einer reversibel steuerbaren Mikrostrukturierung von funktionalisierten Graphenstellen zu ebnen (Abbildung 17).

Erst kürzlich wurde auch untersucht, wie die chemische Reaktivität von Graphen auf Substrat in Hydrierungsprozessen von der Natur des Substrats abhängt.^[73] Dafür wurden verschiedene XG-basierte Graphene auf Substrat hergestellt: SiO_2/SLG , SiO_2/BLG , MoS_2/SLG und WS_2/SLG , wobei die zugehörigen Dichalkogenide zweidimensionale (2D-)Materialien sind. Nach Umsetzung mit HSQ unter Elektronenbestrahlung zeigte SiO_2/SLG die stärkste D-Bandenintensität, während SiO_2/BLG , MoS_2/SLG und WS_2/SLG keine Veränderung der D-Bande aufwiesen. Den Autoren zufolge liegt der Hauptgrund der hohen chemischen Stabilität dieser aus 2D-Strukturen aufgebauten Graphenstrukturen im Wesentlichen in der starken Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen der Graphenlage und dem 2D-Substrat, die eine geometrische Gitterverformung des Graphens in der Reaktion behindert.

3.3.2. Halogenierung

Eine weitere wichtige Klasse der Anbindung einzelner Atome ist die Halogenierungsreaktion. Graphen kann typischerweise mithilfe verschiedener Verfahren halogeniert werden. Diese Art von Funktionalisierung wurde bisher nur mit Fluor oder Chlor erreicht, da mit den anderen Halogenen Stabilitätsprobleme auftraten. Die Halogenierung von Graphen auf Substrat kann über verschiedene Wege erreicht werden, z. B. durch Behandlung mit einem halogenbasierten Plasma,^[74] durch Wechselwirkung mit Fluoratomen, die aus der Zersetzung von Fluorierungsmitteln wie XeF_2 stam-

men,^[75] oder mithilfe photochemischer Reaktionen.^[76] Die Kinetik der Fluorierung ist schnell, weshalb die Reaktion hinsichtlich des Funktionalisierungsgrads schwer zu kontrollieren ist.^[74e] Infolgedessen ergab die Bindung von Fluor Produkten mit breiten Bandlücken sowie verringriger Leitfähigkeit und Ladungsmobilität. Darüber hinaus kann fluoriertes Graphen als eine zweckdienliche Vorstufe zur Synthese anderer Graphenderivate betrachtet werden, da es empfänglich für nukleophile Angriffe ist.^[77]

Vor kurzem wurde über die Fluorierung von SiC/EG unter Verwendung von Plasma-SF₆ berichtet.^[74a] Das resultierende, partiell fluorierte Graphen zeigte F/C-Verhältnisse von 0.05 auf der C-terminierten Fläche sowie 0.1 an der Si-terminierten Fläche von SiC, was per XPS-Analyse bestätigt wurde. Im Unterschied dazu führte die Umsetzung von SiO₂/CVDG mit XeF₂-Gas bei 30 °C zu einem beidseitig hoch funktionalisierten Material mit einer C₁F₁-Stöchiometrie; dies war möglich, weil das Gas durch natürlich vorkommende, kleine Löcher unter die Graphenlage gelangen kann, wo es vorzugsweise Silicium ätzt und zugleich die Graphenrückseite fluoriert.^[75a] Eine analoge Behandlung von Cu/CVDG führte zu einseitig funktionalisiertem Material mit einer C₄F₁-Stöchiometrie (25 % F-Bedeckung). Das Raman-Spektrum des einseitig funktionalisierten Graphens zeigt das Auftreten eines D-Signals ($\tilde{\nu} = 1350 \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Verbreiterung der Graphenbande ($\tilde{\nu} = 1580 \text{ cm}^{-1}$), was eine Folge der starken sp³-Hybridisierung der Kohlenstoffatome ist. Im Unterschied dazu löscht die beidseitige Funktionalisierung von Graphen die Raman-Signale als Folge der drastischen Strukturveränderungen aus.

Die Chlorierung verläuft langsamer als die Fluorierung, was eine bessere Kontrolle des Funktionalisierungsniveaus ermöglicht, ohne dass dem Material umfassende Strukturschäden zugefügt werden. Zum Beispiel zeigte Cu/CVDG nach einer Plasmabehandlung mit Chlor eine Zunahme des elektrischen Leitwerts.^[74b] Die Chlorierung von Graphen auf Substrat führt nur zu einer partiellen Funktionalisierung, wobei ein photochemischer Prozess eine 8-prozentige Cl-Bedeckung auf SiO₂/G ergab,^[76a] während ein chloridbasiertes Plasma auf Au/G-Cl zu einer 8.5-prozentigen Bedeckung führte.^[74e] Erst kürzlich wurde die Chlorierung von einlagigem Cu/CVDG durch Abstimmen der Plasmabedingungen gesteuert (Abbildung 18).^[74b] Es wurden verschiedene Funktionalisierungsniveaus erreicht, wobei die optimierten Bedingungen zu einer Oberflächenbedeckung von 45 % mit einer guten Trägermobilität des G-Cl-Materials führten. Durch die Einstellung der Plasmabedingungen war es auch möglich, die Wechselwirkung zwischen Graphen und Chloratomen zu steuern (d.h. durch Ionenbindung, kovalente Bindung oder Defektbildung).

Wege zu G-Cl sind so interessant, weil sie durch Substitution des Cl, das im Allgemeinen eine gute Abgangsgruppe ist, den Weg für die Einführung anderer Moleküle ebnen. Kürzlich wurde SiC/EG-Cl durch eine nukleophile Substitution mit einem Grignard-Reagens funktionalisiert (CH₃MgBr; Abbildung 19).^[76b] STM-Aufnahmen zeigten, dass die Photochlorierung auf den Bereichen erfolgte, in denen das Graphen als Monolage vorhanden war. Die Funktionalisierung mit dem Grignard-Reagens wurde durch

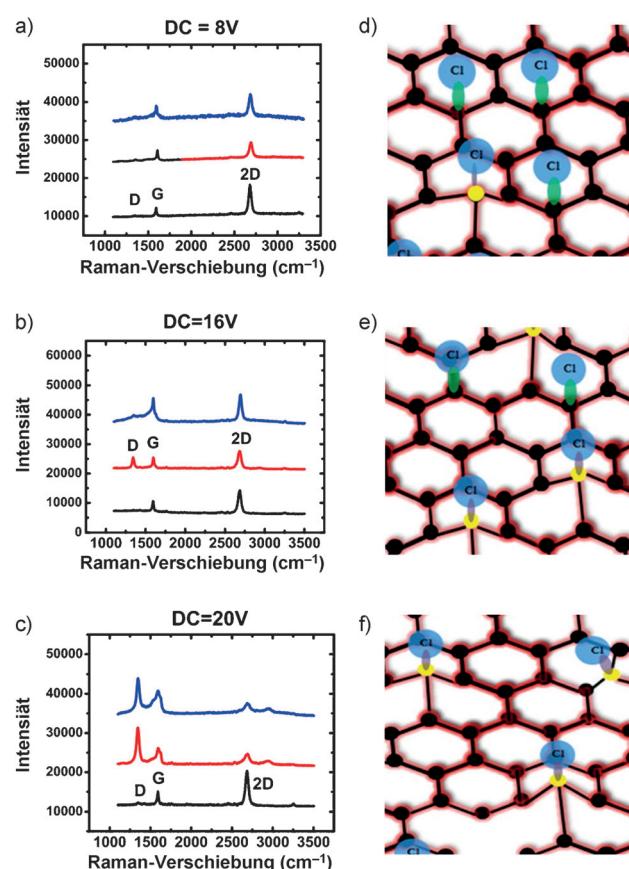


Abbildung 18. a)–c) Entwicklung von Raman-Spektren von Cu/CVDG bei verschiedenen Spannungen während einer Plasmabehandlung. Blau: nach Tempern, rot: nach Chlorierung, schwarz: vor Chlorierung. d)–f) Strukturelle Darstellung von Cu/CVDG bei verschiedenen Spannungen. Die gelben Punkte geben die Kohlenstoffatome an, die eine Umwandlung von sp²- zu sp³-Hybridisierung erfahren. Die violetten Bindungen sind kovalente C-Cl-Bindungen. Die grünen Bindungen sind Ionenbindungen zwischen C und Cl. Wiedergabe aus Lit. [74b], Copyright 2013 American Chemical Society.

das Verschwinden der Cl-Peaks und die gleichzeitige Zunahme des C1s-Signals in der XPS-Analyse bestätigt.

3.3.3. Oxidation

Die Oxidation ist in der Forschung traditionell die üblichste Methode, um Graphenderivate zu modifizieren, deren Eigenschaften einzustellen und deren Funktionalisierung zu untersuchen.^[13e] Oxidiertes Graphen auf Substrat kann recht einfach ausgehend von Graphit durch eine aggressive Säurebehandlung hergestellt werden, z.B. mit dem Hummers-Verfahren.^[78] Dieses Material zeigt jedoch schlechtere Leitfähigkeit als andere, reine Graphenderivate. Die direkte Oxidation von EG und durch CVD hergestelltem Graphen überwindet die Einschränkungen von GO, das nach der Hummers-Methode hergestellt wurde. Zur Oxidation dieser Art von Graphenderivaten wurden verschiedene Ansätze beschrieben. Dabei ist unbedingt zu berücksichtigen, dass das Graphenmaterial während der Herstellung von graphenbasierten Bauteilen sehr harschen Bedingungen in Gegenwart von Sauerstoff ausgesetzt ist. Auch aus diesem Grund ist ein

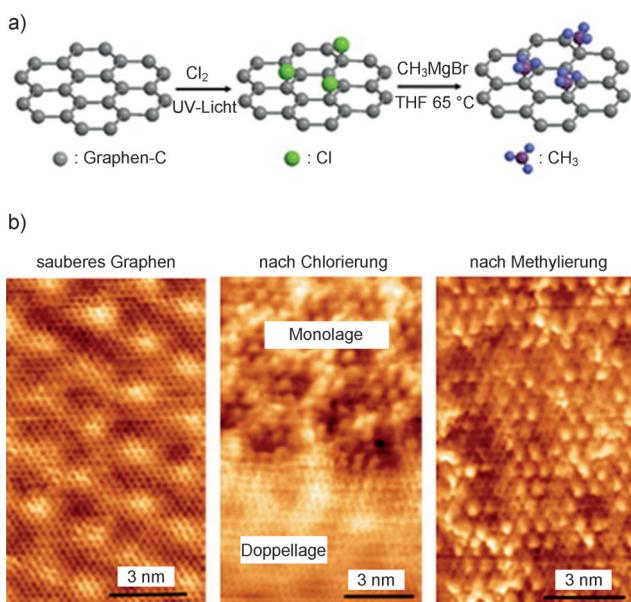


Abbildung 19. a) Fortlaufende Photochlorierung und Methylierung von SiC/EG. b) STM-Aufnahmen von SiC/EG in verschiedenen Stufen der Funktionalisierung. Wiedergabe aus Lit. [76b], Copyright 2012 American Chemical Society.

Verständnis der Stabilität von Graphen auf Substrat unter oxidierenden Bedingungen unerlässlich.

Es wurde über eine detaillierte Untersuchung an EG berichtet, das elektrochemisch oxidiert wurde, um seine elektronischen und optischen Eigenschaften zu modifizieren.^[79]

An SiC/EG wurde unter Verwendung von HNO_3 eine kontrollierte elektrochemische Oxidation durch Anlegen des entsprechenden Potentials durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgte mit Raman-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie (AFM) bei verschiedenen Spannungen. Die Befunde lassen darauf schließen, dass die während der Synthese gebildeten Kanten in den Graphenstrukturen eine wichtige Rolle beim Oxidationsprozess spielen. Wahrscheinlich verstärken die gekrümmten Defekte die Reaktivität im elektrochemischen Prozess. Das elektrooxidierte SiC/EG zeigte ein Halbleiterverhalten mit einer erhöhten Photoempfindlichkeit gegenüber reinem EG. Für EG wurden weitere Oxidationsverfahren entwickelt, darunter thermische Prozesse. Setzt man SiC/EG unter Ultrahochvakuum atomarem Sauerstoff aus, wird eine homogene kovalente Modifizierung von Graphen mit oxidierten Gruppen erzeugt.^[80] STM-Aufnahmen von oxidiertem EG zeigten Ausbuchtungen mit einem Durchmesser von 1.2 nm in der Struktur, die als Epoxygruppen interpretiert wurden. Das Verfahren wurde durch Tempern bei 260 °C vollständig reversibel, wie mit STM, hochauflösender (HR)-XPS und Raman-Spektroskopie verifiziert wurde. Der Oxidationsgrad ist einstellbar, indem die Zeit der Einwirkung atomaren Sauerstoffs gesteuert wird. Zudem wurde eine lokale Sauerstoffdesorption durch Anlegen einer hohen negativen Spannung über die STM-Spitze erreicht. Dieses Ergebnis erlaubt womöglich eine Nanostrukturierung der EG-Oberflächen. EG auf Substraten wurde auch mit dem typischen Hummers-Verfahren behandelt, wenngleich es sich dabei um ein aggressives Verfahren

handelt.^[81] Die Oxidation hängt, wie schon erwähnt, stark von den Reaktionsbedingungen ab. Hersam und Mitarbeiter haben die Eigenschaften mehrerer oxidiertener SiC/EGs untersucht und dabei zwei verschiedene Reaktionsverfahren mit den Hummers-Oxidationsmitteln genutzt: entweder durch Eintauchen oder durch Auftröpfen.^[81a] Im ersten Fall wurde SiC/EG in die entsprechende wässrige Oxidationslösung getaucht, während die Oxidationslösung beim zweiten Verfahren tropfenweise auf das Substrat gegeben und anschließend auf 60 °C erhitzt wurde. In beiden Fällen führte die Oxidation zu den gleichen Veränderungen der elektronischen Eigenschaften, wie einer Öffnung der Bandlücke (0.4 eV), einem höheren spezifischen Widerstand und p-Dotierung. Der Hauptunterschied wurde an den in der Graphenstruktur vorhandenen oxidierten Gruppen beobachtet. Die XPS-Analyse von tauchoxidiertem SiC/EG ergab ein heterogenes Material mit einem dominierenden Anteil von Epoxygruppen zusätzlich zu Carbonyl- und Hydroxygruppen. Dieses Oxidationsverfahren lieferte ein oxidiertes Material, das durch thermische Prozesse nicht rückverwandelt werden konnte. Im Unterschied dazu hatte auftröpfoxidiertes SiC/EG nur Epoxygruppen und konnte durch Tempern bei 260 °C vollständig in reines EG zurückverwandelt werden. Die Plasmabehandlung von SiC/EG unter O_2/Ar führte zu einer kovalenten Modifizierung der Graphenoberfläche durch Einbau von Sauerstoff in Form von Ether-, Alkohol- und Carboxygruppen, was die elektronischen Eigenschaften des Graphens veränderte.^[82] In diesem Beispiel kann der Oxidationsgrad durch Einstellen des Betriebsdrucks gesteuert werden.

Die Oxidation von CVDG wurde ebenfalls untersucht, um seine thermische Stabilität in einer harschen Umgebung zu verstehen.^[83] Insbesondere führte die Behandlung von ein- und zweilagigem SiO_2/CVDG an Luft bei 550 °C zu Strukturmodifizierungen. Bei SLG wurden bereits nach kurzzeitigem Erhitzen das Verschwinden von typischen Falten in dieser Art von Graphen sowie die Bildung von Rissen und Vertiefungen in der Basalebene beobachtet (Abbildung 20). Bei BLG wurde jedoch eine sehr viel höhere Beständigkeit gegenüber der thermischen Oxidation gefunden. Des Weiteren wurde auch die Photostabilität von SiO_2/CVDG untersucht, da diese für Anwendungen unter Sonnenbestrahlung von großer Bedeutung ist.^[84] Die Exposition von SLG gegenüber UV/O_3 führte zu einer raschen Photooxidation, die gleichmäßig an der Graphenbasalebene auftrat. Zudem erzeugte diese Prozedur im Unterschied zu anderen Oxidationsverfahren keine Risse oder Vertiefungen.

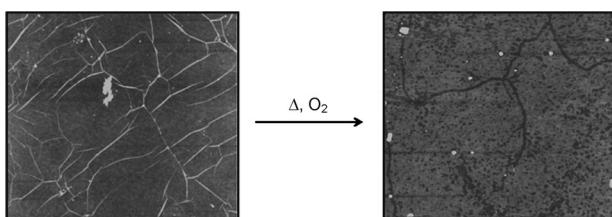


Abbildung 20. AFM-Aufnahmen vor (links) und nach (rechts) thermischer Oxidation von einlagigem SiO_2/CVDG bei 550 °C. Wiedergabe aus Lit. [83], Copyright 2012 American Chemical Society.

Erst kürzlich erfolgten Untersuchungen der chemischen Stabilität von XG auf Substraten unter oxidierenden Bedingungen.^[73] Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, ist die Natur des Substrats ein äußerst wichtiger Faktor bei Funktionalisierungsprozessen von Graphen. Zum Beispiel wurden SiO₂/SLG und hBN/SLG einer UV/O₃-Behandlung unterzogen. Unter diesen Bedingungen wurde die Graphenstruktur von SiO₂/SLG innerhalb weniger Minuten zerstört, während bei hBN/SLG Raman-spektroskopisch Graphen mit weniger Defekten nachgewiesen wurde. Der Grund hierfür sind wohl die stärkeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen von Graphen und Substrat.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir die Bedeutung der Grapheneigenschaften (d.h. Anzahl von Lagen, Defekte, Substrat, Krümmung usw.) zum Erreichen einer effektiven kovalenten Funktionalisierung diskutiert. Dies ist ein wichtiger Schritt in Richtung einer Implementierung von Graphen in konkrete Bauteile.^[85] Die einzigartigen Leitungseigenschaften der Graphenstruktur und die Fähigkeit von Graphen zur Absorption von Strahlung ermöglichen die Nutzung von interessanten, nicht konventionellen Methoden für die Funktionalisierung;^[13b] dies bietet die Chance, „grüne“ Wege zu entwickeln, und zwar selbst auf reversible Weise für Anwendungen, die An/Aus-Schalter oder logische Zustände benötigen. Elektronische Bauteile könnten gebaut werden, indem strukturierte Bereiche aus unverändertem und funktionalisiertem Graphen vernetzt werden, was metallische oder halbleitende Bereiche erzeugen würde. Dies trifft besonders auf Funktionalisierungsverfahren zu, die die elektronischen Zustände von Graphen signifikant verändern, etwa eine Stannylierung oder Fluorierung als n-Dotierungs- bzw. p-Dotierungsverfahren. Alternativ könnte die reversible Graphenfunktionalisierung genutzt werden, um die Leitfähigkeit von Graphen reversibel zu verringern und so 0- und 1-Zustände als zwei elektronische Ausgangsgrößen zu schaffen, z.B. bei Logikgattern.^[86] Die Implementierung solcher Zustände in elektronische Bauteile könnte effizient alternative Formen im Computerwesen schaffen, wie es bereits für DNA geschieht.^[87] Derzeit gibt noch viele Hürden, die zur Realisierung eines solch immensen nanotechnologischen Potenzials überwunden werden müssen. Thermisch reversible Reaktionen wie die Diels-Alder-Reaktion erfordern erhöhte Temperaturen, was für universelle Bauteile womöglich nicht geeignet ist. Andere, z.B. Fluorierungsreaktionen, sind häufig nur teilweise reversibel und hinterlassen Defekte in der Graphenstruktur.^[86] Es werden allerdings ständig neue Methoden entwickelt, um diese Einschränkungen zu überwinden. Zum Beispiel kann mechanische Spannung die Abspaltung von am Graphen gebundenen chemischen Gruppen fördern; diese Technik ist besonders für die Entfernung von Sauerstoff- und Fluoratomen von Nutzen, wie kürzlich mittels AFM gezeigt wurde.^[88]

Die kovalente Modifizierung von Graphen auf Substraten kann sich auch für die zuverlässige Verwendung graphenbasierter Bauteile in anspruchsvollen biologischen Umgebun-

gen als nutzbringend erweisen. In der Biotechnologie hat es zahlreiche Versuche zur Entwicklung von Bauteilen gegeben, die eine Reparatur beschädigter Fähigkeiten ermöglichen.^[89] Allerdings verbleiben in diesem Bereich mit Blick auf Graphen noch viele Herausforderungen, darunter die biologische Verträglichkeit von Graphenbauteilen, und hier wird die kovalente Modifizierung von Graphen eine grundlegende Rolle spielen.

Es ist daher offensichtlich, dass das vollständige Verständnis und eine völlige Kontrolle der Funktionalisierung von Graphen auf Substraten bislang nicht erreicht wurden, was viel Raum für weitere Entwicklungen lässt. So erfolgte eine Feinabstimmung der Grapheneigenschaften (z.B. der Oberflächenladung) durch kovalente Modifizierung in Lösung,^[90] und es wäre interessant, diese Prozedur auf substratfixiertes Graphen zu übertragen. In dieser Hinsicht ist die Versuchung groß, allgemein von einer höheren Reaktivität von Graphen in Lösung als von Graphen auf Substraten auszugehen, wie dies in einigen Fällen experimentell nachgewiesen wurde.^[57] Es wurde jedoch auch über zahlreiche Beispiele innovativer Methoden berichtet, diesen Trend umzukehren und letztlich die Reaktivität von Graphen auf Substraten zu erhöhen (z.B. die Anwendung von Spannung^[49a] oder darunter liegenden Nanopartikeln,^[42a] um Wellen einzuführen bzw. die Oberflächenkrümmung zu erhöhen). Es gibt noch zahlreiche weitere Möglichkeiten für Graphen auf Substraten, die gerade erst ans Licht kommen und vor einigen, wenigen Jahren noch undenkbar waren. Zum Beispiel könnte Graphen als eine Barriere verwendet werden, um das darunter liegende Substrat vor bestimmten chemischen Reaktionen zu schützen, während andere erlaubt werden, etwa Säure-Base-Transfers. So können Protonen reversibel aus wässrigen Lösungen durch natürliche atomare Defekte von SLG zum darunter liegenden SiO₂-Substrat überführt werden.^[91]

Zusammenfassend soll dieser Aufsatz dem Leser einige nützliche Hilfsmittel an die Hand geben, um unter den verfügbaren Optionen zur kovalenten Funktionalisierung von Graphen auf Substraten eine fundierte Wahl zu treffen (siehe Tabelle 1). Nach wie vor gibt es noch viele unbeantwortete mechanistische Fragen, die einer Beherrschung der Graphenreaktivität im Wege stehen, allerdings sollten die bestehenden Lücken eine Inspiration für neue Entwicklungen in der Graphenchemie sein.

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die University of Trieste, MIUR (FIRB Nanosolar Project, Prot. RBAP11C58Y und Cofin. Prot. 2010N3T9M4) und das EU FP7-ICT-2013-FET-F GRAPHENE-Flagship-Projekt (Nr. 604391). A.C. dankt der Barrié de la Maza Foundation für ein Forschungsstipendium.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10734–10750
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10882–10900

- [1] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669; b) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191; c) L. Chen, Y. Hernández, X. Feng, K. Müllen,

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640–7654; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7758–7773.
- [2] P. Wick, A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, K. A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez, L. Balcerini, M. Tretiach, F. Benfenati, E. Flahaut, L. Gauthier, M. Prato, A. Bianco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7714–7718; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7846–7850.
- [3] a) A. K. Geim, *Science* **2009**, *324*, 1530–1534; b) A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162; c) A. A. Balandin, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 569–581.
- [4] S. Wu, Q. He, C. Tan, Y. Wang, H. Zhang, *Small* **2013**, *9*, 1160–1172.
- [5] a) M. Pumera, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 668–674; b) X. Ma, G. Ning, Y. Sun, Y. Pu, J. Gao, *Carbon* **2014**, *79*, 310–320.
- [6] a) D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5782–5816; b) B. F. Machado, P. Serp, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 54–75.
- [7] a) Y. Huang, J. Liang, Y. Chen, *Small* **2012**, *8*, 1805–1834; b) J. Yun, D. Kim, G. Lee, J. S. Ha, *Carbon* **2014**, *79*, 156–164.
- [8] a) F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 611–622; b) W.-H. Kim, C. S. Park, J. Y. Son, *Carbon* **2014**, *79*, 388–392; c) Y.-J. Noh, S.-C. Park, I.-T. Hwang, J.-H. Choi, S.-S. Kim, C.-H. Jung, S.-I. Na, *Carbon* **2014**, *79*, 321–329; d) S. Rahimi, L. Tao, S. F. Chowdhury, S. Park, A. Jourovay, S. Buttress, N. Rupesinghe, K. Teo, D. Akinwande, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10471–10479.
- [9] J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 163–171.
- [10] a) C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, U. Starke, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235401; b) T. S. Sreeprasad, V. Berry, *Small* **2013**, *9*, 341–350.
- [11] S. Giordani, D. Bonifazi, P. Singh, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2214–2230.
- [12] a) M. Quintana, E. Vazquez, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 138–148; b) L. Rodríguez-Pérez, M. Á. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3721–3735; c) J. Park, M. Yan, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 181–189; d) J. Liu, J. Tang, J. J. Gooding, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12435–12452; e) E. Belyarova, S. Sarkar, S. Niyogi, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Phys. D* **2012**, *45*, 154009.
- [13] a) S. Eigler, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7720–7738; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7852–7872; b) E. Vázquez, F. Giacalone, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 58–69; c) C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3222–3233; d) V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156–6214; e) D. R. Dreyer, S. Park, W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [14] F. M. Koehler, W. J. Stark, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2297–2306.
- [15] a) A. Ciesielski, P. Samorì, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 381–398; b) M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24992–25002; c) S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217–224.
- [16] Y. I. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2329–2339.
- [17] H. J. Salavagione, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7138–7146.
- [18] a) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2014**, *324*, 1312–1314; b) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 574–578.
- [19] R. Piner, H. Li, X. Kong, L. Tao, I. N. Kholmanov, H. Ji, W. H. Lee, J. W. Suk, J. Ye, Y. Hao, S. Chen, C. W. Magnuson, A. F. Ismach, D. Akinwande, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7495–7499.
- [20] K.-J. Peng, C.-L. Wu, Y.-H. Lin, Y.-J. Liu, D.-P. Tsai, Y.-H. Pai, G.-R. Lin, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3862–3870.
- [21] J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J. S. Park, E. Lee, D. Cho, S. Cho, S. J. Kim, G. H. Ryu, H. Shin, Z. Lee, *ACS Nano* **2014**, *8*, 950–956.
- [22] a) S. Sharma, G. Kalita, R. Hirano, S. M. Shinde, R. Papon, *Carbon* **2014**, *72*, 66–73; b) B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, S. Mizuno, *Carbon* **2012**, *50*, 57–65.
- [23] a) B. Zhang, W. H. Lee, R. Piner, I. Kholmanov, Y. Wu, H. Li, H. Ji, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2471–2476; b) S. Zhu, Q. Li, Q. Chen, W. Liu, X. Li, J. Zhang, Q. Wang, X. Wang, H. Liu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32941–32945.
- [24] a) W. Norimatsu, M. Kusunoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3501–3511; b) 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*, 203–207.
- [25] P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 406–411.
- [26] a) P. Gupta, P. D. Dongare, S. Grover, S. Dubey, H. Mamgain, A. Bhattacharya, M. M. Deshmukh, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3882/1–6; b) S. Unarunotai, J. C. Koepke, C. L. Tsai, F. Du, C. E. Chialvo, Y. Murata, R. Haasch, I. Petrov, N. Mason, M. Shim, J. Lyding, J. A. Rogers, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5591–5598.
- [27] H. Al-Mumen, F. Rao, W. Li, L. Dong, *Nano-Micro Lett.* **2014**, *6*, 116–124.
- [28] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706–710.
- [29] a) K. Parvez, Z. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6083–6091; b) J. Wang, K. K. Manga, Q. Bao, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8888–8891.
- [30] a) K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwick, M. Peter, P. Pucz, V. Nico, J. N. Coleman, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 624–630; b) J. N. Coleman, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 14–22; c) 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*, 563–568.
- [31] 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. Blankschtein, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 439–445.
- [32] a) S. Pei, H.-M. Cheng, *Carbon* **2012**, *50*, 3210–3228; b) D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806–4814.
- [33] A. M. Rodriguez, P. Prieto, M. Prato, E. Va, *ACS Nano* **2014**, *8*, 563–571.
- [34] L.-H. Liu, G. Zorn, D. G. Castner, R. Solanki, M. M. Lerner, M. Yan, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5041–5046.
- [35] L.-J. Wang, L. Li, J. Yu, Y. Wu, H. He, X. Ouyang, X. Zhao, Y.-C. Yen, L. J. Lee, *Carbon* **2014**, *79*, 294–301.
- [36] L. Qiu, H. Zhang, W. Wang, Y. Chen, R. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 339–343.
- [37] a) E. Kymakis, K. Savva, M. M. Stylianakis, C. Fotakis, E. Stratikis, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2742–2749; b) E. Kymakis, E. Stratikis, M. M. Stylianakis, E. Koudoumas, C. Fotakis, *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 1238–1241.
- [38] S.-T. Hsiao, H.-W. Tien, W.-H. Liao, Y.-S. Wang, S.-M. Li, C.-C. Ma, Y.-H. Yu, W.-P. Chuang, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7284–7291.
- [39] a) D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14176–14178; b) S. Park, D. Srivastava, K. Cho, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1273–1277.

- [40] a) R. C. Haddon, *J. Org. Chem.* **1986**, *108*, 2837–2842; b) R. C. Haddon, *J. Org. Chem.* **1987**, *109*, 1676–1685; c) R. C. Haddon, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3719–3720.
- [41] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, *446*, 60–63.
- [42] a) Q. Wu, Y. Wu, Y. Hao, J. Geng, M. Charlton, S. Chen, Y. Ren, H. Ji, H. Li, D. W. Boukhvalov, R. D. Piner, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 677–679; b) Y. Cao, K. N. Houk, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1503–1508.
- [43] D. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23628–23632.
- [44] M. Z. Hossain, M. A. Walsh, M. C. Hersam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15399–15403.
- [45] J. Pinson, F. Podvorica, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
- [46] P. Salice, E. Fabris, C. Sartorio, D. Fenaroli, V. Figà, M. P. Cesaletto, S. Cataldo, B. Pignataro, E. Menna, *Carbon* **2014**, *74*, 73–82.
- [47] a) Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. C. Paulus, C.-J. Shih, M.-H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, M. S. Strano, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 724–732; b) X. Fan, R. Nouchi, K. Tanigaki, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12960–12964.
- [48] a) S. Niyogi, E. Belyarova, M. E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. DeHeer, E. H. Conrad, R. C. Haddon, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4061–4066; b) R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera, M. S. Strano, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 398–405; c) F. M. Koehler, A. Jacobsen, K. Ensslin, C. Stampfer, W. J. Stark, *Small* **2010**, *6*, 1125–1130; d) H. Lim, J. S. Lee, H. J. Shin, H. S. Shin, H. C. Choi, *Langmuir* **2010**, *26*, 12278–12284.
- [49] a) M. A. Bissett, S. Konabe, S. Okada, M. Tsuji, H. Ago, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10335–10343; b) M. A. Bissett, M. Tsuji, H. Ago, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3152–3159.
- [50] L. Gan, D. Zhang, X. Guo, *Small* **2012**, *8*, 1326–1330.
- [51] H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17099–17101.
- [52] C. K. Chan, T. E. Beechem, T. Ohta, M. T. Brumbach, D. R. Wheeler, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12038–12044.
- [53] S. Sarkar, E. Belyarova, R. C. Haddon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4901–4904; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4985–4988.
- [54] M. Steenackers, A. M. Gigler, N. Zhang, F. Deubel, M. Seifert, L. H. Hess, C. H. Y. X. Lim, K. P. Loh, J. A. Garrido, R. Jordan, M. Stutzmann, I. D. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10490–10498.
- [55] L. H. Hess, A. Lyuleeva, B. M. Blaschke, M. Sachsenhauser, M. Seifert, J. A. Garrido, A. Coulombwall, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9705–9710.
- [56] S. Sarkar, E. Belyarova, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 673–682.
- [57] S. Sarkar, E. Belyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3324–3327.
- [58] S. H. Hoke, J. Molstad, D. Dilettato, M. J. Jay, D. Carlson, B. Kahr, R. G. Cooks, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5069–5071.
- [59] a) A. Criado, M. J. Gómez-Escalona, J. L. G. Fierro, A. Urbina, D. Peña, E. Gutián, F. Langa, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7028–7030; b) A. Criado, M. Vizuete, M. J. Gómez-Escalona, S. García-Rodríguez, J. L. G. Fierro, A. Cobas, D. Peña, E. Gutián, F. Langa, *Carbon* **2013**, *63*, 140–148.
- [60] D. Chronopoulos, N. Karousis, T. Ichihashi, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, *Nanoscale* **2013**, *5*, 6388–6394.
- [61] X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7340–7342.
- [62] T. Yang, X. Zhao, S. Nagase, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5960–5963.
- [63] P. A. Denis, F. Iribarne, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5470–5477.
- [64] I. V. Magedov, L. V. Frolova, M. Ovezmyradov, D. Bethke, E. A. Shaner, N. G. Kalugin, *Carbon* **2013**, *54*, 192–200.
- [65] a) M. Naebe, J. Wang, A. Amini, H. Khayyam, N. Hameed, L. H. Li, Y. Chen, B. Fox, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4375/1–7; b) C. Bosch-Navarro, F. Busolo, E. Coronado, Y. Duan, C. Martí-Gastaldo, H. Prima-García, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4590–4598.
- [66] J. Choi, K. Kim, B. Kim, H. Lee, S. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9433–9435.
- [67] M. Pumera, C. H. A. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5987–5995.
- [68] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **2009**, *323*, 610–613.
- [69] K. E. Whitener, W. K. Lee, P. M. Campbell, J. T. Robinson, P. E. Sheehan, *Carbon* **2014**, *72*, 348–353.
- [70] S. C. Ray, N. Soin, T. Makgato, C. H. Chuang, W. F. Pong, S. S. Roy, S. K. Ghosh, A. M. Strydom, J. A. McLaughlin, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3862/1–7.
- [71] a) R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann, L. Hornekær, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 315–319; b) N. P. Guisinger, G. M. Rutter, J. N. Crain, P. N. First, J. A. Stroscio, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1462–1466.
- [72] S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch, T. F. Heinz, P. Kim, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4597–4602.
- [73] J. H. Lee, A. Avsar, J. Jung, J. Y. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Natarajan, G. Eda, S. Adam, A. H. Castro Neto, B. Özilmez, *Nano Lett.* **2014**, *15*, 319–325.
- [74] a) S. Zhou, S. D. Sherpa, D. W. Hess, A. Bongiorno, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 26402–26408; b) X. Zhang, A. Hsu, H. Wang, Y. Song, J. Kong, M. S. Dresselhaus, T. Palacios, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7262–7270; c) B. Wang, J. Wang, J. Zhu, W. E. T. Al, *ACS Macro Lett.* **2014**, *8*, 1862–1870; d) M. Ghazinejad, J. Reiber Kyle, S. Guo, D. Pleskot, D. Bao, V. I. Vulley, M. Ozkan, C. S. Ozkan, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4519–4525; e) J. Wu, L. Xie, Y. Li, H. Wang, Y. Ouyang, J. Guo, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19668–19671.
- [75] a) J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, F. K. Perkins, M. K. Zalalutdinov, J. W. Baldwin, J. C. Culbertson, P. E. Sheehan, E. S. Snow, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3001–3005; b) Q. Li, X.-Z. Liu, S.-P. Kim, V. B. Shenoy, P. E. Sheehan, J. T. Robinson, R. W. Carpick, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5212–5217; c) V. Wheeler, N. Garces, L. Nyakiti, R. Myers-Ward, G. Jernigan, J. Culbertson, C. Eddy, K. D. Gaskill, *Carbon* **2012**, *50*, 2307–2314; d) R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Small* **2010**, *6*, 2877–2884.
- [76] a) B. Li, L. Zhou, D. Wu, H. Peng, K. Yan, Y. Zhou, Z. Liu, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5957–5961; b) S. Yoshimoto, K. Mukai, T. Koitaya, J. Yoshinobu, S. Hosaka, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22096–22101.
- [77] M. Dubecký, E. Otyepková, P. Lazar, F. Karlický, M. Petr, K. Čépe, P. Banáš, R. Zbořil, M. Otyepka, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1430–1434.
- [78] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [79] M. E. Itkis, F. Wang, P. Ramesh, E. Belyarova, S. Niyogi, X. Chi, C. Berger, W. A. de Heer, R. C. Haddon, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 093115.
- [80] M. Z. Hossain, J. E. Johns, K. H. Bevan, H. J. Karmel, Y. T. Liang, S. Yoshimoto, K. Mukai, T. Koitaya, J. Yoshinobu, M. Kawai, A. M. Lear, L. L. Kesmodel, S. L. Tait, M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 305–309.

- [81] a) J. Yoshinobu, H. Sone, S. Hosaka, M. C. Hersam, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1014–1020; b) S. Kim, S. Zhou, Y. Hu, M. Acik, Y. J. Chabal, C. Berger, W. de Heer, A. Bongiorno, E. Riedo, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 544–549.
- [82] S. C. Hernández, V. D. Wheeler, M. S. Osofsky, G. G. Jernigan, V. K. Nagareddy, A. Nath, E. H. Lock, L. O. Nyakiti, R. L. Myers-Ward, K. Sridhara, A. B. Horsfall, C. R. Eddy, D. K. Gaskill, S. G. Walton, *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *24*, 8–12.
- [83] S. P. Surwade, Z. Li, H. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20600–20606.
- [84] S. Zhao, S. P. Surwade, Z. Li, H. Liu, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 355703.
- [85] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Gallois, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. H. Hong, J.-H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. VanWees, H. van der Zant, L. Ochipinti, A. Di Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwanderaq, J. Kinaretba, *Nanoscale* **2015**, *7*, 4598–4810.
- [86] K. E. Whitener, Jr., in *The Science and Function of Nanomaterials: From Synthesis to Application*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, **2014**, Chap. 3, S. 41–54.
- [87] H. Li, Y. Liu, S. Dong, E. Wang, *NPG Asia Mater.* **2015**, *7*, e166–e168.
- [88] K. E. W. Jr., J. T. Robinson, J. R. Felts, A. J. Oyer, S. C. Herna, S. G. Walton, P. E. Sheehan, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6467/1–7.
- [89] B. L. H. Hess, M. Seifert, J. A. Garrido, *Proc. IEEE* **2013**, *101*, 1780–1792.
- [90] a) C. Hadad, X. Ke, M. Carraro, A. Sartorel, C. Bittencourt, G. Van Tendeloo, M. Bonchio, M. Quintana, M. Prato, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 885–887; b) X. Ke, S. Turner, M. Quintana, C. Hadad, A. Montellano-López, M. Carraro, A. Sartorel, M. Bonchio, M. Prato, C. Bittencourt, G. Van Tendeloo, *Small* **2013**, *9*, 3922–3927; c) M. Quintana, A. M. López, S. Rapino, F. M. Toma, M. Iurlo, M. Carraro, A. Sartorel, C. MacCato, X. Ke, C. Bittencourt, T. Da Ros, G. Van Tendeloo, M. Marcaccio, F. Palolucci, M. Prato, M. Bonchio, *ACS Nano* **2013**, *7*, 811–817; d) M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzelczak, W. R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3527–3533.
- [91] J. L. Achtyl, R. R. Unocic, L. Xu, Y. Cai, M. Raju, W. Zhang, R. L. Sacci, I. V. Vlassiouk, P. F. Fulvio, P. Ganesh, D. J. Wesolowski, S. Dai, A. C. T. Van Duin, M. Neurock, F. M. Geiger, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6539/1–7.

Eingegangen am 14. Februar 2015

Online veröffentlicht am 4. August 2015

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen