

# Dünnsstes Kohlenstoffblatt verspricht Revolution Chemie des Graphens

KANNAN BALASUBRAMANIAN | MARKO BURGHARD

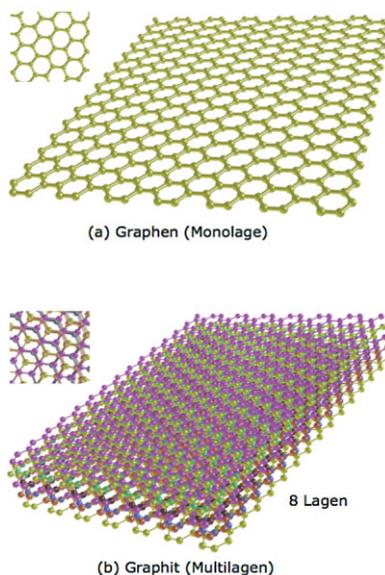
*Graphen, eine ultradünne Schicht aus zu einem Bienenwabemuster verbundenen Kohlenstoffatomen, bietet aufgrund seiner hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit, kombiniert mit einer hohen chemischen und mechanischen Stabilität, weitreichende Anwendungsperspektiven. Mittels chemischer Funktionalisierung gelingt es nicht nur, Graphen löslich zu machen, sondern auch seine Wechselwirkung mit anderen Materialien zu kontrollieren, was von großer Bedeutung für die Realisierung von Sensoren, Solarzellen, oder Transistoren ist.*

## Was ist Graphen?

Kohlenstoff ist ein einzigartiges Element, das in fünf unterschiedlichen Allotropen (Strukturformen) auftritt: amorpher Kohlenstoff, Diamant, Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhren sowie Fullerene. Diamant ist ein Makromolekül aus  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche über kovalente Bindungen zu einer dreidimensionalen Kristallstruktur vernetzt sind. Im Graphit hingegen liegen zweidimensionale Schichten vor, die aus kovalent verknüpften  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen und mit einem Abstand von  $3,4 \text{ \AA}$  übereinander gestapelt sind (Abbildung 1). Diese Schichten besitzen eine hexagonale Kristallstruktur und werden durch Van-der-Waals-Kräfte in den Stapeln zusammengehalten. Eine einzelne solche Graphitschicht nennt man Graphen. Es ist das dünnste vorstellbare und realisierbare Blatt aus Kohlenstoffatomen.

Graphen kann als Ausgangsbasis nicht nur von Graphit, sondern auch der Kohlenstoff-Nanoröhren und Fullerene betrachtet werden. Die Nanoröhren erhält man durch Aufrollen einer Graphenlage entlang einer Flächenrichtung, während Fullerene durch das dreidimensionale Auffalten von Graphen in eine Kugelform entstehen. Somit nimmt Graphen eine Zwischenstellung zwischen dem dreidimensionalen Graphit und den eindimensionalen Kohlenstoff-Nanoröhren ein.

**Abb. 1** Atomistische Struktur einer Graphenmonolage (a) und Graphit, bestehend aus übereinander gestapelten Graphenlagen (b).



Für den Chemiker stellt Graphen einen nahezu unendlich großen polyaromatischen Kohlenwasserstoff dar, welcher aufgrund seines ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Systems eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine breite optische Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigt. Typische im Labor untersuchte Graphenschichten haben eine Ausdehnung von mehreren Mikrometern, also etwa das 10.000-fache der Größe eines Benzolrings (ca.  $0,3 \text{ nm}$ ).

## Was macht Graphen so interessant?

Wie zuvor bei den Fullerenen und Kohlenstoff-Nanoröhren, kam es bald nach Entdeckung des Graphens zu einem sprunghaften Anstieg an Publikationen zu diesem Thema. Während es in seinem Entdeckungsjahr 2005 noch eine Laborkuriosität darstellte [1], kommt Graphen mittlerweile in größeren Mengen in der Industrieforschung zum Einsatz.

Graphen ist weder ein Metall noch ein Halbleiter, sondern ein Halbmetall mit einer sehr kleinen Elektronendichte bzw. ein Halbleiter mit einer verschwindenden Bandlücke. Aufgrund seiner hexagonalen Gitterstruktur sind die Ladungsträger im zweidimensionalen Elektronensystem von Graphen gut gegen Rückstreuung geschützt und weisen daher sehr große Beweglichkeiten auf [2]. Viele der interessanten physikalischen Eigenschaften von Graphen, welche in den letzten Jahren experimentell gemessen wurden, hatten theoretische Untersuchungen bereits vorab prognostiziert [3]. Daneben zeichnet sich Graphen durch exzellente mechanische Eigenschaften aus, welche aus dem Zusammenwirken der hohen Stabilität der Kohlenstoffbindungen in der Schicht mit deren geringer Dicke resultieren.

## Herstellung von Graphen

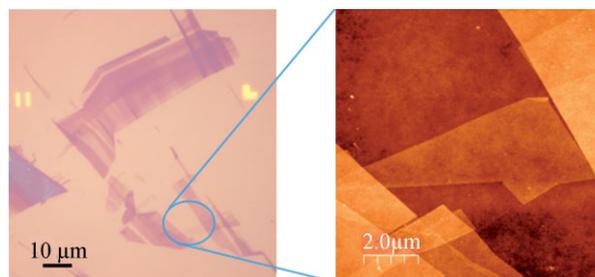
Das rasant gestiegene Interesse an Graphen hat die Entwicklung einer ganzen Reihe unterschiedlicher Herstellungsmethoden vorangetrieben (Tabelle 1). Diese können in Top-down- und Bottom-up-Verfahren unterteilt werden.

### Top-down: Graphit zerkleinern

Ausgangsmaterial beim Top-down-Ansatz ist Graphit, entweder in Form von millimetergroßen Kristallsubstraten (hoch orientiertes pyrolytisches Graphit, HOPG) oder Pulver. In beiden Fällen besteht das Ziel in der Exfolierung, der Loslösung einzelner Graphenschichten aus dem Graphit. Beim mechanischen Exfolieren wird mit Hilfe einer Klebefolie die oberste Schicht von einem Stück HOPG abgezogen. Diese Schicht, welche zum Großteil aus Graphenmultilagen besteht, wird durch mehrmaliges Zurückfalten der Folie weiter aufgetrennt und dann durch Aufpressen auf ein geeignetes Substrat (üblicher Weise ein Siliziumwafer mit einer Siliziumoxid-Beschichtung) übertragen [1]. So gewonnene Graphenschichten erreichen eine Größe von mehreren 10  $\mu\text{m}$  (Abbildung 2).

Eine Alternative zum mechanischen Abziehen ist die chemische Exfolierung von Graphitpulver, wofür die Einwirkung von Ultraschall sowie ein Dispersionsagens notwendig sind. Geeignete Agenzien sind bestimmte organische Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon oder Detergenzien (z.B. Natriumcholat) in wässriger Lösung, welche während der Ultraschallbehandlung (teilweise) zwischen die Graphenschichten eindringen und somit deren Separation begünstigen. Wichtige Parameter sind hierbei die Intensität und Dauer der Ultraschalleinwirkung. Während eine zu kurze oder zu schwache Behandlung hauptsächlich Multilagen liefert, die sehr schnell wieder zusammenklumpen, führt eine zu lange oder zu starke Behandlung zu kleinen Graphenschichten mit hoher Defektdichte. Optimierte Exfolierungsbedingungen liefern mehr als 1 mg/ml Graphen in organischen Lösungsmitteln [4]. Als problematisch erwies es sich jedoch, die dispergierten Graphenschichten in ausreichender Menge auf ein Substrat zu bringen.

Eine verwandte chemische Methode basiert auf Graphitoxid als Ausgangsmaterial, das nach dem Hummers-Ver-



**Abb. 2** Rasterkraftmikroskopische (rechts) und lichtmikroskopische (links) Aufnahme von mechanisch exfolierten Graphenschichten auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat.

fahren durch Einwirkung starker Oxidationsmittel auf Graphitpulver zugänglich ist [5]. Im ersten Schritt kommt hierbei eine Mischung von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure zum Einsatz, wodurch blaues Graphit-hydrogensulfat entsteht, gefolgt von einer Weiteroxidation durch Kaliumchlorat oder -permanganat zu dem nahezu farblosen Graphitoxid. Unter diesen Bedingungen kommt es zur Einführung sauerstoffhaltiger Epoxid-, Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen in die einzelnen Graphenlagen, wodurch die Bindungskräfte zwischen letzteren stark gelockert werden (Abbildung 3). Folglich genügt bereits eine sehr schonende Ultraschallbehandlung, um das Graphitoxid in Wasser effizient zu Graphenoxid (GO) zu exfolieren.

Die Anwesenheit von negativ geladenen Carboxylat-Oberflächengruppen führt zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den GO-Schichten. Somit erhält man über Wochen stabile, wässrige GO-Dispersionen, welche zu einem Großteil aus Monolagen bestehen. So hilfreich die eingeführten funktionellen Gruppen für die Separation der Monolagen sind, stellt es doch eine große Herausforderung dar, diese im Anschluss wieder möglichst vollständig zu entfernen, um reines Graphen zu erhalten. Geeignete Reduk-

**TAB. 1** | DIE WICHTIGSTEN SYNTHESVERFAHREN FÜR GRAPHEN

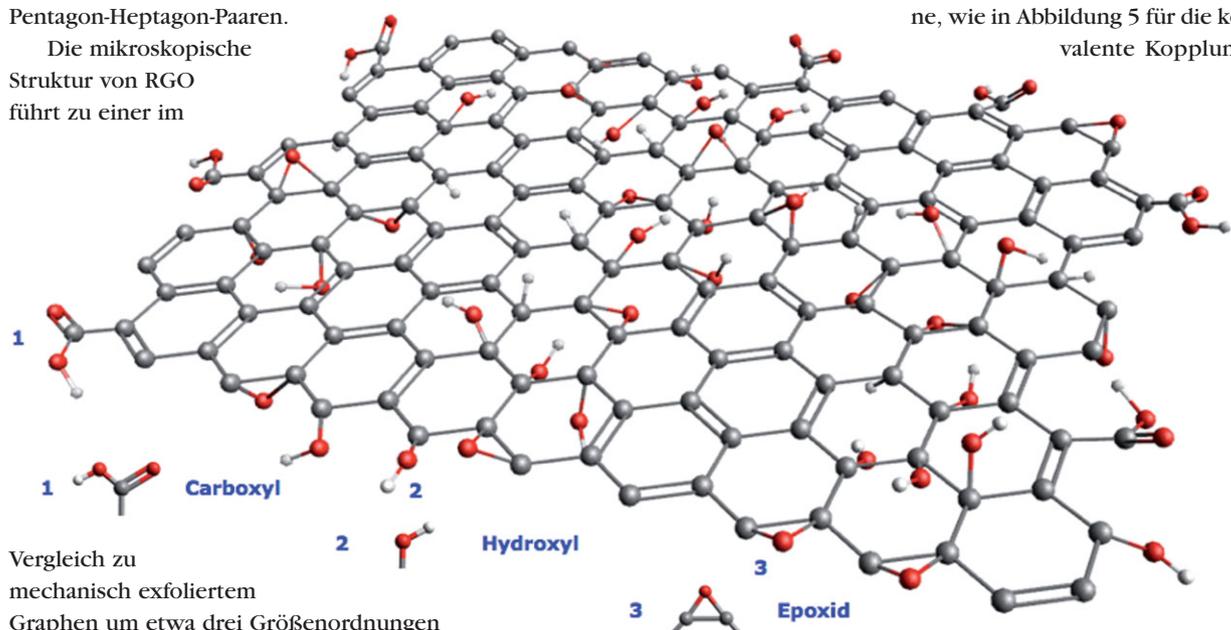
Synthesemethode	Prinzip	Mittlere Größe der Schichten	Durchsatz/Qualität von Monolagen
Mechanisches Exfolieren	Mit Hilfe einer Klebefolie wird die oberste Schicht eines Graphitkristalls abgezogen und auf einen geeigneten Träger übertragen.	10 bis 20 Mikrometer	niedrig/sehr gut
Chemisches Exfolieren	Durch Interkalation von geeigneten Reagenzien zwischen die einzelnen Schichten eines Graphitkristalls werden mit Hilfe von Ultraschallbehandlung Graphen-flocken in Lösung erhalten.	weniger als 1 Mikrometer	gut/niedrig
Reduktion von Graphenoxid	Graphitoxid wird in Wasser zu Graphenoxid exfoliert, gefolgt von einer chemischen Reduktion zur Entfernung der sauerstoffhaltigen Gruppen, entweder direkt in Lösung oder nach Abscheidung auf ein Substrat.	viele Mikrometer	hoch/mittel-mäßig
Epitaktisches Wachstum auf Siliziumcarbid	Thermische Zersetzung eines Siliziumcarbid-Kristalls bei ca. 1000 °C, wobei Graphenmonolagen auf der Kristalloberfläche gebildet werden.	Waferrgröße	hoch/gut
Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	Katalytische Zersetzung einer gasförmigen Kohlenstoffquelle (z.B. Methan) zu Graphenmonolagen auf einem metallischen Träger (Cu oder Ni).	Waferrgröße	hoch/gut

tionsmittel sind z.B. Hydrazin, Natriumborhydrid, oder Ascorbinsäure [6].

Chemische Analysen haben ergeben, dass nach Umwandlung von GO in reduziertes GO (rGO) selbst unter optimierten Bedingungen immer noch Sauerstoffgruppen in dem Material verbleiben [7]. Die Reduktion kann sowohl innerhalb der GO-Dispersion als auch an GO-Monolagen auf einem festen Träger durchgeführt werden. In der Regel liefert erstere Variante bessere Ergebnisse, da die GO-Schichten von beiden Seiten gut für das Reduktionsmittel zugänglich sind. Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass rGO aus Inseln aus regulärem Graphen besteht, welche durch Defektbereiche voneinander getrennt vorliegen [8]. Letztere beinhalten verbliebene sauerstoffhaltige Gruppen, neben weiteren Defektarten wie Pentagon-Heptagon-Paaren.

Die mikroskopische Struktur von rGO führt zu einer im

**Abb. 3** Die chemische Struktur von Graphenoxid enthält unterschiedliche sauerstoffhaltige Gruppen, einschließlich Carboxyl-, Hydroxyl-, und Epoxidgruppen.



Vergleich zu mechanisch exfoliertem Graphen um etwa drei Größenordnungen geringeren elektrischen Leitfähigkeit.

### Bottom-up: Aufbauen aus molekularen Vorstufen

Die Bottom-Up-Methoden verwenden eine molekulare Vorstufe als Ausgangsmaterial. Ein Beispiel ist die Herstellung von Graphenschichten auf Kupfer- oder Nickelfolien durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Hierbei kommt ein kohlenstoffhaltiges Gas wie Methan oder Ethylen zum Einsatz, welches katalytisch an der Metalloberfläche bei ca. 900 °C zersetzt wird. Nach dem Wachstum kann die Graphenschicht durch Auflösen des Metalls isoliert und auf ein Substrat übertragen werden (Abbildung 4). Kürzlich gelang es, mit diesem Verfahren viele Zentimeter große, nahezu einheitliche Graphenmonolagen reproduzierbar herzustellen [9].

Mittlerweile wurde eine breite Vielfalt unterschiedlicher Vorstufen für das Wachstum von Graphen auf Metalloberflächen erfolgreich eingesetzt, einschließlich Ethanol-Dampf sowie gewöhnlichem Haushaltszucker (Saccharose) [10].

Eine spezielle Variante der Bottom-Up-Methoden verwendet als Ausgangsbasis kleine aromatische Moleküle, die zwei Brom- oder Jodatome an gegenüberliegenden Positionen aufweisen. Die thermisch induzierte Polymerisation dieser Derivate auf einer Goldoberfläche eröffnet einen Zugang zu wohldefinierten, sehr schmalen Streifen aus Graphen (*engl.* graphene nanoribbons, GNRs) [11].

### Chemische Reaktivität

Bei der Knüpfung einer kovalenten Bindung zu Kohlenstoffatomen in Graphen brechen die  $sp^2$ -Bindungen unter Bildung von  $sp^3$ -Bindungen auf, wodurch die Graphenebene lokal deformiert wird. Um die energieaufwendige Bindungsdeformation zu minimieren, binden nachfolgende Atome bevorzugt auf der gegenüberliegenden Seite der Ebene, wie in Abbildung 5 für die kovalente Kopplung

von Wasserstoffatomen an Graphen gezeigt. Da aufgrund der Deformation die chemische Reaktivität in der Umgebung erhöht wird, kann sich die Funktionalisierungsreaktion von einem solchen Ausgangspunkt rasch fortsetzen. Ob die Reaktion bevorzugt an einer perfekten Stelle des konjugierten  $\pi$ -Systems oder an Defektstellen beginnt, hängt von der chemischen Reaktivität der angreifenden Spezies sowie der Bindungskonfiguration der Defekte ab.

Zu den wichtigsten Defekten in Graphen zählen Pentagon-Heptagon-Paare, welche laut Theorie eine besonders hohe Reaktivität gegenüber kovalenter Bindungsknüpfung aufweisen [12]. Eine erhöhte Reaktivität liegt ferner an den Graphenkanten vor, welche im Idealfall eine gezackte (*engl.* zigzag) oder gestaffelte (*engl.* armchair) Geometrie haben (Abbildung 6). Die gezackten Kanten sind weniger stabil und somit reaktiver als gestaffelte, da in ersteren weniger aromatische Sextette ausgebildet werden können. Es gilt allerdings zu beachten, dass reale Graphenproben in der Regel ungeordnete Kanten aufweisen, in welchen die beiden Kantengeometrien gemischt vorliegen.

Die genaue Reaktivitätsverteilung in Graphen ist Gegenstand aktueller Untersuchungen, wobei eine Vielzahl theoretischer Vorhersagen einer vergleichsweise geringen Zahl an experimentellen Ergebnissen gegenübersteht. Das Primärziel der Funktionalisierung besteht in der Bereitstellung von löslichem Graphen als Ausgangsbasis für die weitere Prozessierung.

### Kovalente Funktionalisierung

Die wichtigsten bislang verwendeten Reaktionstypen zur chemischen Funktionalisierung von Graphen sind in Abbildung 7 zusammengestellt. Die Entwicklung dieser Methoden hat sich stark an vorhandenen Protokollen zur Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren orientiert. Allerdings sind Nanoröhren aufgrund der Krümmung der Graphenebene reaktiver als das zugrundeliegende Graphen, weshalb für letzteres in der Regel drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich sind.

Chemische Spezies, die zur kovalenten Kopplung an Graphen geeignet sind, sind z.B. Arylradikale, Arylnitrene und Azomethin-Ylide, welche mittels thermischer, elektrochemischer oder photochemischer Aktivierung aus den entsprechenden Reagenzien erzeugt werden. Angebundene Phenylreste können unterschiedliche funktionelle Gruppen (z.B.  $R = -OH, -COOH, -NH_2$ , und  $-Br$ ) tragen, die sich zur weiteren Funktionalisierung nutzen lassen. In diesen Verfahren wird das Graphen (in Form von Mono- und Multilagen) durch Ultraschallbehandlung von Graphitpulver in einem geeigneten Lösungsmittel erzeugt und somit dem Reagenz zugänglich gemacht. Die so gewonnenen Produkte erreichen typische Funktionalisierungsgrade von 5 % (d.h., jedes zwanzigste Kohlenstoffatom des Graphens trägt eine funktionelle Gruppe) und Löslichkeiten von bis zu 10 mg/ml in organischen Lösungsmitteln, was für viele Anwendungen ausreichend ist [13].

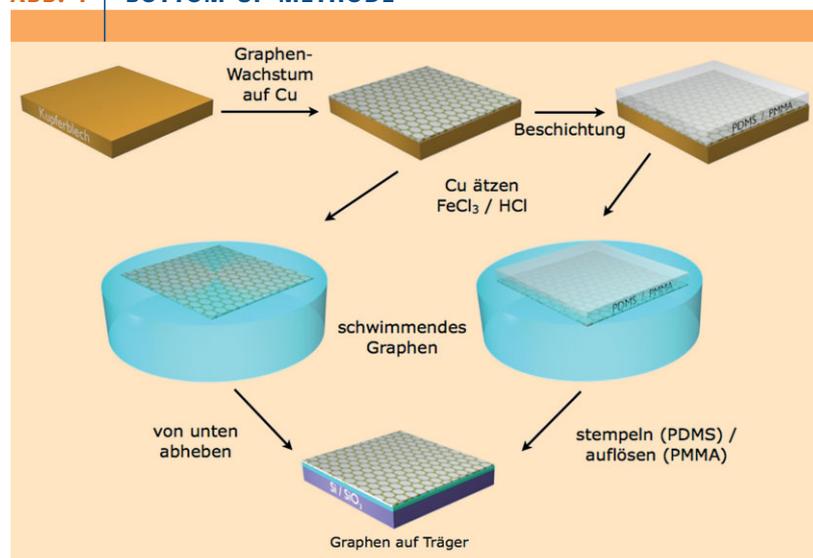
### Modifikation von Graphenoxid

Die in Graphenoxid in der Ebene und an den Kanten enthaltenen Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen sind nützliche Anker für die Kopplung von funktionellen Gruppen oder Molekülen. Die so eröffneten, vielfältigen Möglichkeiten kovalenter Bindungsknüpfung sind in Abbildung 8 dargestellt. Am besten untersucht sind Acylierungsreaktionen zwischen den COOH-Gruppen des GO und Alkoholen bzw. Aminen. Hierüber gelingt es, das GO mit langen Alkylresten oder biokompatiblen Polymeren (z.B. Polyethylenglykol oder Poly-L-Lysin) auszustatten. Die erforderliche Aktivierung der COOH-Gruppen erfolgt dabei mit klassischen Reagenzien wie Thionylchlorid ( $SOCl_2$ ) oder Carbodiimiden ( $R-N=C=N-R$ ).

Eine weitere Kopplungsart nutzt die Epoxidgruppen unter Ringöffnung mit nucleophilen Reagenzien, insbesondere Amine oder Azid-Ionen. Die eingeführten Azid-Gruppen können dann z.B. zur weiteren Funktionalisierung mit Acetylenverbindungen herangezogen werden.

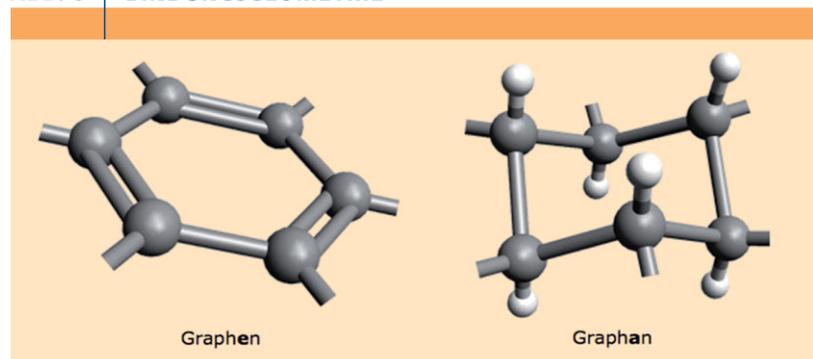
Ein wesentlicher Vorteil der GO-basierten Methode besteht in der gegenüber reinem Graphen deutlich erhöhten

ABB. 4 | BOTTOM-UP-METHODE



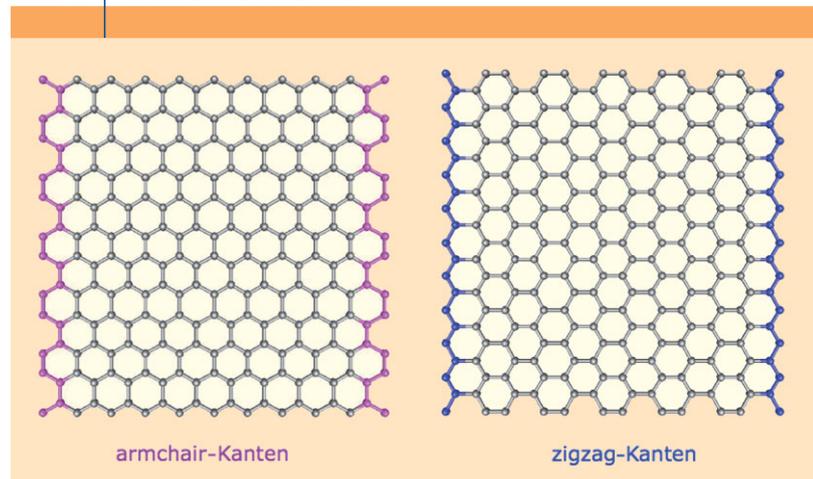
Schematische Darstellung des Transferprozesses zur Übertragung einer Graphenschicht von der Oberfläche eines Nickelfilms auf einen anderen Träger.

ABB. 5 | BINDUNGSGEOMETRIE



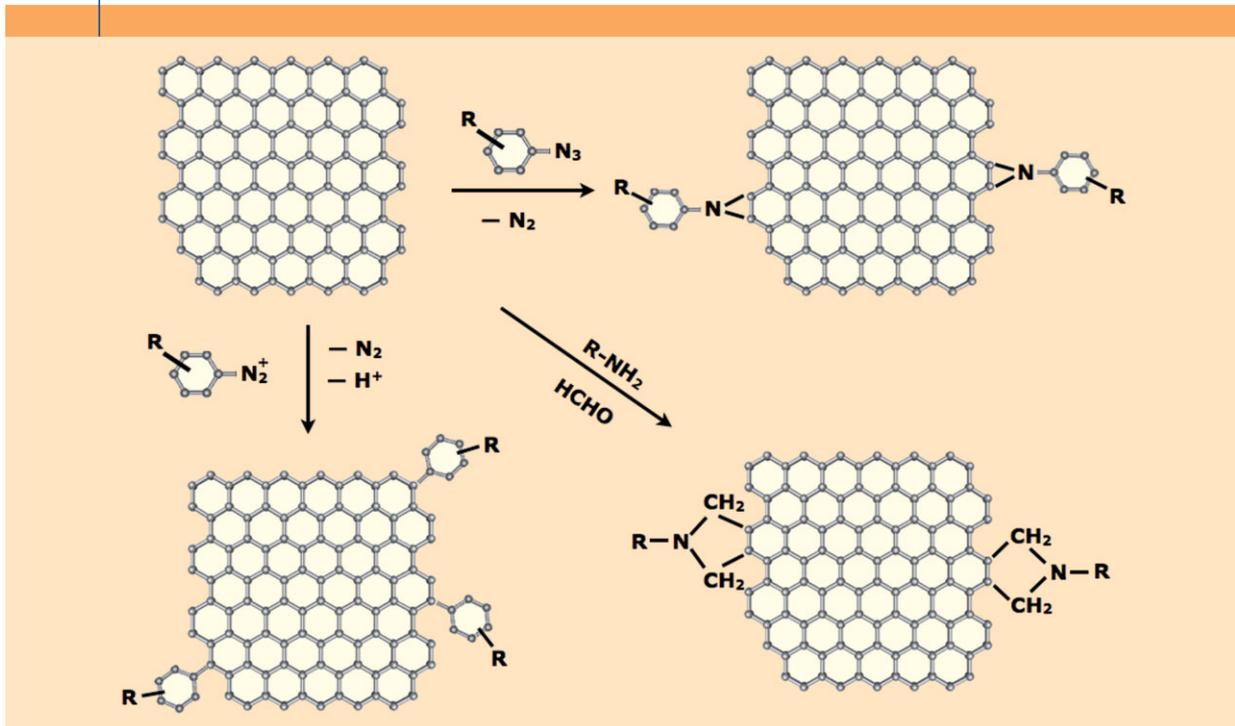
Änderung der Bindungsgeometrie durch die kovalente Anbindung von Wasserstoffatomen an das Graphengitter.

ABB. 6 | KANTENGEOMETRIE



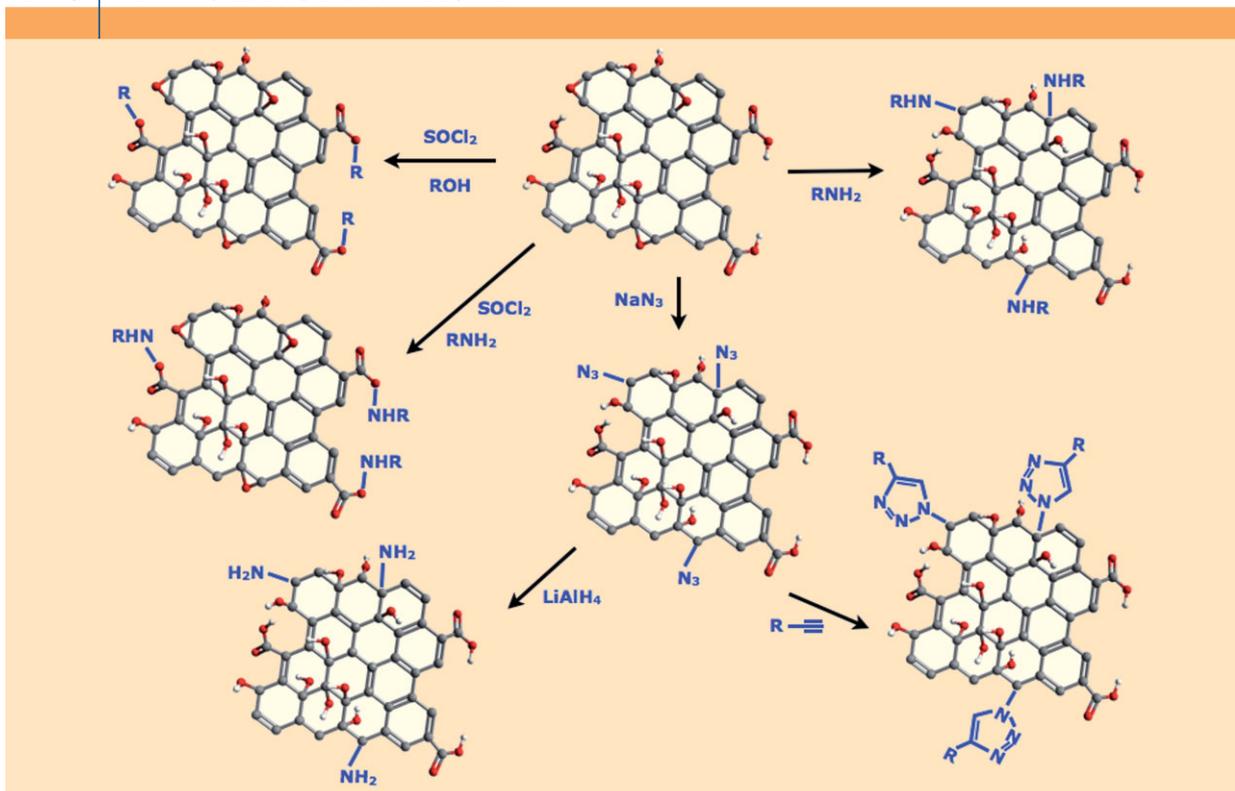
Zwei unterschiedliche Arten von Graphenstreifen, deren regelmäßigen Kanten eine gezackte (links) bzw. gestaffelte (rechts) Geometrie aufweisen.

ABB. 7 REAKTIONEN ZUR FUNKTIONALISIERUNG VON GRAPHEN



Die wichtigsten Typen kovalenter Funktionalisierung von Graphen, unter C-C-Bindungsknüpfung im Fall der Kopplung eines Arylradikals, Bildung eines Aziridin-Rings für die Kopplung eines Arylnitrens sowie Bildung eines Pyrrolidin-Rings durch Bindung eines Azomethin-Ylids.

ABB. 8 REAKTIONEN VON GRAPHENOXID



Wichtige Reaktionstypen zur kovalenten Funktionalisierung von Graphenoxid unter Ausnutzung der Carboxyl-, Hydroxyl- und Epoxidgruppen.

Dispergierbarkeit dieses Materials in den meisten Lösungsmitteln (z.B. 1-4 mg/ml in Wasser, abhängig vom pH-Wert), wodurch die Reaktionen vergleichsweise schnell ablaufen. Die restlichen sauerstoffhaltigen Gruppen, welche nicht zur kovalenten Kopplung herangezogen wurden (z.B. OH), können im Anschluss analog zur Umwandlung von GO zu RGO mit einem Reduktionsmittel (größtenteils) entfernt werden [14].

### Nicht-kovalente Funktionalisierung

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung eröffnet sich durch die beträchtlichen Van-der-Waals Kräfte zwischen dem ausgedehnten  $\pi$ -System von Graphen und aromatischen Verbindungen. Dies bietet für gewisse Anwendungen Vorteile, da es nicht zu einem Aufbrechen des  $\pi$ -Bindungsgerüsts des Graphens kommt und somit dessen elektronische Eigenschaften weitgehend bewahrt werden. Unter Ausnutzung solcher  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen wurde reines Graphen oder GO mit z.B. Pyren- oder Perylen-Verbindungen ausgestattet [15]. Tragen diese Derivate hydrophile Gruppen (z.B. COOH), so ist das Produkt wasserlöslich.

Zwischen Graphen und den adsorbierten Molekülen kommt es oftmals zu einem Ladungstransfer im optisch angeregten Zustand, wodurch die Fluoreszenz der Moleküle gelöscht wird. Dies lässt sich nutzen, um Graphen auf einem Substrat mit Hilfe eines Lichtmikroskops auffindig zu machen. Hierzu werden Farbstoffmoleküle auf die Oberfläche adsorbiert und anschließend mit einer geeigneten Wellenlänge angeregt. Aufgrund der Fluoreszenzlöschung erscheinen die Graphenschichten dunkel, während die Farbstoffe auf dem Substrat leuchten. Die so lokalisierten Schichten können nun in einem einfachen, schnellen Photolithographie-Verfahren mit Elektroden versehen und in ein elektrisches Bauelement integriert werden (Abbildung 9) [16].

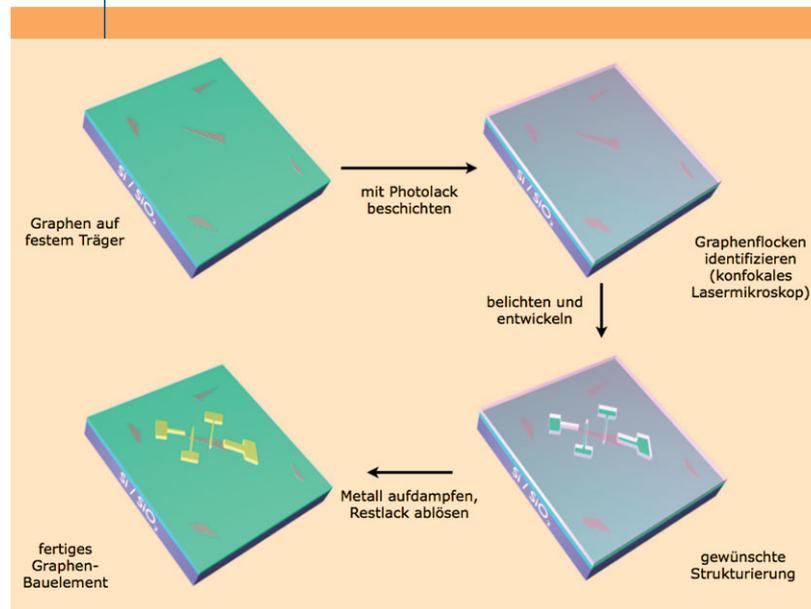
### Anwendungen von chemisch modifiziertem Graphen

Die jüngsten Fortschritte in der Entwicklung von Syntheseverfahren und chemischen Funktionalisierungsmethoden für Graphen haben vielfältige Anwendungsperspektiven eröffnet. Die wichtigsten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Einige besonders vielversprechende Beispiele werden nachfolgend im Detail vorgestellt.

#### Komponente von elektronischen Bauelementen

Die Elektronik basiert auf Halbleitermaterialien, deren elektrische Leitfähigkeit sich durch externe elektrische Felder, Beleuchtung oder die chemische Umgebung kontrollieren lässt. Dabei sollte der Halbleiter eine nennenswerte Bandlücke ( $>0,5$  eV) und eine möglichst hohe Beweglichkeit der Ladungsträger aufweisen. Graphen besitzt zwar eine sehr hohe Beweglichkeit, welche jene von Silizium um einen Faktor von 1000 übersteigt, jedoch keine Bandlücke (Abbildung 10). Daher kann es nicht direkt zur Herstellung von Feldeffekttransistoren (*engl.* field-effect transistors, FETs) als wichtigsten Baustein der Elektronik eingesetzt werden.

ABB. 9 | BAUELEMENTE



Verfahren zur elektrischen Kontaktierung von Graphenschichten auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat nach Aufbringen eines Fluoreszenzfarbstoffs.

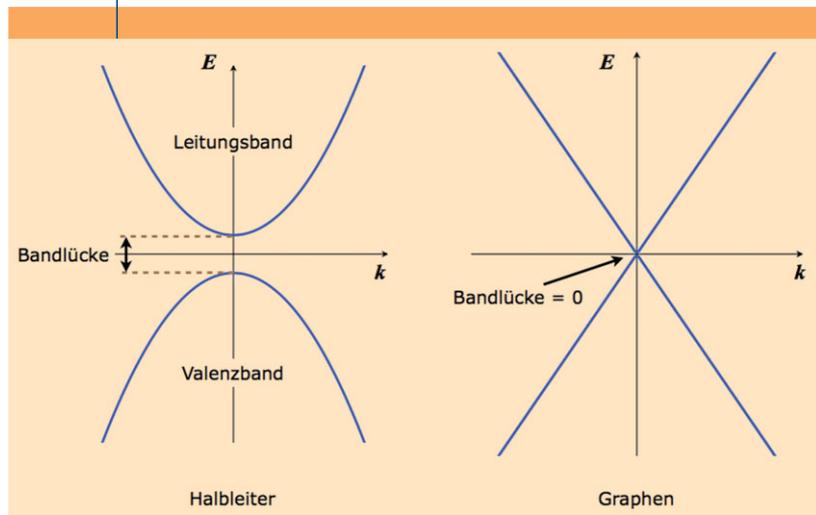
TAB. 2 | ANWENDUNGSPERSPEKTIVEN VON CHEMISCH MODIFIZIERTEM GRAPHEN

(Potenzielle) Anwendung	Aufgabe der kovalent gebundenen Gruppen
nanostrukturierte elektronische Bauelemente, z.B. Feldeffekt-Transistoren (FETs)	lokale Modifikation der elektronischen Bandstruktur
(Bio-)chemische Sensoren	selektive chemische Wechselwirkung mit Analytmolekülen
Trägermaterial für Katalysatoren	Verankerung von Molekülen oder Metallpartikeln
Substrat für die Transmissions-Elektronenmikroskopie	Fixierung von Biomolekülen
mechanisch verstärkte Verbundmaterialien	chemische Kopplung an eine Matrix
Transparente Elektroden in organischen Solarzellen	verbesserte Benetzung durch Polymerfilm
Lithium-Ionen-Batterien	Ankergruppen für Oxid-Nanopartikel
Elektroden in Brennstoffzellen	Kopplung von Katalysatorpartikeln (z.B. Platin)

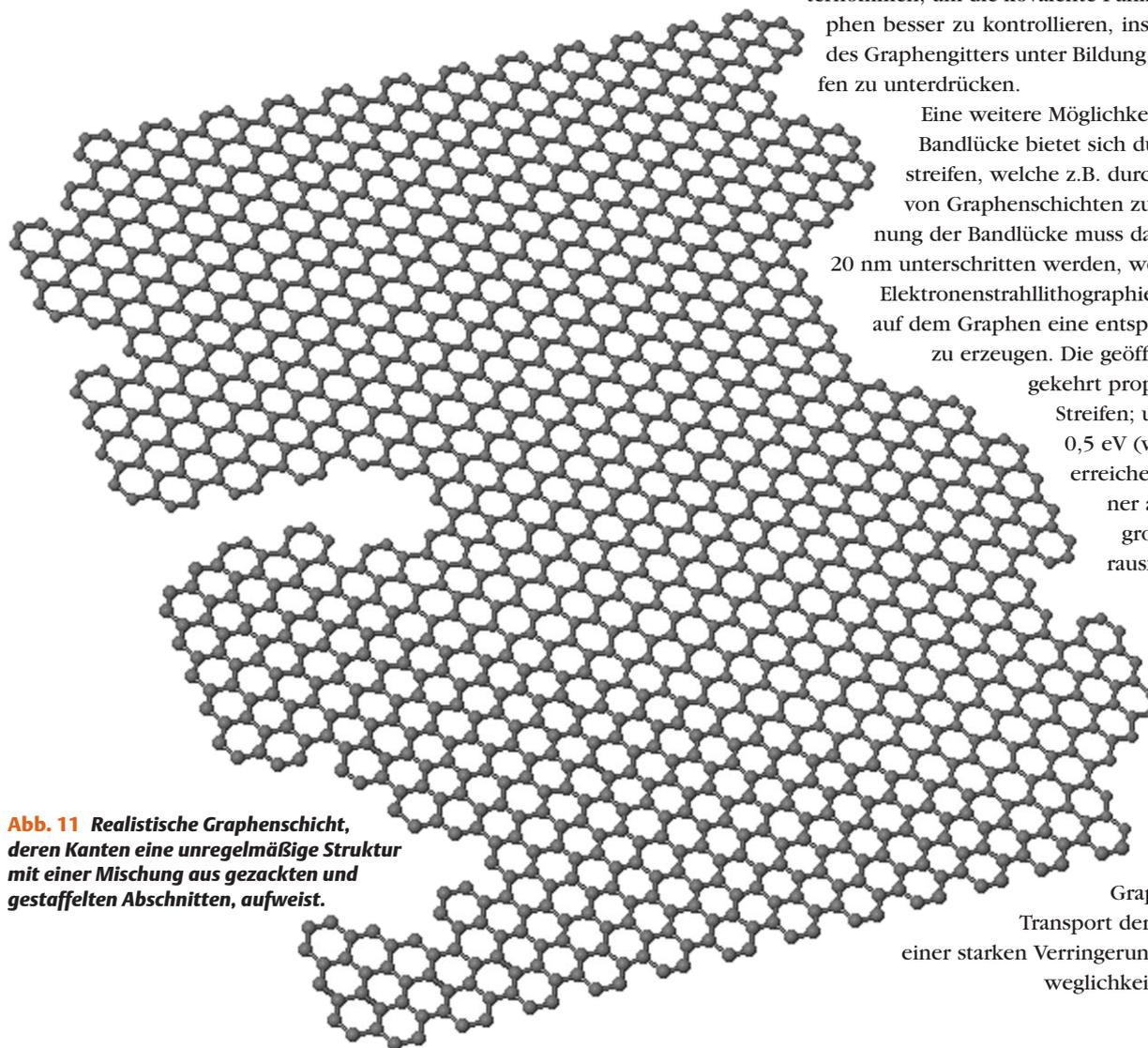
Der Halbleiterkanal in einem FET wird mit Hilfe einer Gatespannung gesteuert, d.h. zwischen dem Ein-Zustand (hohe Leitfähigkeit) und Aus-Zustand (niedrige Leitfähigkeit) geschaltet. Ein Graphenkanal kann hingegen nicht richtig abgeschaltet werden, da im Hintergrund immer eine bestimmte Konzentration an Ladungsträgern aufgrund von Defekten verbleibt.

Eine Strategie zur Öffnung einer Bandlücke basiert auf der kovalenten Funktionalisierung von Graphen, da hierdurch elektronische  $\pi$ -Zustände ( $sp^2$ -Bindungen) in ener-

**ABB. 10 | BANDSTRUKTUR IM VERGLEICH**



**Elektronische Bandstruktur eines herkömmlichen Halbleiters (a) und Graphen (b).**



**Abb. 11** Realistische Graphenschicht, deren Kanten eine unregelmäßige Struktur mit einer Mischung aus gezackten und gestaffelten Abschnitten, aufweist.

getisch höher (bzw. tiefer) gelegene  $\sigma$ -Zustände ( $sp^3$ -Bindungen) umgewandelt werden. Tatsächlich gelang es, durch Ankopplung von substituierten Phenylgruppen das Ein/Aus-Verhältnis eines Graphenkanals zu erhöhen [17]. Chemische Funktionalisierung eröffnet die faszinierende Möglichkeit, Transistoren samt elektrischen Verbindungen direkt in ein ausgedehntes Graphenblatt hinein zu strukturieren.

Andere Graphenderivate, welche intensiv als Komponenten von FETs untersucht werden, sind Graphan sowie polyfluoriertes Graphen. In diesen Verbindungen sind alle  $\pi$ -Bindungen vollständig hydrogeniert bzw. fluoriert, wobei die entsprechenden Atome alternierend die Ober- und Unterseite der Graphenebene belegen. Graphan ist durch Behandlung von Graphen mit Wasserstoffatomen (erzeugt durch ein elektrisches Plasma) gut zugänglich [18]. Allerdings besitzen die bislang realisierten Graphan-Proben noch eine hohe Defektdichte, welche die Transistorschaltbarkeit und Beweglichkeit der Ladungsträger stark beeinträchtigt. Daher werden gegenwärtig erhebliche Anstrengungen unternommen, um die kovalente Funktionalisierung von Graphen besser zu kontrollieren, insbesondere ein „Ätzen“ des Graphengitters unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zu unterdrücken.

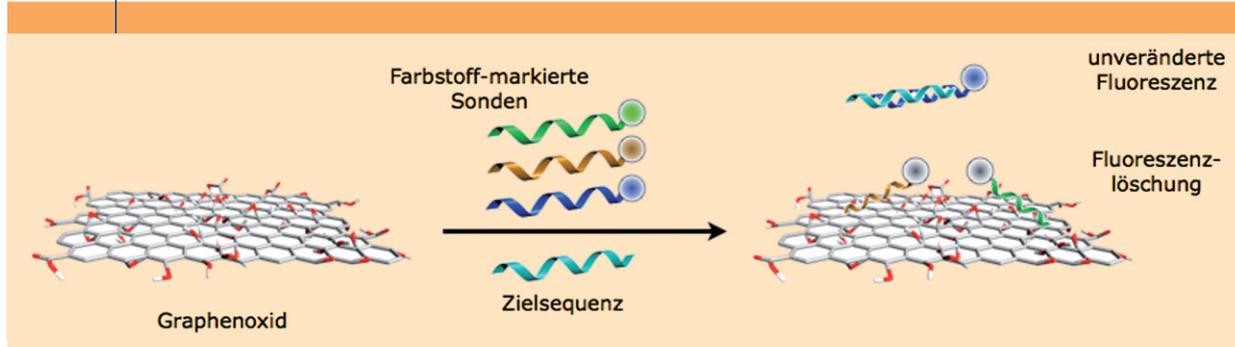
Eine weitere Möglichkeit zur Einführung einer Bandlücke bietet sich durch schmale Graphenstreifen, welche z.B. durch reaktives Ionenätzen von Graphenschichten zugänglich sind. Zur Öffnung der Bandlücke muss dabei eine Breite von ca. 20 nm unterschritten werden, wodurch der Einsatz von Elektronenstrahlolithographie erforderlich wird, um auf dem Graphen eine entsprechende Schutzmaske zu erzeugen. Die geöffnete Bandlücke ist umgekehrt proportional zur Breite der Streifen; um eine Bandlücke von 0,5 eV (vgl. Silizium: 1,1 eV) zu erreichen, muss die Breite kleiner als 2 nm sein, was eine große technologische Herausforderung darstellt. Ein weiteres Problem stellen die Kanten der Graphenstreifen dar, da das Ätzen aufgrund von Unregelmäßigkeiten der Schutzmaske nicht mit atomarer Präzision erfolgt. Die resultierenden „ausgefranst“ Graphenkanten stören den Transport der Ladungsträger, was zu einer starken Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit führt (Abbildung 11).

### Chemische Sensoren und Biosensoren

Graphen ist ein einzigartiges Material, in welchem sich jedes Atom an der Oberfläche befindet. Als Konsequenz treten die Ladungsträger in Graphen in unmittelbare Wechselwirkung mit der chemischen Umgebung, womit eine optimale Voraussetzung für hochempfindliche (bio-)chemische Sensoren geschaffen ist. Eine Vielzahl effizienter,

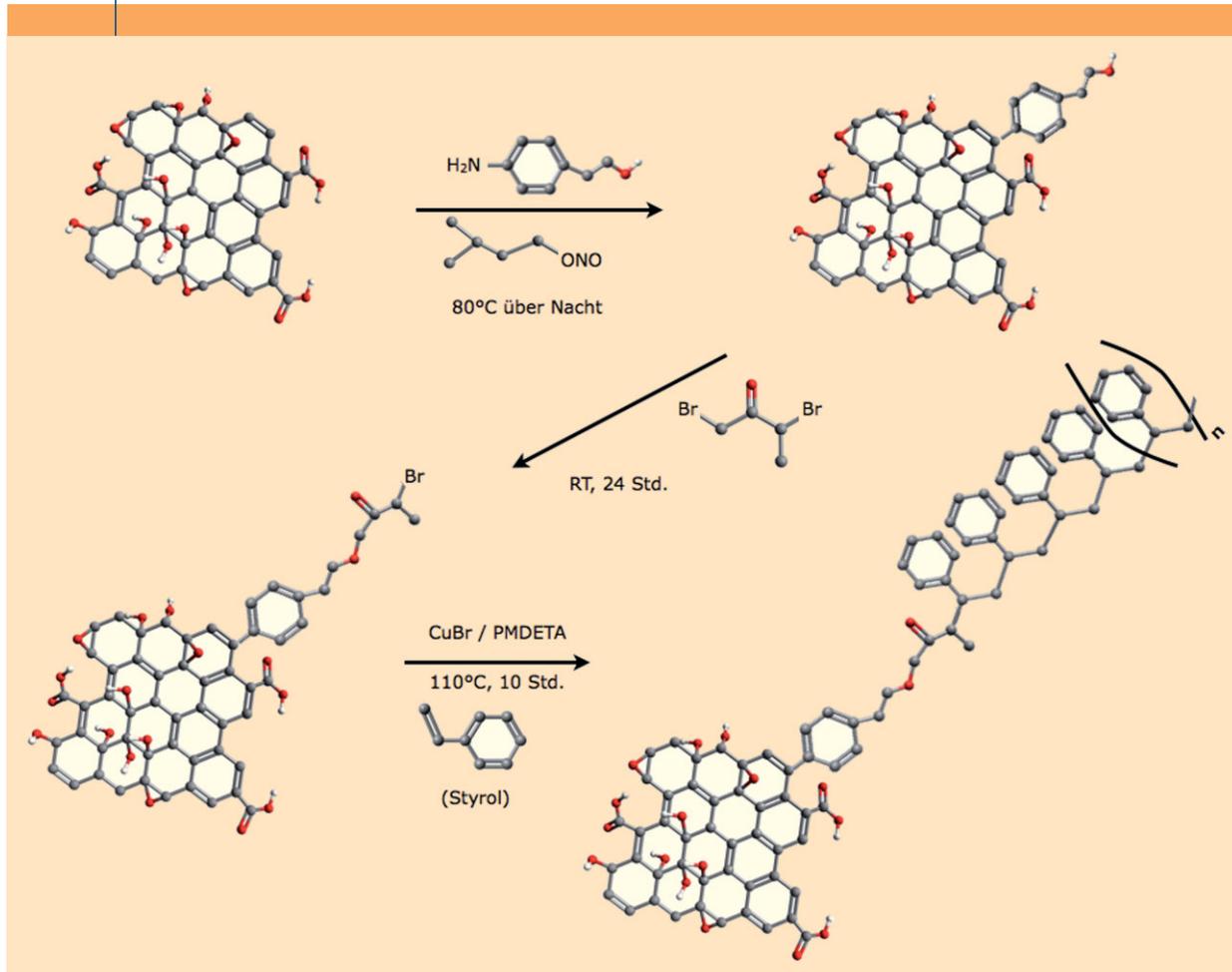
Graphen-basierter Sensoren wurde bereits realisiert. Das Detektionsprinzip beruht dabei meistens auf einem Ladungstransfer zwischen den Analytmolekülen und einer Graphenschicht, wodurch sich deren elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Analytkonzentration ändert. Die sehr hohe Empfindlichkeit solcher Sensoren zeigt sich in der Möglichkeit, einzelne Moleküle des Elektronenakzeptor-

ABB. 12 | SENSOREN MIT GRAPHEN



Detektionsprinzip eines Graphen-Sensors auf der Basis von Fluoreszenzlöschung eines Farbstoff-markierten DNS-Einzelstrangs.

ABB. 13 | VERBUNDMATERIALIEN MIT GRAPHEN



Reaktionsschema zur Ausstattung von Graphenoxid mit Radikalstartergruppen zur Aupolymerisation von Styrol-Monomeren.

tors NO<sub>2</sub> über das entsprechende elektrische Signal detektieren zu können [19], auch wenn aufgrund hoher Anforderungen an die Gasumgebung eine Sensoranwendung im Alltag nicht möglich ist.

Um neben einer hohen Sensitivität auch eine gute Selektivität der Sensoren zu erreichen, muss das Graphen mit analyt-spezifischen Rezeptoren ausgestattet werden. Für dieses Ziel spielen Methoden zur chemischen Funktionalisierung von Graphen eine Schlüsselrolle. Geeignete Rezeptoren sind beispielsweise Antikörper für die Detektion von Proteinen oder Antigenen, oder Desoxyribonukleinsäure (DNS) zum Nachweis von komplementären Polynukleotidsträngen. Für die optimale Ankopplung solcher Rezeptoren kann auf eine breite Palette von Methoden zurückgegriffen werden, welche für die Fabrikation von Kohlenstoff-Nanoröhren-basierten Sensoren entwickelt wurden. Besonders geeignet sind hierfür elektrochemische Funktionalisierungsmethoden, welche eine gute Kontrolle über die Dichte der gekoppelten Gruppen versprechen. Als ersten Schritt in diese Richtung wurde rGO durch Elektrodeposition mit Palladium-Nanopartikeln belegt. Dabei scheiden sich die Partikel bevorzugt an Defektstellen in der rGO Monolage ab. Die Palladiumpartikel-Dekoration ermöglicht die Detektion von Wasserstoff, da es zu einem Elektronentransfer von den im Palladium gelösten H<sub>2</sub>-Molekülen zum Graphen und hierüber zu einer Änderung des elektrischen Widerstands kommt.

Derartige Gassensoren besitzen bei Raumtemperatur eine Nachweisgrenze bis hinab in den ppb-Bereich. Mittels chemischer Funktionalisierung lassen sich auch leistungsfähige Biosensoren realisieren, wobei zur Kopplung der erforderlichen Biorezeptoren insbesondere die oben beschriebenen Methoden zur kovalenten Modifizierung von GO sehr geeignet sind. Auf diese Weise wurden aus rGO eine ganze Reihe empfindlicher und selektiver Sensoren für DNA, Peptide und Zellen realisiert [20].

Ein zweiter Typ von Graphen-Sensoren beruht auf dem amperometrischen Prinzip, d.h., der mit der elektrochemischen Oxidation oder Reduktion des Analyten verbundene Faradaysche Strom wird mit einer Sensorelektrode gemessen. Bislang konnte Graphen allerdings nur als Zusatzmaterial an der Oberfläche von etablierten Arbeitselektroden z.B. aus glasartigem Kohlenstoff (*engl.* glassy carbon electrode, GCE) erfolgreich verwendet werden [21]. Hierbei führt das Graphen zu einer deutlichen Verbesserung des Ladungstransfers zwischen Elektrode und Analyt, wobei vermutlich die Kanten der Monolagen einen wesentlichen Beitrag liefern. Weiter verbesserte amperometrische Signale könnten zukünftig z.B. durch den Einsatz von Graphenbändern erreicht werden.

Ein dritter, Erfolg versprechender Sensortyp basiert auf der Fluoreszenzlöschung eines Farbstoffmoleküls (Abbildung 12). Ein Beispiel ist mit einem Fluoreszenzfarbstoff

versehene Einzelstrang-DNS, deren Bindung an in Lösung befindliches GO wie oben beschrieben zu einer Verringerung des Fluoreszenzsignals führt. Dies lässt sich zur Detektion eines komplementären DNS-Strangs ausnutzen, welcher mit dem GO um den Farbstoff/Einzelstrang-Komplex konkurriert [22].

### Mechanisch verstärkte Verbundmaterialien

Zusätzlich zu seinen exzellenten elektronischen Eigenschaften weist Graphen auch eine hervorragende mechanische Stabilität auf, insbesondere eine sehr große Zugfestigkeit. Somit wird es zu einer geeigneten Füllkomponente zur Verstärkung unterschiedlicher Materialien.

Bislang wurde Graphen hauptsächlich zur Verstärkung von organischen Polymeren eingesetzt. Dabei sind wiederum funktionelle Gruppen am Graphen von Wichtigkeit, um es einerseits gut löslich und in der Polymermatrix gut dispergierbar zu machen, und um andererseits eine effektive Übertragung der von außen angelegten mechanischen Belastung zwischen Graphen und Polymer zu gewährleisten.

Ein vielversprechender Ansatz besteht in der kovalenten Kopplung eines Startermoleküls, welches dann als Ausgangspunkt für die Polymerisationsreaktion verwendet wird.

So wird eine direkte, feste Verankerung des Polymers auf dem Graphen sichergestellt. Ein

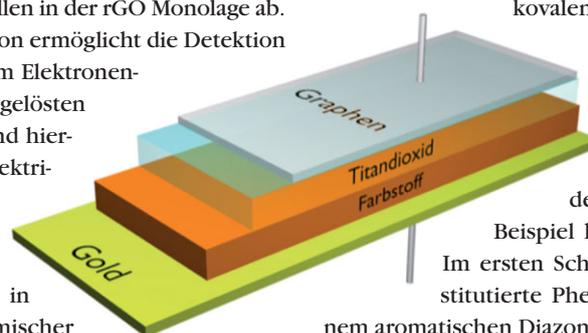
Beispiel hierfür zeigt Abbildung 13 [23].

Im ersten Schritt werden 2-Hydroxyethyl-substituierte Phenylreste durch Reaktion mit einem aromatischen Diazoniumsalz an rGO gebunden. Diese Reste dienen dann nach weiterer Umsetzung als Initiatorstellen für das Aufpfropfen von Polystyrol-Ketten. Die Zugfestigkeit und das Elastizitätsmodul des resultierenden Graphen/Polystyrol-Verbunds weisen für einen Graphen-Gehalt von knapp einem Gewichtsprozent eine Erhöhung um mehr als die Hälfte gegenüber reinem Polystyrol auf.

### Elektroden in der Photovoltaik

Für die Fertigung von Solarzellen, die aus organischen Halbleitern aufgebaut sind, werden gut leitfähige, optisch transparente Elektroden benötigt (Abbildung 14). In der Regel kommt hierfür Indiumzinnoxid (*engl.* indium tin oxide, ITO) zum Einsatz. Dieses Material besitzt jedoch einige Nachteile, insbesondere seine nicht optimale Stabilität (es kann zur Diffusion von Indiumionen in die angrenzende elektroaktive Schicht kommen), sowie sein hoher Preis aufgrund des relativ geringen weltweiten Indiumvorkommens.

Neuartige Elektroden aus Graphen sind ein vielversprechender Ersatz für ITO, denn ersteres ist sehr gut elektrisch leitfähig, besitzt eine hohe chemische Stabilität und eine Monolage absorbiert nur knapp über 2 % des einfallenden Lichts. Erste Untersuchungen haben in der Tat ergeben, dass geeignet (nicht-kovalent) funktionalisierte Graphenelektroden die Rolle von ITO in Solarzellen fast eben-



**Abb. 14** Querschnitt durch eine organische Solarzelle mit einer transparenten Graphen-Basis-elektrode.

so effizient übernehmen können [24]. Die Aufgabe der funktionellen Gruppen besteht dabei in einer Verbesserung der Benetzungseigenschaften des Graphens. Graphenelektroden, deren elektrische Leitfähigkeit Werte von mehr als 500 S/cm erreicht [24], bieten darüber hinaus den Vorteil, Solarzellen auf flexiblen (Plastik-)Substraten herstellen zu können.

### Zusammenfassung

Es bedarf noch intensiver Forschung, bis elektronische Bauelemente auf Graphenbasis praktische Anwendung finden. Die Haupthürde besteht darin, verlässliche chemische Verfahren zu finden, mit welchen Graphen strukturiert funktionalisiert werden kann, um lokal eine Bandlücke einzuführen, ohne gleichzeitig Defekte in das Kohlenstoffgitter einzubauen. In dieser Hinsicht kann sicher einiges von der weiter entwickelten Chemie der Kohlenstoff-Nanoröhren als eindimensionale Gegenstücke des Graphens gelernt werden. Deutlich näher steht hingegen der praktische Einsatz von Graphen in flexiblen, transparenten Elektroden, in (bio-)chemischen Sensoren oder als Verstärkerkomponente von Werkstoffen. Allerdings setzt die hierfür erforderliche Herstellung größerer Graphenmengen noch nennenswerte Fortschritte in der Überführung von Graphenoxid in reines Graphen voraus. Eine große Herausforderung ist dabei nicht nur die quantitative Entfernung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, sondern auch das Ausheilen von ungeordneten,  $sp^2$ -gebundenen Regionen.

### Summary

Despite recent progress in the production of large area, high quality graphene, the technological implementation of such sheets into real world devices still requires intense future research. A major obstacle is the development of efficient chemical methods for the patterned functionalization of graphene, in order to locally define regions with a band gap, without the simultaneous introduction of defects into the carbon framework. In this respect, it can be expected that much can be learned from the further developed chemistry of carbon nanotubes as the one-dimensional counterparts of graphene. Comparatively closer to technological applications is the use of graphene in flexible, transparent electrodes, as component of (bio-)chemical sensors, or as reinforcing filler in composite materials. However, most of these applications require the development of optimized protocols for the conversion of graphene oxide into pristine graphene. To this end, a great challenge is not only to quantitatively remove the oxygen-containing functional groups, but also to heal the disorder in certain areas of the  $sp^2$ -hybridized honeycomb lattice.

### Schlagworte

Graphen, Graphenoxid, Graphit, chemische Funktionalisierung, Elektrochemie, elektronische Bauelemente, Sensoren, Solarzellen

### Literatur

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [2] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim und H. L. Stormer, *Solid State Communications* **2008**, 146, 351.
- [3] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 17954.
- [4] U. Khan, A. O'Neil, M. Lotya, S. De und J. N. Coleman, *Small* **2010**, 6, 864.
- [5] W. S. Hummers und R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.
- [6] Y. W. Zhu, S. Murali, W. W. Cai, X. S. Li, J. W. Suk, J. R. Potts und R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3906.
- [7] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice und R. S. Ruoff, *Carbon* **2009**, 47, 145.
- [8] C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern und U. Kaiser, *Nano Letters* **2010**, 10, 1144.
- [9] 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 und R. S. Ruoff, *Science* **2009**, 324, 1312.
- [10] Z. Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu und J. M. Tour, *Nature* **2010**, 468, 549.
- [11] J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. L. Feng, K. Müllen und R. Fasel, *Nature* **2010**, 466, 470.
- [12] D. W. Boukhvalov und M. I. Katsnelson, *Nano Letters* **2008**, 8, 4373.
- [13] H. He und C. Gao, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5054.
- [14] R. Salvio, S. Krabbenborg, W. J. M. Naber, A. H. Velders, D. N. Reinhoudt und W. G. van der Weil, *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 8235.
- [15] N. V. Kozhemyakina, J. M. Englert, G. A. Yang, E. Spiecker, C. D. Schmidt, F. Hauke und A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5483.
- [16] A. Sagar, K. Kern und K. Balasubramanian, *Nanotechnol.* **2010**, 21, 015303.
- [17] E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer und R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1336.
- [18] 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 und K. S. Novoselov, *Science* **2009**, 323, 610.
- [19] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson und K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **2007**, 6, 652.
- [20] Y. Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay und Y. H. Lin, *Electroanalysis* **2010**, 22, 1027.
- [21] S. F. Hou, M. L. Kasner S. J. Su, K. Patel und R. Cuellari, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 14915.
- [22] C.-H. Lu, H.-H. Yang, C.-L. Zhu, X. Chen und G.-N. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4785.
- [23] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang und S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7098.
- [24] X. Wang, L. Zhi und K. Müllen, *Nano Letters* **2008**, 8, 323.

### Die Autoren



Kannan Balasubramanian, geboren 1978, studierte Informatik am Birla Institute for Technology and Science in Indien und Elektrotechnik an der Universität Kassel. Er promovierte 2005 an der EPFL in Lausanne, Schweiz, in Nanostrukturphysik. Er ist Leiter der Nachwuchsgruppe „Nanodiagnostik“. Seine Forschungsinteressen sind u.a. der Einsatz von Nanostrukturen für die Analytik und die medizinische Diagnostik.



Marko Burghard, Jahrgang 1967, studierte Chemie und Biochemie an den Universitäten Stuttgart und Tübingen. Seine Promotion schloss er 1996 an der Universität Tübingen ab. Seit 1996 forscht er am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart; seine Arbeitsgebiete sind dünne organische Schichten sowie die elektrischen und optischen Eigenschaften unterschiedlicher Arten von Nanodrähten.

#### Korrespondenzadresse

Dr. Marko Burghard,  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,  
Heisenbergstrasse 1,  
D-70569 Stuttgart  
E-Mail: m.burghard@fkf.mpg.de