

Οι εικόνες και τα σχήματα των διαφανειών έχουν ληφθεί από τις πηγές που αναφέρονται στην αρχή των σημειώσεων/διαφανειών του μαθήματος ή σε κάθε διαφάνεια χωριστά.

Το υλικό που περιέχεται στις διαφάνειες υπόκειται στους περιορισμούς περί πνευματικών δικαιωμάτων. Απαγορεύεται η αναδημοσίευση ή η αναπαραγωγή των διαφανειών στο σύνολο τους ή τμηματικά με οποιονδήποτε τρόπο, σύμφωνα με τη σχετική Ελληνική και διεθνή νομοθεσία.

**Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα:
Γραφένιο και Νανοταινίες Γραφενίου**

Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα: Γραφένιο και Νανοταινίες Γραφενίου

- Γραφένιο

- Ανακάλυψη, Δομικά Χαρακτηριστικά, Παρασκευή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες

- Χημική Δραστικότητα - Μέθοδοι Παραγωγοποίησης

- Εφαρμογές

- Νανοταινίες Γραφενίου

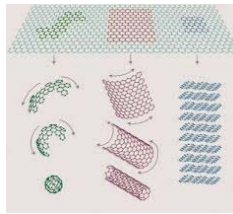
- Σύνθεση με Βάση την Αρχή Από Κάτω Προς τα Πάνω (Bottom-Up)
- Παρασκευή με Βάση την Αρχή Από Πάνω προς τα Κάτω (Top-Down)

Η Ανακάλυψη του Γραφενίου

Γραφένιο: αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που αποτελείται από ένα ανθρακικό πλέγμα μονοατομικού πάχους (sp^2 υβριδισμός / απόσταση C-C = 1,42 Å). Ουσιαστικά ένα στρώμα γραφίτη. Μπορεί να θεωρηθεί ως ένα πολυαρωματικό μόριο απείρων διαστάσεων.

Λόγω των ιδιοτήτων του (μεγάλη επιφάνεια, εξαιρετική θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη μηχανική και ηλεκτροχημική αντοχή, διαφάνεια, κλπ) έχει σημαντικό επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον.

Η απομόνωση κρυστάλλων γραφενίου μονοατομικού πάχους (μέσω μηχανικής αποφλοιώσης γραφίτη με scotch tape και μεταφοράς τους σε ένα υπόστρωμα SiO_2/Si) δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά το 2004.



άνθρακες = θησαυρός

\$225.00

The Nobel Prize in Physics 2010
Andre Geim, Konstantin Novoselov

Share this: 78

The Nobel Prize in Physics 2010



Photo: U. Montan
Andre Geim
Prize share: 1/2



Photo: U. Montan
Konstantin Novoselov
Prize share: 1/2

The Nobel Prize in Physics 2010 was awarded jointly to Andre Geim and Konstantin Novoselov "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"

Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films

K. S. Novoselov,¹ A. K. Geim,² S. V. Morozov,² D. Jiang,³ V. Zhang,³ S. V. Dubonos,¹ I. V. Grigorieva,¹ A. A. Firsiroti⁴

We describe monocrystalline graphite films, which are a few atoms thick but are nevertheless stable under ambient conditions, metallic, and of remarkably high quality. The films are found to be a two-dimensional semimetal with a tiny overlap between valence and conduction bands, and they exhibit a strong ambipolar electric field effect such that electrons and holes in concentrations up to 10^{12} per square centimeter and with room temperature mobilities of $\sim 10,000$ square centimeters per volt-second can be induced by applying gate voltage.

The ability to control electronic properties of a material by externally applied voltage is at the heart of modern electronics. In many cases, it is the electric field effect that allows one to vary the carrier concentration in a semiconductor device and, consequently, change its electric current through it. As the semiconductor industry is nearing the limits of performance improvements for the current technologies dominated by silicon, there is a constant search for new, nontraditional materials whose properties can be controlled by the electric field. The most notable recent examples of such materials are organic conductors (1) and carbon nanotubes (2). It has long been tempting to extend the use of the field effect to metals (e.g., to develop all-metallic transistors that could be scaled down to much smaller sizes and would consume less energy and operate at higher frequencies

than traditional semiconductor devices (3)). However, this would require atomically thin metal films, because the electric field is screened at extremely short distances (~ 1 nm) and bulk carrier concentrations in metals are large compared to the surface charge that can be induced by the field effect. Films so thin tend to be intrinsically disordered, because of discontinuities at thicknesses of several nanometers; so far, this has proved to be an insurmountable obstacle to metallic electronics, and no metal or semimetal has been shown to exhibit any notable ($>1\%$) field effect (4).

We report the observation of the electric field effect in a naturally occurring two-dimensional (2D) material related to an few-layer graphite (FLG). Graphite in the same given to a single layer of carbon atoms directly yielded into a two-layer structure, and it is widely used to describe properties of many carbon-based materials, including graphite, large fullerenes, nanotubes, etc. In a carbon nanotube an exactly though of a graphene sheet rolled up into a nanotube and cylinder (5–7). Please graphene itself has been prepared not to exist in the free state, being unstable with respect to the formation of curved structures such as neck, fullerenes, and nanotubes (3–5).

¹Department of Physics, University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK; ²Centre for Mesoscopic Physics Technology, Hanyang University, Seoul, 133-707, Korea; ³The above correspondence should be addressed; E-mail: geim@man.ac.uk

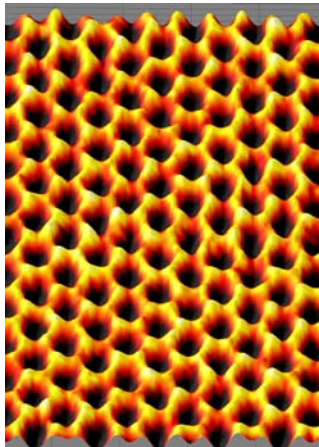
02 OCTOBER 2004 VOL 306 SCIENCE www.sciencemag.org

Ολιγοστρωματικό ή ακόμα και μονοστρωματικό γραφένιο είχε παρατηρηθεί με διάφορες μεθόδους και πριν το 2004, αλλά ποτέ δεν είχε απομονωθεί γραφένιο πάχους μικρότερου των 50 στρωμάτων γραφίτη.

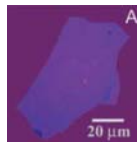
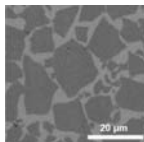
Οι κρύσταλλοι γραφενίου μονοατομικού πάχους με διαστάσεις μεγαλύτερες του 1 mm είναι ορατοί δια γυμνού οφθαλμού.

Υπενθυμίζεται ότι 1,42 Å ισούται με 0,142 nm.

Επιλεγμένες Ιδιότητες του Γραφενίου



Scanning probe microscopy image of graphene



Μεγάλη επιφάνεια.

Η μοναδική νανοδομή άνθρακα της οποίας και οι δύο επιφάνειες είναι εξίσου διαθέσιμες για χημική παραγωγοποίηση. Η χημική δραστηριότητα των ατόμων άνθρακα στις ακμές του γραφενίου είναι μεγαλύτερη από αυτή των εσωτερικών ατόμων C.

Εξαιρετική θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (ελευθέρως κινούμενα π ηλεκτρόνια) οι οποίες μπορούν να μεταβάλλονται όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα υλικά.

Ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος ζώνης (zero band gap semiconductor).

Μεγάλη μηχανική και ηλεκτροχημική αντοχή: 100 φορές ισχυρότερο από το ανθεκτικότερο ασάλι με το ίδιο πάχος (3,35 Å).

Διαφάνεια: είναι σχεδόν διαφανές, απορροφώντας μόλις 2,6% του πράσινου φωτός και 2,3% του ερυθρού φωτός.

Graphene Materials, Fundamentals and Emerging Applications, Editors: A. Tiwari & M. Syvajarvi, Wiley, 2015.

Το γραφένιο έχει το μεγαλύτερο λόγο ατόμων άνθρακα σε ακμές προς εσωτερικά άτομα άνθρακα από οποιαδήποτε άλλη αλλοτροπική μορφή άνθρακα.

Τα άτομα άνθρακα του γραφενίου που βρίσκονται σε σημεία δομικών ατελειών (οπές) και στις ακμές των φύλλων γραφενίου παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη χημική δραστηριότητα από τα υπόλοιπα. Το γραφένιο καίγεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (350 °C).

Υπενθυμίζεται ότι ενεργειακό χάσμα ζώνης (band gap) ονομάζεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του υψηλότερου σημείου της ζώνης σθένους και του χαμηλότερου σημείου της ζώνης αγωγιμότητας ενός στερεού.

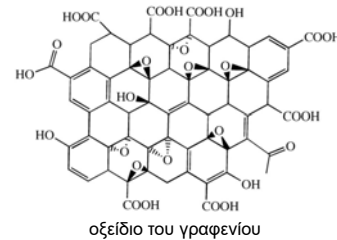
Η κινητικότητα των ηλεκτρονίων και των οπών στο γραφένιο είναι περίπου ίδιες. Η κινητικότητα των φορέων φορτίων (ηλεκτρόνια και οπές) μειώνεται σημαντικά όταν η επιφάνεια του αντιδρά με οξυγόνο, νερό και οργανικά αντιδραστήρια (λόγω της διαταραχής του αρωματικού συστήματος). Η επιφάνεια του γραφενίου μπορεί να προστατευθεί από το οξυγόνο (και συνεπώς να ληφθούν σταθερές στον αέρα συσκευές με βάση το γραφένιο) με διάφορα αντιδραστήρια, όπως για παράδειγμα οξείδιο του αργιλίου.

Μερικές από τις Μεθόδους Παρασκευής του Γραφενίου

Μέσω μηχανικής αποφλοιώσης γραφίτη με scotch tape. Απαιτούνται αρκετά βήματα «αποφλοιώσης» έως ότου ληφθεί ένα μονοατομικού πάχους στρώμα.

Μέσω απόξεσης πυρολυτικού γραφίτη υψηλού προσανατολισμού (highly ordered pyrolytic graphite - HOPG) με πολύ αιχμηρή σφήνα διαμαντιού.

Μέσω αναγωγής οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide) με υδραζίνη ακολουθούμενη από κατεργασία υπό αργό/υδρογόνο. Το οξείδιο του γραφενίου λαμβάνεται με οξείδωση του γραφίτη (σε οξείδιο του γραφίτη – graphite oxide) το οποίο σε βασικά διαλύματα αυθορμήτως διασπείρεται σε μονοατομικού πάχους στρώματα (οξείδιο του γραφενίου).



Μέσω μηχανικής κοπής (shearing) μη οξειδωμένου γραφίτη με μίξερ που επιτυγχάνουν πολύ υψηλές ταχύτητες κοπής.

Μέσω υπερήχων: διασπορά γραφίτη σε ένα κατάλληλο υγρό και εφαρμογή υπερήχων, ακολουθούμενη από φυγοκέντρωση για το διαχωρισμό του γραφενίου από τον εναπομείναντα γραφίτη.

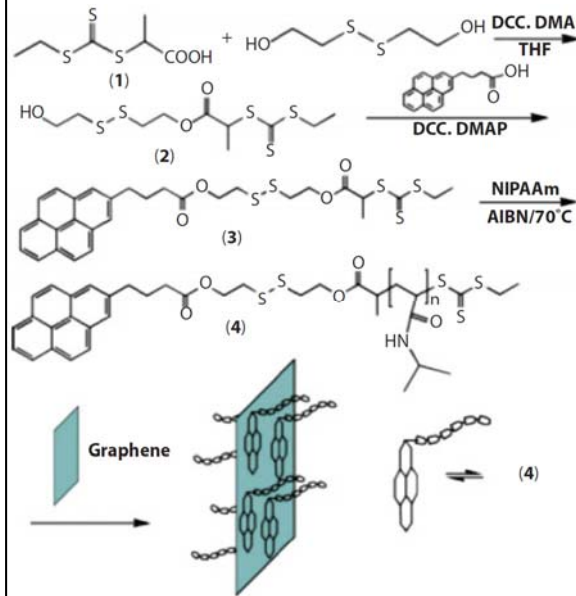
Μέσω διαφόρων τεχνικών χημικής εναπόθεσης ατμών (chemical vapor deposition - CVD).

Graphene Materials, Fundamentals and Emerging Applications, Editors: A. Tiwari & M. Syvajarvi, Wiley, 2015.

Το οξείδιο του γραφενίου είναι μονοατομικού πάχους ακριβώς όπως και το γραφένιο.

Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου έχει ως αποτέλεσμα την αποκατάσταση της συζυγιακής δομής του sp^2 ανθρακικού πλέγματος του γραφενίου (απομάκρυνση εσωτερικών υδροξυλομάδων και εποξειδικών οξυγόνων και αποκατάσταση του πολυαρωματικού συστήματος).

Επιλεγμένες Μέθοδοι Παραγωγοποίησης του Γραφενίου



Το μη παραγωγοποιημένο γραφένιο είναι αδιάλυτο σε όλους τους οργανικούς διαλύτες και τα υδατικά διαλύματα.

Αντίθετα, το οξείδιο του γραφενίου είναι διαλυτό και υδρόφιλο, καθώς διαθέτει φαινολικές και εποξειδικές ομάδες στο εσωτερικό του και καρβοξυλικά οξέα και καρβονυλικές ομάδες στις ακμές του.

Προκειμένου να καταστεί εφικτή η διαλυτοποίηση του γραφενίου, αλλά και να τροποποιηθούν κατά βούληση οι ιδιότητες του, έχουν αναπτυχθεί δύο διαφορετικές προσεγγίσεις:

- A) Η μη ομοιοπολική προσκόλληση σε αυτό κατάλληλων μορίων (π - π , van der Waals, ή ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις).
- B) Η παραγωγοποίηση του μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών και της πρόσδεσης σε αυτό διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων.

Graphene Materials, Fundamentals and Emerging Applications, Editors: A. Tiwari & M. Syvajarvi, Wiley, 2015.

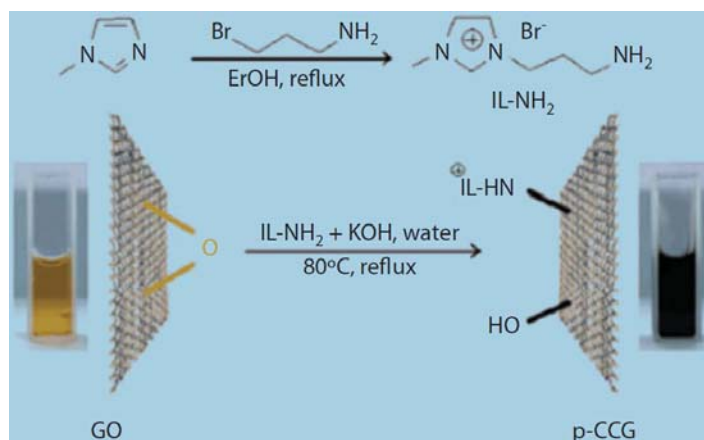
Το οξείδιο του γραφενίου είναι υδατοδιαλυτό και διασπείρεται εύκολα στο νερό σε μονοατομικού πάχους στρώματα. Το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιείται ευρύτατα ως το αρχικό υλικό για τη σύνθεση παραγωγοποιημένου γραφενίου (οξείδιο γραφενίου \rightarrow παραγωγοποίηση προς παραγωγοποιημένο οξείδιο του γραφενίου \rightarrow αναγωγή προς παραγωγοποιημένο γραφένιο).

Η περισσότερο διαδεδομένη μέθοδος για την παρασκευή οξειδίου του γραφενίου από γραφίτη είναι η μέθοδος του Hummers: οξείδωση του γραφίτη με υπερμαγγανικό κάλιο, νιτρικό νάτριο και θειικό οξύ.

Εδώ έχουμε ένα παράδειγμα μη ομοιοπολικής παραγωγοποίησης του γραφενίου μέσω της προσκόλλησης σε αυτό επίπεδων πολυαρωματικών μορίων (λόγω των π - π αλληλεπιδράσεων με το πολυμερές που φέρει πυρηνία ως τερματικές ομάδες). Το γραφένιο που χρησιμοποιείται σε αυτή την περίπτωση έχει διασπαρεί σε ένα υδατικό διάλυμα (με τη βοήθεια υπερήχων), το οποίο προστίθεται στο υδατικό διάλυμα του πολυμερούς.

Εναλλακτικά, σε άλλες αντίστοιχες προσεγγίσεις, καθώς τα φύλλα του γραφενίου σχηματίζονται κατά την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, σε αυτά προσδένονται in situ οι παρόντες πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, αποτρέποντας με αυτό τον τρόπο τη συσσωμάτωσή του. Το σημαντικό χαρακτηριστικό των μεθόδων παραγωγοποίησης του γραφενίου μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (π - π , van der Waals, ή ηλεκτροστατικές) είναι ότι δεν διαταράσσεται το εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα του γραφενίου και, συνεπώς, οι ιδιότητες που οφείλονται σε αυτό.

Επιλεγμένες Μέθοδοι Παραγωγοποίησης του Γραφενίου



Χρήση αμινο-τελικών ιοντικών υγρών για την ομοιοπολική παραγωγοποίηση του οξειδίου του γραφενίου.

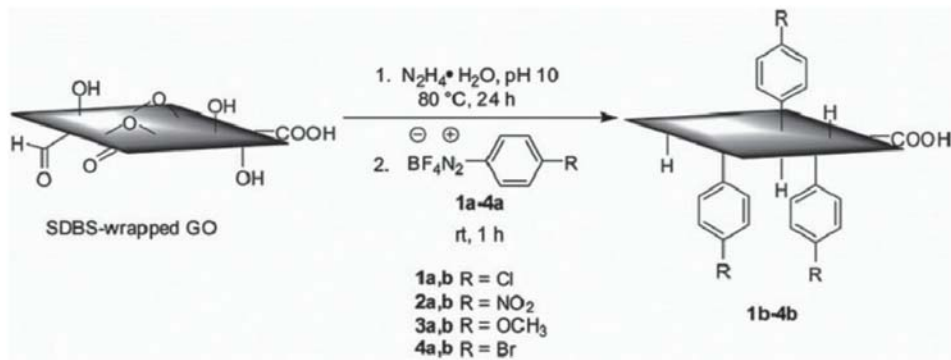
Εδώ: μέσω της πυρηνόφιλης προσβολής των εποξειδικών ομάδων του οξειδίου του γραφενίου από τις πρωτοταγείς αμίνες του ιοντικού υγρού.

Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τήξεως (και πολύ υψηλές θερμοκρασίες ζέσεως).

Graphene Materials, Fundamentals and Emerging Applications, Editors: A. Tiwari & M. Syvajarvi, Wiley, 2015.

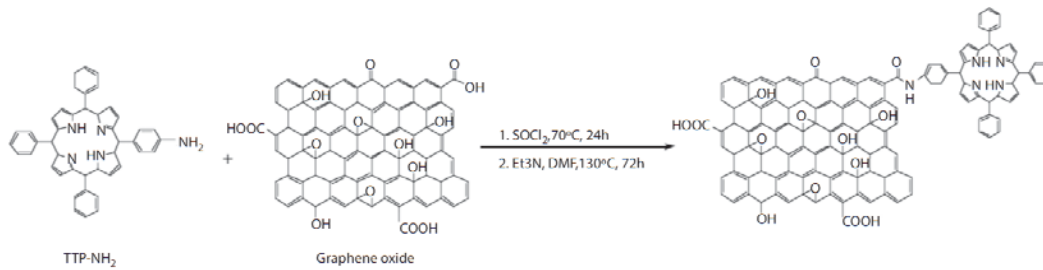
Τα ιοντικά υγρά έχουν πάρα πολλές εφαρμογές όπως: ως διαλύτες για βιομηχανικές και άλλες εφαρμογές (εύκολη ανακύκλωση, σταθερότητα, εξαιρετικά χαμηλή τάση ατμών), ως ηλεκτρολύτες, ως διαλύτες για αέρια, κλπ.

Επιλεγμένες Μέθοδοι Παραγωγοποίησης του Γραφενίου



Στο ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου μπορούν επίσης να λάβουν χώρα αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Οι αντιδράσεις αυτές αφορούν την υποκατάσταση ενός πρωτονίου (από την επιφάνεια του γραφενίου) με ένα αρένιο. Το αρένιο μπορεί να προέλθει από αρυλο-διαζωνιακά άλατα.

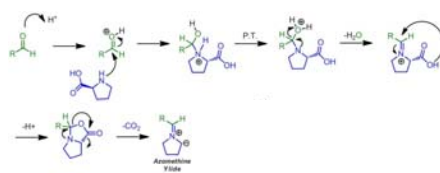
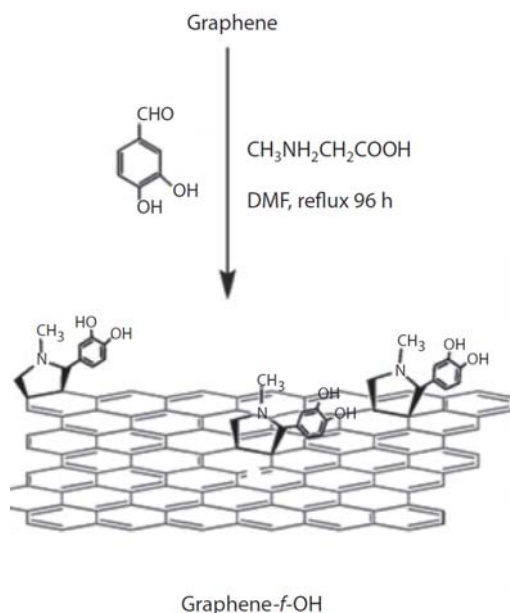
Επιλεγμένες Μέθοδοι Παραγωγοποίησης του Γραφενίου



Μία άλλη κατηγορία αντιδράσεων στα οποίες λαμβάνει χώρα το οξείδιο του γραφενίου είναι αντιδράσεις συμπύκνωσης. Εδώ έχουμε τη δημιουργία ενός αμιδικού δεσμού μεταξύ μιας αμινο-υποκατεστημένης πορφυρίνης και ενός καρβοξυλικού οξέος που βρίσκεται στην ακμή του φύλλου του γραφενίου (προηγείται η δημιουργία του αντίστοιχου ακυλογλωριδίου).

Graphene Materials, Fundamentals and Emerging Applications, Editors: A. Tiwari & M. Syvajarvi, Wiley, 2015.

Επιλεγμένες Μέθοδοι Παραγωγοποίησης του Γραφενίου



Οι ακέραιοι δεσμοί του γραφενίου μπορούν να λάβουν μέρος σε αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης. Το παράδειγμα του σχήματος αφορά μια αντίδραση [3 + 2] κυκλοπροσθήκης του γραφενίου με ένα αζομεθινικό υλίδιο (δημιουργία και παγίδευση *in situ*) προς δημιουργία της αντίστοιχης πυρολιδίνης.

Graphene Materials, Fundamentals and Emerging Applications, Editors: A. Tiwari & M. Syvajarvi, Wiley, 2015.

Επιλεγμένες Εφαρμογές και Πιθανές Εφαρμογές του Γραφενίου

Εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις: ταχύτερα και μικρότερα τρανζίστορες με μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και απώλεια θερμότητας από το πυρίτιο, διακόπτες, μόνιμες μνήμες.

Ελπιδοφόρο υλικό για διαχείριση σημάτων στην περιοχή των THz.

Διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια και υμένα για φωτοβολταϊκά και διατάξεις υγρών κρυστάλλων.

Πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας και μπαταρίες (υψηλός λόγος επιφάνειας/μάζας).

Κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής.

Χημικοί αισθητήρες, ανίχνευση μεμονωμένων μορίων αερίων (NO₂, NH₃) ή ατόμων.

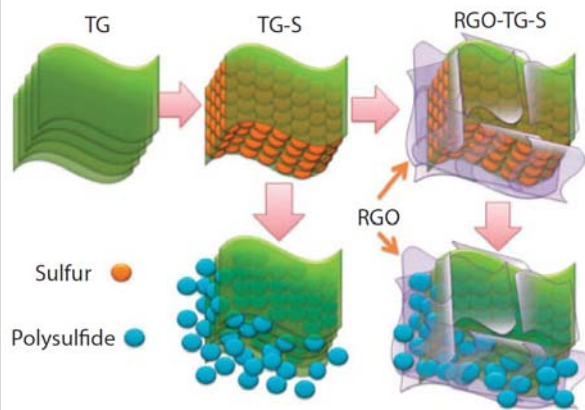
Κατασκευή βιοδιατάξεων ανίχνευσης βακτηρίων και ως αισθητήρες DNA, αντιβακτηριδιακή δράση.

Graphene Materials, Fundamentals and Emerging Applications, Editors: A. Tiwari & M. Syvajarvi, Wiley, 2015.

Η συνολική αγορά του γραφενίου για το 2014 υπολογίζεται γύρω στα 9 εκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ (κυρίως ημιαγωγοί, ηλεκτρονικά, μπαταρίες, ενέργεια, υβριδικά υλικά).

Τα νανοσύνθετα (υβριδικά) υλικά γραφενίου/πολυμερών, καθώς και οι εφαρμογές τους, θα συζητηθούν στο τμήμα του μαθήματος που διδάσκεται από το Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας.

Επιλεγμένες Εφαρμογές του Γραφενίου



Μπαταρίες λιθίου-θείου (Li/S)

Αρχή λειτουργίας: $S_8 + 16Li^+ + 16e^- \leftrightarrow 8Li_2S$

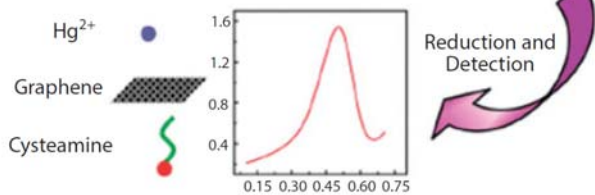
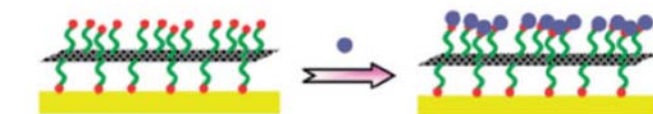
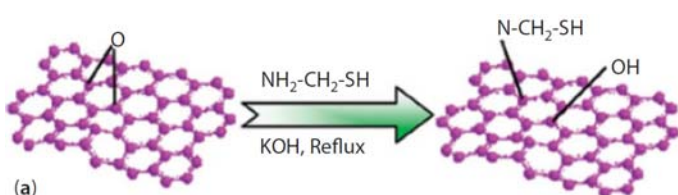
Οι μπαταρίες Li/S έχουν μικρό βάρος, είναι ασφαλείς και διακρίνονται από μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα.

Ωστόσο, παρουσιάζουν προβλήματα όπως σημαντικές μεταβολές του όγκου κατά τη διαδικασία φόρτισης/αποφόρτισης που ως συνέπεια έχουν τη δημιουργία κόκκων από τα ενεργά υλικά με βάση το θείο (οι οποίοι επιπλέον μετακινούνται εντός της μπαταρίας).

Τα προβλήματα αυτά μπορούν να αντιμετωπιστούν με χρήση οξειδίου του γραφενίου ως αγώγιμο, πορώδες, μεγάλης επιφάνειας και ισχυρό από άποψης μηχανικής αντοχής και ελαστικότητας υλικό. Συγκεκριμένα, χρήση οξειδίου του γραφενίου μεταξύ των διαχωριστικών στρωμάτων της μπαταρίας παρεμποδίζει τόσο τη δημιουργία κόκκων όσο και τη μετακίνηση των υλικών με βάση το θείο (θείο/πολυσουλφίδια) και, συνεπώς, βελτιώνει την απόδοση και το χρόνο αποτελεσματικής λειτουργίας της συσκευής.

Graphene Materials, Fundamentals and Emerging Applications, Editors: A. Tiwari & M. Syvajarvi, Wiley, 2015.

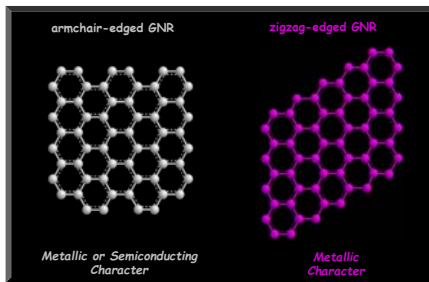
Επιλεγμένες Εφαρμογές του Γραφενίου



Εκλεκτική ανίχνευση ιόντων υδραργύρου (ηλεκτροχημικός αισθητήρας)

Ομοιοπολική παραγωγοποίηση του οξειδίου του γραφενίου με κυστεαμίνη (πυρηνόφιλη προσβολή των εποξειδικών ομάδων από τις πρωτοταγείς αμίνες) οδηγεί σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου που φέρουν ελεύθερες θειόλες εκατέρωθεν. Αυτά μπορούν να στηριχθούν σε ηλεκτρόδια χρυσού και με αυτό τον τρόπο να οδηγήσουν σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες που ανιχνεύουν Hg^{2+} σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις εκλεκτικά παρουσία 200-πλάσιας συγκέντρωσης Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} και Mn^{2+} .

Νανοταινίες Γραφενίου (Graphene Nanoribbons - GNRs)



Η χρήση του γραφενίου σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές απαιτεί πολύ συγκεκριμένες ιδιότητες και, συνεπώς, διαστάσεις.

Νανοταινίες γραφενίου: συγκεκριμένες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες που εξαρτώνται από τις διαστάσεις και τη γεωμετρία τους.

Armchair-edged GNRs: Μεταλλικές ή ημιαγώγιμες ανάλογα με το πλάτος των ταινιών.

Zigzag-edged GNRs: Πάντοτε μεταλλικές.

Παρασκευή νανοταινιών γραφενίου:

- A) Με βάση την αρχή από κάτω προς τα πάνω (bottom-up): βήμα-προς-βήμα χημική σύνθεση χρησιμοποιώντας απλά οργανικά μόρια ως δομικά υλικά (GNRs με προαποφασισμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, μικρές πολυδιασπορές και χωρίς ατέλειες και πιθανότητα παρασκευής σε μεγάλη κλίμακα. Ωστόσο: προβλήματα με τη διαλυτότητα των ενδιάμεσων και τελικών υλικών).
- B) Με βάση την αρχή από πάνω προς τα κάτω (top-down): λιθογραφικές τεχνικές, τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), «ξεκούμπωμα» CNTs, κλπ, ξεκινώντας από προϋπάρχουσες νανοδομές άνθρακα (GNRs ικανοποιητικών μηκών). Ωστόσο: κακή επαναληψιμότητα, πολύπλοκες διαδικασίες και όχι ευρέως διαθέσιμος εργαστηριακός εξοπλισμός, τελικά υλικά με ατέλειες, ανομοιομορφία και όχι προαποφασισμένη δομή ορίου - edge geometry).

The lack of a procedure for the controllable and reproducible synthesis of graphene sheets with predefined shape, size and edge structure, characteristics that dictate their electronic properties, remains a critical issue. Amongst others, this shortcoming limits the applicability of these materials in optoelectronics. GNRs could resolve these problems, given that they are predicted to have tailor-designed, predefined physical properties.

GNRs are theoretically predicted to exhibit electronic properties dictated by the ribbons' width and the shape of their edges. With regards to their structure, GNRs can be either zigzag-edged (zigzag type) or armchair-edged (armchair type). Zigzag type GNRs are predicted to be always metallic, while armchair GNRs can be metallic or semiconducting depending on their ribbons' width.

GNRs are currently prepared by following either top-down or bottom-up techniques. Top-down approaches include lithographic patterning, solution-phase-derivatization, scanning tunneling microscope (STM) lithography, chemical vapor deposition (CVD), polymer transformations, and the unzipping of CNTs. Although these top-down methods have the advantage of producing micrometer length GNRs, they usually lack reproducibility, they involve complicated procedures, and the final materials present many defects as well as poorly-defined edge structures and ribbon widths.

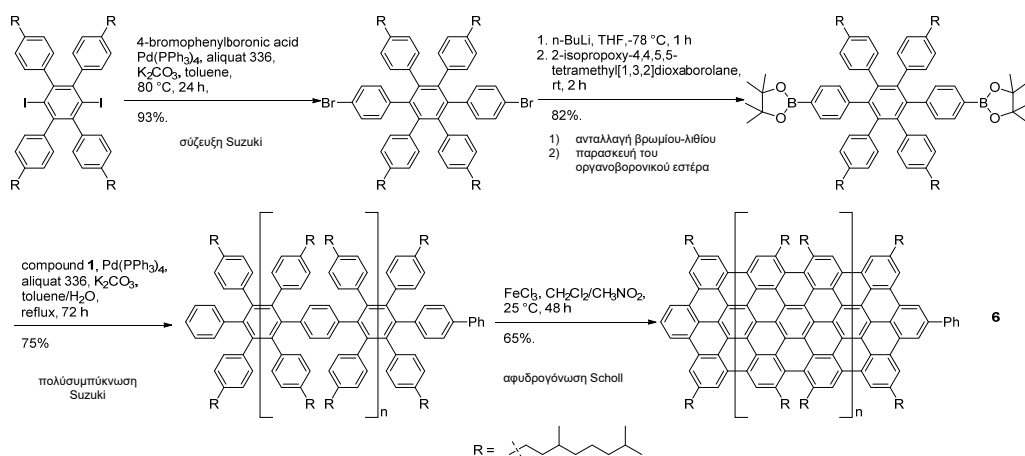
Bottom-up techniques, namely the assembly of simple building blocks into a complex structure, are based on chemical synthesis and constitute an appealing alternative approach towards GNRs with well-defined structure and properties. GNRs obtained via this strategy have distinct structural and geometrical characteristics, very low polydispersity, no edge abnormalities, and the potential for scale-up. The precursor monomers that are used in order to chemically synthesize the GNRs define the ribbons'

dimensions and this in turn dictates the band gaps and electronic properties of the final material. As such, producing GNRs with tailor-designed edge structure geometries, widths and the desired solubility properties are a great challenge for synthetic chemists.

The synthetic chemistry-based, bottom-up strategies utilized thus far to obtain GNRs include: i) organic synthesis in solution *via* cross-coupling of the appropriate organic building-blocks, followed by Scholl dehydrogenation of the resulting oligomers; ii) the conversion of monomer precursors inside the cavity of CNTs; as well as iii) the surface-assisted polymerization of especially designed monomers, with subsequent dehydrogenation, under ultra-high vacuum. Although these bottom-up approaches provide GNRs with a defined edge structure, they cannot, thus far, lead to GNRs having variable widths at large scales, due to the low solubility of the synthesized GNRs, and/or the need for highly-specialized not easily available instrumentation (in cases ii and iii).

Σχήμα και κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Arkivoc* 2015, *iii*, 167-192.

Νανοταινίες Γραφενίου μέσω Οργανικής Σύνθεσης (Bottom-Up)

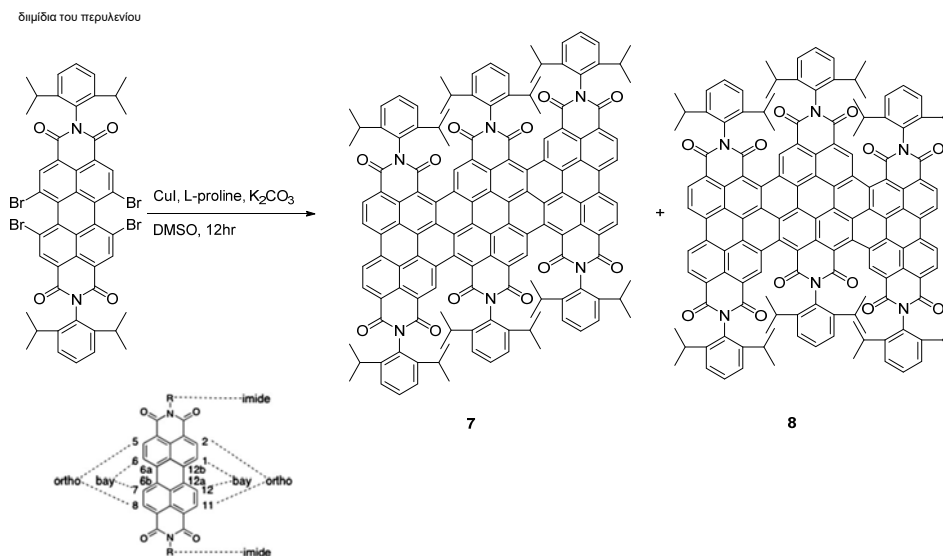


Yang, X.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 4216-4217.

Müllen and co-workers were the first to report a method for the synthesis of linear, two-dimensional graphene nanoribbons (**6**) in 2008. These nanoribbons were produced in good yields, via the Suzuki-Miyaura coupling polymerization between a suitable diiodo modified tetraphenylbenzene and a diboronate ester modified hexaphenylbenzene, followed by a Scholl (dehydrogenation) reaction. The as-obtained GNRs had lengths ranging from 8 to 12 nm and were carrying dimethyl-octyl substituents on their edges to improve their solubility and, therefore, overcome problems observed with the previously-synthesized polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). This attempt was quite successful and characterization of the resulting GNRs was carried out by mass spectrometry, UV/Vis spectroscopy, SEM, TEM, and STM. Moreover, these two-dimensional carbon structures were found to exhibit a high tendency to self-assemble in a regular lamellar pattern.

Σχήματα και κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

Νανοταινίες Γραφενίου μέσω Οργανικής Σύνθεσης (Bottom-Up)

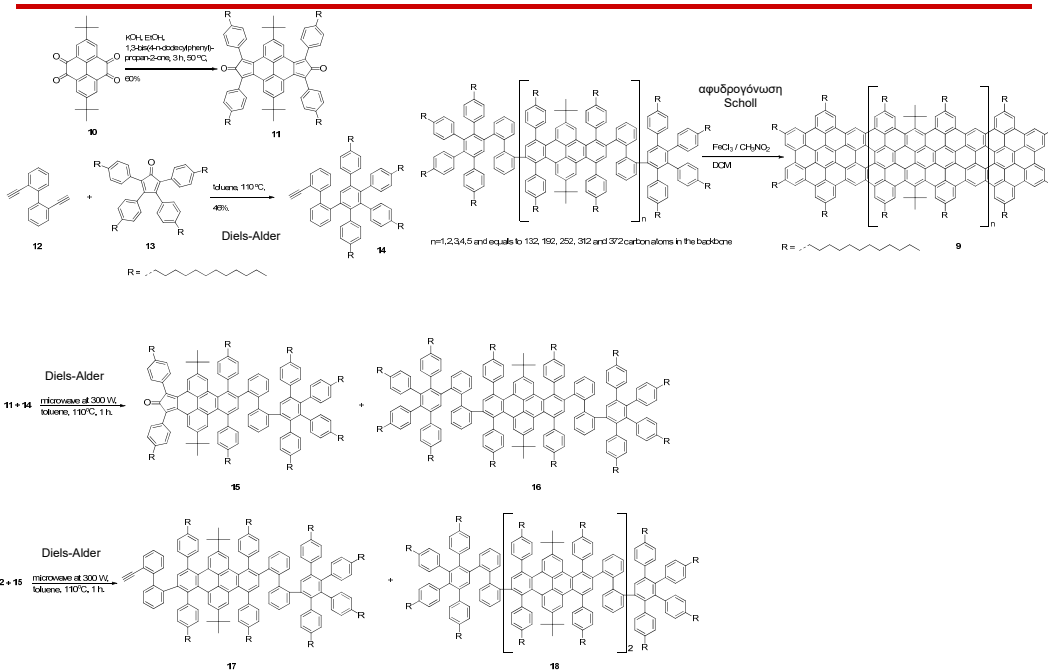


Qian, H.; Negri, F.; Wang, C.; Wang, Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 17970-17976.

In 2008, Wang, Negri, and co-workers published a work utilizing perylene bisimides (PBIs) for the production of functionalized graphene nanoribbons. They used PBIs on the basis of: i) the fact that this class of organic molecules shows versatile optical and electrochemical properties; ii) the possibility to fine-tune these properties by attaching various substituents at their bay positions; iii) their high electron affinity; and iv) their chemical and thermal stability. All these characteristics make PBIs attractive n-type materials in electronics and optoelectronics. The authors of this work managed to synthesize and characterize fully conjugated tri(peryene bisimides), having 19 six-membered carbon rings in the core and imide groups at the edges, by utilizing a copper-mediated coupling reaction of a tetrabromo substituted PBI precursor. This coupling reaction produced two isomeric structures of triPBIs (**7** and **8**), which were successfully separated via HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Their structural characterization was performed by means of ^1H NMR and MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption – Time of Flight) mass spectroscopy. Having 19 benzene rings and 6 imide groups in their structure, the obtained triPBIs display broad and red-shifted absorption spectra along with six reduction waves in their cyclic voltamograms. By comparing these triPBIs with PBIs and diPBIs, the authors concluded that by increasing the number of PBI units in oligo-PBIs (from PBIs to diPBIs and eventually triPBIs) the resulting expansion of the π -system leads to: i) the reduction of the transport and optical band gaps; ii) the lowering of LUMO energies; iii) a mild reduction of the ionization potentials; and iv) a remarkable increase in electron affinities, all suggesting the potential applications of triPBIs in organic electronics.

Σχήματα και κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

Νανοταινίες Γραφενίου μέσω Οργανικής Σύνθεσης (Bottom-Up)



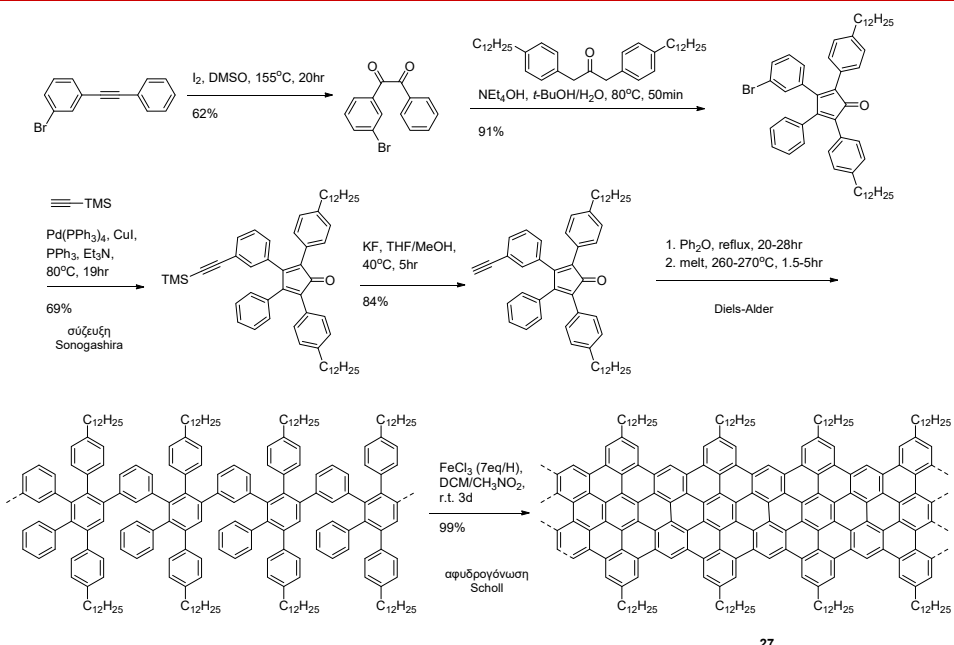
Fogel, Y.; Zhi, L.; Rouhanipour, A.; Andrienko, D.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Macromolecules*, 2009, 42, 6878-6884.

In 2009, Müllen and co-workers published another related work. In this publication, they used a microwave assisted Diels-Alder reaction in order to obtain five monodisperse ribbon-type polyphenylenes with rigid dibenzo[*e,l*]-pyrene cores in their repeat units. These polyphenylenes would next serve as precursors of giant PAH ribbons. These five GNR precursors were variable in terms of the carbon atoms present in the aromatic backbone, ranging from 132 to 372 carbon atoms and, moreover, incorporated up to six dibenzo[*e,l*]pyrene units, thus showing quite different aspect ratios (9). Additionally, the authors attached dodecyl chains at the periphery of the backbone, in order to enforce solubility in common organic solvents and, therefore, be able to fully characterize them by standard analytical techniques. All synthesized PAH ribbons' precursors, having 132, 192, 252, 312 and 372 carbon atoms in their backbone respectively, were characterized by MALDI-TOF mass and NMR spectroscopies, proving the proposed molecular structures. Gel permeation chromatography revealed the monodisperse nature of these polyaromatic compounds, which is of utmost importance for the final application of such materials, whereas high-performance liquid chromatography confirmed the purity of the products. The next step in producing the nanoribbons was a cyclodehydrogenation. For this step, the incorporated dibenzo[*e,l*]pyrene cores were reported to be an important feature, since they facilitate the dehydrogenation, thus improving the reaction yields. When the GNRs were eventually produced, their structure could not be verified due to insolubility problems, despite the attachment of the dodecyl moieties at their edges. For example, the purity check by MALDI-TOF mass spectrometry, was successful only for the smallest homologue, as for the higher molecular weight ribbons extensive fragmentation was occurring during the measurements. STM studies revealed that when adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) these graphitic molecules self-

organize into 2D columns. As a result, they are attractive candidates for applications in organic electronics such as field effect transistors. From a synthetic chemist's point of view, an interesting feature of this methodology is the fact that the stoichiometrically controlled Diels-Alder reaction Müllen and co-workers utilized is yielding two important compounds in a single step: one of them is the homologue of the desired series, while the other one is the starting compound for the next higher homologue, as shown in the slide for the case of the first two and smallest precursor molecules as an example.

Σχήματα και κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, *19*, 1850-1871.

Νανοταινίες Γραφενίου μέσω Οργανικής Σύνθεσης (Bottom-Up)

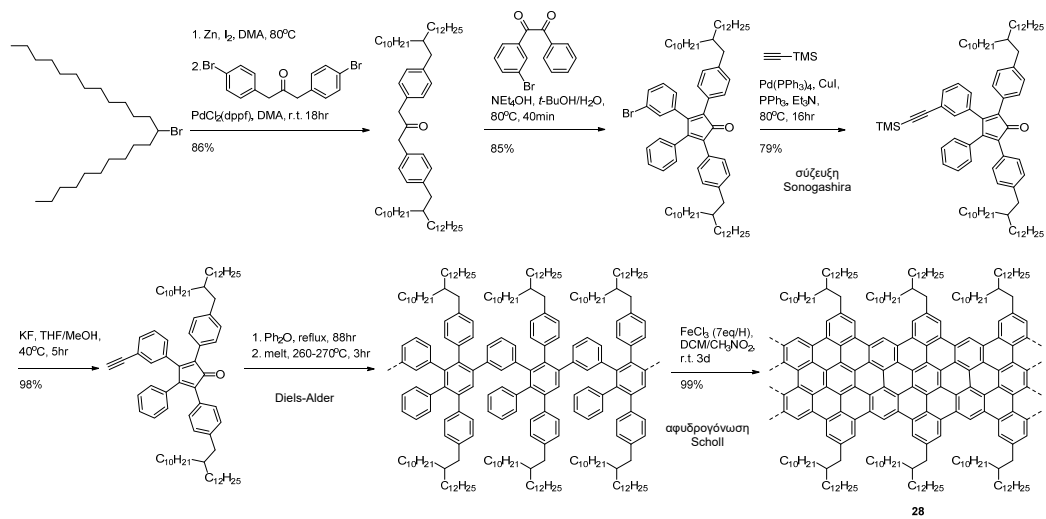


Narita et al. *Nat. Chem.*, 2014, 6, 126-132.

Müllen and co-workers published another related study on the bottom-up synthesis of well-defined, liquid phase-processable GNRs in 2014, by utilizing the Diels-Alder polymerization strategy they had used back in 2009 (previous slide). Their approach comprised of the synthesis of non-planar polyphenylene precursors, which were then “planarized” to yield two types of GNRs, having dodecyl (this slide) or branched 2-decyltetradecyl (next slide) chains, respectively, for increased solubility/processability (**27** and **28** / **28** can be seen in the next slide). The GNR polymeric precursor towards **27** was reported to exhibit molecular weights of one order of magnitude greater than that obtained earlier by the same research group, although the polydispersity index was quite high (between 3 and 14). The researchers reported an explanation for this high PDI value, based on the possible formation of cyclic oligomers in addition to linear polymers. After fractionation, dynamic light-scattering experiments showed that the absolute Mw value of the GNR polymeric precursor **27** was about $470 \pm 30 \text{ kg mol}^{-1}$, with a PDI value between 1.7 and 1.9. STM images of GNR **27** on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) demonstrated a well-organized self-assembled monolayer of straight and uniform nanoribbons of up to about 60 nm in length. AFM phase imaging of GNR **28** (next slide) on HOPG similarly showed a highly organized self-assembled monolayer of straight and uniform nanoribbons, but this time the lengths were over 200 nm. Moreover, the as-obtained GNRs were shown to have large optical bandgaps of 1.88 eV, while non-contact time-resolved terahertz conductivity measurements revealed excellent charge-carrier mobility within individual GNRs.

Σχήματα και κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

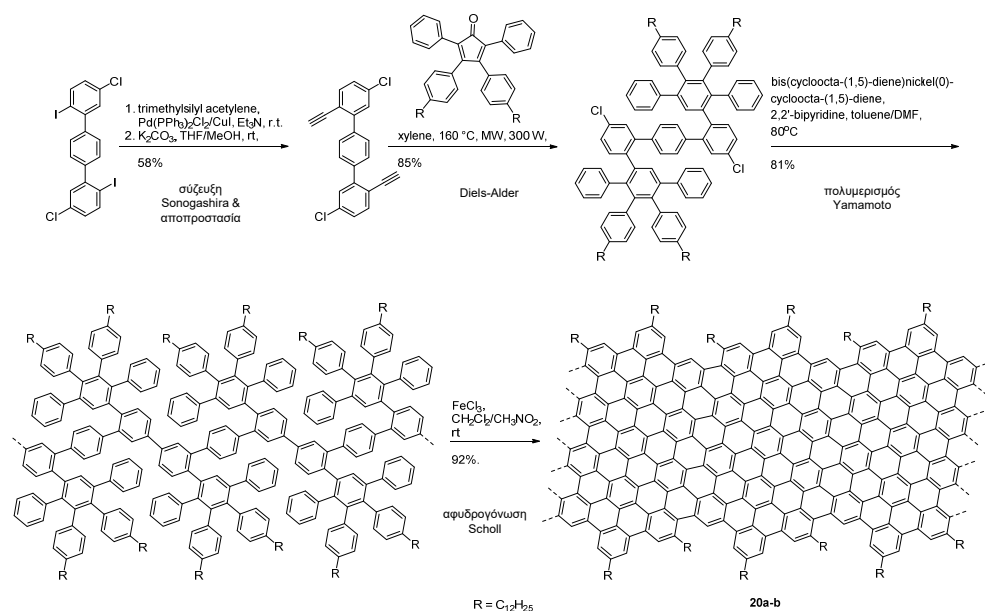
Νανοταινίες Γραφενίου μέσω Οργανικής Σύνθεσης (Bottom-Up)



Narita et al. *Nat. Chem.*, 2014, 6, 126-132.

Σχήματα από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

Νανοταινίες Γραφενίου μέσω Οργανικής Σύνθεσης (Bottom-Up)

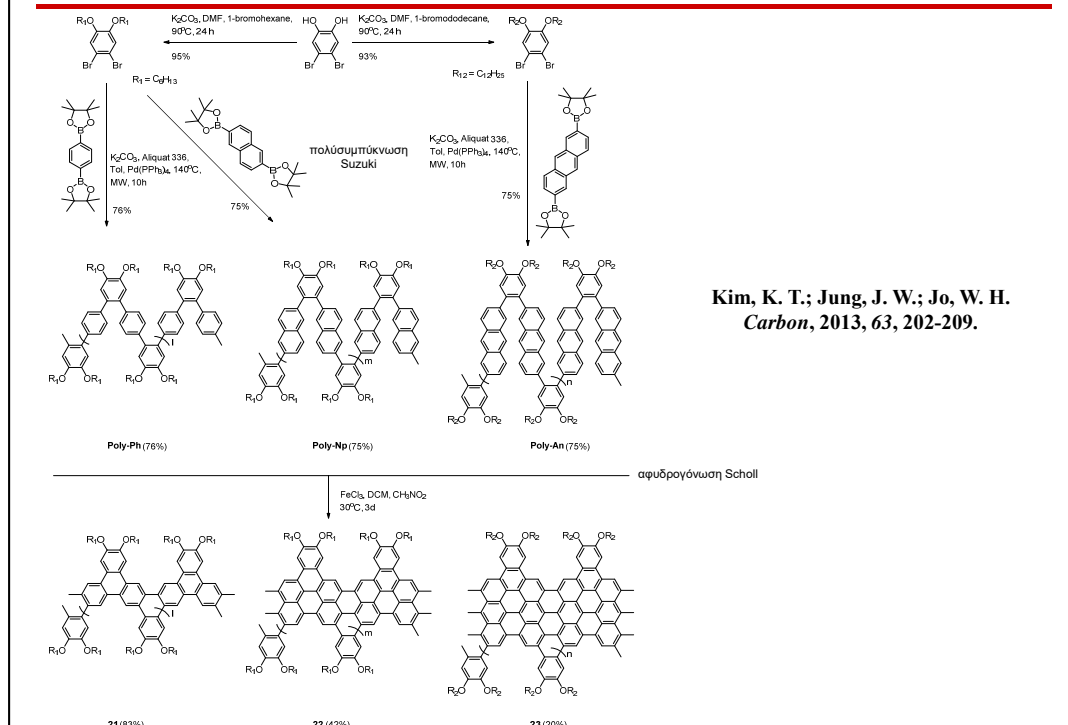


Schwab et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 18169-18172.

In 2012, a procedure for the preparation of GNRs that are characterized by a broad light absorption ability, extended up to the near-infrared region, with an optical band gap as low as 1.12 eV, was reported. In this case, researchers began by synthesizing a para-terphenyl-based oligophenylene precursor. As shown in the slide, this precursor was synthesized via a Sonogashira coupling reaction between a diiodo-modified terphenylene monomer and trimethylsilyl acetylene, followed by deprotection to yield 2,2''-diethynylterphenyl. Then, a Diels-Alder cycloaddition with a functionalized tetraphenylcyclopentadienone monomer under microwave conditions efficiently produced the para-terphenyl-based oligophenylene precursor in 81% yield. This precursor was then polymerized via an AA-type Yamamoto polymerization, producing a kinked polyphenylene precursor exhibiting molecular weights up to 35.000-40.000 g mol⁻¹. Size exclusion chromatographic analysis of the isolated polymer showed a quite high polydispersity index (PDI ≈ 2.2). Fractionation of the crude polymer led to two fractions with PDI values of 1.2 and 1.1, and weight-average molecular weights (M_w) of 52.000 g mol⁻¹ (**20a**) and 7.200 g mol⁻¹ (**20b**), respectively. It was thus demonstrated that AA-type Yamamoto polymerization is preferable over the A₂B₂-type polymerizations, like Suzuki-Miyaura and Diels-Alder. The final synthetic step was the Scholl cyclodehydrogenation of the two polymer precursors, using FeCl₃ as the oxidant in a mixture of dichloromethane and nitromethane, yielding the two target GNRs (**20a-b**). UV/Vis studies of the as-obtained GNRs (**20a** and **20b**), using NMP as solvent, revealed that the absorption edges extend to 1109 and 812 nm, respectively, corresponding to optical band gaps of 1.12 and 1.53 eV, respectively.

Σχήματα και κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

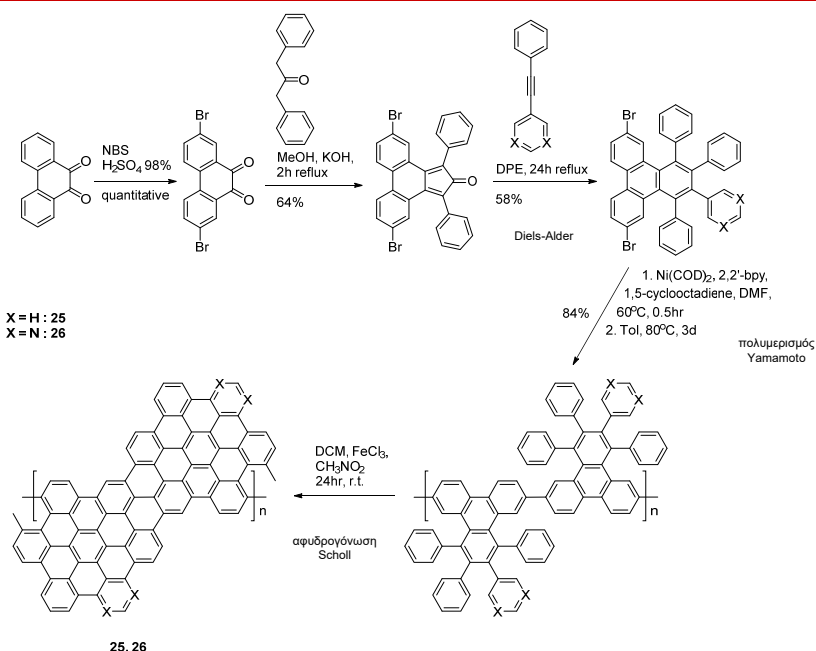
Νανοταινίες Γραφενίου μέσω Οργανικής Σύνθεσης (Bottom-Up)



In 2013, Kim et al. published a work on the preparation of GNR precursor polymers containing phenylene, naphthalene, or anthracene units for the fabrication of GNRs, by utilizing the Suzuki polymerization methodology developed by Müllen and co-workers. The respective polymer precursors, named on the basis of the monomer employed as Poly-Ph (phenylene), Poly-Np (naphthalene), or Poly-An (anthracene), were then converted into the corresponding GNRs (**21-23**) by a Scholl cyclodehydrogenation reaction using $FeCl_3$ as the oxidant. The cyclodehydrogenation degree was studied via 1H NMR spectroscopy and was found to be 75% for **23**, 78% for **22**, and 100% for **21**. Moreover, it was shown that completely cyclodehydrogenated **22** and **23** become insoluble in organic solvents, while completely cyclodehydrogenated **21** is soluble in most organic solvents. All GNR films obtained by the respective materials were applied in thin film transistor devices (TFTs), where they showed ambipolar charge transport behavior. The GNR film prepared from the anthracene-based GNRs exhibited the highest TFT performance (a hole mobility of $3.25 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V s}$ and an electron mobility of $7.11 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$), due to its more extensive conjugation and larger nanoribbon width, in comparison to the GNRs prepared from the phenylene and naphthalene-based polymers.

Σχήματα και κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

Νανοταινίες Γραφενίου μέσω Οργανικής Σύνθεσης (Bottom-Up)



(a) Vo et al. *Nat. Commun.*, 2014, 5. (b) Vo et al. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 4172-4174.

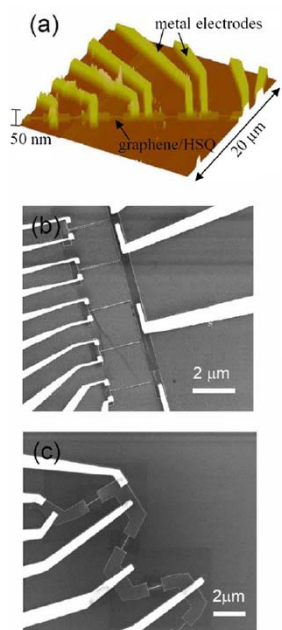
In 2014, Sinitskii and co-workers reported the bottom-up, large scale synthesis of high-aspect-ratio GNRs that are only ~ 1 nm wide and have atomically smooth armchair edges (**25**). These GNRs were produced via a Yamamoto coupling of the appropriate molecular precursors, followed by a Scholl cyclodehydrogenation reaction using $FeCl_3$. The as-obtained GNRs exhibit a large electronic bandgap of ~ 1.3 eV, which is significantly higher than any value reported so far in experimental studies of graphene nanoribbons prepared by top-down approaches. These synthetic GNRs could have lengths higher than 100 nm and self-assemble in highly-ordered few-micrometer-long ‘nanobelts’ that can be visualized by conventional microscopy techniques, and potentially used for the fabrication of electronic devices. AFM images, precisely determined the height of the GNR nanobelts produced. This height was measured at about $\sim 3\text{\AA}$, which is very close to the interlayer spacing in graphite (3.35\AA). After acquiring height profiles in different AFM images for 480 such nanobelts, the researchers reported that in all cases the observed heights were no more than $\sim 5\text{\AA}$. This means that these nanobelts are not GNRs stacks, as their thickness corresponds to the thickness of a single graphene ribbon. SEM imaging was used in order to determine the widths of the same GNR nanobelts. The widths were found to range from only a few nm up to about 60 nm. The narrowest GNR nanobelt found was calculated to be about 10 nm wide, which corresponds to 5 to 6 GNRs arranged side by side. Additionally, STM images revealed GNRs that were at least 100 nm long. These GNRs could be utilized in order to bridge electrodes fabricated by standard electron-beam lithography (EBL) techniques and be further applied in technological fields like field effect transistors, logic gates, and photovoltaic devices.

In another related work published in 2014 and by utilizing the same methodology, the research group of Sinitskii reported the bottom-up, large scale synthesis of narrow,

nitrogen-doped graphene nanoribbons (N-GNRs) **26**. The monomer molecule used as precursor for the N-GNR synthesis is not symmetric relative to the plane perpendicular to the coupling direction. As a result, the positions of nitrogen atoms in the final N-GNR edge may vary. However, the N/C ratio of 1/20 in the ribbon produced should be the same regardless of how the monomer molecules couple with each other. The researchers managed to acquire STM and AFM images after depositing the N-GNRs on mica and mica-(Au111) substrates, revealing images of nanostructures defined as “GNR nanobelts”. STM images of the N-GNR nanobelt on Au(111) substrate illustrate a side-by-side arrangement of individual ribbons that are over 40 nm long. Nevertheless, it still remains unclear if these nanobelts exist in solution or form on the substrate by capillary forces during the solvent evaporation. N-GNR nanobelts were also imaged by TEM. The nanobelts found on the TEM grids were 8 to 20 nm wide, which corresponds to 8 to 12 of the as-produced N-GNRs arranged in a side-by-side fashion, and up to 1 mm long.

Σχήματα και κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

Παρασκευή Νανοταινιών Γραφενίου με Βάση την Αρχή από Πάνω προς τα Κάτω (Top-Down): Επιλεγμένα Παραδείγματα



Η πρώτη αναφορά σε απομόνωση GNRs αφορούσε τη χρήση φύλλων γραφενίου (ως προϋπάρχουσα νανοδομή άνθρακα) από τα οποία σχηματίστηκαν με λιθογραφικές τεχνικές GNRs με την επιθυμητή γεωμετρία.

Χρησιμοποιήθηκαν φύλλα γραφενίου τα οποία αρχικά συνδέθηκαν με μεταλλικά ηλεκτρόδια και στη συνέχεια τους δόθηκαν τα επιθυμητά σχέδια και γεωμετρίες ώστε να μελετηθούν ως προς τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες.

Βρέθηκε ότι το ενεργειακό χάσμα ζώνης (band gap) των εν λόγω GNRs είναι αντιστρόφως ανάλογο του πλάτους των GNRs.

- (a) Atomic force microscope image of GNRs covered by a protective HSQ etch mask.
(b) SEM image of device with parallel GNRs of varying width.
(c) SEM image of device containing GNRs in different relative crystallographic directions with uniform width.

Han, M. Y.; Özyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *98*, 206805.

The first report on the production of graphene nanoribbons through a top-down strategy was published in 2007 by Han and co-workers, who investigated the electronic transport in lithographically patterned graphene ribbon structures. Individual graphene layers were contacted with metal electrodes and patterned into ribbons of varying widths and different crystallographic orientations, thus forming GNR devices. This group studied two types of GNR devices, containing either many ribbons of varying widths running in parallel, or ribbons of uniform width of varying relative orientations. The route followed for the fabrication of these devices initiated from single sheets of graphene, which had been mechanically extracted from bulk graphite crystals onto a SiO₂/Si substrate. Graphene sheets were contacted with Cr/Au (3/50 nm) metal electrodes. Hydrogen silsesquioxane (HSQ), was then spun onto the samples and patterned to form an etch mask defining nanoribbons with widths ranging from 10-100 nm and lengths of about 1-2 μm. An oxygen plasma was then introduced, in order to etch away the unprotected graphene, leaving the GNR protected beneath the HSQ mask. After repeating experiments with respect to the electronic properties of the respective GNR devices produced, the energy gap in GNRs was found to scale inversely with the ribbon width. Remarkably, energy gaps as high as ≈ 200 meV were achieved by engineering GNRs as narrow as about 15 nm, thus demonstrating the ability to engineer the band gap of graphene nanostructures by lithographic processes. Moreover, the authors suggested that the detailed edge structure of a GNR constitutes the key element for determining the final electronic properties of the GNR, compared to its overall crystallographic direction.

Κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* **2015**, *19*, 1850-1871.

Παρασκευή Νανοταινιών Γραφενίου με Βάση την Αρχή από Πάνω προς τα Κάτω (Top-Down): Επιλεγμένα Παραδείγματα

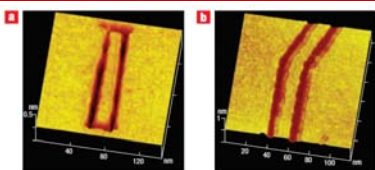


Figure 1 Graphene nanostructures patterned by STM lithography. a. 3D STM image of a 10-nm-wide and 120-nm-long graphene nanoribbon. b. An 8-nm-wide 30° GNR bent junction connecting an armchair and a zigzag ribbon.

«Σκάλισμα» GNRs με ακρίβεια nm σε ένα φύλλο γραφενίου μέσω μικροσκοπίας σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling microscopy – STM).

Αρχικά, το φύλλο γραφενίου περιστράφηκε ώστε να πάρει την επιθυμητή διεύθυνση πλέγματος. Στη συνέχεια, κόπηκε εφαρμόζοντας ενέργεια σάρωσης σημαντικά υψηλότερη από αυτή που χρησιμοποιείται για τη μελέτη επιφανειών μέσω STM.

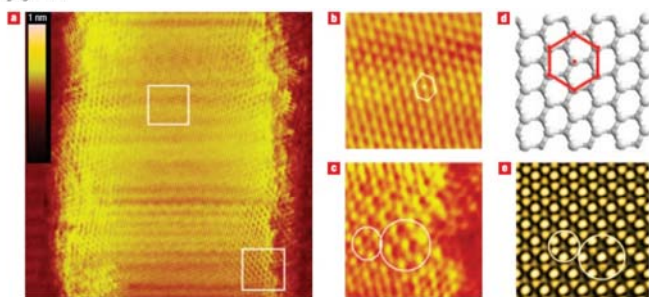


Figure 2 Atomic structure of GNRs. a. Atomic-resolution STM image (20 × 20 nm², 1 nA, 200 mV) of a 15-nm-wide GNR displaying an atomically flat and defect-free structure. The colour scale bars encode the height of the imaged features. b, c. Magnified images of the defect-free lattice taken at the centre of the ribbon (b) and position-dependent superstructures near the edges (c). d. Identification of crystallographic orientation from the triangular lattice observed in atomic-resolution STM images of HOPG-supported GNR. e. Theoretical STM image of the superstructures at the edges of the ribbon.

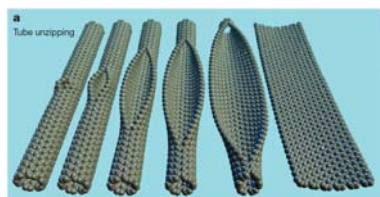
Ελήφθησαν GNRs πλάτους 8-120 nm, καθώς και κεκαμμένες GNRs αποτελούμενες από armchair-edged και zigzag-edged περιοχές GNRs.

Tapasztó, L.; Dobrik, G.; Lambin, P.; Biro, L. P. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3, 397-401.

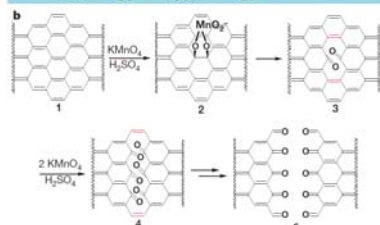
In 2008, Tapasztó and co-workers published a work on the patterning of graphene nanoribbons and bent junctions with nanometer-precision, well-defined widths, and predetermined crystallographic orientations, using Scanning Tunneling Microscope (STM) lithography. STM techniques combine the capability of atomic-resolution imaging with the ability to locally modify the surface of the samples in use. In this manner, the authors managed to engineer graphene nanoribbons presenting atomically precise structures and predetermined electronic properties. More specifically, GNRs were produced starting from a single graphene sheet on the surface of a HOPG sample, rotated accordingly in order to set the desired crystallographic orientation of the ribbon axis. Subsequently, a constant bias potential was applied, though significantly higher than that used for imaging of the samples, and simultaneously moving the STM tip with constant velocity in order to etch the desired geometry fitted to the crystallographic structure. The original structure was known due to the previous samples' image acquisition, through atomic-resolution STM imaging. Although the microscopic mechanism for etching in this way is not yet fully understood, the researchers suggested that the breaking of carbon-carbon bonds by field-emitted electrons combined with the electron-transfer-enhanced oxidation of the graphene is most likely responsible for the etching procedure. By modifying the lithographic parameters, GNRs with suitably regular edges were formed, with widths ranging from 8 to 120 nm. Additionally, an 8-nm-wide, 30° GNR bent junction was observed, connecting an armchair and a zigzag ribbon, giving rise to a metal-semiconductor molecular junction and downscaling down to a width of 2.5 nm, corresponding to 10 carbon ring units along the width of the ribbon. The 10 nm-wide armchair GNR, presented a gap value of around 0.18 eV, while the narrowest 2.5-nm in width GNR corresponding to an unrolled (10,0) zigzag SWCNT, presented an energy gap of around 0.5 eV. Finally, the group suggested that through this STM patterning techniques, the realization of graphene-based electronics and other electronic devices can be considered obvious.

Κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

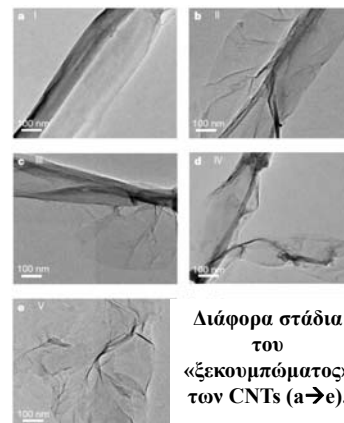
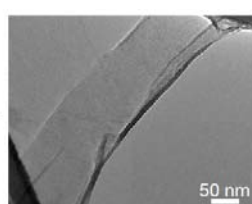
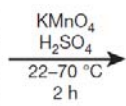
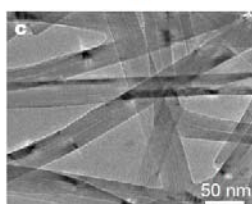
Παρασκευή Νανοταινιών Γραφενίου με Βάση την Αρχή από Πάνω προς τα Κάτω (Top-Down): Επιλεγμένα Παραδείγματα



Μέσω «ξεκουμπώματος» CNTs: Η σχάση του πρώτου δεσμού C-C πυροδοτεί το πλήρες άνοιγμα του ανθρακικού πλέγματος. Το ξεκούμπωμα μπορεί να γίνεται σε ευθεία ή σε σχήμα σπирάλ ανάλογα με την πρώτη θέση οξείδωσης και τη γεωμετρία του CNT. Λαμβάνονται οξειδωμένες, υδατοδιαλυτές GNRs με ατέλειες και εντός της GNR.



Αναγωγή των οξειδωμένων GNRs με υδραζίνη επαναφέρει μερικούς τη συζυγία στο εσωτερικό της ταινίας των GNRs.



Διάφορα στάδια του «ξεκουμπώματος» των CNTs (a→e).

Kosynkin, Higginbotham, Sinitskii, Lomeda, Dimiev, Price, *Tour Nature*, 2009, 458, 872-876.

In 2009, the Tour group reported a simple solution-based oxidative process for producing a nearly 100% yield of nanoribbon structures by the lengthwise cutting and unravelling of multiwall carbon nanotube walls. By following this methodology, GNRs with high water solubility were obtained. Oxidized nanoribbons were gradually formed, after suspending MWCNTs in concentrated sulphuric acid, followed by treatment with 50 wt% KMnO_4 for 1 h at room temperature and 1 h at 55-70°C. After their isolation, the resulting GNRs were highly soluble in water, ethanol, and other polar organic solvents. The authors suggested that the opening of the nanotubes appears to occur along a line, similar to the known ‘unzipping’ procedure of graphite oxide, affording straight-edged ribbons. This could occur in a linear longitudinal cut or in a spiraling manner, depending upon the initial site of attack and the chiral angle of the nanotube. The mechanism of this gradual unzipping of CNTs into GNRs occurs in four steps: The first step, which seemed to be the rate-determining, is manganate ester (2) formation, while further oxidation could afford the dione (3) in the dehydrating medium. In the second step, juxtaposition of the buttressing ketones distorts the β,γ -alkenes, making them more prone to the next attack by permanganate (4). In the third step, the buttressing-induced strain on the β,γ -alkenes lessens, since there is more space for carbonyl projection; however, the bond-angle strain induced by the enlarging hole would make the β,γ -alkenes increasingly reactive (4). In this manner, once an opening has been initiated its enlargement is promoted relative to an unopened tube or to an uninitiated site on the same tube. Subsequently, the ketones can be further converted through their O-protonated forms, to the carboxylic acids that will line the edges of the nanoribbons. Finally, in the last step, relief of the bond-angle strain when the nanotube opens to the graphene ribbon further slows the dione formation and cutting (5). The surface of the respective GNR (5) still

remains prone to 1,2-diol formation, which leads to the overall highly oxidized ribbon. The next step in the production of the final GNRs was the reduction of the oxidized ribbons. This was achieved in an aqueous solution of sodium dodecyl sulphate, using aqueous hydrazine (N_2H_4) in the presence of ammonia, thus producing stable dispersions of reduced nanoribbons that retained their straight-edged structure. The reaction progress was monitored by UV-Vis spectroscopy, while a bathochromic shift indicated that electronic conjugation of the ribbons was restored. Attenuated Total Reflectance – Infra Red (ATR–IR) spectroscopy, X-ray photoemission spectroscopy and TGA analysis were utilized by the authors in order to obtain clear evidence that the reduction procedure almost completely eliminated the number of oxygen-containing functionalities from the nanoribbon surface, although some edge carboxylic acids remained. Finally, the group produced electronic devices on Si/SiO₂ substrates by using the respective unzipping-derived GNRs. Nevertheless, the residual oxidized defect sites of these GNRs had a direct impact on the device properties, affording electronic characteristics quite inferior to those of wide, mechanically peeled graphene sheets.

Κείμενο από: Pefkianakis, Sakellariou, Vougioukalakis *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1850-1871.

Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα: Γραφένιο και Νανοταινίες Γραφενίου

- Γραφένιο

- Ανακάλυψη, Δομικά Χαρακτηριστικά, Παρασκευή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες

- Χημική Δραστικότητα - Μέθοδοι Παραγωγοποίησης

- Εφαρμογές

- Νανοταινίες Γραφενίου

- Σύνθεση με Βάση την Αρχή Από Κάτω Προς τα Πάνω (Bottom-Up)

- Παρασκευή με Βάση την Αρχή Από Πάνω προς τα Κάτω (Top-Down)