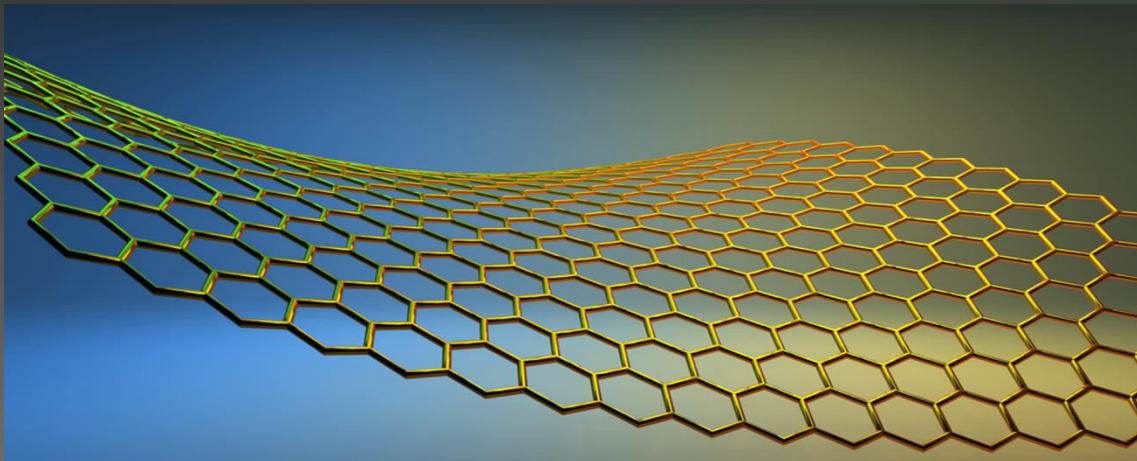


Γραφένιο: το “θαυματουργό” υλικό της νέας εποχής

Δρ. Νικόλαος Καρούσης

Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας
Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών

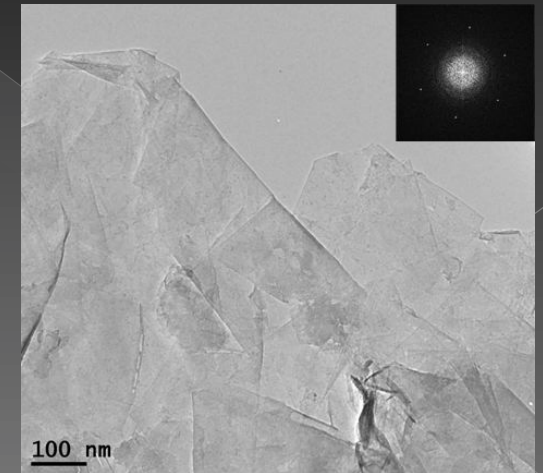
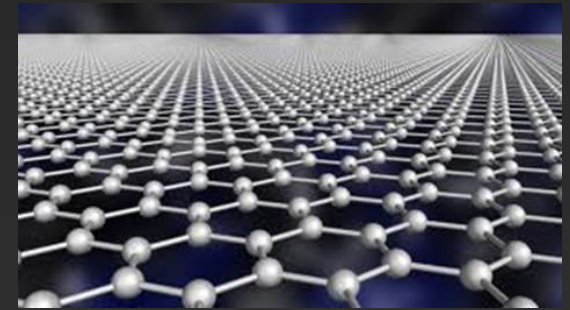
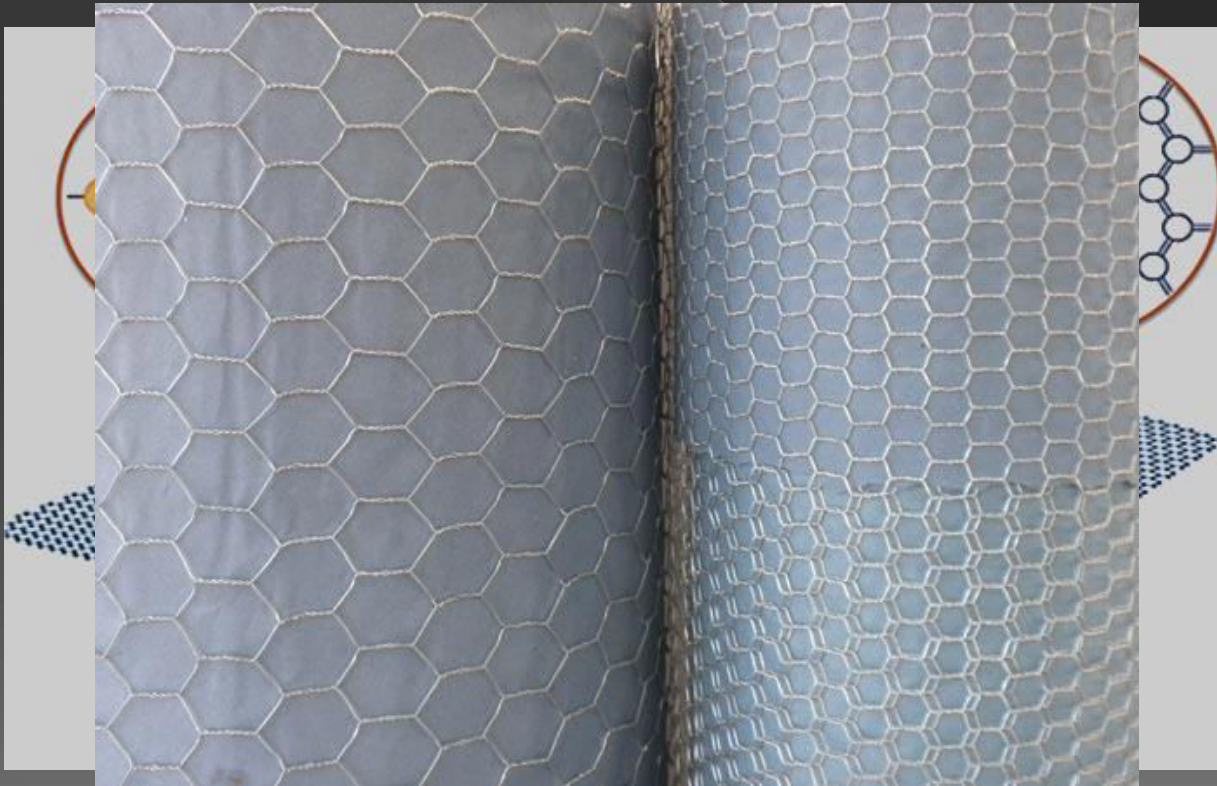


Γραφένιο: το “θαυματουργό” υλικό της νέας εποχής

- Τι είναι το γραφένιο;
- Ποιες είναι οι ιδιότητες του γραφενίου;
- Πόσο εύκολα παράγεται το γραφένιο;
- Ποιες είναι οι εφαρμογές του γραφενίου;
- Τι περιμένουμε στο μέλλον από το γραφένιο;

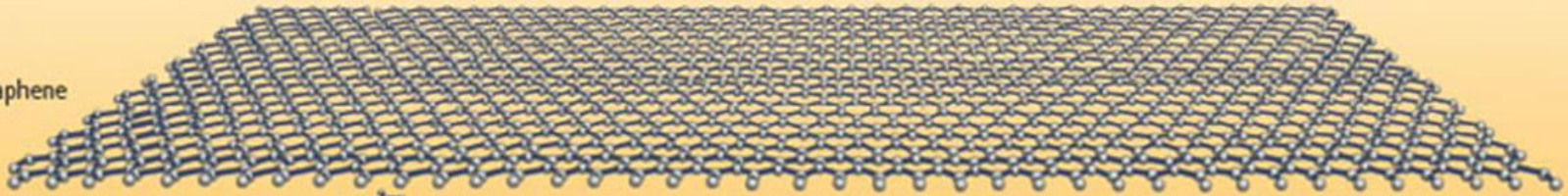
Γραφένιο: Ορισμός & Ιστορία

Δισδιάστατο δίκτυο ατόμων άνθρακα, πάχους ενός ατόμου, συνδεδεμένων μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς και οργανωμένων σε διαδοχικούς εξαμελείς δακτυλίους.

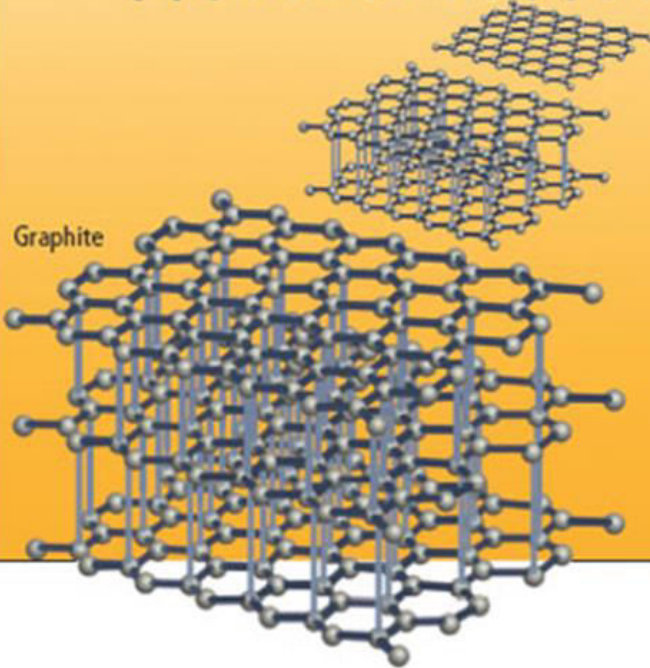


Γραφένιο: Δομική μονάδα αλλοτροπικών μορφών άνθρακα

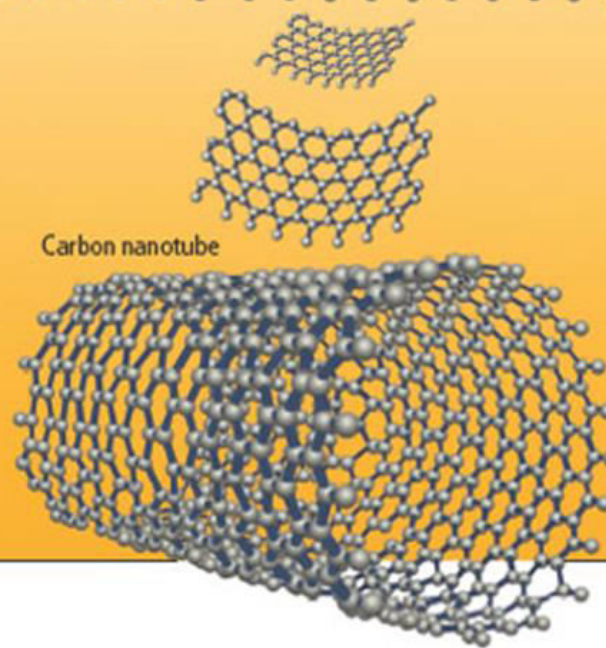
Graphene



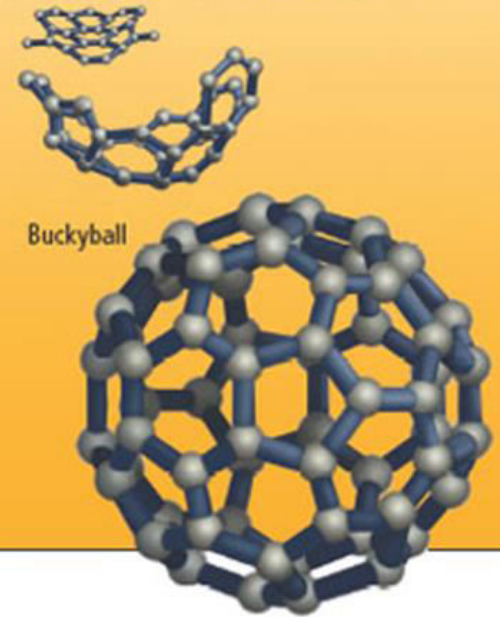
Graphite



Carbon nanotube



Buckyball



Γραφένιο: Ιστορική Αναδρομή

B. C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Phil. Trans.* **1859**, 149, 249

P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* **1947**, 71, 622



IUPAC formalizes the definition of graphene

1859

1947

1997

2004

1919

V. Kohlschütter and **P. Haenni**, Zur Kenntnis des Graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1919, **105**, 121

1962

H.P. Boehm et al, Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 119



1986

H. P. Boehm et al, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon* **1986**, 24, 241

“The ending **-ene** is used for fused polycyclic aromatic hydrocarbons, even when the root of the name is of trivial origin, e.g. naphthalene, anthracene, tetracene, coronene, ovalene. A single carbon layer of the graphitic structure would be the final member of infinite size of this series. The term **graphene** layer should be used for such a single carbon layer.”

Γραφένιο: Ιστορική Αναδρομή

2004



Photo: U. Montan

Andre Geim



Photo: U. Montan

Konstantin Novoselov

Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films

K. S. Novoselov,¹ A. K. Geim,^{1*} S. V. Morozov,² D. Jiang,¹ Y. Zhang,¹ S. V. Dubonos,² I. V. Grigorieva,¹ A. A. Firsov²

We describe monocrystalline graphitic films, which are a few atoms thick but are nonetheless 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^{13} 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 an 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 semiconducting 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 thermodynamically unstable, becoming discontinuous 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 referred to as few-layer graphene (FLG). Graphene is the name given to a single layer of carbon atoms densely packed into a benzene-ring structure, and is widely used to describe properties of many carbon-based materials, including graphite, large fullerenes, nanotubes, etc. (e.g., carbon nanotubes are usually thought of as graphene sheets rolled up into nanometer-sized cylinders) (5–7). Planar graphene itself has been presumed not to exist in the free state, being unstable with respect to the formation of curved structures such as soot, fullerenes, and nanotubes (5–14).

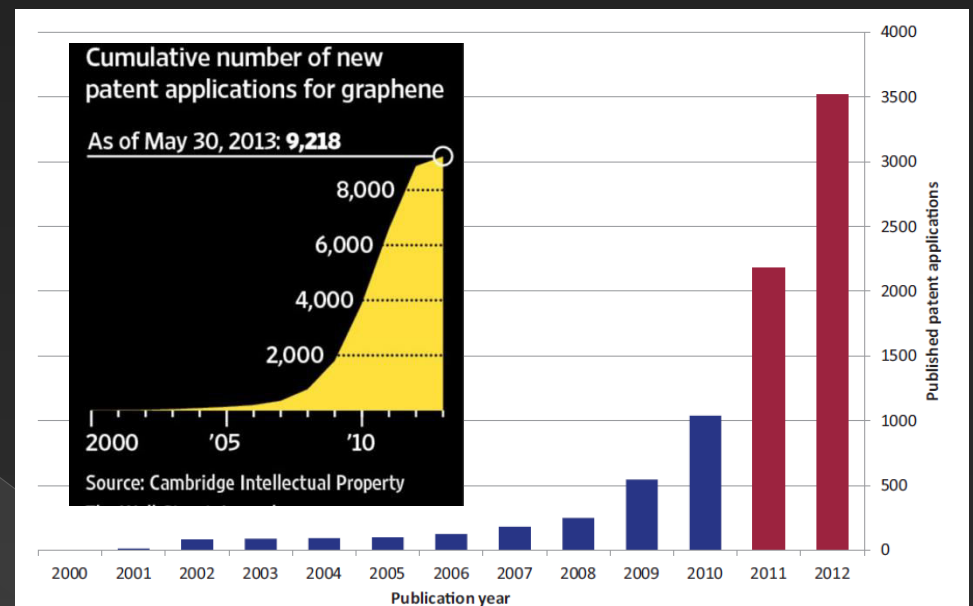
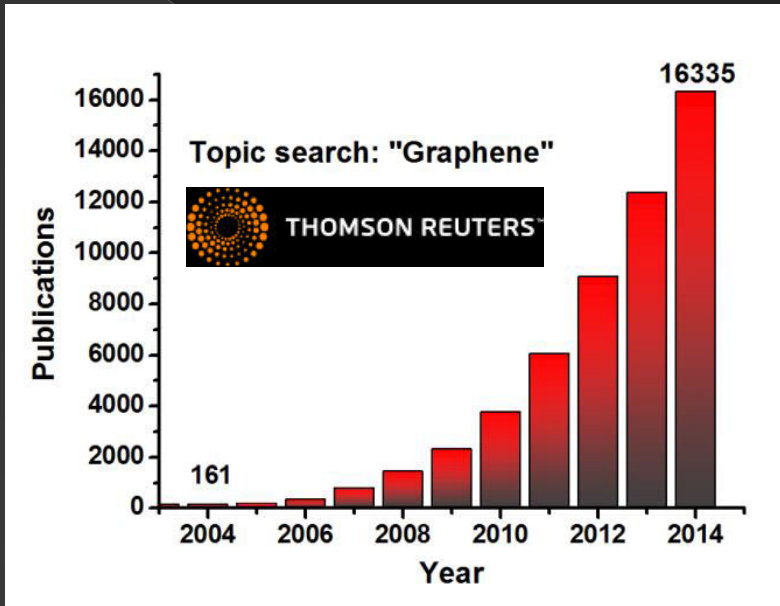
¹Department of Physics, University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK. ²Institute for Microelectronics Technology, 142-452 Chernogolovka, Russia.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: geim@man.ac.uk



Nobel Prize in Physics 2010

Γραφένιο: Έκρηξη Ενδιαφέροντος

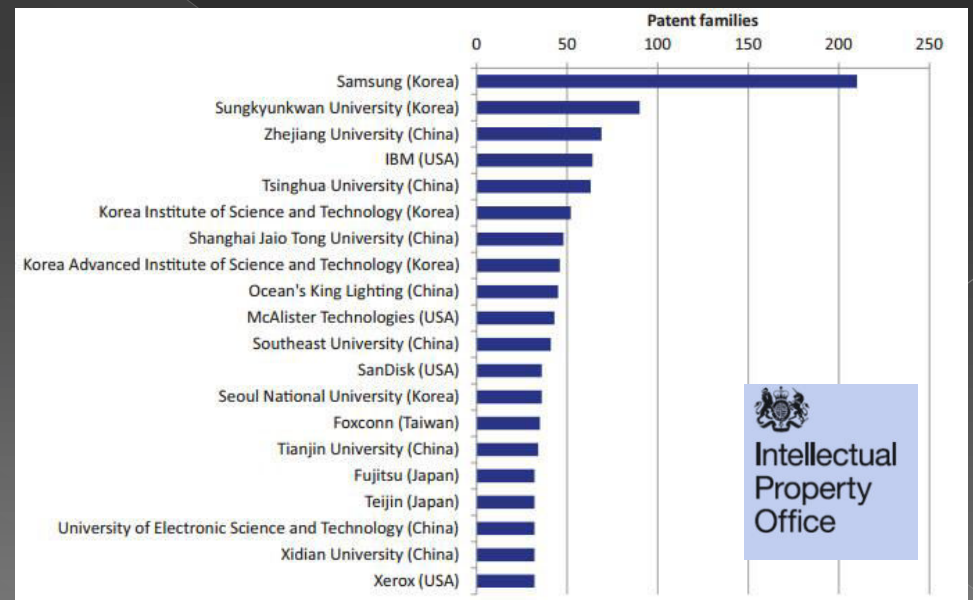


Χρηματοδότηση

Ευρώπη: €1 δις 2012-2022

Κίνα : \$2 δις 2011-2015

Κορέα : \$200 εκ 2012-2018

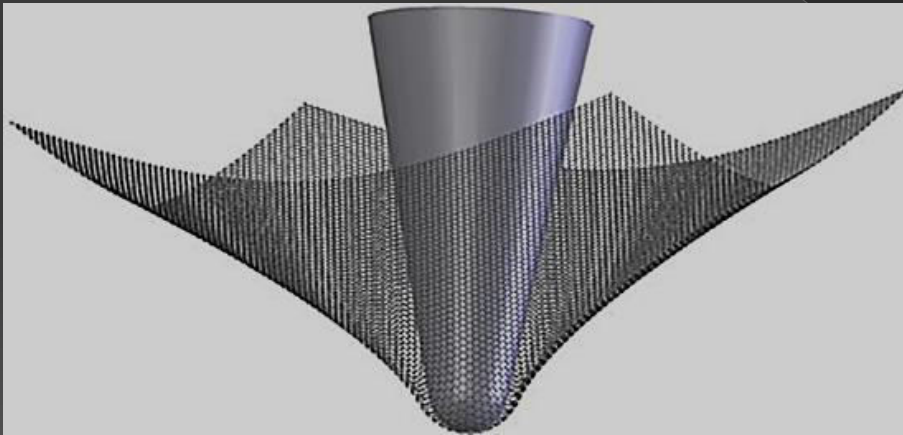


Ιδιότητες του Γραφενίου

- >200 φορές δυνατότερο από το ατσάλι
- 2 φορές πιο ανθεκτικό από το kevlar

Young's modulus: 1 TPa

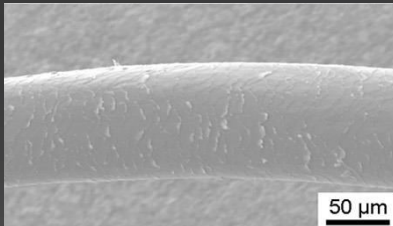
Tensile strength: 130 GPa



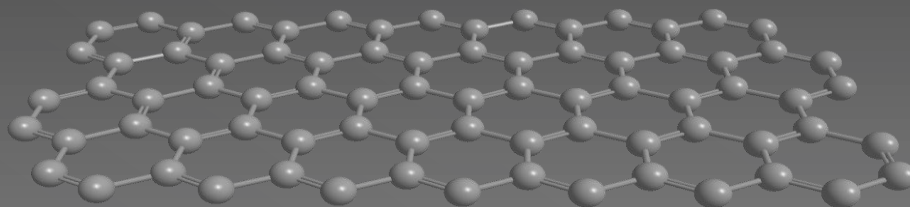
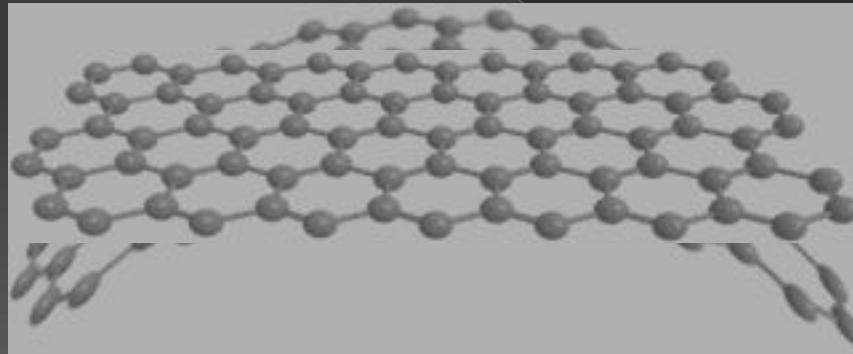
- Το ελαφρύτερο υλικό ($0.77 \text{ mg} / \text{m}^2$)

Ιδιότητες του Γραφενίου

- 10^6 φορές λεπτότερο από την ανθρώπινη τρίχα
- Αδιαπερατότητα σε όλα τα αέρια
- Είναι εύκαμπτο και εκτείνεται έως 20% χωρίς να θραυτεί (10 φορές ισχυρότερο από το ΙΤΟ)
- Μεγάλη ενεργή επιφάνεια ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- Μεγάλη οπτική διαπερατότητα (απορροφά το 2.3% του λευκού φωτός)



SEM image of
Human Hair



Ιδιότητες του Γραφενίου

- 100 φορές μεγαλύτερη κινητικότητα ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία δωματίου από το πυρίτιο ($2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
- 10^6 φορές μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από το χαλκό (20000 S cm^{-1})
- Δεκαπλάσια θερμική αγωγιμότητα από τον χαλκό και διπλάσια από το διαμάντι ($5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- Παραμένει χημικά αναλλοίωτο στο χρόνο
- Μπορεί να τροποποιηθεί χημικά οδηγώντας σε πληθώρα νέων υβριδικών υλικών

Γραφένιο: Πολυλειτουργικό Υλικό

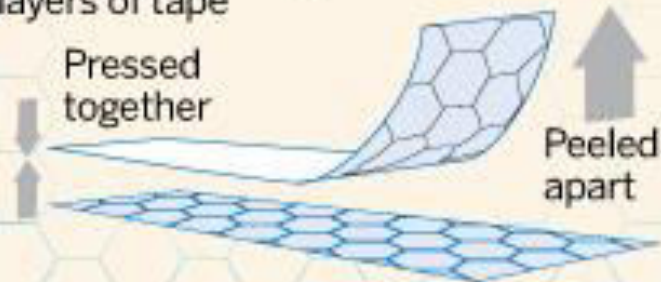
-
- Λεπτό
 - Δυνατό
 - Διάφανο
 - Ελαστικό
 - Μεγάλη ενεργή επιφάνεια
 - Καλός αγωγός ηλεκτρισμού
 - Καλός αγωγός θερμότητας
 - Ενισχυτικό σε σύνθετα υλικά
 - Εύκαμπτες οθόνες – smartphones
 - Κυψέλες καυσίμων – εγκλωβισμού αερίων
 - Transistors
 - Μπαταρίες – Συσσωρευτές
 - Επιστρώσεις – βαφές – μελάνια
 - Αισθητήρες

Μέθοδοι Παραγωγής του Γραφενίου: Μηχανική Αποφλοιώση Γραφίτη

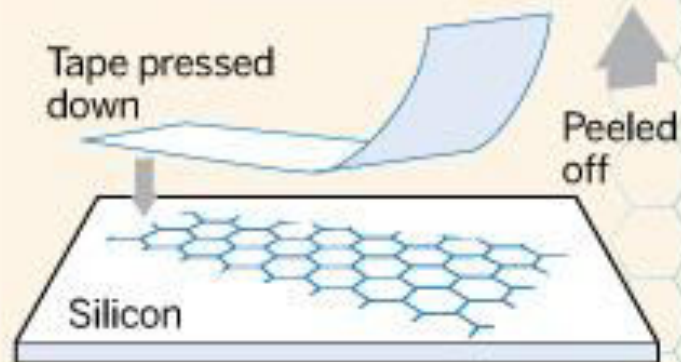
1 A sticky 'tape' is placed on to a block of graphite and then peeled back, stripping a thin layer off the top



2 This layer of carbon is thinned further by pressing it on to other layers of tape



3 The tape is finally pressed onto a very smooth substrate such as silicon then peeled off, leaving a graphene layer a single atom thick

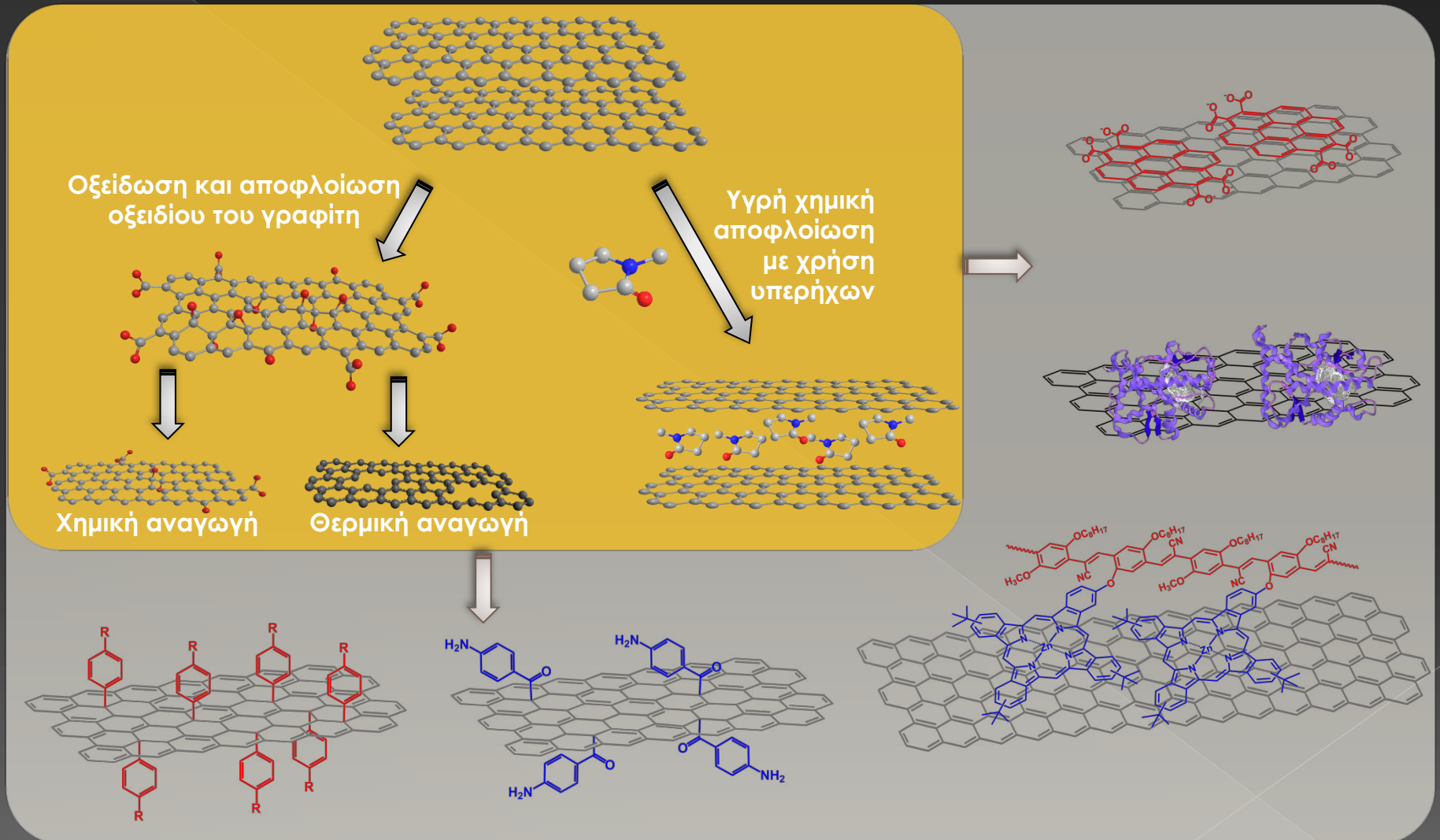


Sample size
Greater than 1mm

Applications
Research



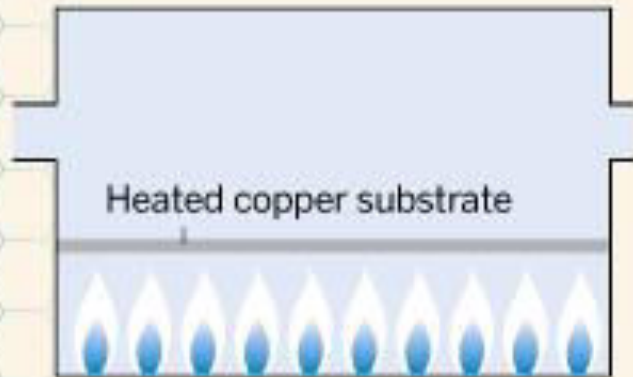
Μέθοδοι Παραγωγής του Γραφενίου: Χημική Αποφλοιώση Γραφίτη



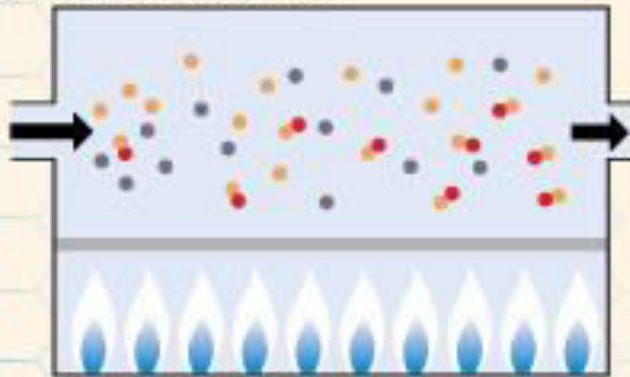
X. Yang et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4216-4217 P. Sutter, *Nat Mater* **2009**, 8, 171; A. Reina et al, *Nano Lett.* **2009**, 9, 30; C.-Y. Su et al, *ACS Nano* **2011**, 5, 2332; R.S. Ruoff et al *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 228; V. Georgakilas et al, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6156-6214; K.S. Novoselov et al *Phys. Scr.* **2012**, T146, 014006.

Μέθοδοι Παραγωγής του Γραφενίου: Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)

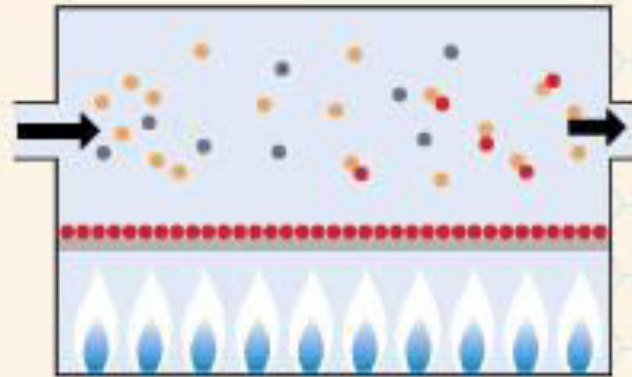
1 A substrate (usually copper) is heated in a furnace at low pressure to about 1,000°C. This anneals the copper



2 Methane and hydrogen gases flow through the furnace



3 Carbon atoms from the methane are deposited on to the copper. They crystallise as a continuous graphene sheet



Sample size

About 1m

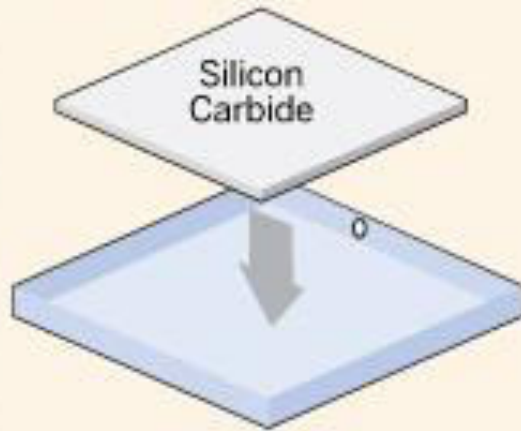
Applications

Photonics,
nanoelectronics,
transparent
conductive layer
sensors and
bioapplications

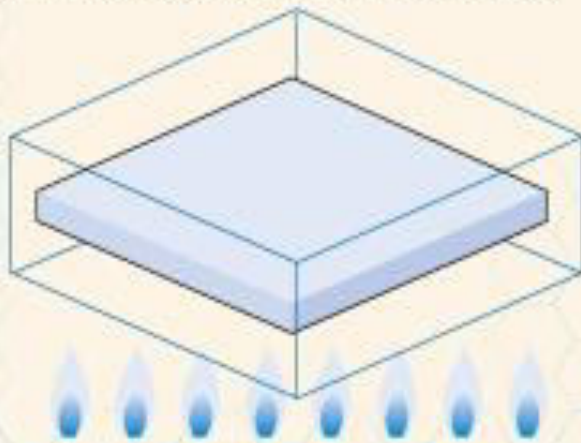


Μέθοδοι Παραγωγής Γραφενίου: Επιταξιακή Ανάπτυξη από SiC

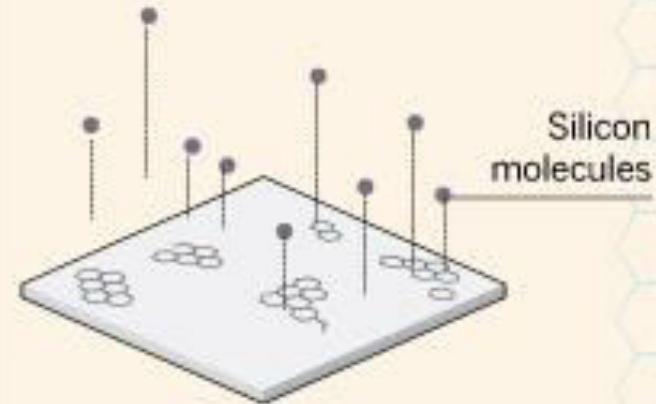
1 A small amount of silicon carbide (about 10mm x 10mm) is placed in a box with a small hole in it



2 The box is sealed in a vacuum or argon and heated to about 1,500°C



3 Silicon molecules 'evaporate' from the surface, leaving layer of graphene



Sample size

About 100mm

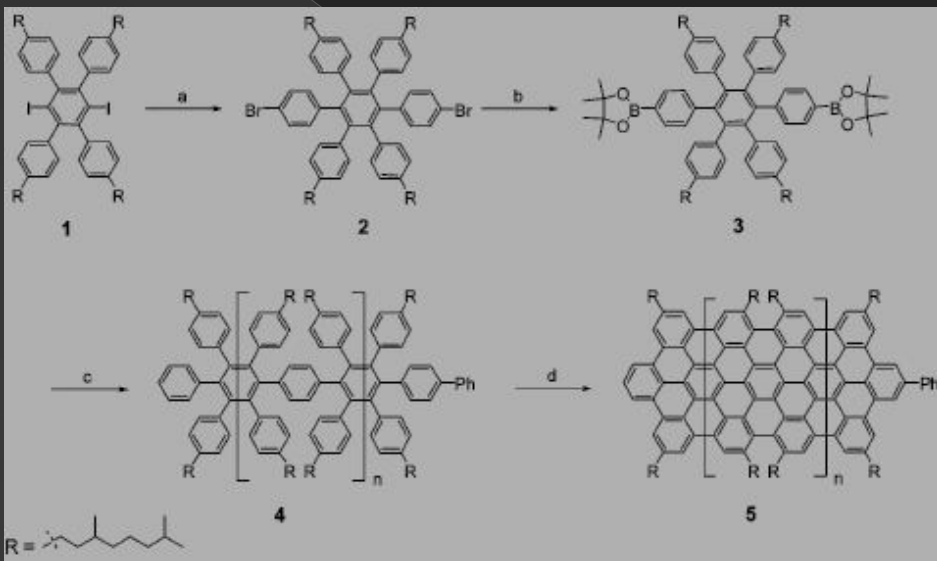
Applications

Transistors and other electrical devices

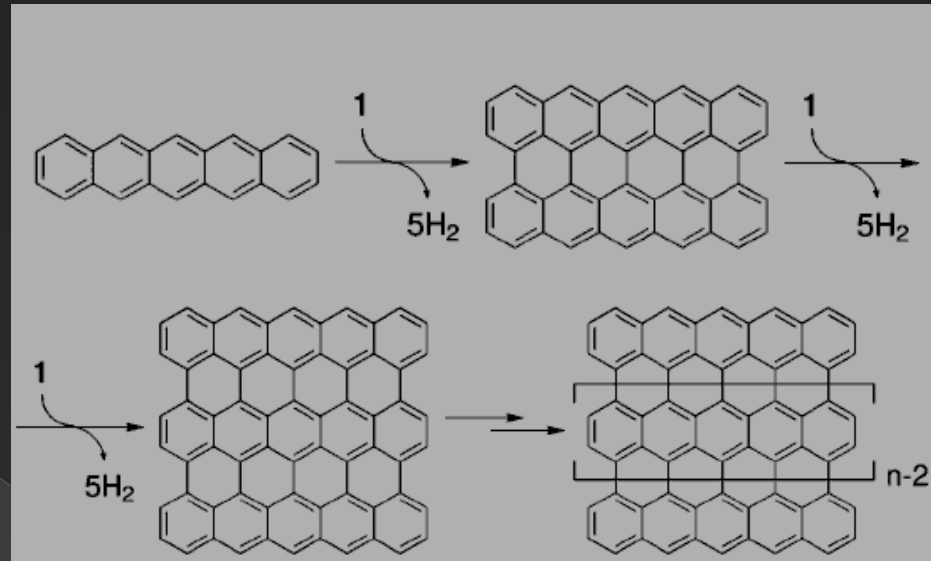


Νανολωρίδες Γραφενίου

- Ολική σύνθεση

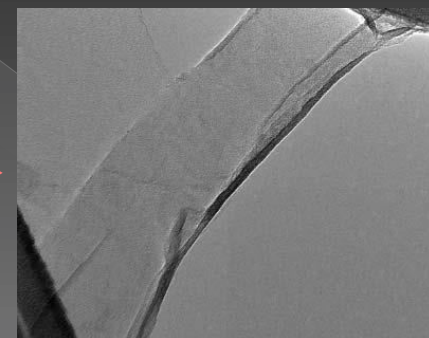
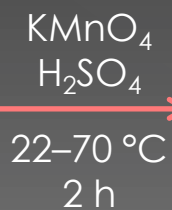
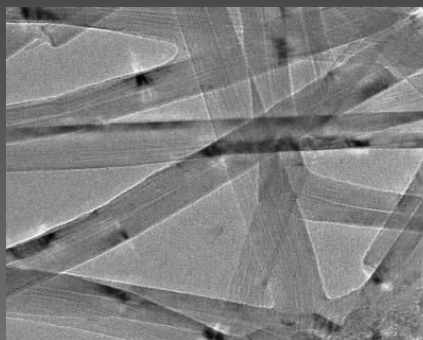
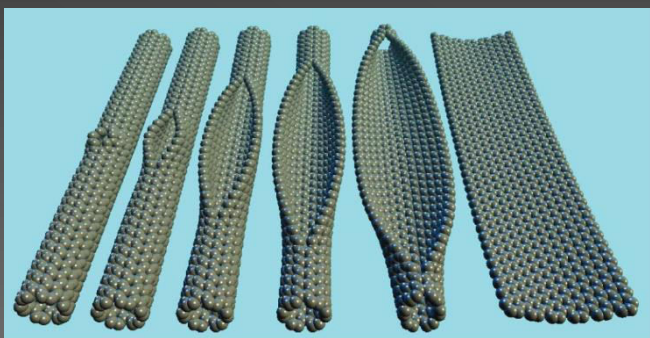


X. Yang, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4216



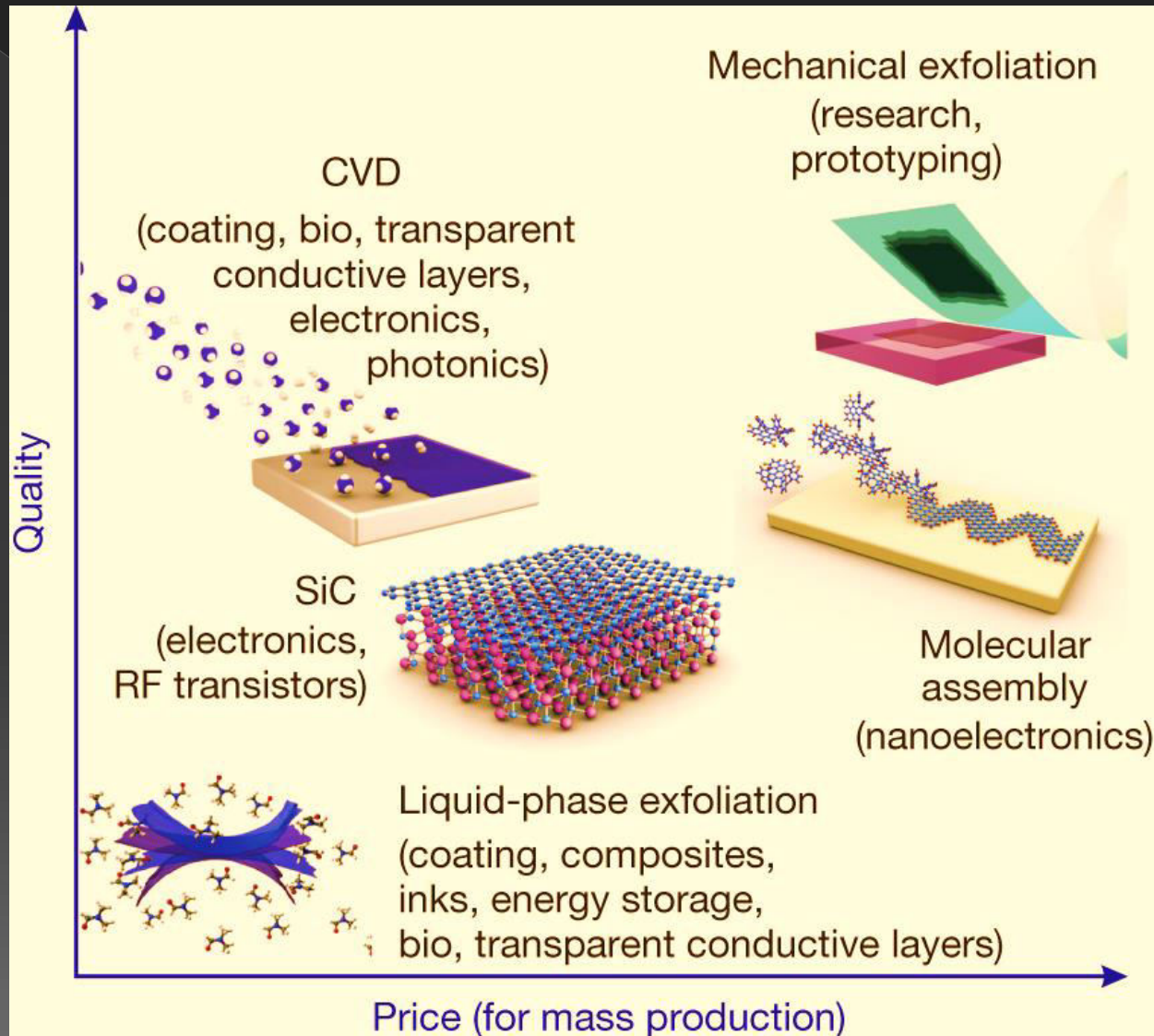
Y. Ishii, et al *Nanoscale* **2012**, 4, 6553

- Διάνοιξη νανωσωλήνων άνθρακα

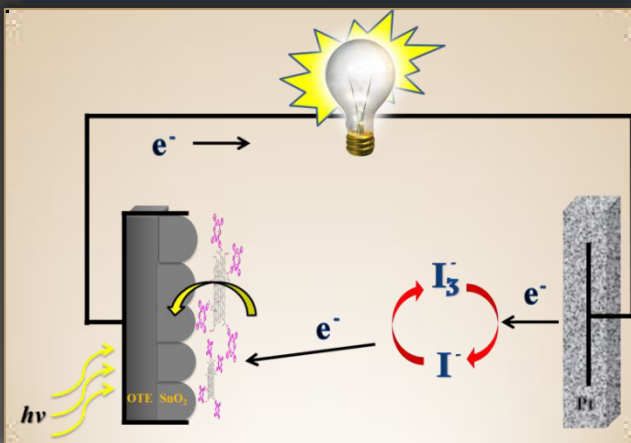
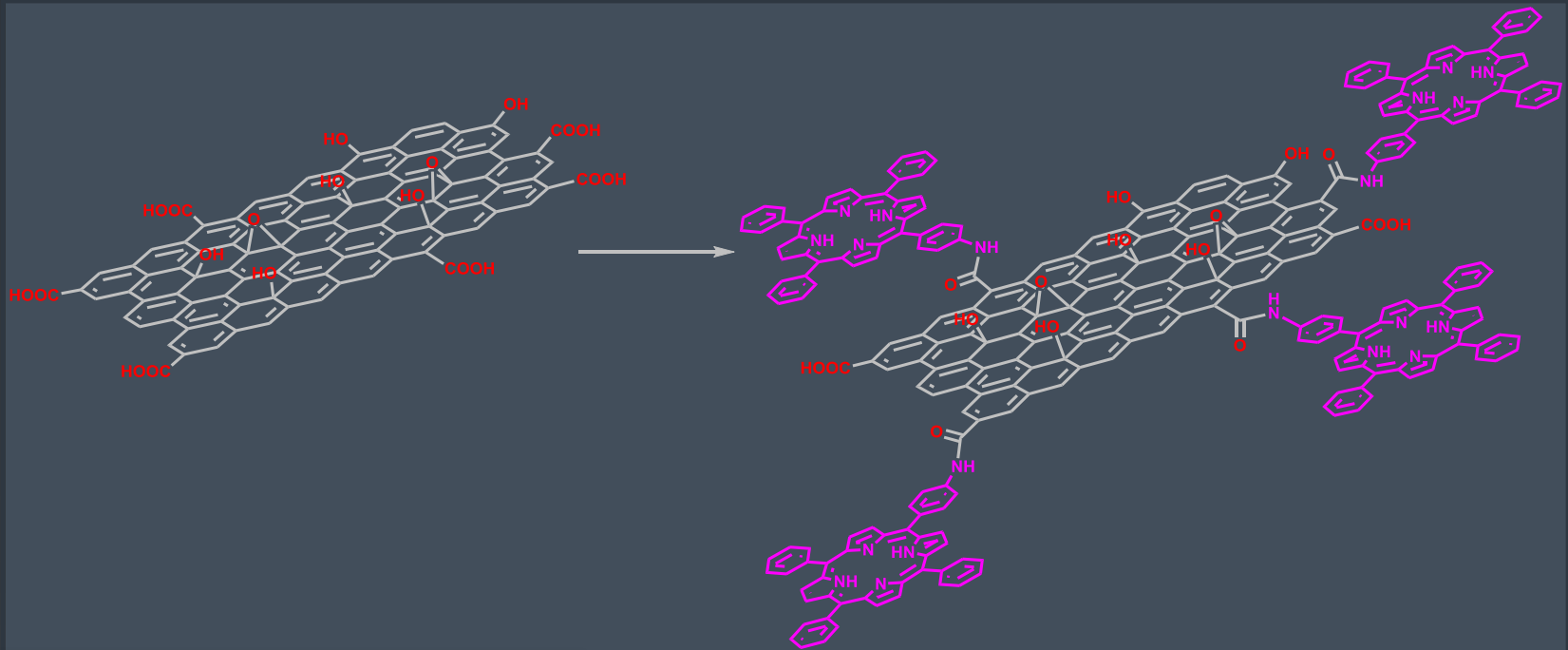


D. V. Kosynkin, et al, *Nature* **2009**, 458 (7240), 872

Παραγωγή Γραφενίου: Ποιότητα έναντι κόστους



Η Συμβολή του ΙΘΦΧ-ΕΙΕ στη Χημική Τροποποίηση Γραφενίου

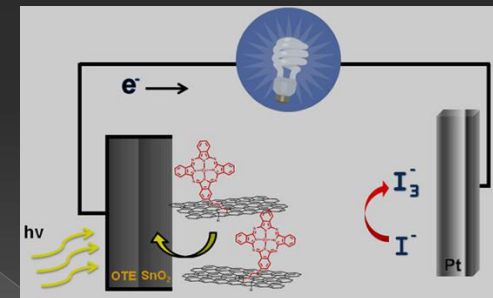
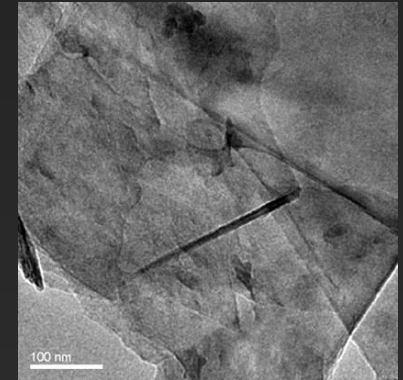
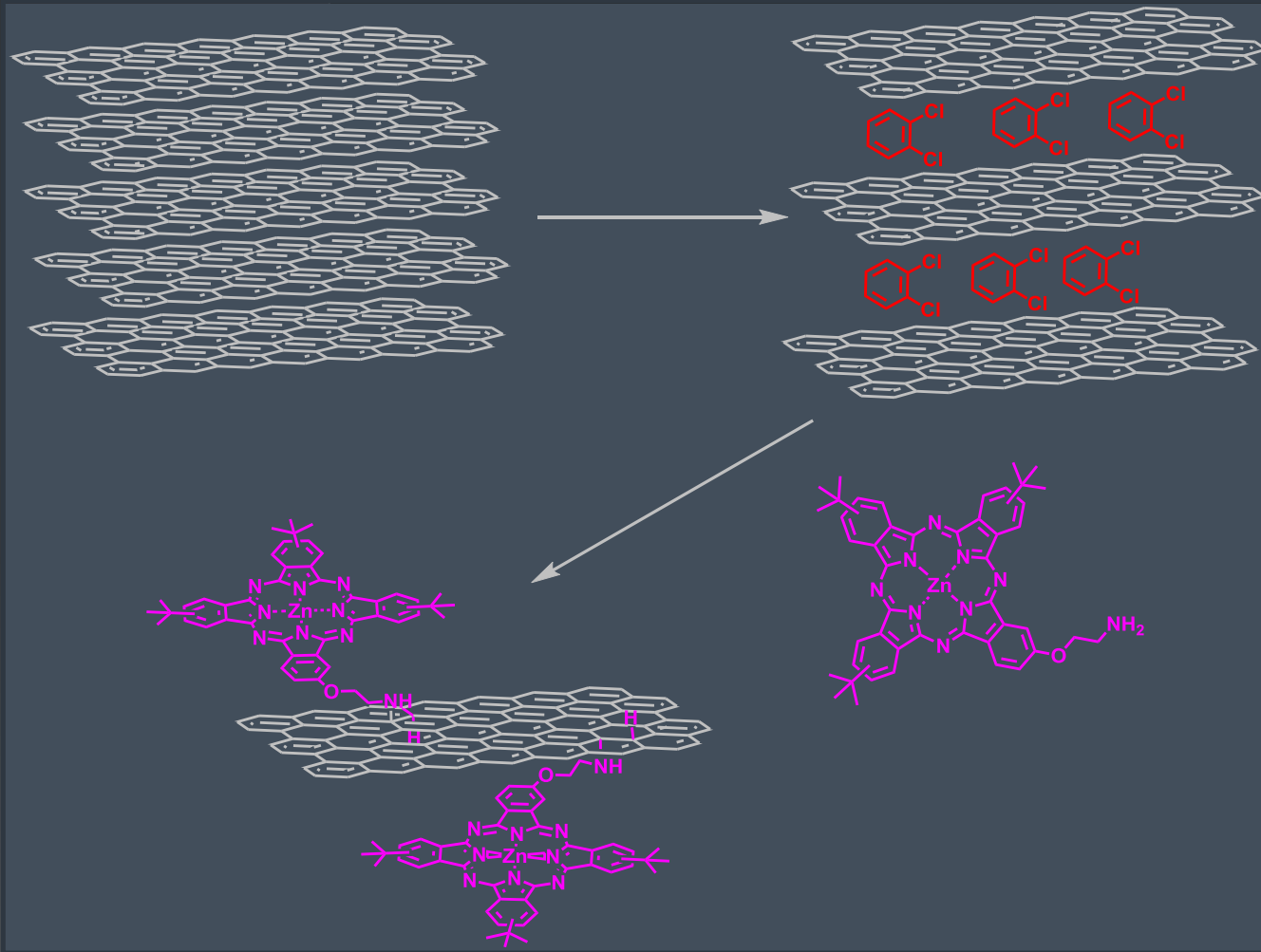


IPCE = 1,3%
στα 420 nm



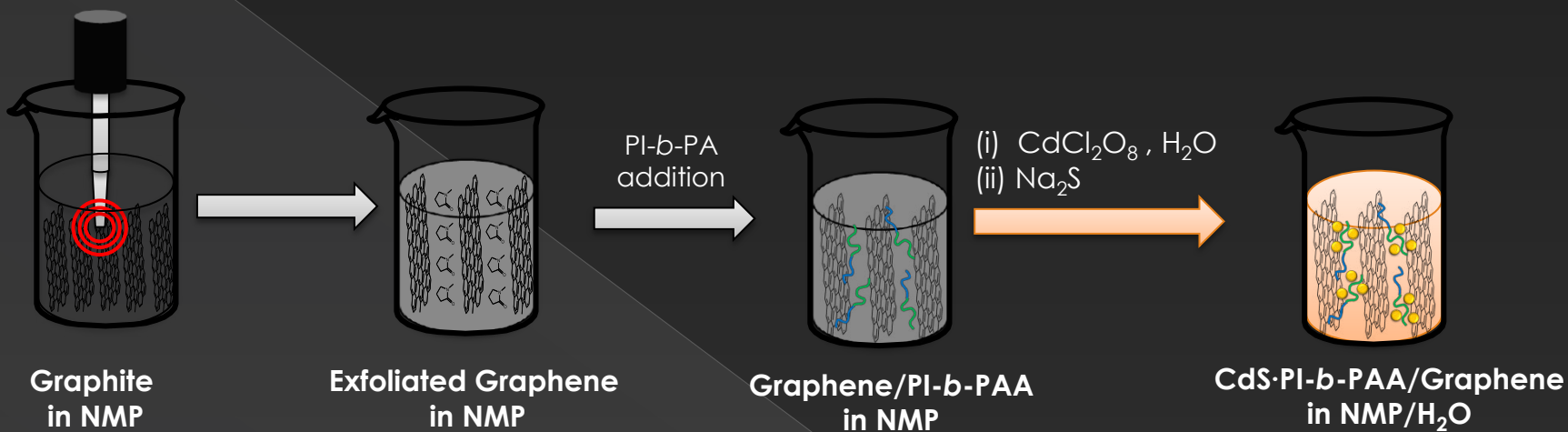
N. Karousis, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, S. P. Economopoulos, E. Sarantopoulou, N. Tagmatarchis, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 109

Η Συμβολή του ΙΘΦΧ–ΕΙΕ στη Χημική Τροποποίηση Γραφενίου

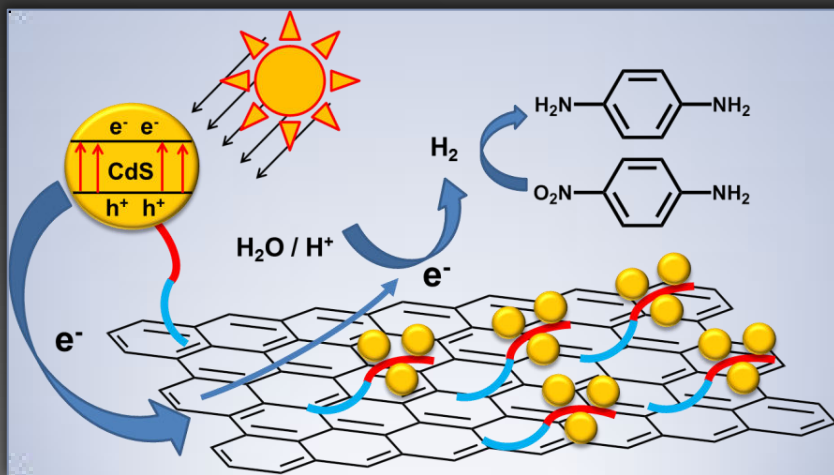


IPCE = 2,2%
στα 420 nm

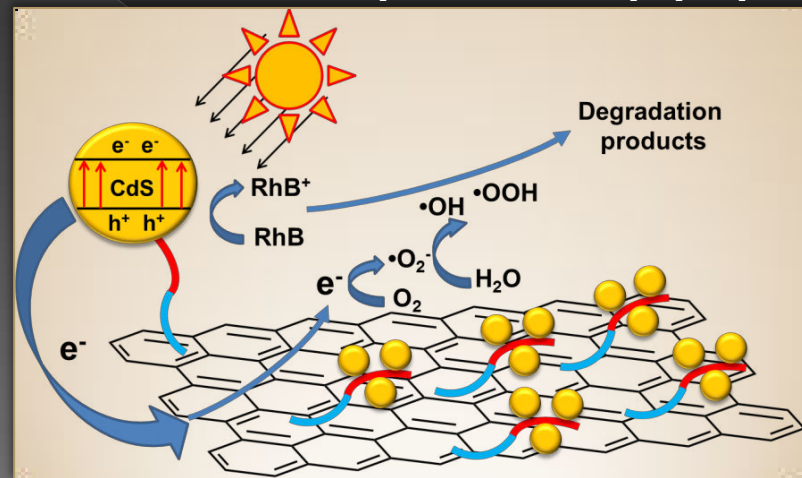
Η Συμβολή του ΙΘΦΧ–ΕΙΕ στη Χημική Τροποποίηση Γραφενίου



Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2

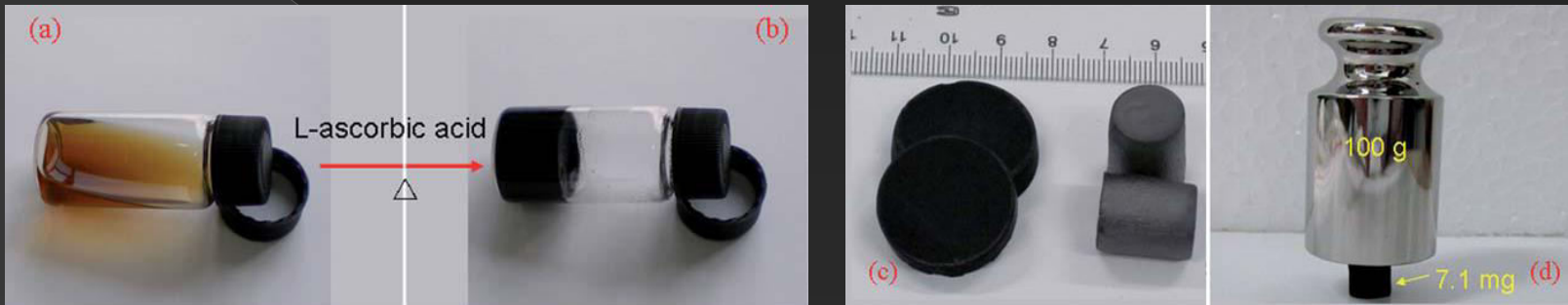


Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση RhB



Εφαρμογές του γραφενίου

Αερόγελ από χημικά τροποποιημένο Γραφένιο ($12\text{--}96\text{ mg cm}^{-3}$)



Zhang, X. *et al*, *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 6494

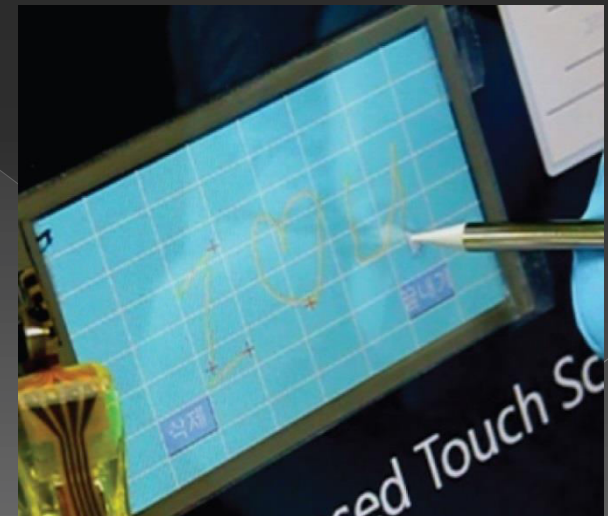
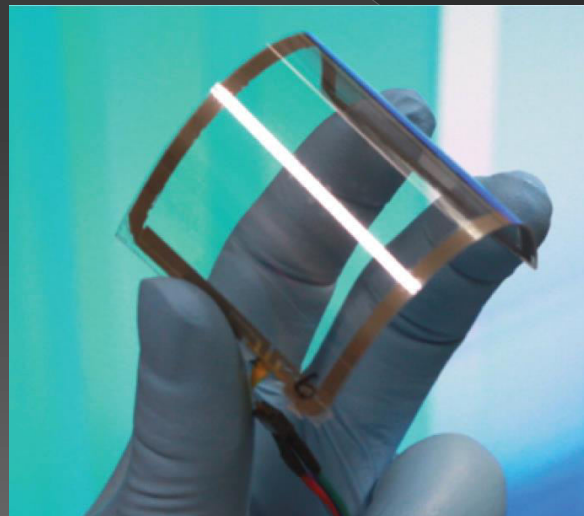
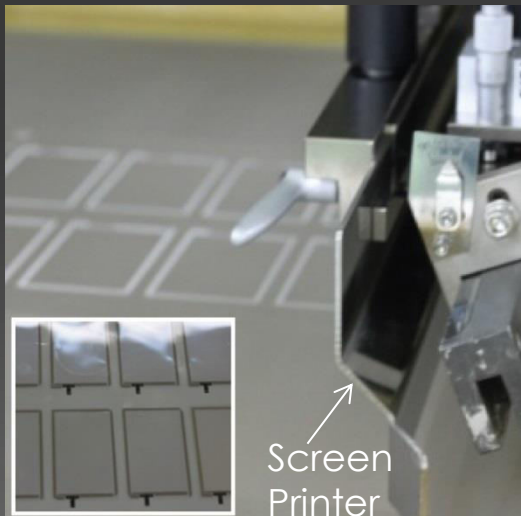
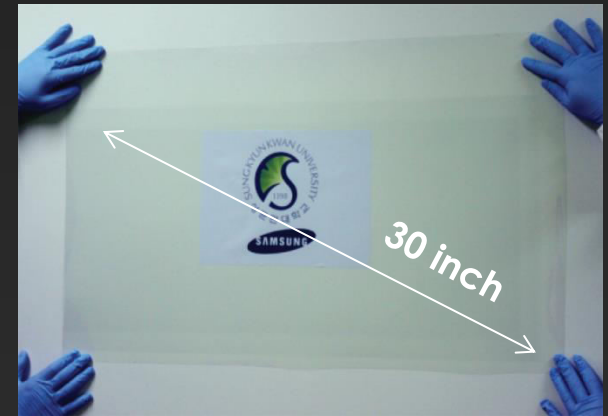
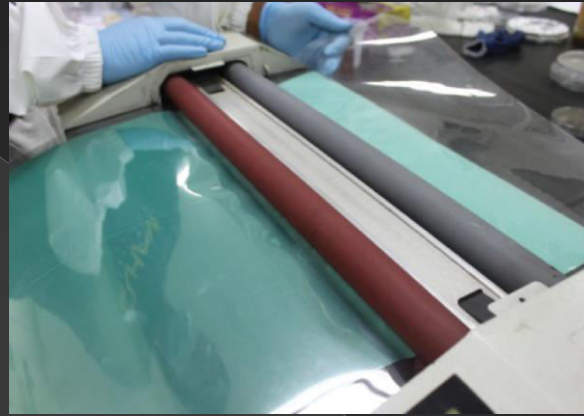
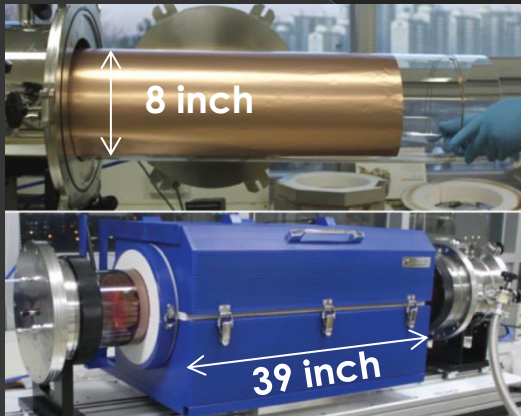
Αερόγελ από σύνθετο υλικό βασισμένο σε νανοσωλήνες άνθρακα και ανηγμένο οξείδιο γραφενίου (7 φορές ελαφρύτερο από τον αέρα – 160 g / m^3)



H. Sun, Z. Xu and C. Gao, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2554

Εφαρμογές του γραφενίου

Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes



S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima, *Nat Nano*, 2010, **5**, 574

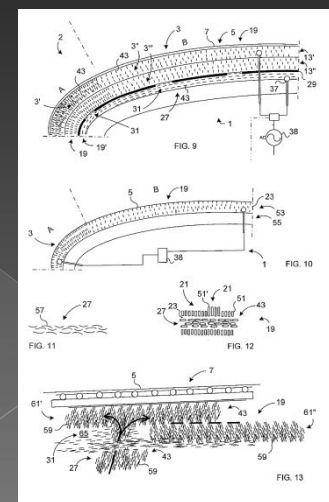
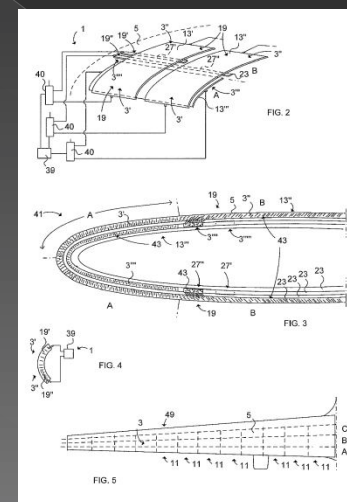
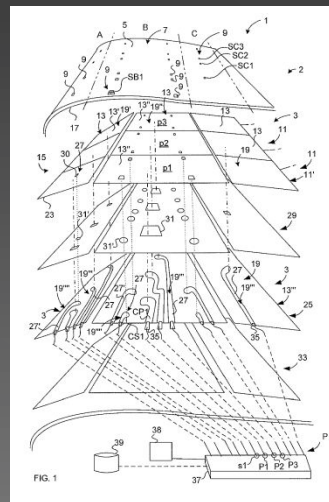
Αιτούμενες Πατέντες για το Γραφένιο

- **BASF:** μελάνι από γραφένιο που τυπώνεται σε εύκαμπτα καλώδια για να θερμαίνει τα καθίσματα των αυτοκινήτων.
http://smartforvision.basf.com/#lightweight_seat



- **SAAB:** θερμαινόμενα καλώδια από γραφένιο για την απομάκρυνση του πάγου από τα φτερά αεροπλάνων.

A de-icing/anti-icing system including at least two conductive structures embedded in an article that includes an outer surface designed as an aerodynamic surface.



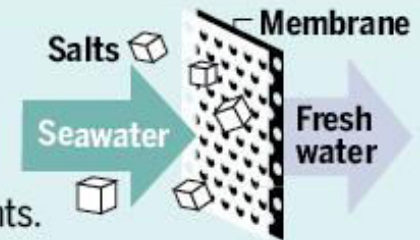
Εμπορικές Εφαρμογές του Γραφενίου

- **Lockheed Martin** έχει πατεντάρει το **Perforene™**, μια μεμβράνη γραφένιου με οπές $\leq 1\text{nm}$, που μειώνει δραστικά το κόστος της αφαλάτωσης νερού και αναμένεται να κυκλοφορήσει στο εμπόριο εντός του 2015.

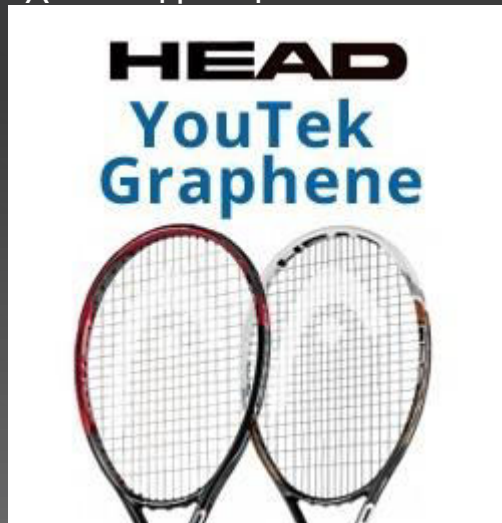
500 φορές λεπτότερο και 1000 φορές ισχυρότερο από το καλύτερο φίλτρο που κυκλοφορεί σήμερα.

How the filters work

Through a process called **reverse osmosis**, seawater is forced through layers of superfine membrane to filter out salt and other dissolved contaminants.



- **Head NV:** έχει προωθήσει στην αγορά από το 2013 ρακέτες τένις που περιέχουν γραφένιο



<http://www.head.com/tennis/products/racquets/tour-speed/?region=eu>

The advertisement is for the 'ULTIMATE SPEED GRAPHENE XT SPEED PRO' tennis racket. It features a male tennis player in a white polo shirt and shorts, holding the racket. To the right is a large image of the racket with a yellow and black frame. On the left, there is a list of 'SPEED RACQUETS' with links to various models. At the bottom left, there is a small disclaimer: '* HEAD PRO Players may play with different racquets from the model shown.'

ULTIMATE SPEED

GRAPHENE XT SPEED PRO

SPEED RACQUETS

- > Graphene XT Speed Pro
- > Graphene XT Speed MP
- > Graphene XT Speed MP A
- > Graphene XT Speed Rev Pro
- > Graphene XT Speed S
- > Graphene XT Speed Lite
- > Graphene PWR Speed

CHECK IT OUT >

* HEAD PRO Players may play with different racquets from the model shown.

Εμπορικές Εφαρμογές του Γραφενίου



The ARPA-E awarded Vorbeck a \$1.5 million grant to develop a lithium sulfur battery for hybrid vehicles.



Vor-x® graphene
40 tons/year



Vor-power™
battery strap



Vor-flex™ 50 -
Sheet Rubber



Vor-ink™
Screen Coating



'Anti-Theft'
Smart Packaging

Συμπερασματικά:

- Το γραφένιο είναι ένα υλικό που συνδυάζει πολύπλευρες ιδιότητες (μηχανικές, οπτικές, ηλεκτρονικές) στο μέγιστο βαθμό και για το λόγο αυτό μπορεί να βρει χρήση σε μια τεράστια γκάμα εφαρμογών.
- Η ευρεία χρήση του γραφενίου σε πρακτικές – καθημερινές εφαρμογές εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό τόσο από τη διαδικασία όσο και από την ευκολία παραγωγής του και οι επιστήμονες εστιάζουν την έρευνά τους στην παραγωγή γραφενίου με εξειδικευμένες ιδιότητες ανάλογα με τις ζητούμενες εφαρμογές.
- Το γραφένιο αξιοποιήθηκε μέχρι τώρα σε εφαρμογές που απαιτούν εύκολα και οικονομικά παραγόμενο υλικό όχι απαραίτητα υψηλής ποιότητας. Αντίθετα εκείνες οι εφαρμογές που απαιτούν υψηλής ποιότητας γραφένιο ή βιοσυμβατότητα μπορεί να χρειαστούν ακόμα και δεκαετίες για την ανάπτυξη τους.



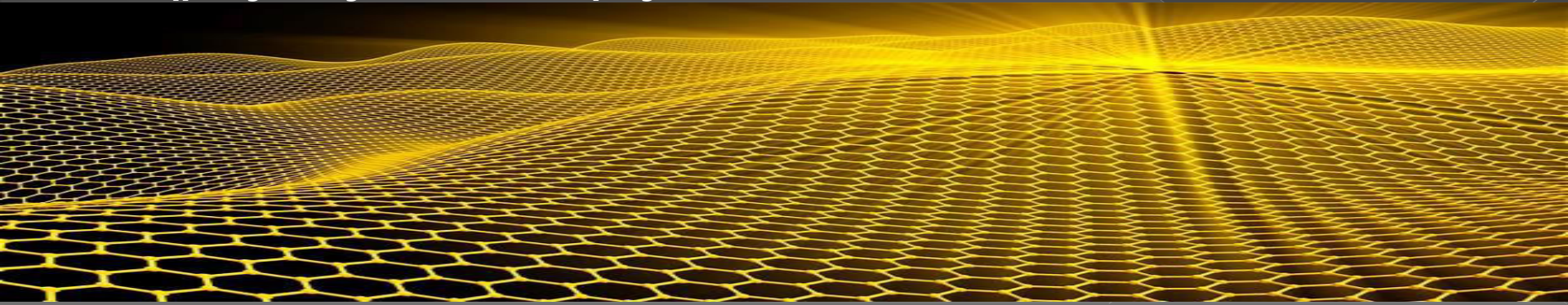
Το στοίχημα

Είναι το γραφένιο τόσο «θαυματουργό» ώστε να υπερνικήσει τις όποιες αμφιβολίες για τη μετάβαση σε μια νέα τεχνολογία, κάτι το οποίο συνήθως αποτελεί μια μακρά και δαπανηρή διαδικασία;

Η πρόβλεψη

Αρχικά, το γραφένιο αναμένεται να συμβάλει στη βελτίωση της απόδοσης και της αποτελεσματικότητας ήδη υπάρχοντων υλικών ενώ δεν αποκλείεται και η ανάπτυξη υλικών σε συνδυασμό με άλλους δισδιάστατους κρυστάλλους (BN , MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2) που θα ταιριάζουν σε ένα ακόμα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών.

Η πραγματική επανάσταση για το γραφένιο θα γίνει όταν επιτευχθεί η εύκολη και ποσοτική παραγωγή μονών φύλλων γραφενίου, διαστάσεων πάνω από 10 mm — διάσταση που απαιτείται ώστε να αξιοποιηθούν πλήρως όλες του οι ιδιότητες.



Ευχαριστίες

TPCI – NHRF

Dr N. Tagmatarchis
Director of Research

G. Pagona, PhD

G. Rotas, PhD

S.P. Economopoulos, PhD

D. Chronopoulos, PhD

T. Skaltsas, MSc

A. Stergiou, MSc

Dr E. Sarantopoulou, AFM Imaging

Dr I. Petsalakis, Theory

Dr S. Pispas, Polymer Chemistry

Dr L. Martin, Prof. Á. Sastre-Santos
Universidad Miguel Hernández, Spain

Dr K. Ohkubo, Prof. S. Fukuzumi
JST, Osaka, Japan

Dr A.S.D. Sandanayaka, Prof. T. Hasobe
Keio University, Japan

Information / Contact :

<http://www.eie.gr/nhrf/institutes/tpci/index-en.html>

<http://www.fungraph.gr/index.php>

Χρηματοδότηση:
FUNGRAPH
3150
ΑΡΙΣΤΕΙΑ II



European Union
European Social Fund



MINISTRY OF EDUCATION & RELIGIOUS AFFAIRS
MANAGING AUTHORITY

Co-financed by Greece and the European Union

