

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω τη βαθιά ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλαν σημαντικά και με διάφορους τρόπους στην πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την καθοδήγησή του, την αμέριστη βοήθεια του και την πολύτιμη συμβολή του σε κάθε φάση της δημιουργίας της. Η εμπιστοσύνη και η υποστήριξη προς το άτομό μου, αποτέλεσαν καταλυτικό παράγοντα στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Η γνώση που απέκτησα δίπλα στον κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο σε συνδυασμό με το παραδειγματικό ήθος του, αποτελούν πολύτιμη παρακαταθήκη για το μέλλον μου.

Στη συνέχεια, ευχαριστώ ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα κ. Ελένη Χουντουλέση για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε. Με τα πνευματικά προσόντα της, την έμπρακτη και αμέριστη υποστηριξή της, αποτέλεσε σημαντικό αρωγό στην υλοποίηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτορα κ. Αφροδίτη Ντζιούνη, η οποία με την καθοδήγησή της και την πολύτιμη βοήθειά της, έπαιξε καθοριστικό ρόλο στη διεκπεραίωση σημαντικών κομματιών της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τους φίλους και τις φίλες των σχολικών και φοιτητικών μου χρόνων, που ήταν, και ελπίζω να είναι δίπλα μου και στο μέλλον σε όλες τις δύσκολες και ευχάριστες στιγμές, και έκαναν τα χρόνια αυτά πολύχρωμα και μία πραγματικά αξέχαστη εμπειρία για την υπόλοιπη ζωή μου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ και την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, οι οποίοι με τις θυσίες και την πίστη τους στις δυνατότητες μου αποτέλεσαν γέφυρα για την πραγματοποίηση των στόχων και των ονείρων μου.

Η παρούσα εργασία αφιερώνεται στη μητέρα μου Αμαλία ...

A.N.



Αθήνα, 17^η Φεβρουαρίου 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	8
<u>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</u>	10
1. Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΟΙ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΤΟΥ ΜΟΡΦΕΣ.....	11
2. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	
2.1 Ιστορική αναδρομή.....	23
2.2 Δομή-Ταξινόμηση νανοσωλήνων άνθρακα.....	25
2.3 Μέθοδοι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα.....	33
2.3.1 Μέθοδος Τοξοειδής Ηλεκτρικής εκκένωσης (Arc Discharge Method).....	33
2.3.2 Μέθοδος εξάχνωσης με laser (laser ablation).....	36
2.3.3 Μέθοδος Χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition,CVD).....	38
2.3.4 Μέθοδος Παραγωγής νανοσωλήνων υγρής φάσης – Ηλεκτρόλυση.....	40
2.3.5 Η μέθοδος μετατροπής CO με υψηλή πίεση (HiPCO).....	42
2.4 Ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα.....	43
2.5 Μέθοδοι καθαρισμού νανοσωλήνων.....	53
2.5.1 Οξείδωση σε αέρια φάση.....	54
2.5.2 Επεξεργασία με οξέα.....	56
2.5.2.1 Καθαρισμός νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με ανάδευση σε αρ.HNO ₃ και οξείδωση με έκθεση στον αέρα.....	56
2.5.2.2 Καθαρισμός νανοσωλήνων άνθρακα με επεξεργασία πολλών οξέων.....	57

2.5.2.3 Καθαρισμός νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με υποβοηθούμενη με μικροκύματα θέρμανση σε κλειστό δοχείο.....	58
2.5.3 Μαγνητικός διαχωρισμός.....	59
2.5.4 Επεξεργασία με υπερήχους.....	60
2.5.5 Σύνθεση παραγώγων.....	60
2.5.6 Μικροδιήθηση.....	61
2.5.7 Χρωματογραφία.....	62
2.5.8 Πυράκτωση σε κενό.....	64
2.6 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	65
2.6.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	65
2.6.1.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες και δομή.....	65
2.6.1.2 Υπεραγωγιμότητα.....	71
2.6.2 Μηχανικές ιδιότητες.....	71
2.6.3 Θερμικές ιδιότητες.....	74
2.6.4 Οπτικές Ιδιότητες.....	75
2.6.5 Χημικές ιδιότητες – Αλληλεπιδράσεις.....	76
2.6.5.1 Αλληλεπιδράσεις νανοσωλήνων-μετάλλων.....	76

2.6.5.2	Αλληλεπιδράσεις με μικρά μόρια.....	78
2.6.5.3	Σύνθεση παραγώγων νανοσωλήνων άνθρακα.....	79
2.7	Νανοσωλήνες άνθρακα εμπλουτισμένοι με άζωτο (N-CNTs).....	83
2.8	Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.....	86
2.8.1	Στα σύνθετα υλικά.....	86
2.8.2	Στα ηλεκτρονικά κυκλώματα.....	88
2.8.3	Αποθήκευση ενέργειας.....	89
2.8.4	Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	91
2.8.5	Υλικά εκπομπής ηλεκτρονίων με επίδραση πεδίου.....	92
2.8.6	Βιολογικές - Ιατρικές εφαρμογές.....	94
2.8.7	Νανοκαλώδια.....	95
2.8.8	Άλλες εφαρμογές.....	96
3.	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	
3.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	97
3.2	Περίθλαση ακτίνων Χ.....	99
3.3	Θερμοσταθμική ανάλυση.....	101

4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΛΥΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

4.1 Σύνθεση νανოსωλήνων άνθρακα με πηγή άνθρακα την οργανομεταλλική ένωση Ni(DMG)₂.....104

4.1.1 Πειραματική διαδικασία παρασκευής Ni(DMG)₂.....105

4.1.2 Πειραματική διαδικασία.....107

4.1.2.1 Πειραματική διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων (ζύγιση-επίδραση κενού-κλείσιμο σωλήνων quartz μέσω οξυγονοκόλλησης)107

4.1.2.2 Πειραματική διαδικασία πυρόλυσης των δοκιμίων σε φούρνο και φούρνο μικροκυμάτων.....108

4.1.3 Παράθεση και Ανάλυση αποτελεσμάτων.....111

4.1.3.1 Ανάλυση με την τεχνική Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).....112

4.1.3.2 Ανάλυση με την τεχνική Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TG).....121

4.1.3.3 Ανάλυση με την τεχνική Περίθλασης Ακτίνων X (XRD).....124

4.2 Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με πηγή άνθρακα τη μελαμίνη (C₃H₆N₆) και καταλύτη το φερροκένιο (C₁₀H₁₀ Fe).....128

4.2.1 Πειραματική διαδικασία.....129

4.2.1.1 Πειραματική διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων (ζύγιση-εισαγωγή μελαμίνης και φερροκενίου-επίδραση κενού-κλείσιμο σωλήνων quartz μέσω οξυγονοκόλλησης).....129

4.2.1.2 Πειραματική διαδικασία πυρόλυσης των δοκιμίων σε φούρνο και φούρνο μικροκυμάτων.....130

4.2.2 Παράθεση και Ανάλυση αποτελεσμάτων.....132

4.2.2.1 Ανάλυση με την τεχνική Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).....133

4.2.2.2 Ανάλυση με την τεχνική Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TG).....138

4.2.2.3 Ανάλυση με την τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).....139

5. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

5.1 Συμπεράσματα.....142

5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....145

Βιβλιογραφικές Αναφορές.....146

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας που έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Σκοπός της εργασίας ήταν η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με θερμόλυση οργανομεταλλικής ένωσης σε στερεά κατάσταση. Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Διατηρώντας τη βασική αρχή της μεθόδου αναλλοίωτη, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με την επιλογή των ενώσεων που θα αποτελέσουν την πηγή άνθρακα, τον καταλύτη που επιδρά στο μηχανισμό ανάπτυξης και διάφορων άλλων παραμέτρων. Μια τέτοια τεχνική είναι η θερμόλυση στερεάς ουσίας.

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές ενώσεις σε στερεά μορφή για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, συγκεκριμένα η οργανομεταλλική ένωση $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ και η μελαμίνη παρουσία φερροκενίου. Οι πυρολύσεις έγιναν σε δυο διαφορετικά είδη φούρνων. Πιο συγκεκριμένα, σε συμβατικό φούρνο και φούρνο μικροκυμάτων, με απότομη ή σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 700, 800 και 900 °C.

Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων έγινε με διάφορες φυσικές μεθόδους ανάλυσης, όπως η Περίθλαση Ακτίνων X - XRD, η Θερμοσταθμική Ανάλυση – TG - DTG, και με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM. Οι αναλύσεις με τις παραπάνω μεθόδους, επιβεβαίωσαν το σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, οι οποίοι περιβάλλονται από κάποιο ποσοστό άμορφου άνθρακα.

ABSTRACT

This final year project thesis was performed in the Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, at the School of Chemical Engineering at NTUA.

The aim of this work was the synthesis of carbon nanotubes by thermolysis of organometallic compounds in the solid state. One widely used method for the synthesis of carbon nanotubes is the chemical vapor deposition (CVD) technique. Maintaining the basic principle of the method unchanged, many techniques have been developed for the synthesis of carbon nanotubes, which vary depending on the choice of compounds that will be used as the source of carbon and the catalyst which affects the growth mechanism and various other parameters.

One such technique is the thermolysis of solid compounds.

In this work, we used two different compounds in solid form for the synthesis of carbon nanotubes, specifically, the organometallic compound $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ and a mixture of melamine with ferrocene. The thermolysis reactions were carried out in two different types of ovens, a conventional oven and a microwave, with abrupt or gradual increase in temperature to 700, 800 and 900 °C.

The characterization of the products was performed by various instrumental methods of analysis such as X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TG-DTG), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The analysis of the results confirmed the formation of multiple walled carbon nanotubes, surrounded by a percentage of amorphous carbon.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΟΙ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΤΟΥ ΜΟΡΦΕΣ

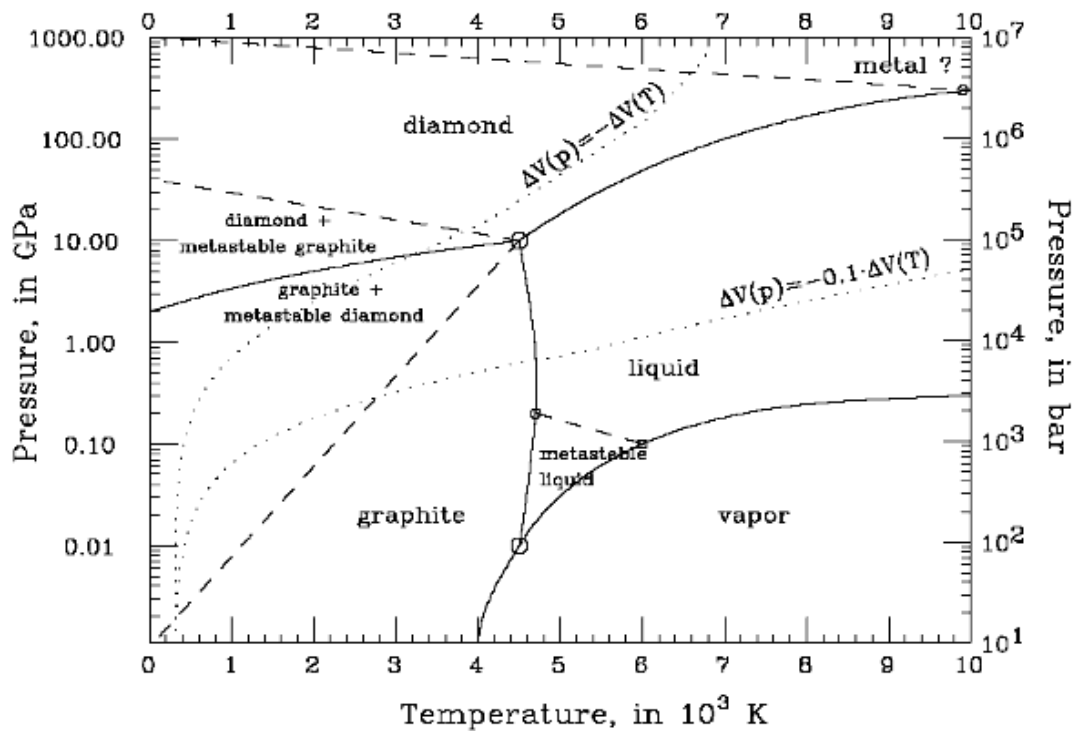
Από την αρχαιότητα ακόμα, ο άνθρακας με σύμβολο 'C', είναι ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά στον άνθρωπο. Στη φύση τόσο ελεύθερος, όσο και υπό τη μορφή των πολυάριθμων ενώσεών του, είναι ευρύτατα διαδεδομένος. Ο άνθρακας υπο τη μορφή ενώσεων απαντάται στον ατμοσφαιρικό αέρα κατεξοχήν ως διοξείδιο του άνθρακα, στα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, μάρμαρο κλπ), στο φυσικό αέριο και στο πετρέλαιο σαν υδρογονάνθρακας, καθώς επίσης και σε όλες αδιακρίτως τις ενώσεις του φυτικού και ζωικού βασιλείου [1]. Αποτελεί το τέταρτο σε αφθονία χημικό στοιχείο στο σύμπαν ως προς τη μάζα του μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1 [2] , ενώ στον άνθρωπο καταλαμβάνει το 18.5% της μάζας του σώματος του και είναι δεύτερο μετά το οξυγόνο [3].

Πίνακας 1. Συγκέντρωση των στοιχείων στο σύμπαν

Στοιχείο	Συγκέντρωση (ppm)
Υδρογόνο	750000
Ήλιο	230000
Οξυγόνο	10000
Άνθρακας	5000
Νέον	1300
Σίδηρος	1100
Άζωτο	1000
Πυρίτιο	700
Μαγνήσιο	600
Θείο	500

Ο άνθρακας έχει ατομικό αριθμό 6, είναι μη μεταλλικός και τετρασθενής, ως μέλος της ομάδας 14 του περιοδικού πίνακα, γεγονός που καθιστά τα τέσσερα ηλεκτρόνια του ικανά να δημιουργήσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με αποτέλεσμα να σχηματίζει τις περισσότερες ενώσεις από κάθε άλλο στοιχείο. Περίπου δέκα εκατομμύρια καθαρές οργανικές ενώσεις έχουν αναφερθεί έως τώρα, που με τη σειρά τους αποτελούν ελάχιστο κλάσμα από τέτοιες ενώσεις που θεωρητικά είναι πιθανές, υπό κανονικές συνθήκες. Έχει σημασία να αναφερθεί η ασυνήθιστη ικανότητα που εμφανίζουν οι οργανικές ενώσεις, σχηματίζοντας πολυμερή. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, καθιστούν τον άνθρακα τη χημική βάση της έως τώρα γνωστής ζωής [4].

Για πολλά χρόνια, το διάγραμμα φάσεων του άνθρακα ήταν υπό αμφισβήτηση και μόλις πρόσφατα τεκμηριώθηκε πειραματικά, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1, με το θερμοκρασιακό εύρος να προσεγγίζει τους 10000 K και η πίεση τα 100 GPa. Η περιοχή των υψηλότερων πιέσεων δεν έχει γίνει ακόμα εξ ολοκλήρου κατανοητή. Ο άνθρακας εμφανίζει τουλάχιστον δυο σταθερές στερεές φάσεις. Όσον αφορά στη δομή, ο γραφίτης αποτελεί τη σταθερότερη μορφή του άνθρακα και αντιπροσωπεύει μια κρυσταλλική εξαγωνική μορφή με sp^2 δεσμούς, ενώ το διαμάντι μια τετραεδρική με sp^3 δεσμούς. Οι δυο αυτοί σχηματισμοί έχουν τη δυνατότητα να υφίστανται στο ίδιο μεγάλο εύρος θερμοδυναμικών συνθηκών. Ο μετασχηματισμός του γραφίτη σε διαμάντι μπορεί να επιτευχθεί μόνο σε πολύ υψηλές πιέσεις, που υπερβαίνουν τα 10 GPa. Οι ενδιάμεσες μετασταθείς στερεές φάσεις εξακολουθούν να είναι αντικείμενο έρευνας και μελέτης. Επίσης έχει αναφερθεί ότι σε υψηλότερες πιέσεις των 100 GPa, πραγματοποιείται μετασχηματισμός από στερεά σε στερεά φάση, από διαμάντι σε μια μεταλλική κατάσταση, ενδεχομένως κυβική. Ο γραφίτης, όπως είναι ευρέως αποδεκτό, σε περιβάλλουσα πίεση όταν θερμαίνεται εξαπλώνεται παρά λιώνει. Παρόλα αυτά η πίεση του αέριου άνθρακα είναι σχετικά χαμηλή και υπό κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση ο γραφίτης λιώνει. Έχουν αποδειχθεί πειραματικά δύο υγρές φάσεις, μια μεταλλική και μια ημί-μεταλλική. Τα δύο τριπλά σημεία εκτιμώνται να κυμαίνονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 4300 – 4700 K και πιέσεις μεταξύ 0,01 GPa (γραφίτης–αέριο-υγρό) και 10 GPa (γραφίτης–υγρό–διαμάντι) [5].



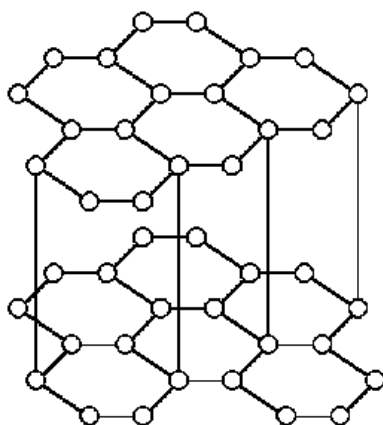
Σχήμα 1. Διάγραμμα φάσεων του άνθρακα

Ο άνθρακας εξαιτίας της ποικιλομορφίας των δεσμών του, επιτρέπει τη δημιουργία διαφορετικών τύπων άνθρακα, οι οποίοι είναι εξαιρετικά σταθεροί και απαιτείται υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσουν ακόμα και με το οξυγόνο. Η μορφή του καθορίζει τις φυσικές του ιδιότητες, ενώ εμφανίζει τρεις κύριες αλλοτροπικές μορφές που είναι το διαμάντι, ο γραφίτης και ο άμορφος άνθρακας. Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εκτός από τις βασικές μορφές C, έχει εστιαστεί και σε άλλες όχι ευρέως γνωστές μορφές άνθρακα, που ανακαλύφθηκαν τα τελευταία χρόνια, όπως είναι τα φουλερένια, οι νανοίνες, ο νανοαφρός, ο υαλώδης άνθρακας, οι νανοσωλήνες και οι νανοβλαστοί άνθρακα [4]. Ο σχηματισμός τους βασίζεται στο γεγονός ότι ένα γραφιτικό φύλλο εμφανίζει στα άκρα του πολλά άτομα άνθρακα με ελεύθερους δεσμούς, οι οποίοι αναλογούν σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις. Ως εκ τούτου, η συνολική ενέργεια ενός μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα (30-100) μειώνεται εξαλείφοντας τους ελεύθερους δεσμούς, ευνοώντας έτσι τον σχηματισμό κλειστών δομών άνθρακα, όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα [6]. Στη συνέχεια παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.

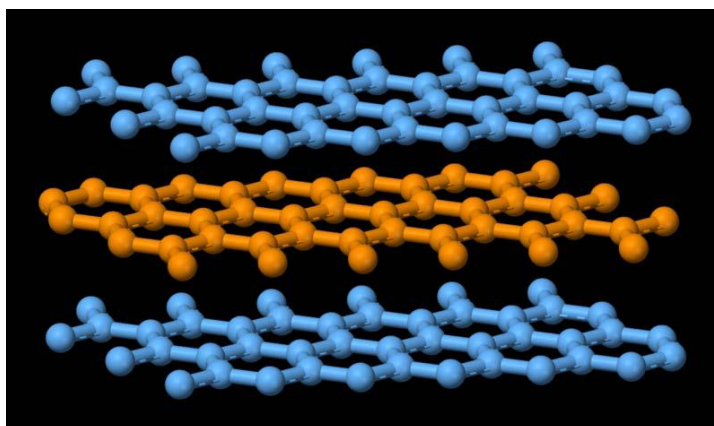
❖ Γραφίτης (Graphite)

Ο γραφίτης είναι η πιο γνωστή μορφή άνθρακα, που πήρε το όνομά του από τον A.G. Werner και από την ελληνική λέξη ‘γράφειν’ το 1789. Αποτελεί την πιο σταθερή μορφή άνθρακα υπό κανονικές συνθήκες και επομένως χρησιμοποιείται στη θερμοχημεία ως σημείο αναφοράς για τον καθορισμό της θερμότητας σχηματισμού των ανθρακούχων ενώσεων.

Η δομή του είναι δισδιάστατη αποτελούμενη από παράλληλα επίπεδα ατόμων άνθρακα όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2, που ονομάζονται γραφένια (graphenes) τα οποία με τη σειρά τους φαίνονται στο σχήμα 3. Στο γραφένιο, τα άτομα του άνθρακα ενώνονται μεταξύ τους με σ δεσμούς και συντάσσονται σε εξαγωνικό πλέγμα με ενδιάμεση απόσταση (μήκος δεσμού) 0,142 nm, οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυροί και άκαμπτοι. Η απόσταση μεταξύ των γραφένιων που συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van Der Waals και συνεπώς παρουσιάζουν χαμηλή αντίσταση στη διάτμηση είναι σταθερή στα 0,335 nm. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3 κάθε δεύτερο γραφένιο εμφανίζεται όμοιο, δηλαδή η ακολουθία των στοιβάδων ακολουθεί τη σειρά ABAB...(Bernal διάταξη)



Σχήμα 2. Δομή γραφίτη



Σχήμα 3. Πλευρική άποψη των επιπέδων του εξαγωνικού γραφίτη

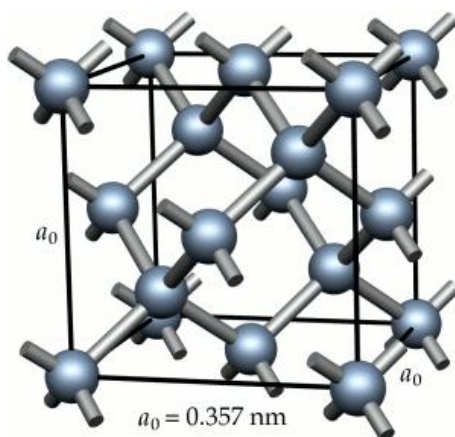
Οι σημαντικότερες εφαρμογές του γραφίτη αφορούν στα κοινά μολύβια, στη χρήση του ως ηλεκτρόδιο και γενικά για επιστημονικές μελέτες (συνθετικός γραφίτης). Επίσης, ανάμεσα στις στοιβάδες του γραφίτη μπορούν να εισέλθουν άτομα ή μόρια (π.χ. Li), λόγω των ασθενών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των στοιβάδων του, και να σχηματιστούν οι ενώσεις παρεμβολής GICs (Graphite Intercalation Compounds), που διακρίνονται για την αυξημένη αγωγιμότητά τους συγκριτικά με αυτή του γραφίτη [4,6].

❖ Διαμάντι (Diamond)

Στο διαμάντι, τα άτομα άνθρακα του κρυσταλλικού πλέγματος έχουν sp^3 υβριδισμό και κάθε άτομο συνδέεται με τα γειτονικά του με σ ομοιοπολικούς δεσμούς το μήκος των οποίων έχει υπολογιστεί στα 0,154 nm, σχηματίζοντας ένα κανονικό τετράεδρο με ίσες μεταξύ τους γωνίες των 109 μοιρών [7]. Τα τετράεδρα που σχηματίζονται ενώνονται στις κορυφές και δημιουργείται το κρυσταλλικό πλέγμα. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4 το διαμάντι κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και κάθε τρίτη στοιβάδα του πλέγματος είναι όμοια.

Το διαμάντι, έχει πυκνότητα ίση με $3,52 \text{ g/cm}^3$, είναι μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη, που κυμαίνεται μεταξύ $2,09\text{-}2,23 \text{ g/cm}^3$. Επιπρόσθετα, εμφανίζει μεγάλη συνεκτικότητα και σκληρότητα, που αποδίδεται στη φύση των χημικών δεσμών και την κρυσταλλικότητά του. Το διαμάντι δεν εμφανίζει ηλεκτρική

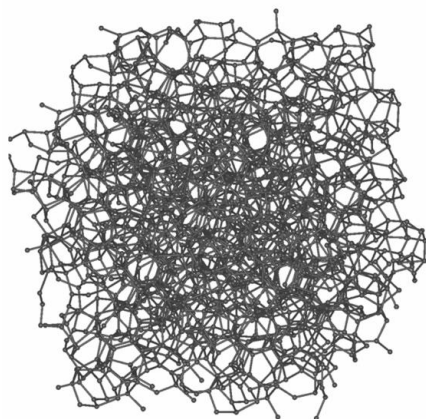
αγωγιμότητα, διότι σε αντίθεση με τον γραφίτη, δεν έχει ελεύθερα ηλεκτρόνια. Αντιθέτως, παρουσιάζει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, που κυμαίνεται συνήθως από 900 ως 320 W/ m K. Διακρίνεται για τη θερμική του σταθερότητα και η θερμοκρασία καύσης του με οξυγόνο προς CO₂ ξεπερνάει τους 800 °C [4,8].



Σχήμα 4. Δομή διαμαντιού

❖ Άμορφος Άνθρακας (Amorphous Carbon)

Ο άμορφος άνθρακας αποτελεί τη μη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα, στην οποία όπως φαίνεται στο σχήμα 5 δεν παρατηρείται μεγάλης κλίμακας διάταξη των ατομικών θέσεων. Υπάρχει όμως η δυνατότητα να σημειωθεί μια μικρής τάξης ατομική διάταξη, δηλαδή σε μια περιοχή του 1 nm, οπότε θεωρούνται πολυκρυσταλλικά ή νανοκρυσταλλικά υλικά. Παρατηρούνται αποκλίσεις των διατομικών αποστάσεων και των γωνιών των δεσμών C-C. Η συντριπτική πλειοψηφία των δεσμών του άμορφου άνθρακα είναι συνήθως sp^2 και οι υπόλοιποι sp^3 . Χαρακτηρίζεται ως κακός αγωγός του ηλεκτρισμού και η καθαρότητα του καθορίζει την σκληρότητα και το χρώμα [4,9].

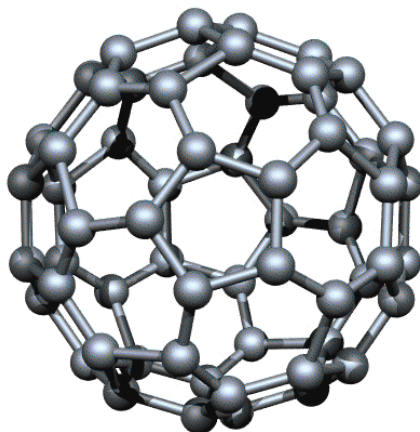


Σχήμα 5. Δομή άμορφου άνθρακα

❖ Φουλερένια (Fullerenes)

Τα φουλερένια είναι η πιο γνωστή ανακάλυψη που αφορά στον τομέα της επιστήμης της νανοτεχνολογίας. Η δομή τους που ανακαλύφθηκε από τους Kroto & Smalley το 1985, βραβεύτηκε με το βραβείο Nobel το 1996 [10]. Αποτελούνται από κλειστές sp^2 υβριδισμένες ενώσεις άνθρακα, με σφαιρικό σχήμα που οργανώνονται βάσει 12 πενταγώνων (προσφέρουν την απαιτούμενη θετική καμπυλότητα προκειμένου να πάρει σφαιρική μορφή το μόριο) και οποιουδήποτε αριθμού εξαγώνων εκτός από τον αριθμό ένα. Το φουλερένιο που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα είναι το πιο γνωστό φουλερένιο, αλλά επίσης κοινά είναι αυτά με 70, 76 και 84 άτομα άνθρακα. Στο σχήμα 6 απεικονίζεται η δομή του φουλερενίου, που μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου. Το C_{60} μόριο που δημιουργείται όταν ένα άτομο άνθρακα τοποθετείται σε κάθε κορυφή της συγκεκριμένης δομής, έχει όλα τα σθένη καλυμμένα με δύο απλούς δεσμούς και έναν διπλό. Εξαιτίας της ομοιότητας του φουλερενίου C_{60} με τους θόλους που είχε κατασκευάσει ο αρχιτέκτονας R. Buckminster Fuller του οποίου οι μελέτες ελήφθησαν υπόψη, ονομάστηκε Buckminsterfullerene [11]. Η διάμετρος ενός φουλερενίου κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 1,5 nm. Παρόλο, που χαρακτηρίζονται ως μεγάλα μόρια όσον αφορά στις διαστάσεις, τα φουλερένια παραμένουν συγκριτικά με τα οργανικά μόρια αρκούντως μικρά. Λόγω του ότι είναι εν γένει σταθερά μόρια, απαιτούν θερμοκρασίες τάξεως $1000^{\circ}C$ και άνω για να διασπαστούν οι ανθρακικοί δεσμοί που το αποτελούν.

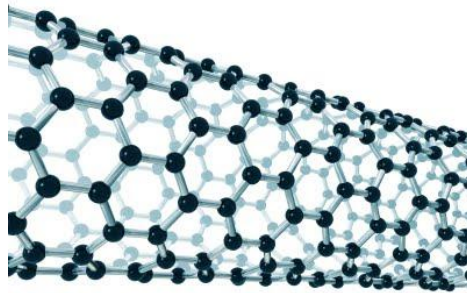
Μεταγενέστερα, στις αρχές της δεκαετίας του 1990, αναπτύχθηκαν από τον W.Kratschmer απλές μέθοδοι για εκτεταμένη παραγωγή φουλερενίων. Τα πιο διαδεδομένα φουλερένια είναι τα C₆₀, C₇₀, C₇₂, C₇₆, C₇₈, C₈₄ και C₁₀₀ [4,12].



Σχήμα 6. Δομή μορίου C₆₀ (φουλερένιο)

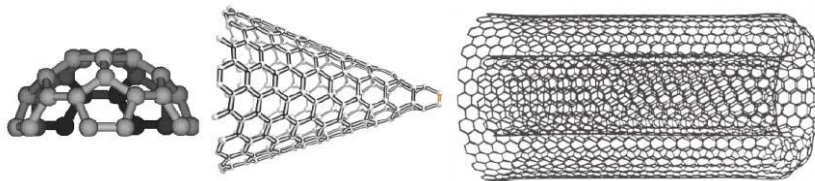
❖ **Νανοςωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs)**

Οι νανοςωλήνες άνθρακα στους οποίους γίνεται εκτενής αναφορά στη συνέχεια, ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima, μολονότι είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα [13]. Όσον αφορά στη δομή, συγγενεύουν με τη γραφιτική μορφή περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα. Αποτελούνται ουσιαστικά από αναδιπλωμένα γραφιτικά φύλλα τα οποία σχηματίζουν κυλίνδρους με διαμέτρους στην νανοκλίμακα (Σχήμα 7). Οι νανοςωλήνες άνθρακα, διακρίνονται σε πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα αναδιπλωμένα στρώματα γραφίτη και σε μονού τοιχώματος (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs), τα οποία εμφανίζουν μόνο ένα αναδιπλωμένο στρώμα γραφίτη σε σχήμα κυλίνδρου. Εξαιτίας των ασυνήθιστων και ξεχωριστών τους ιδιοτήτων (δομικών, μηχανικών και ηλεκτρικών), οι CNTs αποτελούν υλικά εφαρμόσιμα σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας, και γι' αυτό το λόγο έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κόσμου [4].



Σχήμα 7. Δομή νανοσωλήνα άνθρακα

Τα άκρα των κυλίνδρων που προαναφέραμε εμφανίζονται κάποιες φορές να έχουν ημισφαιρικό σχήμα δηλαδή δομή μισού μορίου φουλερενίου, εντούτοις ως επί το πλείστον έχουν επίπεδη μορφή με ένα δακτύλιο από πεντάγωνα στο όριο μετάβασης προς το κυλινδρικό τους τμήμα.[14]. Οι νανοσωλήνες μπορούν να εμφανίσουν ανοικτά ή κλειστά άκρα. Επίσης, τα άκρα τους μπορούν να τερματίζονται με ημισφαίρια διαφόρων φουλερενίων. Από το συνδυασμό εξαγώνων και τουλάχιστον 6 πενταγώνων, απορρέουν κλειστά άκρα νανοσωλήνων. Ο τερματισμός είναι δυνατόν να γίνει με κλειστά άκρα κωνικής ή και ημιδακτυλιοειδούς μορφής [15].



Σχήμα 8. Τρόποι τερματισμού των νανοσωλήνων άνθρακα

❖ Υαλώδης άνθρακας (Glassy Carbon)

Η μορφή του άνθρακα που συνδυάζει υαλώδεις και κεραμικές ιδιότητες ονομάζεται υαλώδης άνθρακας. Παράγεται κατά τη διάρκεια θερμικής κατεργασίας οργανικών πρόδρομων ενώσεων σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 3000 °C. Ο υαλώδης άνθρακας ξεχωρίζει για τη χημική σταθερότητά του, διακρίνεται για την αντίστασή του σε υψηλές θερμοκρασίες και τη μη διαπερατότητά του σε αέρια και υγρά. Είναι σκληρό και εύθραυστο και παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με το γυαλί. Μια εκτεταμένη χρήση του είναι ως υλικό ηλεκτροδίου στην ηλεκτροχημεία και σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (πυρόλυση κτλ) [4].

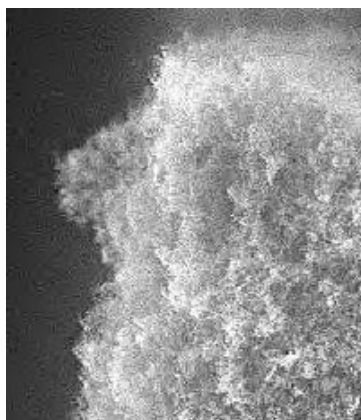


Σχήμα 9. Υαλώδης άνθρακας

❖ Νανοαφρός άνθρακα (Carbon Nanofom)

Η ανακάλυψη του νανοαφρού άνθρακα έλαβε χώρα το 1997 από τον A.V. Rode. Συνίσταται από χαμηλής πυκνότητας συσσωμάτωμα ατόμων άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους με sp^2 και sp^3 δεσμούς, σε εξαγωνική αλλά και επταγωνική διάταξη. Η ηλεκτρική αγωγιμότητά του εξαρτάται από το ποσό ύπαρξης sp^3 δεσμών, δηλαδή όσο περισσότεροι sp^3 δεσμοί υπάρχουν τόσο λιγότερο ηλεκτρικά αγωγίμος είναι ο νανοαφρός. Χαρακτηρίζεται ιδιαίτερος για τις φερομαγνητικές του ιδιότητες, και εμφανίζει χαμηλή πυκνότητα ($\sim 2 \text{ Kg} / \text{m}^3$) κοκκώδη και ηλεκτρικά μη αγωγήμη

[4,16]. Το σχήμα 10 απεικονίζει μια εικόνα μικροσκοπίου σάρωσης νανοαφρού άνθρακα.



Σχήμα 10. *Νανοαφρός άνθρακα*

❖ **Νανοίνες άνθρακα (Carbon Nano Fibers, CNFs)**

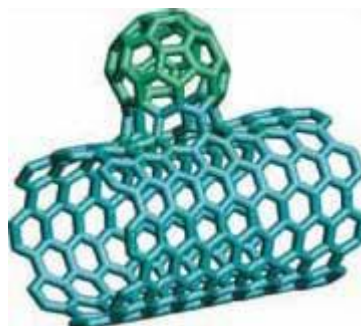
Οι νανοίνες άνθρακα συνδέονται στενά με τους νανοσωλήνες άνθρακα, όσο αφορά στη δομή και τις ιδιότητές τους και αποτελούν μια αξιόλογη κατηγορία δομών άνθρακα. Στο σχήμα 11, αποτυπώνεται η πιο συνήθης μορφή τους, η οποία είναι κυλινδρική. Αυτή η κυλινδρική μορφή ονομάζεται δομή ‘ψαροκόκκαλο’ ή δομή ‘κολλημένες κούπες’, σύμφωνα με την οποία τα τοιχώματά της απαρτίζονται από γραφιτικά πλέγματα υπό γωνία. Η σύνθεση των νανοϊνών μπορεί να πραγματοποιηθεί από διάφορες πηγές άνθρακα, η καθεμία από τις οποίες επιφέρει διαφορετική μορφολογία στη διατομή των παραγόμενων ινών. Ο παράλληλος στον άξονα της ίνας προσανατολισμός των γραφιτικών επιπέδων είναι προτιμότερος, διότι έτσι αυξάνει η μηχανική αντοχή της. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται από 10 έως 100 nm και η παρασκευή τους πραγματοποιείται από μια καταλυτική διαδικασία βασισμένη σε νανοσωματίδια (διαμέτρου ~ 10 nm) τα οποία έχουν υπερκορεστεί με άνθρακα από την πυρόλυση ενός υδρογονάνθρακα γύρω στους 1050 °C [6,17].



Σχήμα 11. *Νανοίνα άνθρακα με δομή 'ψαροκόκκαλο'*

❖ **Νανοβλαστοί άνθρακα (Carbon NanoBuds)**

Η ανακάλυψη των νανοβλαστών άνθρακα, έλαβε χώρα πρόσφατα το 2006 και πρόκειται για ένα ιδιαίτερο υλικό που συνδυάζει δυο αλλοτροπικές μορφές άνθρακα όπως φαίνεται στο σχήμα 12, τα φουλερένια και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η δομή τους χαρακτηρίζεται από την ομοιοπολική σύνδεση των φουλερενίων στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Ως εκ τούτου, εμφανίζουν ιδιότητες και των δυο αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα. Ωστόσο, εμφανίζουν βελτιωμένη χημική ενεργότητα και καλύτερα χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των κέντρων εκπομπής ηλεκτρονίων που φέρουν τα φουλερένια [18].



Σχήμα 12. *Νανοβλαστός άνθρακα*

2. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1. Ιστορική αναδρομή

Οι πρώτες φωτογραφίες νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 50nm δημοσιεύτηκαν το 1952 από τους Radushkevich και Lukyanovich σε Ρωσικό επιστημονικό περιοδικό Φυσικής και Χημείας. Εξαιτίας της γλώσσας στην οποία ήταν γραμμένο (Ρώσικα) το επιστημονικό άρθρο, η ανακάλυψη αυτή πέρασε μάλλον απαρατήρητη, ενώ παράλληλα η πρόσβαση των Δυτικών (ΗΠΑ) επιστημόνων στον Ρωσικό τύπο ήταν περιορισμένη κατά τη διάρκεια του Ψυχρού Πολέμου. Ενδέχεται, οι νανοσωλήνες άνθρακα να παρασκευάστηκαν και νωρίτερα, όμως καταλυτικό παράγοντα αποτέλεσε η ανακάλυψη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, η οποία συνέβαλλε καθοριστικά στην ακριβή οπτικοποίηση δομών τέτοιας τάξης μεγέθους [19].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παράχθηκαν και μελετήθηκαν με διάφορους τρόπους πριν το 1991. Οι Oberlin, Endo και Koyama το 1976 σε μια δημοσίευση τους έκαναν επίδειξη κενών ινών άνθρακα με διάμετρο σε νάνο-κλίμακα χρησιμοποιώντας την τεχνική «ανάπτυξη σε αέρια φάση (*vapourgrowth*)». Επιπλέον, παρουσίασαν μια εικόνα TEM ενός νανοσωλήνα που αποτελούνταν από ένα αναδιπλωμένο στρώμα γραφίτη. Μετέπειτα, ο Endo έκανε λόγο για νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος αναφερόμενος στην εικόνα [20].

Μια ομάδα Ουκρανών επιστημόνων δημοσίευσαν το 1981 τα αποτελέσματα που έλαβαν από το χαρακτηρισμό νάνο-σωματιδίων άνθρακα από χημικής και δομικής πλευράς, σωματίδια που παράχθηκαν με τη θερμική χημική απόθεση μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία καταλύτη. Οι ερευνητές με τις τεχνικές TEM και XRD (X-Ray Differentiate patterns) έκριναν ότι τα «Carbon multi-layer tubular crystals» που είχαν παρασκευάσει, αποτελούνταν από στρώσεις πλέγματος γραφίτη που τυλίγονταν και έφτιαχναν έναν κοίλο σωλήνα [21]. Επιπρόσθετα, διαπίστωσαν ότι κατά τη διάρκεια σχηματισμού του κυλίνδρου είναι δυνατοί παραπάνω από έναν προσανατολισμοί του εξαγωνικού πλέγματος του γραφίτη, όπως ο «circular arrangement» (armchair nanotube) και «spiral, helical arrangement» (chiral tube) .

Το 1987 παρασκευάστηκε ένας ξεχωριστός τύπος κυλινδρικών ινιδίων άνθρακα σταθερής διαμέτρου (πατέντα ΗΠΑ) από τον Howard G. Tennent, που κυμαινόταν από 3,5nm μέχρι 70nm, μήκους 102 φορές μεγαλύτερου της διαμέτρου με συνεχείς αλληλουχίες ατόμων άνθρακα στην παράπλευρη επιφάνεια και ευκρινή εσωτερικό πυρήνα [22].

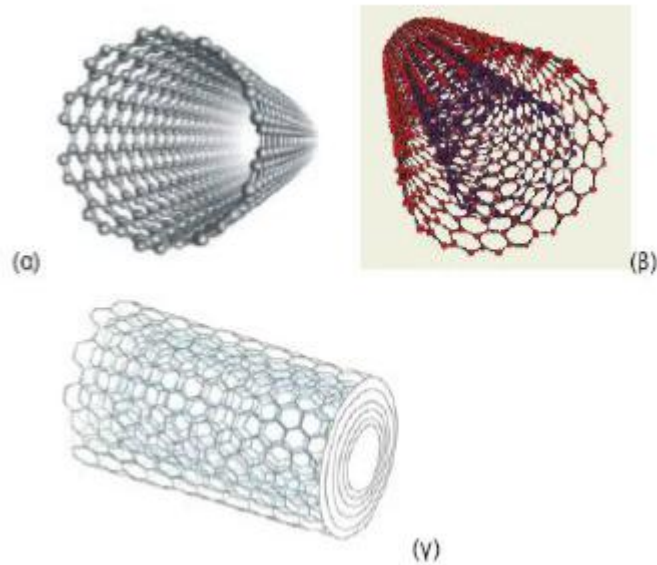
Η επανάσταση στο χώρο επήλθε με τη δημοσίευση του Ιάπωνα Iijima το 1991 στο περιοδικό Nature, σύμφωνα με την οποία η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα σε αδιάλυτο υλικό από «*arc-burned graphite rods*» αποτέλεσε την απαρχή που τώρα σχετίζεται με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η έρευνα πάνω στους νανοσωλήνες εξελίχθηκε ραγδαία, πραγματοποιώντας ο καθένας ξεχωριστές έρευνες όπως ο Benthune στο IBM και ο Iijima στο NEC για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος αλλά και για μεθόδους παραγωγής τους. Η μέθοδος της τοξοειδής εκκένωση («*arc discharge*») με χρήση καταλυτών (μετάλλων που βρίσκονταν στη μεταβατική κατάσταση) έπαιξε πρωταγωνιστικό ρόλο στην παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. Η μέθοδος αυτή ήταν γνωστή για την παραγωγή του διάσημου «*Buckminster fullerene*», και τα αποτελέσματα αυτά έθεσαν τη βάση για μια σειρά τυχαίων ανακαλύψεων όσον αφορά στα φουλερένια. Η πρώτη τεχνική μαζικής παραγωγής τους έγινε από τους Krätschmer και Huffman όπου χρησιμοποιήθηκε για αρκετά χρόνια πριν ουσιαστικά γίνει αντιληπτό ότι παρήγαγαν φουλερένια [23].

Στην έρευνα των νανοσωλήνων άνθρακα υπεισήλθαν αρκετοί επιστήμονες, οι οποίοι θα μπορούσαν να ήταν υποψήφιοι για το βραβείο Nobel, γι' αυτό το λόγο η ανακάλυψη τους παραμένει ένα αρκετά αμφισβητούμενο πρόβλημα. Η πλειονότητα υποστηρίζει ότι η δημοσίευση του Ιάπωνα Iijima το 1991 στο περιοδικό Nature ήταν καθοριστικής σημασίας, εφόσον παρουσίαζε ολοκληρωμένα στην επιστημονική κοινότητα το θέμα «*νανοσωλήνες άνθρακα*».

2.2. Δομή-Ταξινόμηση νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες σύμφωνα με το πλήθος των τοιχωμάτων από τα οποία συνίστανται ενώ ο περαιτέρω διαχωρισμός τους γίνεται βάσει του διανύσματος περιέλιξης του πλέγματος γραφίτη:

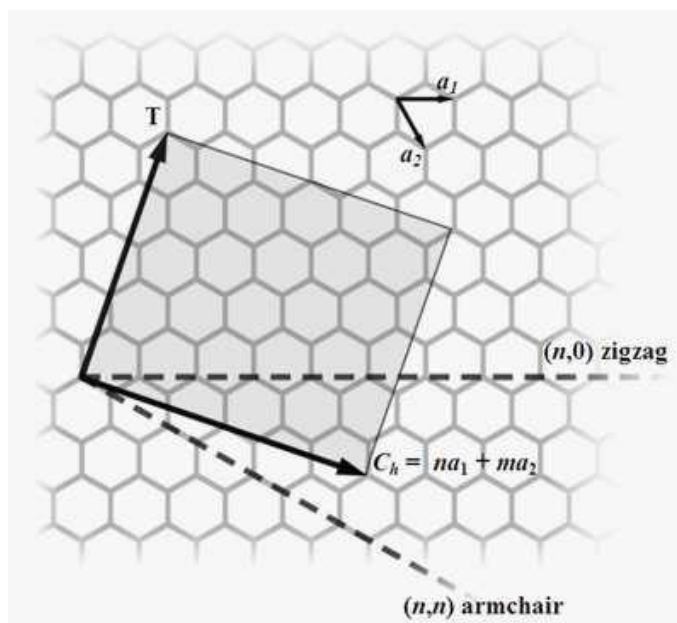
- **Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος**, οι οποίοι αποτελούνται από ένα μόνο πλέγμα γραφίτη, αναδιπλωμένο σε σχήμα κυλίνδρου. Η αγγλική ορολογία είναι Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT's), ενώ στα ελληνικά η ορολογία ποικίλλει και μπορεί να είναι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, μονοτοιχωματικοί ή και μονοφλουικοί.
- **Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος**, οι οποίοι αποτελούνται από πολλά πλέγματα γραφίτη, με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από αναδιπλωμένα στρώματα γραφίτη. Η αγγλική ορολογία είναι Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT's), ενώ στα ελληνικά η αντίστοιχη ορολογία ποικίλλει και μπορεί να είναι, εκτός από νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, πολυτοιχωματικοί ή πολυφλουικοί νανοσωλήνες άνθρακα.
- Τέλος, υπάρχουν και οι **διπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα**, οι οποίοι αποτελούνται από δύο πλέγματα γραφίτη και ορίζονται στα αγγλικά ως Double Walled Carbon Nanotubes (DWCNT's).



Σχήμα 13. *Νανοσωλήνες άνθρακα (α) μονού τοιχώματος , (β) διπλού τοιχώματος και (γ) πολλαπλών και ομόκεντρων τοιχωμάτων .*

Νανοσωλήνες Άνθρακα Μονού Τοιχώματος (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNT's)

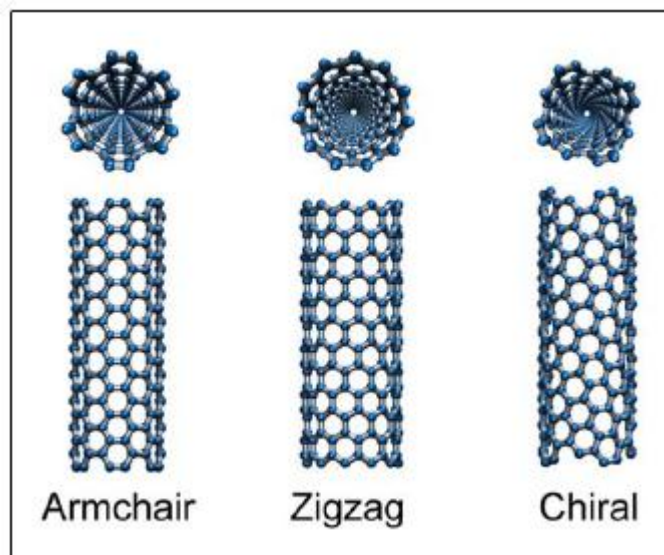
Ένας νανοσωλήνας άνθρακα μπορεί να περιγραφεί σαν ένα γραφιτικό φύλλο (graphene) τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο 1-3 nm και μήκος 3-50 μm. Επομένως μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοδιάστατη νανοδομή, καθώς επίσης ο λόγος μήκους προς διάμετρο δύναται να ξεπερνά το 10000. Επιπρόσθετα, το μήκος δεσμού C-C είναι $5,44 \text{ \AA}$, όμοιο με αυτό του φουλερενίου, ενώ η πυκνότητα κυμαίνεται από $0,8-5,2 \text{ g/cm}^3$. Το chiral vector (m,n) αποτελεί ένα διάνυσμα που περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο τυλίγεται το γραφιτικό φύλλο. Οι ακέραιοι n, m φανερώνουν τον αριθμό της ομάδας διανυσμάτων κατά μήκος δύο διευθύνσεων του κυβελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος του γραφίτη.



Σχήμα 14. Ορισμός του «chiral vector» πάνω στο πλέγμα γραφίτη σύμφωνα με το οποίο καθορίζονται οι τρεις πιθανές δομές περιτύλιξης των νανοσωλήνων

Υπάρχουν τρεις πιθανές δομές περιτύλιξης των νανοσωλήνων άνθρακα που ξεχωρίζουν και για τις οποίες οι νανοσωλήνες μπορούν να παρουσιάσουν διαφορετικές ιδιότητες:

- Όταν $m=0$ οι νανοσωλήνες ονομάζονται «zigzag»
- Όταν $m=n$ οι νανοσωλήνες ονομάζονται «armchair»
- Όταν $m \neq n$ οι νανοσωλήνες χαρακτηρίζονται ως «chiral» και περιγράφονται από το διάνυσμα (m,n) .



Σχήμα 15. Τα είδη των SWNT

Ένας σωλήνας τύπου armchair δημιουργείται εάν περιστραφεί η άνω πλευρά κατά την κάθετη διεύθυνση ώστε να συμπέσει με την κάτω πλευρά. Αν η δεξιά πλευρά ενός φύλλου γραφίτη περιστραφεί κατά την οριζόντια διεύθυνση ώστε να συμπέσει με τη δεξιά πλευρά, τότε προκύπτει ο νανοσωλήνας zigzag. Αν η περιστροφή πραγματοποιηθεί με οποιοδήποτε άλλο τρόπο ώστε το άνω αριστερό άκρο να ενωθεί με το κάτω δεξιό, τότε δημιουργείται ο νανοσωλήνας τύπου chiral. Η δομή ενός νανοσωλήνα μπορεί να περιγράψει εφόσον οριστεί το διάνυσμα \vec{C}_R . Ένα ακόμη απαραίτητο και σημαντικό μέγεθος για την περιγραφή της δομής είναι η χειραλική γωνία (chiral angle) θ . Το \vec{C}_R ορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\vec{C}_R := n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1),$$

Όπου \vec{a}_1 και \vec{a}_2 είναι τα μοναδιαία διανύσματα σε ένα δισδιάστατο πλέγμα γραφίτη και n, m ακέραιοι. Η σχέση η οποία δίνει τη γωνία θ είναι η:

$$\theta = \min \left[\left(\vec{a}_1, \hat{\vec{C}}_R \right), \left(\hat{\vec{C}}_R, \vec{a}_2 \right) \right] \quad (1.2),$$

και ισχύει ότι $0 \leq \theta \leq 300$, θ είναι δηλαδή η γωνία μεταξύ του διανύσματος \vec{C}_R και \vec{a}_1 ή του \vec{a}_2 έτσι ώστε να ισχύει $0 \leq \theta \leq 300$. Το μέτρο του \vec{C}_R είναι ίσο με την περίμετρο του νανοσωλήνα και από τη γεωμετρία του σχήματος μπορούμε να

υπολογίσουμε τόσο τη διάμετρο d όσο και την ακριβή σχέση που δίνει το θ , σύμφωνα με τις σχέσεις (1.3) και (1.4) αντίστοιχα:

$$d = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}}{\pi} \quad (1.3) \quad \& \quad \theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (1.4)$$

[24,25].

Η δομή του νανοσωλήνα άνθρακα επηρεάζει καθοριστικά τις ηλεκτρικές του ιδιότητες και αυτό συμβαίνει λόγω της συμμετρίας και της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου. Γενικά ισχύει ότι όλοι οι νανοσωλήνες που παρουσιάζουν δομή τύπου armchair εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά. Για τους υπόλοιπους τύπους που χαρακτηρίζουν τη δομή των νανοσωλήνων ισχύει ότι, αν $n-m=3j$ όπου j είναι ακέραιος εκτός του 0, τότε είναι ημιαγωγοί πολύ μικρού ενεργειακού χάσματος (ή ημιμέταλλα). Όλοι οι άλλοι είναι ημιαγωγοί και εμφανίζουν τιμές ενεργειακού χάσματος αντιστρόφως ανάλογα με τη διάμετρό τους. Για τον λόγο αυτόν, έχουμε ενεργειακό χάσμα περίπου 1,8 eV για σωλήνες μικρής διαμέτρου, και 0,18 eV για τον πιο πλατύ, σταθερό νανοσωλήνα μονού τοιχώματος [26].

Οι αμιγείς νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά αγωγάιμοι. Εξαιτίας της μονοδιάστατης νανοδομής τους, οι φορείς των ηλεκτρικών φορτίων μπορούν να διαρρέουν τον νανοσωλήνα χωρίς σκεδάσεις, επιφέροντας ακόμα και βαλλιστική μεταφορά. Η έλλειψη σκεδάσεων μαρτυρεί ότι το φαινόμενο Joule ελαχιστοποιείται τόσο ώστε οι νανοσωλήνες μπορούν να μεταφέρουν πολύ μεγάλες πυκνότητες ρεύματος έως και 100 MA/cm² [27]. Παράλληλα, έχει σημειωθεί ευκινησία φορέων σε ημιαγωγάιμους νανοσωλήνες έως και 10⁵ cm²/Vs και ακόμη έχει παρατηρηθεί υπεραγωγιμότητα σε SWNT, αν και σε κρίσιμη θερμοκρασία 5 K [28,29].

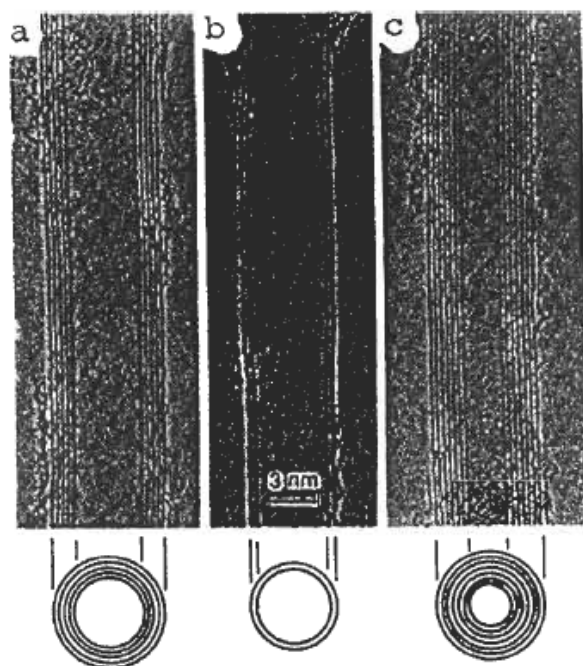
Αξίζει να αναφερθεί ότι οι νανοσωλήνες είναι επίσης αρκετά αγωγάιμοι για τα φωτόνια. Θεωρητικά προβλέπεται θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου έως και 6000 W/m·K, γεγονός το οποίο δεν έχει ακόμα επαληθευτεί πειραματικά. Με θεωρητική μελέτη έχουν μετρηθεί τιμές γύρω στα 200 W/m·K [30,31,32 ,33].

Εντούτοις, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι καθαροί, άθικτοι και απομονωμένοι SWNT's είναι εξόχως σπάνιοι για πειραματικές μελέτες. Οι SWNT's τείνουν να συναθροίζονται σε μεγάλες δέσμες, λόγω της μεγάλης ευκαμψίας τους και της υψηλής τους ειδικής επιφάνειας (m/gr). Οι δέσμες αυτές περιέχουν μεγάλο αριθμό από μεταλλικούς και ημιαγωγάιμους νανοσωλήνες, σε τυχαία αναλογία. Γενικά οι ιδιότητες των δεσμών είναι κατώτερες από αυτές των μεμονωμένων νανοσωλήνων. Ένα σημαντικό

φράγμα που δυσχεραίνει την προσπάθεια για πρακτικές εφαρμογές, είναι ο διαχωρισμός των νανοσωλήνων από τις δέσμες.

Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχωμάτων (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT's)

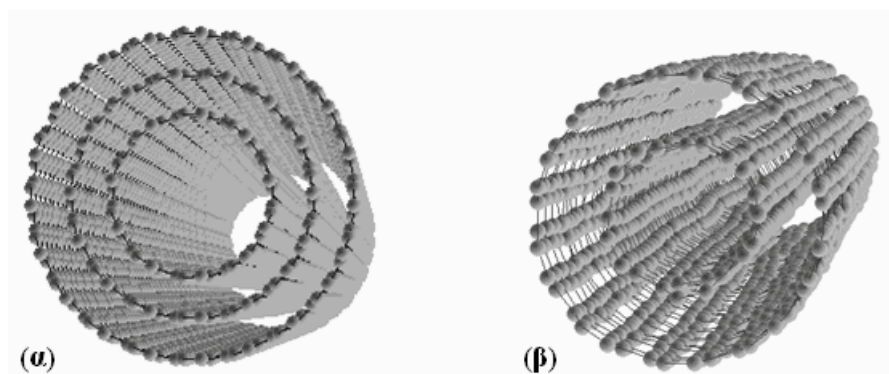
Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται από πολλαπλές στρώσεις γραφίτη που τυλίγονται με την παραπάνω διαδικασία ώστε να σχηματιστεί μια σειρά νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι θα βρίσκονται ο ένας μέσα στον άλλον. Κατά κανόνα, η διάμετρός τους κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 νανομέτρων. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων (0,335 nm). Υπάρχουν δύο διαφορετικά πρότυπα που μπορούν να περιγράψουν τη δομή των MWCNTs νανοσωλήνων, το μοντέλο της Ρώσικης κούκλας ή με αγγλική ορολογία «*Russian Dolls (matryoshka dolls)*» και το μοντέλο της Περγαμηνής ή «*Parchment*» σε αγγλική ορολογία. Στο μοντέλο της Ρώσικης κούκλας, πλέγματα-στρώσεις γραφίτη είναι περιτυλιγμένα σε ομόκεντρους κυλίνδρους. Στο μοντέλο της Περγαμηνής ένα πλέγμα-στρώση γραφίτη αρχίζει και περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του, κατά τρόπο που παρουσιάζει ομοιότητα με ένα ρολόι περγαμηνής. Η εσωτερική απόσταση που απέχουν οι νανοσωλήνες μεταξύ τους (η μία επιφάνεια από την άλλη) εκτιμάται στα 3,4 Å (0,34nm). Οι δυνάμεις που καθορίζουν την απόσταση αυτή, είναι οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals, στις οποίες οφείλεται και η μεταξύ τους συγκράτηση.



Σχήμα 16. Εικόνα TEM με MWCNTs νανοσωλήνες με N ομόκεντρους νανοσωλήνες, εξωτερικής διαμέτρου d_o και εσωτερικής d_i . (a) $N=5$, $d_o=6,7nm$ (b) $N=2$, $d_o=5,5nm$ (c) $N=7$, $d_o=6,5nm$ και $d_i=2,3nm$ [24].

Μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ νανοσωλήνων μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων είναι οι διπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα. Κατά κύριο λόγο, εμφανίζουν παρόμοια μορφολογία αλλά και ιδιότητες με τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, επιδεικνύοντας αρκετά κοντινές διαστάσεις και παρεμφερή γεωμετρία. Παράλληλα, παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, οι μηχανικές ιδιότητες ενισχύονται όσον αφορά στην αντοχή σε θλίψη και στη δυσκαμψία λόγω κάμψης. Οι DWCNTs αυξάνουν σημαντικά την αντίστασή τους σε έντονα τοξικό-χημικό περιβάλλον. Η ιδιότητα αυτή αποδεικνύεται ιδιαίτερα ωφέλιμη στην περίπτωση όπου απαιτείται τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων για την πρόσθεση πλευρικών ομάδων. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται «*functionalization*» και προκειμένου να βελτιωθεί η πρόσφυση μεταξύ νανοσωλήνα-μήτρας, συμβαίνει συνήθως κάτω από έντονα όξινο και συνεπώς τοξικό περιβάλλον. Όταν η επιφάνειά των SWNTs υπόκειται σε τροποποίηση σπάνε οι διπλοί δεσμοί άνθρακα C=C, προκαλώντας με αυτό τον τρόπο «*τρύπες*» στην επιφάνεια του σωλήνα. Η διαταραχή που προκαλείται επηρεάζει τόσο τις μηχανικές όσο και τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Σε

αντίθεση με τους SWNTs, στην περίπτωση των DWCNT's & MWCNT's μόνο το εξωτερικό τοίχωμα αλλάζει στη δομή του.



Σχήμα 17. Εικόνα μοριακής μοντελοποίησης (α) MWCNT νανοσωλήνα και (β) DWCNT νανοσωλήνα

Τέλος, υπάρχει και η κατηγορία των «capped» νανοσωλήνων, όπου ο νανοσωλήνας πλέον καμπυλώνει στα άκρα σχηματίζοντας μια κλειστή διατομή. Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι ιδιότητες μπορεί να εμφανίζουν υποβάθμιση καθώς μειώνεται η διεπιφάνεια επαφής (στα δύο άκρα) με τη μήτρα καθώς οι εσωτερικοί νανοσωλήνες είναι «απομονωμένοι».

2.3. Μέθοδοι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα

2.3.1. Μέθοδος Τοξοειδής Ηλεκτρικής εκκένωσης (Arc Discharge Method)

Με τη μέθοδο τόξου εκκένωσης ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα από τον Ιάπωνα Iijima το 1991. Εφαρμόζεται υπό χαμηλή πίεση (50-700 mbar) και σε αδρανή ατμόσφαιρα, π.χ. He ή Ar, επομένως απαιτούνται αεροστεγείς αντιδραστήρες και εξοπλισμός για την επίτευξη κενού [24].

Κατά τη λειτουργία του, με εφαρμογή κατάλληλης τάσης (30-35 V), παράγεται ηλεκτρικό τόξο εκκένωσης ανάμεσα σε δυο ράβδους - ηλεκτρόδια γραφίτη με ή χωρίς μεταλλικό καταλύτη. Ο γραφίτης της ανόδου εξαχνώνεται με την παραγόμενη υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος μεταξύ των ηλεκτροδίων (~ 4000 K), και ο παραγόμενος αέριος άνθρακας εναποτίθεται στην κάθοδο υπό μορφή νανοσωλήνων. Όταν καταναλωθεί όλη η ράβδος, διακόπτεται η παροχή ρεύματος και ο αντιδραστήρας αφήνεται να ψυχθεί.

Κατά τη διάρκεια της διεργασίας, προκειμένου να διατηρείται μία σταθερή απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, η θέση της ανόδου καθορίζεται εξωτερικά. Τυπικά, η άνοδος είναι μια ράβδος με διάμετρο περίπου 6mm και η κάθοδος μικρότερη με διάμετρο περίπου 9 mm. Κατά κανόνα, για τη σύνθεση ποιοτικών νανοσωλήνων άνθρακα απαιτείται επαρκής ψύξη της καθόδου. Επιπλέον, οι παράμετροι λειτουργίας καθορίζονται από τη μικρή απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (>1mm) και την υψηλή ένταση του ρεύματος (~100 A) [34,35].

Η πίεση του αερίου και η ένταση του ρεύματος, αποτελούν τις συνθήκες που καθορίζουν τη μέγιστη απόδοση. Τα ηλεκτρόδια μπορούν να τοποθετηθούν στον θάλαμο με τον άξονα τους οριζόντιο ή κάθετο χωρίς να επηρεάζεται η ποσότητα και η ποιότητα των παραγόμενων MWCNTs. Η εναπόθεση του προϊόντος γίνεται στην κάθοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) ενώ η άνοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) καταναλώνεται στο τόξο. Το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια προωθείται ως προς το άλλο με σταθερό ρυθμό λόγω του ρυθμού ανάπτυξης του υλικού, ο οποίος στην κάθοδο είναι μικρότερος από τον ρυθμό κατανάλωσης της ανόδου. Κατά αυτό τον τρόπο, το διάστημα του κενού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια διατηρείται σταθερό [36].



Σχήμα 18. Διατομή εναποτιθέμενου υλικού στην κάθοδο.

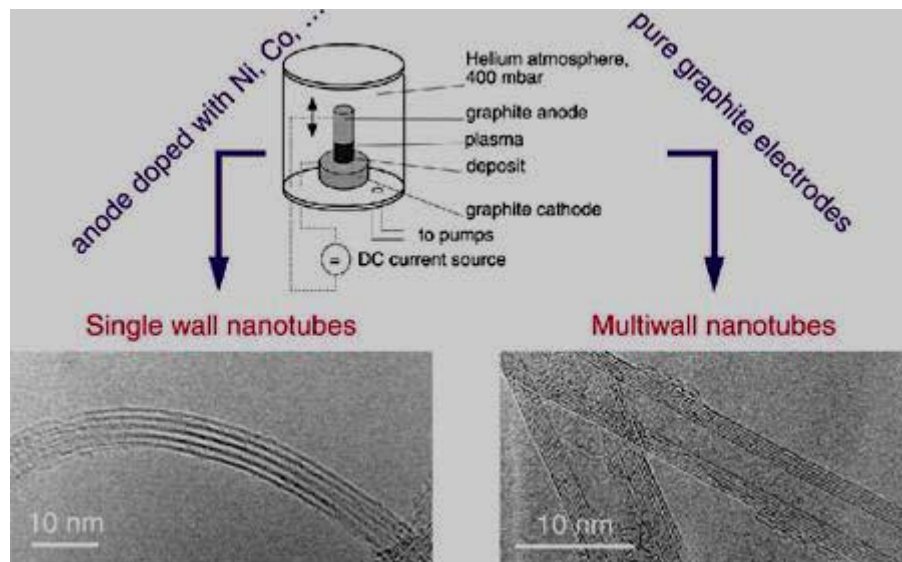
Το παραγόμενο υλικό παρουσιάζει κυλινδρικό σχήμα και αποτελείται από ένα σκληρό κέλυφος που περιβάλλει ένα μαλακό, σκούρο πυρήνα (Σχήμα 18). Σε αυτό τον πυρήνα, παρατηρούνται εκτός από νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων, πολυεδρικά σωματίδια πολλαπλών τοιχωμάτων και διάφορα είδη γραφιτικών σωματιδίων. Ένας τρόπος για να ενισχυθεί η απόδοση των νανοσωλήνων και να ελαττωθεί η απόδοση των γραφιτικών σωματιδίων, είναι η αύξηση της πίεσης του ηλίου και η μείωση της έντασης του ρεύματος. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα στοιχεία του Πίνακα 2 [37].

Πίνακας 2. Απόδοση νανοσωλήνων άνθρακα σε συνάρτηση με τις βασικές πειραματικές παραμέτρους της μεθόδου.

He (Torr)	I (A)	Εύρος Κενού (mm)	Απόδοση % νανοσωλήνων	Απόδοση % γραφ. σωματιδίων
100	80	3.9	5	70
200	65	2.2	10	50
700	55	0.5	20	35

Με τη μέθοδο της τοξοειδής ηλεκτρικής εκκένωσης, μπορούν να εφαρμοστούν δυο είδη σύνθεσης, η εξάτμιση καθαρού γραφίτη που κατά κανόνα οδηγεί στην ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) ή

η συν-εξάτμιση γραφίτη και μετάλλου με αποτέλεσμα τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs), όπως φαίνεται στο σχήμα 19 [34,35].



Σχήμα 19. Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα τόξου εκκένωσης και TEM εικόνες των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα ανάλογα της σύστασης της ράβδου της ανόδου

Οι Ebbesen & Ajayan κατάφεραν το 1992 να αναπτύξουν την πρώτη επιτυχημένη παραγωγή MWCNTs σε επίπεδο γραμμαρίου. Ταυτόχρονα όμως με τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, παράγονται και αρκετά παραπροϊόντα, όπως φουλερένια και άμορφος άνθρακας. Στην περίπτωση αυτή η διαδικασία απομάκρυνσης συνήθως ισοδυναμεί και με τη δημιουργία ατελειών στη δομή των νανοσωλήνων. Η (εξωτερική) διάμετρος των παραγόμενων MWCNTs με τη συγκεκριμένη τεχνική είναι συνήθως 10 nm. Η ποσότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων φαίνεται να εξαρτάται από την ομοιομορφία του πλάσματος του τόξου καθώς και τη θερμοκρασία του εναποτιθέμενου άνθρακα. Καθοριστικό ρόλο στον καθορισμό της διαμέτρου των εναποτιθέμενων νανοσωλήνων παίζει και το αδρανές αέριο μιας και ο συντελεστής διάχυσης και η θερμική του αγωγιμότητα επιδρούν στην ταχύτητα με την οποία τα μόρια του άνθρακα διαχέονται και ψύχονται [38]. Μάλιστα, έχει αναφερθεί ανάπτυξή τους και σε υγρό άζωτο, με συγκέντρωση

MWCNTs στο τελικό προϊόν, περίπου 70 %. Στην περίπτωση αυτή, δε χρειάζονται χαμηλές πιέσεις και ακριβά αδρανή αέρια [39].

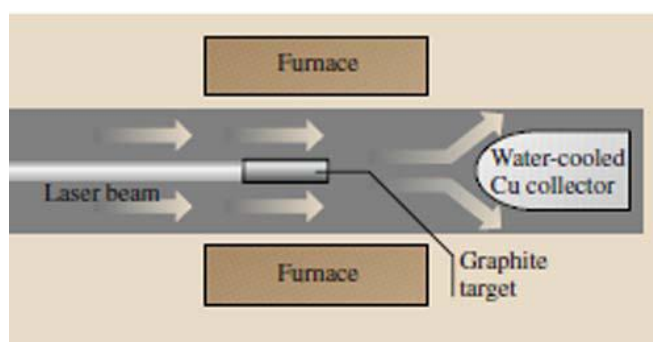
Η πρώτη επιτυχής παραγωγή σημαντικών ποσών SWCNTs, αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα του Bethune, με τοποθέτηση καταλύτη σε μορφή σκόνης στην άνοδο [40]. Οι προτιμώμενοι από μια πληθώρα καταλυτών που έχουν δοκιμαστεί από αρκετούς επιστήμονες, είναι το νικέλιο, το κοβάλτιο, ο σίδηρος, το ύτριο ή μολυβδαίνιο, καθώς και συνδυασμοί αυτών των μετάλλων. Οι παραγόμενοι SWCNTs εναποτίθενται σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα αλλά όχι στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και εμφανίζουν διάμετρο της τάξης του 1,2 – 1,4 nm [34,40,41]. Η γεωμετρία του συστήματος, η συγκέντρωση του μετάλλου, η ένταση του ρεύματος καθώς και το είδος και η πίεση του αερίου, είναι κάποιες παράμετροι που καθορίζουν την ποσότητα και την ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα. Για την επίτευξη σταθερού πλάσματος η ένταση του ρεύματος διατηρείται χαμηλή και σταθερή, ενώ αύξηση της πίεσης του αερίου συνήθως οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής των νανοσωλήνων [34,42].

Αξίζει να αναφερθεί μία διαφορετική εκδοχή των όσων προηγήθηκαν, η οποία δημοσιεύτηκε πρόσφατα στο περιοδικό Carbon. Μια ομάδα ερευνητών χρησιμοποίησε σκόνες χαλκού και οξειδίου χαλκού ως καταλύτη και με πλάσμα υδρογόνου σε διάφορες πιέσεις, δημιούργησε διακλαδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων [41].

2.3.2 Μέθοδος εξάχνωσης με laser (laser ablation)

Η μέθοδος της εξάχνωσης με laser για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα αναπτύχθηκε από την ομάδα του Smalley το 1995. Το laser μπορεί να είναι συνεχές ή παλμικό και η θερμοκρασία στο φούρνο συνήθως ξεπερνά τους 1000 °C. Το παλμικό laser απαιτεί συνήθως πολύ υψηλότερη ένταση φωτός από το συνεχές (100 KW / cm² και 12 KW / cm² αντίστοιχα). Η πίεση στον αντιδραστήρα διατηρείται χαμηλή (~ 500 Torr) με την παρουσία αδρανούς αερίου, He ή Ar. Με τη μέθοδο αυτή, μία σφοδρή δέσμη laser εκπέμπει στον στόχο που είναι ο γραφίτης, και αφού εξαχνωθεί σχηματίζονται μικρά μόρια και άτομα άνθρακα που διαχέονται με τη ροή του αδρανούς αερίου. Στη συνέχεια, ψύχονται στον υδρόψυκτο συλλέκτη και

συμπυκνώνονται ταχέως, δημιουργώντας μεγάλα συσσωματώματα, που είναι πιθανό να περιέχουν και φουλερένια. Ο καταλύτης συμπυκνώνεται σε αρχικό στάδιο πιο αργά, τα σωματίδιά του προσκολλώνται στα συσσωματώματα του άνθρακα, από τα οποία κυλινδρικά μόρια αναπτύσσονται σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος μέχρι είτε τα σωματίδια του καταλύτη να γίνουν πολύ μεγάλα είτε να εμποδίζεται η περαιτέρω διάχυση του άνθρακα στον καταλύτη λόγω των ψυχρών συνθηκών. Επιπλέον, είναι δυνατό τα καταλυτικά σωματίδια να καλυφθούν σε τόσο μεγάλο βαθμό από στρώμα άνθρακα, που να διακόψει την ανάπτυξη των νανοσωλήνων [34,35].



Σχήμα 20. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου εξαχνωσης με χρήση laser [43].

Τα φουλερένια που σχηματίζονται κατά την αντίδραση, έχει παρατηρηθεί ότι φωτοδιασπώνται σε C_2 και σε άλλα χαμηλού μοριακού βάρους είδη που προσροφώνται στα καταλυτικά σωματίδια και προωθούν την ανάπτυξη των SWCNTs. Επιπρόσθετα, κατά την αντίδραση με τη θέρμανση του laser ευνοείται η πύρωση και κατά συνέπεια ο καθαρισμός αλλά και η κρυσταλλοποίηση των νανοσωλήνων [44].

Η ανάπτυξη MWCNTs πραγματοποιείται στην περίπτωση των καθαρών γραφιτικών στόχων. Εάν όμως χρησιμοποιηθεί μίγμα από γραφίτη με καταλύτη Co, Fe, Ni ή Y αντί για καθαρό γραφίτη, δημιουργούνται ομοιόμορφοι SWCNTs. Συγκριτικά, η μέθοδος αυτή οδηγεί σε μεγαλύτερη απόθεση SWCNTs και οι παραγόμενοι νανοσωλήνες παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες και μικρότερη κατανομή διαμέτρου από εκείνους που αναπτύσσονται με τη μέθοδο του τόξου ηλεκτρικής εκκένωσης. Η διάμετρός εξαρτάται από τη θερμοκρασία της αντίδρασης και τη σύσταση του καταλύτη και κυμαίνεται περίπου στα 1,3 – 1,4 nm. Η

καθαρότητά τους πλησιάζει το 90 % και είναι μεγαλύτερη από εκείνη των νανοσωλήνων που αναπτύσσονται με τη μέθοδο του τόξου εκκένωσης. Σύμφωνα με προτεινόμενες τεχνολογίες, μπορεί να επιτευχθεί με τη μέθοδο της εξάχνωσης με laser μαζική παραγωγή SWCNTs σε βιομηχανική κλίμακα, όμως εξαιτίας των υψηλών ποσοτήτων της απαιτούμενης ισχύος είναι αρκετά δαπανηρές [45,46].

2.3.3 Μέθοδος Χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition,CVD)

Η μέθοδος Χημικής εναπόθεσης ατμών αποτελεί την πιο απλή μέθοδο για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα. Με τη μέθοδο αυτή παρέχεται η δυνατότητα για μεγάλης κλίμακας παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα σε πολύ μικρότερη θερμοκρασία και με μειωμένο κόστος [34,47]. Επιπλέον, μπορεί να επιτευχθεί άριστη ευθυγράμμιση και τοπικός έλεγχος της ανάπτυξης των CNTs σε κλίμακα νανομέτρου. Έχει παρατηρηθεί, ότι αν καθοριστεί ο λόγος αμμωνίας προς υδρογονάνθρακα κατά την αντίδραση διάσπασης του τελευταίου, τότε μπορεί να πραγματοποιηθεί ευθυγράμμιση των αναπτυσσόμενων νανοσωλήνων και εάν έχει προηγηθεί μικρο-αποτύπωση του καταλύτη στο υπόστρωμα, τότε είναι δυνατός και ο τοπικός έλεγχος της ανάπτυξής τους [48,49]. Επίσης, μπορεί να ελέγχεται η διάμετρος, το μήκος, η μορφολογία, καθώς και ο ρυθμός ανάπτυξης των παραγόμενων νανοσωλήνων, αλλάζοντας το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων και τις συνθήκες εναπόθεσης [34,50-52]. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο παράγονται ελάχιστες προσμείξεις ανεπιθύμητων μορφών άνθρακα, ενώ τα εγκλωβισμένα καταλυτικά σωματίδια συνήθως βρίσκονται στα άκρα των νανοσωλήνων, καθιστώντας εύκολη την απομάκρυνσή τους στο στάδιο του καθαρισμού που ακολουθεί εκείνο της ανάπτυξής τους. Η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών αποτελείται από δύο κυρίως στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η παρασκευή του καταλύτη και κατά το δεύτερο η σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα [34].

Ως επί το πλείστον, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στη μέθοδο CVD αποτελείται από σωματίδια ενός μετάλλου μετάπτωσης (π.χ. Fe, Ni, Co) ή μίγμα αυτών διεσπαρμένα σε διάφορα υποστρώματα, όπως SiO₂ [53], MgO [54], Al₂O₃ [55], νανοσωλήνες άνθρακα [56], ζεόλιθους [57] και ορυκτά [58]. Το υπόστρωμα παίζει σπουδαίο ρόλο επιδρώντας στη δραστηριότητα του καταλύτη και την ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα. Η τάση συσσωμάτωσης των καταλυτικών

σωματιδίων σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή το μέγεθός τους επηρεάζεται από την αλληλεπίδραση μεταξύ του υποστρώματος και των κρυσταλλιτών του μετάλλου ή των μεταλλικών οξειδίων. Αυτή η παράμετρος μπορεί να ρυθμιστεί ώστε να αναπτυχθούν νανοσωλήνες άνθρακα με την επιθυμητή διάμετρο, αφού το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων είναι αυτό που καθορίζει και τη διάμετρο των παραγόμενων CNTs. Ο ρυθμός της ανάπτυξης, η καθαρότητα και τα δομικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα, καθορίζονται από τον καταλύτη γι' αυτό ο ρόλος του είναι εξαιρετικά σημαντικός. Έχει παρατηρηθεί ότι μερικοί μεταλλικοί καταλύτες ενδείκνυνται για την επιλεκτική ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος.

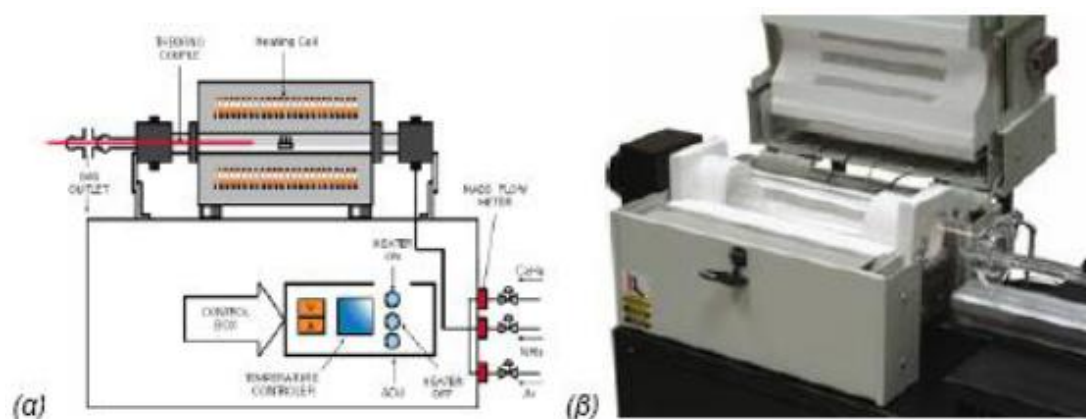
Επιπρόσθετα, η φύση του καταλύτη και ο τρόπος παρασκευής του μπορεί να προκαλέσει τη σύνθεση ιδιόμορφων δομών, όπως ο τύπος νανοσωλήνων άνθρακα «bamboo» με διάμετρο 20 – 50 nm [59]. Προκειμένου να ενισχυθεί η πυρηνοποίηση των καταλυτικών σωματιδίων στα οποία γίνεται η ανάπτυξη των CNTs, εφαρμόζεται είτε η εγχάραξη με αμμωνία είτε η σκλήρυνση με πυράκτωση. Ισχύει γενικά, ότι στη μέθοδο CVD, η διάσπαση της πρόδρομης ένωσης του άνθρακα και η σύνθεση των νανοσωλήνων ενεργοποιούνται από τον καταλύτη [49].

Ως πρόδρομη ένωση άνθρακα σε αέρια φάση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί υδρογονάνθρακας, όπως το μεθάνιο (CH_4), το ακετυλένιο (C_2H_2) και το αιθυλένιο (C_2H_4), αλλά και αλκοόλη όπως η μεθανόλη (CH_3OH) ή η αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [34,52,55]. Επιπλέον, έχει αναφερθεί και η διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) [60,61]. Ο σχηματισμός των νανοσωλήνων εξαρτάται από τις χημικές δομές των πηγών άνθρακα, έτσι το μεθάνιο το οποίο εμφανίζει απλή σύσταση και είναι χημικά σταθερό αέριο, ευνοεί την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Επίσης και τα αλειφατικά μόρια υδρογονανθράκων τείνουν να δημιουργούν MWCNTs. Αντιθέτως, τα αρωματικά μόρια όπως το βενζόλιο ή η ναφθαλίνη ευνοούν την ανάπτυξη των SWCNTs [62].

Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που κυριαρχούν κατά την είσοδο των αερίων, περιλαμβάνουν τόσο τη στρωτή ροή τους κατά μήκος του αντιδραστήρα καθώς και τη διάχυσή τους κάθετα στη διεύθυνση της ροής, λόγω βαθμίδας συγκέντρωσης. Η μεταφορά της θερμότητας πραγματοποιείται μέσω αγωγής, συναγωγής και ακτινοβολίας, ενώ στην αέρια φάση παράγονται τα πρόδρομα χημικά είδη της

εναπόθεσης. Στην επιφάνεια του καταλύτη λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις, ενώ τα πτητικά προϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται [63].

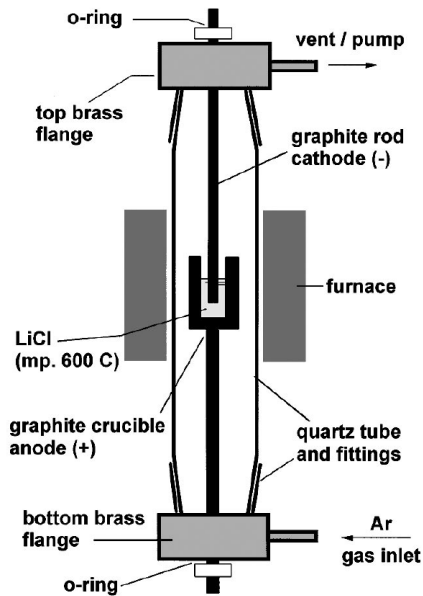
Την τελευταία δεκαετία, υιοθετούνται διάφορες τεχνικές CVD, όπως η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω πλάσματος (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) και η ανάπτυξη μέσω θέρμανσης (Thermal Chemical Vapor Deposition, TCVD). Αρχικά, θα γίνει μια περιγραφή του μηχανισμού της ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα κατά τη μέθοδο CVD, και στη συνέχεια θα γίνει εκτενής αναφορά στις τεχνικές.



Σχήμα 21. (α) Σχέδιο και (β) φωτογραφία διάταξης CVD για την Παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα.

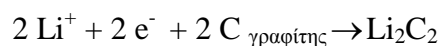
2.3.4 Μέθοδος Παραγωγής νανοσωλήνων υγρής φάσης – Ηλεκτρόλυση

Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε για πρώτη φορά στο πανεπιστήμιο του Sussex το 1995 και με την εφαρμογή της παράγονται νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων. Αποτελεί μια μέθοδο υγρής φάσης κατά την οποία εμβαπτίζεται γραφιτικό ηλεκτρόδιο σε τήγμα LiCl το οποίο περιέχεται σε ένα γραφιτικό χωνευτήρι σε ατμόσφαιρα Ar. Η κάθοδος είναι το εμβαπτισμένο ηλεκτρόδιο και άνοδος το γραφιτικό χωνευτήρι, ενώ ανάμεσα τους εφαρμόζεται μια κατάλληλη συνεχής τάση (Σχήμα 22).



Σχήμα 22. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης

Τα ηλεκτρόδια εμπεριέχονται στο εσωτερικό κάθετου γυάλινου σωλήνα χαλαζία, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να διαρρέεται από αέριο Ar. Η διάταξη αυτή τοποθετείται σε συμβατικό φούρνο και κατά τη θέρμανση του σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600 °C ο γραφίτης διαλύεται στο τήγμα και σχηματίζει με τα ιόντα Li^+ την ένωση Li_2C_2 σύμφωνα με την αντίδραση:



Παρατηρείται ότι η ένωση Li_2C_2 πρέπει να παίζει σημαντικό ρόλο στη διάλυση της καθόδου και στον σχηματισμό των νανοσωλήνων. Τα άτομα του C διαχωρίζονται σε διατεταγμένες εξαγωνικές δομές που σχηματίζουν τελικά γραφιτικούς νανοσωλήνες, οι οποίοι αποτελούν το κύριο συστατικό του παραγόμενου υλικού (30-40%). Το μήκος τους κυμαίνεται από 2 έως 4 μm , αντίστοιχα οι διαμέτροι περίπου στα 5-20 nm ενώ ο αριθμός των ομοαξονικών κελυφών κυμαίνεται από 3-25 [64]. Το παραγόμενο υλικό εκτός από τους νανοσωλήνες περιέχει επιπλέον εγκλωβισμένα σωματίδια, άμορφο άνθρακα, ενδιάμεσες δομές και φουλερένια. Οι παράμετροι που καθορίζουν το υλικό το οποίο παράγεται είναι η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, το ρεύμα ηλεκτρόλυσης, ο βαθμός βύθισης της καθόδου μέσα στο

τήγμα του άλατος και το είδος του άλατος. Άλλα άλατα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρολυτική μέθοδο είναι KCl, NaCl, LiBr κ.α.

Παρόλο που η μέθοδος αυτή συγκαταλέγεται στις τεχνικές χαμηλού κόστους, ωστόσο θα πρέπει να βελτιωθεί ώστε να μπορεί να ελέγχεται η απόδοση του υλικού. Τέλος, ένα επιπλέον μειονέκτημα της είναι ότι δεν έχει τη δυνατότητα να παράγει νανοσωλήνες μονού τοιχώματος.

2.3.5 Η μέθοδος μετατροπής CO με υψηλή πίεση (HiPCO)

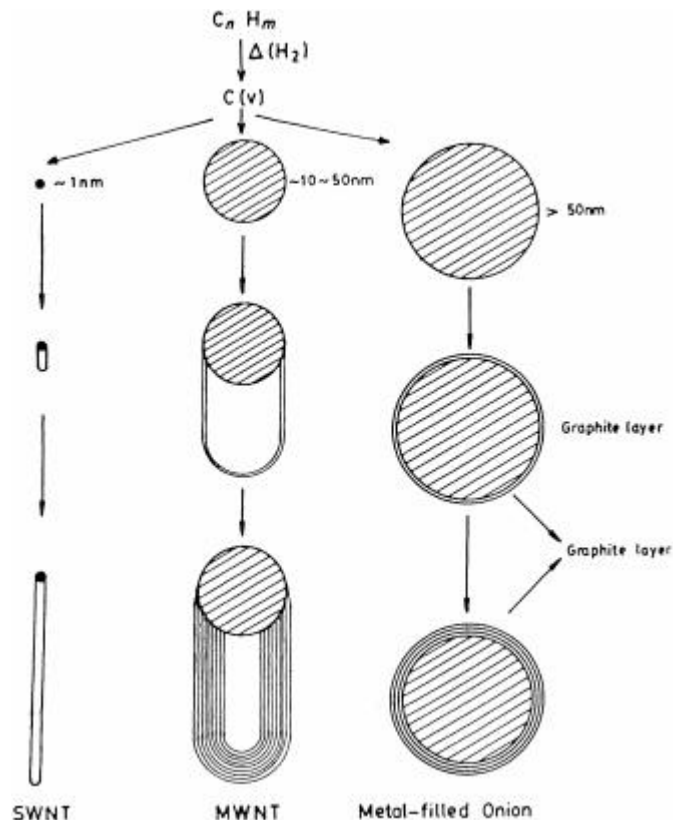
Οι Nikolaev με το μονοξείδιο του άνθρακα ως πρόδρομη ένωση του άνθρακα παρουσιάζουν την ανάπτυξη αέριας φάσης των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος, αναφέροντας τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (1200 °C και 10 atm) [65]. Οι νανοσωλήνες HiPCO (high-pressure conversion of carbon monoxide) είναι ιδιαίτερα προσεγμένοι και έχουν εμπορευματοποιηθεί από την Carbon Nanotechnologies Inc (Houston, TX), η οποία ασχολείται με την παραγωγή μεγάλης κλίμακας νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος υψηλής καθαρότητας.

2.4. Ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα

Η πλήρης κατανόηση του τρόπου με τον οποίο σχηματίζονται οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν είναι ακόμη εφικτή, καθώς ο μηχανισμός ανάπτυξης εξακολουθεί να αποτελεί αντικείμενο αμφισβήτησης ενώ περισσότεροι από ένας μηχανισμοί μπορεί να υφίστανται κατά τη διάρκεια της σύνθεσής τους. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι παραγωγής CNTs είναι οι δύο προαναφερόμενες (τόξο εκκένωσης και εξάχνωση με laser) αν και ο τρόπος ανάπτυξής τους φαίνεται να είναι παρόμοιος για όλες τις μεθόδους. Ο κοινός αποδεκτός μηχανισμός της καταλυτικής ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα είναι παρόμοιος με αυτόν που περιγράφεται από την ερευνητική ομάδα του Kaznow [66,67]. Η πηγή του άνθρακα διασπάται σε άνθρακα και υδρογόνο πάνω στα σωματίδια του μεταλλικού οξειδίου που είναι στηριγμένα στο υπόστρωμα. Σε πρώτο στάδιο η πρόδρομη πηγή του άνθρακα ανάγει τα σωματίδια του μεταλλικού οξειδίου σε καθαρό μέταλλο, και το μέταλλο παραμένει στην επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ ο άνθρακας διαχέεται δια μέσω του μετάλλου. Η μετέπειτα καταλυτική διάσπαση λαμβάνει χώρα σε έδρες καλά καθορισμένου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού. Το υδρογόνο που παράγεται απομακρύνεται από τη ροή της τροφοδοσίας, ενώ ο άνθρακας διαλύεται μέσα στον καταλύτη. Η διαδικασία αυτή αποβαίνει υψηλά εξώθερμη για μη κορεσμένες πρόδρομες ενώσεις άνθρακα. Όταν επέλθει ο κορεσμός του σωματιδίου από τον άνθρακα, τότε ο άνθρακας το εγκαταλείπει με προορισμό μια άλλη, λιγότερο ενεργή επιφάνεια του σωματιδίου. Έχουν γίνει αναφορές, σύμφωνα με τις οποίες η διαδικασία αυτή συνοδεύεται από μείωση του όγκου του στερεού υλικού και των σωματιδίων [68,69]. Η συνακόλουθη βαθμίδα της συγκέντρωσης στο σωματίδιο είναι αυτή που οδηγεί στη διάχυση του άνθρακα δια μέσω του σωματιδίου, παρά η βαθμίδα της θερμοκρασίας, ενώ η θερμοκρασία της αντίδρασης διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο, όσον αφορά στην ενεργοποίηση της διάχυσης [34,67]. Για την αποφυγή των ελεύθερων δεσμών, τα άτομα του άνθρακα συναθροίζονται σε μια δομή sp^2 σε μια λιγότερη ενεργή έδρα του σωματιδίου, που τελικά οδηγεί στο σχηματισμό του νανοσωλήνα. Αξιόλογοι παράγοντες στη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, αποτελούν οι κρυσταλλικές ιδιότητες και η διαθεσιμότητα καθορισμένων εδρών. Έχει αναφερθεί ότι μια πλήρης

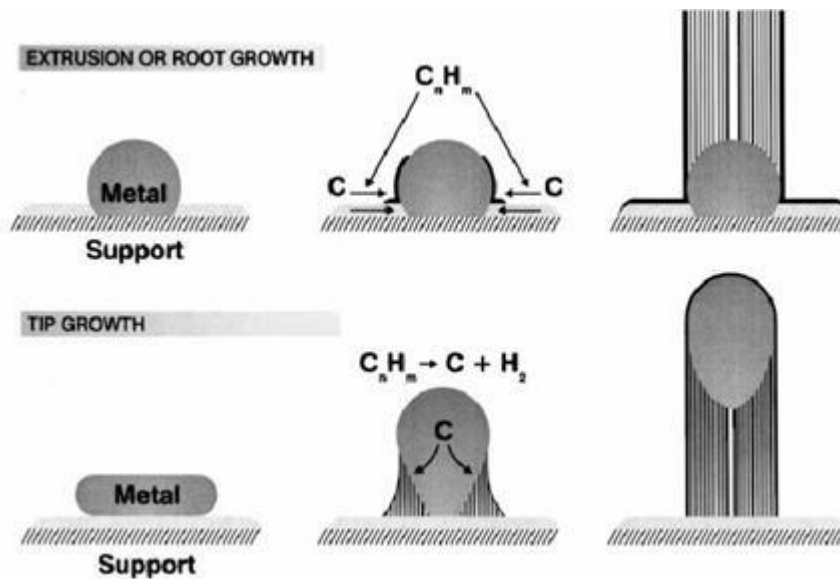
διάσπαση υδρογονανθράκων λαμβάνει χώρα στις έδρες Fe (100) με τον Fe (bcc), ενώ μοριακή εκρόφηση παρατηρήθηκε στις έδρες Fe (110) και Fe (111). Μία εξήγηση για αυτό είναι οι διαφορές στην τραχύτητα της επιφάνειας και ενδεχομένως οι έδρες Fe (110) και Fe (111) να ευνοούνται για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων [68,70]. Επιπλέον, η ερευνητική ομάδα του Lee συμπέρανε από πειραματικές μετρήσεις ότι το μήκος των νανοσωλήνων αυξάνει γραμμικά με τον χρόνο. Αυτό σημαίνει ότι η ανάπτυξή τους είναι διαδικασία μόνιμης κατάστασης [71].

Η παρασκευή νανοσωλήνων μονού ή πολλαπλών τοιχωμάτων εξαρτάται από τη διάμετρο του καταλυτικού σωματιδίου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 23. Μεγαλύτερα κρυσταλλικά σωματίδια (> 50 nm) συνήθως οδηγούν σε κάλυψή τους από άνθρακα [72]. Σε ένα μεταλλικό σωματίδιο με μέγεθος λίγων νανομέτρων περιέχεται μεγάλο ποσοστό επιφανειακών ατόμων. Επίσης, η περίσσεια άνθρακα οδηγεί σε μείωση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας μέσω της δημιουργίας ενός ‘καπακιού’ γραφενίου στην επιφάνεια του σωματιδίου με τα άκρα του ισχυρά χημειοροφημένα στο μέταλλο, επειδή το βασικό πλέγμα του γραφίτη έχει 10-20 φορές μικρότερη επιφανειακή ενέργεια από εκείνη των μετάλλων. Στην περίπτωση που το μέγεθος του σωματιδίου είναι αρκετά μικρό, το ‘καπάκι’ αναπτύσσεται σε νανοσωλήνα μονού τοιχώματος και το σωματίδιο απενεργοποιείται με τη συνεχή παροχή του άνθρακα, ενώ για μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίου, πρόσθετα καπάκια σχηματίζονται το ένα μέσα στο άλλο ενώ τα παλαιότερα πιέζονται και ανασηκώνονται δημιουργώντας σωλήνα πολλαπλού τοιχώματος του οποίου το άκρο παραμένει χημειοροφημένο στο σωματίδιο. Όταν η τάση που προκαλείται από την αυξημένη καμπυλότητα των νέων στρωμάτων γίνει πολύ μεγάλη, τότε η πυρηνοποίηση νέων στρωμάτων παύει να υφίσταται. Ο μηχανισμός αυτός, γνωστός και σαν ‘yagmulke’ μηχανισμός, αποδίδει ικανοποιητικά τη δημιουργία κλειστών σωλήνων χωρίς ραφές, εξηγεί την μη πλήρη κάλυψη – απενεργοποίηση του καταλύτη από άνθρακα και έρχεται σε συμφωνία με παρατηρήσεις που αφορούν στην ελάχιστη εσωτερική διάμετρο των MWCNTs (~3 nm) [73].



Σχήμα 23. Απεικόνιση της εξάρτησης των παραγόμενων νανοδομών άνθρακα με πυρόλυση υδρογονανθράκων από το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων.

Οι δυνατοί μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα είναι δύο και εξαρτώνται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος και των μεταλλικών καταλυτικών οξειδίων. Οι μηχανισμοί αυτοί παρουσιάζονται στο σχήμα 24. Ο πρώτος καλείται ‘ανάπτυξη βάσης’ (root - base growth) κατά τον οποίο λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης υποστρώματος και καταλύτη, το καταλυτικό σωματίδιο παραμένει προσκολλημένο στο υπόστρωμα και ο νανοσωλήνας αναπτύσσεται προς τα πάνω. Αντίθετα, όταν η αλληλεπίδραση είναι ισχνή, το σωματίδιο αποκολλάται από το υπόστρωμα και εμφανίζεται στην κορυφή του νανοσωλήνα. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται ‘ανάπτυξη κορυφής’ (tip growth) και παρατηρείται συνήθως στα μεγάλα καταλυτικά σωματίδια. Στον μηχανισμό ‘ανάπτυξης βάσης’, φαίνεται να κυριαρχεί η επιφανειακή διάχυση του άνθρακα, ενώ στον μηχανισμό ‘ανάπτυξης κορυφής’ η διάχυσή του στην κύρια μάζα (bulk) του σωματιδίου, που συνήθως είναι μεγαλύτερο από του μηχανισμού ‘ανάπτυξης βάσης’ [34,35,74-76].

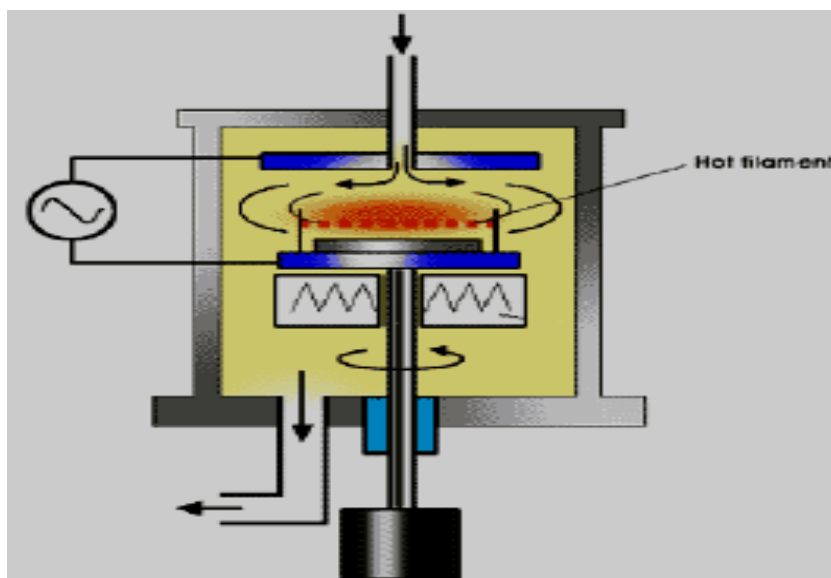


Σχήμα 24 . Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα, βάσης (root-base growth) και κορυφής (tip growth), αντίστοιχα.

- **Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα (PECVD)**

Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου PECVD είναι ότι επιτρέπει την ανάπτυξη ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος οι οποίοι εμφανίζουν αυξημένο συντελεστή εκπομπής ηλεκτρονίων και έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές εκπομπής πεδίου και πυκνής ψηφιακής μνήμης. Άλλο ένα θετικό είναι ότι η απαιτούμενη θερμοκρασία είναι σχετικά χαμηλή (550 – 600 °C). Κατά τη διάρκεια της μεθόδου PECVD, εφαρμόζεται τάση υψηλής συχνότητας (200 – 600 V) σε δυο ηλεκτρόδια και δημιουργείται ηλεκτρική εκκένωση στον αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στο σχήμα 25. Στο γειωμένο ηλεκτρόδιο τοποθετείται το υπόστρωμα (Al_2O_3 , SiO_2 , Si) ενώ το καταλυτικό μέταλλο (Fe, Ni, Co) εφαρμόζεται πάνω στο υπόστρωμα συνήθως με sputtering. Η εισαγωγή του αντιδρώντος αερίου, που ως επί το πλείστον αποτελείται από υδρογονάνθρακα και υδρογόνο, πραγματοποιείται από τον αντικρινό δίσκο για να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο φιλμ. Ο σχηματισμός των καταλυτικών σφαιρικών νανοσωματιδίων και των νανοσωλήνων άνθρακα, που αναπτύσσονται στα μεταλλικά σωματίδια,

πραγματοποιείται με τη συνδρομή του πλάσματος, που δημιουργείται με συνδυασμό θερμής ίνας (hot filament) και συνεχούς ρεύματος [34,77,78].



Σχήμα 25. Σχηματικό διάγραμμα συσκευής PECVD για σύνθεση SWCNTs.

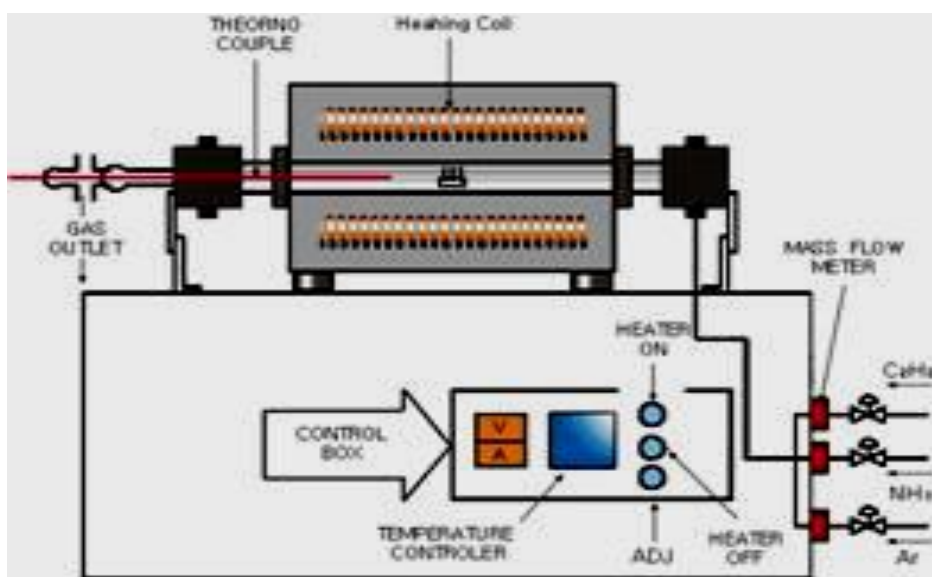
Προκειμένου να δημιουργηθεί το πλάσμα και ο σχηματισμός ριζών και ενεργών χημικών ειδών, πέραν της θερμικής ίνας, γίνεται επίσης χρήση μικροκυμάτων και ραδιοκυμάτων, καθώς και συνδυασμός των παραπάνω πηγών [34]. Έχει παρατηρηθεί, ότι το ατομικό υδρογόνο που παράγεται στο πλάσμα, απομακρύνει τον άμορφο άνθρακα, ενώ αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος ή της πυκνότητας ρεύματος του πλάσματος, οδηγεί σε υψηλότερες εναποθέσεις νανοσωλήνων άνθρακα [78]. Οι παραγόμενοι SWCNTs χαρακτηρίζονται από διάμετρο που κυμαίνεται από 1,3 έως 1,4 nm με καταλύτη Mo-Co/MgO [78], ενώ έχουν παραχθεί και ευθυγραμμισμένοι MWCNTs με καταλύτη Ni σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (330 °C) [77].

- **Θερμική χημική εναπόθεση ατμών (TCVD)**

Η θερμική χημική εναπόθεση ατμών, που πολλές φορές αναφέρεται και ως καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD), αποτελεί μία μέθοδο στην οποία η διάσπαση της πρόδρομης ένωσης του άνθρακα

γίνεται μέσω της θερμότητας που παρέχεται από συμβατικό φούρνο παρουσία καταλύτη. Χαρακτηρίζεται ως μια απλή και οικονομική μέθοδος παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες ακόμα και σε ατμοσφαιρική πίεση. Η μέθοδος TCVD περιλαμβάνει τη χρήση ενός αντιδραστήρα ροής που βρίσκεται στο εσωτερικό ενός φούρνου, προκειμένου να διασπαστεί η πρόδρομη ένωση του άνθρακα, η οποία συνήθως είναι σε αέρια και σπάνια σε υγρή μορφή. Συγχρόνως με την πηγή του άνθρακα εισάγεται στον αντιδραστήρα αδρανές αέριο Ar, N₂ ή He. Συνήθως ο καταλύτης είναι σε στερεή μορφή τοποθετημένος σε υπόστρωμα ή εισέρχεται με την αέρια τροφοδοσία του άνθρακα. Κατά κανόνα η πίεση διατηρείται χαμηλή (1 bar), ενώ σε μερικές διεργασίες είναι αυξημένη.

Μια τυπική διάταξη αντιδραστήρα TCVD φαίνεται στο σχήμα 26, όπου ο αντιδραστήρας, συνήθως από χαλαζία, τοποθετείται σε οριζόντια θέση στο εσωτερικό ενός ηλεκτρικού φούρνου. Ο έλεγχος της ογκομετρικής ροής των αερίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση (π.χ. C₂H₂ και Ar) αλλά και εκείνων που χρησιμοποιούνται σε αρχικό στάδιο για την εγχάραξη των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη και το σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων (π.χ. NH₃), γίνεται με τους ρυθμιστές ροής μάζας (mass flow meters). Επίσης, ο έλεγχος της θερμοκρασίας του υποστρώματος, γίνεται με τη χρήση θερμοστοιχείου (thermocouple) που αποτελεί μέρος της συσκευής.



Σχήμα 26. Απεικόνιση διάταξης TCVD για παραγωγή CNTs.

Κατά κανόνα, η θερμοκρασία της διεργασίας κυμαίνεται ανάμεσα στους 600 και 1000 °C. Στο κέντρο της ισοθερμοκρασιακής ζώνης του αντιδραστήρα τοποθετείται το υπόστρωμα με τον καταλύτη, που αποτελούν την καταλυτική κλίνη (bed) σε στερεή μορφή (fixed bed). Η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα λαμβάνει χώρα, όταν στον αντιδραστήρα εισαχθούν οι ατμοί της πηγής του άνθρακα για περίπου 15 με 60 min. Έχει παρατηρηθεί, ότι για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης, ενέχει ο κίνδυνος δημιουργίας άμορφου άνθρακα. Τέλος, αφήνεται να ψυχθεί ο αντιδραστήρας για να επανέλθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια συλλέγονται οι εναποτιθέμενοι νανοσωλήνες άνθρακα (αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, batch reactor).

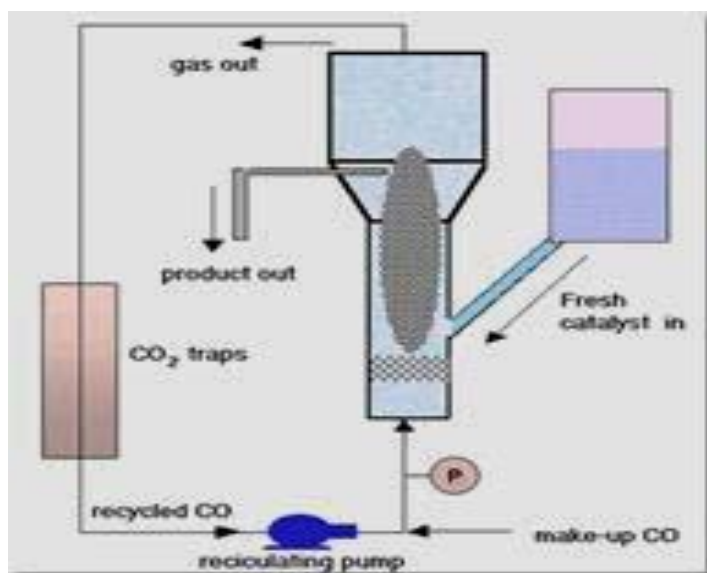
Μια παραλλαγή της διάταξης TCVD είναι εκείνη κατά την οποία ο αντιδραστήρας είναι κατακόρυφα τοποθετημένος στο εσωτερικό του ηλεκτρικού φούρνου (σχήμα 27).



Σχήμα 27. Απεικόνιση διάταξης ανάπτυξης CNTs με τη μέθοδο της θερμικής χημικής εναπόθεσης με ατμό.

Αν η πηγή του άνθρακα βρίσκεται σε υγρή μορφή (αλκοόλη, βενζόλιο κτλ), τότε τοποθετείται σε ειδικό θερμαινόμενο δοχείο και πραγματοποιείται μεταφορά των ατμών της στον αντιδραστήρα μέσω του αδρανούς φέροντος αερίου. Στην περίπτωση που η πηγή του άνθρακα βρίσκεται σε στερεή μορφή (καμφορά, ναφθαλίνιο) τότε η εξάχνωσή της γίνεται σε φούρνο χαμηλότερης θερμοκρασίας από εκείνον του κύριου φούρνου.

Πέραν της σταθεράς κλίνης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ρευστοστερεά κλίνη (fluidized bed), η οποία προάγει την ποσότητα των εναποτιθέμενων νανοσωληνών άνθρακα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται CoMoCat και η πειραματική διάταξη φαίνεται στο σχήμα 28.



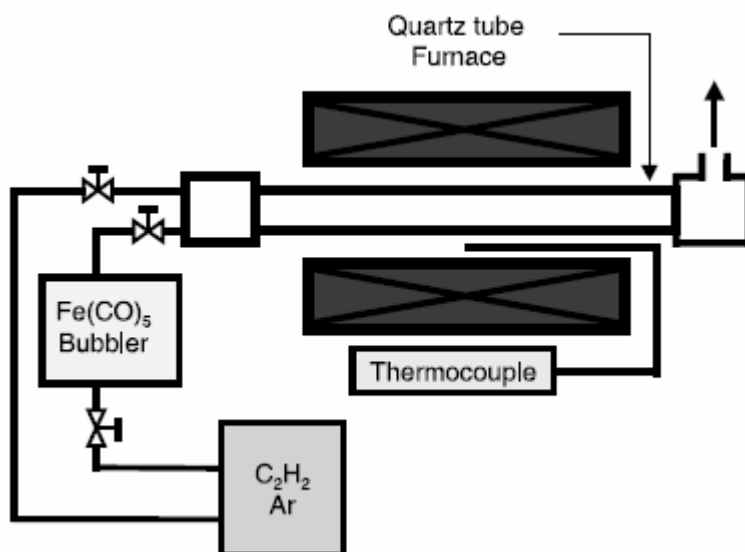
Σχήμα 28. Απεικόνιση αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης για τη σύνθεση SWCNTs σε καταλύτη Co-Mo με διάσπαση του CO (διαδικασία CoMoCat).

Με την τεχνική αυτή, δίνεται η δυνατότητα για παραγωγή υψηλής ποιότητας SWCNTs μέσω της διάσπασης του CO σε θερμοκρασία 700 – 950 °C και σε ολική πίεση 1 – 10 atm. Βάση της τεχνικής, αποτελεί η ξεχωριστή δομή του καταλύτη Co-Mo, η οποία παρεμποδίζει την πυροσυσσώματωση των σωματιδίων Co. Κατά τη διαδικασία CoMoCat, το κοβάλτιο δρα καταλυτικά στη διάσπαση του CO. Το Mo σταθεροποιεί το Co ως καλά διασπαρμένα ιόντα Co⁺² εμποδίζοντας την αναγωγή του

και δρα ως πηγή άνθρακα με το μετασχηματισμό του σε καρβίδιο Mo_2C αναστέλλοντας τη δημιουργία ανεπιθύμητων δομών άνθρακα.

Προκειμένου η λειτουργία ενός αντιδραστήρα, στον οποίο χρησιμοποιείται η διαδικασία CoMoCat να είναι αποδοτική, θα πρέπει η ταχύτητα χώρου να είναι αρκετή ώστε η μετατροπή του CO να διατηρείται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερη τιμή. Η συνθήκη αυτή συναντάται στον αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης, που φαίνεται στο σχήμα 28. Σε αυτόν τον αντιδραστήρα, επειδή τα καταλυτικά σωματίδια βρίσκονται υπό συνεχή κίνηση σε περιορισμένη περιοχή του αντιδραστήρα, επιτυγχάνεται εκτεταμένη ανάμειξη και η επαφή μεταξύ αερίου και καταλύτη είναι πολύ αποδοτική. Συμπερασματικά, η θερμοκρασία του καταλύτη είναι πιο ομοιόμορφη κατά μήκος της κλίνης σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης. Επιπλέον, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων στη ρευστοστερεά κλίνη, η μεταφορά μάζας δεν περιορίζεται ιδιαίτερα. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι αντιδραστήρες αυτού του είδους, παρέχουν τη δυνατότητα συνεχούς προσθήκης και απομάκρυνσης στερεών σωματιδίων από αυτά, δίχως να διακοπεί η λειτουργία τους. Η εκλεκτικότητα σε SWCNTs μπορεί να αγγίξει το 90%, ενώ η διάμετρός τους κυμαίνεται μεταξύ 0,9 – 1,4 nm και αυξάνει με τη θερμοκρασία αντίδρασης [60].

Ο καταλύτης μπορεί επίσης να εισαχθεί στον αντιδραστήρα στην αέρια φάση, με τη μορφή μιας οργανομεταλλικής ένωσης μαζί με την πηγή του άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση, η τεχνική ονομάζεται 'ανάπτυξη σε αέρια φάση' (VPG, Vapor Phase Growth) και η απεικόνιση μιας συσκευής που παράγει ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων φαίνεται στο σχήμα 29. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιείται το ακετυλένιο, C_2H_2 , η πρόδρομη ένωση του καταλύτη οι ατμοί του υγρού πεντακαρβονυλικού σιδήρου, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ και ως αδρανές αέριο για τη μεταφορά του μίγματος το αργό (Ar). Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα κυμαίνεται από 750 – 950 °C. Με την αύξηση της ροής του αργού έχει παρατηρηθεί αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των νανοσωλήνων και βελτίωση της κρυσταλλικότητάς τους. Η διάμετρος των παραγόμενων MWCNTs κυμαίνεται στα 15-20 nm, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει και τα 2000 μm [79].



Σχήμα 29. Απεικόνιση αντιδραστήρα για τη σύνθεση ευθυγραμμισμένων MWCNTs με τη μέθοδο VPG.

Η διαδικασία HiPCO (High Pressure-CO) αποτελεί μια παραλλαγή της παραπάνω τεχνικής και χρησιμοποιείται για μαζική παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα το CO και ως πηγή καταλύτη σιδήρου το $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Στην τεχνική αυτή, το CO αναμειγνύεται με μια μικρή ποσότητα $\text{Fe}(\text{CO})_5$ σε ένα θερμαινόμενο αντιδραστήρα ($900 - 1100^\circ\text{C}$) και σε υψηλή πίεση ($50 - 100\text{ atm}$). Ύστερα από τη θερμική διάσπαση του $\text{Fe}(\text{CO})_5$, τα άτομα του σιδήρου ενώνονται σε σωματίδια, στα οποία αναπτύσσονται υψηλής ποιότητας SWCNTs με την αντίδραση: $\text{CO} + \text{CO} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ (SWCNTs). Η διάμετρος των παραγόμενων νανοσωλήνων κυμαίνεται συνήθως στα $1,1\text{ nm}$, εξαρτάται από την πίεση του CO, ενώ έχει αναφερθεί ρυθμός ανάπτυξης SWCNTs ίσος με 450 mg/h και καθαρότητα υλικού 97% [34,61].

2.5. Μέθοδοι καθαρισμού νανοσωλήνων

Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα σε διάφορες εφαρμογές ή για να μελετηθούν οι ιδιότητες τους είναι απαραίτητο το υλικό μετά την παραγωγή του να καθαριστεί από τις διάφορες προσμίξεις. Τέτοιες συνήθως είναι συσσωματώματα άμορφου και μη κρυσταλλικού άνθρακα, πολυαρωματικοί φλοιοί άνθρακα καθώς και υπολείμματα από τα πρωτογενή υλικά που εξαρτώνται από τη μέθοδο παραγωγής όπως γραφιτικοί φλοιοί από τα ηλεκτρόδια ή το στόχο του λέιζερ ή μεταλλικά σωματίδια του καταλύτη εγκλωβισμένα σε γραφίτη κ.α. Έχουν αναφερθεί πολλές τεχνικές καθαρισμού των νανοσωλήνων μικρής και μεγάλης κλίμακας, χημικές, φυσικές και συνδυασμός αυτών. Από αυτές, οι τεχνικές οξείδωσης αποτελούν καταστροφικές μεθόδους καθαρισμού εάν συγκριθούν με τις υπόλοιπες. Σε όλες όμως παρατηρούνται τροποποιήσεις στη δομή της επιφάνειας των νανοσωλήνων με αποτέλεσμα να επηρεάζονται και οι ιδιότητες τους.

Οι τεχνικές καθαρισμού που εφαρμόζονται διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος του υλικού των νανοσωλήνων. Στα πρώτα στάδια η βασική στρατηγική καθαρισμού των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων ήταν η οξείδωση τους στον αέρα κάτω από υψηλή θερμοκρασία. Αυτή η μέθοδος δεν είναι ικανοποιητική στην περίπτωση των νανοσωλήνων μονών τοιχωμάτων. Το πρόβλημα οφείλεται στην παρουσία των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη στο υλικό, τα οποία κάτω από την παρουσία του οξυγόνου και των άλλων οξειδωτικών αερίων καταλύουν την διαδικασία οξείδωσης των νανοσωλήνων. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει να απομακρύνονται τα μεταλλικά σωματίδια πριν υποβληθεί το υλικό σε οξείδωση για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών.

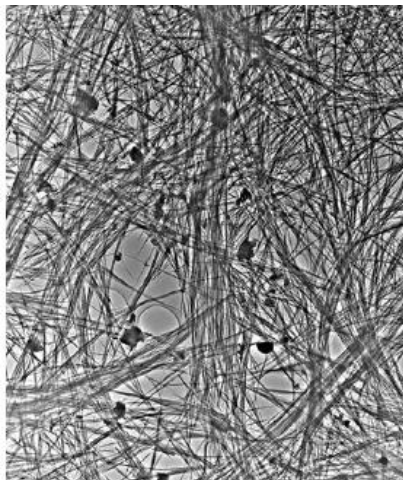
Στην συνέχεια αναφέρονται πιο αναλυτικά, κάποιες από αυτές τις χαρακτηριστικές μεθόδους καθαρισμού των νανοσωλήνων.

2.5.1. Οξείδωση σε αέρια φάση

Με την καύση των νανοσωλήνων άνθρακα επιτυγχάνεται με απλό και αξιόπιστο τρόπο, η απομάκρυνση προσμείξεων άνθρακα. Κατά κανόνα, όσο πιο ανοιχτή είναι και όσες περισσότερες ατέλειες εμφανίζει η δομή μιας μορφής άνθρακα, τόσο ευκολότερα οξειδώνεται στον αέρα. Επιπλέον, τέτοιου είδους προσμείξεις συνήθως προσκολλούνται στα μέταλλα, που δρουν καταλυτικά στην οξείδωσή τους, οπότε θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το περιεχόμενο του δείγματος σε μέταλλο [80]. Στην τεχνική αυτή, είναι πολύ σημαντικός ο κίνδυνος της υποβάθμισης και φθοράς της δομής των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, αφού λόγω της μικρής τους διαμέτρου έχουν μικρή θερμική σταθερότητα στην οξείδωση [81]. Κατά συνέπεια, η επιλογή της θερμοκρασία της αέριας οξείδωσης και η διάρκειά της, θα πρέπει να γίνεται με προσεκτικό τρόπο, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία οξείδωσης, τόσο μικρότερη πρέπει να είναι η διάρκειά της [82].

Στις τεχνικές καθαρισμού των νανοσωλήνων με έκθεση στον αέρα ή στο οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες συνήθως παρατηρούνται χαμηλές αποδόσεις. Αυτό οφείλεται στο ότι με την πάροδο του χρόνου τα διάφορα σωματίδια άμορφου άνθρακα τα οποία οξειδώνονται πρώτα, αφήνουν με την απομάκρυνση τους πιο εκτεθειμένη την επιφάνεια των νανοσωλήνων η οποία οξειδώνεται και αυτή αν και με μικρότερο ρυθμό [83].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση στην οξείδωση σε σύγκριση με άλλες δομές άνθρακα. Η οξείδωση τους ξεκινά σε θερμοκρασία 700 °C όπως μας φανερώνουν μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης. Αν και ο ρυθμός οξείδωσης τους είναι μικρός, το τελικό καθαρό προϊόν είναι ένα μικρό ποσοστό της αρχικής ποσότητας του υλικού, της τάξης του 5% (Σχήμα 30).



Σχήμα 30. Φωτογραφία από TEM νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων έπειτα από θερμική οξείδωση του αρχικού υλικού σε θερμοκρασίες 700-750 °C. Με την τεχνική αυτή το 95% του αρχικού υλικού καταναλώνεται ενώ ορισμένες γραφιτικές “νιφάδες” είναι δυνατό να παραμείνουν.

Κατά την οξείδωση καταναλώνονται τα άκρα των νανοσωλήνων λόγω της μεγάλης δραστηριότητας των πενταγωνικών τους δακτυλίων με αποτέλεσμα για να εξαλειφθούν οι σχηματιζόμενοι ελεύθεροι δεσμοί να απαιτείται ανόπτηση του υλικού σε υψηλή θερμοκρασία παρουσία αδρανούς αερίου [84].

- *Επιλεκτική οξείδωση κατά την ανόπτηση*

Μία άλλη προσέγγιση είναι αυτή του καθαρισμού μέσω παρεμβολής που εκμεταλλεύεται το διαφορετικό ρυθμό οξείδωσης του παρεμβαλλόμενου γραφίτη σε σχέση με τους νανοσωλήνες.

Τα σωματίδια άμορφου άνθρακα απομακρύνονται από το υλικό επειδή ο ρυθμός επιλεκτικής οξείδωσης τους είναι πιο μεγάλος από αυτόν των νανοσωλήνων. Αυτό αποδεικνύεται και από θεωρητικούς υπολογισμούς κατά τους οποίους το φράγμα της ενέργειας απορρόφησης ενός ζεύγους C-O στα άκρα των νανοσωλήνων (2,48 eV) είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του άμορφου άνθρακα.

Σε αυτή την τεχνική καθαρισμού των νανοσωλήνων το δείγμα τοποθετείται στο εσωτερικό ενός μικρού σωλήνα χαλαζία ο οποίος με την σειρά του είναι τοποθετημένος σε έναν μεγαλύτερο σωλήνα του ίδιου υλικού. Ο τελευταίος αυτός σωλήνας βρίσκεται στο εσωτερικό φούρνου και μπορεί να περιστρέφεται κατά την διάρκεια της θέρμανσης. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα οξειδώνεται ομοιόμορφα με βάση τους διαφορετικούς ρυθμούς οξείδωσης των συστατικών του και ανάλογα με τον χρόνο της θέρμανσης. Κατά τη διαδικασία αυτή η θερμοκρασία παραμένει σταθερή. Τα άκρα του μεγάλου σωλήνα χαλαζία είναι ανοικτά και από το ένα άκρο διοχετεύεται αέρας γιατί η ικανοποιητική παροχή οξυγόνου είναι καθοριστική στο να επιτευχθεί τελικά υψηλή απόδοση.

Η υψηλή θερμοκρασία και η ικανοποιητική παροχή οξυγόνου σε συνδυασμό με τον κατάλληλο χρόνο έκθεσης του υλικού σε αυτές τις συνθήκες οδηγούν τελικά σε υλικό πολύ καλής ποιότητας.

Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής σε σχέση με εκείνες που στηρίζονται στην επεξεργασία του υλικού με διαλύματα οξέων είναι ότι διατηρείται σε μεγάλο βαθμό το μήκος των νανοσωλήνων και επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση [85].

2.5.2. Εξεργασία με οξέα

Οι τεχνικές καθαρισμού με διαλύματα οξέων αναπτύχθηκαν επειδή σε αυτές η οξείδωση του υλικού γίνεται ομοιόμορφα και με τον σωστό χρόνο έκθεσης επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις. Έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές τεχνικές ανάλογα με το είδος των οξέων που χρησιμοποιούνται και τις συνθήκες στις οποίες επιλέγεται να πραγματοποιηθεί η οξείδωση του υλικού.

2.5.2.1. Καθαρισμός νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με ανάδευση σε αρ. HNO_3 και οξείδωση με έκθεση στον αέρα.

Για να σχηματιστεί η επικάλυψη άνθρακα πάνω στους νανοσωλήνες, η ανάδευση του ακατέργαστου υλικού με το αραιό οξύ θα πρέπει να γίνεται για αρκετό χρόνο. Αντιθέτως, η έκθεση των νανοσωλήνων άνθρακα σε οξειδωτικό περιβάλλον, δεν πρέπει να πραγματοποιείται για μεγάλο χρονικό διάστημα διότι ελλοχεύει ο κίνδυνος καταστροφής των νανοσωλήνων. Επιπρόσθετα, το ακατέργαστο υλικό δεν

θα πρέπει να περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων και μεγάλα γραφίτικά ή μεταλλικά σωματίδια.

Η μέθοδος αυτή είναι απλή, μη καταστροφική και μπορεί να επεκταθεί σε μεγάλη κλίμακα. Αποτελείται από τρία στάδια και οδηγεί σε υλικό πολύ μεγάλης καθαρότητας.

Κατά την τεχνική αυτή το ακατέργαστο υλικό υποβάλλεται σε ανάδευση με αραιό HNO_3 3M για 16 h στους 120°C . Το στερεό συλλέγεται με διήθηση και έκπλυση με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια υποβάλλεται σε ξήρανση. Στο στάδιο αυτό οι νανοσωλήνες παρατηρούνται εγκλωβισμένοι από μια σχετικά παχιά και ομοιόμορφη ανθρακούχα μήτρα.

Στο δεύτερο στάδιο η μήτρα αυτή απομακρύνεται τελείως με οξείδωση στον αέρα αφήνοντας πίσω τους νανοσωλήνες άνθρακα σχεδόν με την ίδια μάζα που κατείχαν στο ακατέργαστο υλικό. Στο τελικό στάδιο υποβάλλεται το υλικό σε μια σύντομη ανόπτηση στους 1500°C , η οποία και θα επαναδιατάξει του νανοσωλήνες μέσα στις συστοιχίες τους. Οι διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού (TEM, Raman, ICPS, TGA) αποδεικνύουν την υψηλή καθαρότητα του τελικού υλικού [86].

2.5.2.2. Καθαρισμός νανοσωλήνων άνθρακα με επεξεργασία πολλών οξέων

Μία διαδικασία καθαρισμού των νανοσωλήνων που μπορεί επίσης να επεκταθεί σε μεγάλη κλίμακα βασίζεται σε μια μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας (45 h) ανάδευση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με νιτρικό οξύ 2-3 M. Στην διαδικασία αυτή παρατηρούνται σημαντικές απώλειες στη μάζα του ακατέργαστου υλικού (70% μετά από 24 h). Οι νανοσωλήνες επιβιώνουν αυτής της δοκιμασίας γεγονός που επιβεβαιώνει την χημική τους ανθεκτικότητα. Το διάλυμα που προκύπτει υπόκειται σε φυγοκέντριση με αποτέλεσμα να μένει ένα μαύρο ίζημα στον πυθμένα και ένα καθαρό καφέ-κίτρινο υπερκείμενο όξινο υγρό το οποίο απομακρύνεται. Επειδή το ίζημα περιέχει αρκετή ποσότητα παγιδευμένου οξέος, αυτό απομακρύνεται με συνεχές ξέπλυμα με απιονισμένο νερό, φυγοκέντριση και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος [87].

Οι τεχνικές μικροσκοπίας SEM και TEM δείχνουν ότι οι νανοσωλήνες περιέχονται αποκλειστικά στο ίζημα και είναι καλυμμένοι από μια παχιά επικάλυψη η οποία αποτελείται από τα προϊόντα αποσύνθεσης του οξέος μαζί με άλλα απελευθερωμένα είδη (π.χ. φουλερένια). Κάποια από αυτά τα προϊόντα είναι και

καρβοξυλιωμένοι άνθρακες, συνήθως μικρά αρωματικά πολυκυκλικά φύλλα με τις άκρες τους να κλείνουν με καρβοξυλικές ομάδες (-COOH) ή και μεγαλύτερες διασταυρωμένες δομές. Τα καρβοξυλικά οξέα αποκτούν εύκολα φορτίο και απωθούνται αμοιβαία εμφανίζοντας διαλυτότητα σε ουδέτερα και βασικά υδατικά διαλύματα. Η διαλυτότητα αυτή επιτρέπει την απομάκρυνση των ακαθαρσιών από το ίζημα. Το ίζημα ξεπλένεται με ελαφρά βασικό διάλυμα και στην συνέχεια υποβάλλεται σε διήθηση διασταυρωμένης ροής σωληνοειδούς ίνας (hollow-fiber cross-flow filtration CCF). Σκοπός της συγκεκριμένης τεχνικής διήθησης είναι οι νανοσωλήνες να μην καθιστούν την διαδικασία αργή μπλοκάροντας τους πόρους της διηθητικής μεμβράνης. Επειδή σε αυτό το στάδιο υπάρχει ακόμα σημαντική ποσότητα ακαθαρσιών επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία με διαδοχικές πιο οξειδωτικές επεξεργασίες. Αρχικά με μίγμα 3:1 θεικού (98%) και νιτρικού (70%) οξέος και έπειτα με μίγμα 4:1 θεικού οξέος (98%) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (30%) που ακολουθούνται κάθε φορά από κύκλο διήθησης CCF. Το τελικό στάδιο για να ληφθεί το καθαρό υλικό στην πιο ιδανική του μορφή είναι έψηση υπό κενό στους 1200 °C [87].

2.5.2.3. Καθαρισμός νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με υποβοηθούμενη με μικροκύματα θέρμανση σε κλειστό δοχείο

Στις τυπικές μεθόδους διάλυσης των ακαθαρσιών των νανοσωλήνων με νιτρικό οξύ οι νανοσωλήνες τοποθετούνται σε ανοικτό δοχείο και απαιτείται το πέρας μερικών ημερών έως ότου καθαριστούν.

Σε αυτή την τεχνική καθαρισμού το διάλυμα του δείγματος των νανοσωλήνων σε νιτρικό οξύ τοποθετείται σε κλειστά δοχεία και στην συνέχεια σε φούρνο μικροκυμάτων ενώ είναι δυνατή η παρακολούθηση και η ρύθμιση της πίεσης και της θερμοκρασίας.

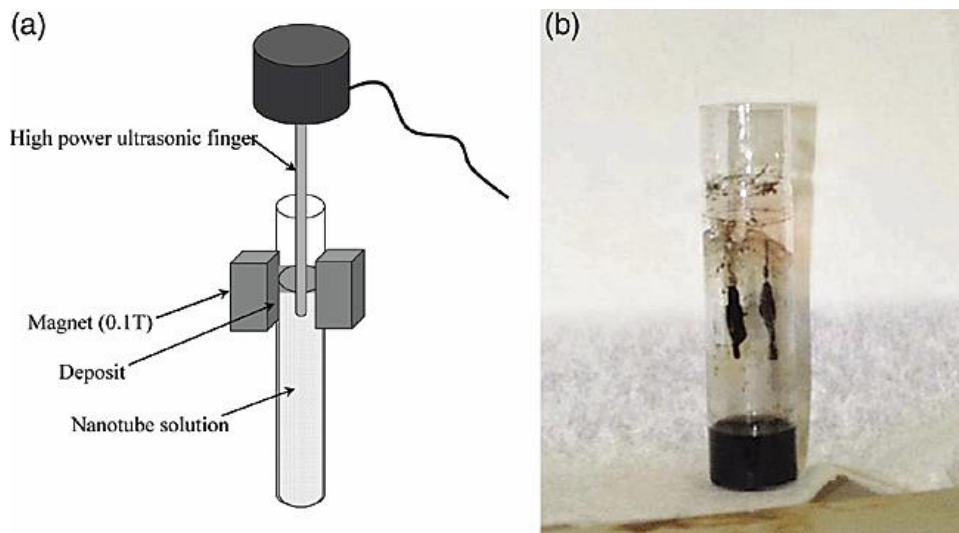
Όταν το οξύ εξατμίζεται μέσα στο κλειστό δοχείο, δημιουργεί συνθήκες υψηλής πίεσης, κυκλοφορεί μέσα στο δοχείο και η οξειδωτική του ισχύς αποσυνθέτει τις διάφορες ακαθαρσίες όπως τον άμορφο άνθρακα και τα μεταλλικά σωματίδια ενώ οι νανοσωλήνες κάτω από ορισμένες συνθήκες αντέχουν στην οξείδωση. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί το οξύ γίνεται όλο και πιο ισχυρό οξειδωτικά με αποτέλεσμα όταν αυτή ξεπεράσει τους 180 °C οι επιφάνειες των νανοσωλήνων να αρχίζουν και αποσυντίθενται αφού πρώτα οι άκρες τους ανοίξουν. Η ιδανική θερμοκρασία

καθαρισμού των νανοσωλήνων αποδεικνύεται αυτή των 160 °C, για 30 λεπτά, για ποσότητα δείγματος 50 mg σε 50 mL νιτρικού οξέος, κατά την οποία απομακρύνονται καλύτερα οι ακαθαρσίες χωρίς να αλλοιώνονται ταυτόχρονα οι νανοσωλήνες. Η περιεκτικότητα σε μεταλλικά σωματίδια του καθαρού υλικού είναι πολύ μικρή. Τα συμπεράσματα αυτά προκύπτουν από μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης και από φασματοσκοπικές παρατηρήσεις.

Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής καθαρισμού είναι οι χαμηλές θερμικές απαιτήσεις, η μικρής χρονικής διάρκειας διαδικασία καθαρισμού και ο αξιόπιστος έλεγχος των παραμέτρων της διεργασίας [88].

2.5.3. Μαγνητικός διαχωρισμός

Η μέθοδος αυτή αποτελεί παραλλαγή της κατεργασίας σε οξύ, που στοχεύει επίσης στο διαχωρισμό των μεταλλικών σωματιδίων. Κατά τη διεργασία, το αιώρημα των SWCNTs σε τολουόλιο αναμειγνύεται με ανόργανα νανοσωματίδια 100 nm, κυρίως ZrO_2 ή $CaCO_3$, σε λουτρό υπερήχων για την απομάκρυνση των φερρομαγνητικών σωματιδίων από τα γραφίτικά τους κελύφη. Η μετωπική σύγκρουση των σωματιδίων ZrO_2 ή $CaCO_3$ με τους νανοσωλήνες, οδηγεί στην απομάκρυνση των φερρομαγνητικών σωματιδίων. Η σύνθεση υψηλής ποιότητας νανοσωλήνων, πραγματοποιήθηκε με τη δέσμευση των σωματιδίων αυτών με μόνιμους μαγνητικούς πόλους και με επακόλουθη χημική κατεργασία, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 31 [89].



Σχήμα 31. (a) Απεικόνιση της διάταξης μαγνητικού καθαρισμού SWCNTs
(b) Απόθεση φερρομαγνητικών σωματιδίων στους μαγνήτες

2.5.4. Επεξεργασία με υπερήχους

Με την εφαρμογή υπερηχητικών δονήσεων, τα νανοσωματίδια διαχωρίζονται σε μικρότερα κομμάτια. Αν υπάρχουν συσσωματώματα νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος διαχωρίζονται και αυτά με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαφορά στο μέγεθος των νανοσωλήνων και των νανοσωματιδίων. Όταν χρησιμοποιείται στο λουτρό υπερήχων οξύ, ο βαθμός καθαρότητας είναι ανάλογος του χρόνου έκθεσης. Για τον κατάλληλο χρόνο έκθεσης τα μεταλλικά σωματίδια διαλύονται χωρίς να καταστραφούν χημικά οι νανοσωλήνες [90].

2.5.5. Σύνθεση παραγώγων

Με την προσκόλληση κατάλληλων ομάδων στους νανοσωλήνες είναι δυνατόν να γίνουν πιο διαλυτοί σε σχέση με τις διάφορες ακαθαρσίες και να διαχωριστούν με τεχνικές διήθησης, φυγοκέντρισης και χρωματογραφίας. Οι ομάδες αυτές μπορούν να απομακρυνθούν μετά τον καθαρισμό με θερμικές διεργασίες όπως η ανόπτηση.

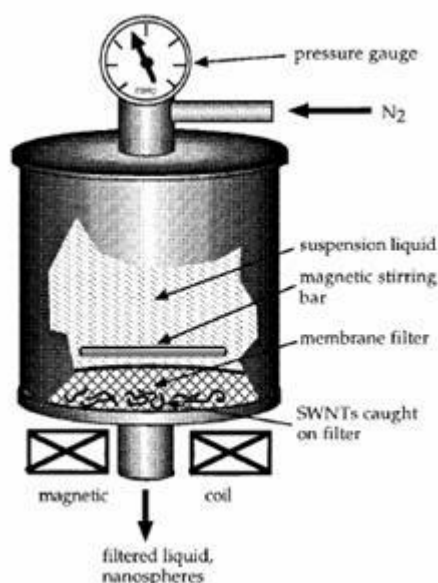
Χαρακτηριστική τεχνική είναι η δημιουργία παραγώγων με ομοιοπολικό δεσμό με δεκαοκτυλαμίνη. Οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες είναι διαλυτοί σε

τετραυδροφουράνιο (THF) και τα διαλύματα αυτά μπορούν να εγχυθούν σε στήλες χρωματογραφίας και να γίνει ο διαχωρισμός τους [91].

2.5.6. Μικροδιήθηση

Η λειτουργία ενός κελιού μικροδιήθησης, βασίζεται στο διαχωρισμό σωματιδίων διάφορων μεγεθών, όπως φαίνεται στο σχήμα 32. Με την εφαρμογή υπερπίεσης ξηρού αζώτου (2 atm) δίνεται η δυνατότητα στα νανοσωματίδια να διαπεράσουν το φίλτρο, του οποίου η αποφυγή μόλυνσης της επιφάνειάς του, επιτυγχάνεται με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος και ένας μικρός αριθμός νανοσωματιδίων άνθρακα και μετάλλου εγκλωβίζονται στο φίλτρο, ενώ τα φουλερένια και τα περισσότερα νανοσωματίδια το διαπερνούν [92].

Ένας τρόπος για να διαχωριστούν τα φουλερένια από τους νανοσωλήνες με την μικρο-διήθηση είναι να διαβραχεί το παραγόμενο υλικό νανοσωλήνων πρώτα μέσα σε διάλυμα CS₂. Τα αδιάλυτα μέρη συγκρατούνται κατά τη διήθηση ενώ τα φουλερένια που διαλύονται στο CS₂ περνούν από το φίλτρο και απομακρύνονται.



Σχήμα 32. Σχηματική απεικόνιση θαλάμου μικρο-διήθησης.

Αποτελεσματική μέθοδος διήθησης αποτελεί η τεχνική διήθησης διασταυρωμένης ροής σωληνοειδούς ίνας (hollow-fiber cross-flow filtration CCF) κατά την οποία το διάλυμα περνά αρκετές φορές μέσα από σωληνοειδή ίνα με συνεχή άντληση [87].

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί υψηλή απόδοση στον καθαρισμό των νανοσωλήνων, είναι αναγκαίο πολλές φορές να υποβληθούν σε περισσότερες από μια τεχνικές καθαρισμού και στο τελικό στάδιο να υποβληθούν σε μικρο-διήθηση.

Έπειτα από θερμική οξείδωση του υλικού στον αέρα και επεξεργασία του παραμένοντος υλικού με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, ακολουθεί φυγοκέντριση και το υλικό που συλλέγεται διαλύεται με τη βοήθεια υπερήχων σε διάλυμα χλωριδίου του βενζαλκονίου (benzalkonium chloride) και διηθείται με τη βοήθεια πολυτετραφθοροαιθυλενικών μεμβρανών υπό κενό. Η διαδικασία της διήθησης μπορεί να επαναληφθεί με τελική απόδοση που ξεπερνά το 90% για την περίπτωση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος [93].

2.5.7. Χρωματογραφία

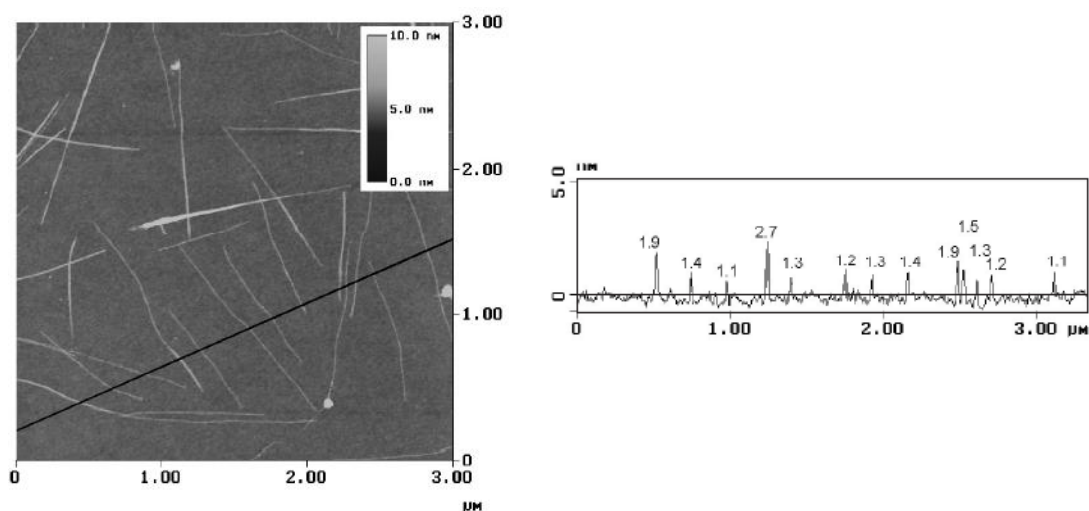
Η χρωματογραφία αποτελεί σημαντική μέθοδο καθαρισμού νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και πολλαπλών τοιχωμάτων και στο παρελθόν έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τον καθαρισμό των φουλερενίων. Σε αντίθεση όμως με τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι αδιάλυτοι στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Έτσι η πιο συνηθισμένη τεχνική καθαρισμού χρωματογραφίας είναι αυτή της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους (size exclusion chromatography) [91].

Με τη μέθοδο αυτή, εκτός από την απομάκρυνση νανοσωματιδίων άνθρακα, μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη και άμορφου άνθρακα, επιτυγχάνεται και διαχωρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα με βάση το μήκος τους. Εφαρμόζεται σε σταθεροποιημένες διασπορές επιφανειοδραστικών ουσιών που σχηματίζονται με κατάλληλη επεξεργασία του αρχικού υλικού. Κατά την επεξεργασία αυτή προστίθεται μικρή ποσότητα του υλικού σε υδατικό διάλυμα θειικού δωδεκυλιονατρίου SDS και μετά από έκθεση σε λουτρό υπερήχων σχηματίζεται

κολλοειδής διασπορά η οποία χρησιμοποιείται απευθείας στην χρωματογραφική στήλη [94].

Συγκριτικά με τη μικροδιήθηση, το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής καθαρισμού είναι ότι δεν παρατηρούνται μεγάλες απώλειες στην ποσότητα του υλικού αφού η περισσότερη ποσότητα που προστίθεται στη στήλη εκλούεται.

Μετά το χρωματογραφικό διαχωρισμό το υλικό συνήθως υποβάλλεται σε φυγοκέντριση ώστε να απομακρυνθεί η πλειονότητα των νανοσωλήνων που έχουν σωματίδια καταλύτη προσκολλημένα πάνω τους (Σχήμα 37). Η τεχνική της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους δεν μπορεί να διαχωρίσει τους απομονωμένους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος από τα συσσωματώματα τους αν και διαφέρουν μεταξύ τους μόνο ως προς τη διάμετρο [95].



Σχήμα 33. Αριστερά - Εικόνα από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης AFM του δεύτερου κλάσματος της χρωματογραφικής στήλης μετά από φυγοκέντριση. Η υψηλή καθαρότητα του δείγματος, το οποίο αποτελείται κυρίως από νανοσωλήνες μονού τοιχώματος και από συσσωματώματά τους, φαίνεται από το μικρό περιεχόμενο σε ακαθαρσίες άμορφου άνθρακα. Δεξιά – Ανάλυση της διατομής κατά μήκος της μαύρης γραμμής της αριστερής εικόνας.

2.5.8. Πυράκτωση σε κενό

Οι νανοσωλήνες, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες αναδιατάσσονται και η δομή των τοιχωμάτων τους βελτιώνεται. Η τεχνική αυτή, πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 1600 °C περίπου και σε χαμηλή πίεση (10^{-3} Pa). Επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του γραφιτικού άνθρακα και των φουλερενίων καθώς επίσης και η τήξη των μεταλλικών σωματιδίων [82].

2.6. Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε πάρα πολλές εφαρμογές. Εκτός των μηχανικών, δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, παρουσιάζουν αξιοσημείωτες θερμικές και οπτικές ιδιότητες. Στην αρχή, οι νανοσωλήνες άνθρακα αντιμετωπίστηκαν με μεγάλο ενδιαφέρον από την κοινότητα των ερευνητών εξαιτίας της ξεχωριστής τους ηλεκτρονικής δομής. Καθώς άλλες εξαιρετικές τους ιδιότητες έχουν ανακαλυφθεί, όπως αυτή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, το μοναδικό φάσμα σκέδασης Raman και οι ασυνήθιστες μηχανικές τους ιδιότητες, υπάρχει ανεπτυγμένο το ενδιαφέρον γύρω από τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν στη νανοηλεκτρονική και σε μια πληθώρα άλλων εφαρμογών.

2.6.1. Ηλεκτρικές ιδιότητες

2.6.1.1. Ηλεκτρικές ιδιότητες και δομή

Η εμφάνιση μεταλλικής και ημιαγώγιμης συμπεριφοράς στους νανοσωλήνες άνθρακα, επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις αγωγιμότητας σε υλικό νανοσωλήνων αμέσως μετά την παραγωγή του, σε μεμονωμένους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, σε νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων αλλά και σε συστοιχίες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος. Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την ηλεκτρονική απόκριση είναι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (ατέλειες, χειρικότητα, διάμετρος κ.α.) και ο βαθμός κρυσταλλικότητας της δομής.

Με τις τεχνικές μικροσκοπίας σάρωσης σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM) και φασματοσκοπίας σάρωσης σήραγγας (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) μπορεί να συσχετισθεί η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Τα αποτελέσματα σε συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις αποδεικνύουν την μεταλλική συμπεριφορά των arm-chair δομών ενώ οι χειρικές και zig-zag δομές εμφανίζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, η σχέση μεταξύ των n και m , είναι ένα μέτρο για το αν ο νανοσωλήνας θα

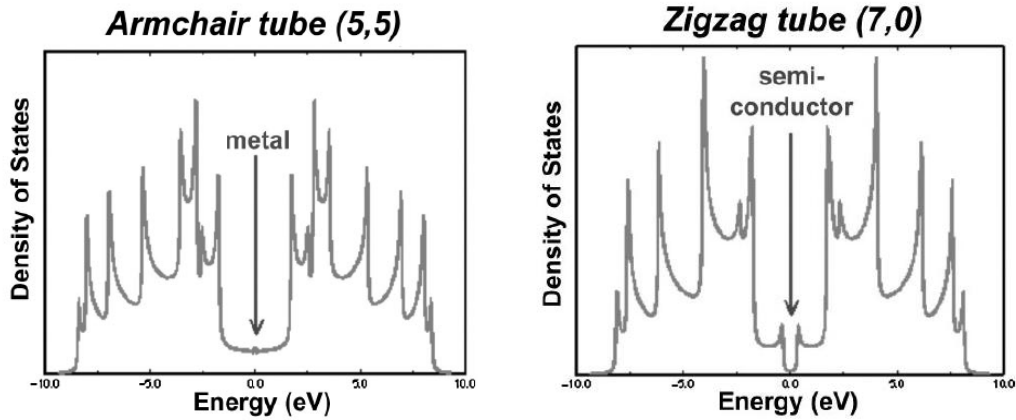
παρουσιάζει αγωγή ή ημιαγωγή συμπεριφορά. Για έναν (n, m) νανοσωλήνα, αν ισχύει :

$$n - m = 3q$$

όπου q ακέραιος, τότε ο νανοσωλήνας ανήκει στους αγωγούς. Αν όχι, ο νανοσωλήνας ανήκει στους ημιαγωγούς.

Ο συσχετισμός δομής και ηλεκτρικών ιδιοτήτων με τις τεχνικές STM και STS στηρίζεται στον προσδιορισμό της πυκνότητας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Σε ένα νανοσωλήνα μεταλλικού χαρακτήρα η πυκνότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων δεν είναι ποτέ μηδενική για οποιαδήποτε τιμή της ενέργειας και δεν παρατηρούνται ενεργειακά χάσματα. Οι νανοσωλήνες ημιαγωγιμίου χαρακτήρα εμφανίζουν μηδενική πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων σε μια περιοχή ενεργειών που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού [96].

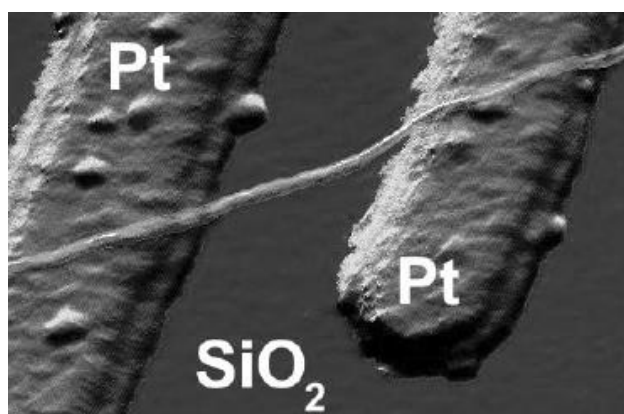
Στα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας (Σχήμα 24) εμφανίζονται στην περίπτωση των νανοσωλήνων χαρακτηριστικές οξείες κορυφές οι οποίες ονομάζονται van Hove μοναδικότητες. Οι κορυφές αυτές δεν εμφανίζονται στα αντίστοιχα διαγράμματα του γραφίτη και είναι αποτέλεσμα του κβαντικού περιορισμού των ηλεκτρονίων κατά την ακτινική διεύθυνση των νανοσωλήνων. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαδίδονται κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα σχηματίζοντας στάσιμα κύματα με την περιφέρεια του, τροποποιώντας ανάλογα τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας.



Σχήμα 34. Πυκνότητα καταστάσεων (κατακόρυφος άξονας) σε συνάρτηση με την ενέργεια (οριζόντιος άξονας) για νανοσωλήνες με *armchair* δομή (5,5) και *zigzag* δομή (7,0) αριστερά και δεξιά, αντίστοιχα. Η ζώνη σθένους αντιστοιχεί στις αρνητικές τιμές ενώ η ζώνη αγωγιμότητας στις θετικές τιμές ενέργειας. Η ενέργεια Φέρμι βρίσκεται στα 0 eV. Ο νανοσωλήνας με *armchair* δομή είναι μεταλλικού χαρακτήρα ενώ ο νανοσωλήνας με *zigzag* δομή ημιαγώγιμου χαρακτήρα λόγω της εμφάνισης ενεργειακού χάσματος.

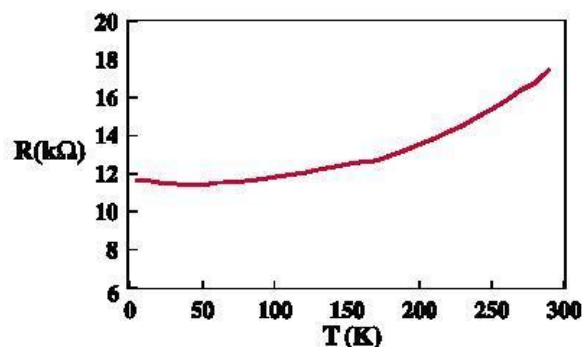
Η ύπαρξη ατελειών στη δομή των νανοσωλήνων, επηρεάζει τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Συνήθως, δια μέσου της ελαττωματικής περιοχής του νανοσωλήνα προκύπτει μειωμένη αγωγιμότητα. Στους *armchair* νανοσωλήνες που εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά, μια αταξία στη δομή, όπως η εισαγωγή πενταγώνων ή επταγώνων, μπορεί να οδηγήσει στην ημιαγώγιμη συμπεριφορά της περιοχής αυτής [34,97]. Κατά την παρουσία τους σε ηλεκτρικό πεδίο, εξαιτίας του μεγάλου λόγου του μήκους προς τη διάμετρό, (μεγαλύτερος από 1000:1) παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή εκπομπής ηλεκτρονίων. Συγκριτικά με τους SWCNTs, οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος (DWCNTs) επιδεικνύουν χαμηλή τάση πεδίου και υψηλότερη σταθερότητα εκπομπής. Επιπλέον, η απόδοση των DWCNTs στην εκπομπή πεδίου εξαρτάται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα [98].

Προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους νανοσωλήνες άνθρακα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές που αποσκοπούν κυρίως στη δημιουργία επαφής μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων και νανοσωλήνων (Σχήμα 35), καθώς και ετεροεπαφών μεταξύ νανοσωλήνων μεταλλικού και ημιαγωγικού χαρακτήρα. Οι τεχνικές αυτές γεφυρώνουν ουσιαστικά τους νανοσωλήνες με τον μακρόκοσμο.



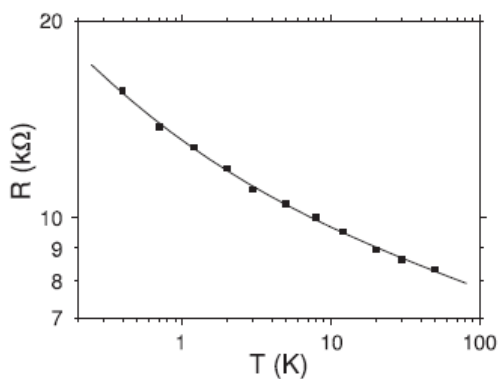
Σχήμα 35. Νανοσωλήνας άνθρακα ο οποίος έχει εναποτεθεί σε νανοηλεκτρόδια Pt τα οποία βρίσκονται πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Για την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων όσον αφορά στις ενδογενείς ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σχηματίστηκαν βελτιωμένες επαφές μετάλλου-νανοσωλήνα χαμηλής αντίστασης. Μεταλλικοί νανοσωλήνες μονού τοιχώματος μήκους μερικών μικρών ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, παρουσίασαν αντίσταση της τάξεως δεκάδων έως και εκατοντάδων $k\Omega$. Νανοσωλήνας μονού τοιχώματος μήκους 3 μm , μπορεί να εμφανίσει χαμηλή αντίσταση έως 12 $k\Omega$ [96]. Η γραμμική αντίσταση ελαττώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας λόγω της μειωμένης σκέδασης των φωτονίων στις χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ μια ελαφριά αύξηση παρατηρείται για θερμοκρασίες κάτω των 30 K (Σχήμα 36). Η αύξηση αυτή στις χαμηλές θερμοκρασίες, οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε φαινόμενα ηλεκτρονιακού περιορισμού τα οποία παρατηρούνται σε συστήματα μίας διάστασης.



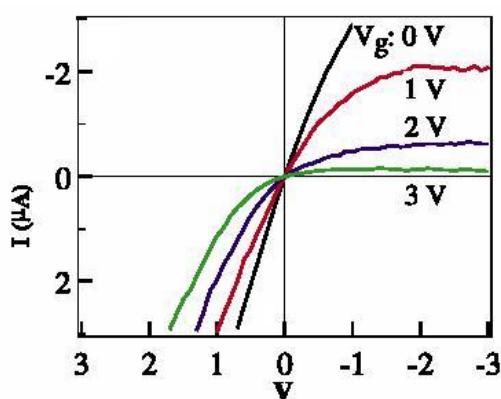
Σχήμα 36. Η αντίσταση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε μεταλλικής συμπεριφοράς νανοσωλήνα μονού τοιχώματος ο οποίος βρίσκεται σε επαφή με δύο ηλεκτρόδια Ti.

Δείγματα μεμονωμένων νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων, που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο εξάτμισης γραφίτη μέσω δημιουργίας ηλεκτρικού τόξου με χαμηλές ωμικές επαφές, εμφανίζουν μια διαφορετική συμπεριφορά. Η αντίσταση τους αυξάνει εκθετικά με ελάττωση της θερμοκρασίας και αυτή η μη μεταλλική συμπεριφορά οδηγεί στη διαπίστωση ότι το γραφιτικό τους πλέγμα περιέχει ατέλειες σε πολύ μικρό βαθμό όπως και σε αυτό του απλού κρυσταλλικού γραφίτη (Σχήμα 37).



Σχήμα 37. Η ηλεκτρική αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ενός απομονωμένου νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων με 300 nm απόσταση επαφών

Επίσης, μετρήσεις πάνω σε μεμονωμένους ημιαγώγιμους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος από διάφορες ομάδες ερευνητών, έδειξαν ότι εμφανίζουν συμπεριφορά τρανζίστορ σε θερμοκρασία δωματίου [99,100]. Η αγωγιμότητα τους δηλαδή μπορεί να μεταβληθεί κατά τάξεις μεγέθους κάτω από διάφορες τάσεις κατωφλίου (Σχήμα 38). Οι νανοσωλήνες φαίνονται να εμφανίζουν αγωγιμότητα τύπου p, η οποία χάνεται με την εφαρμογή θετικών τάσεων κατωφλίου οπότε και το σύστημα εισέρχεται σε κατάσταση μονωτή. Δείγματα ημιαγώγιμων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος εμφάνισαν χαμηλή αντίσταση της τάξης μερικών εκατοντάδων kΩ σε μετρήσεις που πραγματοποίησε ο Zhou και οι συνεργάτες του. Η μικρή τιμή της αντίστασης επιτρέπει την μεταφορά υψηλών ρευμάτων μέσα από το δείγμα σε σχετικά χαμηλές τάσεις που είναι πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό στην επίδοση των τρανζίστορ.



Σχήμα 38. Χαρακτηριστικές καμπύλες έντασης ρεύματος – τάσης σε ημιαγώγιμη συμπεριφοράς νανοσωλήνα μονού τοιχώματος κάτω από διάφορες τιμές τάσεως κατωφλίου V_g .

Οι επαφές μεταξύ μεταλλικών-ημιαγώγιμων και ημιαγώγιμων-ημιαγώγιμων νανοσωλήνων, έχουν ευρέως μελετηθεί. Οι επαφές μεταλλικών-ημιαγώγιμων νανοσωλήνων σχηματίζουν επαφές Shottky στα σημεία διασταύρωσης. Χαρακτηριστικό της επαφής Shottky είναι η ανορθωτική της συμπεριφορά στις καμπύλες μεταφοράς ρεύματος-τάσης [101].

2.6.1.2. Υπεραγωγιμότητα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν να επιδείξουν και υπεραγώγιμες ιδιότητες. Πρώτοι ο Kasumov και οι συνεργάτες του το έτος 1999 ανέφεραν φαινόμενα υπεραγωγιμότητας σε «σχοινιά» νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος σε θερμοκρασία κάτω του 1 K. Παρατήρησαν επίσης, ότι η παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και η θερμοκρασία μπορούσαν να τροποποιήσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Δύο χρόνια αργότερα οι ίδιοι συγγραφείς ανέφεραν ότι συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα στους 0,55 K [102]. Πιο πρόσφατες μελέτες, αναφέρουν ότι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος διαμέτρου 4 Å εγκλεισμένοι σε ζεολιθικές μήτρες εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα κάτω από τους 20 K. Υπολογισμοί στατιστικής μηχανικής επιβεβαιώνουν την πιθανότητα υπεραγωγιμότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος πολύ μικρών διαμέτρων [103].

2.6.2. Μηχανικές ιδιότητες

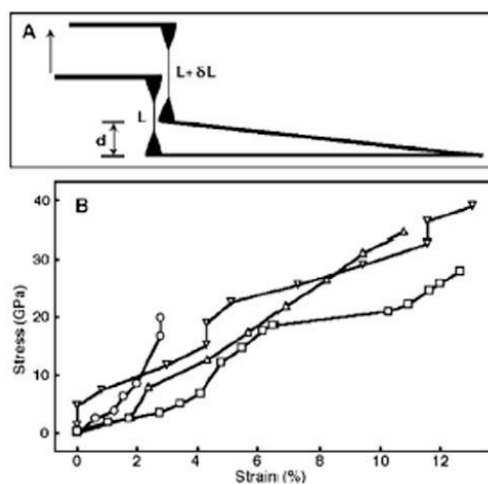
Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν εκπληκτικές μηχανικές ιδιότητες, το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο από την πρώτη στιγμή που ανακαλύφθηκαν, κατ' αναλογία με το γραφίτη. Οι προσδοκίες για τους νανοσωλήνες άνθρακα ήταν να επιδείξουν ανάλογα υψηλή τάση και ελαστικότητα όπως ο γραφίτης, του οποίου το μέτρο ελαστικότητας στη διεύθυνση των επιπέδων του, είχε υπολογιστεί περίπου 1,06 TPa και αντοχή σε εφελκυσμό η οποία κατ'εκτίμηση υπολογίστηκε από τον Perepelkin να φτάνει τα 130 GPa, με βάση τις ιδιότητες των δεσμών C-C [104-105].

Ένας αριθμός εργασιών είχαν χρησιμοποιήσει προσομοιώσεις υπολογιστών για να μελετήσουν τις ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, λόγω της έως τότε μη επαρκούς διαθέσιμης ποσότητας τους, εργασίες που επιβεβαίωναν τη θεωρητικά αναμενόμενη συγγένεια στις μηχανικές ιδιότητες των CNTs με το γραφίτη [107-108]. Η πρώτη ακριβής μηχανική μέτρηση έγινε σε MWNTs που είχαν παραχθεί με τη μέθοδο τόξου-εκκένωσης, κατά την οποία το μέτρο ελαστικότητας για έναν αριθμό νανοσωλήνων υπολογίστηκε ότι είναι 0,41-4,15 TPa [109-110]. Εξάλλου οι Falvo et

αι παρατήρησαν αναστρέψιμη κάμψη των MWNTs με ακτίνα καμπυλότητας περίπου 25 nm, υποδεικνύοντας πρωτοφανή ευκαμψία [111].

Η πρώτη απευθείας μέτρηση έγινε από τον Wong et al το 1997 χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) και το μέτρο ελαστικότητας των MWNTs που μετρήθηκε ήταν κατά μέσο όρο 1,28 TPa. Το σημαντικότερο όμως είναι ότι έκανε τις πρώτες μετρήσεις αντοχής, βρίσκοντας την αντοχή κάμψης 14 GPa [112]. Ο Salvetat και η ομάδα του με παρόμοια μέθοδο βρήκαν το συντελεστή ελαστικότητας περίπου 810 GPa [113].

Οι τελευταίες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έγιναν από τον Yu et al το 2000 όταν κατάφεραν να κάνουν μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης σε MWNTs μέσα σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) [114]. Το μέτρο ελαστικότητας που μετρήθηκε είχε τιμές που κυμαίνονταν από 0,27 έως 0,95 TPa, η παραμόρφωση έφτασε μέχρι και 12 %, και η αντοχή κυμάνθηκε στο εύρος 11-63 GPa. Αυτό επιτρέπει μια εκτίμηση της σκληρότητας του νανοσωλήνα περίπου στα 1240 J/g. Άλλωστε, θραύση παρατηρήθηκε μόνο στο εξωτερικό τοίχωμα του MWNT, με τα εσωτερικά τοιχώματα να αυξομειώνουν το μήκος τους σαν ένα μηχανισμό «ξίφους-θήκης».

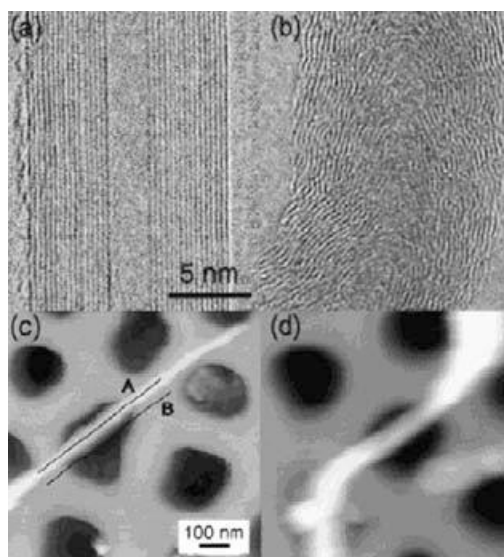


Σχήμα 39. Καμπύλες τάσης παραμόρφωσης για μεμονωμένους MWNTs που προέκυψαν κάνοντας χρήση SEM [114].

Οι μετρήσεις πάνω σε SWNTs άργησαν να επιτευχθούν λόγω της δυσκολίας χειρισμού τους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας ήταν 0,32-1,47 TPa, η αντοχή υπολογίστηκε 10-52 GPa και 5,3 % η παραμόρφωση. Η σκληρότητα υπολογίστηκε στα 770 J/g. Η θραύση παρατηρήθηκε σε νανοσωλήνες που βρίσκονταν περιμετρικά τη δέσμης, ενώ οι υπόλοιποι νανοσωλήνες διολίσθησαν μεταξύ τους [115-116].

Η διολίσθηση στο εσωτερικό των δεσμών θέτει ένα σοβαρό περιορισμό στις μηχανικές τους ιδιότητες. Το χαμηλό μέτρο διάτμησης σημαίνει ότι το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή για δέσμες νανοσωλήνων SWNT απέχουν πολύ από τις τιμές που αναμένονται για μεμονωμένους νανοσωλήνες. Ο διαχωρισμός των δεσμών είναι εξαιρετικά δύσκολος. Ο Forgo και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι SWNTs μπορούν να συνενωθούν σε δέσμες εάν υποβληθούν σε ακτινοβολία ηλεκτρονίων [117,118]. Με λεπτούς χειρισμούς της ποσότητας και της ενέργειας της ακτινοβολίας βρήκαν ότι μπορούν να αυξήσουν το μέτρο κάμψης των δεσμών στα 750 GPa, πλησιάζοντας αυτό των μεμονωμένων νανοσωλήνων.

Οι MWNTs που παράγονται με τη μέθοδο CVD αναμένεται να έχουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές ελαστικότητας και τάσης από τους αντίστοιχους MWNTs που παρήχθησαν με τη μέθοδο τόξου εκκένωσης. Οι πρώτες μετρήσεις έγιναν πάλι από τον Salvétat και τους συνεργάτες του χρησιμοποιώντας την τεχνική με το AFM (σχήμα 40). Το μέτρο ελαστικότητας που μετρήθηκε ήταν μεταξύ 12 και 50 GPa [113]. Σχεδόν αμέσως ο Xie και η ομάδα του έκαναν μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης σε δέσμες MWNTs προερχόμενες από CVD [119]. Οι τιμές που πήραν ήταν 0,45 TPa για το μέτρο του Young και περίπου 4 GPa για την αντοχή. Η πολύ μεγάλη μείωση στο μέτρο ελαστικότητας για τους MWNTs από CVD σε σχέση με αυτούς από τόξο εκκένωσης δείχνει σαφώς ότι η τιμή αυτή είναι πολύ ευαίσθητη στη συγκέντρωση ατελειών.



Σχήμα 40. Εικόνες από TEM a) MWNT παραγόμενος από τόξο εκκένωσης b) MWNT από CVD. [113].

Δεδομένου ότι οι μηχανικές ιδιότητες των νανοςωλήνων είναι εξαιρετικές, ήταν αναμενόμενο να προκαλέσουν αμέσως το ενδιαφέρον των ερευνητών για την εκμετάλλευσή τους σε εφαρμογές που απαιτούν υλικά υψηλής μηχανικής απόδοσης.

2.6.3. Θερμικές ιδιότητες

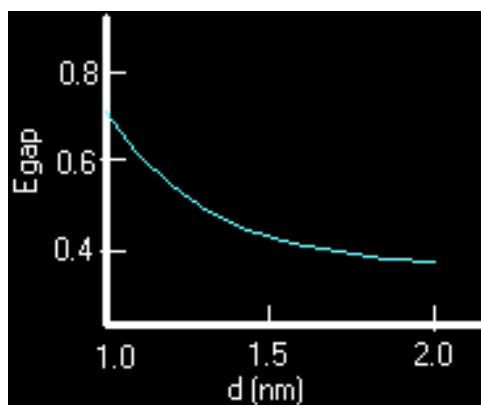
Οι νανοςωλήνες άνθρακα, επιδεικνύουν εξαιρετικές θερμικές ιδιότητες. Χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα καλοί θερμικοί αγωγοί κατά μήκος τους, και επίσης καλοί μονωτές πλευρικά του άξονά τους. Οι υψηλής συχνότητας δονήσεις του δεσμού C-C παρέχουν θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη και από αυτήν του διαμαντιού. Έχει αναφερθεί, ότι η θερμική αγωγιμότητά τους εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από τη θερμοκρασία και έχει υπολογιστεί η θερμική αγωγιμότητα ενός νανοςωλήνα να αγγίζει τα 2980 W/K m [120,121]. Το 2000 η ομάδα του Berber, υπολόγισε μια ασυνήθιστα υψηλή τιμή περίπου στα 6600 W/K m σε θερμοκρασία δωματίου για έναν νανοςωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος [122]. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο χαλκός, που είναι πολύ γνωστός για την εξαιρετική θερμική του αγωγιμότητα, μεταδίδει 385 W/ K m. Επιπλέον, έχει προσδιοριστεί πειραματικά ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοςωλήνων άνθρακα μειώνεται εκθετικά με τη

συγκέντρωση των ατομικών κενών στο πλέγμα τους [121]. Η μέγιστη θερμική τους ευστάθεια, ανέρχεται περίπου στους 750°C στον αέρα και στους 2800°C στο κενό [97]. Τέλος, η θερμική τους σταθερότητα μειώνεται με τη μείωση της διαμέτρου τους, αλλά και με την ύπαρξη ατελειών στη δομή τους.

2.6.4. Οπτικές Ιδιότητες

Η ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να απορροφούν ή να σκεδάζουν το φως, αλλά και να φθορίζουν, εξαρτάται από τη διάμετρο και τη χειρομορφία τους. Με αυτό τον τρόπο, ο καθορισμός των χαρακτηριστικών διανυσμάτων του σωλήνα αλλά και της διαμέτρου, πραγματοποιείται με οπτικές μετρήσεις [123]. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι οι οπτικές του ιδιότητες επηρεάζονται και από το μήκος του νανοσωλήνα, όπου κατά την αύξησή του ενισχύεται η ικανότητά του να απορροφά το φως, αλλά και να φθορίζει στο κοντινό υπέρυθρο φάσμα [124].

Το ενεργειακό χάσμα στους μεταλλικούς νανοσωλήνες άνθρακα είναι ίσο με $0,0\text{ eV}$. Σε αυτούς που εμφανίζουν όμως ημιαγώγιμη συμπεριφορά, η τιμή του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από την διάμετρό τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.17 [125]. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι σε μεγαλύτερες διαμέτρους εξαφανίζεται η οπτική τους ενεργότητα [34]. Ένας θεωρητικός υπολογισμός από διάφορους ερευνητές αναφέρει ότι πρέπει να υπάρχει ένα μικρό χάσμα και στους μεταλλικούς νανοσωλήνες στο επίπεδο Fermi, λόγω της καμπυλότητάς τους και της αλληλεπικάλυψης των π/σ δεσμικών και π^*/σ^* αντιδεσμικών τροχιακών [126].



Σχήμα 41. Εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη διάμετρο του νανοσωλήνα

2.6.5. Χημικές ιδιότητες – Αλληλεπιδράσεις

2.6.5.1. Αλληλεπιδράσεις νανοσωλήνων-μετάλλων

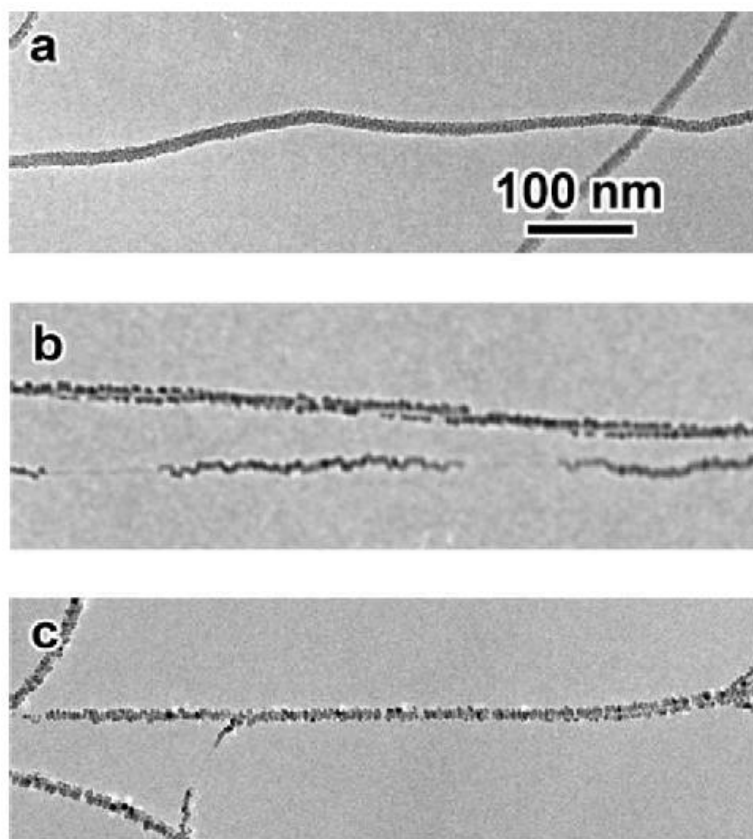
Πολλές εφαρμογές των νανοσωλήνων στηρίζονται στην αλληλεπίδραση τους με μέταλλα, με πιο χαρακτηριστικές εκείνες που αφορούν τη δημιουργία επαφών στους νανοσωλήνες χαμηλής ωμικής αντίστασης, καθώς και με την κατασκευή μεταλλικών και υπεραγώγιμων νανοκαλωδίων.

Τα μέταλλα μετάπτωσης σχηματίζουν δεσμούς με τα άτομα άνθρακα ανάλογα με τον αριθμό των μη κατειλημμένων d τροχιακών των ατόμων τους. Μέταλλα όπως Al, Au και Pd που δεν έχουν κενά d τροχιακά έχουν μια αμελητέα αλληλεπίδραση με τους νανοσωλήνες, ενώ μέταλλα όπως Ni, Fe, και Co που διαθέτουν μερικά κενά d τροχιακά εμφανίζουν ορισμένη διαλυτότητα στον άνθρακα σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Ισχυροί δεσμοί με τον άνθρακα σχηματίζονται με τα άτομα μετάλλων που διαθέτουν αρκετά κενά d τροχιακά, όπως το Ti και το Nb. Τα παραγόμενα καρβίδια είναι μεγάλης σταθερότητας.

Η ισχύς των δεσμών μεταξύ μετάλλου και επιφάνειας νανοσωλήνα, οφείλεται στην καμπυλότητα της επιφάνειας. Αυτή επιφέρει έναν επανυβριδισμό των sp^2 τροχιακών του άνθρακα και του d τροχιακού του μετάλλου σε σχέση με τον αντίστοιχο δεσμό ανάμεσα στο d τροχιακό του μετάλλου και του επίπεδου γραφιτικού φύλλου. Ενώ ο τελευταίος έχει πιο πολύ ετεροπολικό χαρακτήρα, ο δεσμός μετάλλου και άνθρακα στους νανοσωλήνες εμφανίζει ομοιοπολικά χαρακτηριστικά [127].

Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν και πειραματικά από τα πειράματα που διεξήγαγε ο Zhang κ.α. μελετώντας τις επικαλύψεις διαφόρων μετάλλων πάνω σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος [128]. Το Ti λόγω της ισχυρής του αλληλεπίδρασης με τον νανοσωλήνα σχημάτισε συνεχείς και ομοιόμορφες επικαλύψεις, ενώ άλλα μέταλλα μικρότερης χημικής συγγένειας με τον άνθρακα εμφάνισαν μια κατά περιοχές ομοιόμορφη επικάλυψη ή και ασύνδετα κρυσταλλικά σωματίδια, χωρίς καθόλου να επικαλύπτουν την επιφάνεια του νανοσωλήνα (Σχήμα 42).

Τα παραπάνω και δεδομένης της αγωγιμότητας του καρβιδίου του τιτανίου καθιστούν πολύ σημαντικές αυτές τις επικαλύψεις στη δημιουργία ηλεκτρικών επαφών χαμηλής ωμικής αντίστασης.



Σχήμα 42. Φωτογραφίες από TEM στις οποίες φαίνονται διάφοροι τύποι εναποθέσεων μετάλλων πάνω σε απομονωμένους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος. (a) ομοιόμορφη επικάλυψη Ti 5 nm. (b) και (c) Επικαλύψεις Ni και Pd αντίστοιχα, 5 nm, στις οποίες τα μέταλλα έχουν την τάση να σχηματίζουν διακριτά σωματίδια διαφόρων μεγεθών εξαιτίας των ασθενών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-νανοσωλήνα.

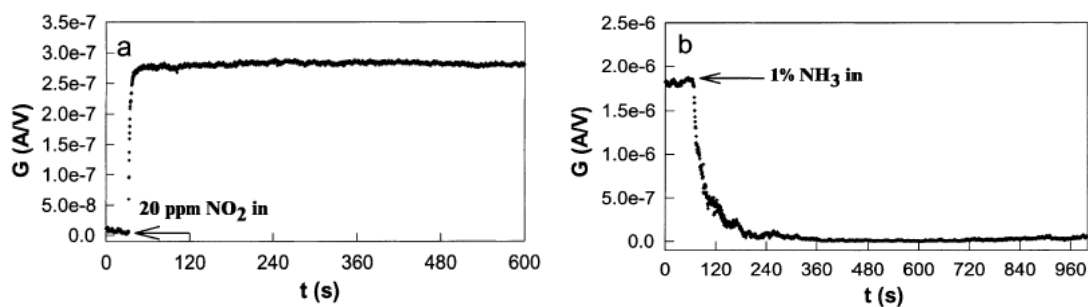
2.6.5.2. Αλληλεπιδράσεις με μικρά μόρια

Πολλές από τις φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα μεταβάλλονται κατά την αλληλεπίδραση τους με μικρά μόρια. Οι ημιαγωγιμοί χαρακτήρα νανοσωλήνες, είναι πολύ ευαίσθητοι όσον αφορά τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες όταν βρεθούν σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον. Η αγωγιμότητα τους για παράδειγμα μπορεί να μεταβληθεί και ως προς το μέτρο της κατά πολλές τάξεις μεγέθους, αλλά και ως προς το είδος της (είδος φορέων αγωγιμότητας).

Οι νανοσωλήνες εμφανίζονται ιδιαίτερα ευαίσθητοι στη μοριακή προσρόφηση οξυγόνου. Η αγωγιμότητα των νανοσωλήνων αυξάνει σημαντικά και αυτό οφείλεται στο ότι τα μόρια του οξυγόνου αποσπών ηλεκτρόνια από τους νανοσωλήνες προσδίδοντας τους με αυτό τον τρόπο ένα ντόπινγκ οπών.

Μελέτες που έγιναν από τον Kong κ.α., απέδειξαν ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μεγάλης ευαισθησίας αισθητήρες σε θερμοκρασία δωματίου [129].

Όταν οι νανοσωλήνες εκτίθενται σε πολύ μικρή συγκέντρωση NO_2 (200 ppm), αυξάνουν την αγωγιμότητα τους κατά 3 τάξεις μεγέθους σε μερικά δευτερόλεπτα (Σχήμα 43). Τα μόρια του NO_2 αποσπών ηλεκτρονικό φορτίο οδηγώντας σε αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων των οπών και σε ενίσχυση της αγωγιμότητας τύπου p του νανοσωλήνα. Αντίθετα, έκθεση τους σε πολύ μικρή συγκέντρωση (2 %) NH_3 , οδηγεί στην ελάττωση της αγωγιμότητας κατά δύο τάξεις μεγέθους. Η NH_3 προσδίδει ένα μικρό αριθμό ηλεκτρονίων στους νανοσωλήνες και ελαττώνει την συγκέντρωση των φορέων των οπών. Επειδή οι παραπάνω επιδόσεις είναι πολύ γρήγορες και πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου κάνουν τους αισθητήρες νανοσωλήνων να υπερέχουν σε σχέση με τους συμβατικούς.



Σχήμα 43. Η μεταβολή της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο ενός απομονωμένου νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος: *a)* σε 200 ppm NO_2 σε αργό (αριστερά) και *b)* σε 1% NH_3 σε αργό (δεξιά).

Νανοσωλήνες που έχουν τροποποιηθεί με διάφορες φυσικές και χημικές μεθόδους, λειτουργούν σαν πολύ εξειδικευμένοι αισθητήρες μεγάλης ευαισθησίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι οι επικαλυμμένοι με ένα μη συνεχές στρώμα Pd ημιαγώγιμοι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, που λειτουργούν ως αισθητήρες μοριακού υδρογόνου. Η αγωγιμότητα τους ελαττώνεται δραστικά όταν εκτεθούν σε ρεύμα μίγματος αέρα και υδρογόνου περιεκτικότητας 400 ppm. Οι αισθητήρες αυτοί είναι αντιστρέψιμης συμπεριφοράς, δηλαδή επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν στο περιβάλλον τους δεν υπάρχει μοριακό υδρογόνο [130].

2.6.5.3. Σύνθεση παραγώγων νανοσωλήνων άνθρακα

Πολλές φορές είναι ιδιαίτερα χρήσιμο να επέμβουμε στους νανοσωλήνες άνθρακα με χημικές ή φυσικές μεθόδους, ώστε να προσκολληθούν πάνω τους συγκεκριμένα μόρια ή χαρακτηριστικές ομάδες, τα οποία θα τους προσδώσουν σημαντικές ιδιότητες χωρίς να τροποποιήσουν, όσο αυτό είναι δυνατό, τις εγγενείς ιδιότητες των νανοσωλήνων. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται σύνθεση παραγώγων (functionalization).

Η δημιουργία παραγώγων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε με επέμβαση στα ανοικτά άκρα των νανοσωλήνων είτε στην παράπλευρη τους επιφάνεια. Στη χημεία των ανοικτών άκρων και της παράπλευρης επιφάνειας, τα παράγωγα σχηματίζονται με την δημιουργία ομοιοπολικών αλλά και μη ομοιοπολικών δεσμών.

Όταν επεμβαίνουμε χημικά στις άκρες των νανοσωλήνων οι βασικές ηλεκτρονικές τους ιδιότητες διατηρούνται. Οι ανοικτές άκρες των νανοσωλήνων είναι πολύ πιο δραστικές εξαιτίας των ελεύθερων sp^2 δεσμών και δημιουργούν σταθερά παράγωγα.

Η προσθήκη κατάλληλου υδρογονάνθρακα μακριάς αλυσίδας στα άκρα νανοσωλήνων μονού τοιχώματος, τους καθιστά διαλυτούς σε οργανικούς διαλύτες. Για παράδειγμα, τα παράγωγα που περιλαμβάνουν καρβοξυλικές ομάδες μπορούν να μετατραπούν σε αμίδια της δεκαοκτυλαμίνης (ODA) τα οποία είναι διαλυτά [131]. Η μακριά αλυσίδα του υδρογονάνθρακα παίζει έναν σημαντικό ρόλο στην εξασθένιση των δυνάμεων Van der Waals ανάμεσα στους νανοσωλήνες.

Είναι δυνατό επίσης, να επέμβουμε άμεσα σε νανοσωλήνες που περιλαμβάνουν στο άκρο τους καρβοξυλομάδα με δεκαοκτυλαμίνη και να συνθέσουμε παράγωγα με τη δημιουργία ιοντικών δεσμών [132]. Με τη μέθοδο αυτή, προκύπτουν διάφορα πλεονεκτήματα όπως το ότι αποτελεί την πιο απλή διαδικασία για τη δημιουργία διαλυτών νανοσωλήνων σε μεγάλη κλίμακα με χαμηλό κόστος. Ένα άλλο πλεονέκτημα, είναι ότι στον ιοντικό δεσμό το κατιόν μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα οργανικά ή ανόργανα κατιόντα καθώς και ότι μπορούν να επιτραπούν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με βιολογικά μόρια, γεγονός που αποτελεί τη βάση ανάπτυξης βιοσυμβατικών νανοσωλήνων.

Οι διαστάσεις των νανοσωλήνων, καθώς και η μοναδική τους μοριακή δομή, τους προσδίδουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως γέφυρες που θα συνδέουν βιομόρια με μικρο ή μακρο συσκευές, οι οποίες θα ανιχνεύουν και θα καταγράφουν πληροφορίες που αφορούν τις διάφορες βιοεργασίες. Η κατασκευή των νανοαισθητήρων αυτών, στηρίζεται στο γεγονός ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στο περιβάλλον τους και στα βιομόρια που αποτελούν το στόχο της εκάστοτε νανοδιάταξης. Τα βιομόρια μεταφέρουν πολλά ιόντα τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σε σχέση με την χημειορόφηση απλών αερίων και μικρών μορίων. Προκειμένου να δημιουργηθούν αυτές οι γέφυρες, θα πρέπει οι νανοσωλήνες να τροποποιηθούν χημικά και να συντεθούν κατάλληλα παράγωγα.

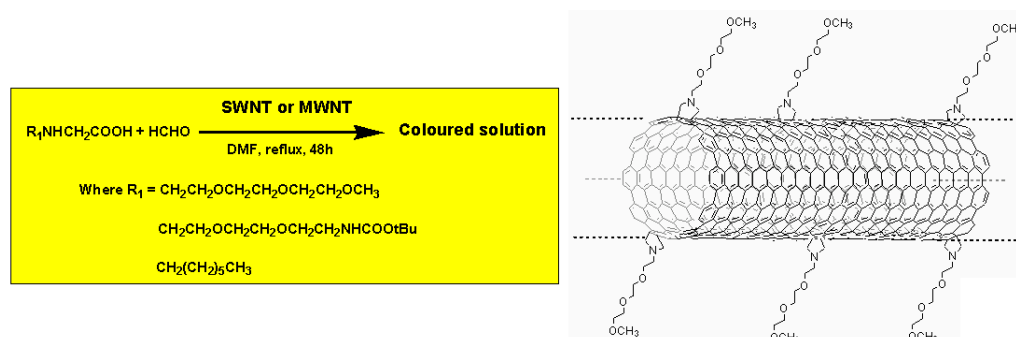
Η γραφική sp^2 δομή της επιφάνειας είναι ισχυρά υδροφοβική και χημικά αδρανής, γεγονός που δυσχεραίνει τη σύνθεση παραγώγων (και άρα την ειδική αναγνώριση βιομορίων). Παρόλα αυτά, στη διαδικασία χημικής τροποποίησης επιβάλλεται συνήθως η διατήρηση της δομής αυτής για να μην αλλοιωθούν τα

ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά. Αυτό συμβαίνει κυρίως με τη σύνθεση μη ομοιοπολικών πλευρικών παραγώγων.

Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η κατασκευή βιοαισθητήρων είναι η ακινητοποίηση βιομορίων πάνω στους νανοσωλήνες. Η αναγνώριση και η ακινητοποίηση τους, γίνεται από κατάλληλα επιλεγμένες ομάδες που έχουν σταθεροποιηθεί πάνω στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Για παράδειγμα, η ομάδα πυρενίου είναι γνωστό ότι αντιδρά ισχυρά με το γραφιτικό φύλλο μέσω της π επιστοίβαξης και με ανάλογο τρόπο αλληλεπιδρά και με την πλευρική επιφάνεια των νανοσωλήνων, δημιουργώντας ένα σημείο σταθεροποίησης [133].

Μόρια λοιπόν που περιέχουν την ομάδα αυτή μπορούν να δημιουργήσουν μη ομοιοπολικούς δεσμούς με την επιφάνεια των νανοσωλήνων, ενώ το άλλο άκρο τους μπορεί να αντιδράσει με ομάδες από βιομόρια του περιβάλλοντος τους και να τα ακινητοποιήσει. Με τη μέθοδο αυτή, μπορούν να ακινητοποιηθούν πρωτεΐνες οι οποίες περιέχουν πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες στην επιφάνεια τους, όταν αυτές αντιδράσουν με ομάδες εστέρων ηλεκτριμιδίου που βρίσκονται στα άκρα των σταθεροποιημένων μορίων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων [133].

Πολλές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στη χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων, ώστε να εμφανίσουν μια σχετικά καλή διαλυτότητα σε ορισμένους διαλύτες. Στις περιπτώσεις που μας ενδιαφέρει κυρίως η καλή διαλυτότητα των παραγώγων, μπορούμε να επέμβουμε με την δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών εκτός από τα άκρα και στην παράπλευρη επιφάνεια των νανοσωλήνων. Πολλές είναι οι χημικές διαδικασίες που έχουν δοκιμαστεί με επιτυχία προς την κατεύθυνση αυτή, όπως μεταξύ άλλων η προσθήκη νιτριλίων, η φθορίωση, η αλκυλίωση, η αρυλίωση και η 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη (Σχήμα 44).

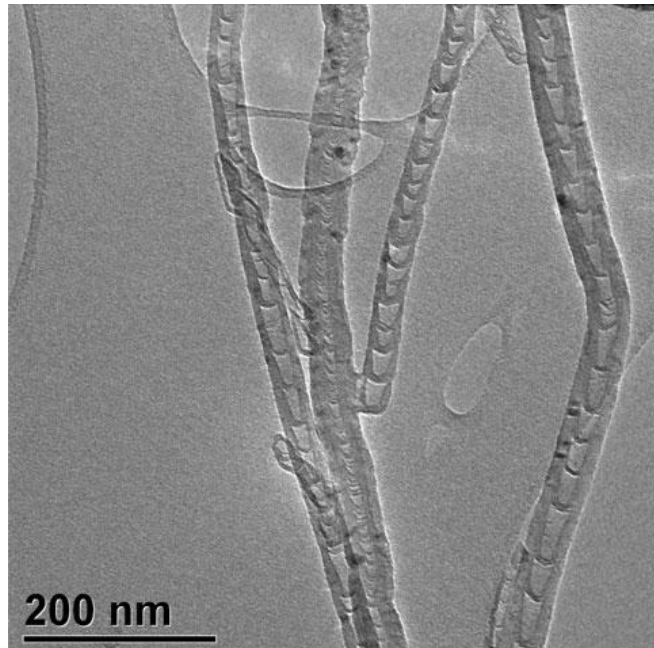


Σχήμα 44. Εφαρμογή της 1,3 διπολικής κυκλοπροσθήκης στην παράπλευρη επιφάνεια νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος.

Για παράδειγμα, η διαδικασία της δημιουργίας παραγώγων η οποία βασίζεται στην 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη του υλιδίου του αζομεθυνίου, που ενεργοποιείται από τη συμπύκνωση ενός α αμινοξέος και μιας αλδεΐδης, έχει οδηγήσει σε έναν υψηλό βαθμό διαλυτότητας και είναι συνεπής για όλους τους τύπους νανοσωλήνων [134]. Τα παράγωγα, διαλύονται πολύ καλά σε διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο, η ακετόνη, η μεθανόλη, η αιθανόλη και το νερό, είναι λιγότερο διαλυτά σε τολουόλιο και τετραυδροφουράνιο και πρακτικά αδιάλυτα σε λιγότερο πολικούς διαλύτες όπως ο διαιθυλαιθέρας και το εξάνιο.

2.7. Νανοςωλήνες άνθρακα εμπλουτισμένοι με άζωτο (N-CNTs)

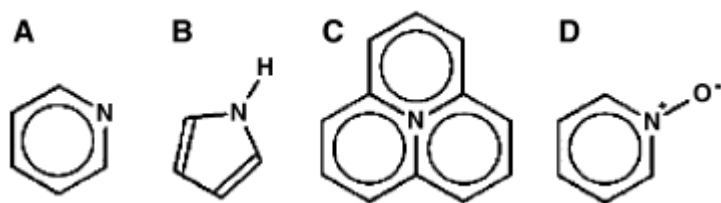
Ο εμπλουτισμός (doping) των CNTs με ετεροάτομα (heteroatoms), προσφέρει ένα πρακτικό μονοπάτι για το συνδυασμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, με τη δημιουργία νέων δομών που τροποποιούν την ηλεκτρονιακή τους κατάσταση. Το βόριο και το άζωτο είναι μεταξύ των πλέον αποτελεσματικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό των νανοςωλήνων άνθρακα (dopants), λόγω του μικρού τους ατομικού μεγέθους, παρόμοιο με αυτό του ατόμου άνθρακα. Μπορούν έτσι να έχουν αυξημένες πιθανότητες εισαγωγής στο πλέγμα των νανοςωλήνων. Ειδικότερα, ο εμπλουτισμός (doping) με άτομα αζώτου έχει ιδιαίτερη απήχηση, καθώς έχουν θεωρητικά προβλεφθεί και πειραματικά παρατηρηθεί σημαντικές αλλαγές στη σκληρότητα, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη χημική δραστηριότητα των εμπλουτισμένων CNTs. Τα επιπρόσθετα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων επί των ατόμων N, τα οποία όμως δεν τροποποιούν την εξαγωνική δομή του γραφιτικού φύλλου, μπορούν να ενισχύσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Οι N-CNTs βρέθηκαν να είναι αποκλειστικά μεταλλικοί αγωγοί ή να έχουν ένα μικρό ενεργειακό χάσμα, αυξάνοντας έτσι την ικανότητα αποθήκευσης και προσφέροντας τη δυνατότητα μεγαλύτερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με τους μη εμπλουτισμένους CNTs. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι εμπλουτισμένοι με άζωτο CNTs παρουσιάζουν μια δομή παρόμοια με μπαμπού, με τακτικώς διατεταγμένα τμήματα (Σχήμα 45).



Σχήμα 45. Αντιπροσωπευτική TEM μικρογραφία των N-CNTs με δομή παρόμοια με μπαμπού κατά μήκος του άξονα του σωλήνα.

Τα άτομα αζώτου, που εισέρχονται στα φύλλα γραφενίου ως υποκατάστατα του άνθρακα, θα μπορούσαν επίσης να τροποποιήσουν αξιοσημείωτα τη δύναμη προσρόφησης των νανοσωλήνων προς ξένα στοιχεία, η οποία με τη σειρά της, τροποποιεί σε μεγάλο βαθμό τη συνολική καταλυτική δραστηριότητα, καθώς και εκλεκτικότητα ενός καταλύτη. Γενικώς, το άζωτο ενσωματώνεται στο πλέγμα του CNT κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του. Οι πιθανές διαμορφώσεις σύνδεσης του N σε γραφιτικά πλέγματα φαίνονται στο Σχήμα. 46. Οι τέσσερις πιο κοινές διαμορφώσεις σύνδεσης είναι :

- (α) τύπου πυριδίνης – με sp^2 υβριδισμό σε εξαγωνικό δακτύλιο,
- (β) τύπου πυρρολίου - με sp^2 υβριδισμό σε πενταγωνικό δακτύλιο,
- (γ) υποκατάσταση με sp^3 υβριδισμό σε εξαγωνικό δακτύλιο,
- και (δ) οξειδωμένο πυριδινικό.



Σχήμα 46. Τρόποι σύνδεσης του αζώτου που βρέθηκαν σε N-CNTs (a-πυριδινικό b-πυρρολικό c-τεταρτοταγές d-οξειδωμένο πυριδινικό).

Οι N-CNTs χαρακτηρίζονται ως καινούργια υλικά άνθρακα τα οποία μπορούν να επιδεικνύουν αυξημένη χημική δραστηριότητα για διεργασίες ηλεκτρονικής μεταφοράς. Αν και πολλές μελέτες έχουν εκτιμήσει σημαντικά τη σχέση μεταξύ των ιδιοτήτων, της δομής, και της σύνθεσης αυτών των νανοσωλήνων, η επίδραση του εμπλουτισμού με άζωτο δεν έχει πλήρως τεκμηριωθεί [135].

2.8. Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα λόγω των εξαιρετικών και διαφορετικών τους ιδιοτήτων, αποτελούν υλικά πρακτικά και δυνητικά εφαρμόσιμα σε πάρα πολλούς τομείς της τεχνολογίας, οι οποίοι παρατίθενται παρακάτω :

2.8.1. Στα σύνθετα υλικά

Οι νανοσωλήνες άνθρακα λόγω των ξεχωριστών μηχανικών τους ιδιοτήτων, έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε άλλα υλικά βελτιώνοντας την αντοχή τους και μειώνοντας το βάρος τους.

Η αποτελεσματικότητα των σύνθετων υλικών εξαρτάται από την ύπαρξη καλής συνοχής ανάμεσα στη μήτρα και στο ενισχυτικό υλικό, και καλής μεταφοράς φορτίου ανάμεσα τους. Αν και θα ήταν αναμενόμενο οι νανοσωλήνες άνθρακα να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικό υλικό σε πολυμερείς μήτρες, αντικαθιστώντας τις ίνες άνθρακα, ωστόσο δεν έχουν εμφανίσει μέχρι στιγμής σημαντικά πλεονεκτήματα. Αυτό συμβαίνει διότι οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν τον ίδιο λόγο μήκος προς διάμετρο με τις πολυμερικές αλυσίδες. Επιπρόσθετα, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζονται συναθροισμένοι μέσα στην πολυμερική μήτρα, έχοντας μια τελείως διαφορετική μηχανική συμπεριφορά από αυτήν που θα εμφάνιζαν αν ήταν απομονωμένοι μεταξύ τους.

Με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης των νανοσωλήνων άνθρακα ως ενισχυτικό υλικό, θα πρέπει να απομονωθούν και να καταταχθούν ομοιόμορφα μέσα στη μήτρα, αλλά και να τροποποιηθούν χημικά στην επιφάνειά τους ώστε να αυξηθεί η συνοχή τους με τις πολυμερικές αλυσίδες. Τέτοιες εφαρμογές είναι η ενσωμάτωσή τους σε στρατιωτικές στολές, σε αλεξίσφαιρα γιλέκα, στους προφυλακτήρες των οχημάτων, στις ρακέτες αντισφαίρισης, στους σκελετούς των ποδηλάτων, στα μπαστούνια του golf κ.α [34]. Μία επιπλέον εφαρμογή είναι η χρήση τους ως ενισχυτικό στην παραγωγή τσιμέντου, μειώνοντας τη θερμική αγωγιμότητά του έως 20 % και αυξάνοντας την αντοχή του περίπου κατά 70 % [136].

Η αντοχή των σύνθετων υλικών ενισχύεται σημαντικά με την ελαστική συμπεριφορά των νανοσωλήνων, απορροφώντας την ενέργεια κατά την επιβολή

εξωτερικών φορτίων. Μήτρα νανοκρυσταλλικής αλουμίνας ενισχυμένη με νανοσωλήνες άνθρακα, έχει εμφανίσει αύξηση στην αντοχή σε ρηγμάτωση της τάξης του 25 %, χωρίς να μεταβληθεί η σκληρότητα της [137].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα επειδή έχουν μικρή τάση για ρηγμάτωση κάτω από θλιπτικά φορτία, παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τις συμβατικές ίνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό υλικό [138]. Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα σε άλλα υλικά, καθιστά τα υλικά αυτά αγωγίμα λόγω των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Μία εφαρμογή της δυνατότητας αυτής είναι στη δημιουργία υλικών που απορροφούν την ακτινοβολία ραντάρ ('stealth' εφαρμογές) και άλλων που επιτρέπουν την ηλεκτροστατική βαφή τους, όπως στη βιομηχανία αυτοκινήτων. Έχουν γίνει αναφορές για δημιουργία υφασμάτων που ελέγχουν ηλεκτρονικά την κατάσταση του ανθρώπου που τα φοράει, για παράδειγμα τη θερμοκρασία και τους παλμούς του [63]. Επίσης, πραγματοποιούνται έρευνες και για κατασκευή τεχνητών μυών από νανοσωλήνες [42].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν επεκταθεί ακόμη και σε διαστημικές εφαρμογές, καθώς η Nasa τους έχει χρησιμοποιήσει στην κατασκευή διαστημικών οχημάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 47.



Σχήμα 47. Διαστημικό όχημα της Nasa (Morphing Glider)

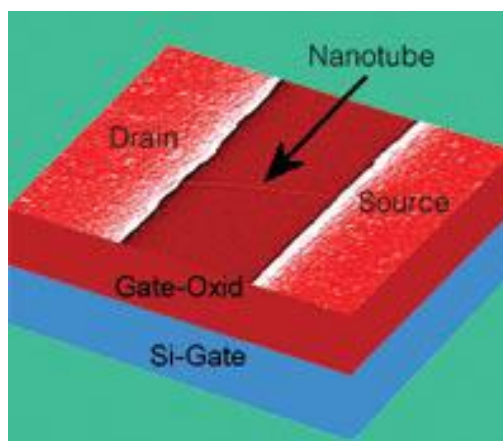
Τα επόμενα χρόνια, προετοιμάζεται μια άκρως φιλόδοξη εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα, η οποία αφορά στην κατασκευή του ανελκυστήρα του διαστήματος. Ο ανελκυστήρας αυτός, θα αποτελείται από νήμα νανοσωλήνων που θα συνδέει τη γη με ένα γεωσταθερό αντικείμενο στο διάστημα (σχήμα 48) [42].



Σχήμα 48. Διαστημικός ανελκυστήρας

2.8.2. Στα ηλεκτρονικά κυκλώματα

Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στρέφεται στη δημιουργία κυκλωμάτων μικρότερων διαστάσεων, καθώς τα μικρότερα ολοκληρωμένα κυκλώματα οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες. Στο σχήμα 49 παρουσιάζεται ένα μικροκύκλωμα από νανοσωλήνα άνθρακα. Με τη μετατροπή των ημιαγωγικών νανοσωλήνων σε μη αγώγιμη κατάσταση και με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης καταστρέφονται μόνο οι μεταλλικοί CNTs, οπότε δημιουργείται δίκτυο από ημιαγωγούς νανοσωλήνες που μετατρέπονται σε μονωτές και αντιστρόφως [34]. Το πρώτο τρανζίστορ από νανοσωλήνες άνθρακα κατασκευάστηκε από την IBM το 2001. Αξίζει να αναφερθεί, ότι τα τρανζίστορ αποτελούν βάσεις όλων των ηλεκτρονικών συστημάτων, καθώς δρουν σαν γέφυρες που μεταφέρουν δεδομένα από το ένα μέρος του κυκλώματος στο άλλο [139].



Σχήμα 49. Τρανζίστορ από νανοσωλήνα άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω του υψηλού λόγου του μήκους προς τη διάμετρό τους, της σταθερότητάς τους σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος και της χαμηλής τάσης εκπομπής ηλεκτρονίων, αποτελούν υλικά ιδανικά για χρήση τους σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια καθώς και στις διατάξεις σε οθόνες υγρών κρυστάλλων για μεγάλη απόδοση και μικρή κατανάλωση ρεύματος [42].

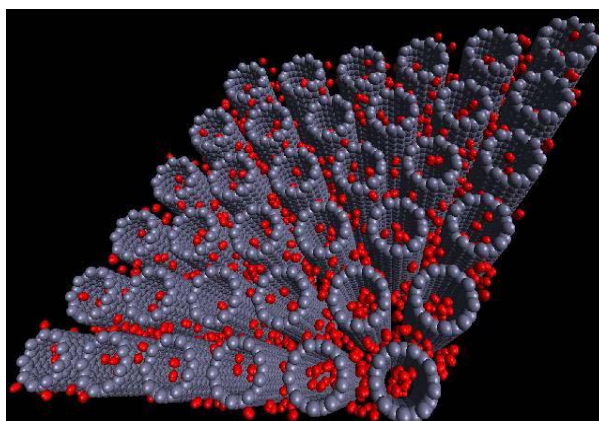
2.8.3. Αποθήκευση ενέργειας

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διακρίνονται από τα χαρακτηριστικά εκείνα που είναι επιθυμητά σε ένα υλικό, για να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες και πυκνωτές. Οι νανοσωλήνες εμφανίζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως και 1000 m²/g), καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, λεία επιφάνεια, μεγάλη χημική σταθερότητα και ιδίως η γραμμική τους γεωμετρία καθιστά την επιφάνειά τους αρκετά προσιτή στον ηλεκτρολύτη [34,42]. Έχει αναφερθεί ότι οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν την υψηλότερη αντίστροφη χωρητικότητα από όλα τα είδη του άνθρακα για χρήση σε μπαταρίες λιθίου [140].

Άλλη μία εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι στα ηλεκτρόδια σε κελιά καυσίμου, εξαιτίας της μεγάλης θερμικής τους αγωγιμότητας και της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας. Με βάση την ιδανική συμπεριφορά Nernstian, ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια άνθρακα που καθορίζει την απόδοση ενός κελιού καυσίμου, είναι ο υψηλότερος στους νανοσωλήνες. Σε πρόσφατες έρευνες

έγινε σύνθεση ηλεκτροδίων κελιών καυσίμων που αποτελούνται από υπόστρωμα νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, με καταλύτη σωματίδια Pt μεγέθους 2-3 nm και ηλεκτρολύτη H_3PO_4 , το οποίο συνδυάζει πολύ καλή απόδοση με μικρές διαστάσεις και βάρος [141].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης για την αποθήκευση αερίων και κυρίως υδρογόνου. Το υδρογόνο πλεονεκτεί ως πηγή ενέργειας, διότι το μοναδικό προϊόν καύσης του είναι το νερό, και μπορεί επίσης να ανακτηθεί με ευκολία. Έτσι, ικανοποιώντας τους περιορισμούς που αφορούν στον όγκο και το βάρος του, απαιτείται ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου. Οι δυο διαδεδομένες μέθοδοι για αποθήκευσή του στους νανοσωλήνες άνθρακα, είναι η φυσική προσρόφησή του ή η χημική προσρόφησή του σε αυτούς. Στην πρώτη μέθοδο, η σύνδεση του υδρογόνου στην επιφάνεια ελέγχεται με δυνάμεις Van Der Waals, διατηρώντας τη μοριακή του δομή, ενώ στη δεύτερη το ατομικό υδρογόνο δημιουργεί με τους νανοσωλήνες άνθρακα χημικούς δεσμούς. Η αποθήκευση του υδρογόνου στους νανοσωλήνες ακολουθεί διάφορους τρόπους, όπως στο εσωτερικό τους, στην επιφάνεια των SWCNTs ή στην εξωτερική επιφάνεια των MWCNTs, μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών των MWCNTs, καθώς και μεταξύ των νανοσωλήνων όταν αυτοί βρίσκονται υπό τη μορφή συστοιχίας (σχήμα 50) [34]. Το ποσό του ροφημένου υδρογόνου ελαττώνεται συναρτήσει της διαμέτρου και του αριθμού των τοιχωμάτων του νανοσωλήνα και το μέγιστο ποσό που έχει αναφερθεί, είναι περίπου ίσο με 3,3 % της μάζας του αντίστοιχου νανοσωλήνα μονού τοιχώματος [142].



Σχήμα 50. Αποθήκευση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα

2.8.4. Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Στη μικροσκοπία ατομικής δύναμης, με την βοήθεια μιας ακίδας προσαρτημένης στο άκρο ενός κατάλληλου βραχίονα, μετράται με σάρωση η τοπική δύναμη που ασκείται στην ακίδα από τα στοιχεία κάποιας επιφάνειας. Τα στοιχεία αυτά καταγράφονται και δημιουργούν μια τρισδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας αυτής. Η ποιότητα της απεικόνισης εξαρτάται από τις ιδιότητες, αλλά και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του υλικού της ακίδας.

Οι συνήθεις ακίδες κατασκευάζονται από πυρίτιο ή νιτρίδιο του πυριτίου και έχουν σχήμα πυραμίδας [143]. Παρόλο που έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για να βελτιωθούν οι γεωμετρικοί παράγοντες και κυρίως η οξύτητα των ακίδων, υπάρχουν ακόμη σημαντικοί περιορισμοί. Οι πιο οξείες ακίδες παρουσιάζουν μεγαλύτερα προβλήματα φθοράς.



Σχήμα 51. *Νανοσωλήνας άνθρακα προσαρτημένος στην άκρη ακίδας πυριτίου για την καταγραφή δεδομένων στην μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).*

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν τις κατάλληλες φυσικές διαστάσεις για να αποτελέσουν ακίδες στη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy AFM) (Σχήμα 51). Το χαρακτηριστικό που τους κάνει να ξεχωρίζουν από άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό, είναι οι μηχανικές τους ιδιότητες.

Το μέτρο ελαστικότητας Young σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων κάθετα στο επίπεδο του γραφιτικού φύλλου είναι $\sim 1,3$ Tera pascal, ενώ αυτό των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος είναι ~ 1 Tera pascal, καθιστώντας τους

νανοσωλήνες άνθρακα ένα από τα πιο ισχυρά υλικά. Μία ακίδα από νανοσωλήνες άνθρακα διατηρεί την ακτίνα καμπυλότητας της σταθερή ύστερα από πολλές σαρώσεις, και χρησιμοποιώντας την ίδια ακίδα μπορούμε να έχουμε αξιόπιστες αναλυτικές πληροφορίες για τη μορφολογία της επιφάνειας. Η ελαστική της παραμόρφωση δεν της επιτρέπει να μεταβάλλει μόνιμα τη δομή της όταν τις ασκούνται εξωτερικές δυνάμεις. Διάφορες πειραματικές μελέτες, απέδειξαν ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να καμφθούν σε γωνίες κοντά στις 90^0 για πολλές φορές χωρίς να παρατηρηθεί αστοχία. Επίσης, μία ακίδα αποτελούμενη από ένα νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων, λόγω της νανομετρικής της διάστασης, επιτρέπει την ανίχνευση βαθιών και στενών σχηματισμών μιας επιφάνειας σε κλίμακα κάτω από 100 nm. Η μικρή της διάμετρος ~ 10 nm παρέχει υψηλή πλευρική ανάλυση [144].

Εκτός από τον προσδιορισμό της μορφολογίας επιφανειών, ακίδες νανοσωλήνων άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί και στη μελέτη της δομής βιομορίων. Μεγάλα μόρια πρωτεϊνών τα οποία δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν και να μελετηθούν με τεχνικές περίθλασης, μπορούν να μελετηθούν και να προσδιοριστεί η γεωμετρία τους [145]. Επίσης με την υψηλότερη ανάλυση που μπορούν να παρέχουν ακίδες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος λόγω της μικρότερης τους διάμετρο, επιτυγχάνεται υπομοριακή ανάλυση σε απομονωμένα συστήματα πρωτεϊνών [146].

2.8.5. Υλικά εκπομπής ηλεκτρονίων με επίδραση πεδίου

Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, χρησιμοποιούνται υλικά τα οποία μπορούν και εκπέμπουν ηλεκτρόνια κάτω από την επίδραση μικρών ηλεκτρικών πεδίων. Τα υλικά αυτά θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από μικρό κατώφλι ηλεκτρικού πεδίου εκπομπής, και να είναι σταθερά κάτω από μεγάλες πυκνότητες ρεύματος. Το μικρό κατώφλι πεδίου εκπομπής, επιτυγχάνεται για υλικά με χαμηλό έργο εξαγωγής και μεγάλο παράγοντα ενίσχυσης πεδίου.

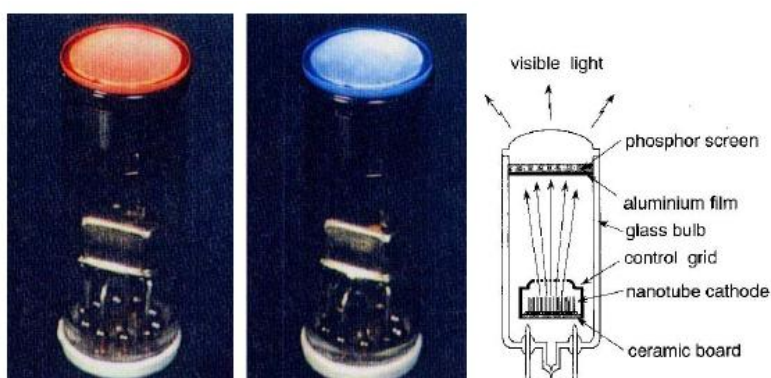
Το έργο εξαγωγής είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα του υλικού, ενώ ο παράγοντας ενίσχυσης πεδίου εξαρτάται κυρίως από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και είναι αντιστρόφως ανάλογος της ακτίνας καμπυλότητας της ακίδας του υλικού εκπομπής.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εκείνες τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα καλά υλικά για εκπομπή ηλεκτρονίων, δηλαδή διάμετρο στη νάνο-κλίμακα, υψηλή

ηλεκτρική αγωγιμότητα και χημική σταθερότητα. Σε σχέση με άλλα υλικά, όπως το Mo και το Si, τα οποία χρησιμοποιούνται στις συμβατικές ακίδες εκπομπής ηλεκτρονίων, εμφανίζουν πολύ πιο χαμηλές τιμές κατωφλίου πεδίου εκπομπής και μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Η σταθερότητα τους όμως καθώς και η ικανότητα μεταφοράς ρεύματος εξαρτώνται από τις τεχνικές παραγωγής και σύνθεσης τους.

Καθοδικές διατάξεις εκπομπής φωτός μεγάλης έντασης ακτινοβολίας έχουν κατασκευαστεί, στις οποίες η εκπομπή ηλεκτρονίων γίνεται από υλικό νανοσωλήνων άνθρακα. Η φωτεινή ακτινοβολία παράγεται με την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων πάνω σε υλικά με την ιδιότητα του φωσφορισμού (Σχήμα 52) [147].

Άλλες αξιόλογες διατάξεις, στις οποίες βρίσκει εφαρμογή η ιδιότητα της εκπομπής ηλεκτρονίων από τους νανοσωλήνες άνθρακα κάτω από επίδραση πεδίου, είναι οι επίπεδες οθόνες (Σχήμα 53) και οι ασφάλειες στα δίκτυα επικοινωνιών.



Σχήμα 52. Εκπομπή ορατού φωτός από καθοδική πηγή ακτινοβολίας. Το υλικό των νανοσωλήνων αποτελεί την κάθοδο της διάταξης. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την επιφάνεια των νανοσωλήνων και προσπίπτουν στην οθόνη φωσφορισμού η οποία αποτελεί την άνοδο.



Σχήμα 53. Οθόνη εκπομπής με επίδραση πεδίου 4.5 ιντσών κατασκευασμένη με βάση τους νανοσωλήνες άνθρακα.

2.8.6. Βιολογικές - Ιατρικές εφαρμογές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως μοριακοί αισθητήρες ανίχνευσης ή ‘εξερευνητές’ με πιθανές εφαρμογές στη χημεία, τη βιολογία και την ιατρική, εξαιτίας της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας και της δυνατότητας της χημικής τροποποίησής τους με λειτουργικές ομάδες. Η ειδική αντίσταση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος, έχει βρεθεί ότι μεταβάλλεται αισθητά με έκθεση τους σε αέριο περιβάλλον που περιέχει NO_2 , NH_3 , και O_2 . Μία άλλη αξιόλογη εφαρμογή, είναι η ηλεκτρική διέγερση μέσω νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος του εγκεφαλικού κυκλώματος, και η αναγέννηση των νευρώνων για την επαναφορά λειτουργιών που έχουν απολεσθεί [34,42,148].

Παρόλο που δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως η τοξικότητα ή μη των νανοσωλήνων άνθρακα, ωστόσο χρησιμοποιούνται ήδη σε ορισμένους τομείς της ιατρικής, όπως στη θεραπεία του καρκίνου, λειτουργώντας ως φορείς (‘νανοοχήματα’) αντικαρκινικών ουσιών σε κακοήθη κύτταρα. Μικροσκοπικοί νανοσωλήνες από άνθρακα, εμφυτεύονται σε καρκινικά κύτταρα και όταν αυτοί εκτεθούν σε ακτινοβολία στο εγγύς υπέρυθρο - από ένα λέιζερ - τότε θερμαίνονται, καταστρέφοντας το καρκινικό κύτταρο, ενώ τα υγιή κύτταρα χωρίς νανοσωλήνες παραμένουν άφθαρτα [149]. Αυτή η εφαρμογή αποτελεί επανάσταση στον τομέα της

ιατρικής, καθώς ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα είναι η θεραπεία του καρκίνου χωρίς να καταστραφεί ο υγιής ιστός του σώματος. Με τη συνήθη χημειοθεραπεία καταστρέφονται και τα καρκινικά κύτταρα αλλά και τα υγιή κύτταρα.

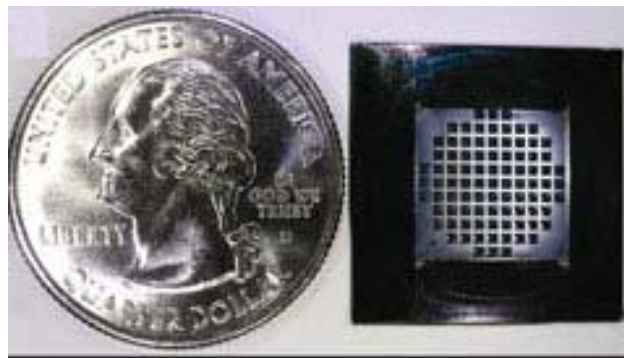
Επίσης, η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να τροποποιηθεί με ευκολία, έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως μέσα για τη μεταφορά φαρμάκων στο σώμα. Οι νανοσωλήνες επιτρέπουν την ελεγχόμενη αποδέσμευση του φαρμάκου στο συγκεκριμένο σημείο, ελαττώνοντας έτσι και τη δόση που πρέπει να λαμβάνει ο ασθενής και το επιτυγχάνουν αυτό με δύο τρόπους, είτε με το να είναι το φάρμακο προσκολλημένο πλευρικά ή πίσω από το σωλήνα, είτε να είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό του [150]. Τέλος, η ιδιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να φθορίζουν σε ένα μόνο μήκος κύματος ανάλογα με τη διάμετρο τους, επιτρέπει με τη χρήση ενός εύρους διαμέτρων νανοσωλήνων άνθρακα, τον κάθε ένα για διαφορετικό στόχο, να πραγματοποιείται διάγνωση πολλαπλών παθήσεων με μία μόνο εξέταση.

2.8.7. Νανοκαλώδια

Λόγω του κενού χώρου που υπάρχει στο εσωτερικό των νανοσωλήνων, παρέχεται η δυνατότητα να εισαχθούν σε αυτόν μέταλλα, καρβίδια, οξειδία ακόμα και πρωτεΐνες με θερμικές και χημικές μεθόδους. Αν το υλικό που θα εισαχθεί είναι σιδηρομαγνητικό, τότε το νανοκαλώδιο που δημιουργείται μπορεί να αποτελέσει ένα εναλλακτικό τρόπο αποθήκευσης μαγνητικών δεδομένων. Ιδιαίτερα τα νανοκαλώδια μονοκρυσταλλικού κράματος FeCo εμφανίζουν μεγάλα εξαναγκασμένα πεδία σε θερμοκρασία δωματίου και σε αυτά στηρίζονται πολλές μελλοντικές εφαρμογές [151]. Διατάξεις από τέτοια νανοκαλώδια έχουν μεγάλη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές υψηλής πυκνότητας αποθήκευσης μαγνητικών δεδομένων εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους και της ανισοτροπικής τους συμπεριφοράς που επιτρέπει τη χρήση μικρού μεγέθους μπιτ (bit), ένα μπιτ για κάθε νανοκαλώδιο. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά, εισάγονται στο εσωτερικό των νανοσωλήνων κυρίως μέσα από θερμολυτικές διαδικασίες στις οποίες συμμετέχουν οργανομεταλλικά συστατικά.

2.8.8. Άλλες εφαρμογές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας και της ικανότητάς τους να προσκολλούν σχεδόν κάθε χημικό είδος στα τοιχώματά τους, χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλυτικά υποστρώματα. Άλλες εφαρμογές, αφορούν στη χρήση τους στα φωτοβολταϊκά κελιά και τη δημιουργία νανοπορώδων μεμβρανών, π.χ. για καθαρισμό και αφαλάτωση νερού. Μια τέτοια μεμβράνη απεικονίζεται στο σχήμα 54, με μέγεθος μικρότερο και από αυτό του κέρματος. Οι νανοσωλήνες τοποθετούνται στο κέντρο κάθε τετραγώνου [152].



Σχήμα 54. Μεμβράνη από νανοσωλήνες άνθρακα

Τέλος, η πιθανή εφαρμογή στο στρατό και στην πολεμική τεχνολογία, αν και κρίνεται αντιδεοντολογικής βάσης εφαρμογή των CNTs, αποτελώντας μια δυνητική πραγματικότητα πρέπει να αναφερθεί. Οι τομείς που υπάρχει δυναμικό για τη χρήση τους, είναι οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, οι ηλεκτρονικές συσκευές και αισθητήρες, όπου η μείωση του μεγέθους και του βάρους με ταυτόχρονη αύξηση των δυνατοτήτων των συσκευών αυτών θα θέσει νέα δεδομένα στη πολεμική τεχνολογία και στο πεδίο μάχης.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ποιοτική ανάλυση, δηλαδή ταυτοποίηση των ενώσεων που αποτελούν κάποιο εξεταζόμενο υλικό ή ποσοτική ανάλυση, δηλαδή τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας τους σε αυτές, απευθυνόμαστε σε διάφορες τεχνικές ανάλυσης. Επιπλέον, για τη μελέτη των ιδιοτήτων των διαφόρων μορφών νανοσωλήνων άνθρακα (απλού ή πολλαπλού τοιχώματος), αλλά και όλων των χημικών τροποποιημένων παραγώγων τους, όπως οξειδωμένοι αλλά και χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί πλήθος πειραματικών τεχνικών ανάλυσης. Σε αυτό το σημείο, παρουσιάζονται συνοπτικά οι τεχνικές ανάλυσης της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης, της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X και της θερμοσταθμικής ανάλυσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται συχνά και για το χαρακτηρισμό των υλικών που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα.

3.1. Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, είναι από τα πιο διαδεδομένα συστήματα ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας, με διακριτική ικανότητα που προσεγγίζει τα 3 nm. Παρέχει πληροφορίες για την τοπογραφία και τη μορφολογία του δείγματος, το σχήμα, το μέγεθος και τη διάταξη των σωματιδίων που αποτελούν την επιφάνειά του ή προέρχονται από χημική διάβρωσή της. Επιπρόσθετα, με το SEM μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για το είδος και τη σύσταση του υλικού σε κλίμακα περίπου 1 μm.

Κατά την αλληλεπίδραση του δείγματος και των ηλεκτρονίων της δέσμης, μπορεί να συμβεί φόρτιση του δείγματος, η οποία θα εμποδίζει τη λήψη καλών φωτογραφιών λόγω ανάκλασης. Για το λόγο αυτό, το δείγμα πρέπει να είναι αγωγίμο και να αντέχει στο υψηλό κενό και στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων. Σε διαφορετική περίπτωση, αποτίθεται πάνω του ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού, το οποίο συνήθως είναι γραφίτης, χρυσός ή λευκόχρυσος [153].

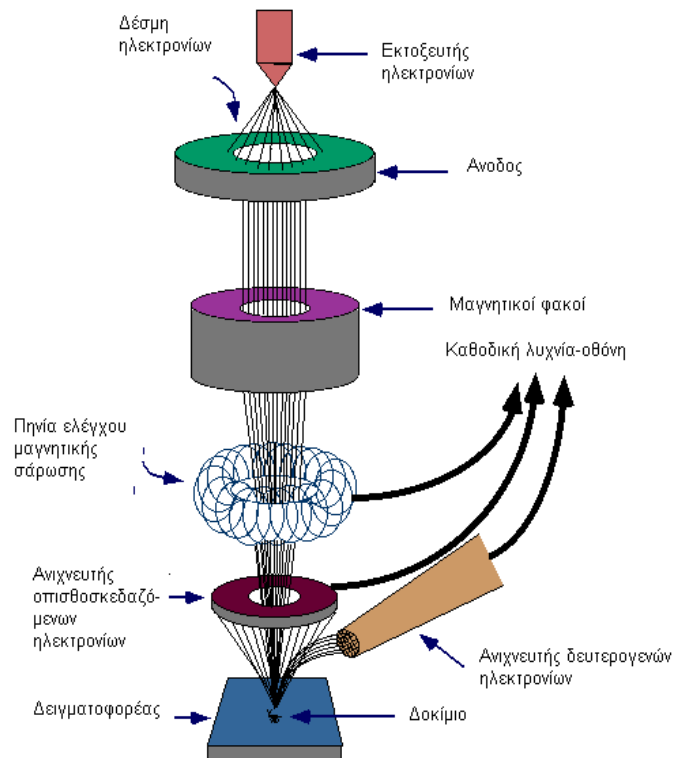
Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου, είναι όμοια με αυτή του οπτικού μικροσκοπίου με τη διαφορά ότι εστιάζει δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως πάνω στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος. Από την αλληλεπίδραση της δέσμης με την επιφάνεια του δείγματος εκπέμπονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες X. Τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας επηρεάζουν την ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων και με αυτό τον τρόπο αντλούνται πληροφορίες που αφορούν στη σύσταση και τη μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος. Κατά κανόνα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι εφοδιασμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDAX). Οι ακτίνες X εκπέμπονται ισοτροπικά από το δείγμα μετά από την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του, και περίπου το 1% συλλέγεται και αναλύεται από τον ανιχνευτή EDAX. Τέλος, το φάσμα που προκύπτει, επιτρέπει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού ενώ για ελαφρά στοιχεία απαιτούνται εκτεταμένες διορθώσεις απορρόφησης [154].

Βασικά στάδια λειτουργίας

Το μικροσκόπιο (σχήμα 55), αποτελείται από τις εξής βασικές διατάξεις: το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου είναι :

- 3.1.1 Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 3.1.2 Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3.1.3 Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.



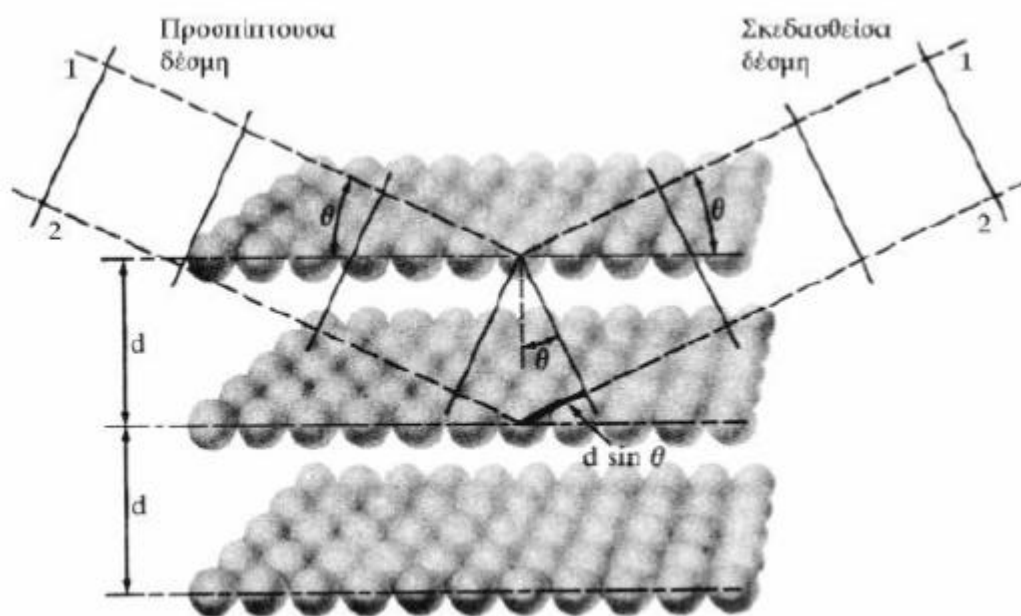
Σχήμα 55. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου[153]

3.2. Περίθλαση ακτίνων X

Η Περίθλαση ακτίνων X (X Ray Diffraction), βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του εξεταζόμενου υλικού (σχήμα 56). Από την γωνία περίθλασης θ , μπορεί να προσδιοριστεί η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων d με βάση τον νόμο του Braag ($n\lambda = 2d \sin\theta$, $n = 1,2,3,\dots$ η τάξη περίθλασης) και στη συνέχεια να προσδιοριστεί η ταυτότητα του εξεταζόμενου υλικού, καθώς η κάθε ένωση έχει τις δικές της χαρακτηριστικές αποστάσεις πλεγματικών επιπέδων. Επειδή η ένταση της περιελισσόμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί και ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης, αν μετρηθεί η ένταση της ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη διεύθυνση [155].

Σαν πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X, χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία με κατάλληλα επιλεγμένο υλικό ανόδου. Ηλεκτρόνια τα οποία εκπέμπονται από τη

θερμαινόμενη κάθοδο επιταχύνονται προς την επιφάνεια της ανόδου. Τα άτομα του υλικού της ανόδου διεγείρονται από ένα μικρό ποσοστό της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και εκπέμπουν ένα χαρακτηριστικό για κάθε υλικό φάσμα ακτίνων Χ. Για να είναι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία μονοχρωματική, χρησιμοποιείται ειδικό φίλτρο το οποίο επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας [155]. Στην περίπτωση που το υλικό της ανόδου είναι ο χαλκός, το φίλτρο επιτρέπει μόνο την K_{α} γραμμή του φάσματος του χαλκού (η οποία αντιστοιχεί σε μήκος κύματος $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) να δώσει φαινόμενα περίθλασης όταν προσπέσει πάνω στο εξεταζόμενο υλικό.



Σχήμα 56. Γεωμετρία ανάκλασης κατά Bragg

3.3. Θερμοσταθμική ανάλυση

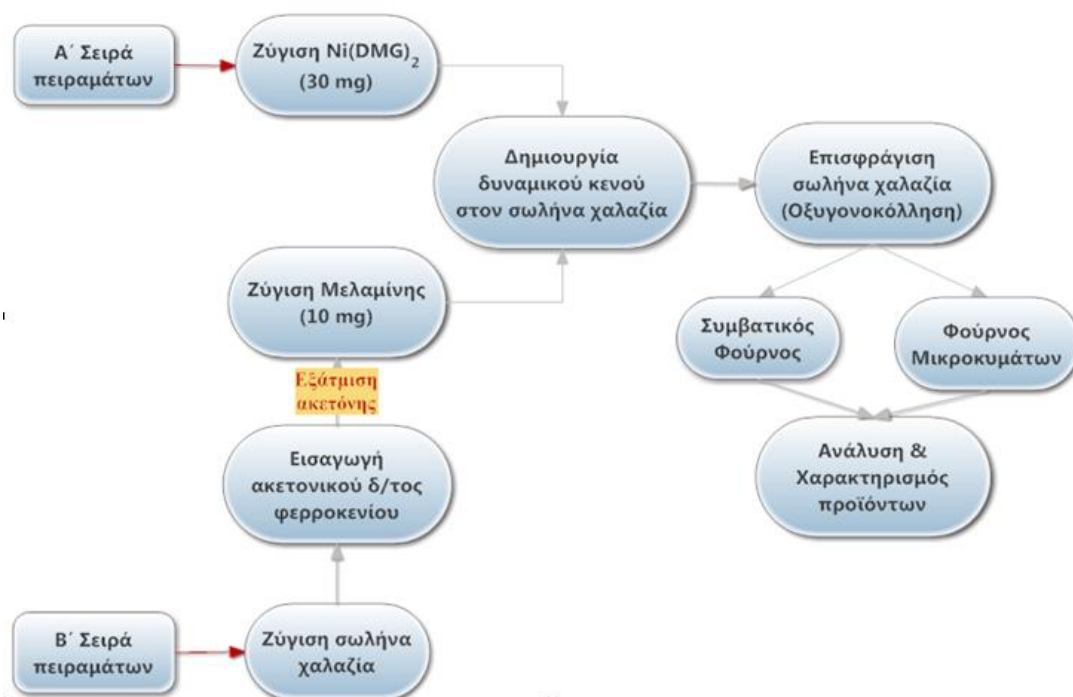
Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetry, TG) ανήκει στην κατηγορία των θερμικών μεθόδων ανάλυσης. Χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των υλικών όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Στην τεχνική αυτή, καταγράφεται συνεχώς η μάζα του εξεταζόμενου υλικού, η θερμοκρασία του και ο χρόνος της ανάλυσης. Από τα αποτελέσματα, είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία και το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση, και τις ποσότητες των ουσιών που αντέδρασαν. Οι πιο σημαντικές παράμετροι στη θερμοσταθμική ανάλυση, είναι η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου θέρμανσης, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον που δημιουργεί το φέρον ή το δραστικό αέριο το οποίο ρέει μέσα στο φούρνο, και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος [156]. Τα διάφορα συμπεράσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης προκύπτουν από τη μελέτη των θερμογραφημάτων TG τα οποία απεικονίζουν τη μεταβολή της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΛΥΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων. Στην Α' σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως πηγή άνθρακα η οργανομεταλλική ένωση $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, που παρέχει το πλεονέκτημα ότι αποτελεί συγχρόνως και πηγή καταλύτη (σωματίδια Ni). Στη Β' σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως πηγή άνθρακα η μελαμίνη ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) και ως πηγή καταλύτη και άνθρακα το φερροκένιο ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$). Τα δείγματα θερμολύθηκαν σε συμβατικό φούρνο και φούρνο μικροκυμάτων, στις θερμοκρασίες των 700°C , 800°C και 900°C . Τα προϊόντα αναλύθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) και με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Το διάγραμμα ροής των σταδίων της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται παρακάτω:

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

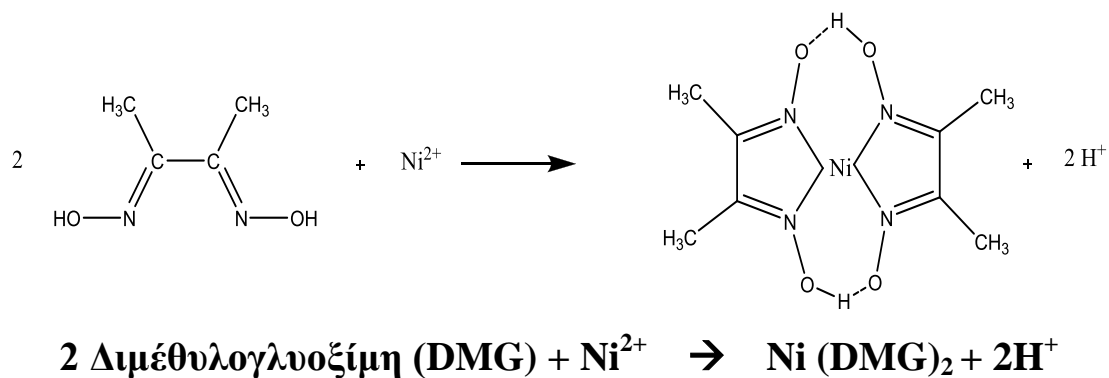


Διάγραμμα ροής των σταδίων της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

4.1. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με πηγή άνθρακα την οργανομεταλλική ένωση Ni(DMG)₂

Στόχος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, είναι η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με την τεχνική της πυρόλυσης στερεάς ουσίας, αφού πρώτα το δείγμα έχει εισαχθεί σε σωλήνα quartz (χαλαζίας) και στη συνέχεια τοποθετηθεί κατάλληλα στη διάταξη κενού για επισφράγιση του σωλήνα μέσω οξυγονοκόλλησης. Επίσης, γίνεται χαρακτηρισμός του παραγόμενου υλικού και επιλογή των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης.

Η παραγωγή των νανοσωλήνων βασίστηκε στη μέθοδο της θερμόλυσης της οργανομεταλλικής ένωσης Ni(DMG)₂ (σύμπλοκο του Ni με διμεθυλογλυοξίμη, σχήμα 57). Η Ni(DMG)₂ είναι μια ένωση που παρέχει το πλεονέκτημα ότι αποτελεί συγχρόνως πηγή ατόμων άνθρακα αλλά και καταλύτη (σωματίδια Ni). Επίσης, η εργαστηριακή παρασκευή της που θα αναφερθεί παρακάτω είναι πολύ εύκολη και οικονομική.



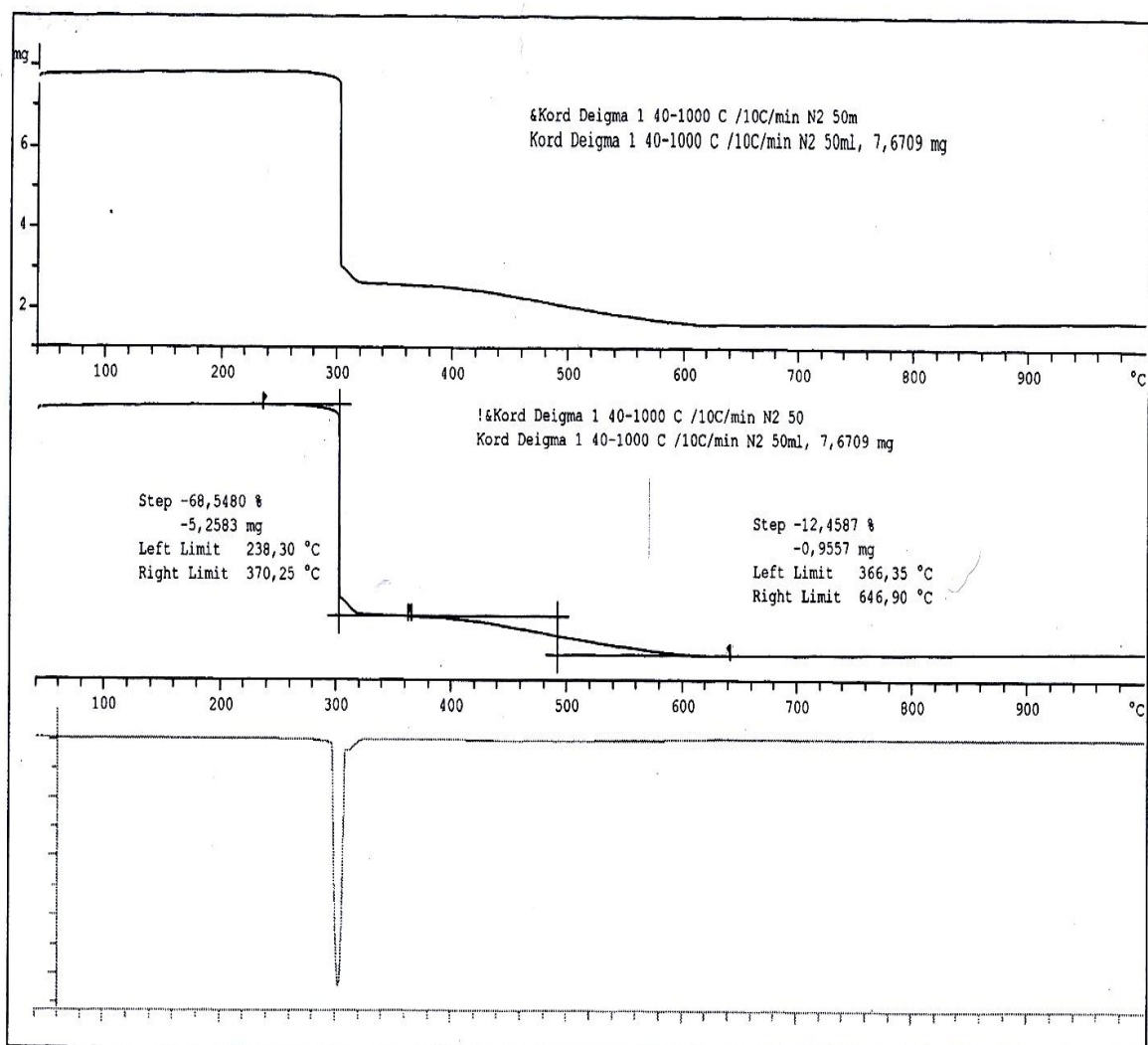
Σχήμα 57. Χημική αντίδραση σχηματισμού του Ni(DMG)₂

4.1.1. Πειραματική διαδικασία παρασκευής Ni(DMG)₂

Για την παρασκευή της οργανομεταλλικής ένωσης ακολουθήθηκε η εξής μέθοδος:

Σε 30 mL διαλύματος ιόντων νικελίου, το οποίο θερμαίνεται στους 80 °C προστίθενται 150 mL αιθανολικού διαλύματος διμεθυλογλυοξίμης 1% κ.β. Στη συνέχεια και με συνεχή ανάδευση, προστίθεται αραιό διάλυμα αμμωνίας μέχρις ότου εμφανισθεί ένα ερυθρού χρώματος ίζημα. Η ανάμιξη των διαλυμάτων γίνεται με αναλογία όγκων 1 : 5 δεδομένου ότι 1 mL διαλύματος διμεθυλογλυοξίμης είναι αρκετό για την καταβύθιση 0,0025 g νικελίου. Η προσθήκη του αραιού διαλύματος αμμωνίας συνεχίζεται μέχρι το pH του διαλύματος να ξεπεράσει την τιμή 8. Το ίζημα διηθείται με χρήση ηθμού, ξεπλένεται με ψυχρό νερό και ξηραίνεται στους 110-120 °C μέχρι σταθερού βάρους. Το προϊόν κονιοποιείται καλά και φυλάσσεται σε φιαλίδιο για το πείραμα παρασκευής νανοσωλήνων του άνθρακα [158].

Η θερμοκρασία διάσπασης της διμεθυλογλυοξίμης όπως φαίνεται από την καμπύλη μεταβολής της μάζας (διάγραμμα 1) η οποία καταγράφει την απώλεια μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος, προσδιορίζεται γύρω στους 300°C.



NTUA: METTLER

METTLER TOLEDO S R System

Διάγραμμα 1. Καμπύλη βάρους της $Ni(DMG)_2$ στην οποία φαίνεται η χαρακτηριστική θερμοκρασία διάσπασης της οργανομεταλλικής ένωσης ($300\text{ }^\circ\text{C}$).

4.1.2. Πειραματική διαδικασία

4.1.2.1 Πειραματική διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων (ζύγιση-επίδραση κενού-κλείσιμο σωλήνων quartz μέσω οξυγονοκόλλησης)

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από τα εξής στάδια :

- Ζύγιση Ni(DMG)_2
- Δημιουργία δυναμικού κενού
- Οξυγονοκόλληση

Για την παρασκευή των δειγμάτων, αρχικά ζυγίζεται μια ποσότητα 30 mg Ni(DMG)_2 σε ζυγό ακριβείας, απευθείας στους σωλήνες quartz (μήκους ~15 cm). Στη συνέχεια, αφού το δοκίμιο τοποθετηθεί στην κατάλληλη θέση υποδοχής στη διάταξη κενού (σχήμα 58), ανοίγεται η αντλία κενού και εφαρμόζεται στο δείγμα δυναμικό κενό. Παράλληλα, ανοίγεται η φιάλη αζώτου και ρυθμίζεται δια μέσου της εξωτερικής βαλβίδας, μια σχετικά ήπια ροή. Η διοχέτευση του αζώτου στο σύστημα, γίνεται μέσω ενός παράλληλου σωλήνα, ο οποίος συνδέεται με την κεντρική διάταξη του κενού δια μέσου κατάλληλα τοποθετημένης βάνας. Για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων, όσον αφορά στη δημιουργία κενού στο δείγμα, διοχετεύεται στο σύστημα 3 φορές άζωτο για μερικά λεπτά και στα ενδιάμεσα διαστήματα αφήνεται υπό την επίδραση κενού για περίπου 15 λεπτά.

Αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της δημιουργίας κενού στο δείγμα, ακολουθεί το επόμενο στάδιο της διεργασίας, το οποίο είναι η απομόνωση-αποκοπή του σωλήνα που εμπεριέχει το δείγμα από τη διάταξη κενού με χρήση οξυγονοκόλλησης. Μέσω της οξυγονοκόλλησης, επιτυγχάνεται επισφράγιση του σωλήνα χαλαζία και η διατήρηση του κενού σε αυτό.



Σχήμα 58. Στην εικόνα παρουσιάζεται η διάταξη κενού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

4.1.2.2. Πειραματική διαδικασία θερμόλυσης των δειγμάτων σε συμβατικό φούρνο και φούρνο μικροκυμάτων.

Η πειραματική διαδικασία ολοκληρώνεται με την εισαγωγή των κλεισμένων σωλήνων που εμπεριέχουν την $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ στο συμβατικό φούρνο ή το φούρνο μικροκυμάτων. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, είναι οι 700°C , 800°C και 900°C . Έχοντας υπόψη ότι η διάσπασης της $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ επιτυγχάνεται στους 300°C , για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων βασισμένη στις εξής τέσσερις μεθόδους :

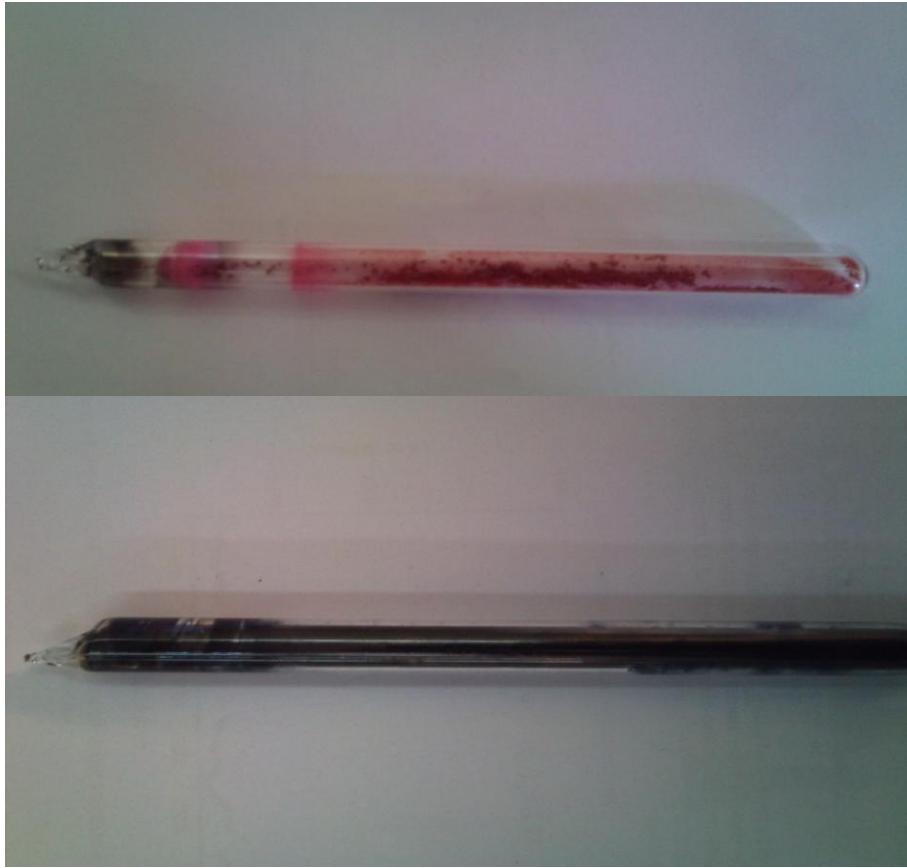
α' μέθοδος - Εισαγωγή του σωλήνα σε συμβατικό φούρνο, σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 300 °C και παραμονή σε αυτήν τη θερμοκρασία για 2 h. Ύστερα, αύξησή της έως την επιθυμητή θερμοκρασία ελέγχου του δείγματος (700 °C ή 800 °C ή 900 °C) και παραμονή σε αυτή για 12 h.

β' μέθοδος - Εισαγωγή του σωλήνα σε συμβατικό φούρνο, απότομη αύξηση της θερμοκρασίας έως την επιθυμητή θερμοκρασία ελέγχου του δείγματος (700 °C ή 800 °C ή 900 °C) και παραμονή σε αυτή για 12 h.

γ' μέθοδος - Εισαγωγή του σωλήνα σε φούρνο μικροκυμάτων, σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 300 °C και παραμονή σε αυτήν τη θερμοκρασία για 2 h. Ύστερα, αύξησή της έως την επιθυμητή θερμοκρασία ελέγχου του δείγματος (700 °C ή 800 °C ή 900 °C) και παραμονή σε αυτή για 12 h.

δ' μέθοδος - Εισαγωγή του σωλήνα σε φούρνο μικροκυμάτων, απότομη αύξηση της θερμοκρασίας έως την επιθυμητή θερμοκρασία ελέγχου του δείγματος (700 °C ή 800 °C ή 900 °C) και παραμονή σε αυτή για 12 h .

Συνολικά παρασκευάστηκαν 16 δείγματα. Οι συνθήκες καθώς και η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε σε 12 από αυτά περιγράφονται συνοπτικά στον πίνακα 2. Τέσσερα από τα δείγματα, θερμολύθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους από αυτούς που αναφέρονται στις παραπάνω μεθόδους , και περιγράφονται στον πίνακα 3. Ενδεικτικά, η εικόνα 1, δείχνει τον κλεισμένο σωλήνα που εμπεριέχει την Ni(DMG)_2 πριν και μετά την εισαγωγή του στο φούρνο ή το φούρνο μικροκυμάτων.



Εικόνα 1. Στο πάνω μέρος απεικονίζεται το δείγμα πριν τη θερμόλυση και στο κάτω μέρος μετά τη θερμόλυση και ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Μέθοδος Θερμοκρ.	α'	β'	γ'	δ'
700 ° C	Δ1	Δ4	Δ7	Δ10
800 ° C	Δ2	Δ5	Δ8	Δ11
900 ° C	Δ3	Δ6	Δ9	Δ12

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Μέθοδος Θερμοκρ.	β ' (1h παραμονή)	γ ' (1h παραμονή)	δ ' (1h παραμονή)	δ ' (6h παραμονή)
800 ° C	Δ13	Δ14	Δ15	Δ16

4.1.3 Παράθεση και Ανάλυση αποτελεσμάτων

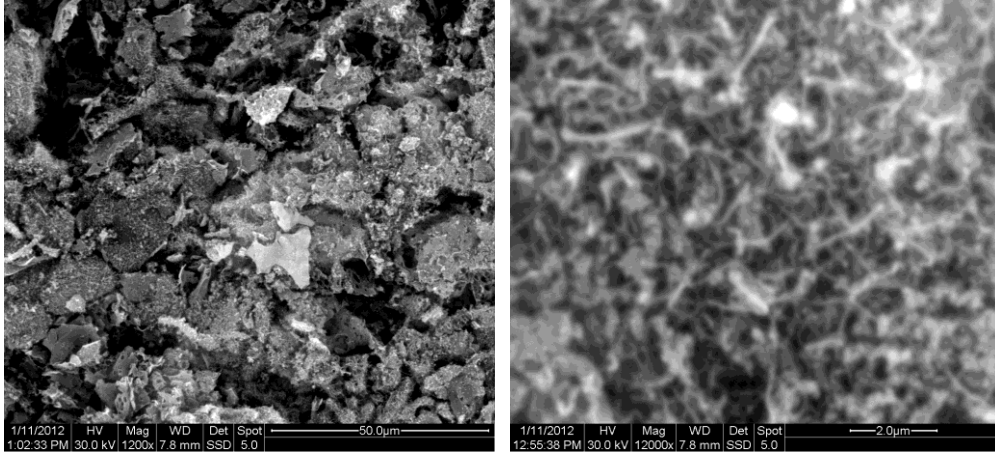
Το υλικό το οποίο σχηματίστηκε με εναπόθεση πάνω στα τοιχώματα του σωλήνα χαλαζία (quartz) απομονώθηκε και αναλύθηκε με τις τεχνικές της ηλεκτρονιικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) και περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Η απομόνωση και συγκέντρωση του υλικού από τους κλειστούς σωλήνες χαλαζία πραγματοποιήθηκε με άνοιγμα του σωλήνα, χαράσσοντάς τον με μια τρίγωνη λίμα στην περιοχή που βρίσκεται σε μικρή απόσταση από την κορυφή (κορυφή θεωρείται το σημείο που έλαβε χώρα το κλείσιμο του σωλήνα χαλαζία), και εφαρμόζοντας χειροκίνητα δύναμη στο σημείο χαραγής έως ότου ανοίξει /σπάσει σε δύο κομμάτια.

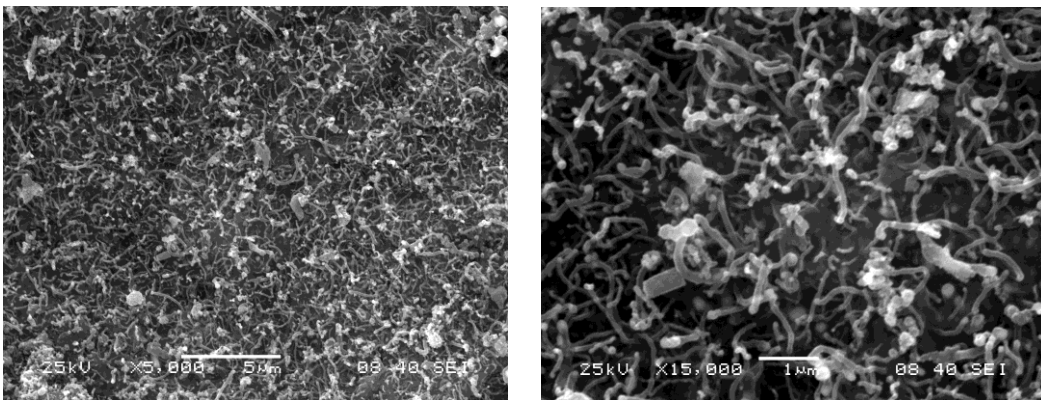
4.1.3.1. Ανάλυση με την τεχνική Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Προκειμένου τα δείγματα να αναλυθούν με ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης, υπέστησαν κατάλληλη προεργασία. Μια επικολλητική ταινία άνθρακα διπλής όψεως τοποθετήθηκε με τη μία της επιφάνεια σε δειγματοφορέα, ενώ στην άλλη της επιφάνεια τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα του δείγματος. Σε όλο το σύστημα, δειγματοφορέα – δείγματος, έγινε επιχρύσωση ή επιπλατίνωση ώστε να βελτιωθεί η αγωγιμότητα του, και στη συνέχεια οδηγήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο προς ανάλυση.

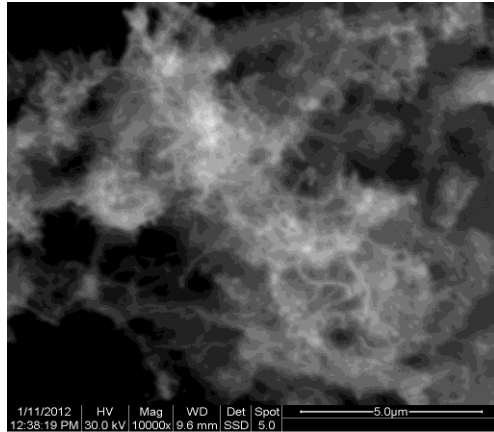
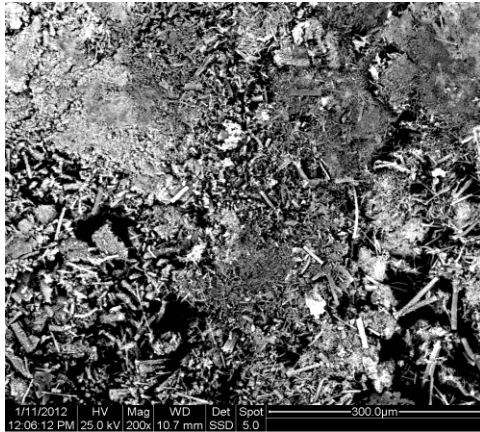
Στις εικόνες SEM των παραγόμενων υλικών απόξεσης, παρατηρείται σχηματισμός νανοσωλήνων άνθρακα στα εξεταζόμενα υλικά, σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό με την παρουσία ή χωρίς άμορφου άνθρακα. Στο δείγμα Δ16, το οποίο θερμολύθηκε στους 800 °C με τη δ'μέθοδο (6h παραμονή), δεν υπάρχει αξιοσημείωτη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα. Γενικά στις εικόνες SEM, σε μεγάλες μεγεθύνσεις, παρατηρούνται σωματίδια μεταλλικού καταλύτη στο εσωτερικό αλλά και στις άκρες των νανοσωλήνων. Το μήκος τους, είναι της τάξεως μερικών μικρόμετρων, αλλά δεν μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα λόγω της περιπεπλεγμένης τους μορφής. Η διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα για τα δείγματα που εξετάστηκαν, υπολογίστηκε προσεγγιστικά μέσω των εικόνων SEM, και κυμαίνεται μεταξύ 38,4 nm και 250 nm. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται παρακάτω εικόνες SEM των δειγμάτων.



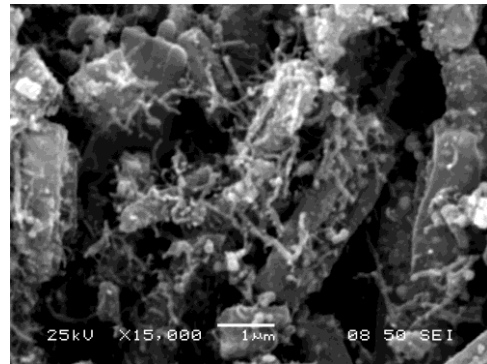
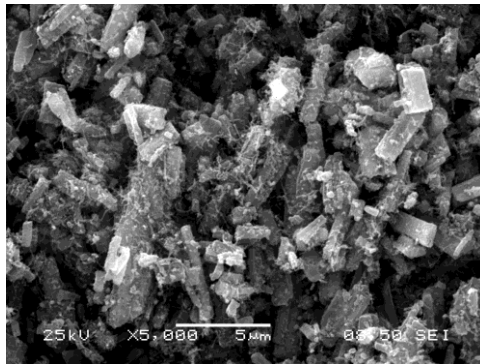
Εικόνες SEM 1. Απόξεσμα του δείγματος Δ3, το οποίο θερμολόθηκε στους 900 °C με τη α' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 1,200$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 12,000$



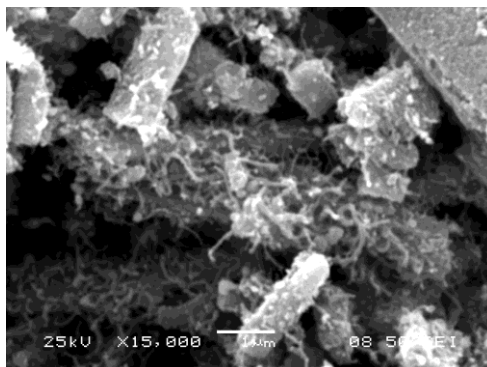
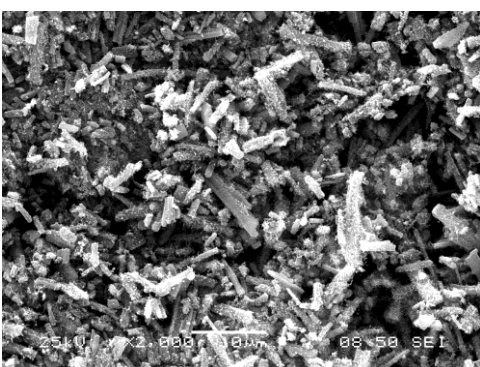
Εικόνες SEM 2. Απόξεσμα του δείγματος Δ4, το οποίο θερμολόθηκε στους 700 °C με τη β' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 5,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 15,000$



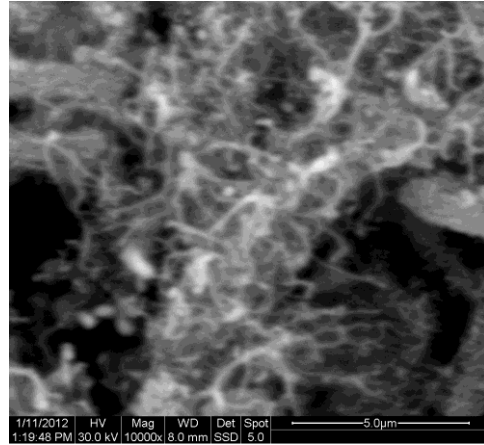
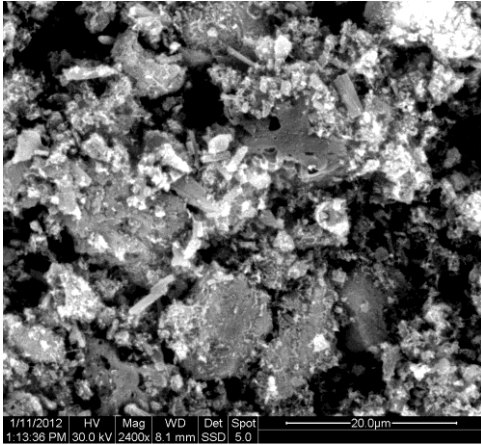
Εικόνες SEM 3. Απόξεσμα του δείγματος Δ6, το οποίο θερμολύθηκε στους 900 °C με τη β' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 200$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 800$



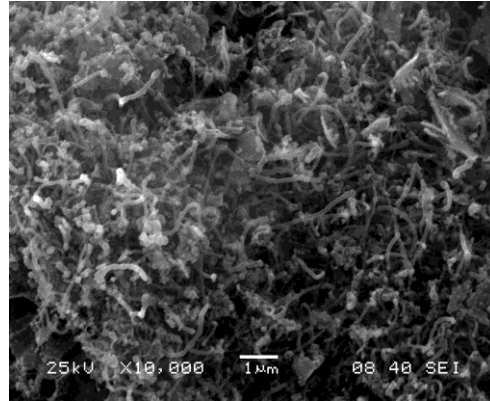
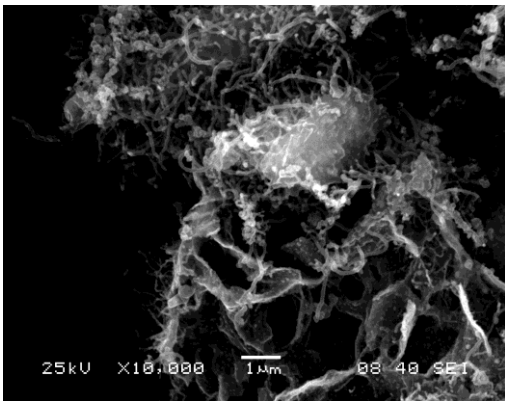
Εικόνες SEM 4. Απόξεσμα του δείγματος Δ7, το οποίο θερμολύθηκε στους 700 °C με τη γ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 5,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 15,000$



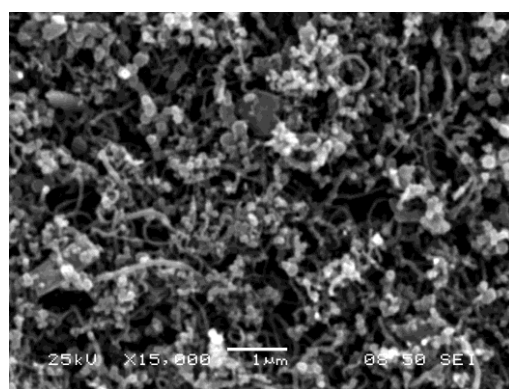
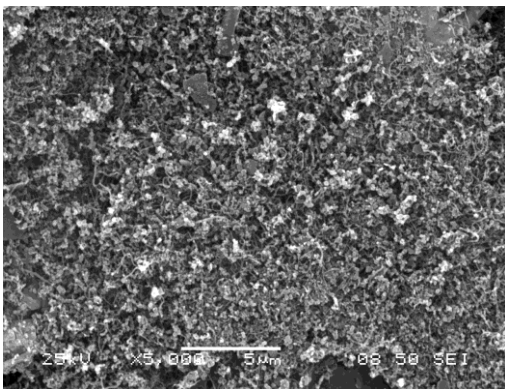
Εικόνες SEM 5. Απόξεσμα του δείγματος Δ8, το οποίο θερμολύθηκε στους 800 °C με τη γ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 2,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 15,000$



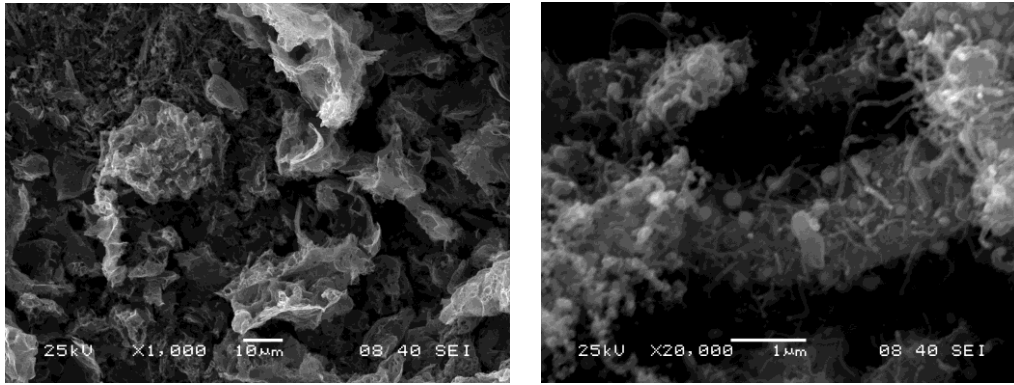
Εικόνες SEM 6. Απόξεσμα του δείγματος Δ9, το οποίο θερμολύθηκε στους 900 °C με τη γ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 2,400$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 10,000$



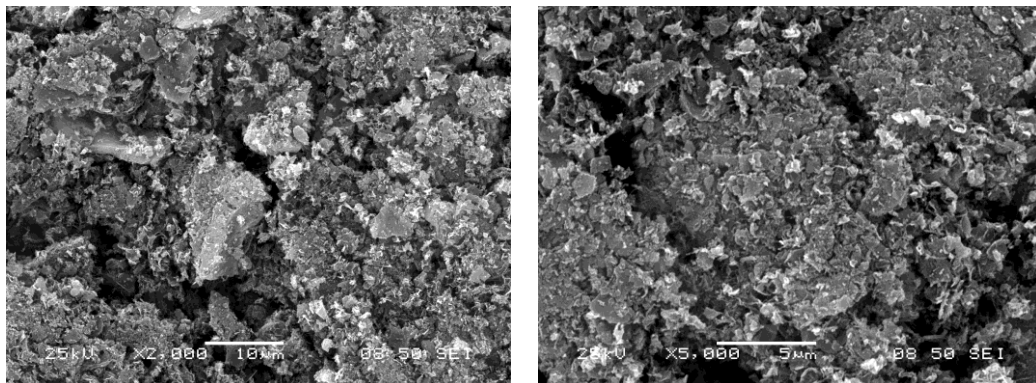
Εικόνες SEM 7. Απόξεσμα του δείγματος Δ11, το οποίο θερμολύθηκε στους 800 °C με τη δ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 10,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 10,000$



Εικόνες SEM 8. Απόξεσμα του δείγματος Δ12, το οποίο θερμολύθηκε στους 900 °C με τη δ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 5,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 15,000$

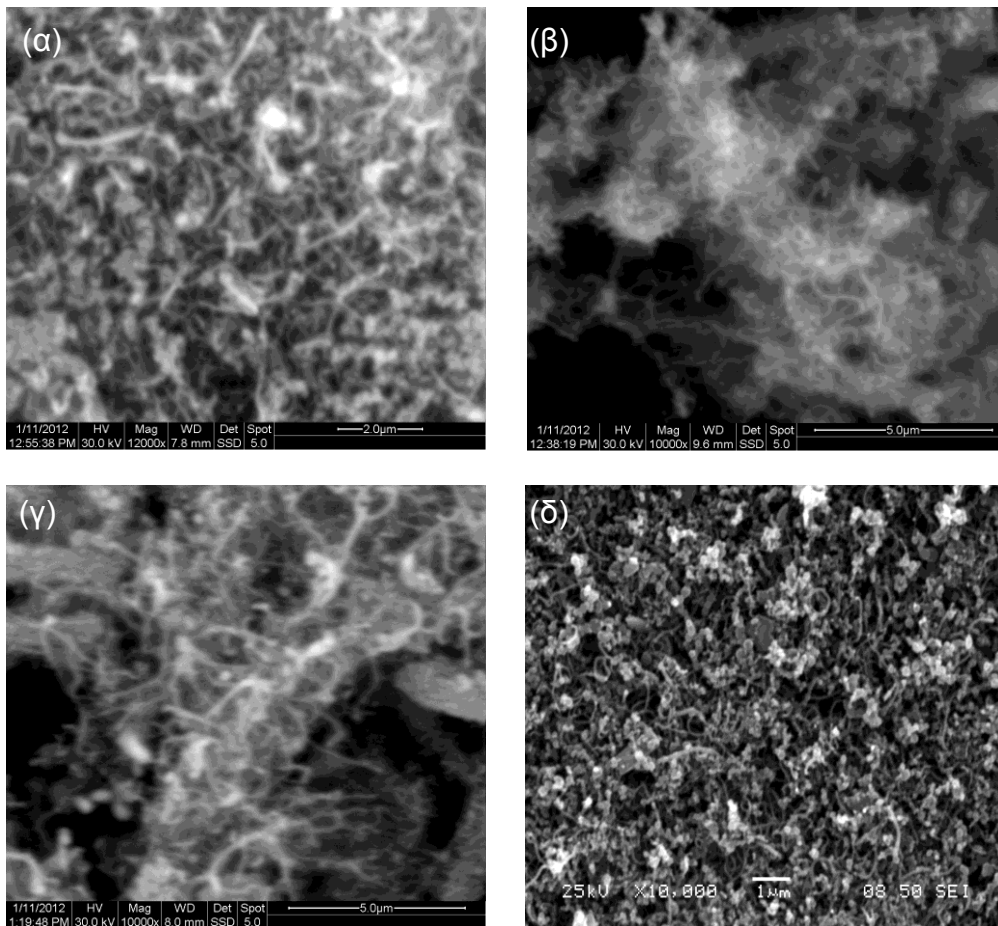


Εικόνες SEM 9. Απόξεσμα του δείγματος Δ15, το οποίο θερμολύθηκε στους 800 °C με τη δ'μέθοδο (1h παραμονή) – αριστερά μεγέθυνση $\times 1,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 20,000$



Εικόνες SEM 10. Απόξεσμα του δείγματος Δ16, το οποίο θερμολύθηκε στους 800 °C με τη δ'μέθοδο (6h παραμονή) – αριστερά μεγέθυνση $\times 2,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 5,000$

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες εικόνες SEM για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση του τρόπου αύξησης της θερμοκρασίας (απότομη ή σταδιακή) και της χρήσης συμβατικού φούρνου ή φούρνου μικροκυμάτων στη μορφολογία και την ποιότητα των τελικών προϊόντων, διατηρώντας τη θερμοκρασία θερμόλυσης σταθερή στους 900 °C.

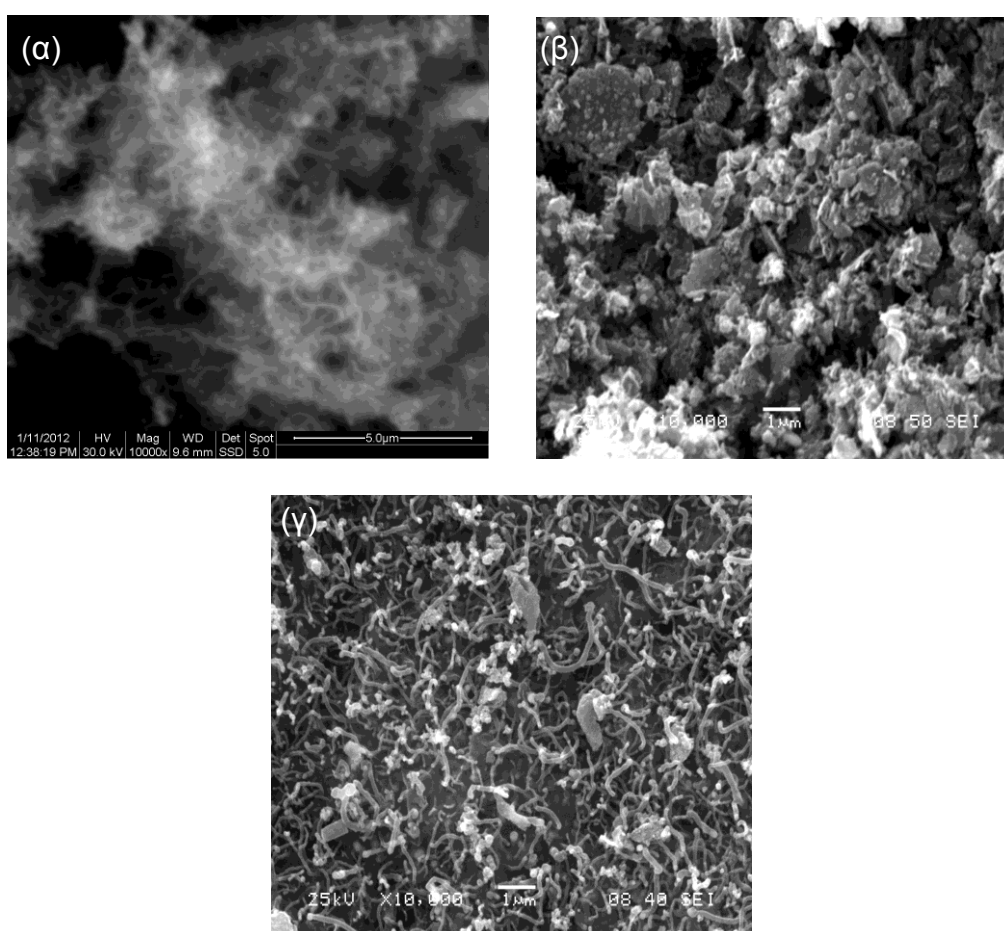


Σχήμα 59. Εικόνες SEM των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmg)_2$ στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ με (α) σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο (Φ), (β) απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο (Φ), (γ) σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων (ΦΜ) και (δ) απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων (ΦΜ).

Όπως παρατηρείται από τις εικόνες SEM του σχήματος 59, από την εξέταση της μορφολογίας των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης στην ίδια θερμοκρασία των $900\text{ }^\circ\text{C}$, το δείγμα που παρασκευάστηκε με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο παρουσιάζει καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνες άνθρακα. Οι MWCNTs που αναπτύχθηκαν κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες εμφανίζουν μικρότερες διαμέτρους, και μικρότερο ποσοστό άμορφου άνθρακα σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν στην ίδια θερμοκρασία αλλά με σταδιακή αύξηση θερμοκρασίας ή με χρήση φούρνου μικροκυμάτων. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από το φούρνο και τον φούρνο μικροκυμάτων, η χρήση συμβατικού φούρνου με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας θερμόλυσης ευνοεί τη σύνθεση

καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων άνθρακα, σε αντίθεση με τη χρήση φούρνου μικροκυμάτων κατά την οποία η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας θερμόλυσης οδηγεί στον σχηματισμό μικρότερου ποσοστού άμορφου άνθρακα και καλύτερης ποιότητας MWCNTs.

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες εικόνες SEM για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας θερμόλυσης στη μορφολογία και την ποιότητα των τελικών προϊόντων που ελήφθησαν μέσω χρήσης συμβατικού φούρνου και απότομης αύξησης της θερμοκρασίας.

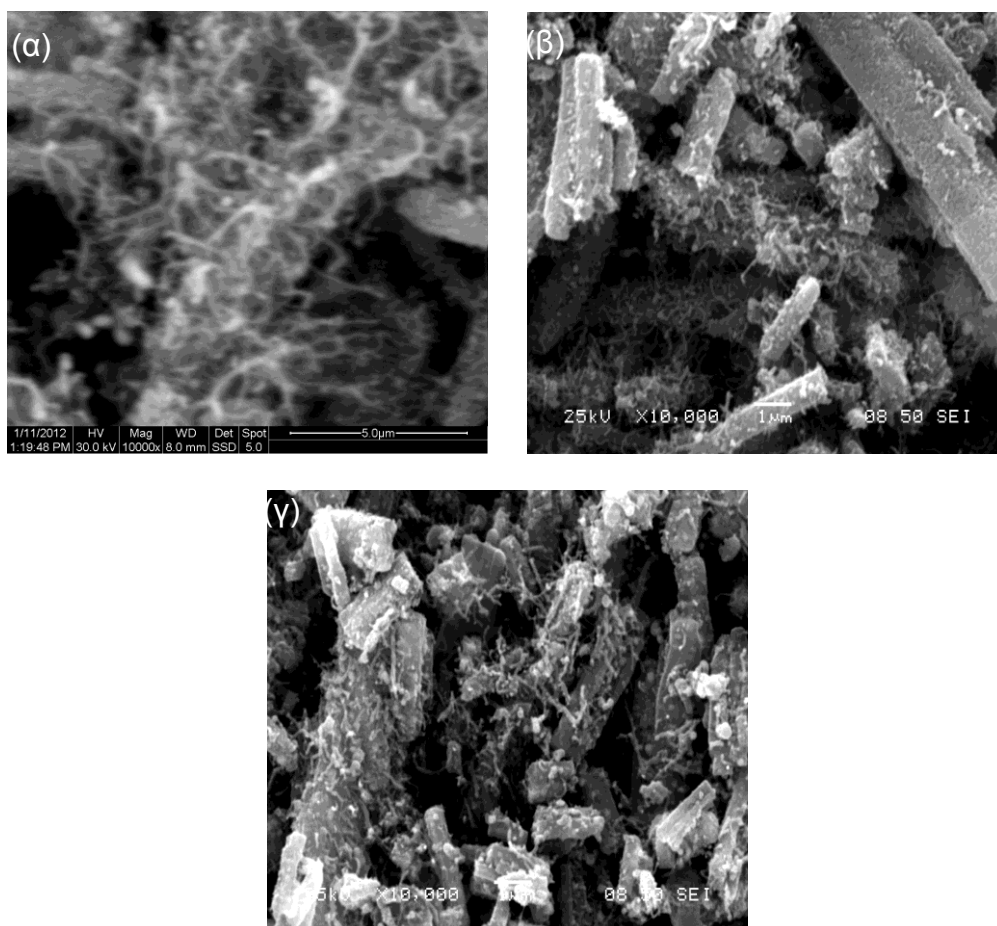


Σχήμα 60. Εικόνες SEM των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmg)_2$ με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο στους (α) $900\text{ }^\circ\text{C}$, (β) $800\text{ }^\circ\text{C}$ και (γ) $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Όπως παρατηρείται από τις εικόνες SEM του σχήματος 60, από την εξέταση της μορφολογίας των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmg)_2$ με

απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο, το δείγμα που παρασκευάστηκε στους 900 °C παρουσιάζει καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνες άνθρακα. Οι MWCNTs εμφανίζουν μικρότερες διαμέτρους, και μικρότερο ποσοστό άμορφου άνθρακα σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

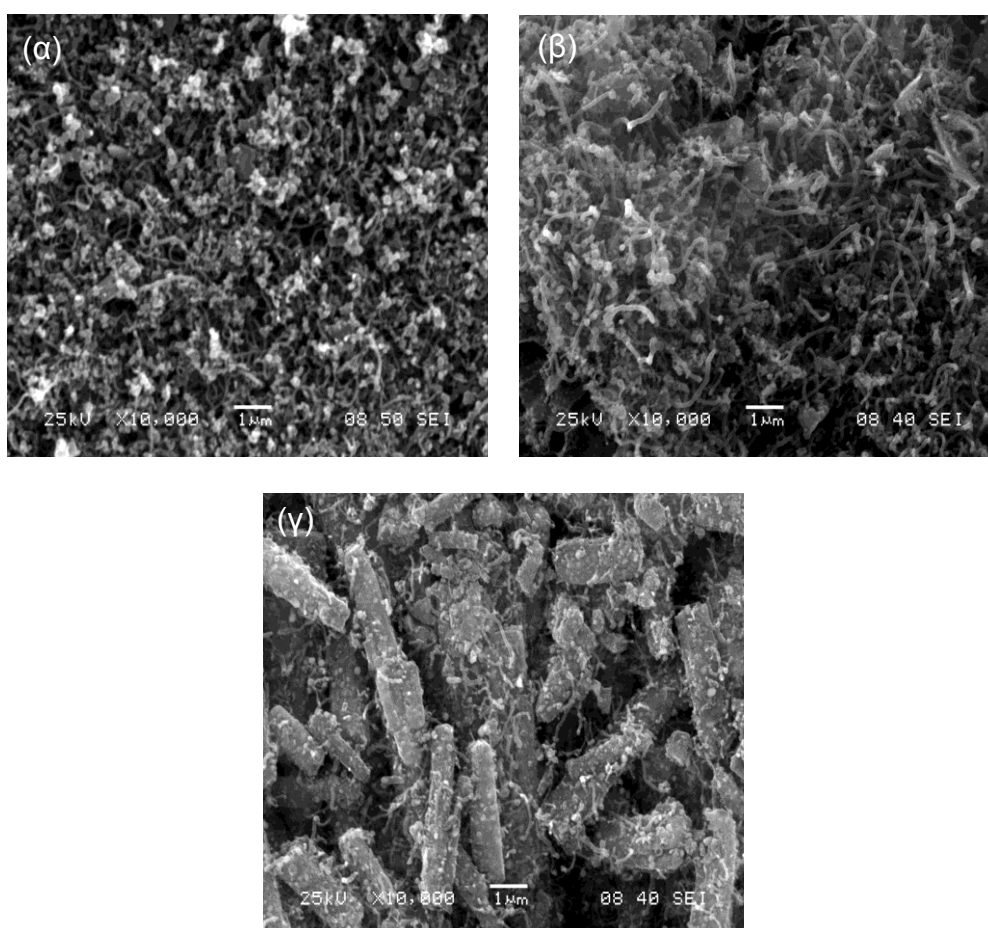
Παρακάτω παρατίθενται κάποιες εικόνες SEM για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας θερμόλυσης στη μορφολογία και την ποιότητα των τελικών προϊόντων που ελήφθησαν μέσω χρήσης φούρνου μικροκυμάτων και σταδιακής αύξησης της θερμοκρασίας.



Σχήμα 61. Εικόνες SEM των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmg)_2$ με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων στους (α) 900 °C, (β) 800 °C και (γ) 700 °C.

Όπως παρατηρείται από τις εικόνες SEM του σχήματος 61, από την εξέταση της μορφολογίας των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmg)_2$ με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων, το δείγμα που παρασκευάστηκε στους $900\text{ }^{\circ}C$ παρουσιάζει καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνες άνθρακα. Οι MWCNTs εμφανίζουν μεν μεγαλύτερες διαμέτρους, αλλά το ποσοστό άμορφου άνθρακα είναι αρκετά μικρότερο σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες εικόνες SEM για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας θερμόλυσης στη μορφολογία και την ποιότητα των τελικών προϊόντων που ελήφθησαν μέσω χρήσης φούρνου μικροκυμάτων και απότομης αύξησης της θερμοκρασίας.

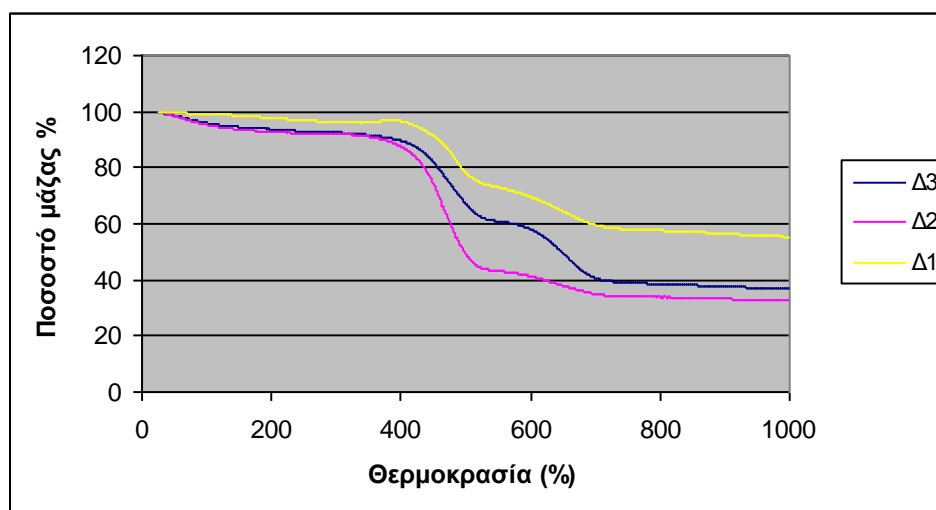


Σχήμα 62. Εικόνες SEM των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmg)_2$ με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων στους (α) $900\text{ }^{\circ}C$, (β) $800\text{ }^{\circ}C$ και (γ) $700\text{ }^{\circ}C$.

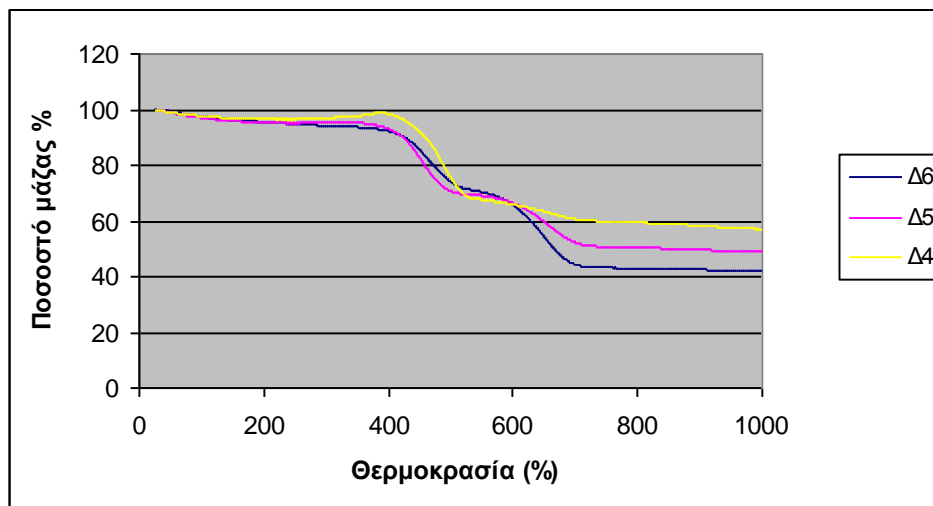
Όπως παρατηρείται από τις εικόνες SEM του σχήματος 62, από την εξέταση της μορφολογίας των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmg)_2$ με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων, το δείγμα που παρασκευάστηκε στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσιάζει καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνες άνθρακα. Οι MWCNTs εμφανίζουν μικρότερες διαμέτρους, και το ποσοστό άμορφου άνθρακα είναι αρκετά μικρότερο σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν σε θερμοκρασίες των 900 και $700\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.3.2. Ανάλυση με την τεχνική Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TG)

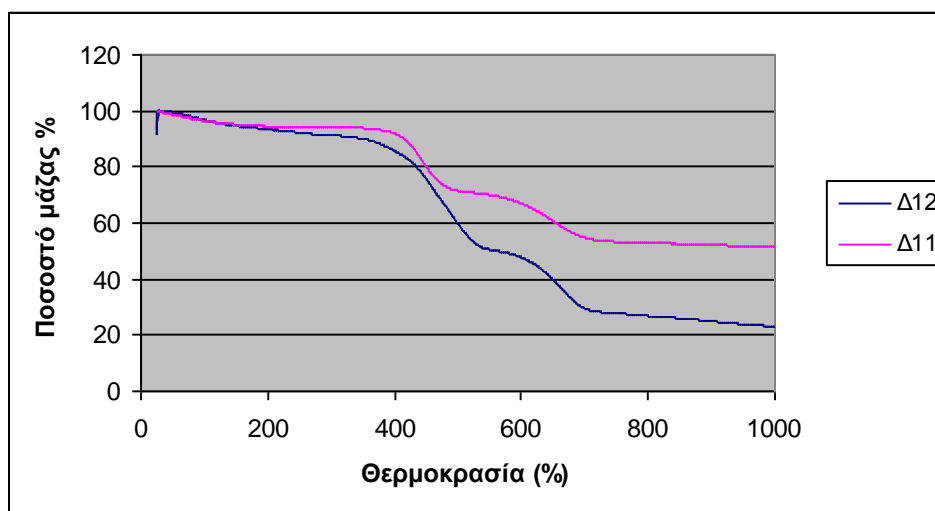
Μικρές ποσότητες από τα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης TG. Οι καμπύλες οι οποίες προέκυψαν, δείχνουν την % απώλεια μάζας του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ενδεικτικά, παρατίθενται παρακάτω ορισμένα διαγράμματα των δοκιμίων $Ni(DMG)_2$.



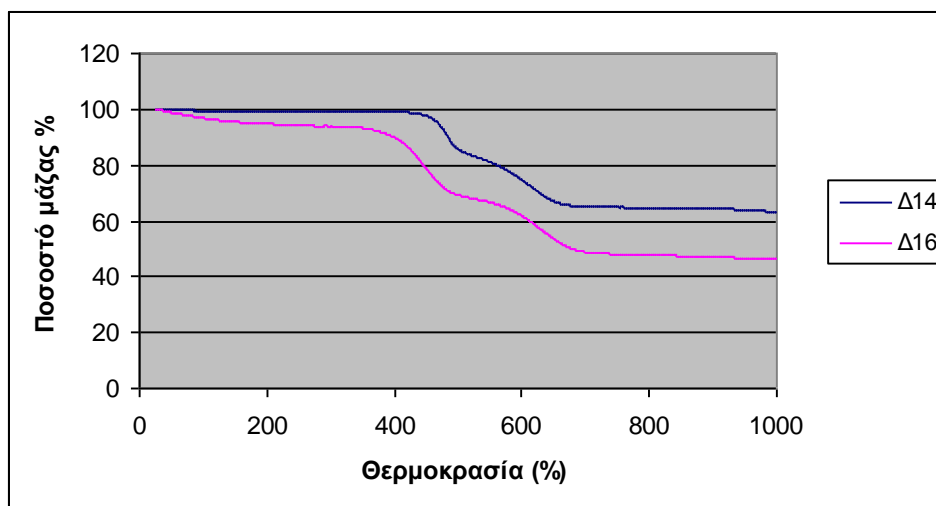
Διάγραμμα 2. Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) για τα δείγματα: Δ1 ($700\text{ }^\circ\text{C}$ – α' μέθοδος), Δ2 ($800\text{ }^\circ\text{C}$ – α' μέθοδος), Δ3 ($900\text{ }^\circ\text{C}$ – α' μέθοδος)



Διάγραμμα 3. Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) για τα δείγματα:
 Δ4 (700 °C – β'μέθοδος), Δ5 (800 °C – β'μέθοδος), Δ6 (900 °C – β'μέθοδος)



Διάγραμμα 4. Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) για τα δείγματα:
 Δ11(800 °C – δ'μέθοδος), Δ12(900 °C – δ'μέθοδος)



Διάγραμμα 5. Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) για τα δείγματα: Δ14 (800 °C – γ'μέθοδος 1h παραμονή), Δ16 (800 °C – δ'μέθοδος 6h παραμονή)

Η θερμική συμπεριφορά των παραγόμενων υλικών μελετήθηκε με την μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Από τα θερμοδιαγράμματα, φαίνεται ότι τα υλικά εμφανίζουν μια σταθερότητα έως τους 400 °C με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, εμφανίζουν απώλειες μάζας που κυμαίνονται από 20% έως 50 % στους 400-550 °C οι οποίες οφείλονται στην καύση του άμορφου άνθρακα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα δείγματα εμφανίζουν νέες απώλειες μάζας που κυμαίνονται από 5 % έως 30 %, και οφείλονται στην καύση των νανοσωλήνων άνθρακα (550-800 °C). Ενδελεχώς τα αποτελέσματα που αναδύθηκαν από την ανάλυση με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

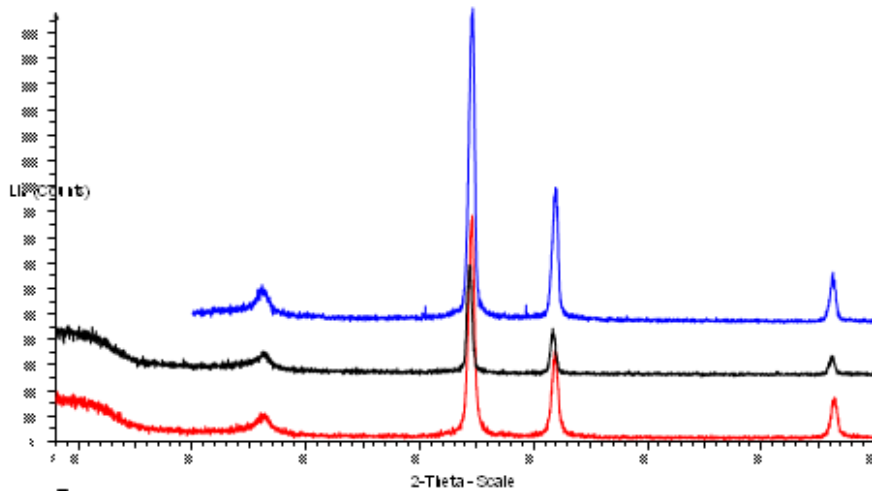
ΠΙΝΑΚΑΣ 4

Αναφορές TG Δοκίμια	Απώλεια μάζας % (λόγω καύσης άμορφου C)	Θερμοκρασία καύσης άμορφου C (°C)	Απώλεια μάζας % (λόγω καύσης CNTs)	Θερμοκρασία καύσης CNTs (°C)
Δ1	20 %	450-500	10 %	600-700
Δ2	50 %	450-500	10 %	600-700
Δ3	30 %	450-500	20 %	600-700
Δ4	30 %	450-500	5 %	600-700
Δ5	30 %	450-500	15 %	600-700
Δ6	20 %	500-600	30 %	600-800
Δ11	20 %	400-500	15 %	550-700
Δ12	40 %	400-550	20 %	600-700
Δ14	25 %	450-500	15 %	550-650
Δ16	20 %	400-500	15 %	600-700

4.1.3.3. Ανάλυση με την τεχνική Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

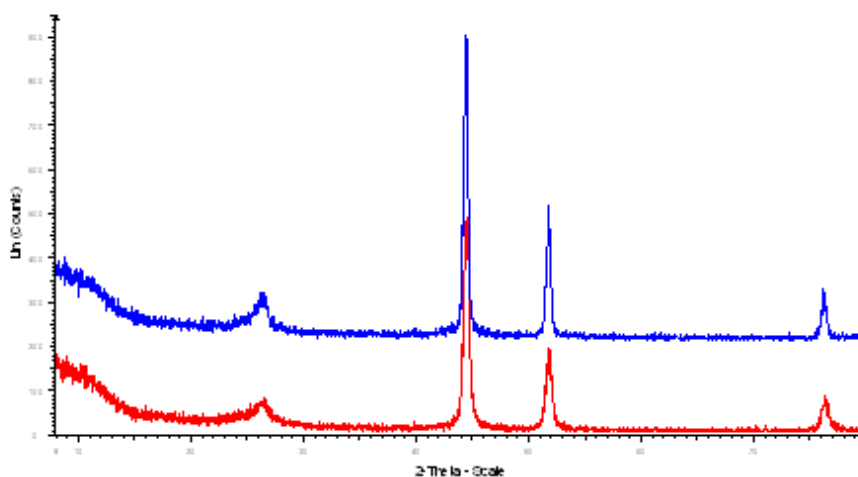
Μικρές ποσότητες από τα δείγματα αναλύθηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X. Τα διαγράμματα εμφάνισαν έναν αριθμό κορυφών για τις διάφορες τιμές της γωνίας 2θ. Στις κορυφές αυτές έγινε ταυτοποίηση χρησιμοποιώντας τα στοιχεία βάσης δεδομένων (βιβλιοθήκη οργάνου μέτρησης). Από την ταυτοποίηση αυτή, προκύπτει ότι οι κορυφές ανήκουν στο χαρακτηριστικό φάσμα των γραφιτικών δομών και του εδροκεντρωμένου κυβικού κρυστάλλου του νικελίου (Ni – fcc). Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη κορυφή του ακτινοδιαγράμματος (~26°) ανήκει στις γραφιτικές δομές που οφείλονται στην ύπαρξη των νανοσωλήνων άνθρακα ενώ οι υπόλοιπες κορυφές του

ακτινοδιαγράμματος είναι του νικελίου που οφείλονται στα σωματίδια του καταλύτη στο υλικό. Παρακάτω, γίνεται ενδεικτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων :



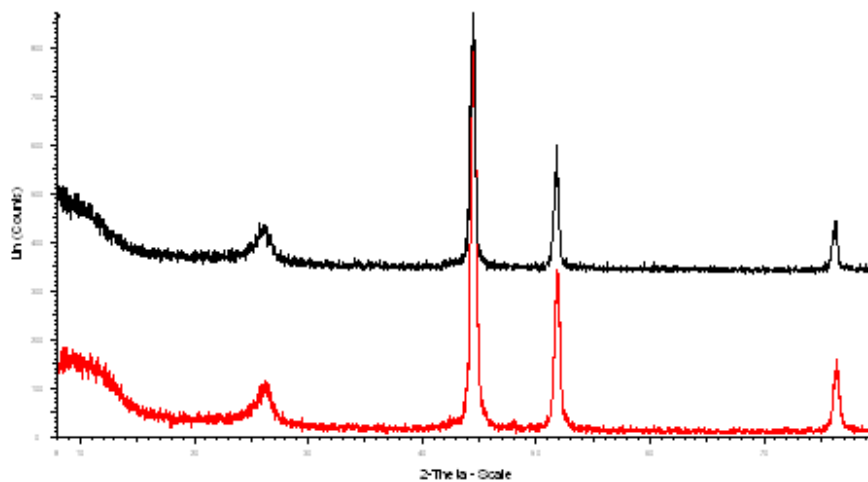
Διάγραμμα 6. Αποτελέσματα XRD για τα δείγματα:

Δ1 (700 °C – α'μέθοδος), Δ2 (800 °C – α'μέθοδος), Δ3 (900 °C – α'μέθοδος)

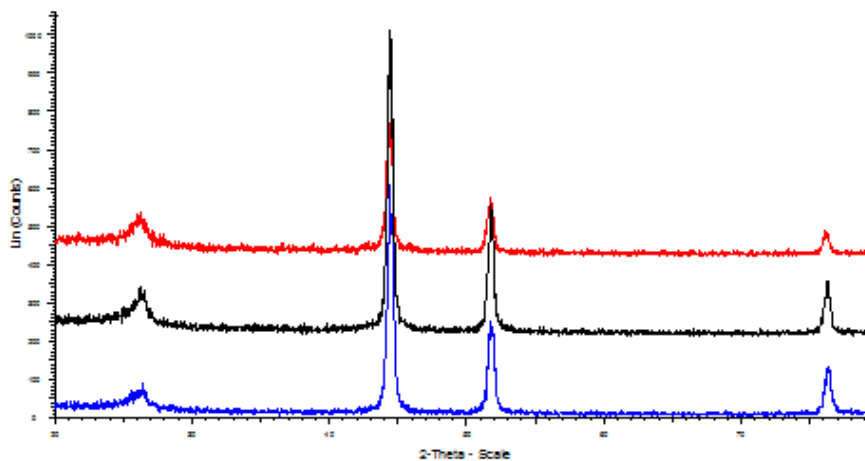


Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα XRD για τα δείγματα: Δ4 (700 °C – β'μέθοδος),

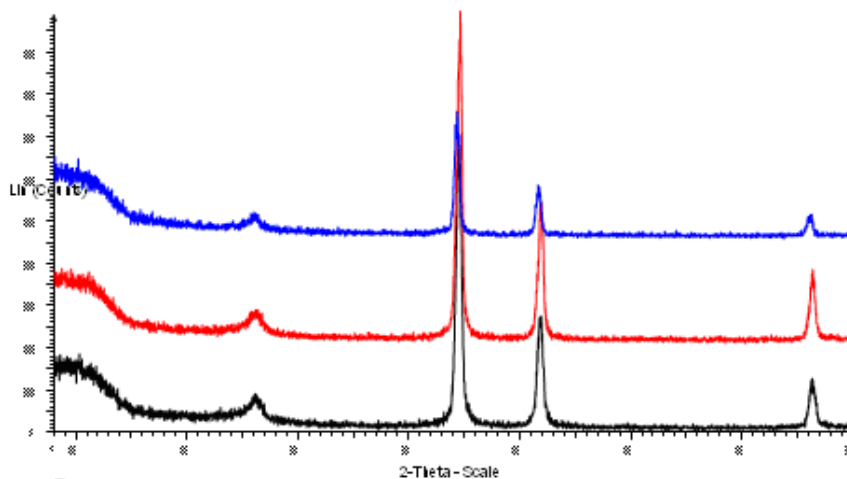
Δ5 (800 °C – β'μέθοδος)



Διάγραμμα 8. Αποτελέσματα XRD για τα δείγματα: Δ7 (700 °C – γ'μέθοδος),
 Δ8 (800 °C – γ'μέθοδος)



Διάγραμμα 9. Αποτελέσματα XRD για τα δείγματα:
 Δ10 (700 °C – δ'μέθοδος), Δ11 (800 °C – δ'μέθοδος), Δ12 (900 °C – δ'μέθοδος)



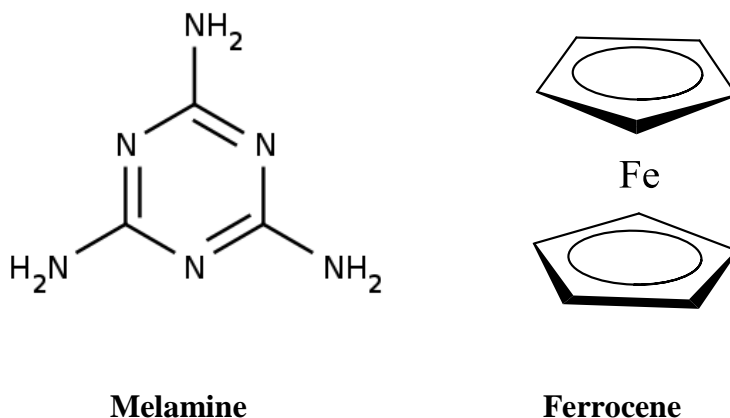
Διάγραμμα 10. Αποτελέσματα XRD για τα δείγματα: Δ13 (800 °C – β'μέθοδος 1h παραμονή), Δ14 (800 °C – γ'μέθοδος 1h παραμονή), Δ16 (800 °C – δ'μέθοδος 6h παραμονή)

Από τις παραπάνω αναλύσεις, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η στερεά ουσία Ni(DMG)₂ μπορεί κάτω από κατάλληλα επιλεγμένες συνθήκες να αποτελέσει πηγή σχηματισμού νανοσωλήνων άνθρακα. Βασική προϋπόθεση για το σχηματισμό, είναι η δημιουργία καλού δυναμικού κενού στους σωλήνες χαλαζία, με απαραίτητη τη διοχέτευση του αδρανούς αέριου αζώτου. Οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, δεν έδειξαν ιδιαίτερες αποκλίσεις στην ποσότητα και την ποιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα. Τέλος, το παραγόμενο υλικό στην περίπτωση που περιέχει άμορφο υλικό, θα πρέπει να καθαριστεί με κατάλληλη χημική επεξεργασία ώστε να αποκτήσει υψηλή καθαρότητα.

4.2 Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με πηγή άνθρακα τη μελαμίνη ($C_3H_6N_6$) και καταλύτη το φερροκένιο ($C_{10}H_{10}Fe$)

Στόχος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, είναι η σύνθεση νανοσωλήνων με την τεχνική της θερμόλυσης στερεάς ουσίας, αφού πρώτα το δείγμα έχει εισαχθεί σε σωλήνα quartz (χαλαζίας) και στη συνέχεια τοποθετηθεί κατάλληλα στη διάταξη κενού για κλείσιμο του σωλήνα με χρήση οξυγονοκόλλησης. Επίσης, γίνεται χαρακτηρισμός των παραγόμενων υλικών και επιλογή των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης.

Η παραγωγή των νανοσωλήνων βασίστηκε στη μέθοδο της θερμόλυσης μίγματος μελαμίνης (μιας άχρωμης κρυσταλλικής ουσίας με μοριακό τύπο $C_3H_6N_6$) και φερροκενίου. Το φερροκένιο είναι μια οργανομεταλλική ένωση, η οποία μπορεί να δράσει και ως πηγή άνθρακα αλλά και καταλύτη, κατά τη διάσπασή της. Οι μοριακές τους δομές φαίνονται στο σχήμα 63.



Σχήμα 63. Μοριακή δομή μελαμίνης και φερροκενίου

4.2.1. Πειραματική διαδικασία

4.2.1.1. Πειραματική διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων (ζύγιση-εισαγωγή μελαμίνης και φερροκενίου - εφαρμογή δυναμικού κενού-κλείσιμο σωλήνων quartz μέσω οξυγονοκόλλησης)

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από τα εξής στάδια :

- Ζύγιση σωλήνα quartz
- Εισαγωγή φερροκενίου
- Παραμονή του σωλήνα για 15 λεπτά στο πρατήριο στους 150 °C
- Περαιτέρω ζύγιση σωλήνα quartz και εισαγωγή μελαμίνης
- Δημιουργία δυναμικού κενού
- Οξυγονοκόλληση

Για την προετοιμασία των δειγμάτων προς θερμόλυση, αρχικά ζυγίζεται ο σωλήνας quartz σε ζυγό ακριβείας, και στη συνέχεια εισάγεται με πιπέτα μια μικρή ποσότητα ακετονικού διαλύματος φερροκενίου. Μια προϋπόθεση για την επιτυχία του πειράματος, είναι να τοποθετηθεί το φερροκένιο ομοιόμορφα υπό μορφή λεπτού υμενίου, στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα. Για το λόγο αυτό, εμφυσείται με πιπέτα αέριο αργό, ώστε λόγω ταχείας εξάτμισης της ακετόνης το φερροκένιο να παραμείνει στα τοιχώματα. Αφού ολοκληρωθεί με επιτυχία το στάδιο εξάτμισης της ακετόνης, τοποθετώντας ομοιόμορφα το φερροκένιο υπό μορφή λεπτού υμενίου στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα, ζυγίζεται το δείγμα ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα του φερροκενίου που εμπεριέχεται στο σωλήνα. Στη συνέχεια, ζυγίζονται 10 mg μελαμίνης απευθείας στους σωλήνες quartz (μήκους ~15 cm).

Επόμενο βήμα, αποτελεί η τοποθέτηση του σωλήνα χαλαζία στην κατάλληλη θέση υποδοχής στη διάταξη κενού, και άνοιγμα της αντλίας κενού ώστε να εφαρμοστεί δυναμικό κενό. Παράλληλα, ανοίγεται η φιάλη αζώτου και ρυθμίζεται δια μέσου της εξωτερικής βαλβίδας μια σχετικά ήπια ροή. Η διοχέτευση του αζώτου στο σύστημα, γίνεται μέσω ενός παράλληλου σωλήνα, ο οποίος συνδέεται με την κεντρική διάταξη του κενού δια μέσου κατάλληλα τοποθετημένης βάνας. Για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων, όσον αφορά τη δημιουργία κενού στο σωλήνα

χαλαζία, διοχετεύεται στο σύστημα 3 φορές άζωτο για μερικά λεπτά και στα ενδιάμεσα διαστήματα αφήνεται υπό την επίδραση δυναμικού κενού για περίπου 15 λεπτά.

Αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της δημιουργίας κενού στο σωλήνα χαλαζία που εμπεριέχει το μίγμα, ακολουθεί το επόμενο στάδιο της διεργασίας, το οποίο είναι η απομόνωση-αποκοπή του δοκιμίου από τη διάταξη κενού με χρήση οξυγονοκόλλησης. Μέσω της οξυγονοκόλλησης, επιτυγχάνεται επισφράγιση του σωλήνα χαλαζία και διατήρηση του κενού σε αυτό.

4.2.1.2. Πειραματική διαδικασία θερμόλυσης των δειγμάτων σε συμβατικό φούρνο και φούρνο μικροκυμάτων.

Η πειραματική διαδικασία ολοκληρώνεται με την εισαγωγή των κλειστών σωλήνων που εμπεριέχουν το μίγμα προς θερμόλυση σε συμβατικό φούρνο ή φούρνο μικροκυμάτων. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για την επίτευξη των πειραμάτων, είναι οι 700 °C, 800 °C και 900 °C. Γνωρίζοντας πως η θερμοκρασία διάσπασης της μελαμίνης (C₃H₆N₆) είναι στους 300 °C, για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων βασισμένη στις εξής τέσσερις μεθόδους :

α' μέθοδος - Εισαγωγή του σωλήνα σε συμβατικό φούρνο, σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 300 °C και παραμονή σε αυτήν τη θερμοκρασία για 2 h. Ύστερα, αύξησή της έως την επιθυμητή θερμοκρασία ελέγχου του δείγματος (700 °C ή 800 °C ή 900 °C) και παραμονή σε αυτή για 12 h.

β' μέθοδος - Εισαγωγή του σωλήνα σε συμβατικό φούρνο, απότομη αύξηση της θερμοκρασίας έως την επιθυμητή θερμοκρασία ελέγχου του δείγματος (700 °C ή 800 °C ή 900 °C) και παραμονή σε αυτή για 12 h.

γ' μέθοδος - Εισαγωγή του σωλήνα σε φούρνο μικροκυμάτων, σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 300 °C και παραμονή σε αυτήν τη θερμοκρασία για 2 h. Ύστερα, αύξησή της έως την επιθυμητή θερμοκρασία ελέγχου του δείγματος (700 °C ή 800 °C ή 900 °C) και παραμονή σε αυτή για 12 h.

δ' μέθοδος - Εισαγωγή του σωλήνα σε φούρνο μικροκυμάτων, απότομη αύξηση της θερμοκρασίας έως την επιθυμητή θερμοκρασία ελέγχου του δείγματος (700°C ή 800°C ή 900°C) και παραμονή σε αυτή για 12 h.

Συνολικά παρασκευάστηκαν 13 δείγματα, τα 12 από αυτά περιγράφονται (συνθήκες-μέθοδος εφαρμογής) στη συνέχεια στον Πίνακα 5 . Επιλέχθηκε, στο 1 από τα 13 αυτά δείγματα να εφαρμοστεί μια παραλλαγή της δ' μεθόδου. Σύμφωνα με την οποία, αντί για παραμονή του σωλήνα στη θερμοκρασία των 800°C για 12 h , αφέθηκε μόλις 1h. Το δείγμα αυτό είναι το Δm13. Ενδεικτικά, στην εικόνα 2, φαίνεται ο σωλήνας χαλαζία πριν και μετά τη θερμόλυση. Ο σωλήνας εμπεριέχει το μίγμα προς θερμόλυση, δηλαδή το λεπτό υμένιο του φερροκενίου στα τοιχώματα καθώς και τη μελαμίνη σε μορφή σκόνης.



Εικόνα 2. Στο πάνω μέρος απεικονίζεται ο σωλήνας χαλαζία που εμπεριέχει το μίγμα προς θερμόλυση και στο κάτω μέρος ο ίδιος σωλήνας μετά τη θερμόλυση και ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5

Μέθοδος Θερμοκρ.	α'	β'	γ'	δ'
700 °C	Δm1	Δm4	Δm7	Δm10
800 °C	Δm2	Δm5	Δm8	Δm11
900 °C	Δm3	Δm6	Δm9	Δm12

Τέλος, οι ποσότητες του φερροκενίου σε κάθε δείγμα κυμάνθηκαν από 0,5 mg έως 7,5 mg.

4.2.2. Παράθεση και Ανάλυση αποτελεσμάτων

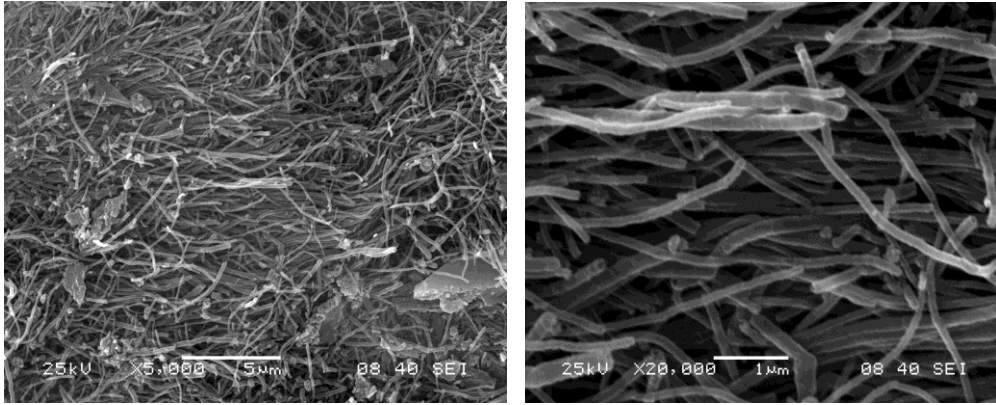
Το υλικό το οποίο σχηματίστηκε με εναπόθεση πάνω στα τοιχώματα του σωλήνα χαλαζία (quartz) συγκεντρώθηκε και αναλύθηκε με τις τεχνικές της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) και περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Η απομόνωση και συγκέντρωση του υλικού από τους κλειστούς σωλήνες χαλαζία πραγματοποιήθηκε με άνοιγμα του σωλήνα, χαράσσοντάς τον με μια τρίγωνη λίμα στην περιοχή που βρίσκεται σε μικρή απόσταση από την κορυφή (κορυφή θεωρείται το σημείο που έλαβε χώρα το κλείσιμο του σωλήνα με χρήση οξυγονοκόλλησης), και εφαρμόζοντας χειροκίνητα δύναμη στο σημείο χαραγής έως ότου ανοίξει /σπάσει σε δύο κομμάτια.

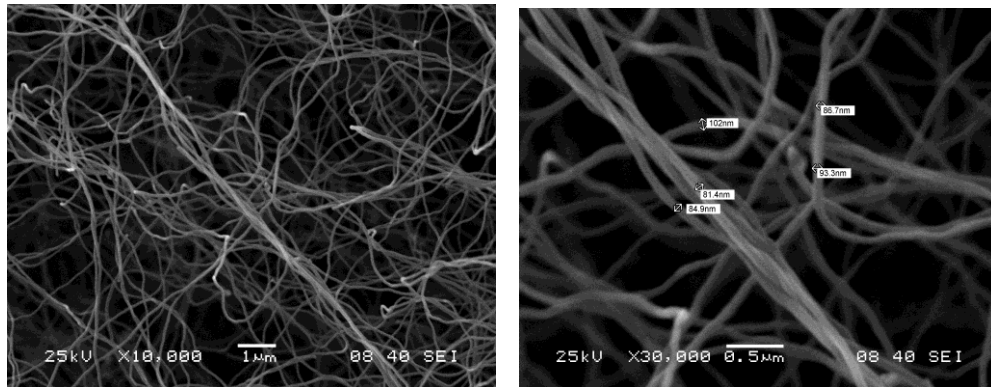
4.2.2.1. Ανάλυση με την τεχνική Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Προκειμένου τα δείγματα να αναλυθούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, υπέστησαν κατάλληλη προεργασία. Μια επικολλητική ταινία άνθρακα διπλής όψεως τοποθετήθηκε με τη μία της επιφάνεια σε δειγματοφορέα, ενώ στην άλλη της επιφάνεια τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα του δείγματος. Σε όλο το σύστημα, δειγματοφορέα – δείγματος, έγινε επιχρύσωση ή επιπλατίνωση ώστε να βελτιωθεί η αγωγιμότητα του, και στη συνέχεια οδηγήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο προς ανάλυση. Επιπρόσθετα, στο δειγματοφορέα τοποθετήθηκαν μικρά κομμάτια (σωλήνα χαλαζία-υλικό) των δειγμάτων, στα οποία δεν είχε γίνει απόξεση του υλικού.

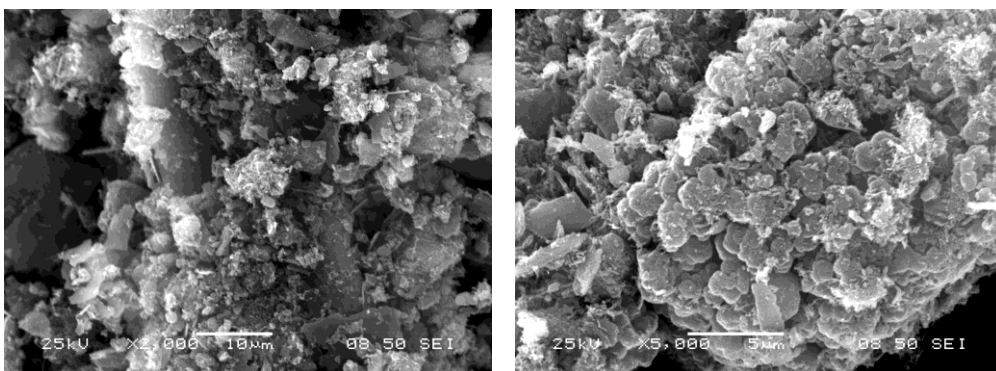
Στις φωτογραφίες SEM του υλικού απόξεσης, παρατηρείται ο σχηματισμός νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στο εξεταζόμενο υλικό στη μεγαλύτερη έκταση του, εκτός από μερικές περιοχές όπου οι νανοσωλήνες περιβάλλονται από άμορφο άνθρακα. Στο δείγμα Δm8, το οποίο θερμολύθηκε στους 800 °C με τη γ' μέθοδο, και στο δείγμα Δm7, το οποίο θερμολύθηκε στους 700 °C με τη γ' μέθοδο, δεν υπάρχει αξιοσημείωτη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα. Σε μεγάλες μεγεθύνσεις παρατηρούνται και τα σωματίδια του μεταλλικού καταλύτη στο εσωτερικό αλλά και στις άκρες των νανοσωλήνων. Το μήκος τους, είναι της τάξεως των μικρόμετρων, αλλά δεν μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα λόγω της περιπεπλεγμένης τους μορφής. Η τιμή της διαμέτρου των νανοσωλήνων άνθρακα, για τα δείγματα που εξετάστηκαν, υπολογίστηκε προσεγγιστικά μέσω των εικόνων SEM και κυμαίνεται μεταξύ 51,2 nm και 180 nm. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται παρακάτω φωτογραφίες SEM των δειγμάτων.



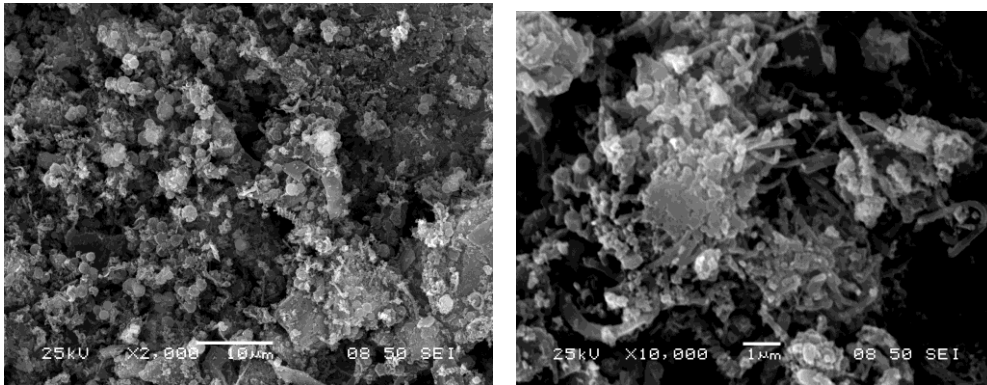
Εικόνες SEM 11. Απόξεσμα του δείγματος Δm9, το οποίο θερμολύθηκε στους 900 °C με τη γ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση x5,000 και δεξιά μεγέθυνση x20,000



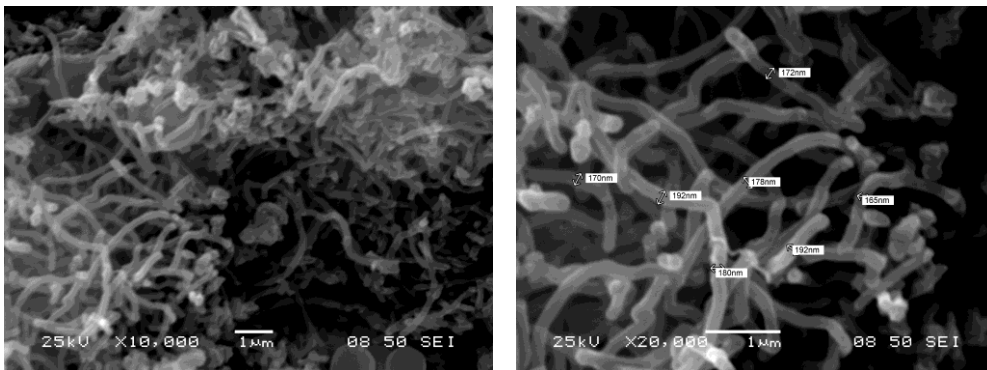
Εικόνες SEM 12. Απόξεσμα του δείγματος Δm9 (κομμάτι σωλήνα), το οποίο θερμολύθηκε στους 900 °C με τη γ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση x10,000 και δεξιά μεγέθυνση x30,000



Εικόνες SEM 13. Απόξεσμα του δείγματος Δm8, το οποίο θερμολύθηκε στους 800 °C με τη γ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση x2,000 και δεξιά μεγέθυνση x5,000



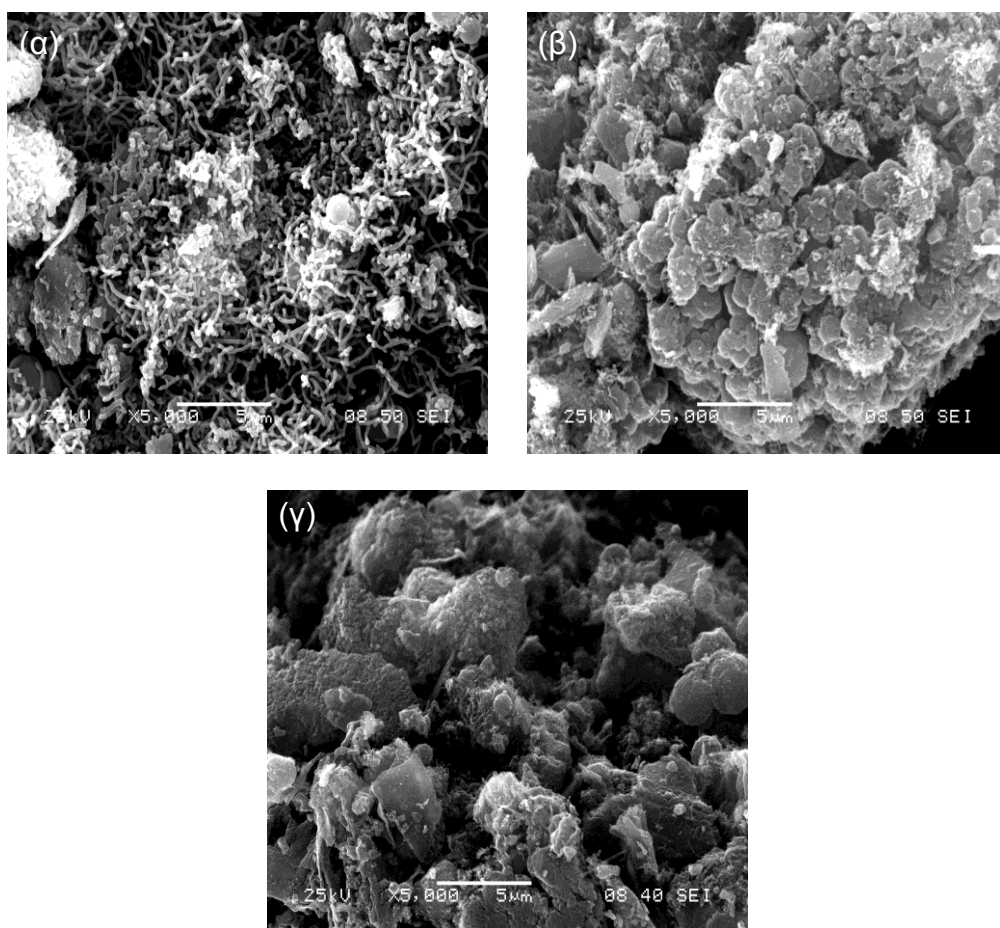
Εικόνες SEM 14. Απόξεσμα του δείγματος Δm7, το οποίο θερμολύθηκε στους 700 °C με τη γ' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 2,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 10,000$



Εικόνες SEM 15. Απόξεσμα του δείγματος Δm5, το οποίο θερμολύθηκε στους 800 °C με τη β' μέθοδο - αριστερά μεγέθυνση $\times 10,000$ και δεξιά μεγέθυνση $\times 20,000$

Από τις εικόνες SEM του δείγματος Δm9 παρατηρείται ότι σχεδόν δεν υπάρχει καθόλου άμορφος άνθρακας και ότι έχει επιτευχθεί πολύ καλή ευθυγράμμιση στους παραχθέντες νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Οι εικόνες SEM του δείγματος Δm9 από το κομμάτι χαλαζία (Εικόνες SEM 12) δείχνουν την ανάπτυξη ομοιόμορφων νανοσωλήνων άνθρακα (μέση διάμετρος 90 nm) πάνω στα τοιχώματα του σωλήνα χαλαζία, χωρίς την παρουσία άμορφου άνθρακα.

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες εικόνες SEM για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση του τρόπου αύξησης της θερμοκρασίας (απότομη ή σταδιακή) και της χρήσης συμβατικού φούρνου ή φούρνου μικροκυμάτων στη μορφολογία και την ποιότητα των τελικών προϊόντων, διατηρώντας τη θερμοκρασία θερμόλυσης σταθερή στους 800 °C.

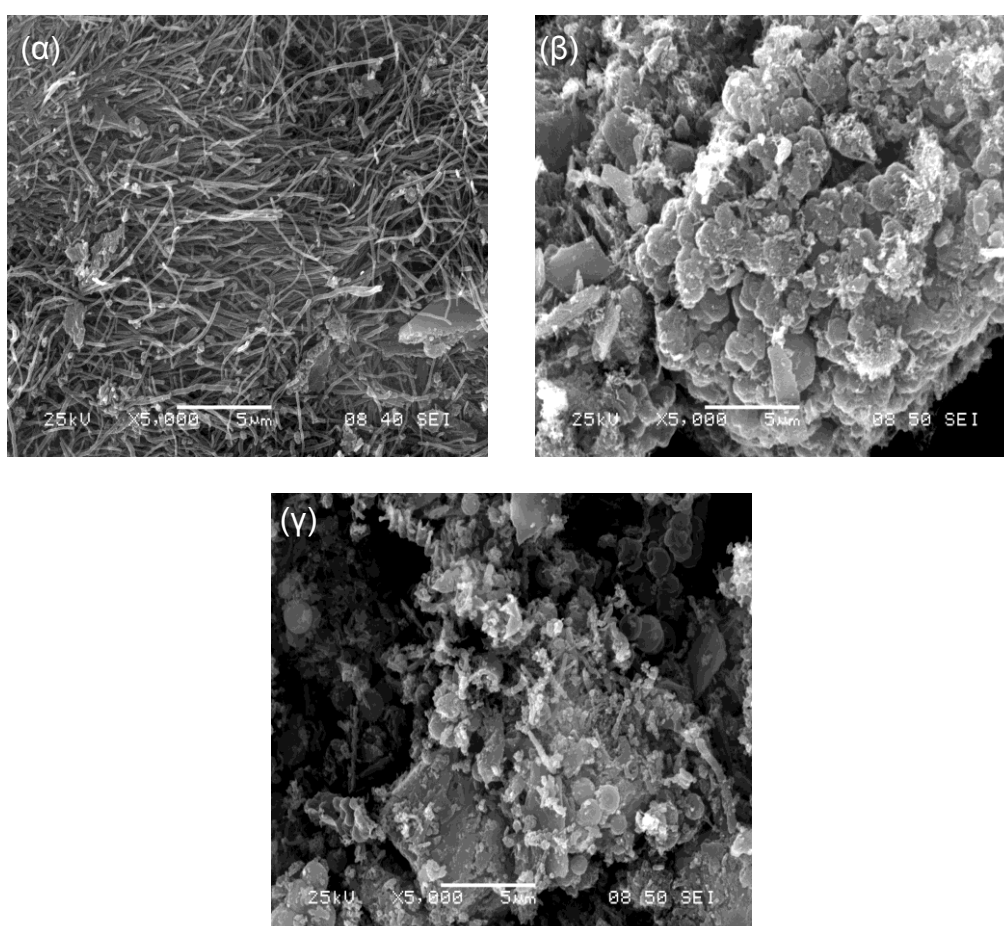


Σχήμα 64. Εικόνες SEM των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmgl)_2$ στους 800 °C με (α) απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο (Φ), (β) σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων (ΦΜ) και (γ) απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων (ΦΜ).

Όπως παρατηρείται από τις εικόνες SEM του σχήματος 64, από την εξέταση της μορφολογίας των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης στην ίδια θερμοκρασία των 800 °C, το δείγμα που παρασκευάστηκε με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο παρουσιάζει καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνες άνθρακα. Οι MWCNTs που αναπτύχθηκαν κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες

εμφανίζουν μικρότερες διαμέτρους, και μικρότερο ποσοστό άμορφου άνθρακα σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν στην ίδια θερμοκρασία αλλά με σταδιακή ή απότομη αύξηση θερμοκρασίας με χρήση φούρνου μικροκυμάτων, τα οποία εμφανίζουν σε πολύ μικρό ποσοστό σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα.

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες εικόνες SEM για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας θερμόλυσης στη μορφολογία και την ποιότητα των τελικών προϊόντων που ελήφθησαν μέσω χρήσης φούρνου μικροκυμάτων και σταδιακής αύξησης της θερμοκρασίας.

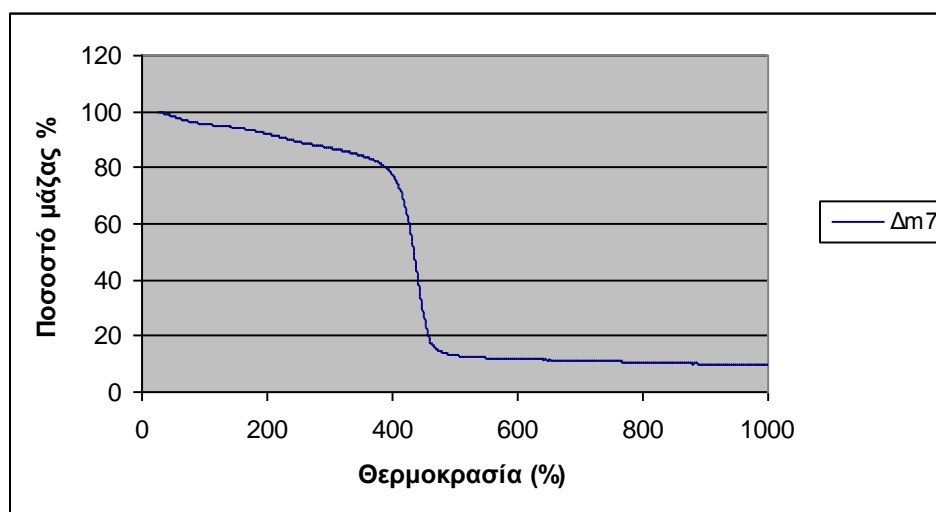


Σχήμα 65. Εικόνες SEM των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmgl)_2$ με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων στους (α) $900^\circ C$, (β) $800^\circ C$ και (γ) $700^\circ C$.

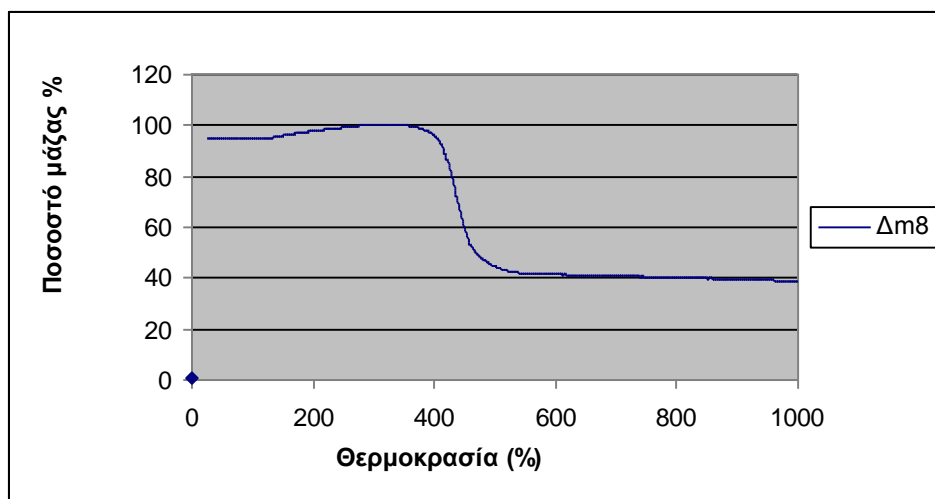
Όπως παρατηρείται από τις εικόνες SEM του σχήματος 65, από την εξέταση της μορφολογίας των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $Ni(dmgl)_2$ με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων, το δείγμα που παρασκευάστηκε στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσιάζει αρκετά καλής ποιότητας νανοσωλήνες άνθρακα με ομοιόμορφες διαμέτρους και σχεδόν καθόλου ποσοστό άμορφου άνθρακα. Τα υλικά που συντέθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζουν ελάχιστη ποσότητα νανοσωλήνων, σχεδόν όλο το υλικό αποτελείται από άμορφο άνθρακα και μεταλλικά σωματίδια σιδήρου.

4.2.2.2. Ανάλυση με την τεχνική Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TG)

Μικρές ποσότητες από τα δείγματα αναλύθηκαν με την μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης TG. Οι καμπύλες οι οποίες προέκυψαν, δείχνουν την % απώλεια μάζας του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ενδεικτικά, παρατίθενται παρακάτω ορισμένα διαγράμματα των δειγμάτων.



Διάγραμμα 11. Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) για το δείγμα $\Delta m7$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$ – γ μέθοδος)

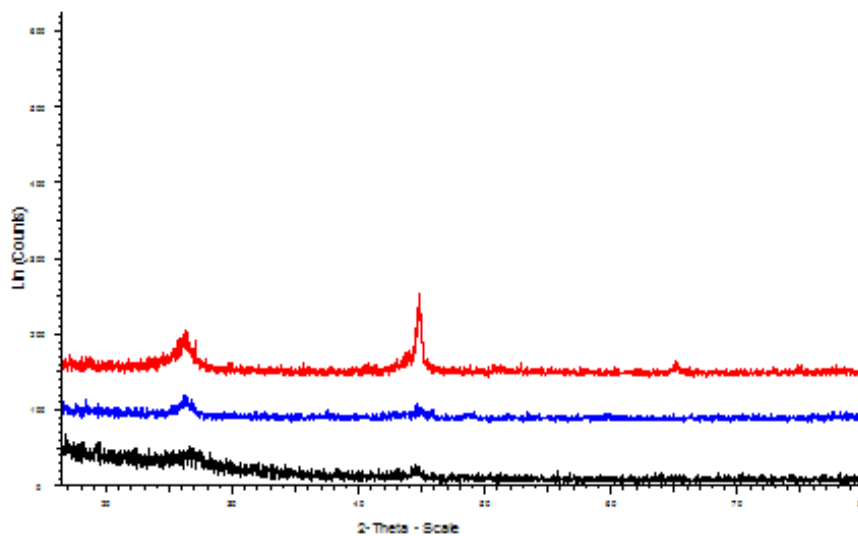


Διάγραμμα 12. Καμπύλη θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) για το δείγμα Δm8 (800 °C – γ'μέθοδος)

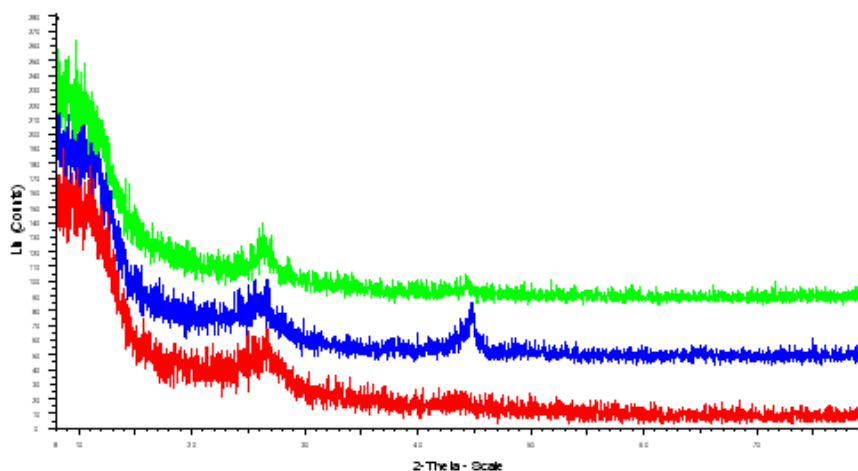
Από το διάγραμμα (α) φαίνεται ότι το υλικό (Δm7) εμφανίζει μια απώλεια μάζας 20% μέχρι τους 400 °C και μια απότομη απώλεια μάζας 70% στους 400-500 °C, λόγω της ύπαρξης μεγάλου ποσοστού άμορφου άνθρακα. Στο διάγραμμα (β) το Δm8 παρουσιάζει αύξηση μάζας περίπου 10% μέχρι τους 400 °C (λόγω κάποιου σφάλματος του οργάνου ανάλυσης) και 60% απώλεια μάζας στους 400-500 °C, λόγω και εδώ του μεγάλου ποσοστού άμορφου άνθρακα. Η ύπαρξη του μεγάλου ποσοστού άμορφου άνθρακα και στα δύο αυτά υλικά, πιστοποιείται και από την ανάλυση SEM.

4.2.2.3. Ανάλυση με την τεχνική Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

Μικρές ποσότητες από τα δείγματα αναλύθηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X. Τα διαγράμματα εμφάνισαν έναν αριθμό κορυφών για τις διάφορες τιμές της γωνίας 2θ. Στις κορυφές αυτές, έγινε ταυτοποίηση χρησιμοποιώντας τα στοιχεία βάσης δεδομένων (βιβλιοθήκη οργάνου μέτρησης). Από την ταυτοποίηση αυτή, προκύπτει ότι η πρώτη κορυφή του φάσματος ανήκει στις γραφιτικές δομές, που οφείλονται στην ύπαρξη των νανοσωληνών άνθρακα και οι άλλες κορυφές αντιστοιχούν στο σεμεντίτη (Fe₃C). Στο παρακάτω διάγραμμα, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα από την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X, στα δείγματα μελαμίνης-φερροκενίου.



Διάγραμμα 13. Αποτελέσματα XRD για τα δείγματα: $\Delta m3$ (900°C – α' μέθοδος), $\Delta m5$ (800°C – β' μέθοδος), $\Delta m6$ (900°C – β' μέθοδος)



Διάγραμμα 14. Αποτελέσματα XRD για τα δείγματα: $\Delta m7$ (700°C – γ' μέθοδος), $\Delta m8$ (800°C – γ' μέθοδος), $\Delta m9$ (900°C – γ' μέθοδος)

Από το χαρακτηρισμό του προϊόντος με τις παραπάνω μεθόδους, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός μελαμίνης και καταλύτη φερροκενίου μπορεί κάτω από κατάλληλα επιλεγμένες συνθήκες, να αποτελέσει πηγή σχηματισμού νανοσωλήνων άνθρακα. Βασική προϋπόθεση για το σχηματισμό, είναι η δημιουργία

καλού δυναμικού κενού στους σωλήνες χαλαζία, με απαραίτητη τη διοχέτευση του αδρανούς αέριου αζώτου. Συγκριτικά με την Ni(DMG)_2 , σχηματίζονται καλύτερης ποιότητας και σε μεγαλύτερη αναλογία (ως προς τον άμορφο άνθρακα) νανοσωλήνες άνθρακα. Τέλος, το παραγόμενο υλικό στην περίπτωση που περιέχει άμορφο υλικό, θα πρέπει να καθαριστεί με κατάλληλη χημική επεξεργασία ώστε να αποκτήσει υψηλή καθαρότητα.

5. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

5.1. Συμπεράσματα

Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες, οι οποίες περιγράφουν την πειραματική διαδικασία παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με την τεχνική της θερμόλυσης και την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Η τεχνική της θερμόλυσης κατάλληλων οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως η ένωση Ni(DMG)_2 , ή μίγματος οργανομεταλλικής-οργανικής ένωσης όπως το φερροκένιο με τη μελαμίνη, που αποτελούν συγχρόνως την πηγή άνθρακα αλλά και σωματιδίων καταλύτη, οδήγησε στον επιτυχή σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.

Οι θερμολύσεις πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας τέσσερις διαφορετικές μεθοδολογίες σύνθεσης συνδυάζοντας τόσο συμβατικό όσο και φούρνο μικροκυμάτων, με σταδιακή ή απότομη αύξηση της θερμοκρασίας από 700 έως 900 °C.

Η μελέτη της μορφολογίας με χρήση ηλεκτρονιοακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των υλικών που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της οργανομεταλλικής ένωσης Ni(DMG)_2 έδειξε ότι στην ίδια θερμοκρασία αντίδρασης (900 °C) η μεθοδολογία απότομης αύξησης της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο οδηγεί σε καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες που αναπτύχθηκαν κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες εμφάνισαν μικρότερες διαμέτρους και μικρότερο ποσοστό άμορφου άνθρακα σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν στην ίδια θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας όμως τις υπόλοιπες συνθετικές μεθοδολογίες.

Συγκρίνοντας τη μορφολογία των υλικών θερμόλυσης στους 900 °C της Ni(DMG)_2 που παρασκευάστηκαν με θέρμανση σε απλό φούρνο και σε φούρνο μικροκυμάτων, η χρήση συμβατικού φούρνου με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας θερμόλυσης ευνόησε τη σύνθεση καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ η θερμόλυση με τη χρήση φούρνου μικροκυμάτων

οδήγησε στο σχηματισμό **καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων** άνθρακα με τη μέθοδο της **σταδιακής αύξησης της θερμοκρασίας**.

Συγκρίνοντας τα υλικά που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ με **απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο**, η μελέτη της μορφολογίας του δείγματος των $900\text{ }^\circ\text{C}$ έδειξε την παρουσία **καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων** άνθρακα σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Συγκρίνοντας τα υλικά που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ με **σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων**, η μελέτη της μορφολογίας του δείγματος των $900\text{ }^\circ\text{C}$ έδειξε την παρουσία **καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων** άνθρακα σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρόλο που εμφάνισε νανοσωλήνες με μεγαλύτερες διαμέτρους, το ποσοστό άμορφου άνθρακα ήταν αρκετά μικρότερο.

Συγκρίνοντας τα υλικά που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης της $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ με **απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων**, η μελέτη της μορφολογίας του δείγματος των $800\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσίασε **καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνες** άνθρακα σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν στις θερμοκρασίες των 900 και $700\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα.

Η μελέτη της μορφολογίας με χρήση ηλεκτρονιοακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των υλικών που παρήχθησαν μέσω **θερμόλυσης του μίγματος φερροκενίου-μελαμίνης** έδειξε ότι στην **ίδια θερμοκρασία αντίδρασης ($800\text{ }^\circ\text{C}$)** η μεθοδολογία **απότομης αύξησης της θερμοκρασίας σε συμβατικό φούρνο** οδηγεί σε **καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων** άνθρακα. Οι νανοσωλήνες που αναπτύχθηκαν κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες εμφάνισαν μικρότερες διαμέτρους και μικρότερο ποσοστό άμορφου άνθρακα σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν στην ίδια θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας όμως τις υπόλοιπες συνθετικές μεθοδολογίες.

Συγκρίνοντας τα υλικά που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης του μίγματος φερροκενίου-μελαμίνης με **σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε φούρνο μικροκυμάτων**, η μελέτη της μορφολογίας του δείγματος των $900\text{ }^\circ\text{C}$ έδειξε την παρουσία **καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων άνθρακα** σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν στους 700 και $800\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα. Τα υλικά που συντέθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζουν ελάχιστη ποσότητα νανοσωλήνων, σχεδόν όλο το υλικό αποτελείται από άμορφο άνθρακα και μεταλλικά σωματίδια σιδήρου.

Από την αξιολόγηση των εικόνων SEM της Α' και Β' σειράς πειραμάτων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι συγκριτικά με την Ni(DMG)₂, η θερμόλυση του μίγματος φερροκενίου-μελαμίνης δίνει μεγαλύτερης διαμέτρου ομοιόμορφους και ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι εμφανίζουν ελάχιστη ποσότητα άμορφου άνθρακα.

Μικρές ποσότητες από όλα τα δείγματα αναλύθηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ. Τα διαγράμματα εμφάνισαν χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στην παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα (~26°) καθώς επίσης και κορυφές που αντιστοιχούν σε εδροκεντρωμένο κυβικό νικέλιο (Ni – fcc) και σεμεντίτη (Fe₃C) για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με πρώτη ύλη την Ni(DMG)₂ και το μίγμα φερροκενίου-μελαμίνης, αντίστοιχα.

Τέλος, η θερμική συμπεριφορά των παραγόμενων υλικών μελετήθηκε με την μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Από τα θερμοδιαγράμματα, φαίνεται ότι τα υλικά εμφανίζουν μια σταθερότητα έως τους 400 °C με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, εμφανίζουν απώλειες μάζας που κυμαίνονται από 20% έως 50% στους 400-550 °C οι οποίες οφείλονται στην καύση του άμορφου άνθρακα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα δείγματα εμφανίζουν νέες απώλειες μάζας που κυμαίνονται από 5% έως 30%, και οφείλονται στην καύση των νανοσωλήνων άνθρακα (550-800 °C).

5.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Μέσα από τη μελέτη που εκπονήθηκε στην παρούσα εργασία, προέκυψαν προβληματισμοί οι οποίοι μπορούν να αποτελέσουν προτάσεις για μελλοντικές εργασίες, προκειμένου να εμπλουτιστούν και να αξιοποιηθούν καλύτερα τα συμπεράσματα που προέκυψαν.

Θα ήταν σκόπιμο να μελετηθεί η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα, βασισμένη πάνω στον κύριο κορμό της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική, δηλαδή τη θερμόλυση, τροποποιώντας όμως το κομμάτι εκείνο των συνθηκών που επιτάσσουν την ύπαρξη δυναμικού κενού στα δείγματα. Θα μπορούσε δηλαδή, να πραγματοποιηθεί μια σειρά πειραμάτων, στην οποία η θερμόλυση θα διεξαχθεί υπό μερική πίεση αδρανούς αερίου, όπως για παράδειγμα μερική πίεση Ar ή N₂.

Τέλος, θα ήταν ενδιαφέρον να χρησιμοποιηθεί πηγή άνθρακα σε υγρή φάση, όπως κάποιος οργανικός διαλύτης, π.χ. τολουόλιο. Θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν και άλλα είδη καταλυτών, όπως για παράδειγμα το κοβάλτιο, θέτοντας κάθε φορά ως στόχο την επιτυχή σύνθεση καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνων άνθρακα.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Διαδίκτυο : <http://www.livepedia.gr> (Αύγουστος 2012)
- [2] Ash, Russell, The Top 10 of Everything, (2006) : The ultimate Book of Lists, Dk Pub, ISBN 0756613213
- [3] Διαδίκτυο : <http://www.daviddarling.info/encyclopedia/E/elbio.html>, ‘Biological Abundance of Elements’ The Internet Encyclopedia of Science, (2012)
- [4] Διαδίκτυο : www.wikipedia.org (Αύγουστος 2012)
- [5] LHC Project Note 78/97 , January 1997, Jan M. Zazula, CERN-SL/BT(TA), ‘ On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Adsorption of the LHC Beam’
- [6] M.S. Dresselhaus and M. Endo , Top.Appl.Phys. 80 (2001) 11-28
- [7] T.W. Ebbesen, ‘Carbon Nanotubes: Preparation and Properties’, CRC Press (1997)
- [8] American Museum of Natural History ‘The Nature of Diamonds’ , 2005
- [9] IUPAC Compendium of Chemical Terminology (2nd edition ed.). International Union of Pure and Applied Chemistry. 1997.
- [10] S. Srinivasan, O. A. Velez, A. Parthasarathy, D. J. Manko, A. I. J. Appleby, J. Power Sources 36, 299 (1991).
- [11] H.W. Kroto , J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162
- [12] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Nature 347(1990) 354-358
- [13] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56
- [14] K. Κορδάτος , “Διαδικασίες παραγωγής ανόργανων υλικών”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006, σελ 5-7
- [15] T. Tada, in W. Vielstich and H.A. Gasteiger (eds), Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3, Chapter 38 (John Wiley & Sons, New York, 2003), pp. 481–488.
- [16] A.V. Rode, R.G. Elliman, E.G. Gamaly, A.I. Veinger, A.G. Christy, S.T. Hyde and B.L.-Davies, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 644–649
- [17] Διαδίκτυο : <http://www.pyrografproducts.com>

- [18] A.G. Nasibulin, P.V. Pikhitsa, H. Jiang, D.V. Brown, A.V. Krashennikov, A.S. Anisimov et al, *Nature Nanotechnology* 2 (2006): 156–161
- [19] Radushkevich, L.V., Lukyanovich, V.M., *Zurn. Fisc. Chim.*, 26 (1952), p.p. 88-95.
- [20] Oberlin, M., Endo, A., Koyama, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16 (1977), p.p. 1519-1523.
- [21] Weis, P., *Geology*, 8 (1980), p.p. 296-297.
- [22] Tennent, H., Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same, US Patent 14,663,230 (5 May 1987), p.p. 408-428.
- [23] Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulous, K., Huffman, D.R., *Nature*, 347 (1990), p.p.354- 358
- [24] S. Iijima, *Nature* 354,p.p.56-58 (1991).
- [25] H. Dai, *Surface Sci.* 500, 218 (2002).
- [26] J. Elliott, J. Sandler, A. Windle, R. Young, M. Shaffer, “Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent”, *Phys. Rev. Lett.* 92, 1–4 (2004)
- [27] B. Wei, R. Vajtai, P. Ajayan, “Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1172–1174 (2001)
- [28] B. Kim, A. Fuhrer, “Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes”, *J. Phys.: Condens. Matter.* 16, R553–80 (2004)
- [29] Z. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. Zhang, G. Wen, G. Li, et al, “Superconductivity in 4 Angstrom single-walled carbon nanotubes”, *Science* 292, 2462–2465 (2001)
- [30] J. Che, T. Cagin, W. Goddard, “Thermal conductivity of carbon nanotubes”, *Nanotechnology* 11, 65–69 (2000)
- [31] M. Osman, D. Srivastava, “Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes”, *Nanotechnology* 12, 21–24 (2001)
- [32] S. Berber, Y. Kwon, D. Tomanek, “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613–4616 (2000)
- [33] J. Hone, M. Llaguno, M. Biercuk, A. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes Z et al, “Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials”, *Appl. Phys. A—Mater. Sci. Process* 74, 339–343 (2002)
- [34] X.E.E. Reynhout and J.C. Reijenga, ‘The Wondrous World of Carbon Nanotubes’ Eindhoven University of Tecnology, (2003)
- [35] M. Paradise and T.Goswami, *Mater. Design* 28 (2007) 1477 – 1489

- [36] A. P. Moravsky, E. M. Wexler, R. O. Loutfy, "Growth of Carbon Nanotubes by Arc Discharge and Laser Ablation", Editor M. Meyyappan, CRC Press, Boca Raton, 2005, 66.
- [37] N. A. Kiselev et al., Carbon, 37, 1999, 1093.
- [38] T.W.Ebbesen and P.M. Ajayan, Nature 358 (1992) 220-222
- [39] S. H. Jung, M.R.Kim, S.H.Jeong, S.U.Kim, J.O.Lee, K.H.Lee et al, Appl. Phys. AMater. 76 (2003) 285-286
- [40] D.S. Bethune, C.H.Kiang, M.de Vries, G.Gorman, R.Savoy and J.Vazquez, Nature 363 (1993) 605-607
- [41] S.H.Durbach, R.W.Krause, M.J.Witcomb and N.J.Coville, Carbon 47 (2009) 635-644
- [42] Διαδίκτυο : <http://www.azonano.com> (Αύγουστος 2012)
- [43] B. Bhushan (Ed.), "Handbook of Nanotechnology", Springer, 2004
- [44] C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R.E. Smalley, Appl. Phys. A: Mater 72 (2001) 573-580
- [45] P.C.Eklund, B.K. Pradhan, U.J..Kim, Q.Xiong, J.E.Fischer, A.D.Friedman et al Nano Lett. 2 (2002) 561
- [46] A.P. Bolshakov, S.A.Uglov, A.V.Saveliev, V.I.Konov, A.A.Gorbunov, W. Pompe et al, Diam. Relat. Mater. 11 (2002) 927
- [47] J. Cheng, X. Zhang, Z. Luo, F. Liu, Y. Ye, W. Yin et al, Mater. Chem. Phys. 95 (2006) 5
- [48] S. Wei, W.P. Kang, J.L. Davidson and J.H. Huang, Diam. Relat. Mater. 15 (2006) 1828
- [49] C. Klinke, 'Analysis of the catalytic growth of carbon nanotubes', University of Lausanne, Thèse EPFL, no 2787 (2003)
- [50] S.P. Chai, S.H.S. Zein and A.R. Mohamed, Mater. Lett. 61 (2007) 3519-3521
- [51] H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura and M. Tsuji, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 10035-10041
- [52] K.S Triantafyllidis, S.A. Karakoulia, D. Gournis, A. Delimitis, L. Nalbandian, E. Maccallini et al, Micropor. Mesopor. Mat.110 (2008) 128-140
- [53] W. Z. Huang, X. B. Zhang, J. P. Tu, F. Z. Kong, J. X. Ma, F. Liu et al, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 144
- [54] Y. Soneda, L. Duclaux and F. Béguin , Carbon 40 (2002) 965
- [55] K.B. Kouravelou and S.V. Sotirchos, Rev. Adv. Mater. Sci. 10 (2005) 243-248

- [56] C.-H. Li, Y. Zhao, K.-F. Yao and J. Liang, Carbon 41 (2003) 2443
- [57] K.Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala and A. A. Lucas, Zeolites 17 (1996) 416
- [58] J.P. Cheng, X.B. Zhang, Y. Ye, J.P. Tu, F. Liu, X.Y. Tao et al, Micropor. Mesopor. Mat. 81 (2005) 73
- [59] M.L. Terranova, V. Sessa and M. Rossi, Chem.Vapor Depos.12 (2006) 315
- [60] Διαδίκτυο: <http://www.ou.edu/engineering/nanotube>, (Αύγουστος 2012)
- [61] M.J.Bronikowski, P.A.Willis, D.T.Colbert, K.A.Smith and R.E.Smalley, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (2001) 19
- [62] Q.Li, H.Yan, J.Zhang and Z.Liu, Carbon 42 (2004) 829-835
- [63] Α.Β.Κουραβέλου, ‘Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης με ατμό’ Διδακτορική διατριβή, Υποβληθείσα στο πανεπιστήμιο Πατρών, 2008
- [64] Wen. Kuang. Hsu et al., Nature, 377, 1995, 687.
- [65] Nikolaev, P., Bronikowski, J.M., Bradley, K.R., Fohmund, F., Colbert, T.D., and Smith, A.K., Chem. Phys. Lett., 1999, 313, 91.
- [66] H.Kaznow, A.Schmalz and A.Ding, Chem.Phys.Lett 295 (1998) 525
- [67] C.Klinke, J.-M. Bonard and K.Kern, Physical Review B 71,035403 (2005)
- [68] S. L.Pirard, S. Douven, C.Bossuot, G. Heyen and J.-P. Pirard, Carbon 45 (2007) 1167-1175
- [69] C.Emmenegger, J.M. Bonard, P.Mauron, P. Sudan , A.Lepora, B. Grobety et al, Carbon 41 (2003) 539- 547
- [70] A.K.M Fazle Kibria, Y.H. Mo, K.S. Nahm and M.J. Kim, Carbon 40 (2002) 1241-1247
- [71] C.J. Lee, S.C. Lyu, Y.R. Cho, J.H. Lee and K.I. Cho, Chem.Phys.Lett. 341 (2001) 245
- [72] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj and M.Nath, Chem. Phys. Chem, 2 (2001) 78-105
- [73] H.Dai, A.G.Rinzler, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert and R.E.Smalley, Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471-475
- [74] S.B. Sinnott , R. Andrews , D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey et al, Chem. Phys. Lett. 315 (1999) 25-30
- [75] Y.Ando, X.Zhao, T.Sugai and M. Kumar, Mater. Today 7 (2004) 22-29

- [76] A.Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea and M.A. Douai, *Carbon* 46 (2008) 1331-1338
- [77] M.Chen, CAM. Chen and C.F. Chen, *J.Mater. Sci.* 37 (2002) 3561-3567
- [78] M.R. Maschmann, P.B. Amama, A. Goyal, Z. Igbal, R.Gat and T.S.Fisher, *Carbon* 44 (2006) 10-18
- [79] C.J.Lee, S.C.Lyu, H.W.Kim, C.Y.Park and C.W.Yang, *Chem. Phys. Lett* 359 (2002) 109-114
- [80] J.-F. Colomer, P. Piedigrosso, A. Fonseca and J.B. Nagy, *Synthetic Met.* 103 (1999) 2482-2483
- [81] I.W.Chiang, B.E.Brinson, A.Y.Huang, P.A.Willis, M.J.Bronikowski, J.L.Margrave et al, *J.Phys.Chem.* 105 (2001) 8297
- [82] H. Kajura, S. Tsutsui, H. Huang and Y.Murakami, *Chem. Phys. Lett* 364 (2002) 586-592
- [83] Mauricio Terrones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 2003, 419-501.
- [84] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature*, 367, 1994, 519.
- [85] Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim, D. C. Chung, D. J. Bae, K. H. An, S. C. Lim, X. Y. Zhu, Y. H. Lee, *Carbon*, 39, 2001, 655-661.
- [86] A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, M. J. Heben, *Adv. Mater.*, 11, 1999, 1354-1358.
- [87] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Appl. Phys.*, A67, 1998, 29-37.
- [88] F. H. Ko, C. Y. Lee, C. J. Ko, T. C. Chu, *Carbon*, 43, 2005, 727-733.
- [89] L.T. Nga, K. Hernadi, E. Ljubović, S.Garaj and L. Forró, *Nano Lett.* 2 (2002) 1349-1352
- [90] I. W. Chiang et al., *Journal of Physical Chemistry*, B 105, 2001, 8297-8301.
- [91] S. Niyogi, H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, J. Chen, M. E. Itkis, M. S. Meier, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2001, 733-734.
- [92] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley and P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8839-8842
- [93] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, *Solid State Communications*, 112, 1999, 35-37.

- [94] G. S. Duesberg, W. Blau, H. J. Byrne, J. Master, M. Burghard, S. Roth, *Synthetic Metals*, 103, 1999, 2484-2485.
- [95] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys.*, A67, 1998, 117-119.
- [96] Hongjie Dai, *Surface Science*, 500, 2002, 218-241.
- [97] Διαδίκτυο : www.wikipedia.org, (Αύγουστος 2012)
- [98] S.H.Lee, S.I.Jung, T.J.Lee, S.K. Choi, C.J.Park and C.J.Lee, *Nanotube '05 Conference*
- [99] S. Tans, A. Verschueren, C. Dekker, “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube”, *Nature*, 393, 1998, 49-52.
- [100] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, “Single and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1998, 2447-2449.
- [101] M.S. Fuhrer, J. Nygard, L. Smith, M. Forero, Y.Yoon, M.Mazzoni, H.Joon, J.Choi, S. Louie, A. Zettl, P. McEuen, “Crossed nanotube junctions”, *Science*, 288, 2000, 494-497.
- [102] M. Kociak, A.Y. Kasumov, S. Gueron, B. Reulet, Khodos II, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 86, 2001, 2416-19.
- [103] Z. K. Tang, L.Y. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, et al., *Science*, 292, 2001, 2462-65.
- [104] B. Kelly, “Physics of graphite”, London, Applied Science, 1981
- [105] A. Kelly, N. Macmillan, “Strong solids”. Oxford University Press, 1986
- [106] R. Bacon, “Growth, structure, and properties of graphite whiskers”, *J. Appl. Phys.* 31, 283-290 (1960) [107] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek, “Structural rigidity and lowfrequency vibrational-modes of long carbon tubules”, *Z. Phys. D—At. Mol. Clusters* 27, 93-96 (1993)
- [108] J. Lu, “Elastic properties of single and multilayered nanotubes”, *J. Phys. Chem. Solids* 58, 1649-1652 (1997)
- [109] M. Treacy, T. Ebbesen, J. Gibson, “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes”, *Nature* 381, 678-680 (1996)
- [110] P. Poncharal, Z. Wang, D. Ugarte, W. de Heer, “Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes”, *Science* 283, 1513-1516 (1999)
- [111] M. Falvo, G. Clary, R. Taylor, V. Chi, F. Brooks, S. Washburn et al, “Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain”, *Nature* 389, 582-584 (1997)

- [112] E. Wong, P. Sheehan, C. Lieber, “Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes”, *Science* 277, 1971–1975 (1997)
- [113] J. Salvetat, A. Kulik, J. Bonard, G. Briggs, T. Stockli, K. Metenier et al, “Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes”, *Adv. Mater.* 11 161–165 (1999)
- [114] M. Yu, O. Lourie, M. Dyer, T. Kelly, R. Ruoff, “Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load”, *Science* 287, 637–640 (2000)
- [115] J. Salvetat, G. Briggs, J. Bonard, R. Bacsá, A. Kulik, T. Stockli T et al, “Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotubes ropes”, *Phys. Rev. Lett.* 82, 944–947 (1999)
- [116] M. Yu, B. Files, S. Arepalli, R. Ruoff, “Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties”, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5552–5555 (2000)
- [117] C. Miko, M. Milas, J. Seo, E. Couteau, N. Barisic, R. Gaal et al, “Effect of electron irradiation on the electrical properties of fibers of aligned single-walled carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4622–4624 (2003)
- [118] A. Kis, G. Csanyi, J. Salvetat, T. Lee, E. Couteau, A. Kulik et al, “Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging”, *Nat. Mater.* 3, 153–157 (2004)
- [119] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun, “Mechanical and physical properties on carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. Solids* 61, 1153–1158 (2000)
- [120] J. Hone, M. Whitney, A. Zettle, *Synthetic Met.* 103 (1999) 2498-2499
- [121] J.Che, T.Cagin, W.A.Goddard, 7th Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, October 1999, Santa Clara, Ca
- [122] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4613–4617
- [123] Y. Liang, H. Zhang, B. Yi, Z. Zhang, Z. Tan, *Carbon* 43 (2005) 3144-3152.
- [124] T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, *Physica B* 323 (2002) 124-126.
- [125] J. W. G. Wilder; L. C. Venema, A.G. Rinzler; R. E. Smalley and C. Dekker, *Nature* 391 (1998) 59-62

- [126] J.D. Whittaker, M.Brink, G.A.Husseini, M.R.Linford and R.C.Davis, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 5307
- [127] M. Menon, A. Andriotis, G. Froudakis, "Curvature dependence of metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls", Chem. Phys. Lett., 320, 2000, 425-434.
- [128] Y. Zhang, N. Franklin, R. Chen, H. Dai, "A metal coating study of suspended carbon nanotubes and its implications to metal-tube interactions", Chem. Phys. Lett., 331, 2000, 35-41
- [129] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chaplin, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Science, 287, 2000, 622-625.
- [130] A. Mandelis, C. Christofides, "Physics Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices", Wiley, New York, 1993.
- [131] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. HU, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Acc. Chem. Res., 35, 2002, 1105-1113.
- [132] M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P. C. Eklund, R.C. Haddon, Adv. Mater, 11, 1999, 834-840.
- [133] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, J. Am. Chem. Soc.,123, 2001, 3838-3839.
- [134] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, "Organic Functionalization of Carbon Nanotubes", J. Am. Chem. Soc., 124, Vol 5, 2002, 760-761.
- [135] Article, Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support, Letlhogonolo F. Mabena - Suprakas Sinha Ray -Sabelo D. Mhlanga -Neil J. Coville, Published 27 May 2011.
- [136] G. Yakovlev, J. Keriene, A. Gailus, I. Girniene, Mater. Sci. 12 (2006) 147-151
- [137] P. M. Ajayan, O. Z. Zhou, "Applications of Carbon Nanotubes, Editors M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and Ph. Avouris, Springer Publication, 2001, 391-420.
- [138] S. Curran, P. M. Ajayan, W. Blau, D. L. Carroll, J. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, A. Strevens, Adv. Mater., 10, 1998, 1091.
- [139] P.G.Collins, M.S. Arnold and P.Avouris, Science 292 (2001)706
- [140] B.Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, et al Chem. Phys. Lett. 327(2000) 69
- [141] M. Kaempgen, M. Lebert, N. Nicoloso and S. Roth, Appl. Phys. Lett. 92 094103 (2008)

- [142] L. Schlapbach and A.Zuttel, Nature 414 (2001) 353
- [143] T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carber, C. F. Quate, J. Vac. Sci. Tech, A8, 1989, 3386.
- [144] C. V. Nguyen et al. Nanotechnology, 11, 2000, 1.
- [145] J. H. Hafner, C.–L. Cheung, C. M. Lieber, Nature, 398, 1999, 761.
- [146] C.–L. Cheung, J. H. Hafner, C. M. Lieber, Proc. Natl. Acad. Sci. , 97, 2000, 3809.
- [147] Y. Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 37, 1998, L346.
- [148] A.Mazzatenta, M.Giugliano, S.Campidelli, L.Gambazii, L,Businaro, H.Markram et al, J. Neurosci. 27 (2007) 6931-6936
- [149] Διαδίκτυο: www.physics4u.gr/news/2005/scnews2053.html, (Αύγουστος 2012)
- [150] A. Bianco, K. Kostarelos and M. Prato, 674 (2005).
- [151] A. L. Elias, J. A. Rodriguez-Manzo, M. R. McCartney, D. Golberg, A. Zamudio, S. E. Baltazar, F. Lopez-Urias, E. Munoz-Sandoval, L. Gu, C. C. Tang, D. J. Smith, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones, NanoLetters, 5, 2005, 467-472.
- [152] Διαδίκτυο : <http://www.technologyreview.com>, (Αύγουστος 2012)
- [153] Διαδίκτυο : <http://www-archive.mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>, (Αύγουστος 2012)
- [154] Μ. Κούη, Θ. Λυμπεροπούλου, “Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ”- Σημειώσεις, Αθήνα, 2003, σελ. 1-13.
- [155] Β. Κασελούρη- Ρηγοπούλου, “Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ”, Επιμέλεια Έκδοσης Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου, Ε.Μ.Π.,Αθήνα , 2003, 21-29.
- [156] Γ. Κακάλη, Σ. Κυριάκου, “Θερμοσταθμική Ανάλυση ”, Επιμέλεια Έκδοσης Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου, Ε.Μ.Π., Αθήνα , 2003, 119-127.
- [157] Δ. Παπαδημητρίου, “Φασματοσκοπικές Μέθοδοι και Μέθοδοι Σκέδασης”, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2003, σελ. 315-326.
- [158] Χ.Αργυρούσης, Β.Κασελούρη-Ρηγοπούλου, Κ.Κορδάτος, Χ.Φτίκος, Α.Ντζιούνη, Π.Πανδής, Π.Σακκάς, Ε.Χουντουλέση, ‘Διαδικασίες Παραγωγής Νέων Ανόργανων Υλικών Εργαστηριακές Ασκήσεις ’, Αθήνα 2010