



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΠΙΛΑΤΟΣ Ι. ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ
2014

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Συμβουλευτική Επιτροπή

Α. Ανδρεόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)

Ε. Κούκιος, Καθηγητής ΕΜΠ

Κ. Μπέλτσιος, Καθηγητής Παν/μίου Ιωαννίνων

Εξεταστική Επιτροπή

Α. Ανδρεόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)

Ε. Κούκιος, Καθηγητής ΕΜΠ

Κ. Μπέλτσιος, Καθηγητής Παν/μίου Ιωαννίνων

Π. Βασιλείου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ν. Κανελλόπουλος, Ερευνητής Α΄ ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Γ. Ρωμανός, Ερευνητής Β΄ ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Π. Ταραντίλη, Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς μου επιτροπής, τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ανδρέα Ανδρεόπουλο, τον καθηγητή κ. Εμμανουήλ Κούκιο και τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Μπέλτσιο, οι οποίοι μου παρείχαν τη δυνατότητα εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Θέλω θερμά να ευχαριστήσω τον Δρ. Νικόλαο Κανελλόπουλο, διευθυντή του Εργαστηρίου Μεμβρανών και Υλικών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς και πρόεδρο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την εμπιστοσύνη και τη συνεχή υποστήριξη που μου παρείχε.

Ο Δρ. Γιώργος Καρανικολός, η Δρ. Ελένη Βερμίσογλου και η Δρ. Χ. Βεζύρη αποτέλεσαν τους κύριους συντελεστές αυτής της προσπάθειας. Η συστηματική τους καθοδήγηση ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Τους ευχαριστώ για τις γνώσεις που μου μετέφεραν και την εμπιστοσύνη τους.

Ευχαριστώ τον ερευνητή του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Δρ. Γεώργιο Ρωμανό για την άμεση και καταλυτική του βοήθεια και τις προσπάθειες κλιμάκωσης των ερευνητικών αποτελεσμάτων όπως επίσης και τον Δρ. Αναστάσιο Λαμπρόπουλο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή Α Δρ. θ. Στεριώτη για την πολύτιμη βοήθεια σε θέματα κατανόησης των πειραματικών αποτελεσμάτων. Ευχαριστώ επίσης το προσωπικό του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του ΕΜΠ και ιδιαίτερα την Ε. Καθηγήτρια Π. Ταραντίλη για τη συνεχή υποστήριξη από τον καιρό της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας έως σήμερα .

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για την καθημερινή συμβολή τους στην επίλυση ζητημάτων που άπτονται των πειραματικών διεργασιών.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς τους γονείς μου, στους οποίους οφείλω ό,τι έχω καταφέρει έως σήμερα.

Γεώργιος Πιλάτος
Αθήνα 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	5
Εισαγωγή.....	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	16
ΟΙ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTs).....	16
1. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	16
1.1. Το Διαμάντι (αδάμας).....	17
1.2. Το συνθετικό διαμάντι.....	20
1.3. Ο γραφίτης.....	20
1.4. Ο συνθετικός γραφίτης.....	22
1.5. Τα Φουλλερένια (Fullerene).....	22
1.6. Οι Νανοσωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes).....	24
1.7. Άμορφος άνθρακας.....	25
2. Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs).....	29
2.1. Εισαγωγή.....	29
2.2. Σύνθεση CNTs.....	33
2.2.1. Εκκένωση τόξου.....	34
2.2.1.α. Σύνθεση MWNTs.....	34
2.2.1.β. Σύνθεση SWNTs.....	36
2.2.2. Η σύνθεση με χρήση λέιζερ (Laser).....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	41
ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD).....	41
1. ΤΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ CVD.....	41
1.2. Πλεονεκτήματα της CVD.....	42
2. ΣΥΝΘΕΣΗ CNTs.....	42
2.1. Πρόδρομοι των CNTs.....	46
2.2. Καταλύτες ανάπτυξης CNTs.....	48
2.3. Καταλυτικά υποστρώματα για ανάπτυξη CNTs.....	49
2.4. Νέοι (μη κοινοί) καταλύτες ανάπτυξης CNTs.....	50
2.5. Ανάπτυξη CNTs ελεύθερη μετάλλου.....	51
2.6. Νέοι (μη συμβατικοί) πρόδρομοι CNTs.....	53

3. ΕΛΕΓΧΟΣ - ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ CNTs.....	56
3.1. Επίδραση του υλικού και της συγκέντρωσης του καταλύτη.....	57
3.2. Η επίδραση της θερμοκρασίας	57
3.3. Η επίδραση της συγκέντρωσης - τάσης ατμών	58
4. Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ CNTs.....	59
(μελέτη ηλεκτρονικής μικροσκοπίας)	59
4.1. Η φυσική κατάσταση του καταλύτη.....	59
4.2. Ο ρυθμός διάχυσης του άνθρακα	62
4.3. Χημική κατάσταση του καταλύτη	66
5. ΜΑΖΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ CNTs	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	70
MEMBRANES NANOΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	70
1. Εισαγωγή	70
1.2. Μεμβράνες CNTs	71
1.2.1. Σύνθεση σε πρότυπο υπόστρωμα – μήτρα μεμβράνης CNTs.....	72
1.2.2. Οι μεμβράνες πυκνών-σειρών CNTs εξωτερικού-τοιχώματος	76
1.2.3. Μεμβράνες CNTs ανοικτών άκρων	77
1.2.4. Μεμβράνες CNTs μίγματος προτύπων υποστρωμάτων (μητρών).....	80
1.3. Ιδιότητες και εφαρμογές των μεμβρανών CNTs.....	81
1.3.1. Τροποποίηση με ομάδες –υποκαταστάτες των μεμβρανών CNTs.....	81
1.3.2. Οι μεμβράνες CNTs για μεταφορά αερίων/ατμών.	84
1.3.3. Οι μεμβράνες CNTs και εφαρμογές σε συστήματα διέγερσης – ισορροπίας.	87
1.3.4. Μεμβράνες CNTs σε εφαρμογές μεταφοράς υγρών.	90
1.4. Κατεύθυνση των μελλοντικών ερευνών.....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	102
ΓΡΑΦΕΝΙΟ	102
1. Εισαγωγή	102
2. Η Ηλεκτρονιακή δομή	102
2.1. Φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα	104
2.2. Χειραλικότητα	105
2.3. Το παράδοξο του Klein	106
2.4. Το Γραφένιο σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά.....	107
3. Ιδιότητες ταλαντώσεων πλέγματος	108

3.1. Διασπορά Φωνονίων	108
3.2. Η θερμική αγωγιμότητα	113
4. Σύνθεση γραφενίων	113
4.1. Μηχανική αποφλοΐωση	114
4.2. Θερμική διάσπαση SiC.....	115
4.3. Χημική εναπόθεση ατμών	117
4.3.α. Ανάπτυξη σε νικέλιο	117
4.3.β. Ανάπτυξη σε χαλκό	117
4.4. Εναπόθεση μέσω Μοριακής ακτίνας (δέσμης)	120
4.5. Κατά μήκος τομή του τοιχώματος των νανοσωλήνων άνθρακα.....	121
4.6. Πυρόλυση Νατρίου-Αιθανόλης.....	121
4.7. Άλλες μέθοδοι	121
4.8. Το οξείδιο του γραφενίου	121
4.8.1. Η χημική σύνθεση υγρής φάσης.....	122
4.8.2. Τροποποίηση – εισαγωγή ομάδων με πλάσμα	124
4.8.3. Πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων (RF).....	124
4.8.4. Η φωτοφωταύγεια.....	125
5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	127
5.1. Φασματοσκοπία Raman	127
5.2. Οπτική μικροσκοπία	128
5.3. Μικροσκοπία ηλεκτρονίων.....	129
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	135
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	136
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD).	136
1. Ανάπτυξη προσανατολισμένων σειρών νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs).	136
Εισαγωγή	136
1.1.α . Σύστημα Καμφορά/Φεροκένιο/Υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου.	137
Εισαγωγή	137
Πειραματική διαδικασία	137
Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα	140
1.1.β. Σύστημα Ξυλένιο/Φεροκένιο/Υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου.....	142
Εισαγωγή	142

Πειραματική διαδικασία	143
Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα.....	145
1.2. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού και μερικών τοιχωμάτων με χημική εναπόθεση ατμών (CVD).....	148
Εισαγωγή	148
1.2.α. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού και μερικών τοιχωμάτων με το σύστημα Fe/Co/MgO/ Αιθανόλη με CVD.	148
Εισαγωγή	148
Πειραματική διαδικασία	148
Παρασκευή καταλυτικού υποστρώματος	148
Διεργασία CVD	149
Χαρακτηρισμός –Αποτελέσματα.....	150
1.2.β. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με το σύστημα Fe/MgO/ CH ₄ με CVD.....	156
Εισαγωγή	156
Πειραματική διαδικασία	156
Παρασκευή καταλυτικού υποστρώματος	157
Διεργασία CVD	157
Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα	158
Συμπεράσματα.....	164
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	166
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ MEMBRANΩΝ - ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ.	166
2.1. Παρασκευή σύνθετων κεραμικών μεμβρανών SiO ₂ – νανοσωλήνων άνθρακα με το σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) C ₂ H ₄ /He/H ₂ και καταλύτη Ni.	166
Εισαγωγή	166
Πειραματική διαδικασία	166
Συμπεράσματα.....	176
2.2. Παρασκευή σύνθετης κεραμικής μεμβράνης SiO ₂ – νανοδομών άνθρακα με διάλυμα Ξυλενίου/Φεροκενίου χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).	177
Εισαγωγή	177
Πειραματική διαδικασία	177
Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα.....	179
Φασματοσκοπία Raman	179

Συμπεράσματα.....	185
2.3. Απλή μέθοδος σύνθεσης σύνθετων κεραμικών μεμβρανών γραφιτικών νανοδομών σε δισκία ανοδικής αλουμίνας (AAO) με πηγή άνθρακα φαινολική ρητίνη ή πολυϊμίδιο.	186
Εισαγωγή	186
Πειραματική διαδικασία	186
2.3α. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό πόρων-καναλιών ανοδικής αλουμίνας (AAO) από φαινολική ρητίνη (Ρεσόλη).	186
2.3.β. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό πόρων-καναλιών ανοδικής αλουμίνας (AAO) από πολυϊμίδιο (P-84).	191
Συμπεράσματα.....	193
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	194
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΥΨΗΛΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	194
Εισαγωγή	194
Πειραματική διαδικασία	198
Ανάπτυξη CNTs	199
Πλήρωση φαρμακευτικής ουσίας.....	201
Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα	203
Συμπεράσματα.....	216
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	218
ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΩΝ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ	218
4.1 Σύνθεση νανοςύνθετων υλικών γραφενίου μικρού αριθμού στρωμάτων με μαγνητικές ιδιότητες.....	218
Εισαγωγή	218
Πειραματική διαδικασία	219
Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα.....	220
Συμπέρασματα.....	233
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	235
4.2 Παρασκευή γραφενίου λίγων στρωμάτων από κοινούς προδρόμους ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα	236
Εισαγωγή	236
Πειραματική Διαδικασία	238
Ανάπτυξη γραφενίων.....	238
Χαρακτηρισμός-Αποτελέσματα	239

Συμπεράσματα.....	246
4.3. Σύνθεση γραφενίων με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) CH ₄ σε υποστρώματα Cu.	247
Εισαγωγή.....	247
Πειραματική διαδικασία.....	247
Συμπεράσματα.....	256
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	258
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	264

Εισαγωγή

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής ανήκει στο ευρύτερο πεδίο μελέτης των γραφιτικών νανοδομών όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων, οι σύνθετες νανοδομές υπό μορφή μεμβρανών διαχωρισμού και τέλος τα γραφένια. Οι γραφιτικές νανοδομές άνθρακα αποκτούν συνεχώς μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους που αποτελούν σημείο αναφοράς για μια σειρά υλικών. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ανήκουν στα σχετικά νέα νανοϋλικά που είναι γνωστά για σχεδόν είκοσι έτη, αλλά η ιστορία τους είναι λίγο πιο μακρόχρονη. Αρχικά παρατηρήθηκαν και περιγράφηκαν το 1952 από τους Radushkevich και Lukyanovich⁴ και στα τέλη του 1976 ο μονού (ή διπλού) τοιχώματος νανοσωλήνας άνθρακα (SWCNTs ή MWCNTs) παρατηρήθηκε από τον Oberlin και συνεργάτες του.

Η πρόσφατη ιστορία του θέματος και μαζική σχετική έρευνα έχει ως αφετηρία τον Sumio Iijima¹ τον πρώτο επιστήμονα που περιέγραψε τη διαδικασία παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) μετά από ένα τυχαίο γεγονός κατά τη διάρκεια της δοκιμής μιας νέας μεθόδου εξάτμισης μέσω δημιουργίας τόξου (arc evaporation) για παρασκευή φουλερενίων C₆₀, το 1991⁴. Από την ανακάλυψη τους τα CNTs παραμένουν ένα αντικείμενο μελέτης που ερευνάται μέχρι σήμερα με ενθουσιασμό.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, ιδίως η μονού τοιχώματος, εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες, όπως : αξονικό μέτρο ελαστικότητας αισθητά μεγαλύτερο (5-8 φορές) από αυτό του χάλυβα (επίσης αισθητά μεγαλύτερη είναι η αντίστοιχη τάση θραύσης), σκληρότητα μεγαλύτερη από το διαμάντι, ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από τον χαλκό, θερμική αγωγιμότητα υψηλότερη από του διαμαντιού. Οι ιδιότητες αυτές εντείνουν το ενδιαφέρον στα ακαδημαϊκά και βιομηχανικά εργαστήρια παγκοσμίως για την πρακτική αξιοποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης ιδιαίτερες εφαρμογές στη βιοϊατρική καθίστανται δυνατές με πρόσδωση μαγνητικών ιδιοτήτων και χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα ως φορέων φαρμακευτικών ουσιών σε στοχευμένες θεραπευτικές δράσεις.

Παράλληλα η ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών μεμβρανών με ελεγχόμενες και πρωτότυπες δομές και μορφολογίες πόρων είναι σημαντική για την επίτευξη πιο αποτελεσματικών και μικρότερου κόστους διαχωρισμούς. Οι μεμβράνες που βασίζονται στους νανοσωλήνες άνθρακα δίνουν μια πιθανή κατεύθυνση για να λυθούν προβλήματα όπως αποκλίσεις μεταξύ εκλεκτικότητας και διαπερατότητας και

σε μερικές περιπτώσεις κλείσιμο των πόρων λόγω επικαθήσεων ή χαμηλή χημική αντοχή. Μια σειρά ενδιαφέρουσων δομών αναδύονται και αποτελεί πρόκληση η κατασκευή μακροσκοπικών δομών με ελεγχόμενες γεωμετρίες, πορώδες και σχήμα πόρων.

Τέλος το γραφένιο, ένα μονό δισδιάστατο στρώμα ατόμων άνθρακα που σχηματίζουν δεσμούς πλέγματος εξαγωνικής («γραφιτικής») δομής αποτελεί την πιο σύγχρονη δομή άνθρακα. Έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια αν και απομονώθηκε το 2004 (Novoselov και λοιποί, 2004). Ο Andre Geim και ο Konstantin Novoselov τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ το 2010 στις Φυσικές επιστήμες για την πρωτοποριακή εργασία τους πάνω στο γραφένιο. Το άμεσο ενδιαφέρον για το γραφένιο οφείλεται πρώτιστα σε έναν αριθμό εξαιρετικών ιδιοτήτων που έχει βρεθεί να κατέχει. Θεωρείται ως το υλικό επόμενης γενιάς, λόγω της υψηλής πυκνότητας ρεύματος, της μεταφοράς βαλλιστικών ταχυτήτων, τη χημική του σταθερότητα, την υψηλή θερμική του αγωγιμότητα, την οπτική του διαπερατότητα και τις υπερ-υδρόφοβες ιδιότητες του στη νανοκλίμακα. Με την εισαγωγή μαγνητικών ιδιοτήτων στο γραφένιο ανοίγονται νέοι ορίζοντες προς τις μαγνητοηλεκτρονικές συσκευές υψηλής απόδοσης, όπως τα spintronics, τα μαγνητικά όργανα καταγραφής και οι αισθητήρες.

Στα πλαίσια του πεδίου μελέτης που προαναφέρεται πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία η επίτευξη των επόμενων σταδίων:

A. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs arrays) με μορφολογία κάθετων προσανατολισμένων σειρών σε μια σειρά ανόργανων υποστρωμάτων με βάση το SiO_2 , καταλύτη φεροκένιο και προδρόμους άνθρακα καμφορά ως μια οικονομικότερα εφικτή λύση ή ξυλένιο παρουσία υδρογόνου όταν απαιτείται υψηλότερος βαθμός γραφίτιποίησης. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε και αναπτύχθηκε τεχνικά είναι αυτή της χημικής εναπόθεσης ατμών (η συντομογραφικά CVD – **C**hemical **V**apor **D**eposition) η οποία κατέχει πρωτεύουσα θέση στις μεθόδους σύνθεσης γραφιτικών νανοδομών άνθρακα λόγω της δυνατότητας αλλαγής κλίμακας της διεργασίας από την εργαστηριακή στην βιομηχανική. Έγινε χαρακτηρισμός των δειγμάτων με σειρά αναλύσεων μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και φασματοσκοπίας Raman.

Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού (SWCNTs) και δύο ή τριών τοιχωμάτων άνθρακα με μεταλλικές ή ημιαγωγικές ιδιότητες με την μελέτη δύο συστημάτων χημικής εναπόθεσης ατμών από τα οποία το πρώτο είναι το $\text{MgO/Fe/Co/Αιθανόλη}$

και το δεύτερο το MgO/Fe/CH₄ σε θερμοκρασίες ανάπτυξης 800 και 850 °C αντίστοιχα. Παρήχθησαν νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος σε εύρος διαμέτρων από 0.92 nm έως 1.8 nm. Τα δείγματα των νανοσωλήνων χαρακτηρίστηκαν με σειρά αναλύσεων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM,TEM), φασματοσκοπία Raman, ποροσιμετρία αζώτου και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).

B. Παρασκευή σύνθετων κεραμικών μεμβρανών-νανοσωλήνων άνθρακα και γραφιτικών νανοδομών για διαχωρισμό αερίων με τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών παράλληλης ή κάθετης (εξωθημένης) ροής στους πόρους του κεραμικού υποστρώματος. Μελετήθηκαν δύο συστήματα εναπόθεσης το ένα με καταλύτη Ni και πηγή άνθρακα C₂H₄ και το δεύτερο με εξάτμιση διαλύματος ξυλενίου/φεροκενίου και αξιολογήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στο στρώμα νανοδιήθησης των κεραμικών υποστρωμάτων για το πρώτο σύστημα μετά από χαρακτηρισμό ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) και φασματοσκοπίας Raman. Στο δεύτερο σύστημα έγιναν οι πρώτες προσπάθειες αξιολόγησης των ιδιοτήτων διαχωρισμού αερίων της σύνθετης μεμβράνης κεραμικού υποστρώματος (Al₂O₃/SiO₂) – γραφιτικών νανοδομών που παρήχθηκε και από μετρήσεις διαπέρασης αερίων, ευρέθη η διαπέραση και η εκλεκτικότητα σε CO₂, N₂, O₂ και SF₆. Παράλληλα παρασκευάστηκαν με απλή μέθοδο σύνθετες μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα με εισαγωγή πολυμερών φαινολικής ρητίνης ή πολυϊμιδίου στους πόρους-κανάλια δισκίων ανοδικής αλούμινας (αργιλίας) και ανθρακοποίηση τους στους 750 °C, υπό κενό και πιθανή εφαρμογή των προσανατολισμένων σειρών νανοσωλήνων, μήκους 60 μm σε μικροηλεκτρονικές διατάξεις φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Γ. Παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα με μαγνητικές ιδιότητες με χημική εναπόθεση ατμών C₂H₄ στους πόρους δισκίων ανοδικής αλουμίνας τα οποία περιέχουν καταλύτη μαγνητίτη (Fe₃O₄). Έγινε μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων με ενθυλακωμένα μαγνητικά σωματίδια που προκύπτουν με μικροσκοπία SEM και TEM και των μαγνητικών και ροφητικών τους ιδιοτήτων με φασματοσκοπία Mössbauer και ροφήσεις σε δύο συγκεντρώσεις κυανού του μεθυλενίου (MB) ακολουθούμενες από θερμοσταθμική ανάλυση της ροφημένης ποσότητας (TGA). Η εφαρμογή τους είναι σε στοχευμένες θεραπείες όπου απαιτείται εντοπισμός του φορέα της φαρμακευτικής ουσίας με μαγνήτιση.

Δ. Παρασκευάστηκαν γραφένια με τρεις διαφορετικούς τρόπους με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών. Στην πρώτη μέθοδο αναπτύχθηκαν γραφένια λίγων

στρωμάτων (δύο και περισσότερων) με μαγνητικές ιδιότητες με καταλύτη μαγνητίτη και πηγή άνθρακα C_2H_4 παρουσία H_2 στους $740\text{ }^\circ C$ και σε σειρά χρονικής διάρκειας σύνθεσης και χαρακτηρίστηκαν με μετρήσεις μαγνήτισης Mössbauer, TEM, XRD, Raman και ροφήσεις κ-εξανίου και ατμών ύδατος.

Στη δεύτερη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε φεροκένιο ως καταλύτης και πηγή άνθρακα ταυτόχρονα και αναπτύχθηκαν φύλλα γραφενίων (δύο και περισσότερων στρωμάτων) με τεχνική εξάτμισης (προθέρμανση) του φεροκενίου υπό κενό και διάσπαση-εναπόθεση των ατμών του σε υποστρώματα Si. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των στρωμάτων στη σειρά των $650 - 920\text{ }^\circ C$. Έγινε χαρακτηρισμός των δειγμάτων με TEM και φασματοσκοπία Raman και ευρέθη η βέλτιστη θερμοκρασία εναπόθεσης.

Τέλος η τρίτη μέθοδος σύνθεσης γραφενίων αποτελείται από χημική εναπόθεση CH_4 στους $1000\text{ }^\circ C$ σε υποστρώματα Cu πάχους 0.25 έως $2\text{ }\mu m$ πάνω σε υπόστρωμα SiO_2/Si και μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας H_2 και του πάχους Cu του υποστρώματος. Από την ανάλυση Raman και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων καταδείχθηκε η παρασκευή λίγων έως και μονού στρώματος γραφενίου σε συνεχή επιφάνεια κάτω των 500 nm .

Για την διεξαγωγή των αναφερόμενων συνθέσεων νανοδομών κατασκευάστηκε εξ'ολοκλήρου σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών. Το σύστημα αποτελείται από τρεις ψηφιακούς ρυθμιστές ροής αερίων (Bronkhorst B.V.) με δυνατότητα ελέγχου ροών από 5 ml/min έως 2500 ml/min και τελικό ψηφιακό ρυθμιστή πίεσης ελέγχου πιέσεων έως 10 bar . Οι γραμμές των αερίων κατασκευάστηκαν από ανοξείδωτο χάλυβα $1/4''$ ποιότητας 316 κατά ASTM και υπάρχει η δυνατότητα διοχέτευσης των ροών από εκφυσαλιδωτές υγρών (H_2O , Αιθανόλης) ή εισαγωγής υγρών στο θάλαμο της αντίδρασης μέσω συνδεδεμένης περισταλτικής αντλίας. Το πυρίμαχο τμήμα των σωληνώσεων εντός σωληνωτού φούρνου υψηλών θερμοκρασιών κατασκευάστηκε από πυρίμαχο χάλυβα ποιότητας APM της Sandvik και φέρει εσωτερικά λεπτό στρώμα αλουμίνιας. Υπάρχει η δυνατότητα λειτουργίας υπό κενό ή πίεση έως 10 bar στους $900\text{ }^\circ C$.

(Α)

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΟΙ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTs)

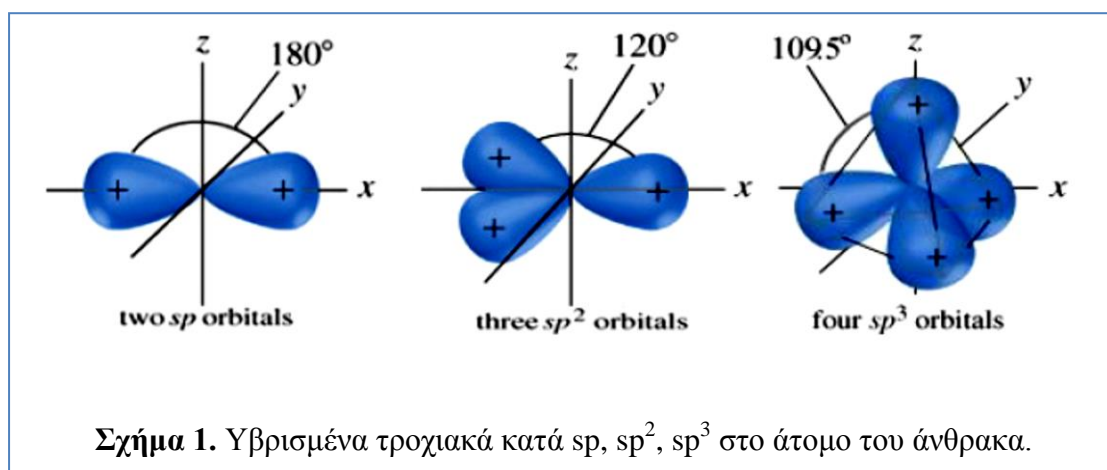
1. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα²

Άνθρακας, το στοιχείο που είναι γνωστό από τα προϊστορικά χρόνια, έλαβε το όνομά του από το λατινικό «carbo» που σημαίνει ξυλάνθρακας (charcoal). Ο άνθρακας είναι γνωστός δίχως αμφιβολία, ως ο βασικότερος των στοιχείων εξ αιτίας της ευμεταβλητότητας και της πολλαπλότητας των μορφών του σε όλα τα πεδία. Υπάρχει ευρέως στη φύση, από τα μόρια της ζωής ως την ύλη του εξωτερικού κόσμου. Κατέχει την έκτη θέση σε ποσότητα στο σύμπαν. Η ύπαρξη του άνθρακα και ο ρόλος του στις φυσικές διεργασίες είναι εν αφθονία. Ο βιοχημικός μηχανισμός, ο αρμόδιος για τη ζωή, εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το ρόλο του άνθρακα είτε άμεσα είτε με έμμεσο τρόπο. Ο άνθρακας υπάρχει στη φύση με δύο σταθερές ισοτοπικές μορφές ως ^{12}C και ^{13}C . Ο πυρήνας του μεγαλύτερου σε ποσότητα ισοτόπου του άνθρακα ^{12}C αποτελείται από έξι πρωτόνια και έξι νετρόνια. Το ουδέτερο άτομο άνθρακα είναι τετρασθενές και έχει συνολικά έξι ηλεκτρόνια με τέσσερα από αυτά να καταλαμβάνουν το εξωτερικό τροχιακό επίπεδο ($2s^2 2p^2$).

Το 1772, ο Antoine Lavoisier ταυτοποίησε τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα από ένα διάσημο πείραμα στο οποίο διαπίστωσε ότι η καύση μιας ποσότητας διαμαντιού και ίσης μάζας ξυλάνθρακα παράγει το ίδιο ποσό CO_2 , που τον έκανε να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ο ξυλάνθρακας και το διαμάντι αποτελούνται πράγματι από τον ίδιο στοιχείο, τον άνθρακα. Προς το παρόν γνωρίζουμε ότι το διαμάντι, ο γραφίτης, τα φουλλερένια (fullerenes), οι νανοσωλήνες (nanotubes) άνθρακα και ο άμορφος άνθρακας είναι επίσης αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Γνωστές είναι και οι «τροποποιημένες» μορφές όπως ο αδαμαντοειδής άνθρακας, ο υαλώδης (glassy) άνθρακας και οι ίνες άνθρακα.

Ο στοιχειακός άνθρακας κατά τη διαμόρφωση των ομοιοπολικών δεσμών εμφανίζει υβριδισμό των τροχιακών, η οποία ευθύνεται για τη διαμόρφωση μορίων με διαφορετικές δομές όπως το μεθάνιο (CH_4) – τριών διαστάσεων, το αιθυλένιο ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) - επίπεδη και το ακετυλένιο ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) - γραμμική. Η έννοια του υβριδισμού βοηθά στην κατανόηση της δομής των αλλοτροπικών μορφών και του τρόπου σχηματισμού των δεσμών (σχήμα 1).

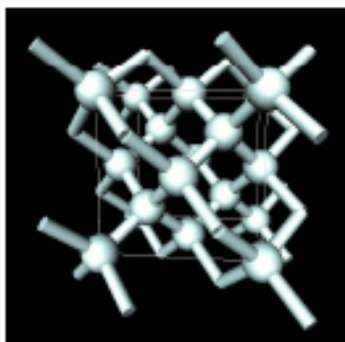
Υβριδισμός: Σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ενός ουδέτερου ατόμου άνθρακα, υπάρχουν μόνο δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια σθένους στο 2p τροχιακό επίπεδο. Αυτό θα έπρεπε να οδηγήσει σε άτομο άνθρακα ικανό να σχηματίσει δύο δεσμούς μόνο. Εντούτοις, κάθε ουδέτερο άτομο άνθρακα είναι τετρασθενές, και επομένως, πρέπει να έχει τέσσερα ελεύθερα ηλεκτρόνια με τα οποία μπορεί να σχηματίσει τέσσερις δεσμούς. Ο Linus Pauling εισήγαγε μια ενδιαφέρουσα έννοια αποκαλούμενη ως «υβριδισμός» για να εξηγήσει αυτήν την απόκλιση. Ο υβριδισμός παρέχει επίσης μια εξήγηση γιατί τα μόρια που περιέχουν άτομα άνθρακα μπορούν να έχουν μια από τρεις γεωμετρίες γύρω από κάθε άτομο άνθρακα. Κατά τον υβριδισμό δύο ή περισσότερα ατομικά τροχιακά επίπεδα συνδυάζονται για να δημιουργήσουν ένα σύνολο νέων ισοδύναμων υβριδισμένων τροχιακών. Στην περίπτωση του άνθρακα ο συνδυασμός των 2s και 2p τροχιακών ευνοεί οποιοδήποτε σύστημα sp , sp^2 ή sp^3 υβριδισμένου τροχιακού, το οποίο θα εκπληρώνει τις γεωμετρικές απαιτήσεις του συστήματος.



1.1. Το Διαμάντι (αδάμας).

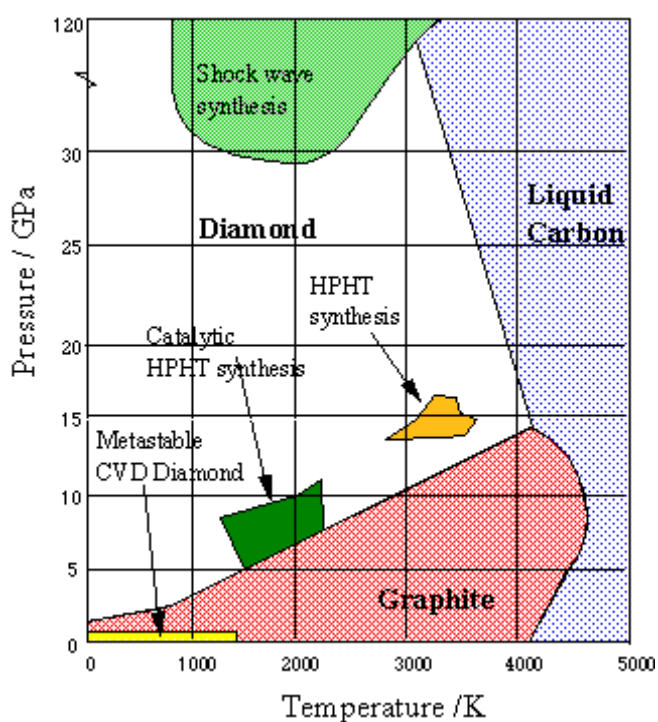
Το διαμάντι είναι γνωστό στην ανθρωπότητα από τα προϊστορικά χρόνια και έχει αναγνωριστεί για αιώνες ως πολύτιμος λίθος εξαιρετικής ομορφιάς, και λαμπρότητας. Η ονομασία διαμάντι (diamond αγγλ.) ανάγεται την ελληνική λέξη «αδάμας» (γεν.: αδάμαντος), η οποία σημαίνει αδάμαστος και αρχικώς δήλωνε τόσο το σκληρότερο γνωστό μέταλλο (χάλυβας) όσο και πολύ σκληρά ορυκτά/λίθους (πιθανώς και το σημερινό διαμάντι). Για πάνω από 2000 έτη, τα διαμάντια ευρίσκοντο μόνο ως υπό διάβρωση κρύσταλλοι στις κοίτες των ποταμών. Μέχρι το 1725, η Ινδία ήταν η σημαντικότερη πηγή διαμαντιών. Τα διαμάντια εκτιμούνται με

βάση τα 4 χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν, δηλαδή διαύγεια, χρώμα, αριθμό καρατίων και κοπή. Για τον επιστήμονα ένα διαμάντι, είναι ενδιαφέρον για μια σειρά εξαιρετικών και ακραίων ιδιοτήτων του. Όταν συγκρίνεται με σχεδόν οποιοδήποτε άλλο υλικό, το διαμάντι σχεδόν πάντα υπερτερεί. Είναι το σκληρότερο γνωστό υλικό, ελάχιστα συμπιέσιμο, και το πιο δύσκαμπτο. Είναι ο καλύτερος θερμικός αγωγός με μια εξαιρετικά χαμηλή θερμική διαστολή και επίσης χημικά αδρανές στα περισσότερα οξέα και αλκάλια. Οπτικά το διαμάντι είναι διαφανές από το βαθύ υπεριώδες (UV) έως το ορατό και το άπω υπέρυθρο (IR). Αυτές οι τέλει ιδιότητες προκύπτουν από τη στοιχειακή φύση του άνθρακα και τη δομή σχηματισμού των δεσμών του. Στο διαμάντι, κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται ομοιοπολικά με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα με ισχυρούς δεσμούς σ που προκύπτουν από sp^3 υβριδισμό (σχήμα 1). Ο άνθρακας όταν υπόκειται σε sp^3 υβριδισμό διαμορφώνει τέσσερις σ δεσμούς με γωνία δεσμών 109.5° οι οποίοι διευθύνονται έτσι ώστε να δείχνουν τις κορυφές ενός τετραέδρου. Λόγω των ισχυρών δεσμών σ και της μικρής απόστασης των ομοιοπολικών δεσμών ($C-C = 1.4 \text{ \AA}$) ο κρύσταλλος του διαμαντιού που αποτελείται από αμιγείς sp^3 δεσμούς έχει πολύ υψηλή σκληρότητα (10 Mohs, η υψηλότερη σκληρότητα οποιουδήποτε υλικού). Το διαμάντι εμφανίζει μεγάλη πυκνότητα (3.5 g/cm^3) και επίσης είναι ένα πολύ σκληρό υλικό λόγω του συμπαγούς τετραπλού συνδυασμού των ισχυρών σ δεσμών. Με δεδομένο ότι οι δεσμοί που σχηματίζονται είναι δεσμοί σ , δεν παρατηρείται μετατόπιση ηλεκτρονίων και αυτό καθιστά το διαμάντι μονωτή. Το διαμάντι εμφανίζει ενεργειακό χάσμα $E_g = 5.5 \text{ eV}$, με αποτέλεσμα να καθίσταται διαφανές στην IR, ορατή και UV φασματική περιοχή.



Σχήμα 2. Κρυσταλλική δομή του διαμαντιού

Το διάγραμμα φάσεων του άνθρακα (σχήμα 3) δείχνει ότι η δομή του διαμαντιού διαμορφώνεται στις υψηλές θερμοκρασίες και πολύ υψηλές πιέσεις. Αυτό σημαίνει ότι το διαμάντι κρυσταλλώνεται στη φύση με τις γεωλογικές διαδικασίες σε μεγάλα βάθη κάτω από τη γήινη επιφάνεια. Αυτοί οι όροι εκπληρώνονται γενικά σε βάθος μεγαλύτερο των 150 χιλιομέτρων κάτω από τη γήινη επιφάνεια γνωστή ως περιοχή του μανδύα. Το οργανικό ιζηματοδές υλικό εισέρχεται στην περιοχή του μανδύα, όπου ο άνθρακας υπό τις επικρατούσες ακραίες συνθήκες κρυσταλλώνεται σε διαμάντι. Τα διαμάντια φέρονται στη γήινη επιφάνεια από τεμάχια του μανδύα και τηγμένο μάγμα, τα οποία αναδύονται μέσω των κωνικών σωλήνων (διαδρομών)

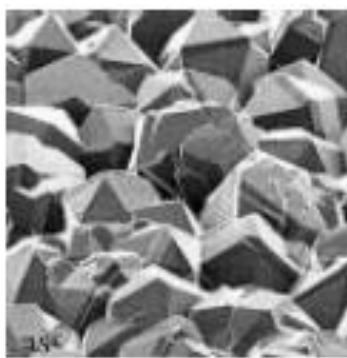


Σχήμα 3. Διάγραμμα φάσεων του άνθρακα

που καλούνται «kimberlite» (κιμπερλίτες) κατά τη διάρκεια των ηφαιστειακών εκρήξεων. Το φυσικό διαμάντι βρίσκεται κυρίως στους σωλήνες κιμπερλίτη των ανενεργών ηφαιστειακών ζωνών απ' όπου και εξάγεται.

1.2. Το συνθετικό διαμάντι

Το συνθετικό διαμάντι (σχήμα 4) διαμορφώνεται σε μεγάλο βαθμό με τον ίδιο τρόπο όπως το φυσικό διαμάντι. Ο γραφίτης θερμαίνεται σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 1500 °C και περίπου 60.000 bar πίεσης (60.000 φορές η ατμοσφαιρική πίεση) σε μια περίπλοκη συσκευή ζωνών. Το διαμάντι κρυσταλλώνεται από την τηγμένη φάση του άνθρακα. Η προσθήκη μικρών ποσών μεταλλικών καταλυτών όπως ο σίδηρος ή το νικέλιο επιταχύνει την κρυσταλλοποίηση και μειώνει την απαιτούμενη πίεση και θερμοκρασία. Κατά το σχηματισμό των διαμαντιών, ετερογενή άτομα συχνά παγιδεύονται στο υπό διαμόρφωση πλέγμα των. Αυτό είναι ο λόγος για τον οποίο τα διαμάντια εμφανίζουν χρωματισμό. Εκτός από τις παραδοσιακές χρήσεις του διαμαντιού ως πολύτιμου λίθου και ως συμβόλου ευμάρειας και δύναμης μπορούμε να εστιάσουμε στις βιομηχανικές χρήσεις του στην εποχή μας. Το διαμάντι χρησιμοποιείται στα εργαλεία κοπής για να μειώσει την τριβή λειτουργίας. Οι λεπτές ταινίες διαμαντιών χρησιμοποιούνται στα ολοκληρωμένα κυκλώματα ημιαγωγών για να έχουν καλύτερο σκεδασμό θερμότητας. Αυτό βοηθά περαιτέρω στο σχεδιασμό σε μικρότερη κλίμακα των ολοκληρωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.

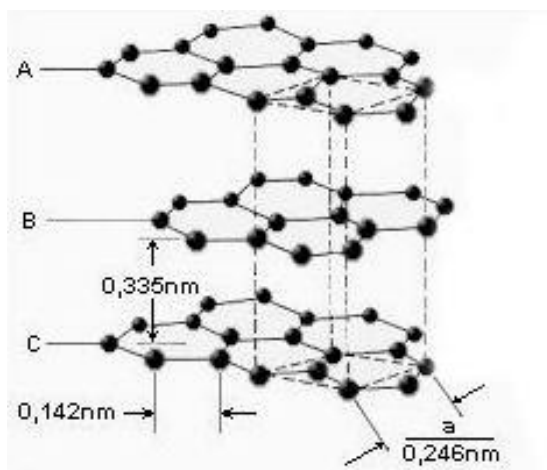


Σχήμα 4. Μορφολογία συνθετικού διαμαντιού

1.3. Ο γραφίτης

Το όνομα για το υλικό «γραφίτης» προέρχεται από το ελληνικό ρήμα «γράφω» (/ «γράφειν»). Ο γραφίτης χρησιμοποιείται ως υλικό γραφής από τα μέσα του 15^{ου} αιώνα. Κατά τη διάρκεια εκείνης της εποχής θεωρήθηκε ότι ο γραφίτης περιέχει μόλυβδο και ονομάστηκε μαύρος μόλυβδος (plumbago). Αυτός είναι ο λόγος που το γνωστό μέσο γραφής καλείται μολύβι (αλλά και στα αγγλικά lead pencil κλπ). Ο

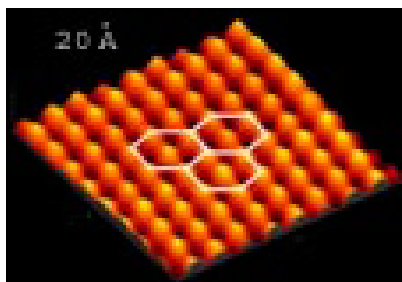
γραφίτης υπάρχει ως φυσικό μέταλλευμα και εξορρύσσεται σχεδόν σε όλο τον κόσμο. Οι σύγχρονες χρήσεις του γραφίτη είναι τόσο πολυάριθμες που απαιτούν την παραγωγή συνθετικού γραφίτη. Είναι ένα διαστρωματωμένο υλικό όπου τα φύλλα των, σε εξάγωνα διευθετημένων ατόμων άνθρακα, βρίσκονται σε πολύ μικρές αποστάσεις και διατηρούνται σε συνοχή. Ο άνθρακας όταν υπόκειται σε sp^2 υβριδισμό περιέχει τρεις ισχυρούς π δεσμούς και σχηματίζουν ένα τριγωνικό επίπεδο, με τη γωνία των δεσμών να είναι 120° μεταξύ των και έναν ασθενή π δεσμό κάθετον στο επίπεδο. Κάθε άτομο άνθρακα στο επίπεδο συνδέεται ομοιοπολικά με τρία άλλα μέσω των ισχυρών σ δεσμών του sp^2 υβριδισμού. Αυτό το δίκτυο διαμορφώνει ένα συνεχές φύλλο (επίπεδο) άνθρακα. Τα φύλλα από άνθρακα συσσωρεύονται με δυνάμεις van der Waal's οι οποίες είναι ασθενείς, κάνοντας τα να αποφλοιώνονται εύκολα. Ο γραφίτης είναι ένα ιδιαίτερα ανισότροπο στερεό: δομικά το διάστημα μεταξύ των φύλλων (επιπέδων) του (3.35 \AA) είναι αρκετά μεγάλο έναντι του έσω διατομικού διαστήματος (1.42 \AA) (σχήμα 5). Η ακαμψία του κατά μήκος του επιπέδου είναι αρκετά μεγάλη λόγω των ισχυρών σ δεσμών και στην κάθετη διεύθυνση γίνεται μικρότερη λόγω των ασθενών δυνάμεων van der Waal's. Τα φύλλα μπορούν να διασπαστούν εύκολα καθιστώντας το γραφίτη ένα αρκετά μαλακό υλικό. Επίσης ηλεκτρονικά είναι ανισότροπο, λόγω της επικάλυψης των π και π^* ζωνών. Αυτό προσδίδει τη μεταλλική αγωγιμότητα κατά μήκος του φύλλου και την ημιαγωγιμότητα κάθετα στο επίπεδο του γραφιτικού φύλλου. Η ανισοτροπία στην αγωγιμότητα είναι περίπου 10^3 . Η διαμαγνητική ανισοτροπία που παρουσιάζεται στο γραφίτη παρατηρήθηκε αρχικά και μετρήθηκε επακριβώς από το K. S. Krishnan και το N. Ganguly το 1939 και ακόμα αναφέρεται και θεωρείται ως πρωτοποριακή εργασία στην επιστήμη του άνθρακα.



Σχήμα 5. Κρυσταλλική δομή του γραφίτη

1.4. Ο συνθετικός γραφίτης

Ο κοινός γραφίτης παράγεται συνήθως ως σύνθετα υλικά. Κατά τη διεργασία αυτή το στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα από την πυρόλυση του πετρελαίου αναμιγνύεται σε μια πάστα με πίσσα άνθρακα και θερμαίνεται έπειτα γύρω στους 1200°C - 1400°C. Σε αυτό το βήμα απομακρύνεται όλο το πτητικό υλικό από το υπόλειμμα του πετρελαίου. Περαιτέρω θέρμανση στους 2500°C - 3000°C οδηγεί σε οργάνωση των ατόμων άνθρακα ώστε να γραφίτοποιηθούν και το ανθρακούχο μίγμα παίρνει μια απολύτως καθαρή γραφιτική δομή (σχήμα 6). Ο φυσικός γραφίτης εξορρύσσεται, υποβάλλεται σε επεξεργασία και χρησιμοποιείται σε μια σειρά εφαρμογών όπως στα λιπαντικά, παρεμβύσματα στεγανοποίησης, μονώσεις, πληρωτικά υλικά, πυρίμαχες ύλες και τα μολύβια γραφής. Η κυριότερη βιομηχανική χρήση του συνθετικού γραφίτη είναι στα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στους φούρνους κατεργασίας χάλυβα και αργιλίου. Άλλες χαρακτηριστικές χρήσεις του συνθετικού γραφίτη είναι σε ηλεκτρόδια μπαταριών, ψήκτρες επαφών, πυρίμαχες ύλες, αεροδιαστημικές εφαρμογές, πυρηνικούς αντιδραστήρες, και ως αγώγιμα επιστρώματα μέσα στους καθοδικούς σωλήνες οθονών.

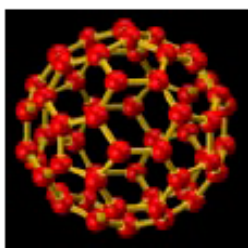


Σχήμα 6. Εικόνα AFM, γραφίτη (HOPG)

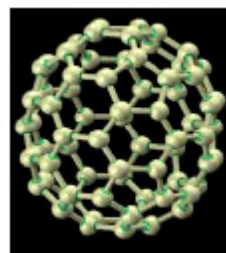
1.5. Τα Φουλλερένια (Fullerene)

Τα φουλλερένια (C_{60}) υπάρχουν στη Φύση σε μικρές ποσότητες. Η πρόσφατη σύνθεσή τους το 1985 από τους Smalley και Kroto έριξε φως σε αυτήν την νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα. Συνέθεσαν το μόριο του C_{60} με θέρμανση μέσω λέιζερ στόχων από γραφίτη σε ατμόσφαιρα αργού, και είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αιθάλης άνθρακα σε μίγμα με C_{60} . Η φασματογραφική ανάλυση μάζας του προϊόντος έδειξε σχηματισμό μικρών ποσοτήτων C_{60} . Τα C_{60} απομονώθηκαν και η φασματοσκοπία μάζας και άλλες αναλύσεις αποκάλυψαν ότι είναι πράγματι ένα μοριακό δίκτυο κλειστής σφαίρας που διαμορφώνεται από 60 άτομα άνθρακα (σχήμα 7), μίμηση γεωδαισικού θόλου που σχεδιάστηκε από τον αρχιτέκτονα Buckminster

Fuller. Για να τιμηθεί ο αρχιτέκτονας αυτή η μορφή άνθρακα ονομάστηκε «Buckminster fullerene» ή εν συντομία «fullerene» και παρονομάζεται ως «bucky σφαίρα (ball)». Τα φουλλερένια είναι ένας μοριακός κρύσταλλος που περιέχει εξήντα άτομα άνθρακα σε δίκτυο δεσμών sp^2 υβριδισμού, τα οποία διαμορφώνουν μια σφαιρική δομή. Αποτελούνται από εξαγωνικούς και πενταγωνικούς δακτυλίους άνθρακα που διαμορφώνονται ακριβώς όπως σε μια μπάλα ποδοσφαίρου. Αυτό προκάλεσε τεράστιο ενδιαφέρον μεταξύ των μελών της επιστημονικής κοινότητας. Η εξερεύνηση αυτής της νέας μοριακής μορφής άνθρακα οδήγησε σε αξιοπρόσεκτη πρόοδο στον συγκεκριμένο τομέα. Με βάση τα φουλλερένια C_{60} προς το παρόν εντοπίζεται η ύπαρξη C_{36} , C_{70} (σχήμα 8), C_{80} , C_{100} και επίσης λίγα μέλη των γεωμετρικά επιτρεπόμενων μορίων της οικογένειας. Αυτά τα μόρια φουλλερενίων διαφέρουν στον αριθμό εξαγωνικών δακτυλίων που είναι παρόντες. Η μορφή αυτού του μορίου αλλάζει καθώς ο αριθμός ατόμων άνθρακα διαφέρει. Τα C_{70} απεικονίζονται παρόμοια με μια σφαίρα ποδοσφαίρου και τα C_{120} (σχήμα 9) παίρνουν μια μορφή αλτήρων. Σήμερα, υπάρχουν μέθοδοι παρασκευής των μορίων C_{60} σε μεγάλες ποσότητες, έτσι ώστε η μελέτη αυτής της μοριακής μορφής άνθρακα να προωθείται σε όλους τους πιθανούς τομείς εφαρμογής της. Επίσης γνωρίζουμε ότι τα C_{60} με εγκλεισμένα αλκαλικά μέταλλα γίνονται υπεραγώγιμα, με $T_C \sim 50$ K.



Σχήμα 7. Δομή φουλλερενίων C_{60}



Σχήμα 8. Δομή φουλλερενίων C_{70}

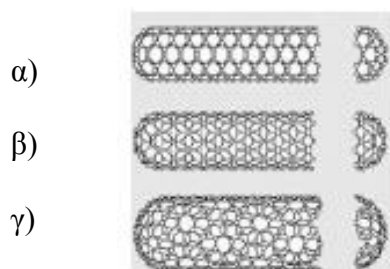


Σχήμα 9. Δομή φουλλερενίων C_{120}

Η έρευνα των φουλερενίων αποτελεί ένα απέραντο πεδίο για την νανοεπιστήμη και την τεχνολογία. Ευρίσκουν χρήση στην καταλυτική χημεία, τη βιομοριακή ταυτοποίηση, ως μοριακά κόσκινα, στους νανο αντιδραστήρες, και επίσης ως ανασταλτικοί παράγοντες στη δραστηριότητα του ιού HIV, για να αναφερθούν μερικές εφαρμογές.

1.6. Οι Νανოსωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes)

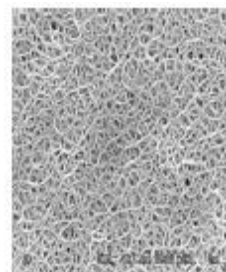
Παρόμοια με την ανακάλυψη των C_{60} , μια σημαντική ανακάλυψη ήρθε το 1991 όταν ο Sumio Iijima της NEC Ιαπωνίας ανήγγειλε τη σύνθεση των carbon nanotubes (CNTs) ή νανοςωλήνων άνθρακα. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων του με εκκένωση τόξου μεταξύ γραφιτικών ηλεκτροδίων, μαζί με τα συλλεχθέντα σωματίδια άνθρακα παρήχθηκε ποσότητα λεπτών σωληνοειδών δομών. Αυτό με προσεκτική ανάλυση αποκάλυψε ότι είναι νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs). Οι σωλήνες μονού τοιχώματος που παρήχθησαν είναι μακροί σωλήνες που σχηματίζονται εξ' ολοκλήρου από άνθρακα, και μπορούν να θεωρηθούν ως ένα επίπεδο φύλλο γραφίτη που έχει περιελιχθεί σε έναν άνευ ραφής σωλήνα, με διάμετρο μερικών νανομέτρων και μήκος έως μερικά μικρόμετρα.



Σχήμα 10.

Δομή διαφόρων δομών
Νανοςωλήνων άνθρακα:

α) Μεταλλικά β) και γ) Ημιαγώγιμα



Σχήμα 11.

Μικρογραφία Νανοςωλήνων
άνθρακα

Οι σωλήνες μπορούν να είναι είτε ανοικτοί ή να καλυφθούν σε μια είτε στις δύο άκρες με μισό σφαιροειδές φουλερένιο. Οι νανοςωλήνες ορίζονται πλήρως από αυτό που αναφέρεται ως το διάνυσμα περιέλιξης, το οποίο προσδιορίζει την ελικοειδή φύση τους και τη διάμετρό τους. Ανάλογα με το διάνυσμά περιέλιξης του, ένας νανοςωλήνας μπορεί να έχει είτε μεταλλικές είτε ημιαγώγιμες ιδιότητες (σχήμα 10).

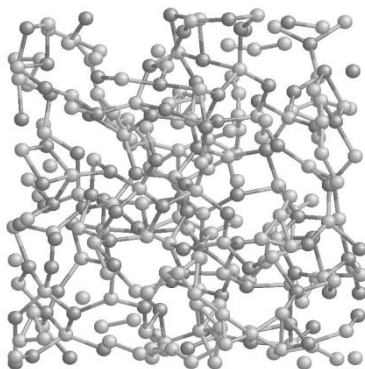
Στη συγκεκριμένη περιοχή υπάρχει μια ιδιαίτερη αύξηση ενδιαφέροντος μετά την αντίληψη της σημασίας της για τη βασική και εφαρμοσμένη έρευνα. Σήμερα κατανοούμε τις ιδιότητες των μονού (SWNTs) και πολλαπλού τοιχώματος (MWNTs) νανοσωλήνες στους οποίους δεύτερους, περισσότεροι από ένας νανοσωλήνες άνθρακα διατάσσονται ομοαξονικά (σχήμα 11). Οι νανο-κάνοι άνθρακα έχουν επίσης παρατηρηθεί. Οι ημιαγώγιμοι και μεταλλικοί νανοσωλήνες πρόσφατα έχουν τεθεί σε χρήση στις κρυσταλλολυχνίες επίδρασης πεδίων (FET) και τις μονού ηλεκτρονίου κρυσταλλολυχνίες. Η μηχανική αντοχή των CNTs είναι εκπληκτικά 600 φορές μεγαλύτερης σκληρότητας από το χάλυβα, με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογές στα ηλεκτρομηχανικά συστήματα μικροϋπολογιστών (MEMS) και την αεροδιαστημική. Οι τρέχοντες ερευνητικοί στόχοι είναι πολλοί και για να δοθεί μια ιδέα, είναι σε διασυνδέσεις ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (IC's) αποτελούμενων από νανοϊνες (nanowires). Πρόοδος έχει σημειωθεί στη χρησιμοποίηση CNTs σε συσκευές επίδρασης πεδίων για υψηλής ανάλυσης συστήματα απεικόνισης και στην κατασκευή νανο-αισθητήρων και ηλεκτροδίων σε βιολογικές και άλλες εφαρμογές.

1.7. Άμορφος άνθρακας

Γενικά, ο όρος κρυσταλλικός αναφέρεται σε στερεά, που εμφανίζουν στη δομή τους περιοδική οργάνωση των ατόμων ή των μορίων σε ολόκληρη τη μάζα του υλικού. Μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση θα ήταν να περιγραφεί ο κρύσταλλος σαν να έχει περιοδικότητα σε πολύ μεγάλη κλίμακα μήκους (τάξη μεγάλης κλίμακας) σε σχέση με την παράμετρο μήκους του πλέγματος. Αντίθετα η μη κρυσταλλική, άμορφη και υαλώδης φύση συνδέεται με υλικά, από τα οποία απουσιάζει η τάξη μεγάλης κλίμακας αλλά εμφανίζουν περιοδικότητα σε μικρότερη κλίμακα μήκους, τυπικά σε σύνολο μερικών διατομικών αποστάσεων (μικρής κλίμακας τάξη).

Η επιστημονική έρευνα για τις άμορφες μορφές άνθρακα αποκτά σημαντικό ρόλο εξ' αιτίας των ιδιαίτερων φυσικών ιδιοτήτων τους και των τεράστιων πεδίων εφαρμογής τους. Οι ευρέως γνωστές μορφές άμορφου άνθρακα είναι: το μέλαν του άνθρακα (carbon black), οι ίνες άνθρακα, ο πορώδης άνθρακας, ο υαλώδης άνθρακας, ο διαμαντοειδής άνθρακας (DLC) και ο πυρολυτικός άνθρακας. Η γενική δομή των μη οργανωμένων μορφών άνθρακα περιέχει τυχαία δίκτυα ατόμων διατεταγμένων σε υβριδισμούς sp^2 και sp^3 με κυμαινόμενα μήκη και γωνίες δεσμών, παρουσία μη σταθερών δεσμών και κενών (σχήμα 12).

Η σχετική αναλογία sp^2 και sp^3 δεσμών, η έκταση της τάξης και συνεπώς οι φυσικές ιδιότητες του μη οργανωμένου άνθρακα μπορούν να ποικίλουν μέσα σε



Σχήμα 12. Ατομική δομή δικτύου άμορφου άνθρακα

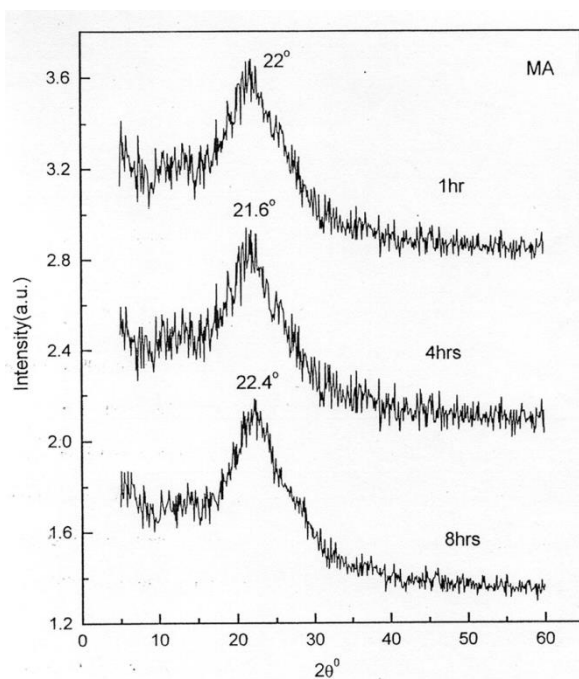
ένα ευρύ πεδίο. Ο υαλώδης άνθρακας παρασκευάζεται με την εξανθράκωση διαμορφωμένων προϊόντων από θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σε ατμόσφαιρα κενού ή αδρανών αερίων. Εμφανίζει ισοτροπικές ιδιότητες και πολύ μικρό πορώδες και ως εκ τούτου είναι ουσιαστικά αδιαπέραστος για τα αέρια. Παρουσιάζει αντοχή στην διάβρωση όσο και ο λευκόχρυσος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό ηλεκτροδίων και αισθητήρων κρυογονικών θερμοκρασιών.

Ο διαμαντοειδής άνθρακας (DLC) είναι είδος άμορφου άνθρακα που περιέχει τυχαία δικτύωση κυρίως με δεσμούς ατόμων άνθρακα κατά sp^3 . Η κοινή μέθοδος για να παρασκευαστούν DLCs είναι με πλάσμα χημική εναπόθεση ατμών (PECVD) ακετυλενίου/μεθανίου σε ατμόσφαιρα αργού. Οι DLCs χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά επιστρώματα σε υλικά τριβής, και ως καταβόθρες θερμότητας.

Οι ίνες άνθρακα είναι υψηλής αντοχής υλικά και παρασκευάζονται από οργανικά πολυμερή όπως το πολυ-ακρυλονιτρίλιο. Η ίνα άνθρακα παρασκευάζεται με μια διαδικασία στην οποία τα πολυμερή υλικά υπόκεινται σε τάση και μορφοποιούνται υπό προσανατολισμό. Ακολουθεί επεξεργασία οξείδωσης στον αέρα στους 200 °C - 300 °C και μετασχηματισμός του πολυμερούς σε πρόδρομες μη τηκόμενες ίνες. Οι πρόδρομες ίνες θερμαίνονται σε περιβάλλον αζώτου έως ότου απομακρυνθούν τα πτητικά προϊόντα και η τελική ίνα άνθρακα διατηρεί ένα σημαντικό ποσοστό της αρχικής μάζας της ίνας. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται για την θερμική επεξεργασία των ινών κυμαίνεται μεταξύ 1000 °C και 2500 °C ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Μια ειδική ποιότητα ηλεκτρικά αγωγίμου άμορφου άνθρακα (α -C) λαμβάνεται με την πυρόλυση οργανικών ανυδριτών εμπλουτισμένων σε άνθρακα, υπό αδρανείς συνθήκες και εμφανίζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες και έχει ειδικές εφαρμογές.

Ο ηλεκτρικά αγωγίμος άμορφος άνθρακας παρασκευάζεται με την βοήθεια πυρόλυσης κατά την χημική εναπόθεση ατμών (CVD), των επιλεγμένων οργανικών προδρόμων. Οι πρόδρομοι επιλέγονται με βάση τις θερμοχημικές τους ιδιότητες και τους πιθανούς μηχανισμούς αντίδρασης των. Τα υμένα άμορφου άνθρακα εμφανίζουν μερικά από τα γενικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα. Η μορφολογία είναι τέτοια που τα υμένα είναι αργυροειδή μαύρα στο χρώμα, υαλώδη στην όψη και έχουν μεταλλική φωτεινότητα. Η στοιχειακή σύνθεση είναι συνήθως άνθρακας 99.5% και υδρογόνο 0.5%. Τα υμένα και οι κόνεις που χαρακτηρίζονται με περίθλαση ακτίνων X (XRD), παρουσιάζουν ευρεία κορυφή που κεντροθετείται περίπου στις 22 μοίρες ($2\theta^0$) χαρακτηριστική της άμορφης φύσης των (σχήμα 13). Η άμορφη δομή χαρακτηρίζεται επίσης με μελέτες σκέδασης νετρονίων.

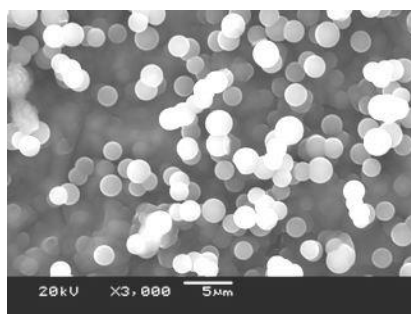


Σχήμα 13. XRD φάσμα άμορφου αγωγίμου άνθρακα

Οι μικρογραφίες με μικροσκόπιο διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM) παρουσιάζουν σχεδόν ομοιόμορφη άμορφη δομή και κανένα ίχνος γραφικών ταινιών ή συσσωματωμάτων. Τα δείγματα υπό μορφή υμενίων που παρασκευάζονται σε

διαφορετική θερμοκρασία έχουν επίσης παρόμοια μορφολογία χωρίς δομική οργάνωση.

Οι μικρογραφίες από το μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) παρουσιάζουν



Σχήμα 14. Μικρογραφίες SEM άμορφων υμενίων άνθρακα.

σφαιρικές δομές με διάμετρο 1-2 μικρομέτρων (σχήμα 14). Η πυκνότητα αυτών των υμενίων άνθρακα είναι περίπου 1.6- 1.8 g/cc, η οποία είναι μικρότερη από αυτή του γραφίτη.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υμενίων που παρασκευάζονται εξαρτάται από τον τύπο του προδρόμου, τη θερμοκρασία πυρόλυσης και το χρόνο κατεργασίας. Γενικά, το υλικό μπορεί να διαμορφωθεί έτσι ώστε να είναι μεταλλικά αγώγιμο ή μονωτής με εύρος αγωγιμότητας από 100 S/cm έως 1000 S/cm σε θερμοκρασία δωματίου. Η ειδική αντίσταση σε σχέση με τη θερμοκρασία δείχνει ότι τα υμένια έχουν πολύ μικρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία (συντελεστής θερμοκρασίας της αντίστασης - TCR) για θερμοκρασίες από 900 K σε 1.2 K. Τα υμένια άνθρακα παρουσιάζουν μείωση στην ειδική αντίσταση κατά μια τάξη μεγέθους με εφαρμογή υψηλής πίεσης. Η ανάλυση ηλεκτροχημικής ενεργότητας δεικνύει ότι τα υμένια είναι λιγότερο ενεργά και ανώτερα από τα ηλεκτρόδια λευκοχρύσου.

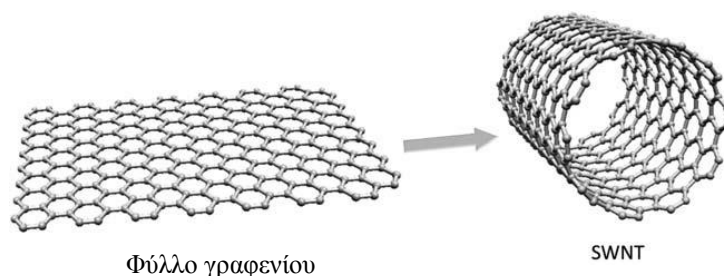
Οι ιδιαίτερες ιδιότητες του αγώγιμου άμορφου άνθρακα αξιοποιούνται σε μια σειρά εφαρμογών. Μια οικονομική διεργασία πυρόλυσης χρησιμοποιείται για την επίστρωση σε διάφορα κεραμικά υποστρώματα τα οποία είναι υπό μορφή φύλλων, wafer Si ή εύκαμπτων μορφών. Τα επιστρωμένα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ευέλικτοι θερμοπομποί μικροεπιφανειών, ή ακόμα και μεγαλύτερων επιφανειών. Η ιδιότητα των υμενίων να παρουσιάζουν πολύ χαμηλό TCR, βρίσκει εφαρμογή στη

χρήση τους ως τυποποιημένοι αντιστάτες, όταν διαμορφωθούν (patterned). Τα υμένια είναι αδρανή στα οξέα και τα αλκάλια, και έτσι χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά επιστρώματα στους χημικούς αντιδραστήρες.

2. Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)⁴

2.1. Εισαγωγή

Δομικά, τα SWNTs μπορούν να παρομοιαστούν με περιελιγμένα προς μια κατεύθυνση ή «τυλιγμένα» πάχους μονοατομικού επιπέδου φύλλα γραφίτη, τα αποκαλούμενα γραφένια (graphenes) (σχήμα 1).



Σχήμα 1. Σχηματισμός SWNT από φύλλο γραφενίου

Ο τρόπος που το γραφένιο είναι περιελιγμένο κατά μήκος της κυψελωτής δομής δίνεται από το χειραλικό διάνυσμα C που είναι το άθροισμα ενός ζεύγους (n, m) ακέραιων αριθμών που αντιστοιχούν στα διανύσματα του γραφενίου a_1 και a_2 .

Η αρχή της δόμησης SWNT από ένα φύλλο γραφενίου κατά μήκος του χειραλικού διανύσματος C παρουσιάζεται στο σχήμα 2. Υπάρχουν δύο τυποποιημένοι τύποι δόμησης SWNTs από ένα μονό φύλλο γραφενίου σύμφωνα με τους ακέραιους αριθμούς (n, m) . Η $(n, 0)$ δομή καλείται “zig-zag” και η δομή όπου $n = m$ ή (n, n) καλείται “armchair”. Ο τρίτος μεταβλητός τύπος δόμησης CNTs, ο οποίος μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση όπου:

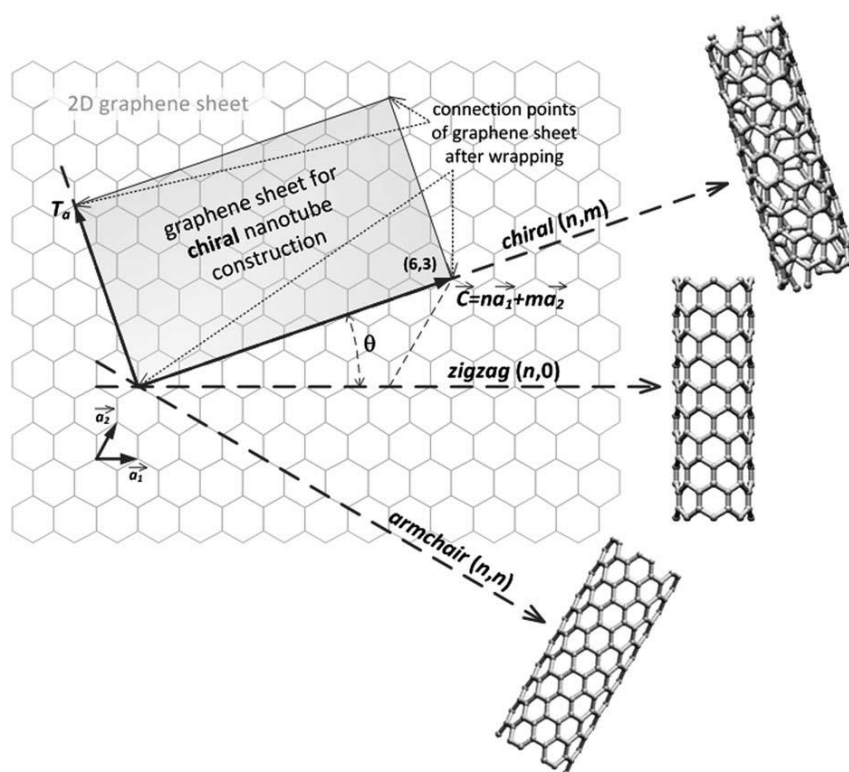
$n > 0, m > 0$, αφορά στα χειραλικά CNT's.

Η χειραλικότητα προκαθορίζει τις ηλεκτρικές, μηχανικές, οπτικές και άλλες ιδιότητες των CNTs. Παραδείγματος χάριν η Dresselhaus και συνεργάτες της⁴ εξέθεσε πώς το χειραλικό διάνυσμα και τα αντίστοιχα ζευγάρια των ακέραιων αριθμών επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs. Τα CNTs μπορούν να παραχθούν στις δύο βασικές μορφές, SWNTs και MWNTs. Τα SWNTs αποτελούνται

από ένα μονό σωλήνα από γραφένιο (εικόνα. 1), και τα MWNTs από μερικούς ομόκεντρους σωλήνες από γραφένιο, οι οποίοι είναι ο ένας μέσα στον άλλον.

Η διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα στην περίπτωση των SWNTs έως και μερικές δεκάδες νανομέτρων στην περίπτωση των MWNTs. Το μήκος των είναι συνήθως στην κλίμακα των μικρομέτρων⁷. Η απλούστερη περίπτωση των MWNTs είναι οι διπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα (DWNTs) όπως φαίνεται στο σχήμα 3.

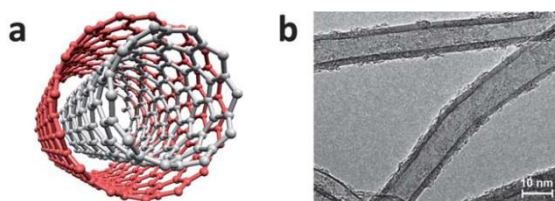
Τα τελευταία εμφανίζουν έναν συνδυασμό σημαντικών ιδιοτήτων παρόμοιες με των SWNTs και έχουν διάφορα πλεονεκτήματα πέρα από τα απλά SWNTs (π.χ. υψηλότερη σταθερότητα και μεγαλύτερη ακαμψία ή τη δυνατότητα των εσωτερικών και εξωτερικών νανοσωλήνων ανεξάρτητης εισαγωγής ετεροατόμων (doping). Η εικόνα TEM των MWNTs που εναποτίθενται χρησιμοποιώντας PECVD σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζεται στο σχήμα 3β.



Σχήμα 2. Η αρχή δόμησης του CNT από φύλλο γραφενίου κατά μήκος του χειραλικού διανύσματος C.

Από τη δημοσίευση της ανακάλυψης του S. Iijima,¹ τα CNTs έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές εφαρμογές λόγω της μοναδικότητας των ηλεκτρικών, μηχανικών, οπτικών, θερμικών και άλλων ιδιοτήτων τους. Οι εφαρμογές των CNTs καθορίζονται συνήθως από τη δομή τους (αριθμός τοιχωμάτων, διάμετρο, μήκος, γωνία χειραλικότητας, κ.λπ.), η οποία τους προσδίδει συγκεκριμένες ιδιότητες. Οι πιθανές εφαρμογές των CNTs περιλαμβάνουν αγωγία υμένα (films), κυψελίδες ηλιακών συστημάτων, κυψελίδες καυσίμων, υπερπυκνωτές, κρυσταλλολυχνίες, ηλεκτρονικά μικροκυκλώματα μνήμης, οθόνες, μεμβράνες και φίλτρα διαχωρισμού, συστήματα καθαρισμού (π.χ. νερού), αισθητήρες, ενδύματα, κ.λπ.

Τα CNTs σε αρκετά μεγάλες ποσότητες θα μπορούσαν να παραχθούν χρησιμοποιώντας τις διάφορες μεθόδους^{35,37,38} που συνοψίζονται στο σχήμα 4. Κάθε μια από αυτές έχει μερικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα με συνέπεια διαφορετικά αποτελέσματα σύνθεσης, τα οποία προκαθορίζουν την επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου για την παρασκευή CNTs με τις ζητούμενες ιδιότητες. Το γεγονός ότι ένα SWNT και ένα MWNT του ίδιου μήκους δεν έχουν το ίδιο βάρος έχει παραμεληθεί μέχρι τώρα. Επομένως, είναι πολύ σημαντικό να οριστούν οι σχέσεις μεταξύ του βάρους και της πυκνότητας των CNTs και των γεωμετρικών



Σχήμα 3. (α) DWNT ως το πιο απλό παράδειγμα MWNTs. (β) Εικόνα TEM από MWNTs που έχουν εναποτεθεί με χρήση PECVD (ενισχυμένο με πλάσμα CVD).

χαρακτηριστικών τους (εσωτερική διάμετρος, εξωτερική διάμετρος, και αριθμός τοιχωμάτων). Οι διαφορές στη διάμετρο έχουν επιπτώσεις επίσης στη διαλυτότητα των CNTs σε υπεροξεία και τη διασπορά τους σε επιφανειοδραστικά μέσα. Η κατεργασία σε δεύτερο στάδιο όπως ο καθαρισμός επηρεάζει επίσης τη διαλυτότητα

των CNTs και πρέπει να μελετηθεί. Για παράδειγμα ο Duque και συνεργάτες του⁴ έδειξε ότι σε ατμίζον θειικό οξύ, οι μικρού διαμέτρου SWNTs πρωτονιώνονται ευκολότερα και έτσι είναι πιο διαλυτοί από εκείνους με μεγαλύτερη διάμετρο. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, η απόδοση του διαχωρισμού στους μονούς (n,m) SWNTs μπορεί να αυξηθεί. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η διαλυτότητα και η ικανότητα διασποράς παίζουν βασικό ρόλο για τις μακροσκοπικές τεχνικές επεξεργασίας SWNTs συμπεριλαμβανομένης της νηματοποίησης ινών, την ενίσχυση υλικών, και την παραγωγή λεπτών υμενίων.



Σχήμα 4. Έως σήμερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την σύνθεση των CNTs

Στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι να παρασχεθεί μια σύντομη αναθεώρηση για τις τρέχουσες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση CNTs.

2.2. Σύνθεση CNTs

Οι υψηλής θερμοκρασίας τεχνικές παρασκευής CNTs όπως η εκκένωση τόξου ή η χρήση λέιζερ χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για να παραγάγουν CNTs αλλά σήμερα αυτές οι μέθοδοι έχουν αντικατασταθεί από τις τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών σε χαμηλή θερμοκρασία CVD (< 800 °C). Και αυτό γιατί στις τελευταίες μπορούν να ελεγχθούν ακριβώς ο προσανατολισμός, η ευθυγράμμιση, το μήκος, η διάμετρος, η καθαρότητα και η πυκνότητα των CNTs. Οι περισσότερο χρησιμοποιημένες μέθοδοι και μερικές άλλες μη τυποποιημένες τεχνικές όπως η πυρόλυση υγρών και η «από κάτω προς τα επάνω» προσέγγιση αναφέρονται παρακάτω.

Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους απαιτούν περιβάλλον αερίων ή/ και κενού, αλλά η ανάπτυξη νανοσωλήνων σε ατμοσφαιρική πίεση έχει ήδη αναφερθεί εκτενώς. Οι μέθοδοι της αέριας φάσης είναι ογκομετρικές και ως εκ τούτου είναι κατάλληλες για εφαρμογές όπως τα σύνθετα υλικά που απαιτούν μεγάλες ποσότητες νανοσωλήνων και βιομηχανικής κλίμακας μεθόδους σύνθεσης για να κατασταθούν οικονομικά εφικτές. Τα μειονεκτήματα των μεθόδων σύνθεσης από αέρια φάση είναι οι χαμηλές αποδόσεις των καταλυτών όπου μόνο ένα μικρό ποσοστό των καταλυτών αναπτύσσει νανοσωλήνες, η σύντομη διάρκεια ζωής των καταλυτών, και η μικρή πυκνότητα διασποράς των καταλυτών.

Οποιαδήποτε μέθοδος ανάπτυξης CNTs και αν εφαρμοστεί, το παραγόμενο προϊόν περιέχει πάντα προσμείξεις των οποίων ο τύπος και το ποσό εξαρτάται από την χρησιμοποιούμενη τεχνική. Οι περισσότερες από τις προαναφερθείσες τεχνικές παράγουν σκόνες που περιέχουν μόνο ένα μικρό μέρος CNTs και το υπόλοιπο αποτελείται από άλλα ανθρακούχα σωματίδια όπως νανοκρυσταλλικό γραφίτη, άμορφο άνθρακα, φουλερένια και διάφορα μέταλλα (χαρακτηριστικά Fe, Co, Mo ή Ni) που εισήχθησαν ως καταλύτες κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Αυτές οι προσμίξεις αλλοιώνουν τις περισσότερες από τις επιθυμητές ιδιότητες των CNTs και προκαλούν ένα σοβαρό εμπόδιο στο λεπτομερή χαρακτηρισμό και τις εφαρμογές τους. Επομένως, μια από τις πιο θεμελιώδεις προκλήσεις στην επιστήμη των CNTs είναι η ανάπτυξη ενός αποδοτικού και απλού τρόπου καθαρισμού. Οι περισσότερες κοινές μέθοδοι καθαρισμού είναι βασισμένες στην όξινη επεξεργασία των συντεθειμένων CNTs.

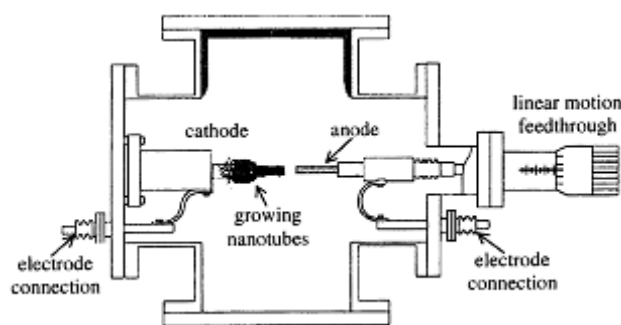
2.2.1. Εκκένωση τόξου

Η εκκένωση τόξου ανήκει στις μεθόδους που χρησιμοποιούν τις υψηλότερες θερμοκρασίες (πάνω από 1700 °C) για τη σύνθεση CNTs γεγονός που προκαλεί συνήθως την ανάπτυξη τους με λιγότερες δομικές ατέλειες σε σύγκριση με άλλες τεχνικές.

2.2.1.a. Σύνθεση MWNTs.

Η ανάπτυξη MWCNTs με εκκένωση τόξου είναι πολύ απλή στην περίπτωση που εξασφαλίζονται όλοι οι όροι της σύνθεσης. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι, εφαρμόζουν εκκένωση τόξου συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ δύο υδρόψυκτων γραφιτικών ηλεκτροδίων με διαμέτρους μεταξύ 6 και 12 χιλιοστωμέτρων, σε θάλαμο πληρωμένο με He και υποατμοσφαιρικές πιέσεις. Άλλες εργασίες που αναφέρουν τη χρήση υδρογόνου ή μεθανίου έχουν επίσης δημοσιευθεί. Για παράδειγμα ο Ebbesen και ο Ajayan⁴ χρησιμοποιούν μια παραλλαγή της τυποποιημένης τεχνικής εκκένωσης τόξου που χρησιμοποιείται επίσης από τον Iijima για τη σύνθεση φουλερενίων, σε υποατμοσφαιρικές πιέσεις για να λάβει την πρώτη μεγάλης κλίμακας σύνθεση CNTs. Υπό ορισμένες συνθήκες, λαμβάνονται καθαροί νανοσωλήνες και σωματίδια νανοκλίμακας με μεγάλη απόδοση. Η καθαρότητα και η απόδοση εξαρτώνται άμεσα από την πίεση του αερίου στο δοχείο της αντίδρασης. Ο WANG και συνεργάτες του έδειξε ότι οι διαφορετικές ατμόσφαιρες αερίων επηρεάζουν εμφανώς την τελική μορφολογία των CNTs⁴. Χρησιμοποίησαν την εκκένωση τόξου συνεχούς ρεύματος των ηλεκτροδίων από γραφίτη σε He και μεθάνιο. Από την εξάτμιση κάτω από υψηλά πεπιεσμένο αέριο CH₄ και τόξο υψηλής έντασης ρεύματος, λαμβάνονται νανοσωλήνες μεγάλων διαμέτρων ανεμιγμένοι με πολλά νανοσωματίδια άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, λεπτοί και επιμήκεις νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων λαμβάνονται σε πίεση μεθανίου 50 Torr και ένταση ρεύματος τόξου 20 A για άνοδο με διάμετρο 6 mm. Επίσης, ο Zhao και λοιποί διαπίστωσαν ότι η διακύμανση της μορφολογίας των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πιο έντονη για την περίπτωση της εξάτμισης σε CH₄ από ότι σε He⁴. Σε διαφορετική εργασία, ο Zhao και λοιποί χρησιμοποίησαν ατμόσφαιρα αερίου υδρογόνου για τη σύνθεση λεπτών και επιμηκών MWNTs⁴. Με τη σύγκριση με την ατμόσφαιρα He ή μεθανίου, μια πολύ μεγάλη διαφορά παρατηρείται. Πολύ λίγα απαέρια άνθρακα εμφανίστηκαν σε περιβάλλον H₂, και πολύ περισσότερα κατά την εξάτμιση σε CH₄ ή He. Αργότερα απέδειξαν ότι η εξάτμιση των ηλεκτροδίων από γραφίτη σε αέριο H₂ με εκκένωση τόξου συνεχούς τάσης διαμορφώνει όχι μόνο

λεπτά και μακριά MWNTs αλλά και φύλλα γραφενίων που εναποτίθενται στην κάθοδο. Ο Shimotani και λοιποί αναφέρονται σε σύνθεση MWNTs με χρήση μιας τεχνικής εκκένωσης τόξου κάτω από ατμόσφαιρα αιθανόλης, ακετόνης και εξανίου σε διάφορες πιέσεις (από 150 έως 500 Torr)⁴. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εκκένωση τόξου στις τρεις ατμόσφαιρες οργανικών ενώσεων παράγει περισσότερα MWNTs, δύο φορές τουλάχιστον, από εκείνα σε ατμόσφαιρα He. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: αντίθετα με το ήλιο, η ακετόνη, η αιθανόλη και το εξάνιο



Σχήμα 5 . Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής εκκένωσης τόξου⁷.

μπορούν να ιονιστούν και τα μόρια αποσυντίθενται σε άτομα υδρογόνου και άνθρακα. Αυτά τα ιονισμένα παράγωγα μπορούν να συμβάλουν στη σύνθεση MWNTs, και έτσι αναπτύσσονται CNTs με υψηλότερη απόδοση. Έδειξαν επίσης ότι σε όλες τις περιπτώσεις ατμοσφαιρών οργανικών μορίων, οι αποδόσεις σε MWNTs αυξάνονται, αυξάνοντας την πίεση έως τα 400 Torr⁴. Ο Jiang και λοιποί μελέτησαν την επιρροή της ατμόσφαιρας NH₃ στην, με εκκένωση τόξου ανάπτυξη και ανακοίνωσε ότι η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποδοτική για την παρασκευή CNTs⁴. Δεν παρατηρούνται διαφορές στη μορφή και τη δομή των προϊόντων μεταξύ της ατμόσφαιρας NH₃ και των άλλων ατμοσφαιρών όπως αυτή του H₂, του He κ.λπ. Η κατανάλωση της ανόδου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας είναι γρηγορότερη από την αύξηση του στρώματος MWNTs στην κάθοδο. Επομένως το διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων, με περιοχή επιφάνειας από 30 έως 110 mm² πρέπει να σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή απόσταση κατά τη διάρκεια της διεργασίας ανάπτυξης (συνήθως μεταξύ 1 και 4 mm). Αυτό εξασφαλίζεται με μια σταθερή τροφοδοσία του ενός εκ των δύο ηλεκτροδίων που οδηγεί σε υψηλό δείκτη απόδοσης και σταθερή διεργασία ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου.

Η εναπόθεση μέσω εκκένωσης τόξου γίνεται συνήθως ως εκκένωση τόξου συνεχούς ρεύματος, αλλά αναφέρονται επίσης και οι παλμικές (εναλλασσόμενου ρεύματος) τεχνικές. Παραδείγματος χάριν ο Parkansky και λοιποί αναφέρουν μονοπαλμική δημιουργία τόξου και παραγωγή σχεδόν κάθετα προσανατολισμένων MWNTs σε σύστημα καταλύτη-υποστρώματος Ni/υάλου χρησιμοποιώντας καταναλισκόμενο ηλεκτρόδιο από γραφίτη, σε περιβάλλον αέρα⁴. Τα MWNTs (χαρακτηριστικά 5-15 τοιχωμάτων) με διάμετρο περίπου 10 nm και μήκη έως 3 μm παρήχθησαν στα δείγματα με μονό παλμό 0.2 μs. Ο Tsai και λοιποί επίσης χρησιμοποίησαν μονοπαλμική εκκένωση στον αέρα. Έλαβαν MWNTs με εξωτερική διάμετρο 17 nm και εσωτερική διάμετρο 5 nm χρησιμοποιώντας μέγιστη ένταση ρεύματος 2.5 A και χρόνο εκκένωσης 1000 ms⁴.

Η εκκένωση τόξου χρησιμοποιείται συνήθως ως μη τυποποιημένη εναπόθεση CNTs. Αντίθετα, στην τυποποιημένη εναπόθεση MWNTs που χρησιμοποιεί ατμόσφαιρα αερίου, αναφέρθηκαν διάφορες εργασίες που περιλαμβάνουν την εκκένωση τόξου σε διαλύματα υγρών. Ο Jung και λοιποί αναφέρουν υψηλή απόδοση σύνθεσης MWNTs με εκκένωση σε υγρό άζωτο⁴. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτή η τεχνική μπορεί να είναι μια πρακτική επιλογή για μεγάλης κλίμακας σύνθεση MWNTs με υψηλή καθαρότητα. Παρόμοια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε επίσης για την εναπόθεση MWNTs από τους Sornsuwit και Maaithong⁴. Ο Montoro και λοιποί δημοσίευσαν τη σύνθεση υψηλής ποιότητας SWNTs και MWNTs μέσω της εκκένωσης τόξου σε υδατικό διάλυμα H₃VO₄. Το συνεχούς τάσεως τόξο παρήχθη μεταξύ δύο ηλεκτροδίων γραφίτη υψηλής καθαρότητας⁴.

Οι υψηλής ευκρίνειας εικόνες TEM έδειξαν σαφώς ότι τα MWNTs είναι ιδιαίτερα κρυσταλλικά, με μια καλά οργανωμένη δομή και χωρίς ατέλειες. Λαμβάνονται MWNTs με μια εξωτερική διάμετρο 10-20 nm και μια απόσταση περίπου 0.35 nm μεταξύ των στρωμάτων των γραφενίων. MWNTs συντέθηκαν επίσης με υψηλή απόδοση από την εκκένωση τόξου σε ύδωρ μεταξύ ηλεκτροδίων από καθαρό γραφίτη (Guo και λοιποί)⁴.

2.2.1.β. Σύνθεση SWNTs.

Η εναπόθεση CNTs με εκκένωση τόξου θα μπορούσε να γίνει με ή χωρίς χρήση διαφόρων προδρόμων καταλυτών. Συνήθως τα MWNTs παράγονται όταν δεν χρησιμοποιείται κανένας καταλύτης. Από την άλλη πλευρά, τα SWNTs παράγονται όταν χρησιμοποιείται καταλύτης μετάλλων μεταπτώσεως. Η διαδικασία της

ανάπτυξης SWNTs με εκκένωση τόξου χρησιμοποιεί μια σύνθετη άνοδο, συνήθως σε ατμόσφαιρα υδρογόνου ή αργού. Η άνοδος αποτελεί σύνθετο υλικό γραφίτη και ενός μετάλλου, όπως Ni, Fe, Co, Pd, Ag, Pt κ.λπ. ή μίγματα Co, Fe, ή Ni με άλλα στοιχεία όπως Co-Ni, Fe-Ni, Fe-No,Co-Cu, Ni-Cu, Ni-Ti, κ.λπ. Ο μεταλλικός καταλύτης διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας. Για να εξασφαλιστεί η υψηλή απόδοση, πρέπει να παραμένει σταθερή η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων που σημαίνει σταθερή πυκνότητα ρεύματος και σταθερό ρυθμό ανάλωσης της άνοδου. Συνήθως, ανεπιθύμητα προϊόντα όπως MWNTs ή φουλερένια παράγονται επίσης.

Αρχικά, η διαδικασία ανάπτυξης SWNTs περιγράφηκε σε δύο ανεξάρτητες εργασίες από τους Iijima και Ichihashi που παρουσίασαν SWNTs με διάμετρο 1 nm και ο Bethune και λοιποί που περιέγραψαν σύνθεση SWNTs με καταλύτη κοβάλτιο⁴. Ο Bethune και λοιποί δημοσίευσαν ότι η ταυτόχρονη εξάτμιση άνθρακα και κοβαλτίου σε γεννήτρια τόξου οδηγεί στο σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα με πολύ μικρές διαμέτρους (περίπου 1.2 nm) και τοιχώματα αποτελούμενα από μονό ατομικό στρώμα και ίσο πάχος⁴. Ο Ajayan και λοιποί επίσης με καταλύτη κοβάλτιο συνέθεσαν SWNTs διαμέτρου 1-2 nm με εκκένωση τόξου σε ατμόσφαιρα He⁴. Ένας από τους ευρέως χρησιμοποιούμενους καταλύτες για τη σύνθεση SWNTs είναι το νικέλιο.

Ο Seraphin και λοιποί μελέτησε τον καταλυτικό ρόλο του Ni, Pd, και Pt στο σχηματισμό των νανοσυσσωμάτων άνθρακα χρησιμοποιώντας εκκένωση τόξου συνεχούς ρεύματος με τάση λειτουργίας 28 V στα 70 A, σε ατμόσφαιρα He κάτω από 550 Torr⁴. Ανακάλυψαν ότι η πληρωμένη με νικέλιο άνοδος εντείνει το φαινόμενο της ανάπτυξης των SWNTs. Παρόμοια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε από τον Saito και λοιποί που ανακοίνωσε την σύνθεση SWNTs ακτινωτά σε λεπτά σωματίδια Ni⁴. Ο Zhou και λοιποί αναφέρει ακτινωτή ανάπτυξη SWNTs με χρήση καρβιδίου του υτρίου στην άνοδο⁴. Το 1996 ο Saito και λοιποί δημοσίευσε έρευνα σχηματισμού νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος που παρήχθησαν με μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt) χρησιμοποιώντας την ηλεκτρική εκκένωση τόξου⁴. Ανέφεραν ότι το Rh, Pd, και Pt παρουσίασαν καταλυτική δραστηριότητα για την ανάπτυξη SWNTs, αλλά τα άλλα μέταλλα όχι. Δέσμες πυκνών SWNTs με διάμετρο 1.3-1.7 nm εξωθούνται ακτινικά από τα σωματίδια των μετάλλων για το Rh και το Pd : τα μεγέθη των σωματιδίων ήταν 20-30 nm για το Rh και 50-200 nm για το Pd. Στην περίπτωση του Pt, ένα ή μερικά SWNTs (χαρακτηριστικά, με διάμετρο 1.3-

2.0 nm και μερικές φορές σχεδόν 3 nm) αναπτύχθηκε από ένα μικροσκοπικό σωματίδιο (περίπου 10 nm)⁴. Σε άλλη εργασία αναφέρεται από τον Saito και λοιποί, SWNTs που παράγονται με τη μέθοδο εκκένωσης τόξου με καταλύτες Fe, Co, Ni, F/Ni, La, και Ce. Σύμφωνα με τη διαμόρφωση της ανάπτυξης και τη μορφολογία των SWNTs, διαίρεσαν τα αποτελέσματα σύνθεσης σε τρεις ομάδες: νανοσωλήνες που δικτυώνονται ο ένας με τον άλλον για να διαμορφώσουν τη σύνδεση “highway junction” για το κοβάλτιο και το Fe/Ni, επιμήκεις και λεπτοί σωλήνες που σχηματίζονται ακτινικά από τα σωματίδια Ni, και μικρού μήκους και μεγάλης διαμέτρου νανοσωλήνες που συντίθενται σε σωματίδια ενώσεων της ομάδας των λανθανιδών.

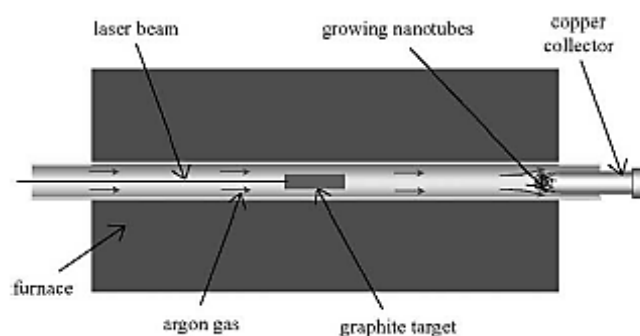
Η μέθοδος εκκένωσης τόξου είναι ακόμα σε χρήση για τη σύνθεση SWNTs, αλλά συνήθως υπό νέες προσεγγίσεις. Ο Chen και λοιποί εξέθεσαν τη μέθοδο εκκένωσης τόξου FH (σιδήρου-υδρογόνου)⁴. Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, SWNTs παράγονται από εκκένωση τόξου με εξάτμιση της ανόδου άνθρακα που περιέχει καταλύτη Fe 1% σε αέριο μίγμα H₂/Ar. Τα πρωτογενώς παραγόμενα SWNTs έχουν υψηλή κρυσταλλικότητα. Μια διαδικασία καθαρισμού με οξείδωση των SWNTs με H₂O₂ έχει αναπτυχθεί για να αφαιρεθούν τα συνυπάρχοντα σωματίδια καταλύτη σιδήρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, SWNTs με καθαρότητα υψηλότερη από 90% να είναι εφικτή. Ο Fan και λοιποί ερεύνησαν για μια οικονομική μέθοδο σύνθεσης SWNTs⁴. Παρήγαγαν επιτυχώς SWNTs με εκκένωση συνεχούς τάσεως υπό Αργό, πηγή άνθρακα ξυλάνθρακα και FeS (20 % κατά βάρος) ως καταλύτη. Σύμφωνα με τις αναλύσεις SEM, TEM και Raman, επέτυχαν υψηλή καθαρότητα SWNTs με διάμετρο περίπου 1.2 nm. Από αυτό το προσιτό και σχετικά χαμηλότερου κόστους υλικό, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν σαφώς ότι ο ξυλάνθρακας παρέχει τη δυνατότητα μείωσης του κόστους παραγωγής SWNTs. Σε άλλη εργασία, ο WANG και λοιποί μελέτησαν το ρόλο του Mo στη σύνθεση των SWNTs με τη μέθοδο εκκένωσης τόξου⁴. Ενσωμάτωσαν το Mo σε Ni/Y- He και Fe-Ar/H₂, τα οποία είναι δύο χαρακτηριστικά συστήματα τόξων. Και στα δύο συστήματα το Mo αύξησε εντυπωσιακά την παραγωγή σωματιδίων άνθρακα. Διαπίστωσαν ότι η καθαρότητα των SWNTs δεν άλλαξε αποτελεσματικά για το σύστημα Ni-Y/Mo-He με την προσθήκη του Mo, αλλά αξιοπρόσεκτη αύξηση της καθαρότητας παρατηρήθηκε για το δεύτερο σύστημα Fe/Mo-Ar/H₂. Ο Li και λοιποί παρουσίασαν τη δυνατότητα σύνθεσης SWNTs στον αέρα με προθέρμανση του καταλύτη στους 600 °C ως βέλτιστο, που υποβοηθά τη σύνθεση με παλμική (εναλλασσόμενη) εκκένωση τόξου

σε πίεση 5-10 kPa⁴. Τα SWNTs είχαν διάμετρο 1.5-2 nm και φθάνουν τα μερικά μικρόμετρα στο μήκος.

2.2.2. Η σύνθεση με χρήση λέιζερ (Laser)⁴

Οι ιδιότητες των CNTs που αναπτύσσονται με τη διεργασία εναπόθεσης μέσω παλμικού λέιζερ (**Pulsed Laser Deposition**) εξαρτάται άμεσα από πολλές παραμέτρους όπως: οι ιδιότητες του Laser (ενεργειακή ροή, μέγιστη ισχύ, Cw (συνεχής κυματομορφή) σε σχέση με τους παλμούς, η συχνότητα των παλμών και το μήκος κύματος ταλάντωσης), η δομική και χημική σύνθεση του υλικού στόχου, η πίεση και η χημική σύνθεση στο δοχείο της αντίδρασης, η ροή και η πίεση των αερίων εξισορρόπησης, το υπόστρωμα, η περιβαλλοντική θερμοκρασία και η απόσταση μεταξύ του στόχου και των υποστρωμάτων.

Η χρήση λέιζερ, ως κρίσιμο βήμα της PLD, είναι μια από τις ανώτερες μεθόδους για να αναπτυχθούν SWNTs υψηλής ποιότητας και καθαρότητας. Σε αυτή τη μέθοδο, που καταδείχθηκε αρχικά από την ομάδα του Smalley το 1995, οι αρχές και οι μηχανισμοί είναι παρόμοιοι με την εκκένωση τόξου με τη διαφορά ότι η ενέργεια παρέχεται από λέιζερ που χτυπά ένα μορφοποιημένο στόχο από γραφίτη (pellet), ο οποίος περιέχει τα καταλυτικά υλικά (συνήθως νικέλιο ή κοβάλτιο). Σχεδόν όλα τα λέιζερ που χρησιμοποιούνται είναι ND: YAG και CO₂. Παραδείγματος χάριν, ο Zhang και λοιποί συνέθεσαν SWNTs με χρήση λέιζερ CO₂ συνεχούς κύματος χωρίς εφαρμογή πρόσθετης θερμότητας στο στόχο. Παρατήρησαν ότι η μέση διάμετρος SWNTs που παράγεται από το λέιζερ του CO₂ αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος.



Σχήμα. Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση Laser⁷.

Εως σήμερα, η σχέση μεταξύ του μήκους κύματος διέγερσης και των μηχανισμών αύξησης SWNTs δεν έχει διευκρινιστεί. Μπορεί να αναμένεται ότι ένα UV λέιζερ δημιουργεί ένα νέο είδος νανοσωματιδίων και προτείνουν ένα μηχανισμό νέας γενιάς CNTs, επειδή το UV λέιζερ είναι ανώτερο στη φωτοχημική σύνθεση από το υπέρυθρο λέιζερ που είναι αποτελεσματικό για τη φωτοθερμική. Ο Lebel και λοιποί συνέθεσαν SWNTs με χρήση UV-λέιζερ (διεγέρτης KrF) σε γραφίτικο στόχο με κατάλληλα ενσωματωμένους μεταλλικούς καταλύτες Co/Ni. Στην εργασία τους, εξέτασαν SWNTs όπως παρήχθησαν, ως μέσο ενίσχυσης της πολυουρεθάνης. Ο Kusaba και Tsunawaki χρησιμοποίησαν λέιζερ με διεγέρτη XeCl και μήκος κύματος ταλάντωσης 308 nm για να ακτινοβολήσουν γραφίτη που περιέχει Co και Ni σε διάφορες θερμοκρασίες και διαπίστωσαν ότι η χρήση λέιζερ σε 1623 K παρήγαγε SWNTs με την υψηλότερη απόδοση, διάμετρο μεταξύ 1.2 και 1.7 nm και μήκος 2 nm ή και περισσότερο.

Πρόσφατα, ο Stramel και λοιποί έχουν εφαρμόσει επιτυχώς εμπορικά MWNTs και MWNTs-πολυστυρενίου (PSNTs) ως στόχους ακτινοβολήσης, για την εναπόθεση σύνθετων λεπτών υμενίων επάνω σε υποστρώματα πυριτίου χρησιμοποιώντας PLD με παλλόμενο, μέσω δίοδης αντλίας ενέργειας, Tm:Ho:LuLF λέιζερ (με ενσωματωμένο υλικό LuLF (LuLiF₄) το οποίο περιέχει όλμιο και θούλιο για να επιτευχθεί παραγωγή φωτός λέιζερ με μήκος κύματος περίπου 2 μm).

Διαπίστωσαν ότι η χρήση καθαρών στόχων MWNTs παράγει λεπτά υμένια που περιέχουν πολλή υψηλότερη ποιότητα MWNTs έναντι των σύνθετων στόχων πολυστυρενίου – (PSNTs). Ομοίως, ο Bonaccorso και λοιποί ετοίμασαν λεπτά υμένια MWNTs που εναποτίθενται με PLD τεχνικές (με Nd:YAG Λέιζερ) ακτινοβολώντας εμπορικά δισκία πολυστυρενίου –νανοσωλήνων άνθρακα πάνω σε υποστρώματα αλούμινας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) είναι η δημοφιλέστερη μέθοδος ανάπτυξης CNTs σήμερα. Σε αυτή τη διεργασία⁵, η θερμική διάσπαση των ατμών ενός υδρογονάνθρακα επιτυγχάνεται παρουσία ενός καταλύτη μετάλλου. Για το λόγο αυτό, είναι επίσης γνωστή ως θερμική CVD ή καταλυτική CVD (για να διακριθεί από πολλά άλλα είδη CVD που χρησιμοποιήθηκαν για διάφορους σκοπούς).

1. ΤΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ CVD

Η ιστορία της CVD για τη σύνθεση ιών άνθρακα χρονολογείται από το δέκατο ένατο αιώνα. Το 1890, Γάλλοι επιστήμονες παρατήρησαν το σχηματισμό ιών άνθρακα κατά τη διάρκεια πειραμάτων που περιλαμβάνανε την επαφή δικυανίου με πυρακτωμένη πορσελάνη. Μέχρι τα μέσα του εικοστού αιώνα, η CVD ήταν μια καθιερωμένη μέθοδος για την παρασκευή μικροϊνών άνθρακα χρησιμοποιώντας θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων παρουσία μετάλλων ως καταλυτών. Το 1952 Οι Radushkevich και Lukyanovich δημόσιευσαν μια σειρά μικρογραφιών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας εκθέτοντας σαφώς σωληνοειδείς ίνες άνθρακα διαμέτρου 50-100 nm που αναπτύχθηκαν από τη θερμική διάσπαση μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτη σιδήρου στους 600 °C⁵. Παρατήρησαν ότι καρβίδια σιδήρου ενσωματώθηκαν στις άκρες των ιών και πρότειναν αναλόγως ότι καταρχάς, η διαλυτοποίηση του άνθρακα στο σίδηρο οδήγησε στο σχηματισμό του καρβιδίου του σιδήρου, και επόμενη απόθεση άνθρακα στο καρβίδιο του σιδήρου οδήγησε στο σχηματισμό των στρωμάτων γραφενίων. Το ίδιο έτος, μια άλλη ρωσική ομάδα, οι Tesner και Echeistova, ανακοίνωσαν επίσης ότι παρασκευάζονται παρόμοιες ίνες άνθρακα πάνω σε σωματίδια άμορφου άνθρακα εκθέτοντας τα δεύτερα σε ατμόσφαιρες μεθανίου, βενζολίου ή κυκλοεξανίου και σε θερμοκρασίες πάνω από 977 °C⁵. Το 1953, ο Davis και λοιποί⁵ δημοσίευσαν λεπτομερείς μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και φάσματα XRD των νανοϊνών άνθρακα που αναπτύχθηκαν από την αντίδραση του CO και του Fe₂O₄ στους 450 °C σε φούρνο αέρα βιομηχανίας δομικών υλικών. Έθεσαν ως παρατήρηση, ότι ο καταλύτης για την αντίδραση, είτε σίδηρος είτε καρβίδιο του σιδήρου, που διαμορφώνεται στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου ως επίστρωση, έδωσε στη συνέχεια το σχηματισμό των ιών άνθρακα. Πρότειναν ότι, κατά την εναπόθεση άνθρακα, τα

καταλυτικά σωματίδια εντοπίζονται στις αυξανόμενες άκρες των ινών. Οι ίνες περιγράφηκαν ως διαστρωματωμένος άνθρακας, που ποικίλλει στο πάχος από 10 έως 200 nm. Παρόμοια συμπεράσματα αναφέρθηκαν από τους Hofer και λοιπούς (1955), Walker (1959) και Baird και λοιπούς (1971)⁵. Στη δεκαετία του '70 πραγματοποιήθηκαν ανεξάρτητα, εκτενείς εργασίες από τους Baker και Endo για να συνθέσουν και να κατανοήσουν τις σωληνοειδείς νανοίνες πολυστρωματικού άνθρακα⁵. Έτσι, η σημερινή δημοφιλέστερη τεχνική παραγωγής CNTs, η CVD, μπορεί πιθανώς να είναι η περισσότερο παλαιά λόγω της πρωθύστερης σύνθεσης ινιδίων και ινών. Λεπτομερείς αναθεωρήσεις των πρώτων εργασιών έχουν γραφεί από τους Baker, Endo, και Dresselhaus⁵.

1.2. Πλεονεκτήματα της CVD

Σε σύγκριση με τις μεθόδους εκκένωσης τόξου και χρήσης λέιζερ, η CVD είναι μια απλή και οικονομική τεχνική για τη σύνθεση CNTs σε χαμηλές θερμοκρασίες και ατμοσφαιρική πίεση¹⁸⁻²⁰. Οι μέθοδοι τόξου και λέιζερ δίνουν καλύτερα κρυσταλλωμένα CNTs όταν πρόκειται για MWCNTs και ίδιας κρυσταλλικότητας με τη CVD όταν τα προϊόντα είναι SWNTs. Εντούτοις, στην παραγωγή ποσοτήτων και την καθαρότητα, η μέθοδος CVD παρέχει καλύτερα αποτελέσματα, και αποτελεί τη μόνη λύση όταν απαιτείται τυποποιημένη (ελεγχόμενη) σύνθεση δομικών χαρακτηριστικών ή συγκεκριμένη χωροθέτηση της εναπόθεσης των CNTs. Η CVD είναι εύκολα υιοθετήσιμη μέθοδος υπό την έννοια ότι καθιστά δυνατή την εκμετάλλευση της αφθονίας των υδρογονανθράκων σε οποιαδήποτε κατάσταση (στερεό, υγρό ή αέριο)²⁵⁻²⁷, επιτρέπει τη χρήση διαφόρων υποστρωμάτων, και την ανάπτυξη CNTs σε μια σειρά μορφών όπως η κόνις, τα λεπτά ή μεγάλα σε πάχος υμένια, προσανατολισμένα ή αλληλοδικτυωμένα, ευθύγραμμα ή σε περιέλιξη, ή μια επιθυμητή αρχιτεκτονική νανοσωλήνων σε προκαθορισμένες θέσεις ενός διαμορφωμένου υποστρώματος. Προσφέρει επίσης καλύτερο έλεγχο στις παραμέτρους ανάπτυξης.

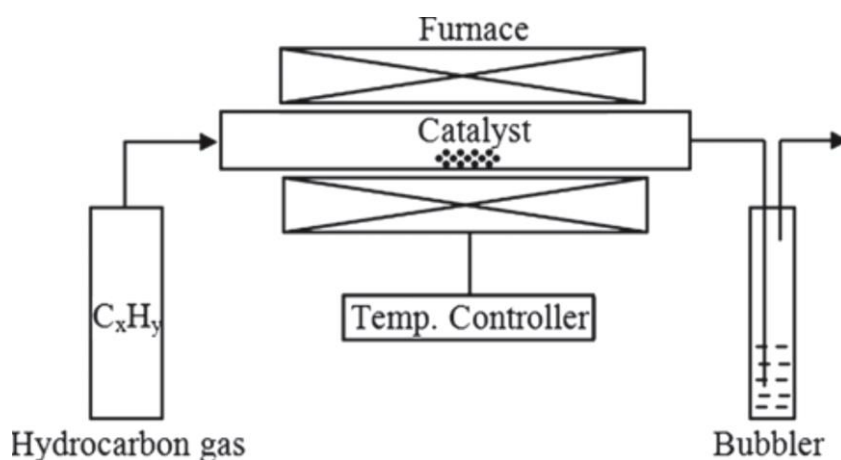
2. ΣΥΝΘΕΣΗ CNTs

Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται διάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη CNTs με τη μέθοδο CVD, στην απλούστερη μορφή του. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη διαβίβαση υδρογονάνθρακα σε αέρια φάση (συνήθως 15-60 λεπτά.) μέσω ενός σωληνωτού αντιδραστήρα στον οποίο είναι παρόν ένα καταλυτικό υλικό σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία (600-1200 °C), ώστε να

διασπαστεί ο υδρογονάνθρακας. Τα CNTs αναπτύσσονται στον καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα, και συλλέγονται μετά την ψύξη του συστήματος σε θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση ενός υγρού υδρογονάνθρακα (βενζόλιο, αιθανόλη, κ.λπ.), το υγρό θερμαίνεται σε μια φιάλη και αδρανές αέριο διοχετεύεται μέσω του υγρού, μεταφέροντας στη συνέχεια τους ατμούς υδρογονανθράκων στη ζώνη της αντίδρασης. Εάν ένας στερεός υδρογονάνθρακας πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομος CNTs, μπορεί να τοποθετηθεί άμεσα στη ζώνη χαμηλής θερμοκρασίας του σωλήνα αντίδρασης. Τα πτητικά υλικά (καμφορά, ναφθαλίνη, φεροκένιο κ.λπ.) μετατρέπονται άμεσα από στερεό σε αέριο, και τελούν CVD διερχόμενα από τον καταλύτη που βρίσκεται στη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας. Όπως στους προδρόμους CNTs, οι πρόδρομοι καταλυτών CVD μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιαδήποτε μορφή: στερεό, υγρό ή αέριο, και μπορούν να τοποθετηθούν κατάλληλα μέσα στον αντιδραστήρα ή να τροφοδοτηθούν εξωτερικά. Η πυρόλυση της αέριας φάσης των καταλυτών σε κατάλληλη θερμοκρασία δημιουργεί μεταλλικά νανοσωματίδια (in situ) επί-τόπου (μια τέτοια διαδικασία είναι γνωστή ως μέθοδος επιπλέοντα καταλύτη). Εναλλακτικά, τα υποστρώματα επικαλυμένα με καταλύτη μπορούν να τοποθετηθούν στην ζώνη υψηλής θερμοκρασίας του φούρνου για να καταλυθεί η ανάπτυξη των CNTs.

Ο μηχανισμός σύνθεσης των CNTs είναι υπό εξέλιξη από την ανακάλυψή του. Με βάση τις συνθήκες της αντίδρασης και τις αναλύσεις των προϊόντων μετά την εναπόθεση, διάφορες ομάδες έχουν προτείνει πολλαπλές εξηγήσεις που έρχονται συχνά σε αντίθεση. Κατά συνέπεια, κανένας μηχανισμός σύνθεσης CNTs δεν έχει καθιερωθεί επισήμως μέχρι σήμερα. Ο ευρέως αποδεκτός μηχανισμός μπορεί να περιγραφεί ως εξής: η αέρια φάση υδρογονανθράκων όταν έρχεται σε επαφή με τα πολύ θερμά (πυρακτωμένα) καταλυτικά νανοσωματίδια, διασπάται αρχικά σε άνθρακα και υδρογόνο. Το υδρογόνο μεταφέρεται και ο άνθρακας παραμένει διαλυτοποιημένος στο μέταλλο. Όταν ξεπεράσει το όριο διαλυτότητας στο μέταλλο στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, ο διαλυτοποιημένος άνθρακας εξωθείται από το μεταλλικό σωματίδιο και κρυσταλλώνεται υπό μορφή κυλινδρικού δικτύου που δεν έχει ασταθείς δεσμούς με αποτέλεσμα να σχηματίζει ενεργειακά σταθερές δομές. Η διάσπαση υδρογονανθράκων (εξώθερμη διαδικασία) απελευθερώνει θερμότητα στη ζώνη διεπαφής του μετάλλου, ενώ η κρυστάλλωση άνθρακα (ενδόθερμη διαδικασία) απορροφά ποσό θερμότητας από τη ζώνη απόθεσης στο μέταλλο. Αυτή η

ισορροπημένη βαθμίδα θερμοκρασίας μέσα στο μεταλλικό σωματίδιο διατηρεί τη διεργασία ενεργή .



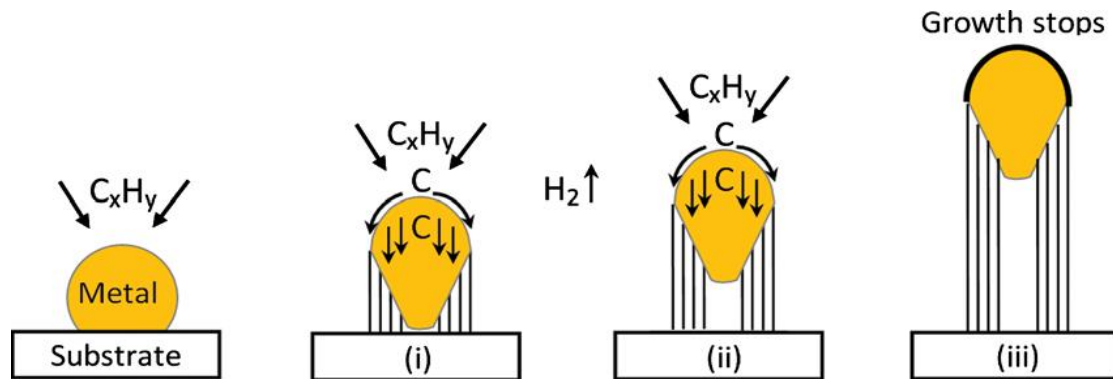
Σχήμα 1 . Σχηματική απεικόνιση συσκευής για σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με θερμικό CVD⁵.

Οι πιθανές περιπτώσεις μηχανισμών διαχωρίζονται σε δύο. Όταν η αλληλεπίδραση καταλύτης-υπόστρωμα (Σχήμα 2α) είναι ασθενής (το μέταλλο έχει μια οξεία γωνία επαφής με το υπόστρωμα), ο υδρογονάνθρακας διασπάται στο ανώτερο τμήμα της επιφάνειας του μετάλλου, ο άνθρακας διαχέεται προς τα κάτω μέσω του μετάλλου, και μορφοποιείται ως CNT εξωτερικά από το κατώτατο σημείο του μεταλλικού σωματιδίου, ωθώντας το τελευταίο να αποκολληθεί ολόκληρο από το υπόστρωμα (όπως απεικονίζεται στο βήμα (α)i). Όσο η κορυφή του μεταλλικού σωματιδίου είναι ελεύθερη για νέα διάσπαση υδρογονάνθρακα (στο μέταλλο υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης, επιτρέποντας τη διάχυση άνθρακα) το CNT συνεχίζει να αυξάνεται σε μήκος (ii). Μόλις το μεταλλικό σωματίδιο καλύπτεται πλήρως με περίσσεια άνθρακα, η καταλυτική δραστηριότητά του παύει και η αύξηση του CNT σταματά (iii). Αυτό είναι γνωστό ως «πρότυπο αύξησης στο ένα άκρο ή tip-growth model» .

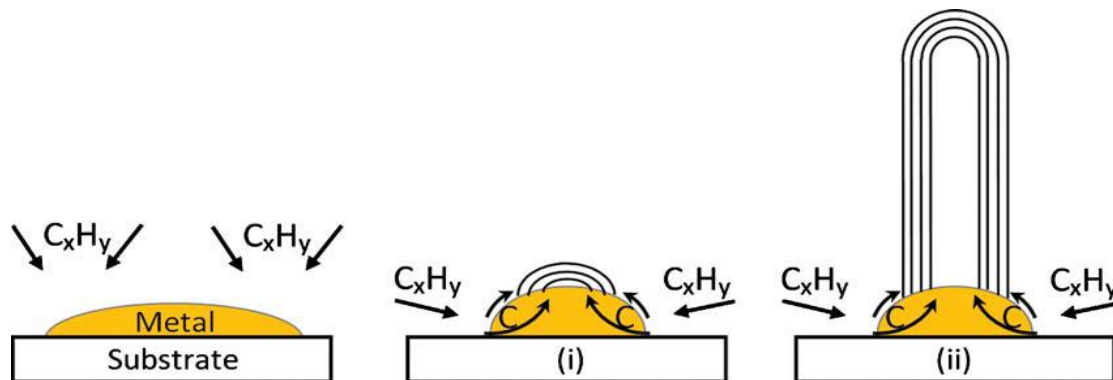
Στη δεύτερη περίπτωση (σχήμα 2β), όταν η αλληλεπίδραση καταλύτη-υποστρώματος είναι ισχυρή (το μέταλλο έχει μια αμβλεία γωνία επαφής με το υπόστρωμα), η αρχική διάσπαση υδρογονάνθρακα και η διάχυση άνθρακα πραγματοποιούνται παρόμοια με αυτή του προτύπου αύξησης στο ένα άκρο, αλλά η μορφοποίηση του CNT αποτυγχάνει να ωθήσει το μεταλλικό σωματίδιο επάνω και

έτσι η εναπόθεση αναγκαστικά συμβαίνει έξω - πάνω από αυτό (μακριά από το υπόστρωμα και έχοντας τη μικρότερη αλληλεπίδραση με αυτό). Κατ' αρχάς, ο άνθρακας κρυσταλλώνεται έξω από το μεταλλικό σωματίδιο ως ημισφαιρικός θόλος (το πιο ευνοούμενο κλειστό γεωμετρικό δίκτυο άνθρακα πάνω σε ένα σφαιρικό νανοσωματίδιο) που επεκτείνεται έπειτα προς τα επάνω υπό μορφή γραφιτικού κυλίνδρου χωρίς ραφή. Η επόμενη εναπόθεση υδρογονάνθρακα

(α)



(β)



Σχήμα 2. Κοινώς αποδεκτοί μηχανισμοί ανάπτυξης CNTs: (α) Πρότυπο αύξησης στο ένα άκρο (β) Πρότυπο αύξησης από τη βάση.

πραγματοποιείται στη χαμηλότερη περιφερειακή επιφάνεια του μετάλλου, και ο άνθρακας διαχέεται προς τα επάνω. Κατά συνέπεια το CNT μεγαλώνει με το μεταλλικό καταλυτικό σωματίδιο να βρίσκεται (ως ρίζα) στη βάση του και ο

μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως «πρότυπο αύξησης από τη βάση ή base - growth model ». Ο σχηματισμός μονού ή πολλαπλών τοιχωμάτων CNT (SWCNT ή MWCNT, αντίστοιχα) εξαρτάται από το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου. Γενικά, όταν το μέγεθος του καταλύτη είναι λίγα nm, σχηματίζονται SWCNTs και ο σχηματισμός MWCNTs ευνοείται όταν το καταλυτικό σωματίδιο είναι μερικών δεκάδων nm. Έχοντας μια τέτοια κατά προσέγγιση εικόνα ανάπτυξης CNTs, μπορούμε να προχωρήσουμε στην ανάλυση άλλων σημαντικών πτυχών της. Λεπτομερής ανάλυση σχετικά με το μηχανισμό αύξησης παρουσιάζεται στην παράγραφο 4.

Για την σύνθεση CNTs απαιτείται ο καθορισμός πολλών παραμέτρων όπως: ο υδρογονάνθρακας-πρόδρομος, ο καταλύτης, η θερμοκρασία, η πίεση, η ογκομετρική ροή του αερίου, ο χρόνος εναπόθεσης, και η γεωμετρία των αντιδραστήρων. Για να κρατηθεί η μελέτη συνεκτική, εδώ θα θεωρήσουμε μόνο τις τρεις βασικές παραμέτρους: υδρογονάνθρακας, καταλύτης και υποστήριξη καταλυτών (υπόστρωμα).

2.1. Πρόδρομοι των CNTs

Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι πρόδρομοι CNTs είναι το μεθάνιο, το αιθυλένιο, το ακετυλένιο, το βενζόλιο, το ξυλόλιο, και το μονοξειδίο του άνθρακα. Ο Endo και λοιποί⁵ αναφέρουν ανάπτυξη CNTs από την πυρόλυση του βενζολίου στους 1100 °C, ενώ ο JoseYacaman και λοιποί⁵ έλαβαν ορισμένα ελικοειδή MWCNTs στους 700 °C από ακετυλένιο. Σε αυτές τις περιπτώσεις νανοσωματίδια σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτης. Αργότερα πολλοί άλλοι πρόδρομοι συμπεριλαμβανομένου του κυκλοεξανίου, και των φουλερενίων βρήκαν εφαρμογή.^{36,37} SWCNTs παρήχθησαν αρχικά από τον Dai και λοιπούς από τη διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα στους 1200 °C, παρουσία νανοσωματιδίων μολυβδενίου (Mo)⁵. Αργότερα, SWCNTs παρήχθησαν επίσης από βενζόλιο, αιθυλένιο, μεθάνιο, κυκλοεξάνιο, ακετυλένιο, φουλερένια κ.λπ. με τη χρήση διαφόρων καταλυτών. Το 2002 ο Maeyama και λοιποί ανακοίνωσαν τη χαμηλής θερμοκρασίας σύνθεση υψηλής καθαρότητας SWCNTs από αιθανόλη σε εμποτισμένο με Fe-Co υπόστρωμα ζεολίθου και από τότε, η αιθανόλη έγινε ο δημοφιλέστερος πρόδρομος CNTs για τη μέθοδο CVD παγκοσμίως⁵. Το πρόσθετο χαρακτηριστικό γνώρισμα της αιθανόλης είναι ότι τα CNTs είναι σχεδόν απαλλαγμένα από τον άμορφο άνθρακα, εξ' αιτίας της επίδρασης της ρίζας του OH.

Αργότερα, κάθετα προσανατολισμένα SWCNTs αναπτύχθηκαν επίσης σε, με Mo-Co επικαλυμένο χαλαζία ή πυρίτιο. Πρόσφατα, η ομάδα Maruyama έδειξε ότι η διαλείπουσα παροχή ακετυλενίου σε CVD αιθανόλης βοηθά σημαντικά την αιθανόλη στη διατήρηση της ενεργότητας του καταλύτη και ενισχύει έτσι το ρυθμό ανάπτυξης των CNTs⁵.

Η μοριακή δομή του προδρόμου έχει μια δενδριμερή επίδραση στη μορφολογία των CNTs που αναπτύσσονται. Οι γραμμικοί υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, διασπώνται θερμικά στους ατομικούς άνθρακες ή σε γραμμικά διμερή/τριμερή του άνθρακα, και γενικά παράγουν ευθεία και κοίλα CNTs. Οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο, ξυλένιο, κυκλοεξάνιο, φουλερένια, παράγουν σχετικά κυρτά/καμπύλα CNTs με, συχνά γεφυρωμένα εσωτερικά τοιχώματα.

Γενικά είναι γνωστό ότι, η χαμηλής θερμοκρασίας CVD (600-900 °C) οδηγεί σε MWCNTs, ενώ η υψηλής θερμοκρασίας (900-1200 °C) αντίδραση ευνοεί την ανάπτυξη SWCNTs. Αυτό δείχνει ότι τα SWCNTs έχουν υψηλότερη ενέργεια σχηματισμού (πιθανώς εξ αιτίας των μικρών διαμέτρων - η υψηλή κυρτότητα συνεπάγεται υψηλή ενέργεια και μηχανική τάση). Ίσως γι' αυτό τα MWCNTs είναι ευκολότερο να αναπτυχθούν (σε σχέση με τα SWCNTs) από τους περισσότερους υδρογονάνθρακες, ενώ τα SWCNTs σχηματίζονται από επιλεγμένους υδρογονάνθρακες (δηλαδή μονοξειδίο άνθρακα, μεθάνιο, κ.λπ. οι οποίοι έχουν μια σημαντική σταθερότητα στη σειρά θερμοκρασιών 900-1200 °C). Συνήθως, αποδοτικοί πρόδρομοι MWCNTs (δηλαδή το ακετυλένιο, το βενζόλιο, κ.λπ.) είναι ασταθείς σε υψηλότερη θερμοκρασία και οδηγούν στο σχηματισμό μεγάλων ποσών άλλων ενώσεων άνθρακα εκτός από τους νανοσωλήνες.

Το 2004, χρησιμοποιώντας CVD αιθυλενίου, ο Hata και λοιποί αναφέρουν υποβοηθούμενη από υδρατμούς ιδιαίτερα αποδοτική σύνθεση SWCNTs ελεύθερων προσμείξεων, σε υποστρώματα Si⁵. Πρότειναν ότι η ελεγχόμενη παροχή των υδρατμών στον αντιδραστήρα της CVD ενέργησε ως ήπιο οξειδωτικό μέσο και αφαίρεσε επιλεκτικά τον άμορφο άνθρακα χωρίς την καταστροφή των αναπτυσσόμενων CNTs. Η εξισορρόπηση των ποσοστών αιθυλενίου και ύδατος ήταν κρίσιμη για τη μεγιστοποίηση της διάρκειας ζωής του καταλύτη. Εντούτοις, πολύ πρόσφατα, ο Zhong και λοιποί έχουν δείξει ότι ένα αντιδρών όπως το ύδωρ ή η ρίζα υδροξυλίου δεν απαιτείται καθόλου στη CVD σε αντιδραστήρες ψυχρών τοιχωμάτων εάν η δραστηριότητα των υδρογονανθράκων είναι χαμηλή⁵. Οι μελέτες αυτές

αποδεικνύουν ότι ο πρόδρομος άνθρακα διαδραματίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην ανάπτυξη των CNTs. Επομένως, από την κατάλληλη επιλογή του προδρόμου των CNTs και της τάσης ατμών που έχει, η διάρκεια ζωής του καταλύτη και το ποσοστό ανάπτυξης δύνανται να αυξηθούν σημαντικά οπότε η παραγωγή και η ποιότητα των CNTs δύνανται να βελτιωθούν.

2.2. Καταλύτες ανάπτυξης CNTs

Για τη σύνθεση CNTs, συνήθως απαιτούνται σωματίδια μετάλλων κλίμακας νανομέτρου για να επιτρέψουν τη διάσπαση υδρογονανθράκων σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την κανονική θερμοκρασία διάσπασης του υδρογονάνθρακα. Τα περισσότερα ευρείας χρήσεως μέταλλα είναι Fe, Co, Ni, λόγω δύο κυρίως λόγων: (i) υψηλή διαλυτότητα του άνθρακα σε αυτά τα μέταλλα σε υψηλές θερμοκρασίες και (ii) υψηλός ρυθμός διάχυσης του άνθρακα σε αυτά. Το υψηλό σημείο τήξης και η χαμηλή τάση ατμών ισορροπίας αυτών των μετάλλων παρέχουν ένα ευρύ παράθυρο θερμοκρασιών CVD για ένα ευρύ φάσμα προδρόμων άνθρακα. Οι πρόσφατες εκτιμήσεις είναι ότι ο Fe, το Co, και το Ni έχουν την ισχυρότερη συνάφεια με τα αναπτυσσόμενα CNTs (από άλλα μέταλλα μεταπτώσεως) και ως εκ τούτου είναι αποδοτικότερα στη διαμόρφωση υψηλής κυρτότητας (μικρής διαμέτρου) CNTs όπως τα SWCNTs. Στερεά οργανικά μεταλλοκένια (φεροκένιο, κοβαλτοκένιο, νικελοκένιο) χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως καταλύτες CNTs, επειδή αποδεσμεύουν μεταλλικά νανοσωματίδια *in situ* και καταλύουν τη διάσπαση υδρογονανθράκων αποτελεσματικότερα. Αποτελεί γενική εκτίμηση ότι το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει τη διάμετρο των νανοσωλήνων. Η ομάδα Campbell έχει εκθέσει την εξάρτηση από το μέγεθος του μεταλλικού σωματιδίου και μια πρότυπη ανάλυση για την από το σίδηρο-καταλυόμενη σύνθεση CNTs. Έτσι, μεταλλικά νανοσωματίδια ελεγχόμενου μεγέθους, που προσυντίθενται και με άλλες αξιόπιστες τεχνικές, μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να αναπτυχθούν CNTs ελεγχόμενης διαμέτρου. Τα λεπτά υμένα καταλύτη που εναποτίθενται σε διάφορα υποστρώματα αποδεικνύονται επίσης ικανά για τη σύνθεση ομοιόμορφων CNTs. Βασικός παράγοντας για την απόκτηση καθαρών CNTs είναι η επίτευξη της διάσπασης των υδρογονανθράκων μόνο στην επιφάνεια των καταλυτών, και ο αποκλεισμός της πυρόλυσης στην αέρια φάση. Εκτός από τα γνωστά μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni), άλλα μέταλλα αυτής της ομάδας, όπως Cu, Au, Ag, Pt, Pd βρέθηκαν επίσης να καταλύουν υδρογονάνθρακες για την αύξηση CNTs. Μια

περιεκτική αναθεώρηση του ρόλου των σωματιδίων μετάλλων στην καταλυτική αύξηση CNTs έχει δημοσιευθεί από την ομάδα του Kauppinen⁵. Στο ρόλο των καταλυτών CNTs, αξίζει να αναφερθεί ότι τα μέταλλα μετάπτωσης αποδεικνύονται αποδοτικοί καταλύτες όχι μόνο στη CVD αλλά και στις μεθόδους εκκένωσης τόξου και εξάτμισης λείζερ.

Επομένως, είναι πιθανό ότι οι παραπάνω προφανώς διαφορετικές μέθοδοι, κληρονομούν έναν κοινό μηχανισμό αύξησης CNTs, ο οποίος δεν είναι ακόμα απολύτως σαφής. Ως εκ τούτου είναι ένας ανοικτός τομέας έρευνας ώστε να συσχετιστούν οι διαφορετικές τεχνικές CNTs από την άποψη του ρόλου του καταλύτη σε διαφορετικές σειρές θερμοκρασιών και πιέσεων.

2.3. Καταλυτικά υποστρώματα για ανάπτυξη CNTs

Ο ίδιος καταλύτης λειτουργεί διαφορετικά για διαφορετικά υλικά υποστήριξης (υποστρώματα). Συνήθως, τα χρησιμοποιούμενα υποστρώματα CVD είναι γραφίτης, χαλαζίας, πυρίτιο, καρβίδιο του πυριτίου, οξειδίο του πυριτίου, αλουμίνα, αργιλοπυριτικές ενώσεις (ζεόλιθοι - zeolites), CaCO_3 , οξειδίο μαγνησίου κ.λπ. Για μια αποδοτική αύξηση CNTs, η αλληλεπίδραση καταλύτη-υποστρώματος πρέπει να ερευνηθεί με μεγάλη προσοχή. Η αντίδραση μετάλλου-υποστρώματος (σχηματισμός χημικών δεσμών) θα έπαυε την καταλυτική συμπεριφορά του μετάλλου. Το υλικό του υποστρώματος, η μορφολογία της επιφάνειας και η υφή του επηρεάζουν την απόδοση και την ποιότητα των παραγόμενων CNTs. Ζεολιθικά υποστρώματα με τον καταλύτη στους νανοπόρους τους έχουν οδηγήσει σε σημαντικά υψηλές αποδόσεις CNTs με στενή κατανομή διαμέτρων.

Υλικά αλουμίνας αναφέρονται ως καλύτερα καταλυτικά υποστρώματα από τη πυριτία εξ αιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος στην πρώτη, που επιτρέπει την υψηλή διασπορά μετάλλων και έτσι μια υψηλή πυκνότητα καταλυτικών θέσεων. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις αποτρέπουν τα μεταλλικά σωματίδια να συσσωματωθούν και να δημιουργήσουν ανεπιθύμητα μεγάλες συστάδες που οδηγούν σε γραφίτικα σωματίδια ή ελαττωματικά MWCNTs. Πρόσφατα, επιτόπια (in-situ) ανάλυση XPS της αύξησης CNTs από διαφορετικούς προδρόμους με καταλύτη σίδηρο που υποστηρίζεται σε αλουμίνα ή πυριτία έχει επιβεβαιώσει τις θεωρητικές προσεγγίσεις. Λεπτές νιφάδες αλουμίνας (πάχος 0.04-4 μm) πληρωμένες με νανοσωματίδια σιδήρου έχουν παρουσιάσει υψηλές αποδόσεις προσανατολισμένων CNTs και σε υψηλές αναλογίες. Οι πιο πρόσφατες εκτιμήσεις

δείχνουν ότι το υπόστρωμα οξειδίων που χρησιμοποιείται κυρίως ως φυσική υποστήριξη για τον καταλύτη μετάλλων, ίσως συμμετέχει στη χημεία της ανάπτυξης των CNTs. Παρομοίως, η χημική κατάσταση και η δομή του υποστρώματος είναι πιο σημαντικές από αυτή του μετάλλου.

2.4. Νέοι (μη κοινοί) καταλύτες ανάπτυξης CNTs

Τελευταίες εξελίξεις στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νανοϋλικών έχουν δείξει πολλούς νέους ικανούς καταλύτες για τη σύνθεση CNTs. Εκτός από τα γενικώς χρησιμοποιημένα μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni), μια σειρά άλλων μετάλλων (Cu, Pt, Pd, Mn, Mo, Cr, Sn, Au, Mg, Al) έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη σύνθεση οριζόντια-προσανατολισμένων SWCNT σε υποστρώματα χαλαζία. Αντίθετα από τα μέταλλα μεταπτώσεως, τα ευγενή μέταλλα (Au, Ag, Pt, Pd κ.λπ.) έχουν εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα άνθρακα, αλλά δύνανται να τον διαλυτοποιήσουν αποτελεσματικά για την αύξηση CNTs όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μικρό (< 5 nm). Ο Daisuke και λοιποί επέτυχαν την ελεγχόμενη αύξηση SWCNTs σε νανοσωματίδια Au που αποτίθενται στα ατομικά βήματα (κενά) του Si⁵. Έχει προταθεί ότι ο ενεργός καταλύτης είναι κράμα Au-Si με περίπου 80 % Au. Αν και ο χαλκός είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης, παρουσίασε ασήμαντη καταλυτική επίδραση στην ανάπτυξη CNTs στο παρελθόν. Στην πραγματικότητα είχε θεωρηθεί ως δυσμενής παράγοντας επιμόλυνσης. Ως πρόσφατη εξέλιξη, έχει βρεθεί να καταλύει αποτελεσματικά την ανάπτυξη CNTs. Διάσπαση μεθανίου και αιθανόλης στους 825-925 °C σε νανοσωματίδια Cu που υποστηρίζονται σε επιφάνειες πυριτίου παράγει πυκνά και καλώς κρυσταλλωμένα SWCNTs έως 1 cm σε μήκος. Τα νανοσωματίδια Cu συντέθηκαν με αναγωγή CuCl₂ παρουσία νανοσωματιδίων Cu₂O που παρήχθησαν από τη θερμόλυση φορμικού χαλκού σε διαλύτες συνδιοργάνωσης (coordinating). Η καινοτομία βρίσκεται στη μέθοδο προετοιμασίας του καταλύτη (Cu). Το Ρήνιο (Rhenium) είναι επίσης ένας σπάνιος καταλύτης που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των CNTs. Διαμαγνητικά SWCNTs και MWCNTs αναφέρονται, από τη διάσπαση μεθανίου σε καταλύτη Re. Ο τρόπος σκέψης είναι ότι ακριβώς όπως οποιοδήποτε υλικό που περιέχει άνθρακα μπορεί να παραγάγει CNTs, οποιοδήποτε μέταλλο μπορεί να καταλύσει την αύξηση CNTs υπό τον όρο, ότι οι πειραματικές συνθήκες βελτιστοποιούνται κατάλληλα.

2.5. Ανάπτυξη CNTs ελεύθερη μετάλλου

Πολύ πρόσφατα σωματίδια νανοαδαμάντων (5 nm) χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς ως καταλύτης CNTs. Διασπορά, αιωρήματος σωματιδίων νανοδιαμαντιών σε αιθανόλη, πάνω σε επιφάνειες από γραφίτη ξηράνθηκε στον αέρα στους 600 °C. Αυτό οδήγησε σε απομονωμένα σωματίδια διαμαντιών, μονά στρώματα διαμαντιού, και πολλαπλά στρώματα σε σωρούς πάνω στο υπόστρωμα, ανάλογα με τη συγκέντρωση των διαμαντιών (0.01-1.0 % κατά βάρος). CVD αιθανόλης πάνω από τα, με διαμάντια επικαλυμένα υποστρώματα στους 850 °C αναπτύσει απομονωμένα CNTs, CNTs τοποθετημένα σε στρώσεις και επιφάνειες υψηλής πυκνότητας σε CNTs, αντίστοιχα. Τα σωματίδια νανοδιαμαντιών δεν τήκονται ακόμη και μετά από την υψηλής θερμοκρασίας διαδικασία CVD, γεγονός που δεικνύει ότι παραμένουν σε στερεά κατάσταση κατά τη διάρκεια της. Τα νανοδιαμάντια επομένως δύνανται να ενεργήσουν ως κέντρα για την αύξηση CNTs. Το παραπάνω δεδομένο αποδεικνύει ότι η αύξηση CNTs είναι δυνατή χωρίς καταλύτη μετάλλων. Τα ερωτήματα που εγείρονται είναι αν τα νανοδιαμάντια ενεργούν ως καταλύτης, και με ποιόν τρόπο. Οι απαντήσεις παραμένουν ανοικτές. Σε πολλές μελέτες, το οξυγόνο παρατηρήθηκε να ενεργοποιεί την αύξηση των CNTs. Οι πρόσφατες μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι πολλά μέταλλα, που δεν εμφανίζουν καταλυτική δραστηριότητα σε μορφή καθαρού μετάλλου, λειτουργούν ως καταλύτες στη μορφή του οξειδίου. Δρα το μεταλλικό οξείδιο ως καταλύτης; Ελεύθερη προτύπου υποστρώματος, προσανατολισμένη αύξηση CNTs έχει επιτευχθεί σε σάφειρο (sapphire). Τα CNTs έχουν αναπτυχθεί επίσης σε ημιαγωγούς όπως το Si και το Ge που ευρίσκονται υπό μορφή νανοσωματιδίων (αν και ο άνθρακας έχει μικρή διαλυτότητα στη μάζα του Si ή του Ge), υπό τον όρο ότι τα σωματίδια θερμαίνονται στον αέρα αμέσως πριν από τη CVD. Ομοίως, αύξηση CNTs σε υποστρώματα SiC πραγματοποιείται μόνο όταν ποσότητα οξυγόνου είναι παρούσα στον αντιδραστήρα. Η πορώδης Al_2O_3 έχει αποδειχθεί ότι διευκολύνει την αύξηση CNTs χωρίς οποιοδήποτε καταλύτη. Αύξηση CNTs ελεύθερη καταλύτη είναι επίσης δυνατή σε φλόγα καυσίμου σε μίγμα με οξυγόνο (oxy-fuels). Το οξείδιο, που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα καταλυτών CVD, είναι συνήθως ικανό για ανάπτυξη στρωμάτων γραφενίων. Τα παραδείγματα αυτά δεικνύουν ότι το οξυγόνο διαδραματίζει έναν βασικό ρόλο στην αύξηση CNTs. Το ερώτημα είναι αν δρά ως καταλύτης. Η μελέτη με HRTEM για τα CNTs που αναπτύσσονται από την πυρόλυση κυκλοεξανίου πάνω από νανοσωματίδια σιδήρου που υποστηρίζονται σε λεπτά στρώματα Al_2O_3 , δείχνει ότι το CNT συνεχίζει

να αναπτύσσεται ακόμα και όταν το μεταλλικό σωματίδιο είναι πλήρως εγκλεισμένο στο κέντρο του νανοσωλήνα άνθρακα. Βιβλιογραφικά, προτείνεται ότι το μέταλλο βοηθά μόνο στην έναρξη της εναπόθεσης CNTs, στο στάδιο σχηματισμού πυρήνων. Μόλις δημιουργηθεί η αρχή – άκρη του CNT, το μέταλλο γίνεται μη λειτουργικό και η επόμενη προσθήκη άνθρακα στην περιφέρεια της βάσης του CNT διευκολύνεται από το στρώμα οξειδίων του υποστρώματος. Αυτή η προσέγγιση είναι ριζικά διαφορετική από την υπάρχουσα ότι το μέταλλο πρέπει να παραμείνει εκτεθειμένο - ελεύθερο (είτε στην άκρη του CNT είτε στη βάση) για να διατηρήσει την ανάπτυξη προς τα επάνω. Ως εκ τούτου προσεκτικότερη επιτόπια (in situ) παρατήρηση και πλήρης θεωρητική υποστήριξη απαιτούνται για να ερμηνεύσουν τον άμεσο ρόλο του οξειδίου ως καταλύτη.

Η τελευταία εξέλιξη στο πεδίο είναι πιο ενδιαφέρουσα. Η αύξηση CNTs είναι δυνατή χωρίς καθόλου, την παρουσία του μετάλλου. Το ίδιο το μη μεταλλικό υπόστρωμα ενεργεί ως καταλύτης. Ο Liu και λοιποί διαβίβασαν μεθάνιο και υδρογόνο (1:1 κ.ο.) πάνω από μια με SiO_2 σε ατομικό επίπεδο επιστρωμένη επιφάνεια Si, στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ για χρόνο 20 λεπτών και έλαβαν πυκνά SWCNTs ανεπτυγμένα σ' αυτή⁵. Στις ίδιες συνθήκες CVD, τα θερμικά-ανεπτυγμένα υμένια SiO_2 δεν οδήγησαν σε CNTs. Η λειτουργικότητα έγκειται στον επιτόπιο (in situ) μετασχηματισμό του επιστρωμένου υμενίου SiO_2 (30 nm) σε απομονωμένα σωματίδια Si (1.9 nm) όπου και καταλύεται αποτελεσματικά η διάσπαση του μεθανίου λόγω της επίδρασης του μικρού μεγέθους σωματιδίου. Παρόμοια παρασκευή νανοσωματιδίων SiO_2 και ανάπτυξη CNTs αναφέρθηκε από τον Liu και λοιπούς με διάσπαση αιθανόλης σε ανοπτημένα υποστρώματα SiO_2/Si ⁵. Εναλλακτικά ο Huang και λοιποί απλά χάραξαν τις υπάρχουσες επιφάνειες SiO_2/Si με λεπίδα διαμαντιού και διαβίβασαν ατμούς αιθανόλης στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ για 10 λεπτά⁵. Τα SWCNTs αυξήθηκαν στις χαραγμένες περιοχές. Οι τυχαίες χαραγές στα λεπτά υμένια SiO_2 εκθέτουν μερικά νανοσωματίδια με μηχανικό τρόπο. Αυτές οι εξελίξεις δημιουργούν πολλά νέα ερωτήματα και μας αναγκάζουν να επανεξετάσουμε τα υπάρχοντα πρότυπα σύνθεσης CNTs. Το SiO_2 δεν εμφανίζει καθόλου διαλυτότητα άνθρακα. Πώς συμμετέχει στη μετατροπή των υδρογονάνθρακων σε CNTs; Ενεργεί ως καταλύτης στερεάς κατάστασης όπως ο νανοαδάμας; ή τήκεται στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ όπως το συνηθισμένο νανοσωματίδιο μετάλλου; Εάν είναι σε κατάσταση τήξης, τα άτομα Si και O έχουν κάποια κινητικότητα που δημιουργεί έτσι μια κενή θέση ή μια μετατόπιση θέσεως που θα προσέλκυε τον υδρογονάνθρακα και θα προκαλούσε

αφυδρογόνωση. Εάν βρίσκεται σε στερεά κατάσταση, θα του εφαρμοζόταν ικανοποιητική τάση - δύναμη (υψηλή κυρτότητα σε μικρό μέγεθος σωματιδίου) και θα μπορούσε ενδεχομένως να αλληλεπιδράσει με τον υδρογονάνθρακα. Είναι επίσης πιθανό να είναι σε μια σχεδόν ρευστή κατάσταση και μικρή αλλαγή στο συνολικό σχήμα του θα ανέπτυξε κάποια πολικότητα στα άτομα Si και O, τα οποία θα μπορούσαν ενδεχομένως να διευκολύνουν την αφυδρογόνωση, και το μεταβαλλόμενο σχήμα του θα μπορούσε να ενεργήσει ως πρότυπο υποστρώματος για το σχηματισμό σωληνοειδών από γραφίτη. Αυτές οι εκτιμήσεις εγείρουν σοβαρά ζητήματα. Το SiO₂ έχει διάφορες διακριτές κρυσταλλικές δομές. Το μήκος δεσμών Si-O και η γωνία δεσμών Si-O-Si τροποποιούνται σημαντικά με τις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές (π.χ., 154-171 pm, 140⁰ -180⁰). Υπολογισμοί υποδεικνύουν ότι η πιθανότητα πυρηνώσεων CNT με κλειστό άκρο επηρεάζεται από τις καμπυλότητες των στερεών επιφανειών. Περισσότερες θεωρητικές εκτιμήσεις και πειραματικές επαληθεύσεις επιδιώκονται για την απαραίτητη κατανόηση της ανάπτυξης CNTs σε νανοσωματίδια SiO₂. Θα απαιτηθεί χρόνος για να υιοθετηθεί ένα πειστικό πρότυπο εντούτοις, δεν υπάρχει καμία αμφιβολία ότι η ελεύθερη μέταλλου σύνθεση CNTs είναι μια σημαντική ανακάλυψη στην έρευνα των CNTs, και έχει ανοίξει μια νέα οδό στη νανοτεχνολογία.

2.6. Νέοι (μη συμβατικοί) πρόδρομοι CNTs

Εκτός από τους συνήθεις υδρογονάνθρακες που αναφέρονται στην παράγραφο 2.1, CNTs έχουν συντεθεί επίσης από πολλές άλλες οργανικές ενώσεις, και συγκεκριμένα από τα πολυμερή. Η ανθρακοποίηση (παρατεταμένη πυρόλυση υπό κενό για να μετατρέψει τις οργανικές ενώσεις σε στερεό άνθρακα) πολυακριλονιτριλίου και πολυφουρφυριλικής αλκοόλης μέσα σε νανοπορώδη πρότυπα υποστρώματα αλουμίνης οδήγησε σε μεγάλης διαμέτρου CNTs. Αναφέρεται το 1995-96, μια πολλαπλών βημάτων κουραστική διαδικασία που απαιτεί χημικό έλεγχο με ενεργοποιητές των μονομερών για να επιτύχει τον πολυμερισμό. Ο τομέας έχει ωριμάσει αρκετά και σήμερα τέλεια ευθυγραμμισμένα, ιδιαίτερα ομοιόμορφα CNTs μπορούν να παραχθούν από τα εύκολα διαθέσιμα πολυμερή μέσα χωρίς καταβολή προσπαθειών, για χημικούς ενεργοποιητές ή καταλύτες. Πρόσφατα, αρκετοί πρόδρομοι πολυμερών, που τοποθετήθηκαν σε διαθέσιμα στο εμπόριο πρότυπα αλουμίνης με σαφώς καθορισμένο μέγεθος πόρων, ανθρακοποιήθηκαν (400-600 °C για 3 ώρες) για να ληφθούν MWCNTs της επιθυμητής διαμέτρου. MWCNTs

με ενσωματωμένο άζωτο, που λήφθηκαν από την ανθρακοποίηση της πολυπυρόλης μέσα σε μεμβράνες αλουμίνας και ζεολίθου έχουν παρουσιάσει καλύτερη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου από MWCNTs που λαμβάνονται από πολυφαινυλο-ακετυλένιο στις ίδιες συνθήκες⁵.

Με τον ίδιο τρόπο για τα SWCNTs, η πυρόλυση της τριπροπυλαμίνης μέσα στα νανοκανάλια (0.73 nm) των κρυστάλλων των αργιλοφωσφορικών (AFI) οδήγησε στους μικρότερους νανοσωλήνες (0.4 nm). Πιο πρόσφατα, διάφοροι πρόδρομοι άνθρακα πυρολύθηκαν μέσα στα κανάλια AFI και το υδροξείδιο του τετραπροπυλικού αμμωνίου βρέθηκε να παράγει υψηλής πυκνότητας 4Å CNTs με καλύτερη κρυσταλλικότητα. Προτείνεται ότι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο των προδρόμων επηρεάζει την πυκνότητα οργάνωσης των SWCNTs στα κανάλια των προτύπων υποστρωμάτων.

Μεταξύ άλλων οργανικών ενώσεων, η αμινο-διχλωρο-s-τριαζίνη, όταν πυρολύεται στα υποστρώματα πυριτίου διαμορφωμένα με κοβάλτιο, οδήγησε σε υψηλής καθαρότητας CNTs. Σχεδόν συγχρόνως, οργανομεταλλικές ενώσεις, όπως τα μεταλλοκένια (φεροκένιο, κοβαλτοκένιο, νικελοκένιο) και η φθαλοκυανίνη του νικελίου χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομος άνθρακας και καταλύτης εντούτοις, τα CNTs περιείχαν μεγάλες ποσότητες μετάλλου εγκλεισμένες και η απόδοση ήταν πολύ χαμηλή. Αργότερα, η πυρόλυση θειοφένιου με μεταλλοκένιο οδήγησε στο σχηματισμό CNTs με Y-σύνδεση. Υψηλής θερμοκρασίας πυρόλυση (1300 °C) των μικρομοριακών σακχαριτών (από την επιτραπέζια ζάχαρη (σακχαρόζη) έως τη λακτόζη) οδήγησε σε ευθύγραμμο καθώς επίσης και ελικοειδή MWCNTs. Το 2001 υψηλή παραγωγή CNTs λήφθηκε από την καμφορά, ένα παράγωγο δένδρων. Από τότε οι εφευρέτες της μεθόδου απασχολούμενοι με αυτή την ευνοϊκή για το περιβάλλον πηγή CNTs καθιέρωσαν τις συνθήκες για την ανάπτυξη MWCNTs, SWCNTs, και κάθετα προσανατολισμένων CNTs σε υποστρώματα χαλαζία και πυριτίου χρησιμοποιώντας το φεροκένιο ως καταλύτη. Αργότερα, χρησιμοποιώντας καταλύτη Fe/Co με εμποτισμό σε υπόστρωμα ζεολίθου, επιτεύχθηκε μαζική παραγωγή CNTs με CVD από την καμφορά.. MWCNTs αναπτύχθηκαν σε μια θερμοκρασία τόσο χαμηλή όπως οι 550 °C, ενώ SWCNTs θα είναι δυνατόν να αναπτυχθούν σε σχετικά υψηλή (900 °C) θερμοκρασία. Λόγω της πολύ μικρής απαίτησης σε ποσότητα καταλυτών με την καμφορά, τα όπως λαμβάνονται CNTs είναι ελάχιστα προσμειγμένα με μέταλλο, ενώ το άτομο οξυγόνου που είναι παρόν εισφέρει στην οξείδωση του άμορφου άνθρακα επιτόπια (in-situ). Αυτά τα

χαρακτηριστικά γνωρίσματα της καμφοράς υπήρξαν αφορμή για την σε βάθος, βασική και εφαρμοσμένη έρευνα παγκοσμίως και, ενδεικτικώς, αποτέλεσμα διεθνούς συνεργασίας ήταν η ανάπτυξη ανόδων από CNTs με πρόδρομο καμφορά για μπαταρίες λίθιου. Στο πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου ερευνήθηκε η επίδραση της μοριακής δομής της καμφοράς στην αύξηση και την ποιότητα των CNTs. Στο πανεπιστήμιο του Τόκιο ερευνητές μελέτησαν τη CVD καμφοράς με εναλλακτικούς τρόπους τροφοδοσίας καταλυτών και εξέτασαν τη διαδικασία ενεργοποίησης/απενεργοποίησης των καταλυτών για τη σύνθεση ιδιαίτερα-πυκνών ευθυγραμμισμένων σειρών CNTs. Μια άλλη ιαπωνική ομάδα σύνθεσε ευθυγραμμισμένα CNTs από την καμφορά και δημοσίευσε τις ιδιότητες τους σε πεδία επίδρασης. Νοτιοαφρικανοί μελετητές ερεύνησαν την επίδραση των φέροντων αερίων (carrier gas), (άζωτο, αργό, μίγμα αργού-υδρογόνου) καθώς επίσης και τα υλικά υποστήριξης των καταλυτών (SiO_2 , Al_2O_3 και MgO) στην ποιότητα των από την καμφορά ανεπτυγμένων CNTs. Βραζιλιάνοι επιστήμονες πραγματοποίησαν τη θερμική ανόπτηση και τον ηλεκτροχημικό καθαρισμό των CNTs. Κινέζικη ομάδα μελέτης άνθρακα σύνθεσε δενδριτικές δομές πολλαπλώς συνδεδεμένων CNTs από την καμφορά και αναφέρουν την επίδραση της θερμοκρασίας, της ογκομετρικής ροής αργού και της συγκέντρωσης των καταλυτών στη δομή των προκύπτοντων νανοδενδριτών άνθρακα. Μια ιταλική ομάδα άνθρακα ερεύνησε τις διαφορετικές πτυχές της CVD με καμφορά και δημοσίευσε μια σειρά ανακοινώσεων. Ο Musso και λοιποί πραγματοποίησαν χαμηλής θερμοκρασίας ($650\text{ }^\circ\text{C}$) ανάπτυξη κάθετα προσανατολισμένων CNTs σε διάφορα υποστρώματα γυαλιού και επιβεβαίωσαν την υψηλή απόδοση της αύξησης CNTs με καμφορά⁵. Ο Porro και λοιποί βελτιστοποίησαν τις παραμέτρους αύξησης CNTs με τη μέθοδο Taguchi και έλαβαν πυκνές επιφάνειες CNTs με πάχος 2.3 nm με υψηλό ρυθμό εναπόθεσης (500 nm/sec^5). Αργότερα, η ίδια ομάδα δημοσίευσε ρευστοδυναμική ανάλυση της ροής του φέροντος αερίου για το σύστημα καμφορά-CVD όπως και ανάλυση αποθήκευσης υδρογόνου των διαφορετικών ειδών CNTs. Έτσι, η καμφορά έχει προκύψει ως πολλά υποσχόμενη και η πιο αποτελεσματική πρόδρομος CNTs μεταξύ των νέων/μη συμβατικών. Επιπλέον, έχει ανοίξει μια νέα λεωφόρο εξερεύνησης και άλλων φυτικών προϊόντων ως προδρόμων. Αξιόλογες προσπάθειες έχουν καταβληθεί στην Ινδία από τον Sharon και συναδέλφους του που ερεύνησαν την πυρόλυση μιας σειράς υλικών φυτικής προελεύσεως⁵. Υψηλές παραγωγές προσανατολισμένων και μη CNTs έχουν αναφερθεί επίσης από άλλες φυτικά προερχόμενες φθηνές πρώτες ύλες όπως το

τερεβινθέλαιο και έλαια ευκαλύπτου. Εκτός από τα καθορισμένα με σαφήνεια χημικά αντιδραστήρια που περιγράφονται ανωτέρω, CNTs επίσης επιτυχώς και συστηματικά έχουν συντεθεί από καύσιμα όπως κηροζίνη, φυσικό αέριο και βουτάνιο/προπάνιο. Πιο ενδιαφέρουσες είναι οι αναφορές για παραγωγή CNTs από τις πράσινες χλόες. Η χλόη περιέχει πυκνές αγγειακές δέσμες στο μίσχο και τους κλάδους. Αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Η γρήγορη θερμική επεξεργασία της χλόης (600 °C) σε περιβάλλον ελεγχόμενου οξυγόνου αφυδατώνει και ανθρακοποιεί τις αγγειακές δέσμες σε CNTs. Έτσι, καθίσταται σαφές ότι οποιοδήποτε υλικό περιέχει άνθρακα μπορεί να είναι ένας πρόδρομος CNTs υπό τις κατάλληλες πειραματικές συνθήκες. Το ερώτημα είναι αν μπορούμε να αναπαραγάγουμε την ποιότητα και την ποσότητα των προϊόντων από πρώτες ύλες μη συμβατικής συνθέσεως; Βεβαίως όχι. Ανάλογα με τη χημική σύνθεση της πρώτης ύλης, θα έπρεπε να τροποποιούνται τα πειραματικά δεδομένα των συνθέσεων κάθε φορά, και τα στοιχεία των προσμείξεων της πρώτης ύλης θα επηρέαζαν την ποιότητα του προϊόντος CNTs, που θα ήταν τελικά χωρίς καμία πρακτική σπουδαιότητα. Ως εκ τούτου, οι νέες και ενδιαφέρουσες έρευνες παραγωγής CNTs από υλικά απορριμάτων-ανακύκλωσης φαίνεται να αποτελούν ένα μακροπρόθεσμο πρόγραμμα. Για να ικανοποιηθεί η άμεση ανάγκη της μαζικής παραγωγής CNTs, είναι ενδεδειγμένο να επιλεγεί μια πρώτη ύλη με σταθερή-γνωστή χημεία, η οποία να είναι άφθονη σε ποσότητα και αναπαραγωγίσιμη επίσης, έτσι ώστε να μπορεί να οδηγήσει σε μια αναπαραγωγίσιμη καθώς και βιώσιμη βιομηχανική τεχνική.

3. ΕΛΕΓΧΟΣ - ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ CNTs

Είναι ευρύτερα γνωστό ότι οι υδρογονάνθρακες διασπώνται εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες. Μια τέτοια θερμική διάσπαση καλείται πυρόλυση. Εντούτοις, παρουσία των κατάλληλων καταλυτών-μετάλλων, ένας υδρογονάνθρακας μπορεί να αποσυντεθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (καταλυτική πυρόλυση). Το κλειδί της αύξησης CNTs από CVD είναι να επιτευχθεί η διάσπαση υδρογονανθράκων στην επιφάνεια μετάλλων μόνο και να περιοριστεί η αυθόρμητη πυρόλυση στην αέρια φάση. Ο περιορισμός της πυρόλυσης μόνο στην επιφάνεια των καταλυτών ελέγχεται μέσω της κατάλληλης επιλογής των υδρογονανθράκων και καταλυτικών υλικών, της συγκέντρωσης του υδρογονάνθρακα, της συγκέντρωσης του καταλύτη, και της θερμοκρασίας της αντίδρασης CVD.

3.1. Επίδραση του υλικού και της συγκέντρωσης του καταλύτη

Μελέτη της επίδρασης των καταλυτών CNTs πραγματοποιήθηκε με διαφορετικούς καταλύτες μετάλλων (Fe, Co, Ni), ανεξάρτητα. Ο σίδηρος βρέθηκε να έχει υψηλή καταλυτική επίδραση στη διάσπαση υδρογονανθράκων που οδηγεί σε μεγαλύτερες εναποθέσεις CNTs, αλλά σε μικρότερο βαθμό γραφίτιοποίησης. Ο καταλύτης κοβαλτίου οδηγεί αφ' ενός σε περισσότερο γραφίτιοποιημένα CNTs αλλά με μειωμένη απόδοση. Ως εκ τούτου ένα μίγμα των δύο μετάλλων δοκιμάστηκε επιτυχώς, για να συνδυάσει τα διαφορετικά πλεονεκτήματά τους. Ελήφθησαν μεγάλοι όγκοι καλά γραφίτιοποιημένων MWCNTs. Το πρόσθετο πλεονέκτημα του διμεταλλικού καταλύτη είναι ότι τα CNTs θα μπορούσαν να αναπτυχθούν στην πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία των 550 °C, επειδή το σημείο τήξης του μίγματος του σιδήρου και του κοβαλτίου είναι χαμηλότερο από τα διαφορετικά σημεία τήξης. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι τα κράματα είναι καλύτεροι καταλύτες από τα καθαρά μέταλλα. Οι τάσεις αυτές προτείνουν ότι οι τριμεταλλικοί καταλύτες πρέπει επίσης να δώσουν ενδιαφέροντα αποτελέσματα, αν και η ερμηνεία του αποτελέσματος θα ήταν πιο περίπλοκη. Προσπάθεια προς αυτή την κατεύθυνση δεν είναι έως σήμερα γνωστή. Εκτός από το υλικό των καταλυτών, η συγκέντρωσή τους διαδραματίζει επίσης έναν σημαντικό ρόλο στην αύξηση των CNTs. Ενδεικτικά, σε μελέτη για υποστρώματα ζεολίθου, η συγκέντρωση καταλυτών κυμάνθηκε σε ένα ευρύ φάσμα (1-50 % κατά βάρος). Κανένα CNT δεν διαμορφώθηκε για μια συγκέντρωση καταλυτών λιγότερο από 2.4 % κατά βάρος ζεολίθου. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις καταλυτών (2.4-5%) έδειξαν την ανάπτυξη SWCNTs (στους 850 °C και πάνω), και υψηλότερες συγκεντρώσεις ευνοούν ανάπτυξη MWCNTs. Συνδυασμένη συγκέντρωση καταλυτών Fe/Co της τάξεως του 40% εμφάνισε την υψηλότερη απόδοση σε MWCNTs με αμελητέα πρόσμειξη μετάλλου⁵. Οι μελέτες αυτές επιβεβαιώνουν ότι μπορούν επιλεκτικά να αναπτυχθούν SWCNTs ή MWCNTs με κατάλληλη επιλογή των καταλυτικών υλικών και της συγκέντρωσής τους.

3.2. Η επίδραση της θερμοκρασίας

Στη θερμική CVD, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αυξηθούν σε μια περιορισμένη σειρά θερμοκρασιών. Γενικά, η θερμοκρασία ανάπτυξης είναι μεταξύ 550 °C και 1200 °C, και η θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να ποικίλει σύμφωνα με το ζεύγος υλικών καταλύτης-υπόστρωμα. Η γενική εμπειρία είναι ότι η CVD χαμηλής θερμοκρασίας (600-900 °C) παράγει MWNTs, ενώ η αντίδραση υψηλότερης θερμοκρασίας (900- 1200 °C) ευνοεί την αύξηση SWNTs που δείχνει ότι τα

τελευταία έχουν μια υψηλότερη ενέργεια σχηματισμού. Η θερμοκρασία της αντίδρασης διαδραματίζει επίσης ένα σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες ευθυγράμμισης-προσανατολισμού και το εύρος της διαμέτρου των νανοσωλήνων. Στη σειρά θερμοκρασιών 600-900 °C, η κατανομή διαμέτρων MWNTs αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία CVD τόσο στενότερη είναι η κατανομή διαμέτρων. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν επίσης σε χαμηλότερη απόδοση σε νανοσωλήνες άνθρακα. Στις χαμηλές θερμοκρασίες σύνθεσης, μόνο ένα στρώμα άνθρακα διαμορφώνεται στην, από γραφίτη, επιφάνεια ινών ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες, το ποσοστό διάχυσης μορίων καταλυτών στις ίνες άνθρακα αυξάνεται και η πιθανότητα αύξησης νανοσωλήνων άνθρακα μειώνεται⁸.

3.3. Η επίδραση της συγκέντρωσης - τάσης ατμών

Για την ελεγχόμενη αύξηση CNTs από CVD, η συγκέντρωση του υδρογονάνθρακα στη ζώνη της αντίδρασης είναι μια άλλη πολύ σημαντική παράμετρος. Για τους υδρογονάνθρακες υπό μορφή αερίου, μια επιθυμητή συγκέντρωση στον αντιδραστήρα CVD μπορεί να διατηρηθεί από τον έλεγχο της ογκομετρικής ροής του αερίου ή/και με ελεγχόμενη αναρρόφηση με μια περιστροφική αντλία. Στην περίπτωση ενός υδρογονάνθρακα σε υγρή κατάσταση, η τάση ατμών του ελέγχεται από τη θερμοκρασία θέρμανσής του πριν την εισαγωγή του στον θάλαμο της αντίδρασης. Για ένα στερεό υδρογονάνθρακα όπως η καμφορά, είναι αρκετά δύσκολο να ελεγχθεί η τάση ατμών του. Αποτελεί συνάρτηση τριών παραμέτρων: μάζα καμφοράς, θερμοκρασία εξάτμισής της, και ογκομετρική ροή του αργού ως φέροντος αερίου. Από την κατάλληλη βελτιστοποίηση αυτών των τριών παραμέτρων, η εισροή των ατμών καμφοράς στην κλίνη ζεολίθου και το ποσοστό διάσπασης της ισορροπήθηκαν σε μεγάλο βαθμό, και μια μοναδική σε μέγεθος ανάπτυξη MWCNTs επιτεύχθηκε σε ατμοσφαιρικής πίεσης CVD. Καθαρά SWCNTs (ελεύθερα από MWCNTs) ελήφθησαν επιλεκτικά από CVD καμφοράς σε χαμηλές πιέσεις (10-40 torr) όπου η τάση ατμών της καμφοράς είναι σε συμφωνία με τη χαμηλή συγκέντρωση μετάλλου στο προϊόν. Η ποσότητα τόσο καθαρών SWCNTs είναι ακόμα σε κλίμακα χιλιοστογράμμων. Η σύνθεση σε κλίμακα γραμμαρίου SWCNTs από καμφορά είναι ακόμα ένας ανοικτός τομέας για έρευνα.

4. Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ CNTs

(μελέτη ηλεκτρονικής μικροσκοπίας)

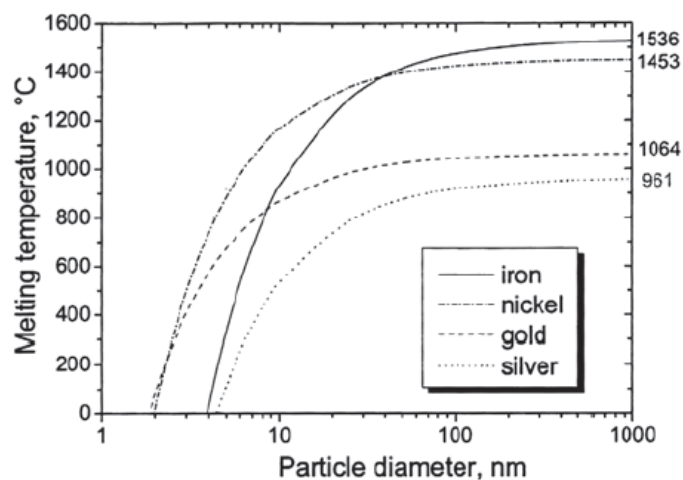
Όπως εν συντομία περιγράφεται στην ενότητα 2, το ευρέως πιο αποδεκτό πρότυπο αύξησης CNTs υποθέτει ότι οι υδρογονάνθρακες προσροφούνται από αέρια φάση στα νανοσωματίδια του μετάλλου και οι καταλυτικά διασπασμένες μορφές άνθρακα διαχέονται μέσα στο μέταλλο, έως το σημείο κορεσμού, οπότε και εξωθούνται υπό μορφή, άνευ (σημείων ενώσεως) ραφής κυλίνδρου από άνθρακα. Εντούτοις, τα ζητήματα προς εξέταση είναι εάν το μέταλλο είναι σε στερεά ή υγρή μορφή, εάν αυτή η διάχυση είναι διάχυση σε όγκο ή διάχυση επιφανείας, εάν ο πραγματικός καταλύτης για την αύξηση CNTs είναι το καθαρό μέταλλο ή το καρβίδιο των μετάλλων, κ.λπ. Παρακάτω παρατίθενται κάποιες σημαντικές μελέτες (in-situ) επιτόπια με ηλεκτρονική μικροσκοπία, πάνω σε αυτές τις πτυχές της σύνθεσης.

4.1. Η φυσική κατάσταση του καταλύτη

Η πρώτη προσπάθεια να παρατηρηθεί η διαδικασία αύξησης ινών άνθρακα επιτόπια (in-situ) έγινε από τον Baker και λοιποί⁵. Με την τοποθέτηση μιας κυψελίδας αντιδράσεων αερίων σε θάλαμο δειγμάτων TEM, ήταν σε θέση να εκτελέσουν την ανάπτυξη ινών άνθρακα σε μια σειρά θερμοκρασιών από 600-1200 °C και σε διαφορετικές πιέσεις αερίου έως τα 225 torr (μέγιστο). Η στήλη TEM διατηρήθηκε σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία και πίεση, κατάλληλες για τη λειτουργία του μικροσκοπίου εκπομπής. Για τη διάσπαση ακετυλενίου στους 600 °C σε καταλύτη νικέλιο που, υποστηρίχθηκε σε πυρίτιο και γραφίτη, παρατήρησαν σαφώς ότι τα σωματίδια μετάλλου άλλαξαν μορφή και κινήθηκαν προς τα επάνω με ένα ίχνος εναποτιθέμενου άνθρακα (διάμετρος 30-50 nm) να ακολουθεί. Από τη μεταβαλλόμενη μορφή των σωματιδίων του μετάλλου κατά τη διάρκεια της αύξησης των ινών, υπέθεσαν ότι ο καταλύτης ήταν σε υγρή φάση. Η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε για αυτή την αύξηση ήταν σχεδόν ίδια με την ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης άνθρακα στο υγρό νικέλιο, και ως εκ τούτου πρότειναν ότι ο άνθρακας διαχέεται μέσω της μάζας του μετάλλου και το ποσοστό αύξησης των ινών ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης. Παρόμοια διαδικασία αύξησης στο άκρο του νανοσωλήνα παρατηρήθηκε με το Fe, το Co και το Cr ως καταλύτες. Αλλά στην περίπτωση της διάσπασης του ακετυλενίου σε διμεταλλικό καταλύτη (Pt-Fe), ο καταλύτης παρατηρήθηκε να παραμένει σταθερά στο υπόστρωμα καθώς η ίνα άνθρακα οδηγήθηκε προς τα επάνω αυξανόμενη. Αυτό οδήγησε στη διατύπωση του προτύπου ανάπτυξης νανοσωλήνων από τη βάση (base growth model). Εξηγήθηκε ότι

η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του Pt-Fe και του SiO₂ ως υποστρώματος συγκράτησε τα σωματίδια των μετάλλων προσδεδεμένα στην επιφάνεια των υποστρωμάτων, και η εναπόθεση άνθρακα νανοσωλήνων έγινε από την ελεύθερη ανώτερη επιφάνεια του μετάλλου. Οι βαθμίδες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης ήταν πιθανά οι κύριες κινητήριες δυνάμεις για τη δυναμική συνεχούς ανάπτυξης. Η ανάπτυξη της ίνας παρατηρήθηκε να παύει όταν καλύφθηκε πλήρως το καταλυτικό σωματίδιο με το νέφος άνθρακα, αλλά μπορούσε να επανενεργοποιηθεί με έκθεση σε υδρογόνο ή σε οξυγόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αργότερα, πολλές αναφορές επισημαίνουν την αύξηση, σύμφωνα με το πρότυπο «από τη βάση-αυξημένο», CNTs σε καταλύτες Fe και Co με το Si και το SiO₂ ως υποστρώματα. Αυτό δείχνει ότι το ίδιο σύστημα υδρογονάνθρακα, καταλύτη και υποστρώματος μπορεί να δράσει διαφορετικά υπό ελαφρώς διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, κ.λπ.).

Το 1984 ο Gary Tibbetts εξήγησε γιατί οι καταλυτικά ανεπτυγμένες νανοϊνες άνθρακα είχαν σωληνωτή δομή⁵. Η ελεύθερη ενέργεια επιφανείας του (002) βασικού επιπέδου του γραφίτη είναι εξαιρετικά χαμηλή, η ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για μια αύξηση ινών είναι ελάχιστη όταν είναι ο γραφίτης υπό μορφή άνευ ραφής κυλίνδρου περιστοιχίζοντας το μέταλλο. Ο εσωτερικός πυρήνας είναι κοίλος επειδή τα εσωτερικά κυλινδρικά επίπεδα των μικρότερων διαμέτρων θα απαιτούσαν ιδιαίτερα αυξημένες τάσεις - δυνάμεις για να διαμορφωθούν, γεγονός που είναι ενεργειακά απαγορευτικό. Εξήγησε επίσης το μηχανισμό αύξησης CNTs σύμφωνα με ένα πρότυπο ατμός-υγρό-στερεό (VLS), που διατυπώθηκε αρχικά για επιφάνειες Si, Ge και άλλους κρυστάλλους. Αν και αυτό το πρότυπο είναι πειστικό και αποδεκτό σε μεγάλη έκταση, αμφισβητείται συχνά ως προς το πως θα μπορούσαν ο Fe, το Co, το Ni κ.λπ. (κανονικό σημείο τήξης ~1500 °C) να είναι σε υγρή κατάσταση μέσα στο εύρος των 600-900 °C, την τυπική θερμοκρασία αύξησης CNTs με CVD. Εδώ είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το σημείο τήξης των νανοσωματιδίων κάτω από 10 nm ελαττώνεται ταχέως (Σχήμα 3). Για την περίπτωση σωματιδίου Fe ή Co μεγέθους 5 nm μπορεί να επιτευχθεί τήξη περίπου στους 850 °C και 640 °C, αντίστοιχα.



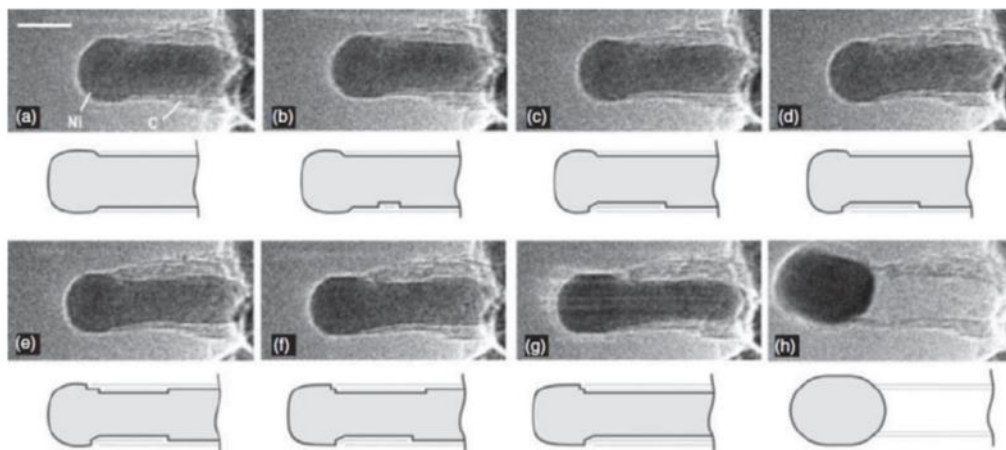
Σχήμα 3. Σημείο τήξεως επιλεγμένων μετάλλων σε συνάρτηση με τη διάμετρο του σωματιδίου.

Οι παραπάνω τιμές (σημεία τήξης) αφορούν στην οριακή γραμμή όπου υπάρχει η πιθανότητα ύπαρξης 50-50 για τη στερεή και την υγρή κατάσταση του μετάλλου. Έτσι είναι ακόμα δύσκολο να διευκρινιστεί η φυσική κατάσταση του μετάλλου έγκυρα. Έχοντας υπόψιν ότι η διάσπαση υδρογονανθράκων στην επιφάνεια μετάλλων είναι μια εξώθερμη αντίδραση, είναι πιθανό ότι η πρόσθετη θερμότητα που παράγεται κατά τη διάρκεια της, συμβάλλει στη ρευστοποίηση των μετάλλων ως ένα ορισμένο βαθμό. Ως εκ τούτου η άποψη σχετικά με τον ενεργό καταλύτη που είναι σε υγρή φάση κερδίζει έδαφος, όπως αναφέρεται από πολλούς επιστήμονες για την ανάπτυξη των SWCNTs. Έπεται η εξέταση της περίπτωσης των MWCNTs που αυξάνονται συνήθως στα μεγαλύτερα (>20 nm) σωματίδια μετάλλων. Τα μεγαλύτερα σωματίδια πιθανώς είναι στη στερεά φάση και κατά συνέπεια, η ανάπτυξη MWCNTs θα περιελάμβανε έναν διαφορετικό μηχανισμό από αυτόν των SWCNTs. Μια άλλη διαφορά μεταξύ της αύξησης SWCNTs και MWCNTs είναι στην ύπαρξη της βαθμίδας θερμοκρασίας μέσα στον μεταλλικό καταλύτη. Η εξήγηση Baker της υποκινούμενης ανάπτυξης ινών, λόγω βαθμίδας θερμοκρασίας ισχύει για τα MWCNTs που περιλαμβάνουν μεγάλα σωματίδια καταλυτών. Στην περίπτωση των SWCNTs, εντούτοις, είναι πολύ δύσκολο να εννοηθεί σημαντική βαθμίδα θερμοκρασίας μέσα σε ένα σωματίδιο 1-2 nm. Ως εκ τούτου η αύξηση SWCNTs πρέπει να υποκινείται από τη βαθμίδα συγκέντρωσης άνθρακα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Ο Ding και λοιποί έχει δημοσιεύσει μια μελέτη μοριακής ρευστοδυναμικής της αύξησης SWCNTs χωρίς βαθμίδα θερμοκρασίας που υποστηρίζει αυτή την άποψη⁵.

4.2. Ο ρυθμός διάχυσης του άνθρακα

Ερώτημα αποτελεί εάν η αποκαλούμενη διάχυση του άνθρακα μέσω του μεταλλικού σωματιδίου είναι διάχυση επιφανείας ή μαζική (ογκομετρική) διάχυση. Η ομάδα του Endo που πραγματοποίησε εκτενώς τη διάσπαση βενζολίου σε καταλύτη σίδηρο στους 1100 °C, υποστήριξε ότι η κοίλη ίνα θα μπορούσε να διαμορφωθεί μόνο από τη διάχυση επιφανείας στο σωματίδιο των μετάλλων, όπως νωρίτερα προτείνεται από τον Baird και λοιποί⁵.

Το 2004, μια ομάδα της Δανίας, ο Helveg και λοιποί, επέτυχαν την παρατήρηση της ανάπτυξης MWCNTs από τη διάσπαση μεθανίου στους 500 °C σε καταλύτη Ni σε ένα υψηλής ευκρίνειας μικροσκόπιο TEM⁵. Σημείωσαν ότι, σε όλη τη διαδικασία της ανάπτυξης, το συσσωμάτωμα νικελίου παρέμεινε κρυσταλλικό με



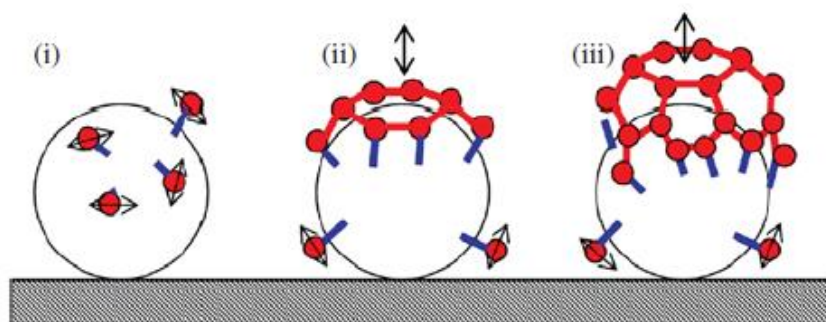
Εικόνα 1. Επιτόπια HRTEM ακολουθία εικόνων αναπτυσσόμενης νανοίνας άνθρακα.

Οι εικόνες (α-η) απεικονίζουν ένα κύκλο στη διεργασία επιμήκυνση/συστολή. Περιλαμβάνονται τα σχέδια ως οδηγός του ματιού στον εντοπισμό των θέσεων των βηματικών-άκρων του μονοατομικού Ni στη διεπιφάνεια γραφενίου - Ni. Οδηγός κλίμακας = 5nm.

μορφή, καλώς ορισμένων πλευρών - επιφανειών (εικόνα 1). Τα στρώματα από γραφίτη βρέθηκαν να αυξάνονται συνεπεία της δυναμικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων άνθρακα και του νικελίου. Τα «άτομα επιφανείας» του συσσωματώματος νικελίου κινήθηκαν πάνω-κάτω, και μέσα - έξω (μεταβάλλοντας συνεχώς τη σύσταση επιφανείας του μετάλλου) σαν να έπλεκαν ένα φύλλο γραφενίου από τα περιβάλλοντα άτομα άνθρακα. Η μορφή του νανοσυσσωματώματος άλλαζε περιοδικά από σφαιρικό σε κυλινδρικό για να οδηγήσει - ευθυγραμμίσει τα στρώματα γραφενίου γύρω του. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι τα μονο-ατομικά βήματα στα όρια

των συσσωματωμάτων των καταλυτών διαδραμάτισαν έναν βασικό ρόλο στο να δεσμεύσουν τα άτομα άνθρακα και να οδηγήσουν στην «ύφανση» του δικτύου των γραφενίων. Αυτή η παρατήρηση αποκαλύπτει ότι το σωματίδιο του καταλύτη είναι στη στερεά φάση και η διάχυση άνθρακα είναι μια διάχυση επιφανείας γύρω από τον καταλύτη.

Αργότερα, ο Raty και λοιποί εξέθεσαν μια μελέτη προσομοίωσης μοριακής δυναμικής των αρχικών σταδίων της ανάπτυξης SWCNT στα νανοσωματίδια του μετάλλου⁵. Έδειξαν ότι τα άτομα άνθρακα διαχέονται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια της συστάδας μετάλλων. Στην αρχή, διαμορφώνεται ένα κλειστό – καμπύλο γραφένιο που πλέει πάνω από το μέταλλο, ενώ τα οριακά άτομα άνθρακα του παραμένουν δεσμευμένα στο μέταλλο. Στη συνέχεια, περισσότερα άτομα άνθρακα ενώνονται στα οριακά άτομα και ωθούν την κλειστή καμπύλη άκρη του γραφενίου επάνω σχηματίζοντας έτσι ένα κυλινδρικό τοίχωμα (σχήμα 4). Το 2007 η ομάδα Robertson



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση των βασικών βημάτων ανάπτυξης SWCNTs σε καταλύτη Fe, όπως παρατηρήθηκε σε προσομοιώσεις των πρώτων σταδίων.

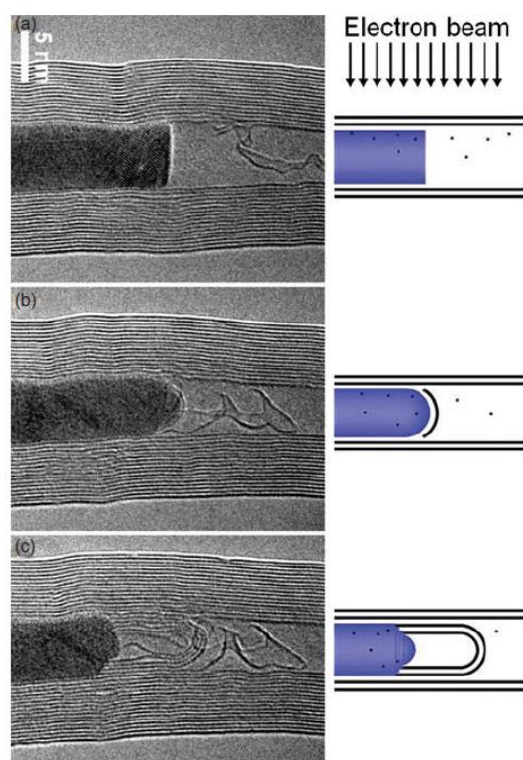
- (i) Διάχυση των ατόμων άνθρακα (κόκκινες σφαίρες) στην επιφάνεια του καταλύτη
- (ii) Σχηματισμός κατά sp^2 ενός γραφενικού φύλλου πλέοντος στην επιφάνεια του καταλύτη με τα ακραία άτομα ομοιοπολικά δεσμευμένα στο μέταλλο.
- (iii) Αυξητική συμβολή της βάσης στη διάχυση μονών ατόμων άνθρακα (ή διμερών).

εξέθεσε επίσης παρόμοια συμπεράσματα από την επιτόπια (in-situ) παρατήρηση TEM της ανάπτυξης CNTs. Αυτά τα στοιχεία εξηγούν επίσης τη γενική εικόνα ότι τα μικρά νανοσωματίδια είναι κρίσιμα για το σχηματισμό SWCNTs. Τα μικρά σωματίδια μετάλλων (1-2 nm) έχουν «απότομα» οξέα άκρα (ατομικά βήματα), ως εκ τούτου κατέχουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και είναι ικανά για να διαμορφώσουν τα υψηλής μηχανικής τάσης σχηματισμού SWCNTs. Με αυξανόμενο το μέγεθος των σωματιδίων η όξυνση των ατομικών βημάτων στο όριο τους μειώνεται όπως και η καταλυτική τους δραστηριότητα. Επομένως, μεγαλύτερα

σωματίδια μετάλλων (5-20 nm) μορφοποιούν τα λιγότερο απαιτητικά ενεργειακά (μικρότερη μηχανική τάση) MWCNTs. Πάρα πολύ μεγάλα συσσωματώματα (δηλαδή 100 nm) αποκτούν σχεδόν σφαιρικά όρια χωρίς τα οξεία βήματα και γι' αυτό δεν διαμορφώνουν καθόλου CNTs.

Αρκετά ενδιαφέρον αποτελεί το ότι δύο μήνες μετά από την έκθεση Hoffmann, η ομάδα Terrones και Banhart εξέθεσε μια συναρπαστική παρατήρηση σχηματισμού CNTs σε HRTEM απλά με το να κρατήσει ένα MWCNT με ενσωματωμένο καταλυτικό σωματίδιο μετάλλου στους 600 °C κάτω από δέσμη ηλεκτρονίων (300 kV) για 90 λεπτά⁵.

Άτομα άνθρακα από τα πλευρικά τοιχώματα (τα υπάρχοντα από γραφίτη στρώματα γύρω από το εγκλεισμένο μέταλλο) εισήχθησαν στον όγκο του μετάλλου και αναδύθηκαν υπό μορφή νέων SW, DW και MWCNTs μικρότερων διαμέτρων ομοαξονικών στο αρχικό MWCNT (εικόνα. 2).



Εικόνα 2. Επιτόπια παρατήρηση της ανάπτυξης MWCNTs με HRTEM.

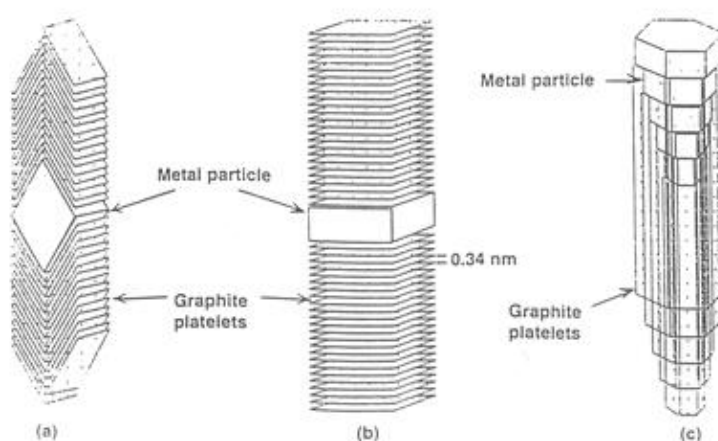
(α) Η ακτίνα ηλεκτρονίων «χτυπά» μερικά άτομα άνθρακα προερχόμενα από τα πλαινά τοιχώματα των MWCNTs, μέσα στο εγκλεισμένο σωματίδιο μετάλλου.

(β) Το μεταλλικό σωματίδιο μετασχηματίζεται από επίπεδη επιφάνεια στην κάθετη τομή του σε, κυρτό θόλο και προκύπτει ένα πώμα - κάλυμα άνθρακα πάνω από το θόλο.

(γ) Από τη βάση του μεταλλικού θόλου, μέσω ατομικών βημάτων αναπτύσσονται νέα MWCNTs αναδύομενα ομοαξονικώς στα προϋπάρχοντα.

Μια τέτοια παρατεταμένη παρατήρηση της δυναμικής της ανάπτυξης CNTs (άτομο-με-άτομο) σαφώς αποδεικνύει διάχυση στην κυρίως μάζα του καταλύτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η παρατήρηση αφορά σε μια αποκλειστική περίπτωση αναδιοργάνωσης του συστήματος άνθρακας-σίδηρος μέσα σε έναν περιορισμένο νανοαντιδραστήρα (το αρχικό MWCNT) κάτω από την υψηλής ενέργειας ακτινοβολία των ηλεκτρονίων, και διαφοροποιείται από τις συνηθισμένες συνθήκες CVD. Ως εκ τούτου η διάχυση στην κυρίως μάζα του καταλύτη δεν μπορεί να θεωρηθεί ως γενικός μηχανισμός αύξησης CNTs.

Στα πλαίσια της μεταβαλλόμενης μορφής των καταλυτικών σωματιδίων των μετάλλων κατά τη διάρκεια της CVD, αρμόζει να αναφερθεί μια άλλη πτυχή της αύξησης CNT. Πολλές φορές αντιμετωπίζουμε περιπτώσεις CNTs με τα στρώματα των γραφενίων τους να κλίνουν ως προς τον άξονα των νανοσωλήνων (δομή ψαροκόκκαλου ή συσσώρευσης κυπέλλων). Απαιτείται σκέψη για να ειπωθεί πώς διαμορφώνονται. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα στρώματα από γραφίτη αυξάνονται κατά προτίμηση σε επιλεγμένα επίπεδα του κρυστάλλου του μετάλλου, αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό ως εξής. Η μορφή της συστάδας (συσσωματωμάτων) μετάλλων καταλυτών ενεργεί ως πρότυπο για τα περιβάλλοντα στρώματα γραφενίων. Τα νανοσωματίδια (διαμέτρου, 10-20 nm) υπό τους κατάλληλους θερμοδυναμικούς όρους τείνουν να διαμορφώσουν μια επιμηκυμένη κυλινδρική μορφή (διαμέτρου 3 nm) έτσι ώστε τα CNTs να αυξάνονται με τα στρώματα των γραφενίων παράλληλα στον άξονα των νανοσωλήνων.



Σχήμα 5. (a) διαγωνίως (ψαροκόκκαλο) , (b) κάθετα (πλακίδια) ,ή (c) παράλληλα (σωληνοειδής), σε σχέση με τον άξονα των ινών.

Υπό ορισμένους (διαφορετικούς) θερμοδυναμικούς όρους οι συστάδες μετάλλων τείνουν να πάρουν όψη αχλαδιού, δημιουργώντας τα στρώματα γραφενίων

παράλληλα στις κεκλιμένες πλευρές τους. Αυτό συμβαίνει συνήθως με τις μεγαλύτερες συστάδες (μέγεθος 100 nm) ή για τα κράματα καταλυτών. Μια προσπάθεια για να εξηγηθεί πώς τα ανοικτών άκρων νανογραφένια είναι δυναμικώς σταθερά, οι επιστήμονες προτείνουν ότι οι μεταβαλλόμενοι δεσμοί στις άκρες των συσσωρευμένων από γραφίτη πλακιδίων σταθεροποιούνται με τα άτομα υδρογόνου που αποβάλλονται από τον υδρογονάνθρακα (ή από την τροφοδοσία H_2). Μια τέτοια ίνα είναι γνωστή ως γραφίτικη ίνα, και πολλοί δεν τη θεωρούν CNT.

Ο Rodriguez και λοιποί έχουν δημοσιεύσει επίσης μεγάλης έκτασης εργασία πάνω στις νανοίνες άνθρακα. Τα αποτελέσματα της ομάδας του μπορούν να συνοψιστούν ως εξής: Προετοιμάστηκαν νανοίνες, από την καταλυτική διάσπαση αερίων που περιέχουν άνθρακα (και μιγμάτων αερίων) πάνω από επιλεγμένες επιφάνειες μετάλλων και κραμάτων στη σειρά θερμοκρασιών 723 - 1023 K. Παρήχθησαν οι δομές στις οποίες τα από γραφίτη πλακίδια ήταν οργανωμένα (a) διαγωνίως (ψαροκόκκαλο), (b) κάθετα (πλακίδια), ή (c) παράλληλα (σωληνοειδής), σε σχέση με τον άξονα των ινών (βλέπε σχήμα 5).^{9,10}

4.3. Χημική κατάσταση του καταλύτη

Μια ακόμη παράμετρος υπό έρευνα στη μελέτη της σύνθεσης των CNTs, είναι η χημική κατάσταση του ενεργού καταλύτη. Η πιο αποδεκτή εξήγηση είναι ότι το αρχικό υλικό καταλυτών (που προ-τοποθετείται ή εισάγεται στα υποστρώματα) είναι συνήθως υπό μορφή οξειδίων. Ακόμα κι αν εναποθέτουμε μέταλλο υπό μορφή νανοσωματιδίων σε ένα υπόστρωμα, τα σωματίδια οξειδώνονται γρήγορα όταν εκτίθενται στο οξυγόνο κατά τη διάρκεια της μεταφοράς των υποστρωμάτων στον αντιδραστήρα CVD. Κατά τη διάρκεια της CVD, παρέχεται αέριο υδρογόνο για να αναγάγει το μεταλλικό οξείδιο σε καθαρό μέταλλο επάνω στο οποίο η διάσπαση υδρογονανθράκων και η διάχυση που έπεται οδηγούν στην ανάπτυξη CNTs. Ακόμα και όταν δεν παρέχεται εξωτερικά καθόλου υδρογόνο, τα άτομα υδρογόνου που ελευθερώνονται από τη διάσπαση υδρογονανθράκων στην επιφάνεια καταλυτών είναι πιθανό να συμβάλλουν στην αναγωγή. Εντούτοις, υπάρχουν πολλές αλληλοαναιρούμενες δημοσιεύσεις αμέσως μετά τα πρώτα πειράματα CVD. Ο Baker και πολλοί άλλοι πρότειναν ότι το καθαρό μέταλλο είναι ο ενεργός καταλύτης, ενώ ο Endo και πολλοί άλλοι ανέχονταν ότι τα εγκλεισμένα καταλυτικά σωματίδια (στο CNT) είναι καρβίδια του σιδήρου⁵.

Μεταξύ των προσφάτων εκθέσεων, ο Yoshida και λοιποί διενέργησαν ατομικής κλίμακας επιτόπια (in – situ) παρατήρηση της διάσπασης ακετυλενίου σε καταλύτη Fe στους 600 °C και 10^{-2} torr⁵. Παρατηρήθηκαν σαφώς SWCNTs και MWCNTs να αναπτύσσονται από τα σωματίδια μετάλλων στο υπόστρωμα όπως στο πρότυπο ανάπτυξης από τη βάση. Το σχήμα του μετάλλου κυμαινόταν ελαφρώς. Η ανάλυση με περίθλαση ηλεκτρονίων των συστάδων των μετάλλων σε κάθε περιοχή έδωσε αντιστοιχία με το καρβίδιο του σιδήρου υπό τη μορφή του σεμεντίτη (Fe₃C). Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο ενεργός καταλύτης ήταν σε μεταβαλλόμενη στερεά κατάσταση ως καρβίδιο του σιδήρου, η διάχυση άνθρακα ήταν ογκομετρική και όλα τα στρώματα των MWCNTs αναπτύχθηκαν ταυτόχρονα, με τον ίδιο ρυθμό αύξησης. Πιο πρόσφατες επιτόπιες ηλεκτρονικές μικροσκοπήσεις και ανάλυση XPS από τον Wirth και λοιποί, υποστήριξε έντονα ότι ο καταλύτης υπάρχει σε καθαρή μεταλλική μορφή από την πυρήνωση του CNT έως τον τερματισμό της αύξησής του. Όταν η αύξηση CNT παύει λόγω της δηλητηρίασης των καταλυτών με περίσσεια άνθρακα, το υπέρκορο σύστημα μέταλλο-άνθρακας κρυσταλλώνεται υπό μορφή καρβιδίου μετά την ψύξη του. Αυτό, δεν έχει γίνει ακόμη ξεκάθαρο, επειδή οι σταθερές πλέγματος του σιδήρου και του καρβιδίου του σιδήρου είναι παραπλήσιες και για τα νανοσωματίδια κάποια παραμόρφωση στις σταθερές πλέγματος οφείλεται πιθανώς στην επίδραση «μικρού μεγέθους». Αυτές οι ποικιλομορφίες στις παρατηρήσεις σαφώς απεικονίζουν ότι δεν έχει ωριμάσει αρκετά η κατανόηση μας για τον κόσμο των νανοσωλήνων άνθρακα. Ως εκ τούτου η έρευνα πρέπει να συνεχιστεί σε αναζήτηση των πραγματικών ευρημάτων.

5. ΜΑΖΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ CNTs

Η CVD είναι μια γνωστή και καθιερωμένη βιομηχανική διαδικασία, και η παραγωγή CNTs από CVD είναι εύκολο να κλιμακωθεί. Διάφορες ερευνητικές ομάδες μετέφρασαν τις εργαστηριακές μεθόδους τους σε μεγάλη κλίμακα. Η ομάδα του Smalley ανέπτυξε την τεχνική διάσπασης υψηλής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα (γνωστή ως HiPCO) για τη μαζική παραγωγή SWCNTs⁵. Σε αυτή την τεχνική, ο καταλύτης πεντακαρβονύλιο του σιδήρου ελευθερώνει σωματίδια σιδήρου, επιτόπου σε υψηλή θερμοκρασία, ενώ το υψηλής πίεσης (~10 ατμόσφαιρες) μονοξείδιο του άνθρακα ενισχύει την τροφοδοσία του άνθρακα κατά τάξεις μεγέθους, γεγονός το οποίο επιταχύνει σημαντικά τη διάσπαση σε άτομα άνθρακα και αυξάνει έτσι το ρυθμό ανάπτυξης των SWCNTs. Η αναφερόμενη απόδοση της διεργασίας

HiPCO είναι ~0.45 g/h. Το προϊόν είναι διαθέσιμο στο εμπόριο από την A.E. Νανοτεχνολογιών Άνθρακα (ΗΠΑ) – Carbon nanotechnologies Inc., και αναφέρεται να έχει μια παραγωγική ικανότητα 65 g/h. Η ομάδα του Dai έχει επίσης κλιμακώσει την παραγωγή SWCNTs από την πυρόλυση μεθανίου πάνω σε διμεταλλικό καταλύτη Fe/Mo που υποστηρίζεται σε σύνθετο υπόστρωμα αλούμινας-πυριτίας προερχόμενο από σύνθεση λύματος-πηκτής (sol-gel)⁵. Η διεργασία τους αποδίδει ~1.5 g SWCNTs πάνω από 0.5g υβριδικό καταλύτη ως αποτέλεσμα 30 λεπτών CVD. Η τεχνική CVD αιθανόλης του Maruyama υιοθετήθηκε επίσης από την Toray Industries Inc. (Ιαπωνία) με μια αναφερόμενη ικανότητα 15 g/h ενώ η τεχνική του Hata στην AIST (Ιαπωνία) μπορεί να παραγάγει ~ 100 g/h⁵.

Όσον αφορά στα MWCNTs, η ομάδα Endo ανέπτυξε τη μέθοδο της πυρόλυσης βενζολίου σε καταλύτη σίδηρο σε μια συνεχή διαδικασία για μαζική παραγωγή. Στη διεργασία ο μεταλλικός καταλύτης, το βενζόλιο, και τα αέρια Ar/H₂ τροφοδοτούνται από το ανώτερο σημείο ενός κάθετου φούρνου, και τα CNTs που προκύπτουν συλλέγονται από το κάτω άκρο. Η αύξηση CNTs εμφανίζεται καθώς τα καταλυτικά σωματίδια οδηγούνται μέσω της βαρύτητας (επιπλέουν) μέσα από το φούρνο στους 1100 °C. Το προϊόν εμπορευματοποιείται από την Showa Denko KK (Ιαπωνία) με ικανότητα παραγωγής ίση με 16 kg/h⁵. Η τεχνική του Nagy με CVD ακετυλενίου σε διάφορα πορώδη υλικά έφθασε επίσης μέχρι το βιομηχανικό επίπεδο από την Nanocyl (Βέλγιο) παράγοντας ~1 kg/h MWCNTs⁵. Η ομάδα του Fei ανέπτυξε έναν αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized-bed) νανοσυσσωματωμάτων (κύλινδρος χαλαζία μήκους 1 m και διαμέτρου 25 cm) στον οποίο η συνεχής διάσπαση του αιθυλενίου πάνω σε καταλύτη Fe/Mo/Βερμικουλίτη στους 650 °C μπορεί να παραγάγει μέχρι 3 kg/h MWCNTs σε στοιχισμένες δέσμες⁵. Ανεξάρτητα από το σχήμα πανεπιστημιακοί-επιχείρηση-συνέταιροι, πολλές άλλες εταιρείες είναι επίσης στην παραγωγή CNTs όπως οι , Hyperion Catalysis International, Inc. USA (8 kg/h), Nano Carbon Technologies Co. Ltd. Japan (5 kg/h), Sun Nanotech Co. Ltd. China (0.6 kg/h), Shenzhen Nano-Technologies Port Co. Ltd. China (5 kg/h), για να ονομαστούν μερικές.

Σύμφωνα με την έκθεση ερευνών WTEC, η σταθερή παραγωγική ικανότητα CNTs είναι σήμερα ~300 τόνοι MWCNTs και ~7 τόνοι SWCNTs το χρόνο, ενώ οι αναμενόμενες απαιτήσεις θα υπερβαίνουν τους 1000 τόνους/έτος στο κοντινό μέλλον. Η παρούσα τιμή διαθέσης στο εμπόριο είναι ~\$1/g για τα MWCNTs, και ~\$100/g

για τα SWCNTs. Με αυτό το ρυθμό παραγωγής τα προϊόντα με βάση τα CNTs, θα ήταν περίπου 10 φορές δαπανηρότερα από τα επικρατόντα προϊόντα. Ως εκ τούτου οι επιστήμονες και οι μηχανικοί έχουν τη μεγάλη ευθύνη να αναπτύξουν οικονομικώς πιο αποδοτικές τεχνικές παραγωγής για να μειώσουν τις τιμές σε \$100/kg και \$10,000/kg για MWCNTs και SWCNTs αντίστοιχα.

Ένα καλό σημάδι είναι ότι, η τεχνική ανάπτυξης CNTs βασισμένη στη CVD αναπτύσσεται γρήγορα, και προκύπτουν αναρίθμητες επιχειρήσεις. Εντούτοις, ένα κοινό πρόβλημα των παραγόμενων μαζικά CNTs είναι ότι η καθαρότητα τους μειώνεται με την αύξηση της παραγωγής. Οι ιδιότητες των CNTs είναι εύκολο να ελεγχτούν στους μικρούς αντιδραστήρες, όπως γίνεται στα ακαδημαϊκά εργαστήρια. Όταν η ίδια τεχνική μεταφέρεται στους μεγάλους αντιδραστήρες, η καθαρότητα μειώνεται και η κατανομή διαμέτρων διευρύνεται ραγδαία. Αυτό το ζήτημα μας δεσμεύει ώστε να ερευθούν απλούστερες, περισσότερο αποδοτικές - καθαρές τεχνικές που θα μπορούσαν να μεταφραστούν στη μεγάλη κλίμακα με τον ίδιο ποιοτικό έλεγχο. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη τις αυξανόμενες περιβαλλοντικές ανησυχίες και την αυξανόμενη ζήτηση CNTs, προσπάθειες πρέπει να καταβληθούν για να αναπτυχθεί μια βιώσιμη τεχνολογία. Η γρήγορη μείωση των ορυκτών καυσίμων, εγείρει ερωτήματα για το αν μια τεχνολογία CNTs βασισμένη στο μεθάνιο, το ακετυλένιο, το βενζόλιο θα ήταν βιώσιμη. Ως συμπέρασμα πρέπει να ερευνηθούν και τα αναπαραγωγίσιμα, ανανεώσιμα υλικά ως προς τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής CNTs.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

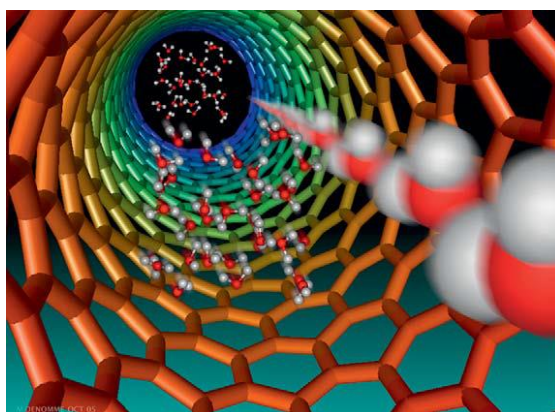
MEMBRANES NANOΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

1. Εισαγωγή³

Αν και τα πρώτα πειράματα είχαν παρουσιάσει τη δυνατότητα να ανοιχτούν τα άκρα των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) για να χρησιμεύσουν ως δεξαμενές αποθήκευσης στη νανοκλίμακα, είναι στα προηγούμενα 4-5 έτη που η πειραματική μοριακή μεταφορά μέσω CNTs, ή στο διάστημα - διάκενο μεταξύ των κάθετα προσανατολισμένων CNTs, έχει καταστεί θέμα έντονου ενδιαφέροντος. Αυτό το ενδιαφέρον έχει προκύψει από την ανακάλυψη των συναρπαστικών ιδιοτήτων μεταφοράς μάζας αυτού του υλικού νανοκλίμακας. Παραδείγματος χάριν, το ποσοστό μεταφοράς ύδατος είναι σχεδόν τέσσερις έως πέντε τάξεις μεγέθους υψηλότερο από αυτό άλλων πορωδών υλικών συγκρίσιμου μεγέθους, και είναι πολύ κοντά στους πόρους - κανάλια των βιολογικών μεμβρανών, όπως τα aquaporins . Η καλλιτεχνική απόδοση αυτού του νέου φαινομένου παρουσιάζεται στο σχήμα 1, ενώ οι ιδιότητες μεταφοράς υγρών μέσω του εσωτερικού πυρήνα των νανοσωλήνων με διάμετρο περίπου 7nm παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Οι μελέτες προσομοίωσης (MD) μοριακής δυναμικής δείχνουν εξαιρετικά ταχεία μεταφορά μάζας των αερίων και των υγρών μέσω του εσωτερικού πυρήνα των CNTs, και οι μεμβράνες που κατασκευάζονται από κρυσταλλικά όπως-διαμορφώνονται CNTs έχουν επιβεβαιώσει πειραματικά τις ελκυστικές προβλέψεις μεταφοράς μάζας μέσω του ομαλού, υδρόφοβου, και κρυσταλλικού εσωτερικού των νανοσωλήνων. Εξ αιτίας αυτού του σημαντικού πλεονεκτήματος, έχει υπάρξει ένα σημαντικό ενδιαφέρον για τις μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα ως εναλλακτική τεχνολογική λύση ακόμη και στις ώριμες διαδικασίες όπως η αντίστροφη ώσμωση για αφαλάτωση. Επομένως, είναι απαραίτητη, μια επισκόπηση που να αναδεικνύει τα σημαντικότερα κύρια σημεία στην έρευνα μεμβρανών CNTs και τις εφαρμογές τους.

Ενώ η σύνθεση των CNTs γίνεται με προσεγγίσεις από κάτω προς τα επάνω, όπως η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η παρασκευή των μακροσκοπικά χρήσιμων μεμβρανών από αυτά (τα CNTs) υλικά στη νανοκλίμακα, είναι συχνά ένας συνδυασμός διαφόρων, από επάνω προς τα κάτω μεθόδων, όπως η ηλεκτροχημική ανοδίσωση ενός μεταλλικού υμενίου, η επεξεργασία πολυμερών, η χημική κατεργασία, και η κατεργασία με πλάσμα. Παρουσιάζονται οι τρόποι προσέγγισης και η πρόοδος στην επεξεργασία των μεμβρανών CNTs και αξιολογούνται τα πλεονεκτήματα ή/και

τα μειονεκτήματα αυτών των προσεγγίσεων. Επίσης διαμορφώνεται η δυνατότητα αυτών των νέων υλικών μεμβρανών για διαχωρισμό υγρών, διαχωρισμούς αερίων/ατμών, και εφαρμογές σε αντιδραστήρες μεμβρανών. Οι μεμβράνες έχουν χρησιμοποιηθεί παραδοσιακά για τις μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Εντούτοις, υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ενσωμάτωση των νανοπορωδών μεμβρανών σε συσκευές ρευστών μικροκλίμακας δεδομένου ότι μπορούν να ολοκληρώσουν πολλαπλές λειτουργίες σε μια συσκευή και ειδικότερα για τον τρόπο ολοκλήρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα σε παρόμοια συστήματα .



Σχήμα 1. Καλλιτεχνική απόδοση (Mark Denomme, Πανεπιστήμιο του Κεντάκυ) των μορίων ύδατος μέσω του εσωτερικού πυρήνα του νανοσωλήνα άνθρακα (CNT).

Ανεξάρτητα από τις εξαιρετικές ιδιότητες ταχείας μεταφοράς μάζας, τα πρόσθετα οφέλη των μεμβρανών βασισμένων σε CNTs είναι η δυνατότητά τους να τροποποιηθούν χημικά ώστε να καταστούν κατάλληλες για συγκεκριμένες εφαρμογές. Επιπλέον, τα CNTs έχουν εγγενείς ιδιότητες τέτοιες όπως, έξοχη συμπίεστικότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχεδιασμό των ενεργών δομών μεμβρανών. Τέλος, παρουσιάζονται οι μελλοντικές κατευθύνσεις στην έρευνα μεμβρανών CNTs από επιτρεπόμενης τεχνολογικής απόψεως.

1.2. Μεμβράνες CNTs

Αρχικά, υπάρχουν τέσσερις προσεγγίσεις στη σύνθεση των μεμβρανών βασισμένων σε CNTs:

1. Εναπόθεση ανθρακούχων υλικών μέσα στις προϋπάρχουσες διαμορφωμένες πορώδεις μεμβράνες, όπως η ανοδική αλουμίνα, γνωστές ως οι βασισμένες σε πρότυπο υπόστρωμα – μήτρα, μεμβράνες CNTs .
2. Μεμβράνες βασισμένες στην ύπαρξη διακένων μεταξύ των νανοσωλήνων σε μια κάθετη σειρά CNTs, στη συνέχεια καλούμενες ως μεμβράνες πυκνής σειράς, εξωτερικού τοιχώματος CNTs .
3. Ενθυλάκωση των όπως- παράγονται κάθετα ευθυγραμμισμένων CNTs από ένα πληρωτικό των κενών, αδρανές πολυμερές σώμα ή μια κεραμική μήτρα που ακολουθείται με το άνοιγμα των άκρων των CNTs με χημεία πλάσματος, ονομαζόμενη ως μεμβράνη CNTs ανοικτών άκρων και,
4. Μεμβράνες που αποτελούνται από τους νανοσωλήνες ως πληρωτικά υλικά σε μια πολυμερική μήτρα, επίσης γνωστές ως μεμβράνες ανάμιξης-μητρών.

1.2.1. Σύνθεση σε πρότυπο υπόστρωμα – μήτρα μεμβράνης CNTs

Στη σύνθεση CNTs με πρότυπο υπόστρωμα, μια προϋπάρχουσα διαμορφωμένη πορώδης μεμβράνη χρησιμεύει ως πρότυπο για την εναπόθεση του ανθρακούχου υλικού, συνήθως με CVD σε υψηλές θερμοκρασίες και προκύπτει πορώδης δομή με μειωμένες διαστάσεις. Το πρότυπο είναι συνήθως μια κεραμική μεμβράνη που διαμορφώνεται με ηλεκτροχημική ανοδίσωση υμενίων μετάλλων. Οι μεμβράνες έχουν εξαιρετικά μικρό (<10%) πορώδες, είναι μηχανικά πολύ εύθραυστες, και η επεξεργασία των μεμβρανών με το μικρό μέγεθος πόρων (< 5 nm) είναι συχνά μη αναπαραγωγίσιμη. Εντούτοις, η ανοδίσωση των μετάλλων είναι μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση για να συντεθούν οργανωμένες δομές μεμβρανών με ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους πόρων και μικρό μαιανδροειδές. Αν και οι μεμβράνες αυτού του τύπου έχουν βρεί εφαρμογές στους διαχωρισμούς με βάση το μέγεθος των μορίων και ως καταλυτικοί αντιδραστήρες μεμβρανών , η περαιτέρω τροποποίηση με εναπόθεση ανθρακούχων υλικών παρέχει πολλές ακόμη δυνατότητες.

Η ομάδα του Charles Martin's από το πανεπιστήμιο της Φλόριδας (HPIA) καινοτομεί στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των μεμβρανών αυτού του είδους³. Μια εικόνα σχηματικής αναπαράστασης και ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας (SEM) της σε πρότυπο υπόστρωμα συντεθειμένης μεμβράνης CNTs παρουσιάζεται στο σχήμα 2 (α). Στη σχηματική αναπαράσταση, οι σκούρες γκρι περιοχές είναι το ανθρακούχο υλικό που εναποτίθεται μέσα στο ανοικτό γκρι (αλουμίνα) πρότυπο. Η εναπόθεση των

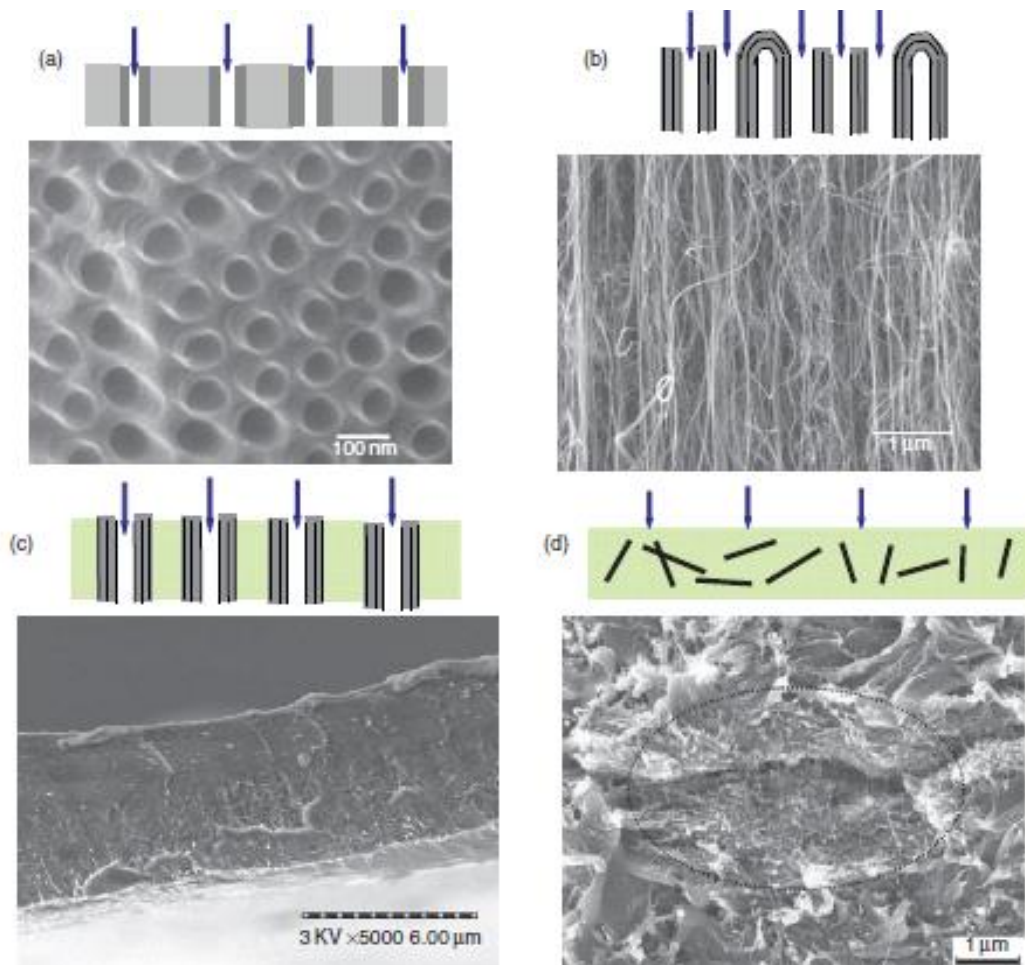
ανθρακούχων υλικών μέσα στις πρότυπες μεμβράνες με CVD αιθυλενίου, μπορεί να μειώσει το μέγεθος πόρων από 300 σε 200 nm, αλλά περαιτέρω μείωση δεν παρατηρήθηκε .

Πίνακας 1. Σύνοψη των μετρήσεων ροής υγρών, ενεργοποιημένων από διαφορά πίεσης, σε μεμβράνες CNTs. Η περατή πυκνότητα πόρων υπολογίστηκε από πειράματα διάχυσης NaCl.

Υγρό	Περατή πυκνότητα πόρων (# ανά m ²)	Πάχος μεμβράνης (m)	Ταχύτητα ροής κανονικοποιημένη στο 1 bar (m.s ⁻¹)	Ιξώδες (cP)	Παράγοντας αύξησης
Εξάνιο	3.4 X 10 ¹³	126 X 10 ⁻⁶	5.6 X 10 ⁻²	0.3	1.09 X 10 ⁴
Δεκάνιο	3.4 X 10 ¹³	126 X 10 ⁻⁶	0.67 X 10 ⁻²	0.9	3.9 X 10 ⁴
Ύδωρ	1-3.4 X 10 ¹³	34-126 X 10 ⁻⁶	26.1 (±17.2) X 10 ⁻²	1.0	6 (± 1.6) X 10 ⁴
Αιθανόλη	3.4 X 10 ¹³	126 X 10 ⁻⁶	4.5 X 10 ⁻²	1.1	3.2 X 10 ⁴
Ισοπροπανόλη	3.4 X 10 ¹³	126 X 10 ⁻⁶	1.12 X 10 ⁻²	2	1.4 X 10 ⁴

Σημειώνεται ότι ο παράγοντας αύξησης, δηλαδή ο λόγος της παρατηρηθείσας ταχύτητας ροής προς την ταχύτητα ροής Haagen-Poiseuille για τους σωλήνες ~ 7nm, είναι ~ 10000-100000, προτείνοντας ισχυρή απόκλιση από την ρευστοδυναμική ροή μηδενικής ολίσθησης. Πηγή: Majumder, M., Chopra, N., Andrews, P., Hinds, B.J. Nature 2005, 438, 44.

Είναι πιθανό ότι ταχύτερη κινητική της διαδικασίας εναπόθεσης είναι λιγότερο ελέγξιμη για λήψη πόρων μικρότερης διαμέτρου, και είναι ο λόγος για ένα μεγάλο μέρος της πιο πρόσφατης εργασίας Martin που αφιερώνεται στη χρήση μιας περισσότερο ελεγχόμενης λύσης διαλύματος βασισμένης σε τεχνική εναπόθεσης



Σχήμα 2. Διαφορετικές προσεγγίσεις στη σύνθεση μεμβρανών νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs).

(α) Προσέγγιση μέσω πρότυπου υποστρώματος - ανθρακούχο υλικό εναποθετημένο μέσα σε υπόστρωμα ανοδικής αλούμινας: (κατωτέρω) μικρογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) των νανοσωλήνων μετά από τη διάλυση του πρότυπου.

(β) Μεμβράνη πυκνής-σειράς εξωτερικού-τοιχώματος CNTs. Εικόνα SEM που καταδεικνύει την πυκνή σειρά CNTs. Η μεταφορά ρευστών γίνεται μέσω των διακένων μεταξύ των νανοσωλήνων, αν και μικρή μεταφορά μπορεί να εμφανιστεί μέσω μερικών νανοσωλήνων ανοικτών άκρων.

(γ) Ανοικτών άκρων μεμβράνη CNTs : (κατωτέρω) εικόνα SEM που παρουσιάζει τη διατομή της μεμβράνης με ευθυγραμμισμένα CNTs σε μια αδιαπέραστη πολυμερική μήτρα, η μεταφορά σε αυτήν την δομή μεμβρανών εμφανίζεται μέσω του εσωτερικού πυρήνα του CNT. Πηγή: Majumder, M., Zhan, X., Andrews, P., Hinds, B. J. *Langmuir* 2007, 23,8624-8631.

(δ) Μεμβράνη μίγματος-μητρώων που αποτελείται από CNTs σε μια πολυμερική μήτρα: (κατωτέρω) εικόνα SEM της δομής σύνθετης μεμβράνης. Πηγή: Geng, X. - Z., Kim, K. So, K., Lee, Y., Chang, Y., Lee, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7758-7759.

χωρίς ηλεκτρόλυση για τον διαχωρισμό των μικρών μορίων μέσω αποκλεισμού. Αυτή η υπόθεση υποστηρίζεται περαιτέρω από την εργασία των Alsyouri και λοιποί³, στην οποία CVD, που χρησιμοποιεί τριμεθυλικό αμμώνιο και νερό, οδήγησε στη μείωση του πορώδους των προτύπων (διάμετρος πόρων 20 nm) και όχι του μεγέθους των πόρων τους. Οι μεμβράνες CNTs που συντίθενται μ' αυτό τον τρόπο επίσης περιέχουν άμορφα ή μερικώς γραφίτιοποιημένα CNTs και είναι χημικά διαφορετικές από τις μεμβράνες βασισμένες στα γραφίτικα CNTs με μεγάλο βαθμό προσανατολισμού. Μπορούν, εντούτοις, να γραφίτιοποιηθούν με θερμική επεξεργασία σε υψηλότερη θερμοκρασία. Αυτό αποδείχθηκε στα με πρότυπο-συντεθειμένους, μερικώς γραφίτικούς νανοσωλήνες, που μπορούν να ανοπτηθούν σε μια υψηλότερη θερμοκρασία (>2000 °C) για να διαμορφωθούν σε γραφίτικούς νανοσωλήνες, όπως αποδεικνύεται από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη μικροσκοπία ηλεκτρονίων διέλευσης, και τις μετρήσεις γωνίας επαφής. Πρέπει επομένως, να είναι δυνατό να μετατραπούν οι σύνθετες μεμβράνες προτύπων υποστρωμάτων -CNTs στις μερικώς γραφίτικές μεμβράνες CNTs με θερμική επεξεργασία, αν και τέτοιες επεξεργασίες είναι πιθανό να αυξήσουν το κόστος των μεμβρανών.

Προς αυτή την κατεύθυνση, αξίζει να επισημανθεί η επεξεργασία ελεγχόμενης σύνθεσης, ιεραρχικά διακλαδισμένων, και κρυσταλλωμένων αρχιτεκτονικών CNTs από τον Ajayan και τους συναδέλφους του χρησιμοποιώντας την προσέγγιση των προτύπων. Η καλά-διακλαδισμένη πορώδης αρχιτεκτονική εμφανίζει μικρότερες διαστάσεις πόρων από τη μία πλευρά και ευρύτερη δομή πόρων στο άλλο άκρο - παρόμοια με τις ασύμμετρες μεμβράνες που χρησιμοποιούνται συνήθως για διηθήσεις.

Η ροή ρευστών ή η διαπερατότητα αυτών των νέων αρχιτεκτονικών νανοκλίμακας θα αποτελέσει το κριτήριο για τη δυνατότητα εφαρμογής της σε εφαρμογές νανορευστών. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της προσέγγισης σύνθεσης μέσω προτύπων είναι ότι τα τμηματικά στοιχεία της λεπτής εναπόθεσης, της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, και της CVD μπορούν να ολοκληρωθούν σε πλατφόρμες παραγωγής συσκευών μικρορευστών. Εντούτοις, άλλες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούν τα όπως-αναπτύχθηκαν γραφίτικα CNTs φαίνονται να είναι ρεαλιστικότερες για την παραγωγή της μεμβράνης CNTs και για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Στις επόμενες παραγράφους, αναλύεται ο τύπος των μεμβρανών που είναι βασισμένες σε όπως-αναπτύχθηκαν CNTs.

1.2.2. Οι μεμβράνες πυκνών-σειρών CNTs εξωτερικού-τοιχώματος

Ευθυγραμμισμένα CNTs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεμβράνες, όπου η μεταφορά εμφανίζεται πρώτιστα μέσω των διακένων μεταξύ των CNTs, αν και μερικοί από τους νανοσωλήνες δύνανται να είναι ανοικτοί - όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 2 (β). Τα CNTs σε αυτήν τη δομή μεμβρανών, συνέχονται με δυνάμεις van der Waals οι οποίες συνδέουν τους νανοσωλήνες και τα ανθρακούχα προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας CVD. Το μέγεθος πόρων αυτής της μεμβράνης είναι συνήθως στη σειρά 40-100 nm - κατάλληλων για εφαρμογές νανοδιηθήσεων.

Σε μερικές περιπτώσεις σύνθεσης CNTs, όπως με τις υψηλής πίεσης διεργασίες μετατροπής CO (HiPCO) ή φούρνων λέιζερ, οι νανοσωλήνες παράγονται αλληλοπλεκόμενοι και διατηρούνται σε συνοχή από δυνάμεις van der Waals. Η ευθυγράμμιση των CNTs, σε ένα τέτοιο πλέγμα, μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή μερικών εξωτερικών δυνάμεων. Η μερική ευθυγράμμιση CNTs (περίπου 50%) μέσα σε μια πολυμερική μήτρα μπορεί να επιτευχθεί με μηχανική άσκηση δύναμης κατά τη διάρκεια της εξώθησης ενός τήγματος σύνθετου υλικού πολυμερούς - νανοσωλήνων - αν και ο βαθμός ευθυγράμμισης θα περιοριζόταν από το υψηλό ιξώδες του τήγματος, ειδικά για τα δείγματα με μεγάλο ποσοστό όγκου CNTs. Οι ερευνητές στο πανεπιστήμιο του Rice ήταν σε θέση να ευθυγραμμίσουν τις καθαρμένες δέσμες SWCNT, σε επίπεδο, χρησιμοποιώντας ένα μαγνητικό πεδίο (περίπου 7T) κατά τη διάρκεια της διήθησης ενός αιωρήματος νανοσωλήνων, το οποίο (πεδίο) είναι αντίθετο προς τις απαιτήσεις ευθυγράμμισης εκτός επιπέδου, για την εφαρμογή της διήθησης. Επομένως, ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην επεξεργασία μεμβρανών CNTs με το σχηματισμό νανοδομών με ευθυγραμμισμένα CNTs κάθετα στο υπόστρωμα. CVD από μια πηγή που περιέχει άνθρακα και με ένα μέταλλο ως καταλύτη μπορεί εύκολα να παραγάγει τις ευθυγραμμισμένες σειρές CNTs πάνω σε ένα υπόστρωμα, όπως το Si και το SiO₂.

Στις αρχές του 1990, κυρίως μετά από την ανακάλυψη των φουλερενίων, οι ερευνητικές προσπάθειες κατευθύνθηκαν στη σύνθεση νανοδομών άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα. Έγινε επίσης μια κοινή προσπάθεια να παραχθούν με ελεγχόμενο τρόπο νανοδομές που αποτελούνται από ευθυγραμμισμένα CNTs, με στόχο τις ανισότροπες ιδιότητες των CNTs που είναι εφαρμόσιμες στις συσκευές πεδίων-εκπομπής. Η πρώτη αναφορά των ευθυγραμμισμένων υμενίων MWCNTs ήταν από τον de Heer και λοιποί το 1995³ χρησιμοποιώντας τη διαδικασία εξάτμισης μέσω

τόξου. Στη συνέχεια, άλλες μέθοδοι, όπως η CVD, μια εξελισσόμενη και βιομηχανικά βιώσιμη διαδικασία, έγιναν δημοφιλείς. Ευθυγραμμισμένα MWCNTs αναπτύχθηκαν επίσης σε επιστρωμένα με νικέλιο υποστρώματα γυαλιού με υποβοηθούμενο από πλάσμα αερίων CVD σε πυρακτωμένη ίνα, από ένα μίγμα ακετυλενίου και αμμωνίας κάτω από τους 666 °C³. Τα CNTs που παρήχθησαν με αυτή τη μέθοδο είχαν τις σημαντικές δομές τύπου μπαμπού (κάλαμου) που τις καθιστούν ακατάλληλες για εφαρμογές ροής διαμέσω των. Μεταξύ άλλων, οι προσπάθειες στο κέντρο για την εφαρμοσμένη αναζήτηση ενεργειακών πόρων (CAER) στο πανεπιστήμιο του Kentucky στράφηκαν στο να τελειοποιήσουν και να κλιμακώσουν την παραγωγή των ευθυγραμμισμένων σειρών MWCNTs από μια συνεχή πηγή φεροκενίου και ξυλενίου στους 650 °C.

Η γενική γεωμετρία της ευθυγραμμισμένης δομής CNTs εξαρτάται από τη μορφή του υποστρώματος στο οποίο τα CNTs εναποτίθενται. Ο Srivastava και οι συνάδελφοι του πέτυχαν την υλοποίηση αυτής της ιδέας και διαμόρφωσαν τους κοίλους κυλίνδρους ευθυγραμμισμένων MWCNTs (μέχρι λίγα εκατοστόμετρα στο μήκος) κατά μήκος των τοίχων ενός σωληνωτού αντιδραστήρα χαλαζία. Οι κύλινδροι αποτελούνται από ακτινικά προσανατολισμένα MWCNTs μήκους 300 – 500 μm και έχουν χρησιμοποιηθεί για την εφαρμογή διήθησης υγρών και αερίων. Το πιο σημαντικό, η μηχανική αντοχή του φίλτρου CNTs είναι αρκετά υψηλή ώστε να επιτρέπει την διήθηση υγρών με εφαπτόμενη κάθετη ροή, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανική διήθηση μέσω μεμβρανών. Η μοριακή μεταφορά σε αυτές τις μεμβράνες εμφανίστηκε, αρχικά, μέσω της διεπαφής μεταξύ των νανοσωλήνων, αν και η μεταφορά μέσω του εσωτερικού πυρήνα των ανοικτών νανοσωλήνων δεν μπορεί να αντικατασταθεί. Η απόσταση μεταξύ νανοσωλήνων στις σειρές MWCNTs είναι της τάξεως των 40-100 nm, η οποία και ορίζει το μέγεθος πόρων των μεμβρανών. Ένα πιθανό μειονέκτημα αυτής της δομής μεμβρανών είναι η σημαντική διακύμανση στην κατανομή μεγέθους των πόρων διήθησης, αν και αυτές οι διαστάσεις θα μπορούσαν να τροποποιηθούν με πιο στενή πάκτωση των νανοσωλήνων ή με νανοσωλήνες μικρότερης εξωτερικής διαμέτρου .

1.2.3. Μεμβράνες CNTs ανοικτών άκρων

Μια σύγχρονη προσέγγιση στην έρευνα μεμβρανών CNTs είναι η χρήση των ανοικτών καναλιών CNTs ως αγωγών για μοριακή μεταφορά. Ένα σύνθετο υμένιο συντίθεται από μια ευθυγραμμισμένη σειρά CNTs και ένα πληρωτικό των διακένων

πολυμερές σώμα ή κεραμική μήτρα. Η διατήρηση της ευθυγράμμισης των CNTs κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος επεξεργασίας είναι κρίσιμη. Στη συνέχεια, οι άκρες των CNTs οξειδώνονται με εφαρμογή χημείας πλάσματος για να διαμορφωθούν ανοικτών άκρων και μοριακά αγωγίμα CNTs. Σχηματική αναπαράσταση και η εικόνα SEM μιας χαρακτηριστικής μεμβράνης νανοσωλήνων που κατασκευάζεται με μια τέτοια διαδικασία απεικονίζονται στο σχήμα 2 (γ).

Οι ανοικτών άκρων μεμβράνες CNTs, με πληρωτικά υλικά πολυμερή, έχουν βασιστεί κυρίως στο πολυστυρένιο. Η επιλογή πολυστυρενίου σε αυτή την εργασία υπαγορεύεται από την υψηλή του διαβροχή στα CNTs επιτρέποντας την εύκολη διείσδυση στην ευθυγραμμισμένη σειρά MWCNTs (1010 σωλήνες ανά cm^2) με μια απλή διαδικασία παρασκευής υμενίων. Εντούτοις, άλλα μηχανικά σταθερά πολυμερή σώματα και τεχνικές εναπόθεσης που οδηγούν σε παρόμοιας μορφής μεμβράνες μπορούν να αντικαταστήσουν το πολυστυρένιο. Το CNTs-πολυμερές υμένιο λαμβάνεται από το υπόστρωμα χαλαζία, στο οποίο τα CNTs αυξάνονται, με επίδραση υδροφθορικού οξέος (HF). Τα κάθετα προσανατολισμένα CNTs στην πολυμερική μήτρα έχουν συχνά ένα γραφιτικό τελικό στρώμα στα άνω άκρα τους (το οποίο έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ατελειών και είναι εύκολα οξειδώσιμο σε σχέση με τα πλευρικά τοιχώματα των νανοσωλήνων) ή ένα σωματίδιο μεταλλικού καταλύτη που αποκλείει τον γραφιτικό εσωτερικό σωλήνα, το οποίο απομακρύνεται χρησιμοποιώντας ήπια οξείδωση πλάσματος χωρίς καταστροφή της μηχανικής δομής των CNTs. Οι υψηλής θερμοκρασίας οξειδωτικές ή όξινες επεξεργασίες οξείδωσης μπορεί να υποβιάσουν τη μηχανική ακεραιότητα της μεμβράνης και δεν είναι κατάλληλες για τη διεργασία επεξεργασίας μεμβρανών. Η ακρίβεια της διεργασίας οξείδωσης με πλάσμα αερίων προέρχεται από τις ελεγχόμενες κινητικές οξείδωσής της, και παρέχει τη δυνατότητα να κατασκευαστεί μια μακροσκοπική συσκευή σειράς CNTs. Η διαδικασία οξείδωσης με πλάσμα, είναι σύμφυτη με τη διεργασία παρασκευής μεμβρανών, και φέρει εις πέρας τρεις πολύ σημαντικές λειτουργίες:

1. Αφαιρεί την περίσσεια πολυμερούς με οξειδωτικό τρόπο, δεδομένου ότι η κινητική οξείδωσης του πολυμερούς (CNT) είναι γρηγορότερη από αυτή των CNTs. Αυτό οδηγεί στην πρόσβαση των CNTs έξω από την πολυμερική μήτρα, και κάνει τη μεμβράνη ηλεκτρικά αγωγίμη.
2. Η διαδικασία οξείδωσης με πλάσμα αφαιρεί επίσης τις άμορφες προσμίξεις άνθρακα και Fe, υποβοηθούμενη και από την επεξεργασία με HCl. Σημειώνεται, ότι

οι διαπερατές πυκνότητες πόρων (περίπου 109 cm^{-2}) των μεμβρανών στον πίνακα 1, που υπολογίζονται από τα πειράματα διάχυσης διαλύματος NaCl, είναι σχεδόν μια τάξη μικρότερη από την πυκνότητα των CNTs στις ευθυγραμμισμένες σειρές (περίπου 1010 cm^{-2}) που υπολογίζονται από τη μικροσκοπική μελέτη. Αυτό αποδίδεται στην ελλιπή αφαίρεση των νανοκρυστάλλων σιδήρου από το εσωτερικό των CNTs.

3. Η διεργασία οξείδωσης με πλάσμα αερίων εισάγει ομάδες υποκατάστασης (κυρίως - COOH) στις άκρες των CNTs, το οποίο τα καθιστά υποκείμενα σε περαιτέρω τροποποιήσεις χημείας υποκατάστασης.

Η δομή μεμβρανών CNTs μετά από τη διεργασία οξείδωσης με πλάσμα παρουσίασε κατανομή μεγέθους πόρων $\sim 6 \pm 2 \text{ nm}$, η οποία είναι σύμφωνη με τις παρατηρήσεις TEM του εσωτερικού πυρήνα ($\sim 7 \text{ nm}$). Σε παρόμοια εργασία, ευθυγραμμισμένα CNTs (με διάμετρο κάτω από 2 nm) αναπτύχθηκε σε ολοκληρωμένο κύκλωμα Si που διαμορφώθηκε με καταλύτη μετάλλου, χρησιμοποιώντας διεργασία CVD. Σε επόμενο βήμα, εναπόθεση ενός κεραμικού υλικού, του Si_3N_4 , πλήρωσε το διάστημα μεταξύ των νανοσωλήνων. Τυποποιημένες διεργασίες επίδρασης- τροποποίησης επιφανειών υιοθετήθηκαν για να δημιουργήσουν ανοίγματα στο ολοκληρωμένο κύκλωμα Si και στη συνέχεια, η περίσσεια Si_3N_4 και τα νανοσωματίδια του καταλύτη αφαιρέθηκαν με επίδραση ιόντων Ar, ενώ τα άκρα των CNTs ανοίχτηκαν με χημικές αντιδράσεις κατά την επίδραση ιόντων. Και στις δύο αυτές εργασίες, η παραγωγή των μεμβρανών CNTs στηρίχθηκε σε τυποποιημένες μεθόδους λιθογραφίας που συνδέονται συνήθως με τη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής.

Οι πιο παραδοσιακές ομάδες έρευνας των τρόπων παρασκευής ανόργανων μεμβρανών έχουν εστιάσει στην παραγωγή των δομικά σταθερών και οικονομικά αποδοτικών μεμβρανών CNTs με τη χρήση μακροπορώδους στρώματος υποστήριξης μεμβρανών και την αποφυγή χρήσης των λιθογραφικών εργαλείων. Σε αυτήν την προσπάθεια, οι ευθυγραμμισμένες σειρές CNTs αναπτύχθηκαν πάνω σε μακροπορώδη υποστρώματα αλουμίνας και το ενδιάμεσο διάστημα μεταξύ των CNTs πληρώθηκε από πολυστυρένιο. Το ιξώδες του πολυμερούς υλικού ήταν αρκετά υψηλό να να αποφευχθεί η είσοδος του μέσα στη μακροπορώδη υποστήριξη αλουμίνας. Η μηχανική στίλβωση και η όξινη επεξεργασία υιοθετήθηκαν για να αφαιρέσουν την επίστρωση του πολυμερικού υλικού και να ανοίξουν τα άκρα των CNTs.

Οι μεθοδολογίες για την παρασκευή των πρώτης γενιάς μεμβρανών CNTs συνεισέφεραν στην κατανόηση των αρχών συμπεριφοράς στα φαινόμενα μεταφοράς

μάζας. Πάσχουν από διάφορα μειονεκτήματα, παραδείγματος χάριν, το πορώδες αυτών των μεμβρανών και η ολική διαπερατότητα είναι αβέβαιη, λόγω της παρουσίας μη αμελητέου ποσού νανοκρυστάλλων Fe από τη διαδικασία εναπόθεσης ατμών και η συνολική απόδοση είναι αξιοπρόσεκτα μικρή. Οι ερευνητικές προσεγγίσεις που παρατέθηκαν νωρίτερα έχουν χρησιμοποιήσει τα όπως-παρασκευάστηκαν ευθυγραμμισμένα CNTs για την παρασκευή μεμβρανών. Μια εναλλακτική μέθοδος είναι η υιοθέτηση προσεγγίσεων επεξεργασίας με κολλοειδή. Εν προκειμένω, ο Kim και λοιποί³ υποστήριξαν ότι έχουν αναπτύξει μια διεργασία που μπορεί να κλιμακωθεί για την παρασκευή μεμβρανών ανοικτών άκρων με τη διήθηση αιωρήματος CNTs μέσω υδρόφοβου πορώδους πολυτετραφθοριοαιθυλενίου (διάμετρος πόρων PTFE, 0.2 μm). Απρόσμενα, ένας ικανός αριθμός ($10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$) CNTs παρατηρήθηκε να επικολλάται πάνω στην επιφάνεια των ηθμών, και πιθανότατα οφείλεται στην αλληλεπίδραση υδρόφοβου - υδρόφοβου μεταξύ των νανοσωλήνων και της επιφάνειας των ηθμών. Ένα λεπτό πολυμερικό συνδετικό υλικό πληρώνει τα διάκενα μεταξύ των νανοσωλήνων, οδηγώντας στο σχηματισμό της μεμβράνης. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης βρίσκεται στη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν καθαροί (μικρότερο ποσό καταλύτη Fe) - ανοικτοί νανοσωλήνες με μεγαλύτερο πορώδες (μέσω των νανοσωλήνων) σε ταξινομημένων διαμέτρων αιωρήματα CNTs. Η δυνατότητα κλιμάκωσης και η γενική απλότητα της προσέγγισης με χρήση κολλοειδών μπορούν να μειώσουν το κόστος παρασκευής μεμβρανών CNTs.

Συνολικά, η παρασκευή των μεμβρανών CNTs-ανοικτών άκρων είναι σύνθετη, αλλά προσφέρει καλύτερο έλεγχο του μεγέθους πόρων και της συμπεριφοράς της μεμβράνης καθώς η μεταφορά μορίων εμφανίζεται μέσω του εσωτερικού πυρήνα των CNTs.

1.2.4. Μεμβράνες CNTs μίγματος προτύπων υποστρωμάτων (μητρών)

Τα πολυμερή υλικά των μεμβρανών περιορίζονται εγγενώς (εσωτερικές ιδιότητες), από τη σχέση μεταξύ της διαπερατότητας και της εκλεκτικότητας που εμφανίζουν, όμως είναι η βάση για τις υψηλής απόδοσης εφαρμογές διαχωρισμού αερίων. Ουσιαστικά, όλοι οι διαχωρισμοί αερίων στις πολυμερικές μεμβράνες περιορίζονται από ένα ανώτερο όριο σε ένα λογαριθμικό διάγραμμα εκλεκτικότητας και διαπερατότητας αερίων. Μια προσέγγιση για να αυξηθεί η εκλεκτικότητα είναι να συμπεριληφθούν διασπορές ανόργανων νανοσωματιδίων, όπως ζεόλιθοι, μοριακοί

ηθμοί άνθρακα, ή CNTs, στις πολυμερείς μεμβράνες. Αυτές οι μεμβράνες είναι ταξινομημένες ως (mixed matrix) μίγματος υποστρωμάτων μεμβράνες. Για αυτές τις μεμβράνες, η επιλογή των υλικών λαμβάνει υπόψιν θεμελιώδη ζητήματα, όπως η ακαμψία αλυσίδων του πολυμερούς, ο ελεύθερος όγκος, και η τροποποιημένη διεπαφή που επηρεάζουν τη μεταφορά μέσω της μεμβράνης. Διάφορες ερευνητικές ομάδες μελετούν τα αποτελέσματα της ενσωμάτωσης CNTs για να αναπτύξουν μεμβράνες μίγματος υποστρωμάτων. Η σχηματική αναπαράσταση και η εικόνα SEM των μεμβρανών μικτής μήτρας CNTs παρουσιάζονται στο σχήμα 2 (δ). Στην πυκνή-σειράς ή τις ανοικτών άκρων μεμβράνες CNTs, η μεταφορά γίνεται μέσω των διασωματιδιακών (CNTs) πόρων στην πρώτη περίπτωση και των πόρων CNTs στη δεύτερη περίπτωση - ένας μηχανισμός αρκετά παρόμοιος με τις πορώδεις υπερδιήθησης ή νανοδιήθησης μεμβράνες, ενώ η μεταφορά μέσω των μεμβρανών μίγματος υποστρωμάτων γίνεται κυρίως με μηχανισμό διαλυτοποίησης - διάχυσης. Η Eva Marand και συνεργάτες³ έχουν ενσωματώσει ανοικτών άκρων και με αμίνες υποκατεστημένα-CNTs (με διάμετρο πόρων ~13.6 Å) σε πολυσουλφόνη και σε συμπολυμερές πολυ (ιμίδιο-σιλοξάνης) . Η ενσωμάτωση CNTs αυξάνει τη διαπερατότητα των περισσότερων αερίων μέχρι και 60%, αλλά δεν βελτιώνει την εκλεκτικότητα έναντι των πολυμερικών μεμβρανών. Εντούτοις, ο κατάλληλος έλεγχος της διεπαφής μπορεί σημαντικά να βελτιώσει την απόδοση διαχωρισμού. Εξετάζοντας το μεγάλο αριθμό πολυμερικών υλικών που υπάρχει στη διάθεση μας, η επιλογή συνδυασμού των συστατικών για τη διαμόρφωση μεμβρανών μπορεί να αποτελέσει ζήτημα πολλών εναλλακτικών λύσεων. Επομένως, απαιτούνται προτυποποίηση-μοντελοποίηση και προσομοιώσεις για να προβλέψουν τις ιδιότητες μεταφορών μάζας των μεμβρανών μίγματος προτύπων (μητρών) από την αρχή. Περαιτέρω, η λογική σχεδίαση των πειραμάτων για τη βελτιστοποίηση της σχέσης επεξεργασίας υλικών και ιδιοτήτων μπορεί να προετοιμάσει το έδαφος για την ανάπτυξη υψηλής απόδοσης σε CNTs-βασισμένων μεμβρανών μίγματος μητρών.

1.3. Ιδιότητες και εφαρμογές των μεμβρανών CNTs

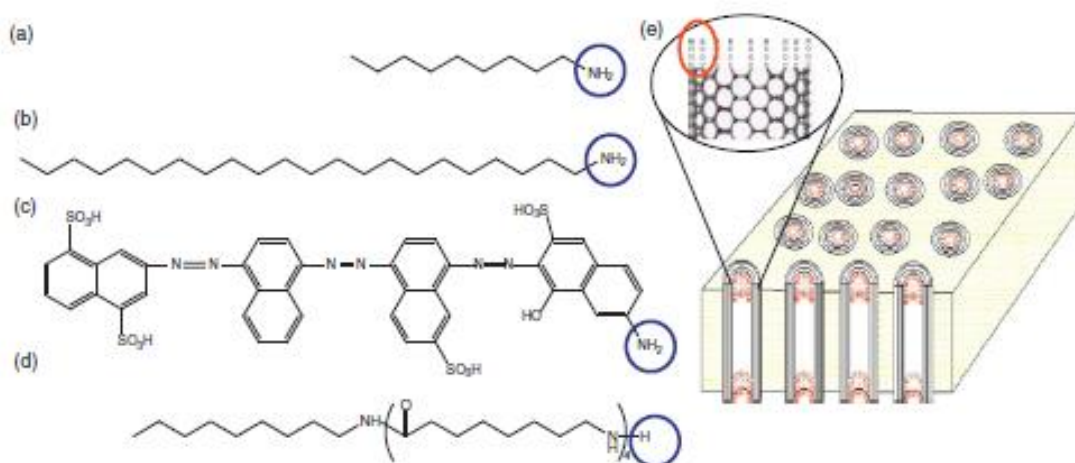
Παρακάτω, αναπτύσσονται οι ιδιότητες των μεμβρανών CNTs με ιδιαίτερη έμφαση στις πιθανές εφαρμογές τους.

1.3.1. Τροποποίηση με ομάδες –υποκαταστάτες των μεμβρανών CNTs

Η εκλεκτική μεταφορά χημικών συστατικών μέσω των πορωδών μεμβρανών μπορεί να επηρεαστεί από στερικές, ηλεκτροστατικές, ή χημικές αλληλεπιδράσεις -

συχνά ένας συνδυασμός αυτών των αποτελεσμάτων των παραπάνω μηχανισμών οδηγεί στην επιθυμητή εκλεκτικότητα. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες μπορούν να διαμορφωθούν με πολύ-ηλεκτρολύτες που περιέχουν φορτισμένες αμινο- και καρβοξυλικές ομάδες για να επιτύχουν διαχωρισμό ιόντων μέσω ηλεκτροστατικής προσρόφησης, ή με πρωτεΐνες για διαχωρισμό βασισμένο στη συνάφεια των συστατικών. Τα CNTs αποτελούνται από περιελιγμένα φύλλα γραφενίων σχηματισμένα με sp²-υβριδισμένο άνθρακα και οι υγρής φάσης (οξύ) και οι αέριες φάσης (αέρας και πλάσμα) επεξεργασίες εισάγουν τις επιθυμητές λειτουργικές ομάδες (υποκαταστάτες) επιφανείας. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι επεξεργασίες υγρής φάσης τείνουν να εισαγάγουν τις καρβοξυλικές όξιμες ομάδες, ενώ οι αέριες φάσης επεξεργασίες εισάγουν ομάδες όπως το υδροξύλιο και το καρβονύλιο. Η επεξεργασία πλάσματος ύδατος για το άνοιγμα των CNTs είναι πολύ πιθανό να εισαγάγει τις καρβοξυλικές ομάδες στα άκρα των CNTs της μεμβράνης, επειδή η υψηλή ικανότητα αμέσης αντίδρασης του πλάσματος αποκλείει την είσοδο της μέσα στους πόρους, περιορίζοντας την τροποποίηση-υποκατάσταση στην επιφάνεια. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες, ιδιαίτερα τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν έπειτα να τροποποιηθούν περαιτέρω και να συνδέσουν ομοιοπολικά τα μόρια που ενδιαφέρουν σε αυτά τα σημεία αγκύρων, χρησιμοποιώντας την με καρβοιμίδιο-μεσολαβημένη σύζευξη των καρβοξυλικών όξινων ομάδων με τις ομάδες αμινών του επιθυμητού μορίου. Η διαμόρφωση της ιοντικής μεταφοράς μέσω της μεμβράνης CNTs, από την εκλεκτική χημική υποκατάσταση στις άκρες των CNTs, έχει καταδειχθεί. Η μεταφορά μέσω της μεμβράνης δύο διαφορετικών με βάση το μέγεθος, αλλά ίσα φορτισμένων μορίων (διπυριδίνη του ρουθενίου [Ru(bipy)₃]²⁺ και μεθυλική βιολογίνη (viologen) [MV]²⁺) έχει μετρηθεί για να κατανοηθεί η επίδραση της χημείας υποκατάστασης. Η εκλεκτικότητα των μορίων διαπέρασης ποικίλει από 1.7 έως 3.6 και δημιουργήθηκε ένα πρότυπο εμποδιζόμενης διάχυσης για να εξηγήσει την παρατηρηθείσα εκλεκτικότητα σύμφωνα με τη γεωμετρία της υποκατάστασης στις άκρες των CNTs και όχι κατά μήκος του πυρήνα (εσωτερικού). Επιπλέον, είναι δυνατό να αυξηθεί η πυκνότητα των μορίων-υποκαταστατών με τη χρησιμοποίηση ηλεκτροχημικών προσεγγίσεων, όπως χημεία επιφανειών με άλατα διαζονίου. Χημείες τέτοιου τύπου ενίσχυσαν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μεμβράνης και του είδους των μορίων διαπέρασης. Η μοριακή μεταφορά μέσω των μεμβρανών μπορεί επίσης να οδηγηθεί από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Αυτή η διεργασία, γνωστή ως ηλεκτροόσμωση, προκύπτει από την έλξη που ασκείται από τα ιόντα

καταμέτρησης στα μόρια του διαλύτη και αποτελεί το μέσο χειρισμού των υγρών από ένα ηλεκτρικό πεδίο, ιδιαίτερα στις συσκευές μικρορευστών. Η κατεύθυνση της συνολικής μοριακής μεταφοράς είναι στην κατεύθυνση της μετανάστευσης των ιόντων καταμέτρησης, και συσχετίζεται άμεσα με τη συνδεδεμένη φόρτιση επιφανείας. Οι έρευνες έχουν δείξει ότι η σε πρότυπο υπόστρωμα-συντεθειμένη μεμβράνη CNTs με υποκατάσταση φορτισμένων ομάδων καταδεικνύει ελεγχόμενη ηλεκτροωσμωτική μεταφορά. Γενικά, στη βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα αναφορών για την ηλεκτροχημική (ή χημική) υποκατάσταση των CNTs εντούτοις, η επιλογή της κατάλληλης χημείας συμβατής με τη μηχανική ακεραιότητα των μεμβρανών CNTs και της ειδικής εφαρμογής είναι κρίσιμη. Οι πειραματικές μέθοδοι (σχήμα 3) δείχνουν τις δυνατότητες των μεμβρανών CNTs και πρέπει να δίνουν νέες λύσεις μείωσης των επικαθήσεων, βιοσυμβατότητας, μοριακής αναγνώρισης ή των εκλεκτικών ιδιοτήτων προσρόφησης, όποτε απαιτείται.



Σχήμα 3. Υποκατάσταση της μεμβράνης CNTs: μέσω χημικών δεσμών μεταξύ των ομάδων αμινών (στον μπλε κύκλο) του μορίου υποκαταστάτη και το καρβοξυλικό οξύ (στο κόκκινο) με : (α) αμίνη μικρής (C9) - αλυσίδας, (β) αμίνη μακριάς (C22) – αλυσίδας, (γ) φορτισμένο μόριο χρωστικών ουσιών με SO_3^{2-} και (δ) Πολυπεπτίδια μακριάς αλυσίδας οδήγησε στην αλλαγή των ιδιοτήτων μεταφοράς μέσω των μεμβρανών CNT (ε). Πηγή: Majumder, M., Chopra, N., Hinds, B. J. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9062-9070.

Αυτά τα πειράματα δείχνουν τις δυνατότητες υποκατάστασης - τροποποίησης των μεμβρανών CNTs και πρέπει να δίνουν λύσεις μείωσης των επικαθήσεων (antifouling), βιοσυμβατότητας, μοριακής αναγνώρισης ή επιλεκτικών ιδιοτήτων προσρόφησης, όποτε ζητούνται.

1.3.2. Οι μεμβράνες CNTs για μεταφορά αερίων/ατμών.

Η μεταφορά αερίων μέσω του κοίλου εσωτερικού των CNTs αποτελεί την ενασχόληση πολλών επιστημόνων. Οι πρώτες απαντήσεις στο πως τα μόρια των αερίων μεταφέρονται μέσω των νανοκλίμακας και ιδιαίτερα ομαλών αγωγών ήρθαν μέσω των προσομοιώσεων MD. Διάφορες ερευνητικές ομάδες στις ΗΠΑ και το Ηνωμένο Βασίλειο μελέτησαν τις ιδιότητες μεταφοράς στα CNTs. Μεταξύ αυτών ξεχωρίζουν η ομάδα των D. Sholl και K. Johnson στο Πανεπιστήμιο Carnegie Mellon³. Οι ερευνητές αυτοί μελέτησαν τη μεταφορά των μικρών μορίων αερίων, όπως το N₂, το Ar, και το CH₄, μέσω των νανοπορωδών υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των CNTs, με απώτερο στόχο την επιλογή ανόργανων υλικών για πιθανές εφαρμογές διαχωρισμού αερίων. Το 2003, ανέφεραν ότι οι διαχυτότητες μεταφοράς του Ar μέσω των CNTs ήταν σχεδόν τρεις έως τέσσερις τάξεις μεγαλύτερες απ' ότι μέσω των ζεολιθικών πόρων με συγκρίσιμες διαστάσεις. Αναφέρθηκαν επιχειρήματα βασισμένα στην ανάκλαση (αλληλεπιδράσεις) των αερίων κατά μήκος της ομαλής και χωρίς τριβή γραφιτικής διεπαφής. Μια εργασία για τις προσομοιώσεις MD στη μεταφορά αερίων επίσης διευθύνθηκε από την ομάδα της Susan Sinnott στο πανεπιστήμιο του Κεντάκυ και οι προσομοιώσεις τους πρόβλεψαν επίσης την εξαιρετικά ταχεία μεταφορά των αερίων μέσω των CNTs³. Η ομάδα του N. Quirke στο Imperial college ερεύνησε την υδροδυναμική της χαμηλού αριθμού Knudsen ροής ρευστών, μέσω των γραφιτικών πόρων³. Τα αποτελέσματα προσομοίωσής τους έδειξαν την παρουσία μεγάλων μηκών ολίσθησης για τέτοιες ροές. Το 2002, πρότειναν για πρώτη φορά την ύπαρξη ολίσθησης-οριακών συνθηκών στη ροή Poiseuille των ρευστών, όπως του CH₄ στις ομαλές επιφάνειες CNTs. Εν περιλήψει, διάφορες ερευνητικές ομάδες προέβλεψαν θεωρητικά, τα εξαιρετικά γρήγορα χαρακτηριστικά μεταφοράς μάζας μέσω του εσωτερικού πυρήνα των υδρόφοβων, και ομαλών CNTs.

Από την άποψη ενός πειραματικού αναλυτή, η μεταφορά αερίων μέσω των μεσοπορωδών υλικών είναι γενικά ένας συνδυασμός: (1) ιξώδους ή Poiseuille ροής, (2) διάχυσης Knudsen, και (3) διάχυσης επιφανείας. Ενώ οι μεταβολές διαπέρασης Poiseuille είναι αντιστρόφως ανάλογες με το ιξώδες, τα χαρακτηριστικά μεταφοράς τύπου Knudsen μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα με την τετραγωνική ρίζα του μοριακού βάρους των αερίων – συγκλίνοντας με κεφάλαια της κινητικής θεωρίας των αερίων. Η διάχυση Knudsen κυριαρχεί όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων διάχυσης είναι μεγαλύτερη από τη διάμετρο των πόρων. Σε μερικές περιπτώσεις

πορωδών μεμβρανών, μια βασισμένη στην επιφανειακή προσρόφηση πρωτεύουσα διάχυση μπορεί να οδηγήσει σε ιδιαίτερα εκλεκτική μεταφορά, ειδικά στις μεμβράνες άνθρακα με τις εξαιρετικά μικρές διαστάσεις πόρων (<1 nm).

Προσεκτικά πειράματα ελέγχου της συγκράτησης των νανοσωματιδίων Au και του, από το μέγεθος-εξαρτώμενου διαχωρισμού των μορίων, έχουν επιβεβαιώσει τη δομή μεμβρανών που αποτελείται από ανοικτών άκρων CNTs οι οποίοι είναι διάσπαρτοι σε μια μη περατή πολυμερική μήτρα. Η πυκνότητα των πόρων (αριθμός πόρων/m²) σ' αυτές τις μεμβράνες μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια μέσω απευθείας οπτικής παρατήρησης με μικροσκοπία SEM ή με μετρήσεις μεταφοράς μέσω διάχυσης. Συχνά, ένας μεγάλος αριθμός CNTs, που είναι ορατά με την ηλεκτρονιακή μικροσκοπία, έχουν κλειστούς πυρήνες (εσωτερικά) από σωματίδια καταλυτών (ειδικά στην περίπτωση των μεμβρανών που αποτελούνται από μεγάλης διαμέτρου MWCNTs), και έτσι τα πειράματα μικροσκοπίας είναι πιθανόν να παρέχουν μια υψηλότερη εκτίμηση του αριθμού ανοικτών νανοσωλήνων άνθρακα. Εν τούτοις, αυτή η εκτίμηση είναι κρίσιμη για την κατανόηση των ιδιοτήτων μοριακής μεταφοράς μέσω των μεμβρανών CNTs, δεδομένου ότι επιτρέπει στις μακροσκοπικές μετρήσεις μεταφοράς μάζας να αντιστοιχηθούν σε νανοσωλήνες μονού τοιχώματος. Είναι επίσης αξιοσημείωτο να επαναδιατυπωθεί ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή για τα αέρια (600 Å για τον αέρα) είναι πολύ μεγαλύτερη από τη διάμετρο πόρων της μεμβράνης CNTs (12–70Å) και επομένως πιθανώς ο μηχανισμός μεταφοράς αερίων είναι διάχυση τύπου Knudsen. Για τη μεταφορά αερίων μέσω των ομαλών πόρων, όπως τα CNTs, αξίζει να σημειωθεί ότι οι διαχυτότητες Knudsen μπορεί να υπερβούν τις διαχυτότητες που προβλέπονται από την κινητική θεωρία των αερίων λόγω (των αλληλεπιδράσεων) κατοπτρικής αντανάκλασης κατά μήκος των τοιχωμάτων CNTs. Οι ενδείξεις ότι τέτοια συμπεριφορά μπορεί να είναι πραγματική παρέχεται από τις μετρήσεις μεταφοράς αερίων σε μια σε πρότυπο-συντεθειμένη μεμβράνη CNTs (περίπου 20-30 nm πάχος εναποθέσεων και διάμετρος πόρων μεμβράνης 200 nm). Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι περίπου 50% των συγκρούσεων των μορίων του αερίου ήταν κατοπτρικές. Για πιο ολοκληρωμένες αξιολογήσεις, είναι κρίσιμες οι μετρήσεις μεταφοράς αερίων μέσω των ανοικτών CNTs. Πράγματι, η παρατηρηθείσα διαπερατότητα αερίων σ' αυτές τις μεμβράνες CNTs μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το μοριακό βάρος με εκθέτη 0.4 (για την ιδανική διάχυση Knudsen αυτό είναι 0.5) εντούτοις, οι διαχυτότητες είναι περίπου ένα έως δύο μεγέθη μεγαλύτερες από τις προβλέψεις κατά Knudsen. Κατά συνέπεια, μια μεταφορά μέσω

διάχυσης τύπου Knudsen, αλλά με υψηλό ποσοστό κατοπτρικών αντανακλάσεων κατά μήκος των τοιχωμάτων CNTs, είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς αερίων για τις μεμβράνες CNTs ανοικτών άκρων. Η επόμενη προφανής ερώτηση είναι πώς μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αυτές τις καταπληκτικές ιδιότητες μεταφοράς μάζας για εφαρμογές διαχωρισμού αερίων. Πρέπει να αναγνωρίσουμε ότι σε τέτοιες εφαρμογές υπάρχει ενδιαφέρον όχι μόνο για την διαπερατότητα, αλλά και για την εκλεκτικότητα, στην τιμή της οποίας πρέπει να δοθεί προσοχή. Η ομαλότητα του γραφικού εσωτερικού, που είναι ο λόγος για την ταχεία μεταφορά μάζας, είναι ο λόγος για την έλλειψη εκλεκτικότητας. Η εκλεκτικότητα περιορίζεται στην εκλεκτικότητα τύπου Knudsen. Για όλες τις πρακτικές εφαρμογές, επομένως, θα ήταν απαραίτητο να διατυπώνονται εκλεκτικότητες βασισμένες είτε στην ύπαρξη λειτουργικών μορίων (υποκαταστατών) είτε στην προσρόφηση-διάχυση επιφανείας σε CNTs με πολύ μικρότερη διάμετρο ($<1\text{ nm}$).

Μια υπάρχουσα τάση είναι να συμπεριληφθούν αυτά τα υλικά νανοκλίμακας στις συμβατικές μεμβράνες για να αυξηθούν οι ικανότητες μεταφοράς ατμών/αερίων. Παραδείγματος χάριν, αν εξεταστεί η απόσταξη μεμβρανών, μια θερμική διεργασία μεμβρανών για την αφαλάτωση αλμυρού νερού. Σε αυτήν την διαδικασία, ο υδρατμός μεταφέρεται κατά προτίμηση μέσω των υδρόφοβων πόρων των μεμβρανών πάνω από το υφάλμυρο νερό για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός. Το πλεονέκτημα των μεμβρανών, σ' αυτή την περίπτωση, είναι η μείωση των απαιτήσεων σε θερμότητα λόγω της εκ συναγωγής συμβολή στη μεταφορά μάζας. Τα ανοικτών άκρων CNTs, όπου η κινητική της μεταφοράς αερίων είναι πολύ μεγαλύτερη από τη διάχυση τύπου Knudsen, θα μπορούσε να είναι ένα ενδεχομένως ενδιαφέρων πρόσθετο υλικό στις συμβατικές μικροπορώδεις και υδρόφοβες μεμβράνες. Ένδειξη για την ισχύ τέτοιων προτάσεων αποτελεί ο διαχωρισμός μέσω διαπεροεξάτμισης του μίγματος βενζολίου/κυκλοεξανίου χρησιμοποιώντας μεμβράνες βασισμένες στις μεμβράνες μίγματος προτύπων υποστρωμάτων πολυβινυλικής αλκοόλης /CNTs/chitosan (πολυσακχαρίτες). Η διαπεροεξάτμιση είναι μια διεργασία στην οποία το ένα συστατικό από ένα υγρό μίγμα ατμοποιείται κατά προτίμηση μέσω της μεμβράνης. Παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση CNTs αύξησε όχι μόνο τη διαπερατότητα του βενζολίου αλλά και την εκλεκτικότητά της έναντι παρόμοιων μεμβρανών χωρίς CNTs.

Παρακάτω εξετάζονται, από την προοπτική του διαχωρισμού αερίων, μεμβράνες βασισμένες σε δομές CNTs. Οι ζεόλιθοι αποτελούν τη βάση της χημικής

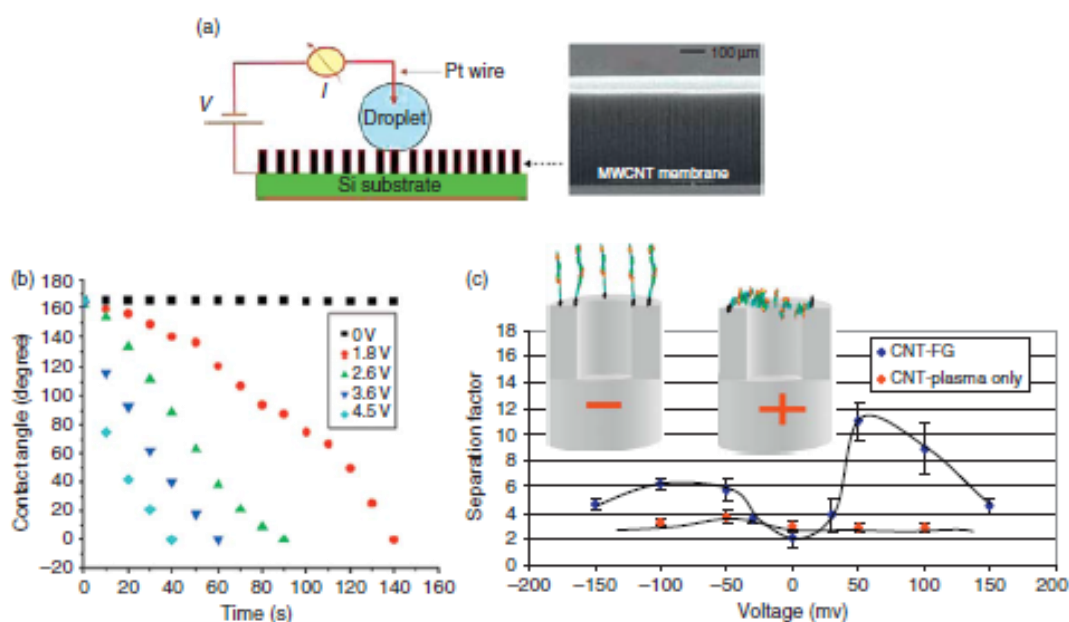
βιομηχανίας στους εκλεκτικούς διαχωρισμούς μέσω προσροφητών για αρκετές δεκαετίες. Εντούτοις, η σύνθεση ζεολιθικών μεμβρανών ελεύθερων ελαττωμάτων δεν έχει φθάσει ακόμα σε εμπορική αξιοποίηση, κυρίως επειδή η μη κανονικοποιημένη μορφή των σωματιδίων και η πορώδης δομή της είναι μη συμβατά χαρακτηριστικά με τη σύνθεση μεμβρανών σε μεγάλη κλίμακα. Εάν CNTs, με κρυσταλλικούς και μικρών διαστάσεων πόρους (<1 nm), μπορούσαν να επιτύχουν την εκλεκτικότητα των ζεολίθων, οι πρόσφατες εξελίξεις στη σύνθεση των ελεύθερων ελαττωμάτων μεμβρανών CNTs θα ήταν σημαντικές σε πληθώρα εφαρμογών διαχωρισμού αερίων. Εντούτοις, οι μικρότερες διαστάσεις (1-2 nm) των μεμβρανών CNTs που συντίθενται μέχρι σήμερα δεν είναι κατάλληλες για τέτοιες εφαρμογές μοριακών ηθμών και οι ιδιότητες διαχωρισμού αερίων των ανοικτών άκρων μεμβρανών CNTs είναι, στην καλύτερη περίπτωση, μέτριες. Οι μεμβράνες CNTs μίγματος-μητρών φαίνονται να είναι ενδεχομένως ελκυστικότερες για τις εφαρμογές διαχωρισμού αερίων.

1.3.3. Οι μεμβράνες CNTs και εφαρμογές σε συστήματα διέγερσης – ισορροπίας.

Τα CNTs έχουν διάφορες μοναδικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της ελαστικότητας, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί στη δημιουργία των μεμβρανών διέγερσης-ισορροπίας. Ένας απολογισμός ανακοινώσεων στο συγκεκριμένο τομέα και πώς δύνανται να επηρεαστούν ορισμένες τεχνολογίες παρουσιάζεται παρακάτω.

Οι ερευνητές έχουν καταδείξει ότι οι υπερ-υδρόφοβες σειρές ευθυγραμμισμένων CNTs μπορούν να κατασταθούν υδρόφιλες με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού δυναμικού. Αυτές οι μεμβράνες είναι ανάλογες με τις πυκνές μεμβράνες εξωτερικού-τοιχώματος, αλλά είναι υπερ-υδρόφοβες και η μεταφορά ύδατος μέσω των σειρών CNTs μπορεί να ελεγχθεί από την εφαρμογή μιας ηλεκτρικής τάσης στη μεμβράνη (σχήματα 4 (α) και 4 (β)). Αν και αυτή η ηλεκτρικού δυναμικού-εξαρτώμενη συμπεριφορά «φυτιλιού» μέσω της μεμβράνης CNTs είναι ανάλογη με το γνωστό φαινόμενο της ηλεκτροδιαβροχής, η δυνατότητα να ελεγχθεί η μεταφορά ύδατος μέσω μιας δομής μεμβράνης από ένα εξωτερικό ερέθισμα μπορεί να είναι χρήσιμη στις εφαρμογές όπου η ελεγχόμενη μεταφορά των σταγονιδίων ύδατος είναι απαραίτητη, παραδείγματος χάριν, στις συσκευές lab-in-a-chip. Ένα άλλο παράδειγμα της ελεγχόμενης μοριακής μεταφοράς μέσω των μεμβρανών CNTs είναι η προσπάθεια να γίνει μίμηση της σύνθετης λειτουργίας των βιολογικών συστημάτων από τα από τάση ελεγχόμενα κανάλια των μεμβρανών σε τεχνητά

συστήματα. Με απλουστευμένους όρους, οι βιολόγοι έχουν δείξει ότι τα φορτισμένα πρωτεϊνικά τμήματα στα κανάλια των μεμβρανών προκαλούν τις -όπως τα κουπιά-αλλαγές διαμόρφωσης, σε απάντηση στα εξωτερικά ερεθίσματα, όπως η ηλεκτρική τάση, μεταβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά μέσω του καναλιού. Τα μόρια που συνδέονται με τα τοιχώματα και τις εισόδους των μεμβρανών CNTs μπορούν να ενεργοποιηθούν ηλεκτροστατικά, αποφράσσοντας με αυτό τον τρόπο επιλεκτικά τους πόρους και αλλάζοντας τη μεταφορά των μορίων μέσω των πόρων. Σε αυτό το είδος των πειραμάτων, η ηλεκτρικά αγώγιμη μεμβράνη CNTs είναι το ηλεκτρόδιο σε μια, τριών ηλεκτροδίων ηλεκτροχημική κυψελίδα, και καταδεικνύει τη δυνατότητα αυτών των μεμβρανών να μιμηθούν τα από τάση-ελεγχόμενα (voltage-gated) κανάλια που



Σχήμα 4. Ηλεκτρικής τάσης-ελεγχόμενη μεταφορά μέσω των μεμβρανών νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs).

(α) Μετρήσεις γωνίας επαφής στη μεμβράνη πυκνής-σειράς CNTs εξωτερικού-τοιχώματος σε σχέση με το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό δυναμικό.

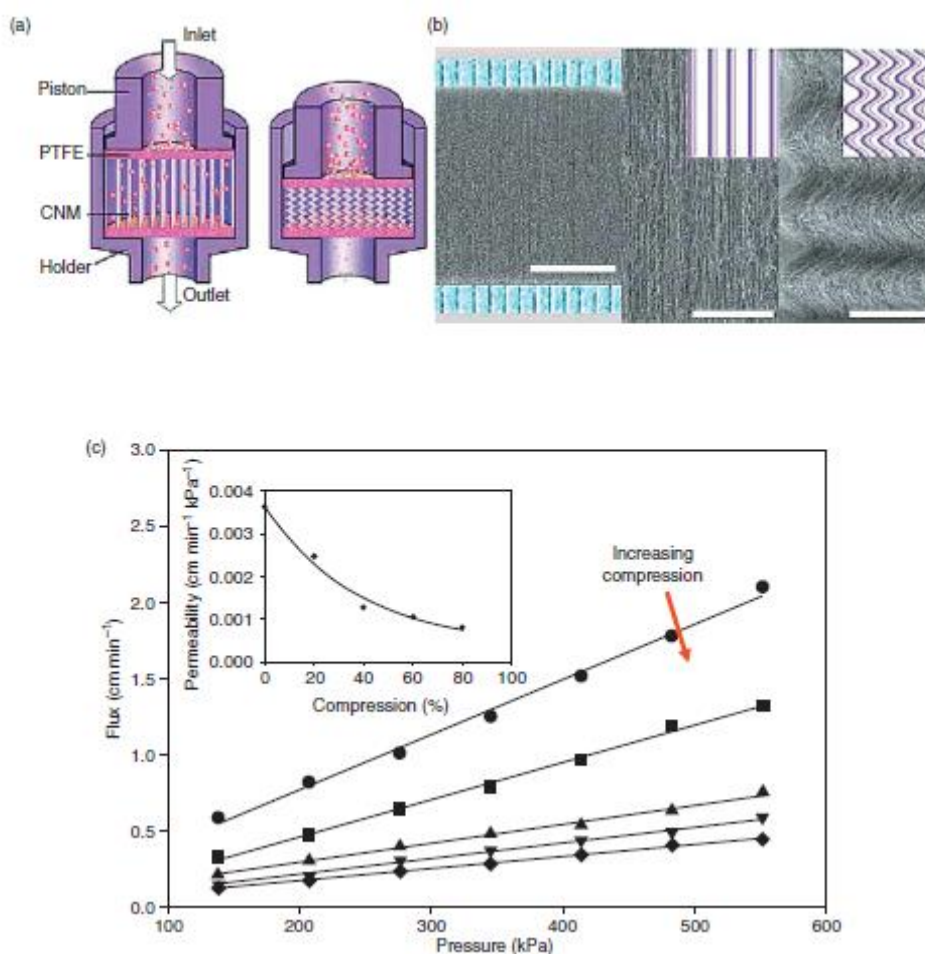
(β) Διακύμανση της γωνίας επαφής με το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Η αλλαγή της γωνίας επαφής επιτρέπει τον έλεγχο της μεταφοράς των σταγονιδίων ύδατος για εφαρμογές - σταγονίδιο όταν απαιτείται.

Από Wang, Z. K., Ci, L. J., Chen, L., Nayak, S., Ajayan, P. M., Koratkar, N. Nano. Lett. 2007,7, 697-702.

(γ) Ηλεκτρικής τάσης-οριζόμενα κανάλια μεμβρανών, στα οποία τα μεγάλα μακρομόρια που σχηματίζουν χημικούς δεσμούς στους αγώγιμους πόρους των CNTs μπορούν να ενεργοποιηθούν ώστε να αποφράξουν επιλεκτικά τους πόρους. Πηγή: Majumder, M., Zhan, X., Andrews, P., Hinds, B. J. Langmuir 2007, 23, 8624-8631. Αυτό οδηγεί σε ηλεκτρικής τάσης-ελεγχόμενη μεταφορά ρευστών, μιμητικές βιολογικές μεμβράνες, και διαδερμικές εφαρμογές τύπου ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων.

βρίσκονται στη φύση (σχήμα 4 (γ)). Η ηλεκτροστατικά ενεργοποιημένη μοριακή μεταφορά θεωρείται ως αρχή που εφαρμόζεται στις συσκευές διαδερμικής αποδέσμευσης φαρμάκων.

Οι μεμβράνες CNTs μπορούν να παρουσιάσουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων από τις λόγω τάσης-ελεγχόμενες ιδιότητες μεταφοράς έως τη μηχανικά ρυθμιζόμενη μεταφορά. Οι μεμβράνες που αλλάζουν μέγεθος πόρων κατά την άσκηση δυνάμεων συμπίεσης απαντώνται στην εφαρμογή τεχνητού νεφρού. Ο Li και λοιποί έχει χρησιμοποιήσει την ιδιότητα της υπερ-συμπιεστότητας των CNTs για να μιμηθεί παρόμοιες συμπεριφορές.



Σχήμα 5. Μέσω συμπίεσης-διαμορφωμένη μεταφορά μέσω μεμβράνης νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs).

(a) Η πειραματική συσκευή για τη μελέτη, μεταφοράς ύδατος στην μεμβράνη πυκνής-σειράς CNTs εξωτερικού-τοιχώματος, ταυτόχρονα με την εφαρμοζόμενη δύναμη συμπίεσης (b).

Εικόνες SEM που δείχνουν ότι η δύναμη συμπίεσης προκαλεί στις μεμβράνες συρρίκνωση της απόστασης μεταξύ των νανοσωλήνων με συνακόλουθη μείωση της διαπερατότητας υγρών (c). Αποτελεί ακόμα μια δημοσίευση που αναφέρει ότι η μεταφορά μέσω μεμβρανών που αποτελούνται από CNTs μπορεί να ρυθμιστεί από εξωτερικά ερεθίσματα (διεγέρσεις) όπως η πίεση. Πηγή: Li, X., Zhu, G., Dordick, J.S., Ajayan, P. M., Small 2007, 3, 595-599.

Η συμπιεστότητα είναι μια ιδιότητα «ελατηρίου» των κάθετα προσανατολισμένων CNTs, στα οποία οι σειρές μπορούν να συμπιεστούν σε μια κεκλιμένη διαμόρφωση (zig-zag), αλλά διατηρούν την αρχική μορφοποίησή τους όταν απελευθερώνεται η δύναμη. Η εφαρμογή της δύναμης συμπίεσης στην κάθετα προσανατολισμένη πυκνή μεμβράνη εξωτερικών-τοιχωμάτων «επιπεδοποιεί» τους νανοσωλήνες και μειώνει το μέγεθος πόρων μεταξύ τους, με συνέπεια τη συνακόλουθη αύξηση στη στερική εκλεκτικότητα και τη μείωση στη διαπερατότητα ύδατος (σχήμα 5).

Η ιδέα των μεμβρανών διέγερσης-ισορροπίας αρμόζει στα βιολογικά κανάλια μεμβρανών και η μίμηση των τελευταίων σε τεχνητά συστήματα για να δημιουργήσει λειτουργικές μεμβράνες μπορεί να είναι τόσο λεπτεπίλεπτη επί της αρχής, όσο και χρήσιμη σε πρακτικές εφαρμογές, όπως στις συσκευές μικρορευστομηχανικής και lab-in-a-chip.

1.3.4. Μεμβράνες CNTs σε εφαρμογές μεταφοράς υγρών.

Τα πρώτα πειράματα καταδεικνύουν τη δυνατότητα του σωληνοειδούς εσωτερικού των CNTs να χρησιμοποιηθεί ως δεξαμενή αποθήκευσης νανοκλίμακας ή ως αγωγοί για μεταφορά μάζας. Επίσης, διαφαίνεται η δυνατότητα πραγματοποίησης διήθησης υγρού τήγματος μετάλλου, όπως ο μόλυβδος, μέσα στους εσωτερικούς πυρήνες των CNTs όπως ανακοινώθηκε από τους Ajayan και Iijima το 1993³. Σε μια επόμενη δημοσίευση το ίδιο έτος, η παραπάνω ομάδα ανέφερε ότι τα ανόργανα υλικά, όπως το οξείδιο του μολύβδου, ήταν δυσκολότερο να εισαχθούν στο εσωτερικό των CNTs ανοικτών άκρων, σε σχέση με τα τηγμένα μέταλλα. Ο Dujardin και λοιποί επίσης μελέτησε τη συμπεριφορά διαβροχής CNTs κατά τη διήθηση τηγμένων μετάλλων σε δείγματα ποσοτήτων MWCNTs με διαμέτρους 2-20 nm. Συνήχθη το συμπέρασμα ότι τα υγρά με επιφανειακή τάση μικρότερη από $\sim 80 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ θα διαβρέξουν τα MWCNTs. Ως εκ τούτου, υγρά όπως το ύδωρ ($\sim 80 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ στους 20°C) και οι οργανικές ενώσεις (π.χ., η αιθανόλη έχει επιφανειακή τάση $\sim 20 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ στους 20°C), που έχουν σημαντικά μικρότερη επιφανειακή τάση, θα μπορούσαν εύκολα να διαβρέξουν τα MWCNTs. Το σημαντικό συμπέρασμα από αυτές τις πρώτες εκθέσεις ήταν η δυνατότητα ανοίγματος των κλειστών CNTs με οξείδωση στην αέρια φάση έτσι ώστε τα CNTs να ενεργούν ως δεξαμενές αποθήκευσης σε νανοκλίμακα..

Η εισαγωγή στη μελέτη της συμπεριφοράς μεταφοράς υγρών, όπως το ύδωρ, μέσω των CNTs, παρόμοια με την περίπτωση των αερίων, έγινε μέσω υπολογιστικών

προσομοιώσεων. Στο Εθνικό Ίδρυμα Υγείας των ΗΠΑ στο Μέρυλαντ, το ενδιαφέρον του Gerard Hummer και συνεργατών³ για την μεταφορά ύδατος μέσω CNTs προήλθε πρώτιστα από την υδρόφοβη φύση τους και την ομοιότητά τους με τα πρωτεϊνικά κανάλια. Τα CNTs ίσως έδιναν τη δυνατότητα εξαγωγής ενός πολύ απλούστερου προτύπου από τις προσομοιώσεις (μοριακής δυναμικής) MD έναντι των σύνθετων πρωτεϊνικών καναλιών. Στην πρώτη δημοσίευσή τους το 2001 πρότειναν ότι τα υδρόφοβα κανάλια των CNTs, με τα ομαλά και χωρίς τριβές γραφικά τοιχώματα και με τη βοήθεια ενός ενιαίου δικτύου δεσμών υδρογόνου, επιτρέπουν στο ύδωρ να μεταφερθεί με εξαιρετική ταχύτητα. Ο Kalra και λοιποί μελέτησε την ωσμωτικά οδηγούμενη μεταφορά του ύδατος μέσω CNTs, και οι προσομοιωθείσες ταχύτητες ροής του νερού ήταν πολύ κοντά σε εκείνες που βρέθηκαν στα φυσικά κανάλια ύδατος όπως τα aquaporins³. Πιο αναλυτικά, η ομάδα του Klaus Schulten στο πανεπιστήμιο Illinois at C-U μελέτησε τη συμπεριφορά μεταφοράς ύδατος και πρωτονίων μέσω CNTs³. Στις προσομοιώσεις τους, τα δίπολα ύδατος βρέθηκαν να ευθυγραμίζονται προς μια κατεύθυνση στους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες, αλλά και να παρεμποδίζονται με κάποιο τρόπο σε CNTs που περιέχουν φορτισμένες ομάδες στα τοιχώματα, δείχνοντας μια αλλαγή στη δομή του ύδατος μέσα σε ελαττωματικά CNTs .

Η ομάδα Quirke στο Imperial College ανέφερε τις εξαιρετικά γρήγορες «τύπου φυτιλιού» κινητικές μεταφοράς του πετρελαίου σε CNTs και ότι οι κινητικές δεν είναι εξηγήσιμες από τη συμβατική εξίσωση Washburn³ .

Συνολικά, οι μελέτες προσομοίωσης από τους ερευνητές έδειξαν ότι η φυσική της αλληλεπίδρασης των υγρών, ιδιαίτερα του ύδατος, με CNTs είναι κάτι ιδιαίτερο και απαιτεί επιπλέον πειραματικές προσπάθειες στις αντίστοιχες κατευθύνσεις.

Ο Yuri Gogotsi και συνάδελφοι του πανεπιστημίου Drexel έχουν μελετήσει πειραματικά τη συμπεριφορά του ύδατος στο εσωτερικό των, με υδροθερμική επεξεργασία συντιθεμένων CNTs, με επιτόπιες (in-situ) τεχνικές μικροσκοπίας³. Το 2002, η ομάδα ανέφερε ότι οι ταχύτητες ροής του ύδατος είναι $\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ στους νανοσωλήνες εσωτερικής διαμέτρου 50 nm. Αν και αυτή η μελέτη τεκμηρίωσε την ύπαρξη ύδατος σε ισορροπία με την αέρια φάση μέσα στα CNTs, παρέμεινε η αβεβαιότητα ως προς τις λεπτομέρειες του μηχανισμού μεταφοράς μάζας. Σε μια επόμενη εργασία, MWCNTs πληρώθηκαν υδροθερμικά με ύδωρ, εψύχθησαν στους $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, και εξετάστηκαν από υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονική μικροσκοπία (HR-TEM) και φασματομετρία εκπομπής - απώλειας ηλεκτρονίων. Δύο βασικές

παρατηρήσεις προέκυψαν από αυτή τη μελέτη. Η πρώτη έδειξε ότι τα CNTs με τη μεγαλύτερη διάμετρο πόρων (20-100 nm) περιείχαν περιοχές ύδατος με παρεμβλλόμενα διάκενα αέρα, ενώ μία σχεδόν συνεχής διαδρομή ύδατος κατέστη εφικτή στην περίπτωση CNTs με τη μικρότερη διάμετρο πόρων στην περιοχή των 5-10 nm. Στη δεύτερη περίπτωση παρατηρήθηκε επίσης, ένα κενό αέρα $\sim 4 \text{ \AA}$ μεταξύ των γραφιτικών τοιχωμάτων και το παγωμένο ύδωρ ειδικά στην περίπτωση των ομαλότερων γραφιτικών νανοσωλήνων. Αυτή η παρατήρηση ενός κενού αέρα μεταξύ της γραφιτικής επιφάνειας και του κεντρικού στρώματος του ύδατος είναι αξιοπρόσεκτη και μπορεί να εξηγηθεί από τις μεταβάσεις ξήρανσης του ύδατος σε υδρόφοβα νανοϋλικά.

Οι πρώτες πειραματικές μετρήσεις μεταφοράς μάζας μέσω CNTs διεξήχθησαν σε μονού πόρου CNTs μεμβράνες με διάμετρο πόρων $\sim 120 \text{ nm}$ από την ομάδα Crooks, στο πανεπιστήμιο του Texas A&M³. Οι μεγάλης διαμέτρου μονοί πόροι των νανοσωλήνων δεν εμφάνισαν οποιεσδήποτε ασυνήθιστες ιδιότητες μεταφοράς και χρησιμοποιήθηκαν σε μετρητικές συσκευές Coulter. Ένας μετρητής Coulter είναι μια συσκευή που μπορεί να μετρήσει βιολογικά κύτταρα ή κολλοειδή μόρια βασιζόμενος στη μέτρηση του ρεύματος των ιόντων μέσω των πόρων. Με βάση αυτή την προσέγγιση, υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης μεμβρανών μονού πόρου (διάμετρος 1-2 nm) για στοχαστική ανάλυση των μετρήσεων αλληλεπίδρασης ιόντος-καναλιού κατά τη διακίνηση DNA/RNA.

Για περισσότερες μακροσκοπικές μετρήσεις, η ταχύτητα ροής των υγρών (F) μέσω των πορωδών μεμβρανών μπορεί να προβλεφθεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση Haagen-Poiseuille και δίνεται ως εξής:

$$F = \frac{\epsilon_p \cdot \mu \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot L}$$

όπου ϵ_p είναι το σχετικό πορώδες, r_0 η ακτίνα πόρων, P η εφαρμοσμένη πίεση, μ το δυναμικό ιξώδες, τ το μαιανδροειδές, και L το μήκος των πόρων. Οι βασικές παραδοχές πίσω από αυτή την εξίσωση είναι γραμμική ροή και μηδενική ολίσθηση στο οριακό στρώμα (δηλ., η ταχύτητα του ρευστού στο τοίχωμα του CNT είναι μηδέν) και είναι διαθέσιμες σε οποιοδήποτε τυποποιημένο κείμενο μηχανικής ρευστών.

Μελετήθηκε η προκαλούμενη λόγω πίεσης μεταφορά σειράς υγρών, συμπεριλαμβανομένου του ύδατος, αιθανόλης, ισοπροπυλικής αιθανόλης, εξανίου, και δεκανίου, μέσω του εσωτερικού πυρήνα στη δομή μεμβρανών ανοικτών άκρων CNTs. Οι παράγοντες αύξησης για τα διαφορετικά υγρά, που παρουσιάζονται στον πίνακα 1, ορίζονται από τη σχέση:

$$\text{Παράγοντας αύξησης} = \frac{\text{πειραματικά παρατηρηθείσα ταχύτητα}}{\text{ταχύτητα ροής Haagen-Poiseuille}}$$

Οι ταχύτητες ροής βρέθηκαν να υπερβαίνουν τις προβλέψεις για υγρή ροή με την παραδοχή μηδενικής οριακής ροής ολίσθησης 10000-100000 φορές, προτείνοντας ροή χωρίς τριβή μέσω των πυρήνων CNTs. Οι παρατηρηθείσες ταχύτητες ροής ήταν σύμφωνες με τις προβλέψεις προσομοίωσης MD (μοριακής δυναμικής) από τον Hummer και λοιπούς, και έχουν επιβεβαιωθεί επίσης στα CNTs διαμέτρων κάτω από 2 nm από μια άλλη ανεξάρτητη ερευνητική ομάδα³. Κατά τρόπο ενδιαφέροντα, προοδευτική υποκατάσταση των ακρών και του εσωτερικού των CNTs από μακρομόρια επιβράδυνε τη ροή των υγρών μέσω της μεμβράνης, που επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι οι ενισχυμένες ταχύτητες ροής οφείλονται στη μη αλληλοεπιδρώσα φύση των γραφιτικών πυρήνων –εσωτερικών .

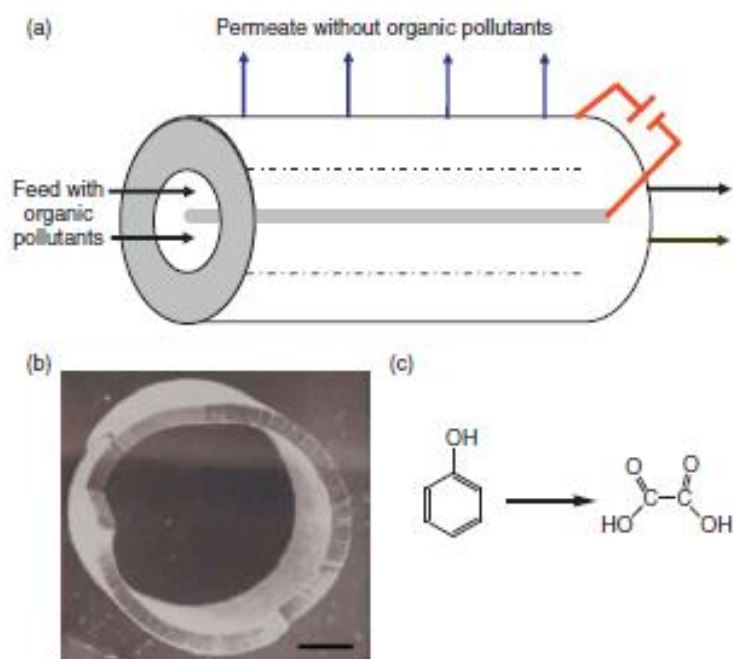
Ωστόσο, ο μηχανισμός της ταχείας μεταφοράς ύδατος μέσω CNTs είναι ακόμα ασαφής. Οι προσομοιώσεις MD του Hummer λήφθηκαν για τους πολύ μικρούς νανοσωλήνες (~0.8 nm) και πρότειναν μεταφορά των μορίων ύδατος μέσω μιας σειράς δεσμών υδρογόνου³. Είναι πιθανό ότι αυτά τα αποτελέσματα προσομοίωσης δεν ισχύουν στους μεγαλύτερους νανοσωλήνες, όπως εκείνους στις πρόσφατες πειραματικές παρατηρήσεις με διαμέτρους ~1.6 ή ~7 nm. Περισσότερο εφαρμόσιμη για αυτές τις διαστάσεις νανοσωλήνων είναι η υπόθεση ισχύος συνθηκών οριακής ροής ολίσθησης η οποία επιτρέπει μη μηδενική ταχύτητα στα όρια ρευστού / τοιχώματος. Οι πρόσφατες προσομοιώσεις MD έχουν προσπαθήσει να δείξουν τη δομή του ύδατος στην περιοχή μείωσης μιας ομαλής διεπαφής νανοσωλήνα και να την συνδέσουν με τις ιδιότητες μεταφοράς ύδατος. Αν και η μεταφορά ύδατος στα σωληνοειδή κανάλια στη νανοκλίμακα που σχηματίζονται από,

παραδείγματος χάριν, το νιτρίδιο του βορίου, το πυρίτιο, ή CNTs με τραχείες επιφάνειες εμφάνισε συμπεριφορά συνηθισμένη κατά κάποιο τρόπο, οι παράγοντες αύξησης στα CNTs με διάμετρο 1.6 nm παρουσίασαν άριστη συμφωνία με τα προγενέστερα πειραματικά δεδομένα. Αυτές οι προσομοιώσεις υπογραμμίζουν την άμεση σχέση μεταξύ της μη αλληλεπιδρώσας γραφιτικής διεπαφής και των μοναδικών ιδιοτήτων μεταφοράς μάζας. Παρά αυτές τις προόδους, παραμένουν διάφορα εκκρεμή ζητήματα σχετικά με τη δομή και τις ιδιότητες των υγρών στους υδρόφοβους πυρήνες CNTs. Είναι πιθανό ότι οι πειραματικές διατάξεις CNTs, που εφαρμόζουν τις μεθόδους που αναφέρθηκαν πιο πάνω, μπορούν να ρίξουν φως σε μερικά από αυτά τα φαινόμενα μεταφοράς στη νανοκλίμακα.

Μετατοπίζοντας το ενδιαφέρον στις πιο κοινές εφαρμογές αυτών των μεμβρανών, οι μελέτες διήθησης υγρών στις πυκνές μεμβράνες εξωτερικών-τοιχωμάτων που παράγονται από CNTs δείχνουν ότι μπορούν να διαχωρίσουν βακτηρίδια όπως το *Escherichia coli* και τον σταφυλόκοκκο *aureus*, ακόμη δε και τον ιό της πολιομυελίτιδας στη περιοχή μεγέθους ~25-30 nm. Ένα ανταγωνιστικό πλεονέκτημα αυτών των μεμβρανών σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πολυμερικές είναι η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν διεργασίες αυτοκλείστου στους 121 °C για τον καθαρισμό τους με ατμό. Αυτές οι μεμβράνες θα μπορούσαν να είναι μια εναλλακτική λύση στις εμπορικές μεμβράνες υπερδιήθησης για το διαχωρισμό βακτηριδίων, ιών, και πρωτεϊνών. Πρέπει επίσης να αναγνωριστεί ένα άλλο μοναδικό πλεονέκτημα αυτών των μεμβρανών - η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που μπορεί να επιτρέψει διάφορες στρατηγικές αναγέννησης της ροής χρησιμοποιώντας αρχές ηλεκτροχημείας.

Οι αντιδραστήρες μεμβρανών, που συνδυάζουν χημική αντίδραση και διαχωρισμό για αύξηση της αποτελεσματικότητας τους, με βάση νόμους χημικής ισορροπίας, έχουν ήδη καθιερωθεί. Η ανάπτυξη των ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων μεμβρανών είναι περιορισμένη λόγω μη ηλεκτρικής αγωγιμότητας των χρησιμοποιούμενων υλικών μεμβρανών, μέχρι σήμερα. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χημική αδράνεια των μεμβρανών πυκνής σειράς εξωτερικού-τοιχώματος CNTs τις κάνει υποψήφιες για ταυτόχρονη ηλεκτροχημική αντίδραση και διαχωρισμό, με σκοπό ιδιαίτερα την καταστροφή των επικίνδυνων οργανικών ενώσεων.

Η ιδέα ενός τέτοιου αντιδραστήρα μεμβρανών παρουσιάζεται στο σχήμα 6, στον οποίο θα μπορούσε ενδεχομένως να οξειδωθεί η φαινόλη σε μη τοξικές ενώσεις όπως



Σχήμα 6. (a) Απεικόνιση ενός ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα μεμβρανών κάθετης ροής βασισμένου σε μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs).

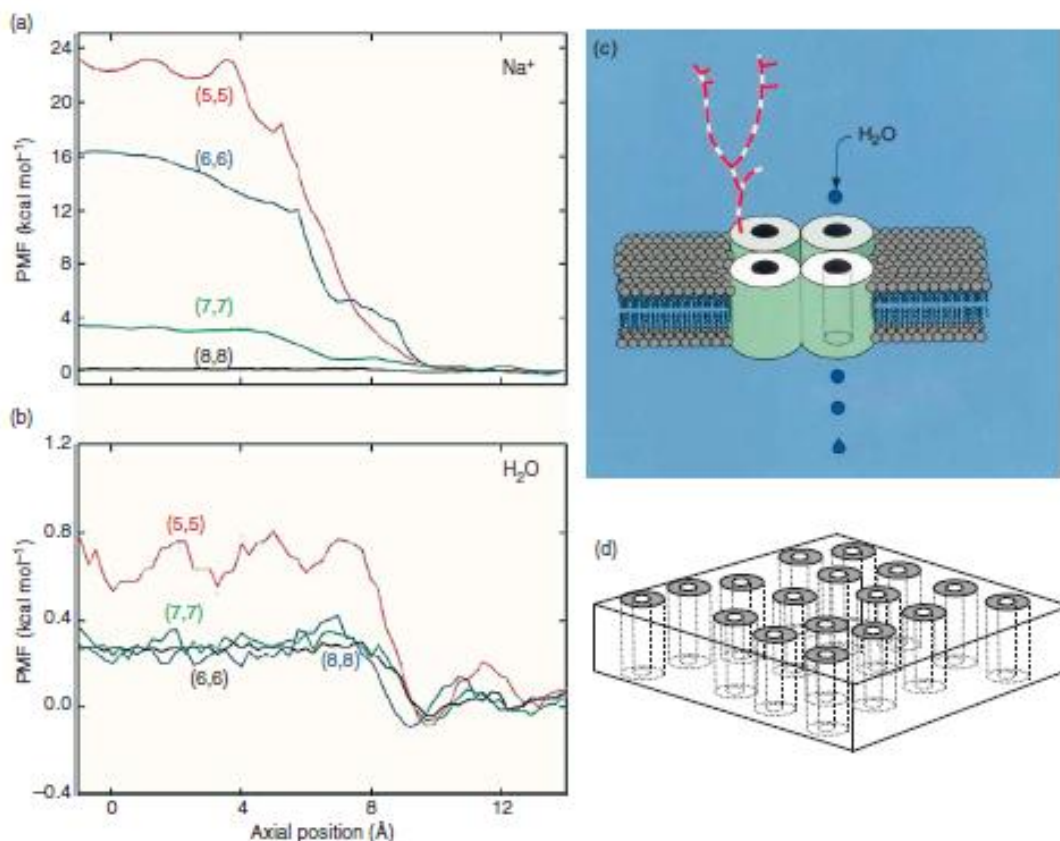
(b) Μικρογραφία ηλεκτρονιοακής σάρωσης (SEM) μιας κυλινδρικά-διαμορφωμένης μεμβράνης πυκνής-σειράς CNTs. Πηγή: Srivastava, A., Srivastava, O. N., Talapatra, S., Vajtai, P., Ajayan, P. M. Nat. Mater. 2004, 3, 610-614.

(c) Παράδειγμα ηλεκτροχημικής οξειδωσης μιας οργανικής ένωσης : φαινόλη, στο ηλεκτρόδιο μεμβράνης CNTs. Η απομάκρυνση των προϊόντων μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση της απόδοσης μετατροπής βασισμένη στην αρχή Le Chatelier και θα μπορούσε να ολοκληρωθεί είτε από το ηλεκτρόδιο CNTs μόνο είτε με δραστικούς καταλύτες ναοκλίμακας. Αν και η αντίδραση που παρουσιάζεται εδώ είναι αντιπροσωπευτική της μετατροπής ενός επικίνδυνου υλικού όπως η φαινόλη σε μια όχι τόσο τοξική ένωση όπως το οξαλικό οξύ, αυτή η γενική ιδέα θα μπορούσε να επεκταθεί και σε άλλες επικίνδυνες οργανικές ενώσεις.

το διοξείδιο του άνθρακα, το ύδωρ, και σε αλειφατικές ενώσεις όπως το οξαλικό οξύ, παράλληλα με το CO_2 και το H_2O .

Η ταχεία μεταφορά ύδατος μέσω του εσωτερικού των CNTs μαζί με τη στερικών φαινομένων και ηλεκτροστατική εκλεκτικότητα που παρέχεται από τους πόρους των νανοσωλήνων θα έχει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεμβράνες διήθησης υγρών. Σε αυτή την κατεύθυνση, οι ερευνητές εξετάζουν τη χρήση των μεμβρανών CNTs για την ανάπτυξη των συμπαγών και ενεργειακά αποδοτικών συστημάτων αφαλάτωσης – βασιζόμενοι στις εξαιρετικές ιδιότητες μεταφοράς μάζας των CNTs. Η ιδέα για αφαλάτωση με μεμβράνες

βασισμένες σε CNTs προέρχεται από τα βιολογικά πρωτεϊνικά κανάλια γνωστά ως aquaporins,



Σχήμα 7. Μελέτες μοριακής δυναμικής (a) ιόντος και (b) ύδατος, της διαπεράσεως μέσω μιας ανοικτών άκρων μεμβράνης νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) που αποτελείται από (5,5), (6,6), (7,7), και (8,8) CNTs.

Το δυναμικό της μέσης δύναμης (PMF) είναι η δύναμη για την έλξη (a) ιόντος ή (b) μορίου ύδατος από το διάλυμα ($z = 14$) στο κέντρο του πόρου ($z = 0$). Σημειώστε το αρκετά μεγάλο ενεργειακό φράγμα για την διείσδυση Na^+ σε νανοσωλήνες μικρής διαμέτρου. Πηγή: Corry, B. J. Phys. Chem. B 2007, 112, 1427-1434.

Η αισιοδοξία για την απομάκρυνση άλατος με CNTs πηγάζει από τα πρωτεϊνικά κανάλια όπως το aquaporin (c), το οποίο μπορεί να μεταφέρει το ύδωρ πολύ επιλεκτικά και με εξαιρετική ταχύτητα. Πηγή: Nielsen, S., Frokiar, J., Marples, D., Kwon, T. – H., Agre, P., Knepper, M. A. Physiol. Rev. 2002, 82, 205-244.

Έτσι διαμορφώνεται η ιδέα για ανάπτυξη μεμβρανών CNTs (d) για αφαλάτωση. Πηγή: Majumder, M., Zhan, X., Andrews, P., Hinds, B. J. Langmuir 2007, 23, 8624-8631.

τα οποία μπορούν να μεταφέρουν το ύδωρ με εξαιρετική ταχύτητα και εκλεκτικότητα (σχήμα 7).

Αν και η δυνατότητα των CNTs να μεταφερθεί το ύδωρ με ταχύτητες παρόμοιες με αυτές των aquaporins έχει παρουσιαστεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες, η απόρριψη των μονοσθενών ιόντων (της τάξεως του 80-90%) από τους

νανοσωλήνες δεν έχει τεκμηριωθεί. Ωστόσο, ο αποκλεισμός τύπου Donnan έχει πραγματοποιηθεί πρόσφατα στις μεμβράνες CNTs. Το άρθρο του Fornasiero και λοιπών περιέχει περισσότερες λεπτομέρειες³. Επομένως, παραμένει μια από τις μεγάλες προκλήσεις στην έρευνα μεμβρανών CNTs, δυνατότητες όπως η απόρριψη ιόντων από τους νανοσωλήνες άνθρακα μέσω ηλεκτροστατικής απόρριψης από τις φορτισμένες ομάδες των CNTs με ένα μηχανισμό αποκλεισμού Donnan ή από έναν βασισμένο σε ενεργειακό φράγμα μηχανισμό αποκλεισμού στα μικρότερης διαμέτρου (~1 nm ή μικρότερα) CNTs. Ενώ ο διαχωρισμός τύπου Donnan είναι πιθανό να δώσει απορρίψη NaCl ~ 50-60% παρόμοια με τις μεμβράνες νανοδιήθησης, η παρουσία ομάδων υποκαταστατών θα μειώσει τη διαπερατότητα.

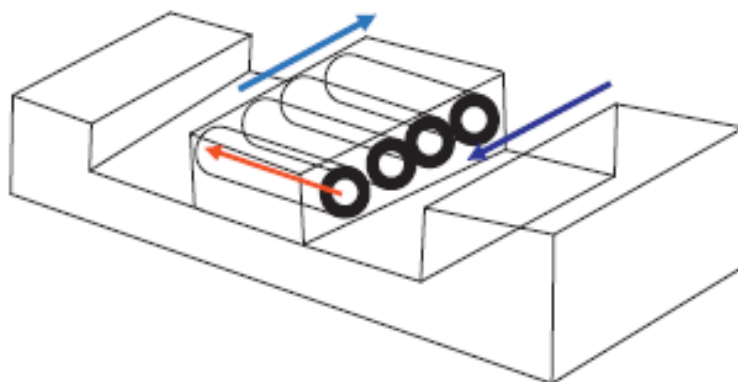
Ένας μηχανισμός βασισμένος στα μικρής-διαμέτρου CNTs, αν και είναι μια σημαντική τεχνική πρόκληση, μπορεί να εμφανίσει εκλεκτικότητες και διαπερατότητες που δεν παρατηρούνται στα συμβατικά υλικά μεμβρανών. Υπολογίζεται ότι οι μεμβράνες CNTs με ικανότητες ιοντικής-απόρριψης, παρόμοιες με εκείνες των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης, μπορούν να μειώσουν το κόστος της αφαλάτωσης κατά τουλάχιστον 75%. Εξ αιτίας αυτού του σημαντικού πλεονεκτήματος, Ο Shanon και λοιποί έχει χαρακτηρίσει την αφαλάτωση με μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα ως τεχνολογία για την ερχόμενη δεκαετία.

Μια άλλη πιθανή εφαρμογή αυτών των μεμβρανών είναι σε μεμβράνες νανοδιήθησης ως ανθεκτικές σε διαλύτες, για την ανάκτηση και την επαναχρησιμοποίηση των καταλυτικών μετάλλων μεταπτώσεως με τάξη μεγέθους 1-3 nm.

Οι σημερινές μεμβράνες βασισμένες σε πολυμερή, όπως πολύ (διμέθυλο σιλοξάνιο) ή πολυ-ιμίδια, υστερούν σε χημική σταθερότητα, εκλεκτικότητα, και ροές. Οι μεμβράνες CNTs, με τη χημική σταθερότητά τους, τα χαρακτηριστικά υψηλής ροής κατά τη μεταφορά διαλυτών, και την στερικών φαινομένων εκλεκτικότητα στον εσωτερικό πυρήνα των CNTs, μπορούν να αποτελέσουν βελτιωμένη εκδοχή των μεμβρανών συμβατικών υλικών.

Τέλος, υπάρχει η τάση για στροφή από τις εφαρμογές μεγαλύτερης στις μικρότερης κλίμακας, με τη διασύνδεση των υλικών για νανορευστά, ιδιαίτερα των CNTs, με συσκευές μικρορευστών (διαστάσεων μικροκλίμακας). Αν και η δόμηση και οι ιεραρχικές στρατηγικές σύνθεσης για χωρίς ραφή κανάλια νανορευστών στις συσκευές μικρορευστών αποτελούν μια σημαντική πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα (σχήμα 8), τα CNTs δύνανται να έχουν πολυσύνθετες ιδιότητες, όπως χωρίς τριβή ροή, με ηλεκτρική τάση-ελεγχόμενη μεταφορά, και ηλεκτροκινητική μίξη

σε νανοκλίμακα. Συμπερασματικά, τέτοια θέματα είναι αναδυόμενοι τομείς της έρευνας στις μεμβράνες CNTs.



Σχήμα 8. Απεικόνιση νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) ως διεπαφή μεταξύ δύο καναλιών μικροροής (microfluidic).

Τα CNTs θα μπορούσαν να ενεργήσουν ως κανάλια διήθησης, ελεγχόμενης μεταφοράς μορίων μέσω εξωτερικών διεγέρσεων, όπως η ηλεκτρική τάση, ή να ενισχύσουν την ανάμιξη μέσω ηλεκτροκινητικών φαινομένων σε νανοκλίμακα. Ενώ μερικές από αυτές τις δυνατότητες εφαρμογής έχουν καταδειχθεί στα πειράματα με ηλεκτρική τάση-ελεγχόμενης μεταφοράς σε μακροσκοπικές μεμβράνες [66, 68], η σύνθεση προτύπων επιτρέπει τη συνεχή ένταξη αυτών των καναλιών μεταφοράς νανοκλίμακας στις πλατφόρμες μικροροών.

1.4. Κατεύθυνση των μελλοντικών ερευνών

Οι μεμβράνες CNTs αντιπροσωπεύουν έναν αναδυόμενο κλάδο της επιστήμης μεμβρανών με μυριάδες ευκαιρίες αξιοποίησης στην επιστήμη και εφαρμοσμένη μηχανική των υλικών, και μπορούν να συμβάλλουν στο να καρποφορήσουν οι προσπάθειες σε περιοχές σχετικές με το περιβάλλον και την ενέργεια. Οι ερευνητές μπορούν να εμπνευστούν από το γεγονός ότι μια κοινή προσπάθεια στις Ηνωμένες Πολιτείες, προς το παρόν, θεωρεί τις μεμβράνες CNTs ως εναλλακτικές λύσεις για να παραχθούν υλικά, όπως οι λεπτές σύνθετες μεμβράνες, για αφαλάτωση του αλμυρού νερού. Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να επαναδιατυπωθεί ότι αυτή η νέα κατηγορία μεμβρανών μπορεί να παρέχει διάφορα ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα, όπως:

1. Ιδιότητες πολύ ταχείας μεταφοράς υγρών και αερίων
2. Αυστηρότερος έλεγχος της κατανομής μεγέθους πόρων

3. Ιδιότητες μεταφοράς μάζας με χημική τροποποίηση-έλεγχο
4. Συμπεριφορές διέγερσης – ισορροπίας και
5. Καθορισμένα με σαφήνεια δομικά στοιχεία νανορευστών για την κατανόηση της μοριακής μεταφοράς στη νανοκλίμακα.

Δεν είναι περίεργο ότι ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως συσκευές ελεγχόμενης αποδέσμευσης, αισθητήρες, αντιδραστήρες μεμβρανών, και διασυνδέσεις ρευστών νανοκλίμακας στις συσκευές ρευστών μικροκλίμακας μαζί με τους παραδοσιακούς διαχωρισμούς μεμβρανών (που θα συζητήσουμε αργότερα) μπορεί εύκολα να δημιουργηθεί.

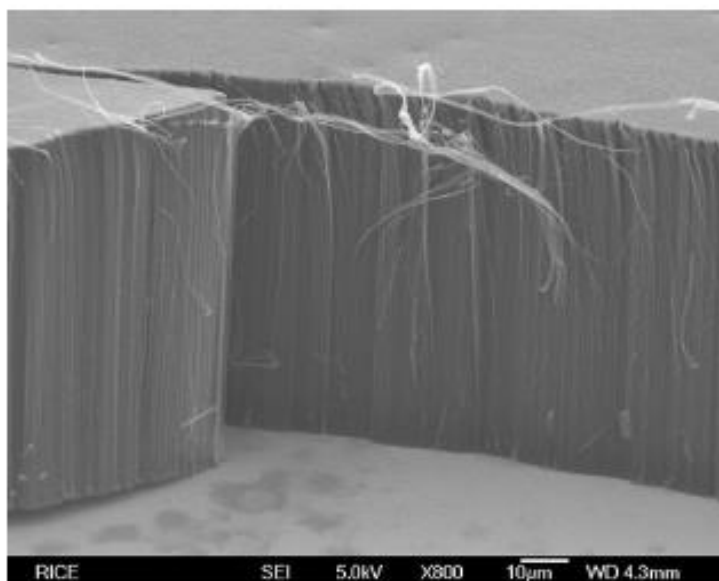
Ένα τέτοιο ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, μη προφανές με τα παραδοσιακά υλικά μεμβρανών, εξηγεί γιατί οι σε CNTs-βασισμένες μεμβράνες αποτελούν νέα σύνορα στην επιστήμη των μεμβρανών. Σε αυτό το κεφάλαιο, έχουμε συζητήσει τις διαφορετικές προσεγγίσεις για την κατασκευή αυτών των μεμβρανών και οι νέες ιδιότητες τους στη μεταφορά μάζας. Μια περίληψη των διαπιστωμένων και μελλοντικών εφαρμογών των μεμβρανών βασισμένων σε CNTs παρουσιάζεται στον πίνακα 2. Παραδείγματος χάριν, οι πυκνής σειράς μεμβράνες εξωτερικού-τοιχώματος CNTs είναι ενδεχομένως ελκυστικές για εφαρμογές υπερδιήθησης όπως στους πρωτεϊνικούς διαχωρισμούς. Η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους θα μπορούσε να είναι χρήσιμη για την αναγέννηση ροών και εφαρμογές περιβαλλοντικών επανορθώσεων στη μορφή των μεμβρανών ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων. Οι ανοικτών άκρων μεμβράνες CNTs εξετάζονται για εφαρμογές αφαλάτωσης, ενώ οι μεμβράνες μίγματος-μητρών δύνανται να δώσουν υλικά με νέες ιδιότητες μεταφοράς μάζας με εφαρμογή στις συμβατικές διαδικασίες μεμβρανών, όπως η απόσταξη με μεμβράνες, η διαπεροεξάτμιση ή οι διαχωρισμοί αερίων. Παρά το κλίμα ευφορίας, οι προκλήσεις παραμένουν για τη βιώσιμη αναπαραγωγίσιμη σύνθεση αυτών των μεμβρανών, με την ελάχιστη δυνατή διασπορά διαμέτρων σε μεγάλες περιοχές.

Παραδείγματος χάριν, οι μεμβράνες αφαλάτωσης για απόρριψη άλατος >95% (ένα πολύ μέτριο ποσοστό για σκοπούς αφαλάτωσης) θα απαιτούσαν λιγότερο από 1 στους 100 νανοσωλήνες να έχει διάμετρο πάνω από 1 nm . Αυτές οι θεωρητικές προσεγγίσεις θα μπορούσαν να ελεγχθούν στο στάδιο σχηματισμού, δηλαδή με την ακριβή κατανόηση και λεπτές ρυθμίσεις της ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα.

Πίνακας 2. Τρέχουσα κατάσταση και μελλοντικές εφαρμογές των μεμβρανών CNTs

Τύπος μεμβράνης CNTs	Μέγεθος Πόρου	Δημοσιευθείσες εφαρμογές	Μελλοντικές εφαρμογές
Σε πρότυπο υπόστρωμα συντεθείσα μεμβράνη CNTs	20 nm	Διαχωρισμός Ατμών νερού/οξυγόνου	Διασυνδέσεις νανορευστών σε πλατφόρμες
	200 nm	Ηλεκτροωσμωτική μεταφορά	μικρορευστών- (μικροκλίμακα)
Πυκνής – σειράς εξωτερικού-τοιχώματος μεμβράνη CNTs	20-100nm	Διαχωρισμός βαρέων υδρογονανθράκων (υγρών) Διαχωρισμός βακτηριδίων Τάσης-ελεγχόμενη μεταφορά Διαχωρισμός Πρωτεϊνών Συμπίεσης-ρυθμιζόμενη μεταφορά	Μεμβράνες Υπερδιήθησης Ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες μεμβράνης
Ανοικτών άκρων μεμβράνη CNTs	1-2 nm ~ 7 nm	Διαχωρισμός νανοσωματιδίων Διαχωρισμός μικρών μορίων Τάσης-ελεγχόμενη μεταφορά για διαδερμική αποδέσμευση φαρμάκων	Αφαλάτωση Ανάκτηση ομοιογενών καταλυτών Διάλυσις Στοχαστικοί αισθητήρες
Μίγματος υποστρωμάτων (μητρών) μεμβράνη CNTs	Μη πορώδης	Διαχωρισμός αερίων Διαπεροεξάτμιση	Διαχωρισμός αερίων Διαπεροεξάτμιση

Μια σειρά SWCNTs (με εσωτερική διάμετρο ~ 3 nm) που αναπτύσσεται με τεχνική πυρακτωμένης ίνας (hot filament) CVD στο πανεπιστήμιο Rice παρουσιάζεται στο σχήμα 9.



Σχήμα 9. Η μελλοντική έρευνα πρέπει να στραφεί στον έλεγχο της αύξησης CNTs ώστε να έχουν την πιο στενή πάκτωση, τους λεπτότερους (1-2 nm) πόρους, και τη μικρότερη διασπορά στην κατανομή μεγέθους πόρων. Διάφορες κρίσιμες εφαρμογές, όπως η αφαλάτωση και ο διαχωρισμός ομοιογενών καταλυτών, απαιτούν ομοιομορφία των διαστάσεων των νανοσωλήνων σε μεγάλες περιοχές. Παρουσιάζεται μικρογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) μιας σειράς SWCNTs, στην οποία η θεωρητική εσωτερική διάμετρος μπορεί να είναι τόσο μικρή όσο 0.4 nm. Πηγή: Δρ. Robert Hauge, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Rice.

Η εναλλακτική προσέγγιση θα απαιτούσε τη χρησιμοποίηση, της με έλεγχο των διαμέτρων ταξινόμησης των CNTs από αιωρήματα SWCNTs, που ακολουθείται από ευθυγράμμιση τους με βάση την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου και αυτοοργάνωση. Για να συνοψιστεί, η έρευνα για τις μεμβράνες CNTs αναφέρεται ότι βρίσκονται στο στάδιο της εξελικτικής τους δημιουργίας - πολυάριθμες αναγκαίες εφαρμογές μπορεί να προκύψουν στο κοντινό μέλλον - εντούτοις, διάφορα θεμελιώδη και εφαρμοσμένης μηχανικής ζητήματα παραμένουν ακόμα αδιευκρίνιστα. Επομένως, αυτός ο ιδιαίτερα ανταποδοτικός και θεμελιώδης διεπιστημονικός ερευνητικός τομέας χρειάζεται τις συνεργιστικές συνεισφορές της επιστήμης υλικών νανοκλίμακας, της εφαρμοσμένης μηχανικής σύνθετων υλικών, και των φαινομένων μεταφοράς για να δώσουν υποδειγματικά επιτεύγματα σε συμβατικές τεχνολογίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΓΡΑΦΕΝΙΟ

1. Εισαγωγή

Το πεδίο των γραφενίων συγκεντρώνει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον κατά τα πρόσφατα έτη και, ως εκ τούτου, η βιβλιογραφία περιλαμβάνει πληθώρα σημαντικών άρθρων ανασκοπήσεως. Πολλά από τα σχετικά άρθρα είναι θεωρητικά προσανατολισμένα, με χαρακτηριστικά παραδείγματα την ανασκόπηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων από τον Castro Neto και λοιπούς (2009)⁶ και μια πλέον εξειδικευμένη ανασκόπηση των ιδιοτήτων μεταφοράς ηλεκτρονίων από τους Das Sarma και λοιποί (2011)⁶. Από τις πειραματικές ανασκοπήσεις σημειώνονται ενδεικτικά οι λεπτομερείς αναλύσεις της χημικής σύνθεσης (Choi και λοιποί, 2010)⁶, των μεθόδων χαρακτηρισμού με φασματοσκοπία Raman (Ni και λοιποί, 2008a)⁶, των μηχανισμών φαινομένων μεταφοράς (Avouris, 2010 και Giannazzo και λοιποί, 2011)⁶, των σχετικών εφαρμογών των γραφενίων όπως οι κρυσταλλολυχνίες, της ενεργειακού χάσματος εφαρμοσμένης μηχανικής (Schwierz, 2010)⁶, και των οπτικοηλεκτρονικών τεχνολογιών των γραφενίων (Bonaccorso και λοιποί, 2010)⁶.

Το παρόν κεφάλαιο είναι δομημένο ως εξής: Αρχικά παρατίθεται μια ανασκόπηση της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών και των ιδιοτήτων των στην ενότητα II πριν γίνει εισαγωγή στις ιδιότητες δονήσεων, συμπεριλαμβανομένης της διασποράς φωνονίων, στην ενότητα III. Στην συνέχεια εκτίθενται οι διάφορες μέθοδοι σύνθεσης γραφενίων ενός στρώματος και αναλύεται ο χαρακτηρισμός των αντιστοίχων προϊόντων.

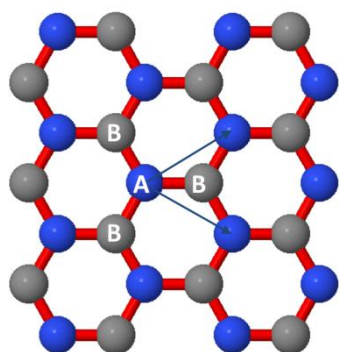
2. Η Ηλεκτρονιακή δομή

Το γραφένιο έχει μια αξιοπρόσεκτη ηλεκτρονιακή και κρυσταλλική δομή χάρη στη δομή του κρυστάλλου του. Τα άτομα άνθρακα διαμορφώνουν ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα σε ένα δισδιάστατο επίπεδο. Κάθε άτομο άνθρακα απέχει περίπου $a = 1.42 \text{ \AA}$ από τα τρία γειτονικά του άτομα, και με κάθε ένα από τα οποία μοιράζεται έναν σ -δεσμό. Ο τέταρτος δεσμός είναι ένας π -δεσμός, ο οποίος είναι προσανατολισμένος στην Z - διεύθυνση (έξω από το επίπεδο). Κάποιος μπορεί να απεικονίσει το π -τροχιακό ως ζευγάρι των συμμετρικών λοβών που προσανατολίζεται κατά μήκος του Z - άξονα και κεντροθετείται στον πυρήνα. Κάθε άτομο σχηματίζει έναν από τους π - δεσμούς, και υβριδοποιούνται έπειτα για να διαμορφώσουν ότι

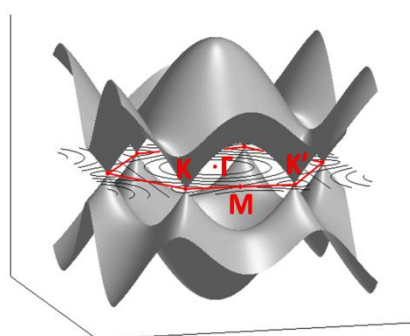
αναφέρεται ως π και π^* - ζώνες. Αυτές οι ζώνες είναι υπεύθυνες για τις περισσότερες από τις ιδιαίτερες ηλεκτρονιακές ιδιότητες του γραφενίου.

Το εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου μπορεί να θεωρηθεί ως σύστημα δύο τριγωνικών δικτυωτών πλεγμάτων που αλληλοσυνδέονται (σχήμα 1). Αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς στο παρελθόν το 1947 όταν ο Wallace υπολόγισε τη δομή ζωνών για ένα μονό στρώμα γραφίτη χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο (ή προσέγγιση) ισχυρής δέσμησης (tight-binding model) (Wallace, 1947)⁶.

Η δομή ζωνών συχνότερα μελετάται από τη σκοπιά της σχέσης μεταξύ της ενέργειας και της ορμής των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα δεδομένο υλικό. Δεδομένου ότι το γραφένιο περιορίζει την κίνηση των ηλεκτρονίων σε δύο διαστάσεις, ο διανυσματικός χώρος εκδήλωσης της ορμής των ηλεκτρονίων περιορίζεται επίσης σε δύο διαστάσεις. Ένα γράφημα της σχέσης της ενέργειας με την διασπορά ορμής για το γραφένιο δίδεται στο σχήμα 2 χρησιμοποιώντας την ισχυρής- δέσμησης προσέγγιση που συζητείται κατωτέρω.



Σχήμα 1. Τριγωνικά υποπλέγματα του γραφενίου. Κάθε άτομο (A) σε ένα υποπλέγμα έχει 3 πλησιέστερα άτομα (B) στο υποπλέγμα και αντιστρόφως.



Σχήμα 2. Η πρώτη ζώνη Brillouin και η δομή ζωνών του γραφενίου.

Ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στην ενέργεια, και οι οριζόντιοι στο κυματόνισμα της ορμής στο χώρο του αντιστρόφου πλέγματος του γραφενίου. Η προβολή της ζώνης Brillouin απεικονίζεται στο οριζόντιο επίπεδο (ονοματίζονται μερικά σημεία ενδιαφέροντος).

K και K' είναι οι δύο μη ισοδύναμες γωνίες της ζώνης και M είναι το μέσο. Γ είναι το κέντρο της ζώνης. Τα K και K' είναι επίσης γνωστά και ως σημεία Dirac, τα σημεία μετάπτωσης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας.

Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού-χάσματος επειδή οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους συναντούνται στα σημεία Dirac (σχήμα 2). Τα σημεία Dirac είναι θέσεις στο χώρο της ορμής, στην άκρη της ζώνης Brillouin. Υπάρχουν δύο σύνολα τριών σημείων Dirac. Κάθε σύνολο δεν είναι ισοδύναμο με το άλλο σύνολο των τριών. Τα δύο σύνολα ονομάζονται K και K'. Τα δύο σύνολα σημείων Dirac δίνουν στο γραφένιο κοίλα ίδιας ενεργειακής κατάστασης κβαντικά επίπεδα με $g_v = 2$. Τα σημεία K και K' είναι τα αρχικά σημεία ενδιαφέροντος κατά τη μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του γραφενίου. Αυτό είναι αξιοσημείωτο σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς ημιαγωγούς όπου το αρχικό σημείο ενδιαφέροντος είναι γενικά το Γ , όπου η ορμή είναι μηδέν. Μετά την αρχική εργασία (Wallace, 1947), η Hamiltonian στο μοντέλο ισχυρής δέσμησης, με βάση τις θέσεις υποπλέγματος A και B, δίνεται από την εξίσωση:

$$\mathcal{H}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} \epsilon_A & te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_3} \\ c.c. & \epsilon_B \end{pmatrix} \quad (1)$$

όπου $\epsilon_A = \epsilon_B = 0$ είναι οι θέσεις ενέργειας των ατόμων άνθρακα στις θέσεις A και B, το $\tau \sim 2.7$ eV είναι το επόμενο κοντινότερο σημείο μεταβάσεως (μεταξύ των θέσεων A και B), $a_1(\rightarrow) = a(1 \ 0)$, $a_2(\rightarrow) = a(-1/2, \sin[\pi/3])$, $a_3(\rightarrow) = a(-1/2, -\sin[\pi/3])$ είναι οι θέσεις των τριών κοντινότερων γειτόνων, και c.c. ο μιγαδικός συζυγής του στοιχείου πλέγματος εκτός διαγωνίου. Οι ιδιοτιμές αυτής της ισχυρής δέσμησης Hamiltonian παρουσιάζονται στο σχήμα 2 ως συνάρτηση του $k(\rightarrow) = (k_x, k_y)$.

2.1. Φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα

Εξετάζοντας προσεκτικά την περιοχή κοντά σε ένα από τα σημεία Dirac (K ή K') στο σχήμα 2, η κωνοειδής σχέση γραμμικής διασποράς γίνεται εμφανής. Η ενέργεια Fermi για ουδέτερο (ή ιδανικό) γραφένιο είναι στο επίπεδο της ενέργειας Dirac, η οποία είναι η ενέργεια του σημείου Dirac. Στις δομές γραφενίων, η ενέργεια Fermi μπορεί να είναι σημαντικά διαφορετική από την ενέργεια Dirac. Τα ηλεκτρόνια περίπου στο 1 eV της ενέργειας Dirac έχουν μια γραμμική σχέση διασποράς. Η περιοχή γραμμικής διασποράς περιγράφεται καλά από την εξίσωση Dirac για φερμιόνια χωρίς μάζα. Δηλαδή η πραγματική μάζα των φορέων φορτίων σε αυτή την περιοχή είναι μηδέν. Η σχέση διασποράς κοντά στα σημεία K εκφράζεται γενικά ως εξής:

$$E_{\pm}(k) \approx \pm \hbar v_F |k - K| \quad (2)$$

που αντιστοιχεί στο φάσμα Hamiltonian (όπως η Dirac) για χαμηλής ενέργειας χωρίς μάζα φερμιόνια Dirac (επίσης στη βάση υποπλέγματος $\{A, B\}$):

$$\mathcal{H}_K = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k} \quad (3)$$

Αυτή η Dirac Hamiltonian είναι απλά η επέκταση της ισχυρής - δέσμησης Hamiltonian της εξίσωσης (1) κοντά στο K με $\hbar v_F = 3ta/2$. Κοντά στο K' η Hamiltonian γίνεται $\mathcal{H}_{K'} = \hbar v_F \sigma^* (\rightarrow) k(\rightarrow)$, όπου $\sigma(\rightarrow) = (\sigma_x, \sigma_y)$ είναι το δισδιάστατο διάνυσμα πινάκων Pauli (και το * υποδεικνύει το μιγαδικό συζυγή), $k(\rightarrow)$ είναι το διάνυσμα κύματος, και η ταχύτητα Fermi είναι $v_F \approx 10^6$ m/s, ή 1/300 της ταχύτητας του φωτός στο κενό. Οι φορτισμένοι φορείς στο γραφένιο συμπεριφέρονται όπως τα σχετιστικά σωματίδια με πραγματική ταχύτητα αυτή του φωτός που δίνεται από την ταχύτητα Fermi. Αυτή η συμπεριφορά είναι μια από τις πιο ενδιαφέρουσες πτυχές του γραφενίου, και είναι ο λόγος για ένα μεγάλο μέρος της προσοχής που του έχει δοθεί.

2.2. Χειραλικότητα

Τα φαινόμενα μεταφοράς στο γραφένιο εμφανίζουν μια νέας μορφής χειραλικότητα η οποία περιγράφεται εν συντομία. Κάθε υποπλέγμα γραφενίου μπορεί να θεωρηθεί ως αρμόδιο για έναν κλάδο της διασποράς. Αυτοί οι κλάδοι διασποράς αλληλεπιδρούν πολύ ασθενώς ο ένας με τον άλλο.

Αυτή η χειραλικότητα υποδεικνύει την ύπαρξη ενός ψευδο- spin κβαντικού αριθμού για τους φορτισμένους φορείς. Αυτός ο κβαντικός αριθμός είναι ανάλογος με το spin αλλά είναι απολύτως ανεξάρτητος από το «πραγματικό» spin. Το ψευδο - spin μας επιτρέπει να διακρίνουμε την συνεισφορά εκάστου των υποπλεγμάτων. Αυτού του είδους η ανεξαρτησία καλείται χειραλικότητα λόγω της μη δυνατότητας να μετασχηματιστεί ο ένας τύπος διασποράς στον άλλον (Das Sarma και λοιποί, 2011)⁶. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της χειραλικότητας είναι ότι δεν δύναται να μετασχηματισθεί ένα δεξί σε ένα αριστερό χέρι με μόνο τις μεταφορές, τις κλιμακώσεις, και τις εναλλαγές. Η χειραλικότητα του γραφενίου μπορεί επίσης να

γίνει κατανοητή με όρους συνεισφορών των μητρών Pauli στην ομοειδή με την Dirac Hamiltonian που περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο.

2.3. Το παράδοξο του Klein

Μια παράδοξη ιδιότητα της Dirac Hamiltonian είναι ότι οι φορείς φορτίων δεν μπορούν να περιοριστούν από τα ηλεκτροστατικά δυναμικά. Στους παραδοσιακούς ημιαγωγούς, εάν ένα ηλεκτρόνιο προσκρούσει σε ένα ηλεκτροστατικό φράγμα το οποίο έχει ύψος πάνω από την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου, η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου θα παρέλθει σταδιακά μέσα στο φράγμα και θα χάσει την ισχύ της εκθετικά με την απόσταση μέσα στο φράγμα. Αυτό σημαίνει ότι όσο ψηλότερο και ευρύτερο είναι το ηλεκτροστατικό φράγμα, τόσο περισσότερο η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων φθίνει (θα μηδενιστεί) πριν φθάσει στην άλλη πλευρά του φράγματος. Κατά συνέπεια, όσο ψηλότερο και ευρύτερο είναι ένα ηλεκτροστατικό φράγμα τόσο μικρότερη είναι η πιθανότητα κβαντικής διαπέρασης του ηλεκτρονίου μέσα από το φράγμα.

Εντούτοις, εάν τα σωματίδια κυβερνώνται από την εξίσωση Dirac, η πιθανότητα μετάδοσης των στην πραγματικότητα αυξάνεται με την αύξηση του ύψους του ηλεκτροστατικού φράγματος. Ένα ηλεκτρόνιο Dirac προσκρούοντας σε ένα υψηλό φράγμα θα μετατραπεί σε οπή, και θα διαδοθεί μέσω του φράγματος έως ότου φθάσει στην άλλη πλευρά, όπου θα μετατραπεί ξανά σε ηλεκτρόνιο. Αυτό το φαινόμενο καλείται παράδοξο φαινόμενο σήραγγος Klein.

Μια εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι ότι η αύξηση του ύψους του φράγματος οδηγεί σε έναν αυξανόμενο βαθμό ταύτισης ρυθμών (τρόπων) μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων των οπών μέσα στο φράγμα και των ηλεκτρονίων έξω από αυτό. Όταν οι ρυθμοί (τρόποι) αντιστοιχούνται τέλεια (στην περίπτωση ενός απείρως υψηλού φράγματος), έχουμε την τέλεια μετάδοση μέσω του φράγματος. Στην περίπτωση του γραφενίου, η χειραλικότητα που εξετάστηκε παραπάνω οδηγεί σε μια κυμαινόμενη πιθανότητα μετάδοσης εξαρτώμενη από τη γωνία προσπτώσεως στο φράγμα (Katsnelson και λοιποί, 2006)⁶.

Μερικά πειραματικά αποτελέσματα έχουν ερμηνευθεί ως ενδείξεις για ύπαρξη φαινομένου Klein. Η διαπέραση Klein έχει παρατηρηθεί μέσω ηλεκτροστατικών φραγμάτων, τα οποία δημιουργήθηκαν από τάσεις εισόδων (Stander και λοιποί, 2009)⁶. Παρόμοιες επιδράσεις έχουν παρατηρηθεί επίσης σε ετεροδομές γραφενίου στενού φάσματος εκπομπής (Young και Kim, 2009)⁶.

2.4. Το Γραφένιο σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά

Παρακάτω συνοψίζονται μερικές από τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες του γραφενίου συγκρίνοντας το με τα παραδοσιακότερα υλικά όπως οι 2D ημιαγωγοί.

1. Οι παραδοσιακοί ημιαγωγοί έχουν ένα πεπερασμένο χάσμα ζωνών ενώ το γραφένιο έχει ένα ονομαστικό χάσμα ίσο με μηδέν. Συνήθως, η μελέτη της κίνησης του ηλεκτρονίου και της οπής μέσω ενός ημιαγωγού πρέπει να γίνεται με υλικά στα οποία έχει γίνει νόθευση με διαφορετικούς τρόπους. Εντούτοις, στο γραφένιο η φύση ενός φορέα αλλάζει στο σημείο Dirac από ηλεκτρόνιο σε οπή ή και αντίστροφα. Κατά μια σχετική παρατήρηση, το επίπεδο Fermi στο γραφένιο είναι πάντα μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας ή σθένους ενώ στους συμβατικούς ημιαγωγούς εμπίπτει συχνά στο χάσμα ζωνών όταν συναρτάται με μη καθарές καταστάσεις υλικών.
2. Η διασπορά στο γραφένιο είναι χειραλική. Αυτό συσχετίζεται με μερικές πολύ διακριτές συμπεριφορές του υλικού όπως το φαινόμενο Klein.
3. Το γραφένιο έχει μια γραμμική σχέση διασποράς ενώ οι ημιαγωγοί τείνουν να έχουν δευτέρου βαθμού παραβολική διασπορά.. Πολλές από τις εντυπωσιακές φυσικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να θεωρηθούν αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος.
4. Το γραφένιο είναι πολύ πιο λεπτό από ένα παραδοσιακό 2D νέφος ηλεκτρονίων (2D electron gas - 2DEG). Το παραδοσιακό 2DEG σε ένα λεπτό στρώμα αγωγού ή ετεροδομής τείνει να έχει ενεργό πάχος περίπου 5-50 nm. Αυτό οφείλεται στους περιορισμούς στην κατασκευή και το γεγονός ότι οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων εμφανίζουν ένα βαθμιαίο τελείωμα, το οποίο τροποποιείται - εκτείνεται μέσα στα φράγματα . Το γραφένιο αφ' ετέρου είναι μόνο ένα απλό στρώμα ατόμων άνθρακα, που θεωρείται γενικά να έχει πάχος περίπου 3 Å (δύο φορές το μήκος του δεσμού άνθρακα-άνθρακα). Τα ηλεκτρόνια που άγονται μέσω του γραφενίου περιορίζονται στον Z-άξονα σε πολύ μεγαλύτερη έκταση από εκείνα που άγονται μέσω του παραδοσιακού 2D νέφους ηλεκτρονίων.
5. Το γραφένιο έχει βρεθεί να έχει μια πεπερασμένη ελάχιστη αγωγιμότητα , ακόμη και στην περίπτωση μη παρουσίας φορέων φορτίου (Novoselov και λοιποί, 2005, Tan και λοιποί, 2007)⁶. Αυτό αποτελεί θέμα για την κατασκευή κρυσταλλολυχνιών (τρανζίστορ) επίδρασης πεδίου (FET), δεδομένου ότι συμβάλλει σε σχετικά χαμηλές αναλογίες on/off όταν βασίζονται σε γραφένιο.

3. Ιδιότητες ταλαντώσεων πλέγματος

Παρόλο που οι ηλεκτρονικές ιδιότητες έχουν προσελκύσει το μεγαλύτερο μέρος του ενδιαφέροντος για το γραφένιο, οι ιδιότητες ταλαντώσεων πλέγματος είναι μεγάλης σπουδαιότητας επίσης. Ευθύνονται για μια σειρά συναρπαστικών ιδιοτήτων όπως οι μοναδικές θερμικές αγωγιμότητες. Δεδομένου ότι το γραφένιο αποτελείται από ένα ελαφρύ άτομο, και οι δεσμοί μέσα στο επίπεδο είναι πολύ ισχυροί, το γραφένιο παρουσιάζει μια πολύ υψηλή ταχύτητα μετάδοσης ηχητικών κυμάτων. Αυτή η μεγάλη ταχύτητα μετάδοσης του ήχου είναι ο λόγος για την πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου που είναι χρήσιμη σε πολλές εφαρμογές. Επιπλέον, οι ιδιότητες ταλαντώσεων αποτελούν εργαλείο για την κατανόηση άλλων ιδιοτήτων των γραφενίων, συμπεριλαμβανομένων των οπτικών ιδιοτήτων μέσω της σκέδασης φωνονίων-φωτονίων (π.χ. στη σκέδαση Raman) και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μέσω της σκέδασης ηλεκτρονίων - φωνονίων.

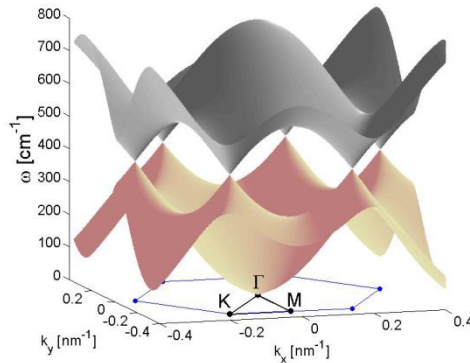
3.1. Διασπορά Φωνονίων

Οι περισσότερες από τις ιδιότητες δονήσεων του γραφενίου μπορούν να γίνουν κατανοητές με τη βοήθεια της συσχέτισης τους με τη διασπορά φωνονίων. Κατά τρόπο ενδιαφέροντα, η διασπορά φωνονίων έχει κάποια ομοιότητα με την ηλεκτρονιακή δομή ζωνών που συζητείται στο προηγούμενο τμήμα, ή οποία προέρχεται από την ίδια κυψελωτή δομή (οι εκτός επιπέδου ρυθμοί-τρόποι παρουσιάζονται στο σχήμα 3). Προκειμένου να ληφθεί η διασπορά φωνονίων είναι απαραίτητο να θεωρηθούν οι τρόποι δόνησης του κρυστάλλου στη θερμική ισορροπία. Αυτό γίνεται με την εξέταση της μετατόπισης κάθε ατόμου από τη θέση ισορροπίας, γραφόμενης ως u_n (\rightarrow) για το άτομο ενονομαζόμενο με n . Κάθε άτομο συνδέεται επιδρώντας με τα γειτονικά του με μερικές ροποειδείς και διαμήκειες σταθερές δύναμης, οι οποίες εξαρτώνται μόνο από τις σχετικές θέσεις των ατόμων. Αυτό επιτρέπει σε κάποιον να γράψει τη νευτώνεια συνδεδεμένη εξίσωση της κίνησης στο χώρο συχνοτήτων ως:

$$-\sum_m \Phi_{m,n} \vec{u}_m = \omega^2 \vec{u}_n, \quad (4)$$

όπου στο γραφένιο το άθροισμα του m είναι συνήθως για τα δεύτερα ή τέταρτα πλησιέστερα γειτονικά, με τους αντίστοιχους συντελεστές $\Phi_{m,n}$, επίσης γνωστούς ως δυναμικός πίνακας. Στο γραφένιο, και επίσης στην ηλεκτρονιακή δομή, τα δύο υποπλέγματα A και B πρέπει να θεωρηθούν πλήρως και ξεκάθαρα για να λυθούν για

τον μοναδιαίο πίνακα του δυναμικού πίνακα. Έτσι τα άτομα μπορούν να ταλαντωθούν και στις τρεις διαστάσεις, και ως εκ τούτου ο δυναμικός πίνακας πρέπει να γραφεί με όρους και των δύο υποπλεγμάτων A και B καθώς επίσης και των 3 διαστάσεων του χώρου. Αυτό οδηγεί σε δυναμικό πίνακα σε αμοιβαίο χώρο $\Phi_{m,n}(\mathbf{k}(\rightarrow))$, ο οποίος δίνεται από ένα 6 X 6 πίνακα υποθέτοντας $u(\rightarrow)_n^{A,B} \sim e^{i\mathbf{k}(\rightarrow)\cdot\mathbf{R}_n^{A,B}(\rightarrow)}$.

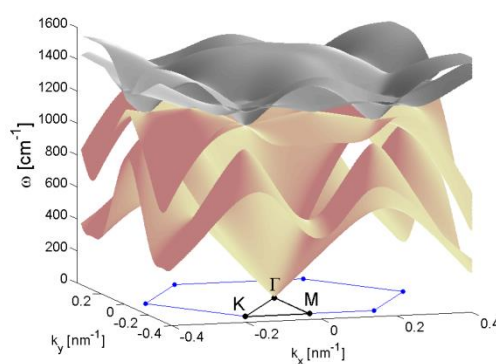


Σχήμα 3. Η πρώτη ζώνη Brillouin και οι εκτός επιπέδου τρόποι φωνονίων. Η σχέση διασποράς φωνονίων των τρόπων ZA και ZO ως συνάρτηση του εντός -επιπέδου εφαπτομενικού διανύσματος $\mathbf{k}(\rightarrow)$. Ο κάθετος άξονας είναι η συχνότητα των φωνονίων, ενώ οι οριζόντιοι άξονες είναι το διάστημα της ορμής στο δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου. Η σχέση διασποράς λαμβάνεται χρησιμοποιώντας το πρότυπο του δεύτερου-πλησιέστερου-γειτονικού ατόμου για το γραφένιο (Falkovsky, 2007). Η γκριζα επιφάνεια αντιστοιχεί στον (οπτικό) τρόπο ZO, ενώ η ροζ επιφάνεια παρουσιάζει (ακουστικό) τρόπο ZA. Επίσης παρουσιάζονται τα αντίστοιχα σημεία K, Γ, και M της ζώνης Brillouin.

Εδώ εφαρμόζεται το θεώρημα του Bloch, όπου $\mathbf{R}_n^{A,B}(\rightarrow)$ είναι η θέση ισορροπίας του ατόμου n στο υποπλέγμα A και B, αντίστοιχα. Δύο από τις μοναδιαίες τιμές αντιστοιχούν στις εκτός επιπέδου ταλαντώσεις, το ZA (ακουστικές) και το ZO (οπτικές), και οι υπολειπόμενες τέσσερις αντιστοιχούν στις ταλαντώσεις του επιπέδου: TA (εγκάρσιες ακουστικές), TO (εγκάρσιες οπτικές), LA (διαμήκειες ακουστικές) και LO (διαμήκειες οπτικές) .

Οι τρόποι ZA και ZO υποτίθεται συχνά ότι ελαχιστοποιούνται από τους τρόπους του επιπέδου (Falkovsky, 2007)⁶, το οποίο οδηγεί σε μια απλή σχέση διασποράς πολύ παρόμοια με την ηλεκτρονική δομή ζωνών όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η διασπορά είναι δευτέρου βαθμού στο σημείο Γ, το

οποίο είναι ασύνηθες για τους ακουστικούς τρόπους. Αντίθετα, ένα απλό πρότυπο φωνονίων στο γραφένιο βασισμένο στα ατομικά δυναμικά περιέχει μόνο τρεις παραμέτρους και οδηγεί σε γραμμική διασπορά για τον τρόπο ZA (Adamyan και Zavalniuk, 2011)⁶. Εντούτοις, τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται να είναι πιο σύμφωνα με μια δευτέρου βαθμού διασπορά (σχήμα. 5) (Dresselhaus - και Eklund, 2000, Popov, 2004)⁶. Στα σημεία K και K' ανακτούμε μια δομή κώνου παρόμοια με τους κώνους Dirac στην ηλεκτρονική δομή. Εντούτοις, η πυκνότητα των καταστάσεων των φωνονίων δεν μηδενίζεται σε αυτά τα σημεία λόγω της παρουσίας των τρόπων στο επίπεδο.

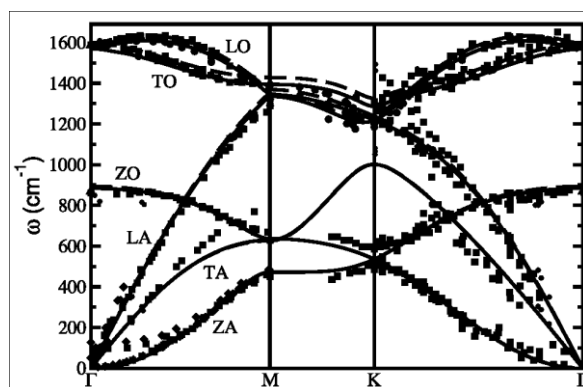


Σχήμα 4. Η πρώτη ζώνη Brillouin και οι εντός επιπέδου τρόποι φωνονίων. Η σχέση διασποράς φωνονίων των τρόπων TO και LO σε γκρίζο και οι τρόποι TA και LA στο ροζ ως συνάρτηση του κατά μήκος του επιπέδου εφαπτομενικού διανύσματος $k(\rightarrow)$. Οι διαμήκεις τρόποι είναι πάνω από τους εγκάρσιους τρόπους. Ο κάθετος άξονας είναι η συχνότητα φωνονίων, ενώ οι οριζόντιοι άξονες είναι το διάστημα ορμής στο δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου.

Οι τρόποι στο επίπεδο αποτελούνται από δύο ακουστικούς τρόπους και δύο οπτικούς τρόπους. Αυτοί οι τρόποι μπορούν να ληφθούν από το συμπυκνωμένο πίνακα δυναμικών του επιπέδου, ο οποίος μπορεί να περιγραφεί από ένα πίνακα 4×4 , υποθέτοντας κανένα δεσμό στους εκτός επιπέδου τρόπους. Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που δίνονται από την αναφορά (Falkovsky, 2007), οι τρόποι στο επίπεδο παρουσιάζονται στο σχήμα 4.

Οι τρόποι εντός επιπέδου εμφανίζουν την αναμενόμενη γραμμική διασπορά στο σημείο Γ . Οι εγκάρσιοι τρόποι ακολουθούν τους διαμήκεις τρόπους αλλά με μία ελαφρώς χαμηλότερη συχνότητα, και για τους ακουστικούς και για τους οπτικούς τρόπους. Για τη σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα, είναι πιο κατανοητό να

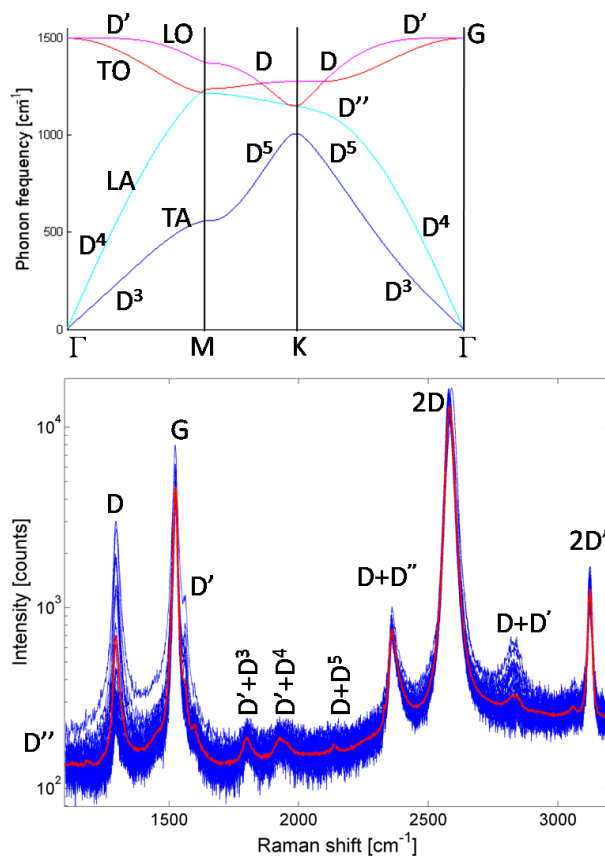
παρουσιαστεί η σχέση διασποράς ακολουθώντας τις επιφανειακές τομές κατά μήκος των γραμμών Γ M, MK και K Γ στη ζώνη Brillouin. Μια εκτενής αναφορά των πειραματικών δεδομένων για το γραφίτη παρουσιάζεται στο σχήμα 5 μαζί με υπολογισμούς εξ' αρχής. Τα δεδομένα λήφθηκαν χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές, συμπεριλαμβανομένης της σκέδασης νετρονίων, της φασματοσκοπίας ενεργειακής απώλειας ηλεκτρονίων, της σκέδασης ακτίνων X, της υπέρυθρης απορρόφησης και πειράματα διπλής απόκρισης σκέδασης Raman (Wirtz και Rubio, 2004)⁶. Δεν υπάρχουν άλλα συγκριτικά εκτενή δεδομένα όσον αφορά το γραφένιο ακόμα, αλλά αναμένεται να είναι παρόμοια με του γραφίτη, δεδομένου ότι η σύνδεση μεταξύ των επιπέδων στον δεύτερο είναι πολύ ασθενής.



Σχήμα 5. Πειραματική σχέση διασποράς φωνονίων στο γραφίτη. Απεικονίζονται όλοι οι τρόποι φωνονίων, συμπεριλαμβανομένων των εντός και εκτός επιπέδου τρόπων. Τα δεδομένα (πλήρη σύμβολα) παρατίθενται σε σχέση με τα ειδικά σημεία συμμετρίας Γ , K, και M και τα αποτελέσματα υπολογισμών εξ' αρχής (συνεχείς γραμμές). (Wirtz and Rubio, 2004).

Τα περισσότερα από τα δεδομένα όσον αφορά το γραφένιο προέρχονται από φασματοσκοπία Raman τα οποία επιτρέπουν τον προσδιορισμό του φάσματος φωνονίων πλησίον των ειδικών σημείων συμμετρίας.

Το παραπάνω απεικονίζεται στο σχήμα 6, όπου η θεωρητική διασπορά φωνονίων (Falkovsky, 2007)⁶ παρουσιάζεται με τις τιμές που αντιστοιχούν στις διάφορες κορυφές Raman. Οι κορυφές Raman καθορίζουν τις ενέργειες φωνονίων για μερικές τιμές της ορμής.



Σχήμα 6. Θεωρητική διασπορά φωνονίων του γραφενίου και φάσμα Raman γραφενίου μεγάλης κλίμακας. Οι ετικέτες – συντομογραφίες (G, D, 2D, κ.λπ.) προσδιορίζουν τις κορυφές του φάσματος Raman με τις αντίστοιχες ενέργειες φωνονίων (Rao και λοιποί, 2011, Venezuela και λοιποί, 2011). Μόνο οι εντός -επιπέδου τρόποι παρουσιάζονται δεδομένου ότι είναι οι μόνοι που είναι ενεργοί για τη φασματοσκοπία Raman. Διάφορες Raman σειρές δεδομένων γραφενίων ¹³C, παρουσιάζονται με μπλε που λαμβάνονται από διαφορετικά σημεία του ίδιου δείγματος με μήκος κύματος Laser 514 nm. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στο μέσο όρο των σειρών δεδομένων. Η διασπορά φωνονίων υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τη μάζα ¹³C.

Τα δεδομένα Raman αφορούν στα γραφένια που αναπτύχθηκαν με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) ¹³C. Το πιο συμβατικό φάσμα από ¹²C γραφένιο είναι παρόμοιο εκτός από τον επανα-υπολογισμό των κορυφών Raman λόγω της αλλαγής μάζας. Άλλες πτυχές του φάσματος Raman συζητούνται στην ενότητα V.

Μια σημαντική συνέπεια σχετιζόμενη με τη διασπορά φωνονίων στο γραφένιο είναι η πολύ υψηλή τιμή ταχύτητας μετάδοσης του ήχου μέσα στο γραφενικό επίπεδο, περίπου $C_{ph} = 20 \text{ km/s}$ (Adamyan και Zavalniuk, 2011)⁶, το οποίο οδηγεί σε πολύ υψηλές θερμικές αγωγιμότητες.

3.2. Η θερμική αγωγιμότητα

Από την κινητική θεωρία των αερίων, η θερμική αγωγιμότητα λόγω των φωνονίων δίνεται από τον τύπο $k \sim c_{ph} C_v(T)\lambda$, όπου $C_v(T)$ είναι η ειδική θερμότητα ανά μονάδα όγκου και λ η μέση ελεύθερη διαδρομή του φωνονίου. Αυτό εισάγει την ιδέα ότι αφού το c_{ph} είναι πολύ μεγάλο στο γραφένιο, κάποιος μπορεί να αναμένει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα. Πράγματι, τα πειράματα πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου δίνουν $k \approx 3080-5150 \text{ W/mK}$ και μια μέση ελεύθερη διαδρομή φωνονίου $\lambda \approx 775 \text{ nm}$ για ένα σύνολο φυλλιδίων γραφενίου (Balandin και λοιποί., 2008, Ghosh και λοιποί., 2008)⁶.

Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το γραφένιο είναι ένας καλός υποψήφιος για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές, καθώς η υψηλή θερμική αγωγιμότητα διευκολύνει τη διάχυση της θερμότητας στις επαφές και επιτρέπει την κατασκευή πιο συμπαγών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Τα φωνόνια επίσης παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στη μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω σκέδασης ηλεκτρονίου-φωνονίου.

4. Σύνθεση γραφενίων

Δεδομένου ότι το γραφένιο απομονώθηκε το 2004 από τους Geim και Novoselov χρησιμοποιώντας την σήμερα διάσημη μέθοδο κολλητικών ταινιών (Scotch tape), έχουν αναπτυχθεί πολλές διεργασίες για να παραγάγουν τα μερικών έως μονού (ένα) στρώματος γραφένια⁶. Η κύρια μέριμνα στη σύνθεση γραφενίων είναι να παραχθούν δείγματα με υψηλή κινητικότητα φορέων και χαμηλή πυκνότητα ατελειών. Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει καμία μέθοδος που να μπορεί να συνδυάσει τη μηχανική αποφλοιώση (διόγκωση) για την παραγωγή υψηλής ποιότητας, υψηλής κινητικότητας φυλλιδίων γραφενίων. Εντούτοις, η μηχανική αποφλοιώση είναι χρονοβόρα διεργασία που περιορίζεται σε μικρής κλίμακας παραγωγή. Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για παραγωγή γραφενίων μεγάλης κλίμακας κατάλληλων για εύκαμπτα διαφανή ηλεκτρονικά, κρυσταλλολυχνίες, κ.λπ..

Υπάρχουν κάποιοι ενδοιασμοί στην παραγωγή μεγάλης κλίμακας γραφενίων όσον αφορά στην ποιότητα και τη συνέπεια μεταξύ των δειγμάτων καθώς επίσης και στο κόστος και το βαθμό δυσκολίας που εμπεριέχεται στη μέθοδο. Ο πίνακας I παρουσιάζει μια περίληψη μερικών από τις πιο σημαντικές μεθόδους σύνθεσης. Παρατίθενται ο χαρακτηριστικός αριθμός στρωμάτων γραφενίου που παράγονται καθώς επίσης και οι επιτευχθείσες διαστάσεις μέχρι σήμερα. Για σύγκριση οι κινητικότητες που απαριθμούνται είναι για τα γραφένια που μεταφέρονται σε

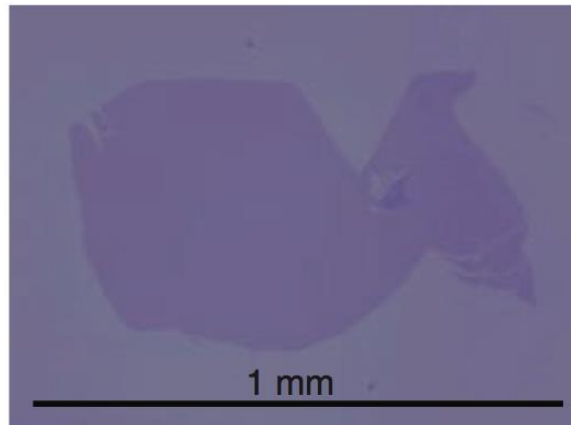
Μέθοδος	Αριθμός στρωμάτων	Μέγεθος	Κινητικότητα ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Αποφλοιώση	1 έως 10+	1 mm ^a	15000 ^b
Θερμική SiC	1 έως 4	50μm ^c	2000 ^c
Ni-CVD	1 έως 4	1 cm ^d	3700 ^d
Cu-CVD	1	65 cm ^e	16000 ^f

Πίνακας 1⁶. Σύγκριση των μεθόδων σύνθεσης του γραφενίου. Απεικονίζονται χαρακτηριστικοί αριθμοί στρωμάτων που παράγονται, το μέγεθος των στρωμάτων γραφενίου (η μεγαλύτερη διάσταση) και η κινητικότητα σε υπόστρωμα Si/SiO₂. a: Geim,2009), b: (Novoselov και λοιποί, 2005), c: (Emtsev και λοιποί, 2009), d:(Kim και λοιποί, 2009), e: (Bae και λοιποί, 2010), f: (Li και λοιποί, 2010b).

επιφάνειες Si/SiO₂, δεδομένου ότι η κινητικότητα των ηλεκτρονίων στο γραφένιο είναι εξαρτώμενη σε μεγάλο βαθμό από το υπόστρωμα.

4.1. Μηχανική αποφλοιώση

Αναπτύχθηκε από τους Geim και Novoselov, και η διεργασία αποφλοιώσης χρησιμοποιεί HOPG (υψηλά προσανατολισμένο πυρολυτικό γραφίτη) ως πρόδρομο. Το HOPG υποβλήθηκε σε επίδραση πλάσματος οξυγόνου για να δημιουργήσει mesas βάθους 5 μm και αυτά τα mesas συμπίεστηκαν έπειτα σε ένα στρώμα φωτοανθεκτικού υλικού. Το φωτοανθεκτικό στρώμα εψήθη και ο HOPG αποκολλήθηκε από το στρώμα. Η κολλητική ταινία χρησιμοποιήθηκε για να αποφλοιώσει επανειλημμένως φυλλίδια γραφίτη από τα mesas. Αυτά τα λεπτά φυλλίδια απελευθερώθηκαν έπειτα σε ακετόνη και συλλέχθηκαν σε επιφάνεια Si/SiO₂ (Novoselov και λοιποί, 2004)⁶ (σχήμα 7). Τα μερικών στρωμάτων φυλλίδια (FLG) γραφενίων ταυτοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορά αντίθεσης σε οπτικό μικροσκόπιο και τα μονού στρώματος με τη χρήση SEM. Χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική οι Geim και Novoselov ήταν σε θέση να παραγάγουν μερικών και μονού στρώματος γραφένια με διαστάσεις μέχρι 10 μm (Novoselov και λοιποί, 2004). Τα μερικών στρωμάτων φυλλίδια γραφενίων βρέθηκε να έχουν βαλλιστικές μεταφορές σε θερμοκρασία δωματίου και κινητικότητες τόσο υψηλές όσο $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ επάνω σε επιφάνειες Si/SiO₂ (Novoselov και λοιποί, 2005)⁶. Η μέθοδος των κολλητικών ταινιών μπορεί να παραγάγει φυλλίδια με πλευρές μέχρι 1 mm στο μήκος (Geim, 2009)⁶, άριστης ποιότητας και κατάλληλων για βασική έρευνα. Ωστόσο,



Σχήμα 7. Μονού στρώματος γραφένιο που παράγεται με μηχανική αποφλοιώση. Μεγάλο δείγμα με μήκος 1 mm σε Si/SiO₂.

η διαδικασία είναι περιορισμένη σε μικρά μεγέθη και δεν μπορεί να κλιμακωθεί σε βιομηχανική παραγωγή.

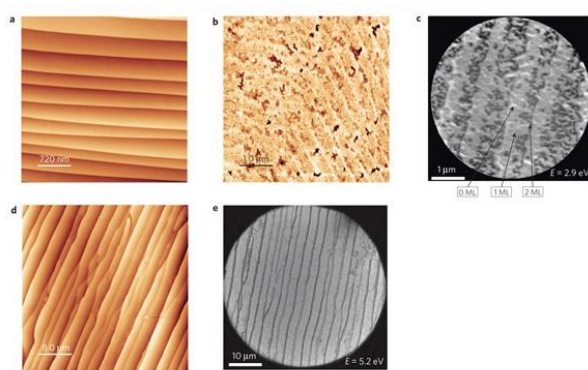
4.2. Θερμική διάσπαση SiC

Η θερμική διάσπαση του καρβιδίου του πυριτίου είναι μια τεχνική που αποτελείται από θέρμανση του SiC σε πολύ υψηλό κενό (UHV) και θερμοκρασίες μεταξύ 1000 °C και 1500 °C. Αυτό προκαλεί εξάχνωση του Si από το υλικό αφήνοντας πίσω του μια πλούσια σε άνθρακα επιφάνεια. Οι μελέτες με μικροσκοπία χαμηλής ενέργειας ηλεκτρονίων (LEEM) δείχνουν ότι αυτό το στρώμα άνθρακα είναι γραφιτικής βάσης, και προτείνεται ότι η τεχνική θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να διαμορφώσει γραφένια (Hass και λοιποί, 2008)⁶.

Οι Berger και de Heer παρήγαγαν μερικών στρωμάτων γραφένια με θερμική διάσπαση του SiC⁶. Η επιφάνεια του Si από έναν μονό κρύσταλλο 6H-SiC προετοιμάστηκε αρχικά με οξείδωση ή επίδραση H₂ προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα της. Το δείγμα θερμάνθηκε με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων σε UHV στους 1000 °C για να αφαιρεθεί το στρώμα οξειδίων. Μόλις αφαιρέθηκε το οξείδιο τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 1250-1450 °C, με συνέπεια το σχηματισμό λεπτών γραφιτικών στρωμάτων. Χαρακτηριστικά, μεταξύ 1 και 3 στρωμάτων διαμορφώθηκαν ανάλογα με τη θερμοκρασία διάσπασης. Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, παρήχθησαν συσκευές με κινητικότητες 1100 cm²V⁻¹s⁻¹ (Berger και λοιποί, 2004)⁶.

Αυτή η τεχνική είναι σε θέση να παράγει στρώματα γραφενίων σε κλίμακα wafer (δίσκου) και είναι ενδεχομένως ενδιαφέρουσα για την βιομηχανία ημιαγωγών. Διάφορα ζητήματα παραμένουν ακόμα ανοικτά, όπως ο έλεγχος ειδικότερα του αριθμού των παραχθέντων στρωμάτων, την επαναληψιμότητα της αναπτύξεως σε μεγάλες επιφάνειες και τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα SiC (Choi και λοιποί, 2010)⁶.

Ο Emtsev και λοιποί, διαπίστωσε ότι με τη θέρμανση του SiC σε Ar σε πίεση 900 mbar, σε αντιδιαστολή με τις συνθήκες υψηλού κενού (UHV) ήταν σε θέση να μειώσουν την τραχύτητα της επιφάνειας και να παραγάγουν πολύ μεγαλύτερα συνεχή στρώματα γραφενίων, έως 50 μm στο μήκος. Τα γραφένια στο SiC χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και LEEM, όπως φαίνεται στο σχήμα 8. Μέτρησαν κινητικότητες ηλεκτρονίων έως $2000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Emtsev και λοιποί, 2009).



Σχήμα 8. Γραφένιο που παράγεται από τη θερμική διάσπαση του SiC. (a) εικόνα AFM της αύξησης γραφενίου σε SiC ανοπτημένου σε UHV. (b) εικόνα LEEM γραφενίου αυξημένου σε UHV. (c) εικόνα AFM γραφενίου ανοπτημένου σε Ar σε 900 mbar. (d) εικόνα LEEM γραφενίου ανοπτημένου υποστρώματος SiC σε Ar, που δείχνει περιοχές μέχρι 50 μm στο μήκος (Emtsev και λοιποί, 2009).

Ο Juang και λοιποί συνέθεσαν, σε μέγεθος χιλιοστομέτρου, μερικών έως μονού στρώματος φύλλα γραφενίων χρησιμοποιώντας υπόστρωμα SiC επικαλυμένο με λεπτό στρώμα Ni⁶. 200 nm Ni εξατμίστηκαν - αποτέθηκαν επάνω στην επιφάνεια του SiC και το δείγμα θερμάνθηκε στους 750 °C υπό κενό. Το γραφένιο βρέθηκε να διαχωρίζεται στην επιφάνεια του Ni κατά την ψύξη. Αυτό έδωσε ένα συνεχές στρώμα γραφενίου πάνω σε ολόκληρη την επιφάνεια του Νικελίου (Juang και λοιποί, 2009)⁶.

Ο Unarunotai και λοιποί έχουν αναπτύξει μια τεχνική μεταφοράς του γραφενίου που συντίθεται στο SiC επάνω σε ανεξάρτητα υποστρώματα μονωτές⁶. Το γραφένιο αρχικά παράχθηκε χρησιμοποιώντας μια χαρακτηριστική θερμική διάσπαση της τεχνικής SiC. Ένα διστρωματικό υμένιο χρυσού/πολυμιδίου εναποτέθηκε επάνω στο δίσκο του SiC αφαιρέθηκε και τοποθετήθηκε επάνω σε ένα νέο υπόστρωμα Si/SiO₂.

Τα στρώματα χρυσού/πολυμιδίου απομακρύνθηκαν με χρήση πλάσματος οξυγόνου (επίδραση δρώντων ιόντων). Μ' αυτό τον τρόπο παράχθηκαν μονού στρώματος φυλλίδια γραφενίου με επιφάνειες της τάξεως mm² (Unarunotai και λοιποί, 2009)⁶.

4.3. Χημική εναπόθεση ατμών

Σε αντίθεση με τη θερμική διάσπαση του SiC, όπου ο άνθρακας είναι ήδη παρών στο υπόστρωμα, στην χημική εναπόθεση ατμών (CVD), ο άνθρακας παρέχεται υπό μορφή αερίου και ένα μέταλλο χρησιμοποιείται ως καταλύτης και ως υπόστρωμα για να αναπτυχθεί το στρώμα του γραφενίου.

4.3.α. Ανάπτυξη σε νικέλιο

Ο Yu και λοιποί ανέπτυξαν φύλλα γραφενίου μερικών - στρωμάτων σε φύλλα Ni. Τα φύλλα Ni αρχικά ανοπτήθηκαν σε υδρογόνο και εκτέθηκαν έπειτα σε περιβάλλον CH₄-Ar-H₂ σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 1000 °C για 20 λεπτά. Τα φύλλα Ni έπειτα ψύχθηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς μεταξύ 20 °C/s και 0.1 °C/s. Το πάχος των στρωμάτων των γραφενίων βρέθηκε να εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης, με τα μερικών – στρωμάτων γραφένια (χαρακτηριστικά 3-4 στρώματα) να παράγονται με ρυθμό ψύξης 10 °C/s. Οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ψύξης οδηγούν σε παχύτερα στρώματα γραφίτη, ενώ η πιο αργή ψύξη αποτρέπει τον άνθρακα από το να διαχωριστεί στην επιφάνεια του φύλλου Ni (Yu και λοιποί, 2008)⁶.

Για να μεταφερθούν τα στρώματα γραφενίων σε ένα υπόστρωμα μονωτή, το φύλλο Ni με το γραφένιο αρχικά αποτέθηκε σε ελαστομερές σιλικόνης καλύφθηκε με ύαλο μικροσκοπίου και τέλος το Ni αφαιρέθηκε με HNO₃.

4.3.β. Ανάπτυξη σε χαλκό

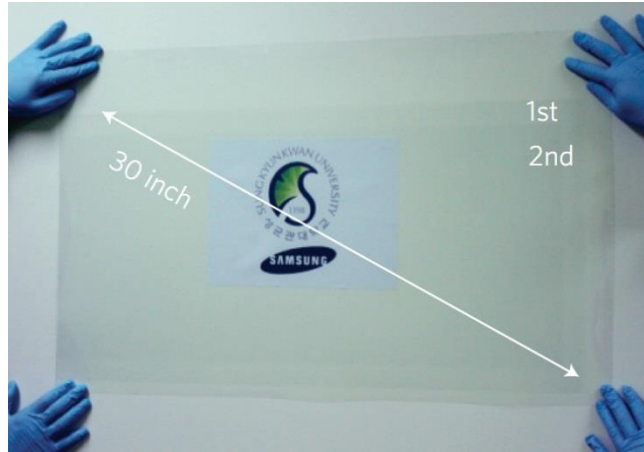
Ο Li και λοιποί χρησιμοποίησαν μια παρόμοια διαδικασία για να παραγάγει μονού στρώματος γραφένιο σε μεγάλη κλίμακα, σε φύλλα χαλκού. Τα φύλλα χαλκού με 25 μm πάχος θερμάνθηκαν στους 1000 °C υπό ροή υδρογόνου 2 sccm (ανηγμένα κυβικά εκατοστόμετρα ανά λεπτό) σε χαμηλή πίεση και έπειτα εκτέθηκαν σε ροή μεθανίου 35 sccm και πίεση 500 mTorr. Η φασματοσκοπία Raman και η απεικόνιση

με SEM επιβεβαιώνουν ότι το γραφένιο είναι κυρίως μονού -στρώματος ανεξάρτητο του χρόνου ανάπτυξης. Αυτό υποδεικνύει ότι η διεργασία διεξάγεται με μεσολάβηση της επιφάνειας και είναι αυτοπεριοριζόμενη. Δημιούργησαν διπλών εισόδων FET's χρησιμοποιώντας γραφένιο και εξήγαγαν μια κινητικότητα φορέων ίση με $4050 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Li και λοιποί, 2009)⁶.

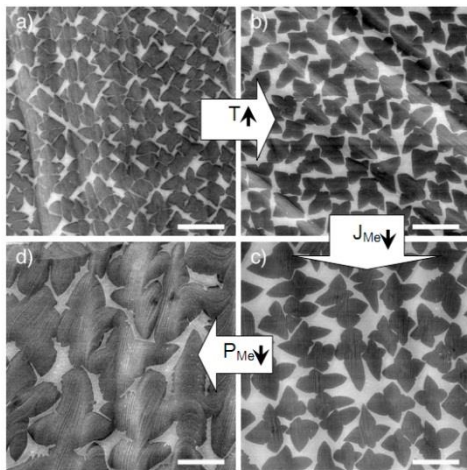
Πρόσφατα δημοσιεύθηκε μια διεργασία κυλίνδρου σε κύλινδρο να παράγει στρώματα γραφενίων σε διαστάσεις με διαγώνιο έως 30 ίντσες καθώς επίσης και να τα μεταφέρει σε διαφανή εύκαμπτα υποστρώματα (Bae και λοιποί, 2010)⁶. Το γραφένιο αναπτύχθηκε με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) σε χαλκό, και ένα στρώμα υποστήριξης από πολυμερές επικολλήθηκε στην επιφάνεια γραφενίου-χαλκού.

Ο χαλκός έπειτα απομακρύνθηκε με χημική επίδραση και το υμένιο του γραφενίου μεταφέρθηκε σε υπόστρωμα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET). Αυτά τα υμένια εμφανίζουν άριστες ωμικές αντιστάσεις υπό μορφή φύλλων ίσες με $125 \Omega/\text{cm}$ για ένα μονό-στρώμα. Χρησιμοποιώντας μια επαναλαμβανόμενη διαδικασία μεταφοράς, φύλλα 4 στρωμάτων γραφενίων με ενσωματωμένα ετεροάτομα παρήχθησαν, με ωμικές αντιστάσεις φύλλων τόσο χαμηλές όσο $30\Omega/\text{cm}$ και οπτική μετάδοση μεγαλύτερη από 90%. Τα φύλλα γραφενίων με 4 στρώματα είναι ανώτερης ποιότητας από τα εμπορικά διαθέσιμα όπως το οξειδίο ινδίου – κασσιτέρου (ITO) το οποίο χρησιμοποιείται σήμερα σε οθόνες επιπέδων panel και οθόνες αφής με όρους αντίστασης φύλλου ($\sim 100 \Omega/\text{cm}$ για το ITO) και οπτική μετάδοση ($\sim 90\%$ για το ITO). Ο Li και λοιποί έχει παρουσιάσει την εξάρτηση του μεγέθους των περιοχών γραφενίων που συντίθενται με CVD σε θερμοκρασία, ροή μεθανίου και πίεση.

Η εκτέλεση της σύνθεσης στους $1035 \text{ }^\circ\text{C}$ με ροή μεθανίου 7 sccm και πίεσης 160 mTorr οδήγησε σε μεγαλύτερες περιοχές γραφενίων με το μέσο όρο της επιφάνειας των περιοχών ίσο με $142 \mu\text{m}^2$. Μια διεργασία σε δύο στάδια χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη μεγάλων φύλλων γραφενίων και έπειτα από τροποποίηση των συνθηκών ανάπτυξης επιτυγχάνεται πλήρωση των διακένων της πρώτης εναπόθεσης. Χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική ήταν σε θέση να παράγουν δείγματα με κινητικότητα φορέων φορτίων έως $16000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Li και λοιποί, 2010b). Γενικά, το στρώμα γραφενίων τανύζεται ελαφρώς πάνω στο φύλλο χαλκού λόγω της υψηλής θερμοκρασίας αύξησης (Yu και λοιποί, 2011)⁶.

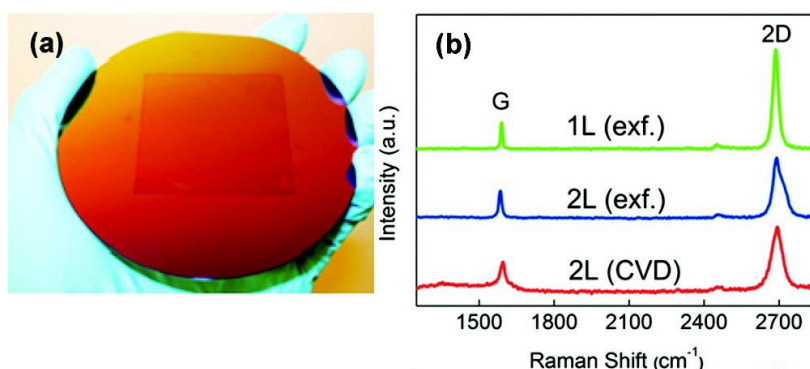


Σχήμα 9. Πολλαπλά από CVD φύλλα γραφενίων, μεταφερόμενα σε PET. Μια διεργασία κυλίνδρου σε κύλινδρο χρησιμοποιήθηκε για να παράγει φύλλα γραφενίων με διαγώνιο έως 30 ίντσες (Bae και λοιποί., 2010)⁶.



Σχήμα 10⁶. Έλεγχος του μεγέθους των περιοχών γραφενίου από CVD. Επίδραση της θερμοκρασίας, της ροής και μερικής πίεσης του μεθανίου στο μέγεθος των περιοχών γραφενίου αυξημένων μέσω CVD. Το μήκος κλίμακας είναι 10 μm (Li και λοιποί, 2010b)⁶.

Πρόσφατα Ο Lee και λοιποί περιέγραψαν μια τεχνική παραγωγής ομοιόμορφου γραφενίου δύο στρωμάτων με χημική εναπόθεση ατμών σε χαλκό χρησιμοποιώντας μια παρόμοια διαδικασία αλλά με τροποποιημένες συνθήκες αύξησης και διαπίστωσαν ότι οι βέλτιστοι όροι αύξησης δύο στρωμάτων είναι: 15 λεπτά στους 1000 $^{\circ}\text{C}$ με ροή μεθανίου 70 sccm και πίεση 500 mTorr. Η διστρωματική φύση του γραφενίου επιβεβαιώθηκε από τη φασματοσκοπία Raman, το AFM, και μικροσκοπία μετάδοσης ηλεκτρονίων (TEM). Οι μετρήσεις ηλεκτρικής μεταφοράς σε μια διπλών εισόδων (gated) συσκευή δεικνύει ότι ένα χάσμα ζωνών ανοίγεται με CVD γραφενίου δύο στρωμάτων (Lee και λοιποί, 2010)⁶.

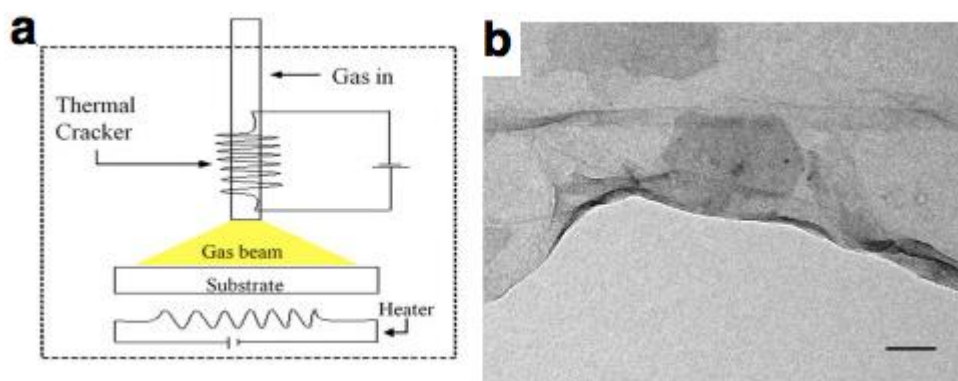


Σχήμα 11. (α) Ανάπτυξη δύο στρωμάτων μέσω CVD σε χαλκό. (α) 2 X 2 ίντσες γραφένιο διπλού στρώματος σε Si/SiO₂. (β) Φάσμα Raman με πηγή Laser 514 nm 1 και 2 στρωμάτων γραφενίου που παράγονται από αποφλοίωση και CVD (Lee και λοιποί., 2010)⁶.

4.4. Εναπόθεση μέσω Μοριακής ακτίνας (δέσμης)

Ο Zhan και λοιποί επέτυχαν την ανάπτυξη στρώμα-ανά-στρώμα του γραφενίου, χρησιμοποιώντας μια τεχνική εναπόθεσης μοριακής ακτίνας⁶. Ξεκινώντας από μια πηγή αερίου αιθυλενίου, το αέριο διασπάστηκε στους 1200 °C χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα θερμικής διάσπασης και εναποτέθηκε σε υπόστρωμα νικελίου.

Παρήχθησαν μεγάλες περιοχές με υψηλής ποιότητας στρώματα γραφενίων στους 800 °C. Αυτή η τεχνική είναι σε θέση να δημιουργεί ένα στρώμα πάνω από το άλλο, επιτρέποντας τη σύνθεση γραφενίου ενός έως μερικών στρωμάτων.



Σχήμα 12. Γραφένιο παραχθέν μέσω εναπόθεσης από μοριακή ακτίνα (δέσμη). (α) Διάγραμμα αντιδραστήρα θερμικής διάσπασης. (β) Εικόνα TEM υμενίου γραφενίου. Μήκος κλίμακας 100 nm (Zhan και λοιποί, 2011)⁶.

Ο αριθμός στρωμάτων των παραχθέντων γραφενίων βρέθηκε να είναι ανεξάρτητος από το ρυθμό ψύξης, υποδεικνύοντας ότι ο άνθρακας δεν απορροφήθηκε στη μάζα

του Ni όπως στη σύνθεση με CVD σε Νικέλιο. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν με χρήση φασματοσκοπίας Raman και TEM (Zhan και λοιποί, 2011)⁶.

4.5. Κατά μήκος τομή του τοιχώματος των νανοσωλήνων άνθρακα

Νανοςωλήνες άνθρακα κόπηκαν κατά μήκος αρχικά με αιώρηση τους σε θειικό οξύ και έπειτα με χρήση KMnO_4 . Με τον τρόπο αυτό παρήχθησαν οξειδωμένα γραφένια υπό μορφή νανο-ταινιών τα οποία στη συνέχεια ανάχθηκαν με χημικό τρόπο. Το προϊόν, οι νανο-ταινίες γραφενίων, εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά είναι ηλεκτρονικά λιγότερο ποιοτικές σε σχέση με τα μεγάλης κλίμακας φύλλα γραφενίων λόγω της παρουσίας ελαττωματικών θέσεων ατόμων οξυγόνου (Kosynkin et al, 2009).

4.6. Πυρόλυση Νατρίου-Αιθανόλης

Γραφένιο παρήχθη με τη θέρμανση του νατρίου και αιθανόλης σε μοριακή αναλογία 1:1 μέσα σε ένα σφραγισμένο σκάφος. Το προϊόν αυτής της αντίδρασης πυρολύεται έπειτα για να παραχθεί υλικό, η σύσταση του οποίου, αποτελείται από πυκνωμένα φύλλα γραφενίων τα οποία ελευθερώνονται – διαχωρίζονται σε δεύτερο στάδιο με χρήση υπερήχων. Έτσι παράγονται φύλλα γραφενίων με διαστάσεις έως 10 μm . Το μεμονωμένο στρώμα και η κρυσταλλική και γραφιτική φύση των δειγμάτων επιβεβαιώνεται από TEM, επιλεγμένης περιοχής σκέδαση ηλεκτρονίων (SAED) και φασματοσκοπία Raman (Choucair και λοιποί, 2009)⁶.

4.7. Άλλες μέθοδοι

Υπάρχουν διάφοροι άλλοι τρόποι για να παραχθούν γραφένια όπως ακτινοβόληση του πολυ μεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA) με δέσμη ηλεκτρονίων (Duan και λοιποί, 2008)⁶, εκκένωση ηλεκτρικού τόξου ηλεκτροδίων γραφίτη (Subrahmanyam και λοιποί, 2009)⁶, θερμική συνένωση (σύντηξη) πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων PAHs (WANG και λοιποί, 2008a)⁶, και μετατροπή του νανο-αδάμαντος (Subrahmanyam και λοιποί, 2008)⁶.

4.8. Το οξείδιο του γραφενίου

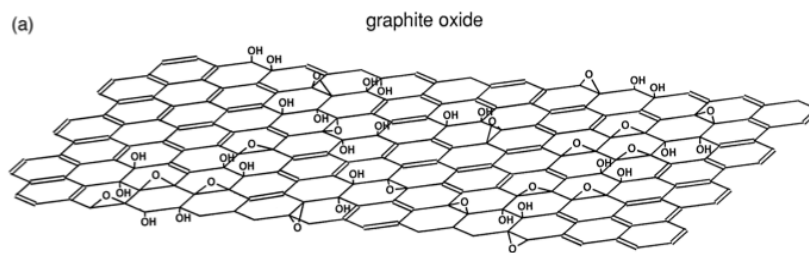
Μια άλλη προσέγγιση στην παραγωγή του γραφενίου είναι με υποβολή σε κατεργασία με υπέρηχους και αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου (GO). Οι πολικές ομάδες O και OH που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης καθιστούν το από γραφίτη οξείδιο υδρόφιλο, και μπορεί να αποφλοιωθεί χημικά σε διάφορους διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου και του ύδατος (Zhu και λοιποί, 2010)⁶. Το διάλυμα οξειδίων του γραφίτη μπορεί έπειτα να υποβληθεί σε υπερήχους

προκειμένου να διαμορφώσει GO νανοπλακίδια. Οι ομάδες οξυγόνου μπορούν έπειτα να απομακρυνθούν με μια διεργασία αναγωγής που περιλαμβάνει έναν από πολλούς αναγωγικούς παράγοντες. Αυτή η μέθοδος υιοθετήθηκε από τον Stankovich και λοιποί με χρήση υδραζίνης ως αναγωγικού παράγοντα, αλλά η διεργασία αναγωγής βρέθηκε να είναι ελλιπής, αφήνοντας κάποιες παραμένουσες ομάδες οξυγόνου (Stankovich και λοιποί, 2007)⁶.

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) παράγεται ως πρόδρομος στη σύνθεση γραφενίων. Το GO είναι χρήσιμο επειδή τα μεμονωμένα στρώματά του είναι υδρόφιλα, σε αντίθεση με το γραφίτη. Συνήθως δημιουργούνται αιωρήματα του στο ύδωρ με χρήση υπερήχων (McAllister και λοιποί, 2007- Paredes και λοιποί, 2008)⁶, που εναποτίθενται έπειτα επάνω σε επιφάνειες με επικάλυψη περιστροφής ή με διήθηση για να σχηματισθεί το μονού ή διπλού στρώματος οξείδιο του γραφενίου. Τα υμένια του γραφενίου δημιουργούνται με αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου είτε θερμικά είτε χημικά (Marcano και λοιποί, 2010)⁶. Η ακριβής δομή του οξειδίου του γραφενίου είναι ακόμα ένα θέμα προς διερεύνηση, αν και διαπιστώνεται συμφωνία σε υψηλό βαθμό ως προς τους γενικούς τύπους και το ποσοστό των δεσμών οξυγόνου που είναι παρόντες στο δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου (He και λοιποί,1996)⁶.

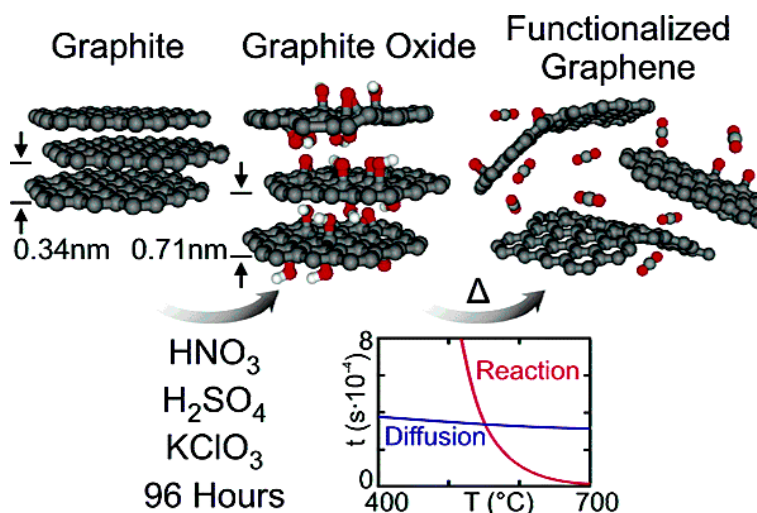
4.8.1. Η χημική σύνθεση υγρής φάσης

Οι χημικές μέθοδοι που παράγουν GO αναπτύχθηκαν πριν από το 1960. Η πιο πρόσφατη και η συνηθέστερα υιοθετημένη είναι η διεργασία Hummers (Hummers και Offeman, 1958)⁶. Στη διεργασία αυτή ο γραφίτης εμβαπτίζεται σε άνυδρο μίγμα θειικού οξέος, νιτρικού άλατος του νατρίου, και υπερμαγγανικού καλίου για αρκετές ώρες, και ακολουθεί προσθήκη ύδατος. Το προκύπτον υλικό είναι ένυδρο οξείδιο του γραφίτη, ουσία η οποία περιέχει ύδωρ σε αναλογία περίπου 23%. Οι επόμενες μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και ακτίνων X της δομής του GO έχουν οδηγήσει σε αρκετά λεπτομερή προτυποποίηση βασισμένη σε έναν συνδυασμό ομάδων υδροξειδίου, καρβονυλίου, καρβοξυλικών και εποξειδίου που συνδέονται ομοιοπολικά με το δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου. Στο σχήμα 13 παρουσιάζεται η προβλεφθείσα δομή για GO παραχθέν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Hummers (He και λοιποί,1998)⁶.



Σχήμα 13. Δομή οξειδίου του γραφίτη μονού στρώματος (He και λοιποί, 1998).

Είναι κατανοητό, ότι ο βαθμός οξείδωσης επηρεάζει έντονα την μέσα στο επίπεδο ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του οξειδίου του γραφενίου. Η αυξανόμενη εισαγωγή ομάδων οξυγόνου στο δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου διακόπτει τον κατά sp^2 υβριδισμό των τροχιακών ηλεκτρονίων. Οι ομάδες εποξειδίου μπορούν να μειωθούν με θερμική επεξεργασία, ή με αντίδραση με ιωδιούχο κάλιο (KI), οδηγώντας σε μια παρόμοια δομή, όπου μόνο οι ομάδες υδροξυλίου είναι παρούσες. Αυτό οδηγεί σε βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και ανεπηρέαστη υδροφιλικότητα. Σε κάθε περίπτωση η διεργασία απαιτεί τον αυστηρό έλεγχο της θερμοκρασίας και μεγάλους χρόνους αντίδρασης αρκετών ωρών.



Σχήμα 14. Περίληψη της μεθόδου Hummers και της θερμικής αναγωγής. Ποσότητα γραφίτη οξειδώνεται και διαχωρίζεται σε ύδωρ. Έπειτα, ανάγεται θερμικά για να σχηματισθεί το γραφένιο μονού στρώματος (Mc Allister και λοιποί, 2007)⁶.

Η βασική διεργασία, η θερμική επεξεργασία, παρουσιάζεται στο σχήμα 14.

4.8.2. Τροποποίηση – εισαγωγή ομάδων με πλάσμα

Λόγω της πιθανής σπουδαιότητας του γραφενίου ως αντικαταστάτη των παραδοσιακών ημιαγώγιμων υλικών και του οξειδίου του κασσιτέρου-ινδίου (ITO), έχουν εξερευνηθεί εναλλακτικές μέθοδοι για την παραγωγή γραφενίων. Άλλες προσεγγίσεις έχουν επιδιωχθεί για να παράγουν την ίδια υδροφιλικότητα στο γραφίτη χωρίς τις απαιτήσεις σε χρόνο και υλικά της μεθόδου Hummers. Πολύ πρόσφατα, η επεξεργασία με εκκένωση λάμψης έχει αποδειχθεί ότι εισάγει ομάδες οξυγόνου στα δικτυωτά πλέγματα όλων των μορφών των γραφιτικών υλικών (π.χ. buckyballs, CNTs, γραφένια, νανοίνες άνθρακα, και γραφίτη) (Vandsburger και λοιποί, 2009)⁶. Τα προκύπτοντα οξείδια γραφενίων/γραφίτη έχουν μια δομή πολύ παρόμοια με εκείνα της μεθόδου Hummers (GO), και δύνανται να κατεργασθούν θερμικά ώστε να μειωθεί επιλεκτικά η παρουσία των εποξειδίων. Αντίθετα από τη μέθοδο Hummers, η εισαγωγή ομάδων – υποκαταστατών με πλάσμα δεν απαιτεί κανένα ισχυρό οξύ, μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και μπορεί να ολοκληρωθεί πολύ γρήγορα, συχνά εντός λεπτών ή και δευτερολέπτων.

Εκτός από τη δυνατότητά της να αντικαταστήσει τη μέθοδο Hummers, η επεξεργασία πλάσματος παρουσιάζει ενδιαφέρον για την τροποποίηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γραφενίου ή του λεπτού γραφίτη. Αυτό το γεγονός επιτρέπει μελέτες εφαρμοσμένης μηχανικής χάσματος ζωνών όπως επίσης και φαινομένων όπως η φωτοφωταύγεια photoluminescence (PL).

4.8.3. Πλάσμα ραδιοσυχνότητας (RF).

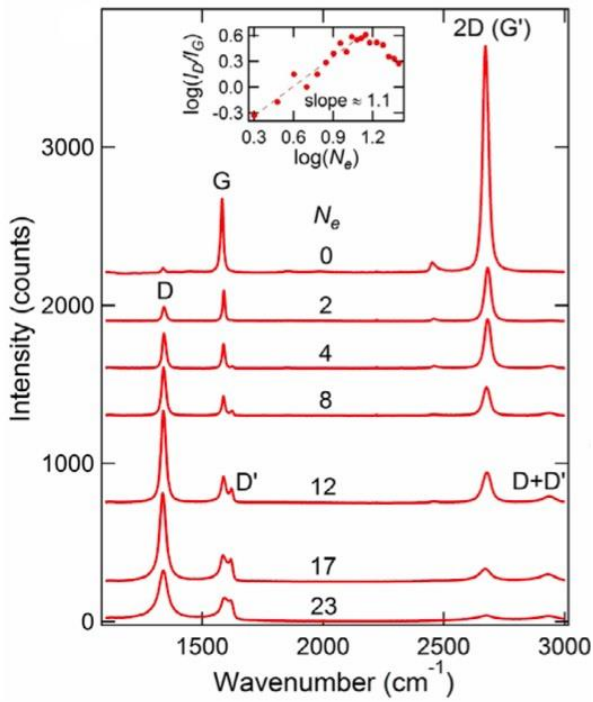
Το πλάσμα ραδιοσυχνότητας RF αναφέρεται σε μια τεχνική επεξεργασίας με την οποία ένα πλάσμα διόδου RF παράγεται σε ένα μονωμένο όγκο. Η επεξεργασία RF χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά για την επεξεργασία της επιφάνειας του γραφενίου, επειδή η ένταση του βομβαρδισμού ιόντων μειώνεται σημαντικά στις επεξεργασίες RF, σε αντίθεση με τις εκκενώσεις συνεχούς ρεύματος (DC). Στο πλάσμα RF, τα ηλεκτρόδια δεν απαιτείται να είναι σε επαφή με το αέριο πλάσματος, η τροφοδοσία ρεύματος παρέχεται με μια συχνότητα εναλλαγής 13.57 MHz, και φάσμα ισχύος από 10 W σε 50 W. Η επεξεργασία RF έχει αποδειχθεί ότι επιδρά επιλεκτικά στην εξωτερική επιφάνεια του γραφενίου (Hazra και λοιποί, 2011)⁶. Άλλη εργασία που χρησιμοποιεί μόνο το οξυγόνο για την επεξεργασία RF επιτρέπει την επίδραση από στρώμα σε στρώμα σε μια επιφάνεια από γραφίτη, δημιουργώντας νησίδες GO (You και λοιποί, 1993)⁶.

4.8.4. Η φωτοφωταύγεια

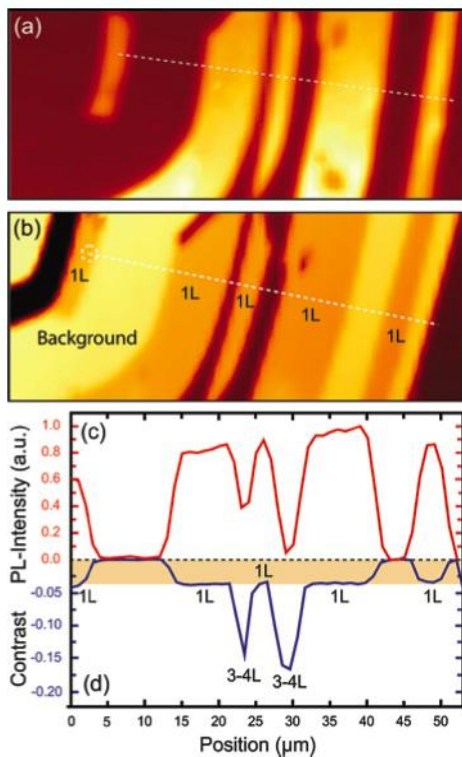
Τα μονού και διπλού στρώματος γραφένια δεν εμφανίζουν φωτοφωταύγεια, γεγονός οφειλόμενο κυρίως στο αμελητέο χάσμα ζωνών του κείμενου γραφίτη. Το GO εμφανίζει απόκριση φωτοφωταύγειας, αλλά οι συνήθεις μέθοδοι οξείδωσης και η χρήση υπερήχων σε μάζα οξειδίου του γραφίτη, είναι ακατάλληλες για χρήση σε εφαρμογές φωτοφωταύγειας. Για αυτό το λόγο, η οξείδωση με πλάσμα RF έχει αποτελέσει το αντικείμενο πρόσφατης εργασίας στα φωτοφωταυγή μονά στρώματα GO. Η διαδικασία για την παραγωγή λεπτών υμενίων GO από μονού στρώματος γραφένιο έχει αναφερθεί (Gokus και λοιποί, 2009)⁶. Περισσότερο, από την οξείδωση μάζας γραφίτη για να παραχθούν μονού στρώματος γραφένια, μονού ή μερικών – στρωμάτων γραφένια οξειδώνονται μετά από την απομόνωση τους. Συνήθως το γραφένιο, παρασκευάζεται με μικρομηχανική αποκόλληση χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία ή άλλες μεθόδους, και εφαρμόζονται ηλεκτρικές επαφές ή άλλες προσθήκες. Μετά την εγκατάσταση τους, εφαρμόζεται επεξεργασία πλάσματος RF με μίγματα Ar-O₂ σε διαστήματα ενός έως έξι δευτερολέπτων. Η ισχύς πλάσματος που αναφέρεται ήταν 10 W, η πίεση 0.04 mbar, και η σύνθεση του αερίου είχε αναλογία 2:1 Ar προς O₂.

Ένα σημαντικό εύρημα αναφέρεται (Childres και λοιποί, 2011)⁶ στη σταδιακή εξέλιξη του φάσματος Raman του γραφενίου με αυξανόμενο το χρόνο επεξεργασίας με πλάσμα. Τα φάσματα απεικονίζονται στο σχήμα 15. Η πιο αξιοπρόσεκτη αλλαγή στα φάσματα είναι η βαθμιαία μείωση της έντασης των 2D και 2D' κορυφών, οι οποίες είναι ενδεικτικές του sp² υβριδισμού. Αυτό δείχνει τη διάσπαση του δικτυωτού πλέγματος του γραφενίου με την εισαγωγή ομάδων οξυγόνου και υποδεικνύει οξείδωση. Οι περαιτέρω αλλαγές στην περιοχή ενδιαφέροντος περιλαμβάνουν την ανάπτυξη μιας κορυφής D που προκύπτει από την αυξανόμενη παρουσία άμορφου άνθρακα. Παρόμοια ευρήματα αναφέρθηκαν σε άλλη εργασία χρησιμοποιώντας επεξεργασία παλμικού πλάσματος RF παρά χρονικά συνεχείς επεξεργασίες.

Σε ένα δείγμα με μια ετερογενή επιφάνεια, αποδείχθηκε ότι μόνο οι περιοχές μονού στρώματος οξειδίου του γραφενίου επέδειξαν φωτοφωταύγεια (PL), ενώ το μη επεξεργασμένο ή το πολυστρωματικό γραφένιο όχι. Η πρώτη εικόνα που παρουσιάζεται στο σχήμα 16 είναι μια εικόνα της PL που παράγεται από ακτινοβολία (φθορισμός) Laser. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν στις χαμηλές περιοχές έντασης σε μια ελαστική φασματική εικόνα (b), αποκαλύπτοντας ότι είναι γραφένιο μονού στρώματος, που ονομάζεται 1L στο διάγραμμα. (c) παρουσιάζει μια



Σχήμα 15. Φάσματα Raman γραφενίου με αυξανόμενη κατά 1.5 sec επεξεργασία πλάσματος (Childres και λοιποί, 2011)⁶.



Σχήμα 16. Φωτοφωταύγεια (PL) σε κατεργασμένο με πλάσμα οξυγόνου GO. (a) Οι σκοτεινές περιοχές είναι πρωτογενές γραφένιο, ενώ οι φωτεινές είναι μονού στρώματος οξειδίου του γραφενίου. (b) Το μερικών στρωμάτων γραφένιο είναι φωτεινό ενώ το μονού στρώματος οξειδίου του γραφενίου είναι σκοτεινό. (c) Η σκιασμένη ζώνη παρουσιάζει τη συσχέτιση μεταξύ της αντίθεσης και της έντασης PL που λαμβάνεται κατά μήκος της λευκής διαστιγμένης γραμμής (a) (Gokus και λοιποί., 2009)⁶.

καμπύλη της PL και μια καμπύλη αντίθεσης που λήφθηκε κατά μήκος της λευκής διάστικτης γραμμής στο (α). Οι περιοχές μεσαίας-αντίθεσης στην μπλε καμπύλη αντιστοιχούν ακριβώς στην υψηλή PL. Η φωτοφωταύγεια εμφανίζεται μετά από την επεξεργασία πλάσματος ως αποτέλεσμα εισαγωγής των ατελειών στο δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου. Τέτοιες ατέλειες διακόπτουν τη συνέχεια των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του αρχικού γραφενίου και εισάγουν ένα χάσμα ζωνών που είναι απόν από τα εγγενή μονοστρωματικά γραφένια.

και εισάγουν ένα χάσμα ζωνών που είναι απόν από τα εγγενή μονοστρωματικά γραφένια. Ένα χάσμα ζωνών είναι επιθυμητό για πιο έντονα φαινόμενα από την PL, και άλλη εργασία έχει εκθέσει την οξειδωση πλάσματος μονού και μερικών στρωμάτων γραφενίων για αυτό το λόγο (Nourbakhsh και λοιποί., 2010)⁶. Ειδικότερα, η δημιουργία χάσματος ζωνών θα επέτρεπε την πρόοδο των εφαρμογών λογικής και οπτικοηλεκτρονικής.

Μόλις το γραφένιο παραχθεί, είναι σημαντικό να προσδιοριστεί και να χαρακτηριστεί η δομή του, η οποία είναι το θέμα της επόμενης ενότητας.

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

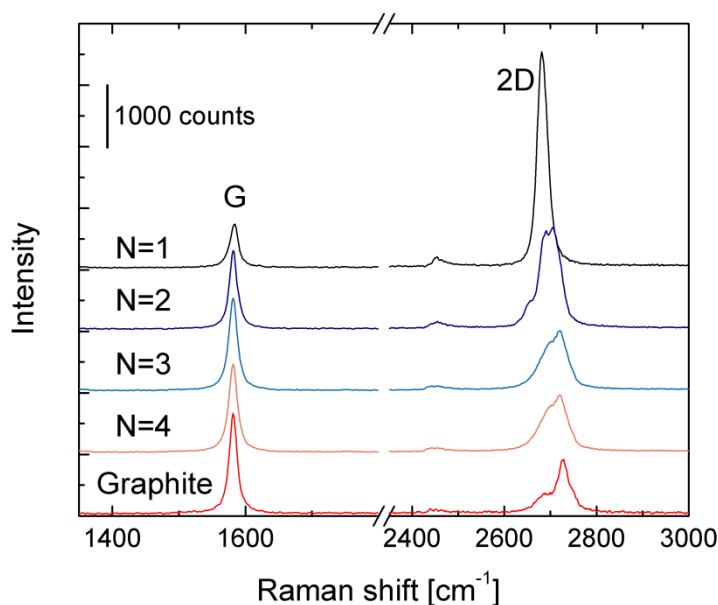
Πληθώρα τεχνικών χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του γραφενίου. Συνοψίζονται μερικές από τις σημαντικότερες με ιδιαίτερη έμφαση στις τεχνικές που είναι κατάλληλες για την ταυτοποίηση του γραφενίου.

5.1. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι ένα σημαντικό εργαλείο χαρακτηρισμού που χρησιμοποιείται για να εξετάσει το φάσμα φωνονίων του γραφενίου όπως παρατίθεται στην ενότητα III. Χρησιμοποιείται για να καθορίσει τον αριθμό στρωμάτων και συσσώρευσης –διάταξης των στρωμάτων καθώς επίσης και την πυκνότητα των ατελειών και των προσμείξεων. Οι τρεις πιο ενδιαφέρουσες κορυφές στο φάσμα Raman του γραφενίου και άλλων γραφιτικών υλικών είναι η ζώνη G στα 1580 cm^{-1} , η 2D ζώνη στα 2680 cm^{-1} και η παρουσία άμορφου άνθρακα εμφανιζόμενη ζώνη D στα 1350 cm^{-1} .

Η ζώνη G προκύπτει από την ενδο-επίπεδη δόνηση sp^2 των ατόμων άνθρακα και είναι το πιο χαρακτηριστικό γνώρισμα των περισσότερων γραφιτικών υλικών. Αυτή η απόκριση αντιστοιχεί στα οπτικά φωνόνια μέσα στο επίπεδο του πλέγματος στο σημείο Γ. Η 2D ζώνη προκύπτει ως συνέπεια μιας διεργασίας απόκρισης δύο

φωονίων, και συμμετέχουν φωνόνια κοντά στο σημείο K. Είναι πολύ χαρακτηριστική στο γραφένιο σε σύγκριση με τον γραφίτη (Ni και λοιποί, 2008a)⁶.



Σχήμα 17. Εξάρτηση του φάσματος Raman από τον αριθμό στρώματων του γραφενίου . Φάσματα Raman N = 1- 4 στρώματα γραφενίου σε Si/SiO₂, και γραφίτη.(Yu, 2010)⁶.

Η ζώνη D παρατηρείται από τις ατέλειες στο πλέγμα του γραφενίου (αντιστοιχώντας στα εντός-επιπέδου οπτικά φωνόνια κοντά στο σημείο K), και δεν εμφανίζεται στα πολύ οργανωμένα στρώματα των γραφενίων. Η αναλογία έντασης των ζωνών G και D μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρίσει τον αριθμό ατελειών σε ένα δείγμα γραφενίων (Pimenta και λοιποί, 2007)⁶.

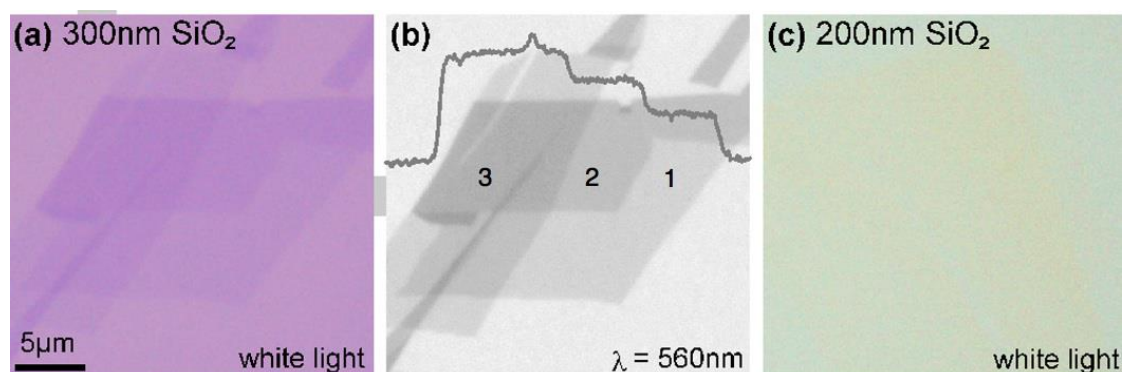
Η μορφολογία της γραμμής της 2D κορυφής, καθώς επίσης και η έντασή της σε σχέση με την ένταση της κορυφής G, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηρίσουν τον αριθμό στρώματων του υπάρχοντος γραφενίου όπως διευκρινίζεται στο σχήμα 17. Το μονού στρώματος γραφένιο χαρακτηρίζεται από μία πολύ οξεία συμμετρική Lorentzian 2D κορυφή, με ένταση δύο φορές μεγαλύτερη από της κορυφής G. Καθώς ο αριθμός στρώματων αυξάνεται, η κορυφή 2D γίνεται ευρύτερη, λιγότερο συμμετρική και μειώνεται η ένταση της (WANG και λοιποί, 2008b)⁶.

5.2. Οπτική μικροσκοπία

Το μονού στρώματος γραφένιο γίνεται ορατό πάνω σε SiO₂ χρησιμοποιώντας ένα οπτικό μικροσκόπιο. Η οπτική αντίθεση εξαρτάται από το πάχος του SiO₂, το

μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός (Blake και λοιποί,2007) και τη γωνία πρόσπτωσης του φωτός (Yu και Hilke, 2009)⁶.

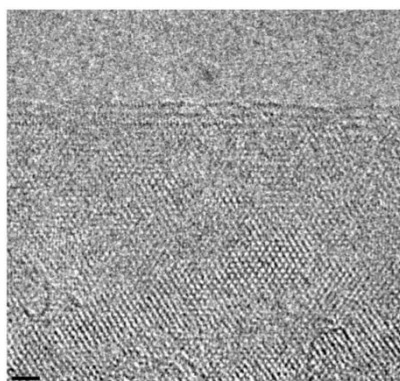
Αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα του γραφενίου είναι χρήσιμο για την γρήγορη ταυτοποίηση μονού έως και μερικών στρωμάτων γραφενίου, και είναι πολύ σημαντικό για τη μηχανική αποφλοιώση. Το σχήμα 18 παρουσιάζει την οπτική αντίθεση ενός, δύο και τριών στρωμάτων αποφλοιωμένου υπό διαφορετικά μήκη κύματος φωτισμού και διάφορα πάχη SiO₂.



Σχήμα 18. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας του γραφενίου. Πολλαπλών στρωμάτων φύλλο γραφενίου σε Si/SiO₂ εμφανίζει οπτική αντίθεση σε διαφορετικά μήκη κύματος και πάχους (Blake και λοιποί, 2007)⁶.

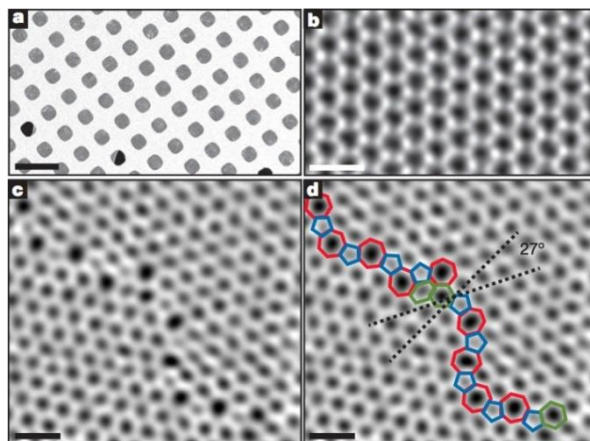
5.3. Μικροσκοπία ηλεκτρονίων

Η μικροσκοπία ηλεκτρονίων διέλευσης (TEM) έχει χρησιμοποιηθεί για να απεικονισθεί το μονού στρώματος γραφενίου που αναρτάται σε μικροδομημένο φορέα.



Σχήμα 19. Ατομικής κλίμακας εικόνα TEM αναρτημένου γραφενίου. Μερικά έως ενός στρώματος φύλλα γραφενίου που εμφανίζει σε ευρεία κλίμακα κρυσταλλική δομή. Μήκος κλίμακας 1nm (Meyer και λοιποί, 2007)⁶.

Διαπιστώθηκε ότι το μονού στρώματος γραφένιο εμφανίζει κρυσταλλική δομή σε ευρεία κλίμακα παρά την έλλειψη ενός υποστρώματος ενίσχυσης (Meyer και λοιποί, 2007)⁶. Το αναρτημένο γραφένιο βρέθηκε να εμφανίζει αξιοσημείωτη τραχύτητα επιφανείας με εκτός επιπέδου παραμορφώσεις ύψους έως 1 nm.



Σχήμα 20. Απεικόνιση ADF-STEM γραφενίου αναρτημένου σε πλέγμα TEM. (a) Εικόνα SEM γραφενίου που μεταφέρθηκε σε πλέγμα TEM. Μήκος κλίμακας 5 μm. (b) Ατομικής κλίμακας ADF-STEM εικόνα που παρουσιάζει εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα στο εσωτερικό ενός πυρήνα γραφενίου. (c) Εικόνα ADF-STEM που παρουσιάζει διατομή δύο πυρήνων γραφενίου με μια σχετική περιστροφή 27° . (d) Ίδια εικόνα με πεντάγωνα, επτάγωνα και παραμορφωμένα εξάγωνα που διαμορφώνονται κατά μήκος του ορίου πυρήνωσης, και είναι τονισμένα (το b, το c και το d έχουν μήκος κλίμακας 5 Å) (Huang και λοιποί, 2011)⁶.

Με χρήση μικροσκοπίας ADF-STEM για να απεικονιστούν γραφένια που αναπτύχθηκαν με CVD πάνω σε ένα πλέγμα TEM διαπιστώθηκε (Huang και λοιποί, 2011) ότι κατά μήκος των ορίων των μικροεπιφανειών η εξαγωνική οργάνωση δικτυωτού πλέγματος τροποποιείται εν μέρει και παρατηρείται σύνδεση των μικροεπιφανειών μέσω ζευγών πενταγώνων -επταγώνων όπως φαίνεται στο σχήμα 20.

5.4. Δομή των ηλεκτρονιακών ζωνών

Υπάρχει μια ευρεία σειρά πειραματικών τεχνικών για τη μέτρηση της δομής ηλεκτρονιακών ζωνών των υλικών. Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του, το γραφένιο απαιτεί σημαντικό περιορισμό στις τεχνικές που είναι διαθέσιμες. Οι περισσότερες τεχνικές μέτρησης δομών ζωνών είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην κυρίως μάζα ενός υλικού παρά στην επιφάνεια. Δεδομένου ότι τα γραφένια είναι τόσο λεπτά, χρειαζόμαστε τεχνικές που είναι πολύ ευαίσθητες στα στρώματα επιφανείας.

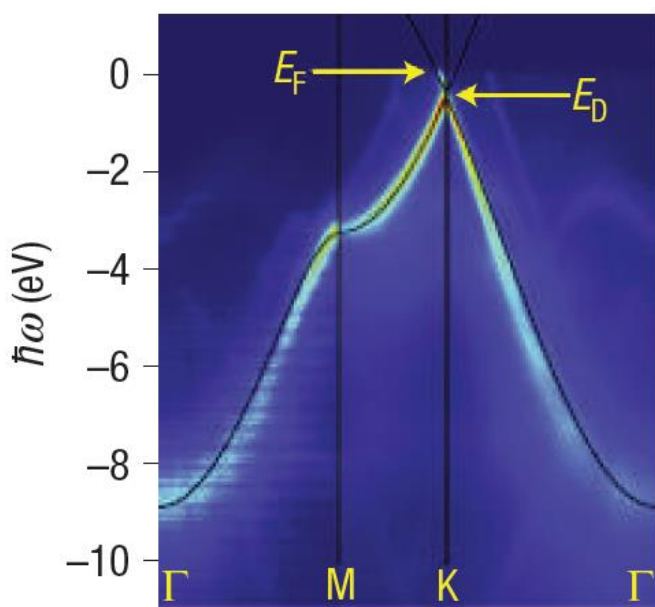
Η επιλυμένης γωνίας φασματοσκοπία φωτοεκπομπής (ARPES) είναι η δημοφιλέστερη τεχνική για τη δομή ζωνών του γραφενίου. Φωτόνια ικανής ενέργειας (20-100 eV) πέφτουν βαλλιστικά στην επιφάνεια του υπό εξέταση υλικού. Κάθε φωτόνιο έχει αρκετή ενέργεια ώστε αν αλληλεπιδράσει με ένα ηλεκτρόνιο, να υπάρχει μεγάλη πιθανότητα μεταφοράς αρκετής ενέργειας ώστε να ωθηθεί το ηλεκτρόνιο εκτός του υλικού εντελώς. Στο ηλεκτρόνιο πρέπει να δοθεί αρκετή ενέργεια για να υπερνικήσει την επιφανειακή ενέργεια του υλικού.

Το ηλεκτρόνιο, έξω από το υλικό, θα έχει μια πιθανότητα να προσπέσει στον ανιχνευτή ARPES. Ο ανιχνευτής είναι προσανατολισμένος έτσι ώστε να μπορεί να μετρήσει μια συγκεκριμένη γωνία εκπομπής ηλεκτρονίων. Σημειώστε ότι υπάρχουν δύο βαθμοί ελευθερίας στη γωνία, αποκαλούμενοι χαρακτηριστικά ϕ και θ . Χρησιμοποιώντας και τους δύο, κάποιος μπορεί να ορίσει οποιαδήποτε διεύθυνση. Ο ανιχνευτής είναι επίσης ικανός να μετρήσει ακριβώς την ενέργεια E του εξερχόμενου ηλεκτρονίου. Αυτό σημαίνει ότι το ARPES θα καταγράψει ταυτόχρονα και τις τρεις παραμέτρους ϕ, θ, E . Οι τρεις διαστάσεις (x, y, z) της σκεδαζόμενης ορμής του ηλεκτρονίου πριν την πρόσπτωση του φωτονίου δύναται να υπολογισθούν χρησιμοποιώντας τις μετρηθείσες ποσότητες. Μ' αυτό τον τρόπο ο χειριστής μπορεί να χαρτογραφήσει την αντιστοιχία μεταξύ ενέργειας και ορμής μέσα στο υλικό με μεγάλη ακρίβεια.

Η ARPES είναι σε θέση να σαρώσει σε βάθος περίπου 5\AA της επιφανείας προς εξέταση με χρήση ηλεκτρονίων 20-100 eV. Αυτό σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέρος του σήματος θα προέρχεται από τα πρώτα λίγα ατομικά στρώματα της επιφανείας προς εξέταση. Η ιδιότητα αυτή καθιστά την ARPES ιδιαίτερα κατάλληλη για τη μέτρηση της δομής ζωνών των πολύ λεπτών υλικών όπως το γραφένιο. Από την άλλη πλευρά, αυτό εισάγει μερικές πειραματικές δυσκολίες επειδή σημαίνει ότι η επιφάνεια των δειγμάτων πρέπει να βρίσκεται κάτω από υπερβολικά υψηλό κενό (UHV). Η δημιουργία και μέτρηση των γραφενίων χωρίς να διακοπούν οι συνθήκες UHV αποτελεί μια πειραματική πρόκληση. Μια άλλη ευρέως χρησιμοποιημένη μέθοδος είναι να ανοπτηθεί το γραφένιο με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη μάζα του. Η διεργασία ανοπτησης αποτελεί μια καλή λύση καθαρισμού του γραφενίου έτσι ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί από τεχνικές όπως η ARPES ακόμα και αν εκτεθεί στην ατμόσφαιρα.

Οι μετρήσεις με ARPES έχουν γίνει στο γραφένιο σε μια ευρεία σειρά συνθηκών και με πολλούς τελικούς στόχους. Για τους σκοπούς αυτής της διατριβής, μόνο μερικές

μελέτες θα αναφερθούν από αυτό το απέραντο πεδίο . Στο σχήμα 21 παρουσιάζεται η πειραματική δομή ζωνών του γραφενίου που αυξάνεται πάνω από SiC (Bostwick και λοιποί., 2007)⁶. Η πρόθεση αυτής της μελέτης ήταν να γίνει καλύτερα κατανοητή η δυναμική των φορέων φορτίων στο γραφένιο.

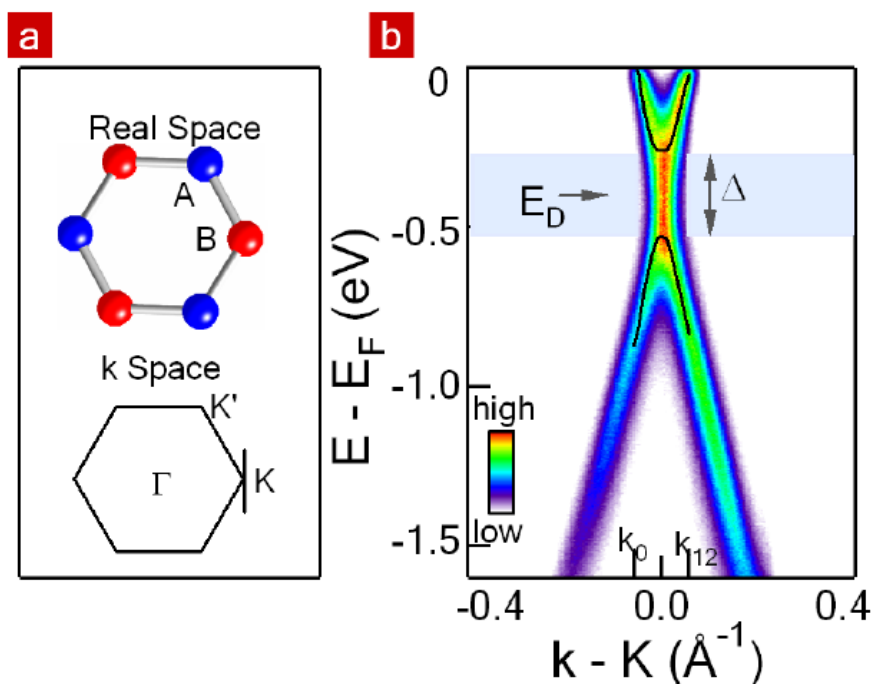


Σχήμα 21. Δομή ζωνών του γραφενίου πάνω σε SiC. Ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στην ενέργεια του ηλεκτρονίου, και ο οριζόντιος άξονας στην ορμή του. Ας σημειωθούν οι βασικές θέσεις στο διάστημα ορμής σε σχέση με το σχήμα 2, και επίσης ότι το Γ είναι κέντρο ζώνης, που αντιστοιχεί σε μηδενική ορμή. Η μαύρη γραμμή είναι μια θεωρητική πρόβλεψη βασισμένη στην ισχυρή δέσμευση προσέγγιση. Οι πιο εξασθενημένες ζώνες θεωρείται ότι οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος και του γραφενίου. (Bostwick και λοιποί, 2007).

Το σχήμα 22 προέρχεται από μια διαφορετική ομάδα που εξέτασε επίσης τη συμπεριφορά του γραφενίου που αναπτύχθηκε πάνω σε SiC (Zhou και λοιποί, 2007)⁶. Σ' αυτό το δεύτερο πείραμα παρατηρήθηκε ένα αξιοσημείωτο χάσμα ζωνών στα δείγματα γραφενίων. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι αυτό το χάσμα μειώθηκε όταν ο αριθμός στρωμάτων των γραφενίων αυξήθηκε από ένα σε τέσσερα. Θεωρείται ότι η ύπαρξη του παρατηρηθέντος χάσματος ζωνών οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα που προκαλεί τη συμμετρία των δεσμών π του γραφενίου να διασπάται (Zhou και λοιποί, 2008)⁶.

Υπάρχει ένας αριθμός παραλλαγών της ARPES που διαφέρουν μόνο στο μήκος κύματος των φωτονίων εξέτασης. Η επιλυμένη - γωνίας φασματοσκοπία υπεριώδους φωτοεκπομπής (ARUPS) χρησιμοποιείται επίσης στη μελέτη της δομής ζωνών του γραφενίου (Gierz και λοιποί, 2008)⁶. Ο κύριος λόγος για τον οποίο η παραπάνω τεχνική υιοθετήθηκε είναι η αξιοπιστία της. Κατά την ARUPS, μια εργαστηριακής προέλευσης πηγή υπεριώδων κυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για

να παραγάγει τα φωτόνια φασματοσκόπησης. Αποτελεί μια πιο οικονομική και απλούστερη στην κατασκευή της μέθοδο σε σχέση με την ARPES, η οποία συνήθως χρησιμοποιεί ακτίνες X που έχουν παραχθεί από επιταχυντή. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου μπορούν να inferred από τα αποτελέσματα άλλων τεχνικών επιστήμης υλικών όπως η οπτική φασματοσκοπία (Mak και λοιποί, 2010)⁶.



Σχήμα 22. Χάσμα ζωνών οφειλόμενο στο υπόστρωμα, σε μονού στρώματος γραφένιο σε SiC. (a) Πραγματικός χώρος και δομή του χώρου της ορμής στο γραφένιο. (b) Δομή ζωνών του γραφενίου που λαμβάνεται κατά μήκος της κάθετης μάρης γραμμής κοντά στο σημείο K στην απεικόνιση (a). Οι μάρες γραμμές είναι σχέσεις διασποράς που υπολογίζονται από τις καμπύλες ενεργειακής κατανομής. (Zhou και λοιποί, 2007)⁶.

Ιδιότητα	Si	Ge	GaAs	2DEG	Γραφένιο
E_g στους 300 K (eV)	1.1	0.67	1.43	3.3	0
m^*/m_c	1.08	0.55	0.067	0.19	0
μ_e στους 300K ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	1350	3900	4600	1500-2000	$\sim 2 \times 10^5$
v_{sat} (10^7 cm/s)	1	0.6	2	3	~ 4

Πίνακας II. Σύγκριση μεταξύ των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου και κοινών ημιαγωγών. Ενεργειακό χάσμα ζωνών (E_g), ενεργή μάζα ηλεκτρονίων (m^*/m_c), κινητικότητα ηλεκτρονίων (μ_e) και ταχύτητα κορεσμού ηλεκτρονίων (v_{sat}) στο γραφένιο και συγκρίνονται με εκείνα των συμβατικών ημιαγωγών και των AlGaIn/GaN 2DEG (Gianazzo και λοιποί, 2011)⁶.

(B)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD).

1. Ανάπτυξη προσανατολισμένων σειρών νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs).

Εισαγωγή

Η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε ποσότητες έχει επιτευχθεί με μια πληθώρα προσεγγίσεων.^{37,38,40,42} Οι κάθετα προσανατολισμένες σειρές (πυκνές δέσμες) νανοσωλήνων άνθρακα (VACNTs) αποτελούν μια σημαντική γεωμετρική δομή νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) λόγω της δυνατότητας χρήσης τους σε πεδία εκπομπής ηλεκτρονίων στις οθόνες επιπέδης διάταξης, ως παράγοντες ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά και άλλες εφαρμογές. Μεγάλης επιφάνειας σειρές νανοσωλήνων άνθρακα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε γεννήτριες υψηλών αρμονικών συχνοτήτων. Συστηματική ανάπτυξη των VACNTs έχει επιτευχθεί με χημική εναπόθεση ατμών (CVD)²²⁻²⁷, όπως επίσης με μεθόδους που συνδυάζουν πλάσμα και CVD^{28,30,31} πάνω σε ειδικά προκατεργασμένα υποστρώματα όπως μεσοπορώδη φυλλίδια με ενσωματωμένα καταλυτικά σωματίδια που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο sol-gel, σε υποστρώματα πυριτίας με διαμόρφωση των καταλυτικών θέσεων υπό την επίδραση laser ή με εναπόθεση υμενίων Ni μέσω ράδιο συχνοτήτων, με ηλεκτροχημικώς διαμορφωμένα υποστρώματα πυριτίου στα οποία αποτίθενται υμένια καταλυτών μέσω εξάτμισης από δέσμη ηλεκτρονίων και άλλες μεθόδους. Παρά το ότι οι μέθοδοι αυτές αποτελούν εξαιρετικά παραδείγματα ερευνητικής προσεγγίσεως και ευρημάτων για προηγμένες εφαρμογές, απαιτούν εξοπλισμό υψηλού κόστους διαθέσιμο μόνον σε εξειδικευμένα εργαστήρια. Για μελέτες προσανατολισμένες σε πολλαπλές εφαρμογές συνήθως σε νανοςύνθετα υλικά^{29,39}, η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα συχνά είναι απαραίτητη και καθίσταται αναγκαία η παρασκευή τους στα ίδια εργαστήρια με μερικές απλές και ανέξοδες τεχνικές για μια οικονομικώς αποτελεσματική έρευνα. Έχουν γίνει μερικές απλές επιτυχημένες προσπάθειες για την ανάπτυξη VACNTs, όπως η πυρόλυση του C₂H₂ με φεροκένιο και πεντακαρβονύλιο του σιδήρου ή διμεταλλικούς καταλύτες Fe₂Ni^{18,19,35}. Ωστόσο, στα γνωστά παραδείγματα απαιτείται συμμετοχή του επισφαλούς αερίου υδρογόνου ή/και των υψηλού κόστους υποστρωμάτων πυριτίου ή/και της ιδιαίτερων τεχνικών απαιτήσεων υψηλής πίεσεως λειτουργίας¹¹.

1.1.α . Σύστημα Καμφορά/Φεροκένιο/Υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου.

Εισαγωγή

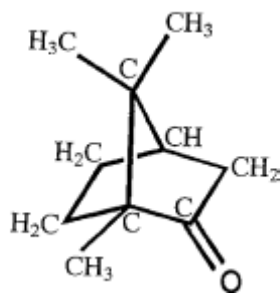
Η επιλογή της καμφοράς ως πηγής του άνθρακος των νανοσωλήνων έχει επιτρέψει την ανάπτυξη μεθόδου για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας VACNTs σε ποσότητες μικρότερες του γραμμαρίου με κύριο βασικό εξοπλισμό ηλεκτρικό φούρνο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας.

Η καμφορά ($C_{10}H_{16}O$), ένα φυσικό προϊόν, είναι οικονομικώς προσιτή και φιλική προς το χρήστη για εφαρμογές πυρόλυσης. Είναι πητική (: εξαχνώνεται και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) και μη τοξική και αντικαθιστά συμβατικά πετροχημικά προϊόντα (πχ CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6). Οι εξαμελείς και πενταμελείς δακτύλιοι άνθρακα που χαρακτηρίζουν το μόριο της καμφοράς φαίνεται να συνστούν εγγενώς ευνοϊκά χαρακτηριστικά για την παραγωγή φουλερενίων και νανοσωλήνων κατά την εξανθράκωση υπό κατάλληλες συνθήκες. Στο παρελθόν έχει ανακοινωθεί η σύνθεση των C_{60} από καμφορά^{11,12,20}. Διερεύνηση της, εμπλέκουσας καμφορά, μεθόδου αναπτύξεως VACNTs υποδεικνύει ότι για αριστοποιημένες συνθήκες συνθέσεως δεν απαιτείται προ- ή μετά-κατεργασία ή ιδιαίτερη διαμόρφωση των υποστρωμάτων.

Πειραματική διαδικασία

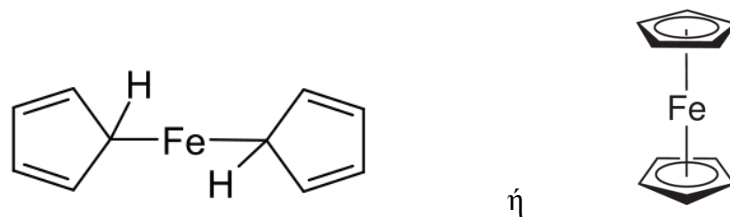
Για την ανάπτυξη προσανατολισμένων σειρών νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Καμφορά (Camphor) , $C_{10}H_{16}O$ (σχήμα 1) της Fluka καθαρότητας $\geq 95\%$ (GC) .



Σχήμα 1. Δομή του μορίου της καμφοράς

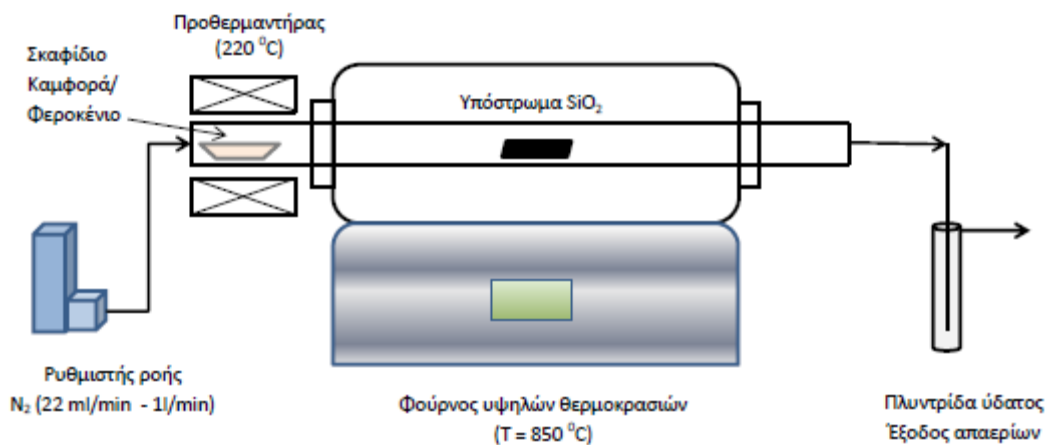
- Φεροκένιο (Ferrocene) (σχήμα 2), καθαρότητας 98% της Aldrich.



Σχήμα 2. Δομή του μορίου του φεροκενίου

- Υπόστρωμα χαλαζία το οποίο ελήφθη από σωλήνα Quartz της Heraeus Inc. και
- Αέριο Άζωτο καθαρότητας 99,999 % κ.ο.

Για τη διεργασία της χημικής εναπόθεσης ατμών κατασκευάστηκε εξ ολοκλήρου σύστημα αποτελούμενο από 3 ψηφιακούς ρυθμιστές ροής (Bronkhorst B.V.) με δυνατότητα ρύθμισης ροών από 5 ml/min έως 2.5 l/min και δημιουργίας μειγμάτων αερίων των τριών ροών οι οποίες οδηγούνται μέσω ανοξειδωτων (SAE grade 316) γραμμών στο θάλαμο της αντίδρασης. Ο τελευταίος αποτελείται από πυρίμαχο ανοξειδωτο σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 34 mm τύπου APM της Sandvik (κατά την οξείδωση του δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα Al_2O_3 στην επιφάνεια του, γεγονός που τον καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικό σε συνθήκες εναπόθεσης σωματιδίων άνθρακα).



Σχήμα 3. Σχηματική παρουσίαση της πειραματικής διάταξης εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε.

Ο πυρίμαχος σωλήνας είναι τοποθετημένος στο εσωτερικό φούρνου υψηλών θερμοκρασιών (Pyro Therm furnaces) σε οριζόντια διάταξη (σχήμα 3).

Το υπόστρωμα χαλαζία τοποθετήθηκε στο κέντρο της ισόθερμης ζώνης του φούρνου εντός του πυρίμαχου σωλήνα. Στην άκρη του σωλήνα και περιμετρικά του (είσοδος των αερίων) προσαρτήθηκε προθερμαντήρας φέρων ρυθμιστή θερμοκρασίας. Στον προθερμαντήρα τοποθετείται σκαφίδιο με το μίγμα καμφοράς – φεροκενίου (5 g καμφορά/0.25 g φεροκένιο).

Στο θάλαμο της αντίδρασης διοχετεύεται αέριο N₂ με ροή 0.5 l/min για 20min ώστε να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας από τον χώρο. Η ροή του N₂ ρυθμίζεται στα 22 ml/min και η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται με ρυθμό 10 °C/min έως τους 850 °C. Όταν η θερμοκρασία της ζώνης εναπόθεσης φθάσει τους 850 °C, ανυψώνεται- ρυθμίζεται η θερμοκρασία του προθερμαντήρα στους 220 °C.

Με την εξισορόπηση της θερμοκρασίας του προθερμαντήρα στους 220 °C ρυθμίζεται και η ροή του N₂ από 22 ml/min που ήταν πριν σε 1 l/min για 60 min χρόνο εναπόθεσης, ώστε να επιτευχθεί η μεταφορά των ατμών του μίγματος καμφοράς/φεροκενίου στη ζώνη της θερμοκρασίας εναπόθεσης (850 °C). Με το πέρας των 60 min μειώνεται η θερμοκρασία του προθερμαντήρα με τελικό σημείο ρύθμισης τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και παράλληλα επαναφέρεται η ροή του N₂ στα 22 ml/min. Ακολουθεί σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας της ζώνης εναπόθεσης – φούρνου με ρυθμό (set point) 10 °C/min.

Οι συνθήκες της διεργασίας εναπόθεσης παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

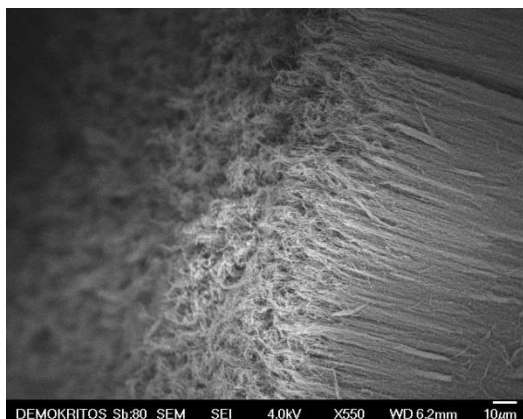
Πίνακας 1. Συνθήκες CVD για το σύστημα καμφορά/φεροκένιο/χαλαζίας.

T CVD (°C)	Ροή N ₂ κατά την άνοδο της θερμοκρασίας (ml/min)	Ροή N ₂ κατά το ισόθερμο στάδιο της CVD (ml/min)	T προθερμαντήρα κατά τη CVD (°C)	Μάζα μίγματος στον προθερμαντήρα (g)	Αναλογία μίγματος Καμφορά/ Φεροκένιο (g/g)	Διάρκεια CVD (min)
850	22	1000	220	5.25	20/1	60

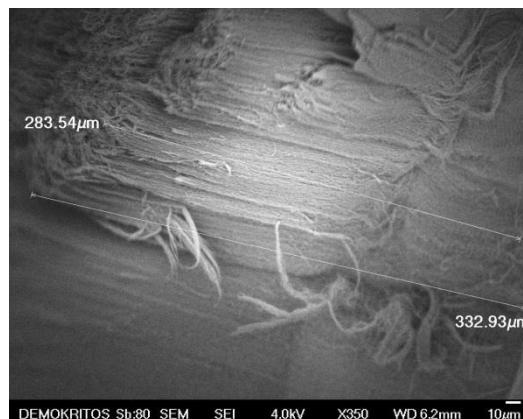
Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα

Το δείγμα μετά την εξαγωγή του από τον αντιδραστήρα CVD χαρακτηρίστηκε, χωρίς να υποβληθεί σε επιπλέον κατεργασίες καθαρισμού ή τροποποίησης, με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και φασματοσκοπία Raman με μήκος κύματος ακτινοβολίας laser στα 514 nm.

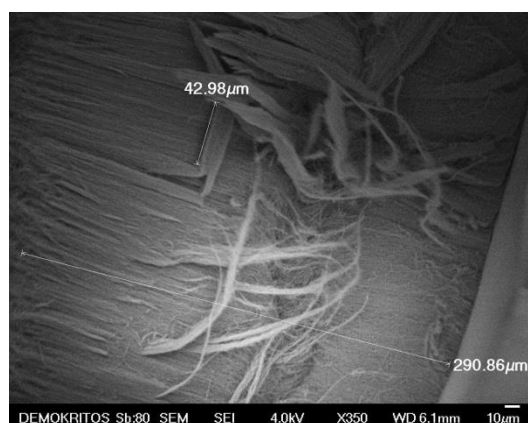
(α)



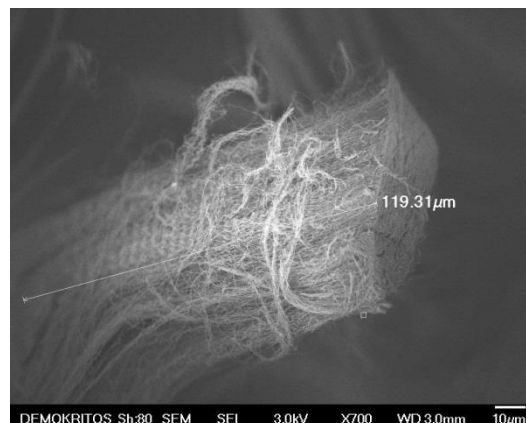
(β)



(γ)



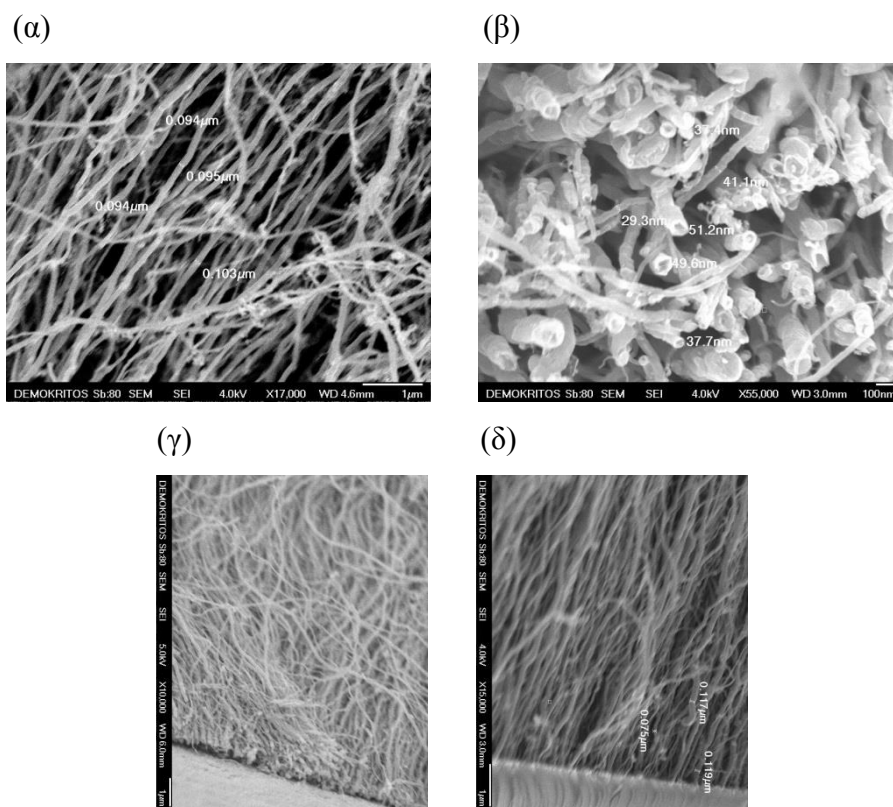
(δ)



Σχήμα 4. Μικρογραφίες SEM (επιφάνεια άνω άκρων και μήκος νανοσωλήνων) των προσανατολισμένων σειρών νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων με σύστημα καμφορά/φεροκένιο/χαλαζίας και χημική εναπόθεση στους 850 °C για 60 min.

Η ανάλυση μορφολογίας στη μικροκλίμακα των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων που παράγονται παρατίθεται στις σειρές μικρογραφιών SEM (σχήμα 4,5). Στην παραπάνω σειρά μικρογραφιών (σχήμα 4) δίνεται έμφαση στον υψηλό βαθμό προσανατολισμού και το μήκος των παρασκευασθεισών σειρών προσανατολισμένων νανοσωλήνων το οποίο ευρέθηκε να είναι της τάξεως των 330 μm στο μεγαλύτερο δυνατό μετρήσιμο μήκος. Τα άνω άκρα των νανοσωλήνων ελέγχονται ως ελεύθερα άμορφων εναποθέσεων υπό μορφή συσσωματωμάτων ή υμενίου.

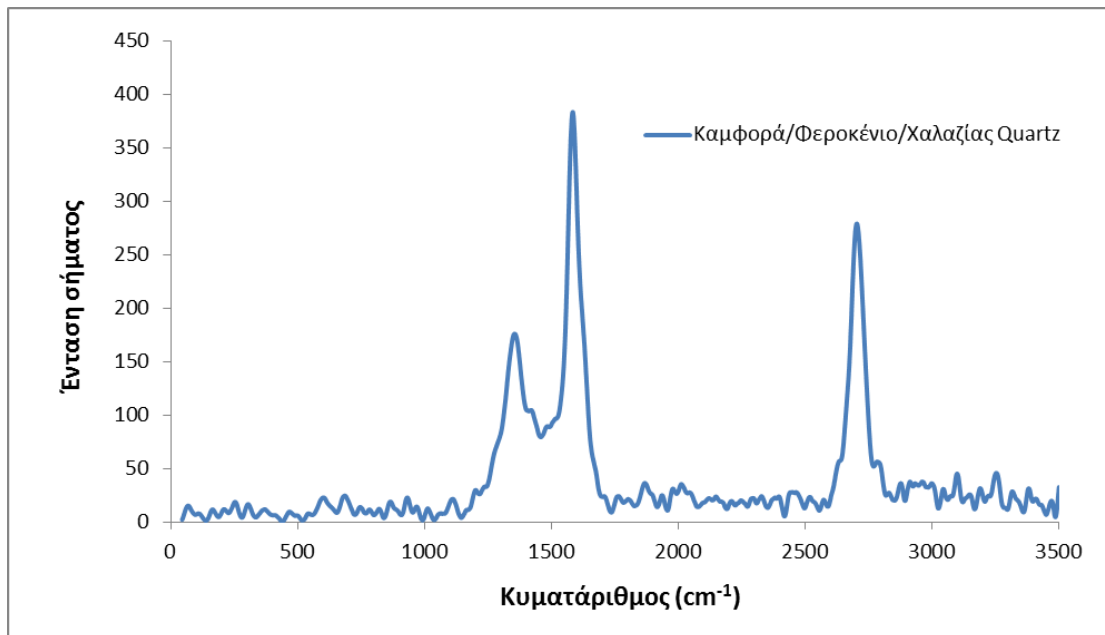
Στην επόμενη σειρά μικρογραφιών SEM τονίζεται η μορφολογική ανάπτυξη των δεσμίδων νανοσωλήνων όσον αφορά στη διάμετρο στην πυκνότητα σχηματισμού των ανά μονάδα επιφανείας υποστρώματος και την παρουσία μεταλλικών καταλυτικών σωματιδίων. Στην κατωτέρω σειρά μικρογραφιών (σχήμα 5) παρατηρείται διακύμανση των διαμέτρων των παρασκευαζόμενων νανοσωλήνων μεταξύ των 30



Σχήμα 5. Μικρογραφίες SEM (διάμετρος και μορφολογία κάτω άκρων) των προσανατολισμένων σειρών νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων με σύστημα καμφορά/φεροκένιο/χαλαζία και χημική εναπόθεση στους 850 °C για 60 min.

και 120 nm, δεν υπάρχουν ενδείξεις εναποθέσεων στα εξωτερικά τοιχώματα καταλυτικών σωματιδίων ενώ η μικρογραφία (β) (κάτοψη των κάτω άκρων των νανοσωλήνων) συνιστά ένδειξη ότι πρόκειται για νανοσωλήνες ανοικτών (ελευθέρων) άκρων.

Από την ανάλυση Raman (σχήμα 6) με laser στα 514 nm προκύπτουν οι τρεις χαρακτηριστικές ζώνες - κορυφές για νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και συγκεκριμένα η ζώνη D με κορυφή στα 1356 cm^{-1} και ένταση σήματος 176 μονάδες, η ζώνη G με κορυφή στα 1584 cm^{-1} και ένταση σήματος 383 μονάδες και τέλος η ζώνη 2D με κορυφή στα 2705 cm^{-1} και ένταση σήματος 279 μονάδες. Παρατηρείται ότι ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G είναι $I_D/I_G = 0.46$ χωρίς προηγούμενη θερμική κατεργασία του δείγματος.



Σχήμα 6. Φάσμα Raman του δείγματος MWNTs για το σύστημα καμφορά/φεροκένιο/χαλαζίας.

1.1.β. Σύστημα Ξυλένιο/Φεροκένιο/Υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου.

Εισαγωγή

Η ανάπτυξη δομών νανοσωλήνων άνθρακα τριών διαστάσεων, οι οποίες μπορούν να ολοκληρωθούν σε κυκλώματα μικροηλεκτρονικής, παραμένει μια μεγάλη πρόκληση και απαιτεί νέες μεθοδολογίες^{32,33,41}. Ένας οικονομικός τρόπος για την παραγωγή ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα σε προσανατολισμένες σειρές είναι η διεργασία της χημικής εναπόθεσης ατμών με πρόδρομο πηγή άνθρακα βενζόλιο ή ξυλένιο) και μεταλλικό καταλύτη προερχόμενο από μεταλλοκένια. Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν απαιτεί προηγούμενη εναπόθεση του καταλύτη και η ανάπτυξη των νανοσωλήνων γίνεται σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Αναφέρεται η παρατήρηση της εξαρτώμενης από το υπόστρωμα επιλεκτικής ανάπτυξης προσανατολισμένων νανοσωλήνων για υπόστρωμα SiO₂/Si με CVD. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναπτύσσονται μόνο στις περιοχές SiO₂ του υποστρώματος και όχι στο γυμνό Si.^{13,17}

Πειραματική διαδικασία

Για την ανάπτυξη προσανατολισμένων σειρών νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με το σύστημα ξυλένιο /φεροκένιο/ SiO₂ χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- p-Ξυλένιο (C₈H₁₀) καθαρότητας 99% της Merck
- Φεροκένιο (Fe(C₅H₅)₂), καθαρότητας 98 % της Aldrich
- Αργό (Ar), καθαρότητας 99,999 %
- Υδρογόνο (H₂) καθαρότητας 99,999 % και
- Υποστρώματα SiO₂ δύο τύπων:

Ο πρώτος τύπος παρασκευάστηκε από εμπορικό δίσκο (wafer) Si (p-type, resistivity 1-2, πάχους ≈ 400 μm), το οποίο οξειδώθηκε στους 1050 °C για 95 min στον αέρα ώστε να δημιουργηθεί επιφανειακό στρώμα SiO₂ πάχους 100 – 110 μm.

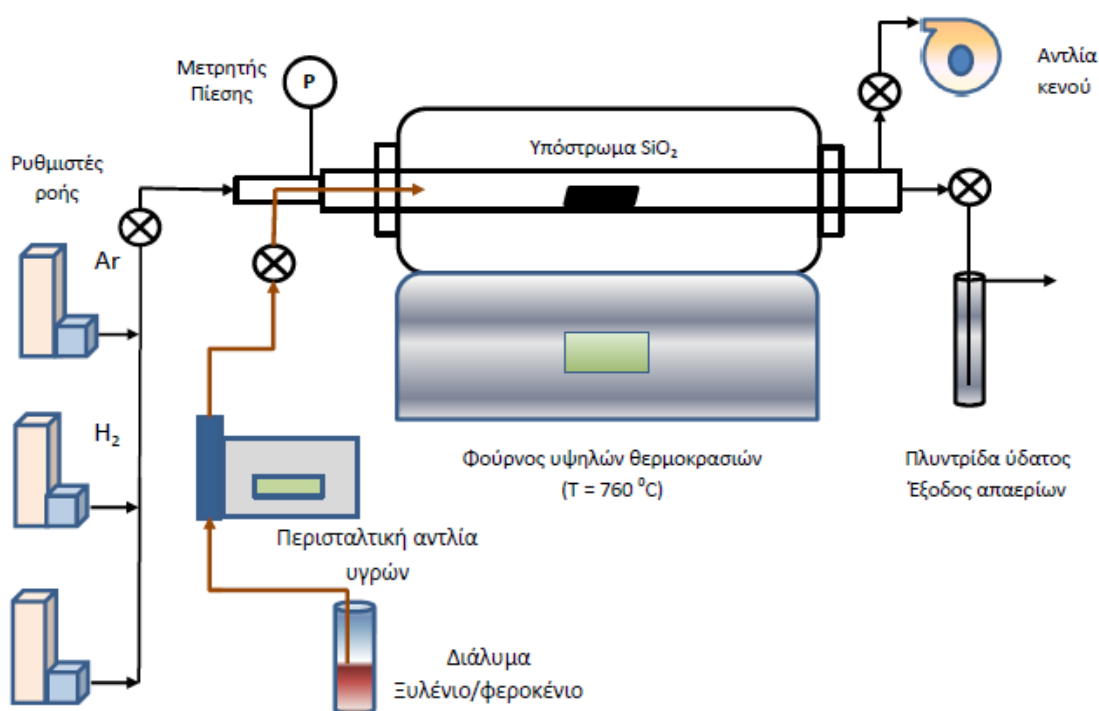
Ο δεύτερος τύπος αποτελείται από εμπορικά δισκία SiO₂ διαμέτρου 25.4 mm και πάχους 1.25 mm της Agar Scientific (Quartz Coverslips).

Η διεργασία της χημικής εναπόθεσης ατμών διεξήχθη σε παρόμοιο σύστημα με αυτό της εναπόθεσης καμφοράς με την διαφορά ότι λόγω της παρουσίας του H₂ προσαρτήθηκε σε αυτό σύστημα από στρόφιγγες κατάλληλες για κενό και πίεση, προστέθηκε σύστημα αντλίας κενού 10⁻² mbar και δύο μετρητές κενού – πίεσης (το ένα απόλυτο WIKA 1600 mbar absolute και το δεύτερο διαφορικής μέτρησης 0-1599 mbar της ABB). Επίσης για την εισαγωγή του δ/τος ξυλενίου/φεροκενίου στο θάλαμο της αντίδρασης συνδέθηκε μέσω τρίοδης στρόφιγγας ανοξειδωτος σωλήνας 316 ss διαμέτρου 1/8 της ίντσας (σχήμα 7).

Οι δύο τύποι υποστρωμάτων πυριτίου τοποθετήθηκαν στο κέντρο της ισόθερμης ζώνης του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών. Το σύστημα απαρώνεται με κενό 10⁻² mbar και ελέγχεται για διαρροές. Επισημαίνεται ότι το H₂ έχει όρια αυτανάφλεξης στον αέρα για θερμοκρασία 570 °C, 2-80 % κ.ο. Με το πέρας του ελέγχου διαρροών εισάγεται μέσω του ψηφιακού ρυθμιστή ροής Ar με ροή 150 ml/min και αυξάνεται η θερμοκρασία του φούρνου με ρυθμό 10 °C/min έως τη θερμοκρασία της CVD που βελτιστοποιήθηκε στους 760 °C.

Με την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας CVD ρυθμίζονται οι ροές των αερίων κατά το στάδιο της εναπόθεσης ως εξής : Ar = 80.1 ml/min και H₂ = 80 ml/min και παράλληλα εισάγεται το διάλυμα ξυλενίου/φεροκενίου (7% wt σε φεροκένιο) μέσω περισταλτικής αντλίας μεταφοράς ρευστών της Masterflex και

ρυθμό 0.2 ml/min (πίνακας 2). Ο χρόνος του ισόθερμου σταδίου της εναπόθεσης ορίστηκε στα (60min + 7 min) με καθαρό χρόνο εναπόθεσης 60 min καθώς για την είσοδο του διαλύματος ξυλενίου στη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας απαιτείται χρόνος 7 min (κενός όγκος του συστήματος εισαγωγής) (σχήμα 7). Με το πέρας του χρόνου εναπόθεσης οδηγείται η ποσότητα του διαλύματος ξυλενίου/φεροκενίου που ευρίσκεται στο σωλήνα εισαγωγής στον ογκομετρικό σωλήνα απ' όπου γίνεται η τροφοδοσία του ώστε να αποφευχθούν επιπλέον ποσότητες εναπόθεσης και η ζώνη των δειγμάτων αφήνεται ισόθερμη με ροή μόνο Ar/H₂ για 30 min. Η ροή του υδρογόνου μηδενίζεται και ακολουθεί ψύξη των δειγμάτων υπό ροή αργού 150 ml/min και οριζόμενο ρυθμό ψύξης 10 °C/min έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 7. Σχηματική παρουσίαση της πειραματικής διάταξης CVD ξυλενίου/φεροκενίου που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 2. Συνθήκες CVD για το σύστημα ξυλένιο/φεροκένιο.

T	Ροή Ar	Ροή Ar	Ροή H ₂	Ροή	Διάρκεια	Ροή Ar
CVD (°C)	κατά την άνοδο της θερμοκρασίας (ml/min)	κατά το ισόθερμο στάδιο της CVD (ml/min)	κατά το ισόθερμο στάδιο της CVD (ml/min)	διαλύματος ξυλένιο/ φεροκένιο (7% wt) ml/min	CVD (min)	κατά την κάθοδο της θερμοκρασίας (ml/min)
760	150	80.1	80	0.2	(60 +7)	150

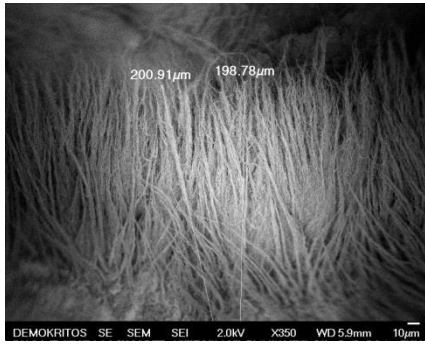
Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα

Τα δείγματα μετά την εξαγωγή τους από τον αντιδραστήρα εναπόθεσης χωρίς περαιτέρω θερμική επεξεργασία υποβάλλονται σε μια σειρά αναλύσεων μικροσκοπίας SEM και φασματοσκοπίας Raman.

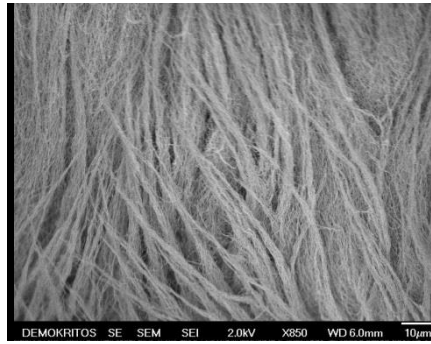
Αρχικά παρατίθεται μια σειρά μικρογραφιών για τους δύο τύπους υποστρωμάτων και τα χαρακτηριστικά των προσανατολισμένων σειρών νανοσωλήνων άνθρακα που παρασκευάζονται (Σχήματα 8,9).

Παρατηρείται ο υψηλός βαθμός κάθετου (σχήμα 8) προσανατολισμού των δεσμίδων νανοσωλήνων άνθρακα με παρουσία ανεξάρτητων δεσμίδων κατά την ίδια φορά προσανατολισμού συνολικής διαμέτρου 3-5μm. Το συνολικό μετρήσιμο μήκος των δεσμίδων είναι της τάξεως των 200 μm. Η διάμετρος των μεμονωμένων νανοσωλήνων κυμαίνεται από 15 έως 65 nm. Μια έκφραση του βαθμού γραφίτοποίησης από τη φασματοσκοπία Raman (σχήμα 10) δίνεται από το λόγο της έντασης της κορυφής D ως προς τη G, I_D/I_G ίση με 0.23, χωρίς προηγούμενη θερμική κατεργασία – οξειδωση του δείγματος.

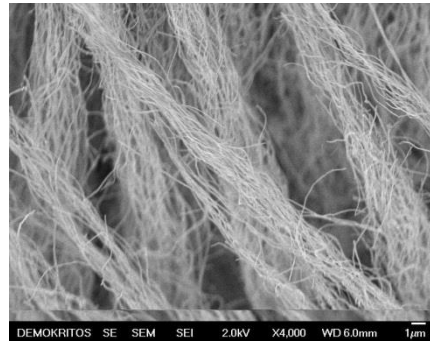
(α)



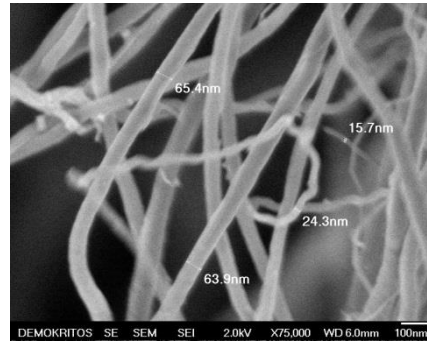
(β)



(γ)



(δ)



Σχήμα 8. Μικρογραφίες SEM από το Wafer -δίσκο (προ-οξειδωμένο 95min, 1050 °C στον αέρα) μετά τη CVD για το σύστημα ξυλένιο/φεροκένιο.

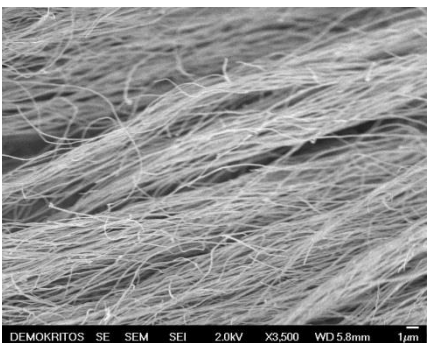
(α)



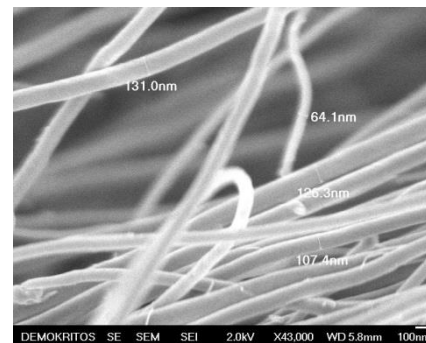
(β)



(γ)



(δ)

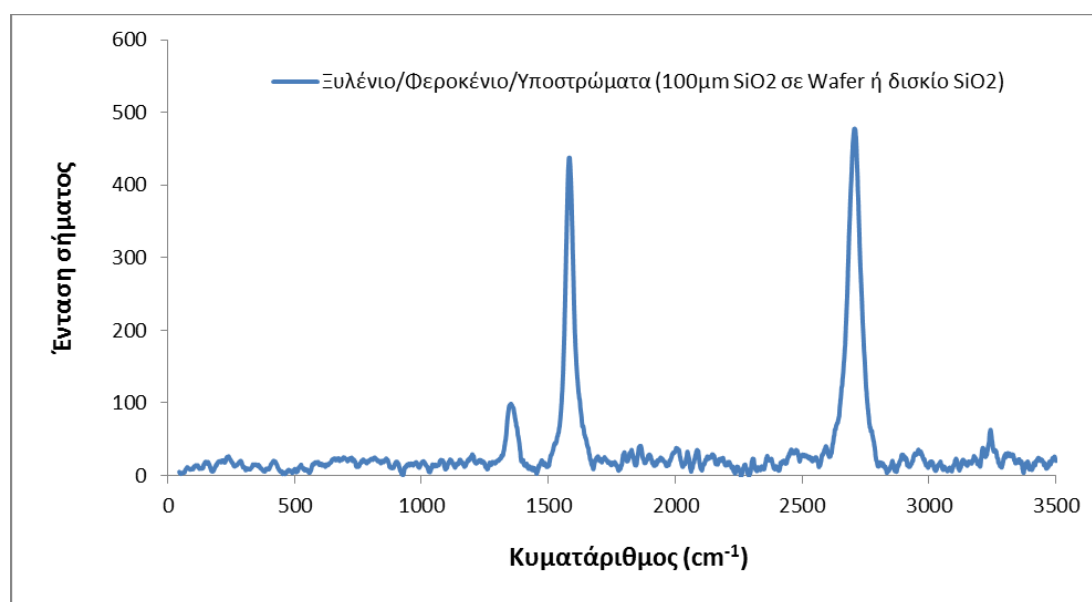


Σχήμα 9. Μικρογραφίες SEM από το δισκίο της AGAR Scientific μετά τη CVD για το σύστημα ξυλένιο/φεροκένιο.

Με βάση τις μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (σχήμα 9) για το υπόστρωμα- δισκίο SiO₂ της Agar Scientific και για τις ίδιες συνθήκες CVD με το υπόστρωμα wafer μετράται ένα μέγιστο μήκος δεσμίδων νανοσωλήνων ίσο με 360 μm με υψηλό βαθμό προσανατολισμού και διαμέτρους μεμονωμένων νανοσωλήνων από 64 έως 131 nm. Εμφαίνονται επίσης ανεξάρτητες δεσμίδες νανοσωλήνων συνολικής διαμέτρου έως 10 μm.

Στο φάσμα Raman (Σχήμα 10) με Laser στα 514 nm παρατηρείται η εμφάνιση των 3 χαρακτηριστικών κορυφών για νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και αναλυτικότερα η ζώνη D με κορυφή στα 1352.48 cm⁻¹ και ένταση σήματος 99 μονάδες, η ζώνη G με κορυφή στα 1582.95 cm⁻¹ με ένταση σήματος 437.85 μονάδες και η ζώνη 2D με κορυφή στα 2707.81 cm⁻¹ και ένταση σήματος 477.7 μονάδες. Εξάγεται ο βαθμός γραφίτιοποίησης με λόγο εντάσεως κορυφών ζωνών I_D/I_G ίσο με 0.23, χωρίς προηγούμενη θερμική κατεργασία καθαρισμού του δείγματος.

Πρέπει να σημειωθεί πως το φάσμα Raman είναι κοινό (χωρίς αξιοσημείωτες διαφορές) και για τους δύο τύπους υποστρωμάτων και για το λόγο αυτό γίνεται κοινή παραπομπή στο ίδιο γράφημα κατά την ανάλυση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των δειγμάτων.



Σχήμα 10. Φάσμα Raman των δειγμάτων MWNTs (514 nm) για το σύστημα CVD ξυλένιο/φεροκένιο/υποστρώματα SiO₂ (Wafer 100 μm SiO₂/Si και εμπορικό δισκίο Quartz SiO₂).

1.2. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού και μερικών τοιχωμάτων με χημική εναπόθεση ατμών (CVD).

Εισαγωγή

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWNTs) το 1993 άνοιξε νέους ορίζοντες για την επιστήμη και την τεχνολογία υλικών βασισμένων σε αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Τα τελευταία χρόνια η τεχνική της χημικής εναπόθεσης μέσω ατμών,^{46-51,54-61} μετά τις τεχνικές του φούρνου παλλόμενου laser και εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου, έχει αναπτυχθεί για αναμενόμενη παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Προσφάτως, σχετικά υψηλής καθαρότητας SWNTs έχουν αναπτυχθεί με ελεγχόμενη παρασκευή μεταλλικών σωματιδίων μικρών διαμέτρων και στενής κατανομής από Fe, Ni, Co, Mo ή μίγματα τους σε υποστρώματα Al₂O₃, SiO₂, ή MgO. Το μοναδικό ζήτημα που τίθεται στην παρασκευή SWNTs για διατάξεις ημιαγωγών φαίνεται να είναι η υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης των 900 °C¹⁴.

1.2.α. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού και μερικών τοιχωμάτων με το σύστημα Fe/Co/MgO/ Αιθανόλη με CVD.

Εισαγωγή

Παρατίθεται μια απλή, υψηλής καθαρότητας και σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας σύνθεσης SWNTs με την χρήση ενός απλού μορίου, την αιθανόλη^{14,44,45,52,53}. Εκτός από την πηγή του άνθρακα, χρησιμοποιείται τυποποιημένη τεχνική καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CCVD) με καταλύτες Fe, Co πάνω σε υπόστρωμα MgO.

Πειραματική διαδικασία

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν έχουν ως εξής:

- Οξικός σίδηρος, (C₂H₃O₂)₂Fe 99.995% Aldrich
- Ένυδρο οξικό κοβάλτιο, Co(CH₃COO)₂*4H₂O Carlo Erba per analisi
- Μαγνησία, MgO (Magnesium oxide light) > 98% Fluka
- Αιθανόλη εμπορίου.

Παρασκευή καταλυτικού υποστρώματος

Παρασκευάζεται μίγμα MgO/ Fe(C₂H₃O₂)₂/ Co(CH₃COO)₂*4H₂O σε αναλογία 1,99 g/0.16g/0.21g αντιστοίχως και προστίθενται 120 ml περίπου αιθανόλης εμπορικής καθαρότητας. Το μίγμα/διάλυμα αναδεύεται για 2 ώρες. Ακολουθεί

ομοιογενοποίηση του με χρήση λουτρού υπερήχων και ξήρανση του στους 80 °C για 24 ώρες. Τέλος, το μίγμα λειοτριβείται σε ιγδίο πορσελάνης για τη δημιουργία λεπτής κόνεως περιέχουσας τους καταλύτες.

Διεργασία CVD

Ποσότητα του καταλυτικού υποστρώματος τοποθετείται πάνω σε ανοξείδωτη επιφάνεια μήκους 10 cm και εισάγεται στην ισόθερμη ζώνη του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών του συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών που απεικονίζεται στο σχήμα 11 κατωτέρω. Το σύστημα απαερώνεται έως κενό 10^{-2} mbar ελέγχεται για διαρροές και ακολουθεί εισαγωγή αερίων Ar και H₂ με ροές ελεγχόμενες από τους ψηφιακούς ρυθμιστές ροής ίσες με 732,7 ml/min και 22.7 ml/min (αναλογία όγκων H₂/Ar ίση με 3%). Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα αυξάνεται με ρυθμό 10 °C /min έως τους 800 °C, η οποία είναι η θερμοκρασία της εναπόθεσης. Κατά το ισόθερμο στάδιο στους 800 °C, μηδενίζεται η ροή του H₂ και το σύστημα αφήνεται μόνο με ροή Ar για 20 min ώστε να γίνει έκπλυση του H₂. Ακολουθεί εκκένωση του συστήματος έως την επίτευξη κενού επιπέδου 10^{-2} mbar και με τη στρόφιγγα του κενού ανοιχτή ανοίγεται και η στρόφιγγα του δοχείου που περιέχει την εμπορική αιθανόλη (περίπου 120 ml) και ευρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (26 °C).

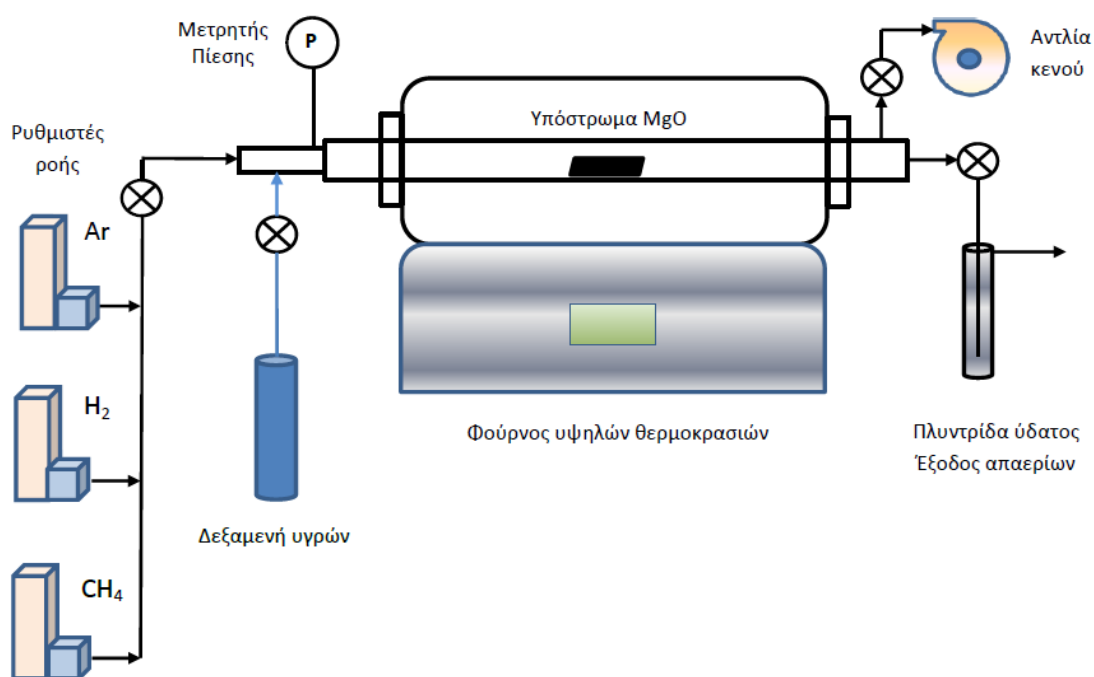
Πίνακας 3. Συνθήκες CVD για το σύστημα Fe/Co/MgO /Αιθανόλη.

T CVD (°C)	Ροή Ar κατά την άνοδο της θερμοκρασίας (ml/min)	Ροή H ₂ κατά την άνοδο της θερμοκρασίας (ml/min)	Ροή Ar κατά το ισόθερμο στάδιο προ της CVD (ml/min)	Τάση ατμών αιθανόλης κατά το ισόθερμο στάδιο της CVD (mbar)	Διάρκεια CVD (min)	Κενό κατά την ψύξη (mbar)
800	732.7	22.7	750	76-37	10	10^{-2}

Η διάρκεια της χημικής εναπόθεσης ατμών υπό κενό είναι 10 min, και η πίεση στο θάλαμο της αντίδρασης (τάση ατμών αιθανόλης) κυμαίνεται από 76 mbar αρχικά έως τα 37 mbar στο τέλος των 10 min. Με το πέρας του χρόνου εναπόθεσης κλείνεται η στρόφιγγα του δοχείου της αιθανόλης και πάντα υπό κενό ψύχεται ο χώρος των

δειγμάτων με προγραμματισμένο ρυθμό $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Συνοπτικά οι συνθήκες της διεργασία εναπόθεσης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Με την εξαγωγή του δείγματος, εμβαπτίζεται σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκεντρώσεως 37 % για 24 ώρες υπό περιοδική ανάδευση, για να απομακρυνθεί το ανόργανο υπόστρωμα του MgO. Ακολουθεί έκπλυση με απιονισμένο ύδωρ από στήλη απιονισμού και ξήρανση.

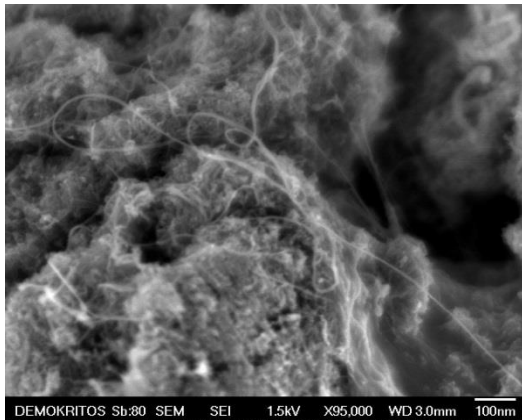


Σχήμα 11. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος CVD ατόμων Αιθανόλης ή CH₄.

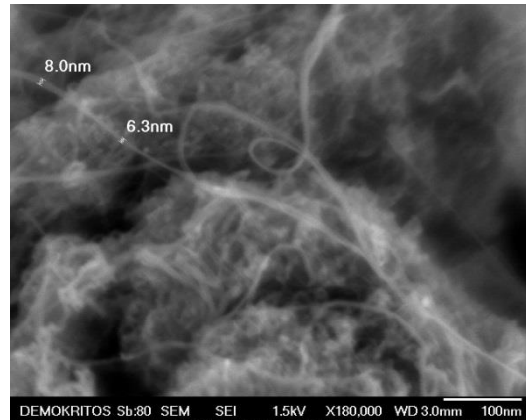
Χαρακτηρισμός –Αποτελέσματα

Η ποσότητα των νανοδομών άνθρακα που παρήχθη υποβλήθηκε σε μια σειρά αναλύσεων SEM,TEM,Raman, TGA, και ποροσιμετρίας N₂, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται παρακάτω.

(α)



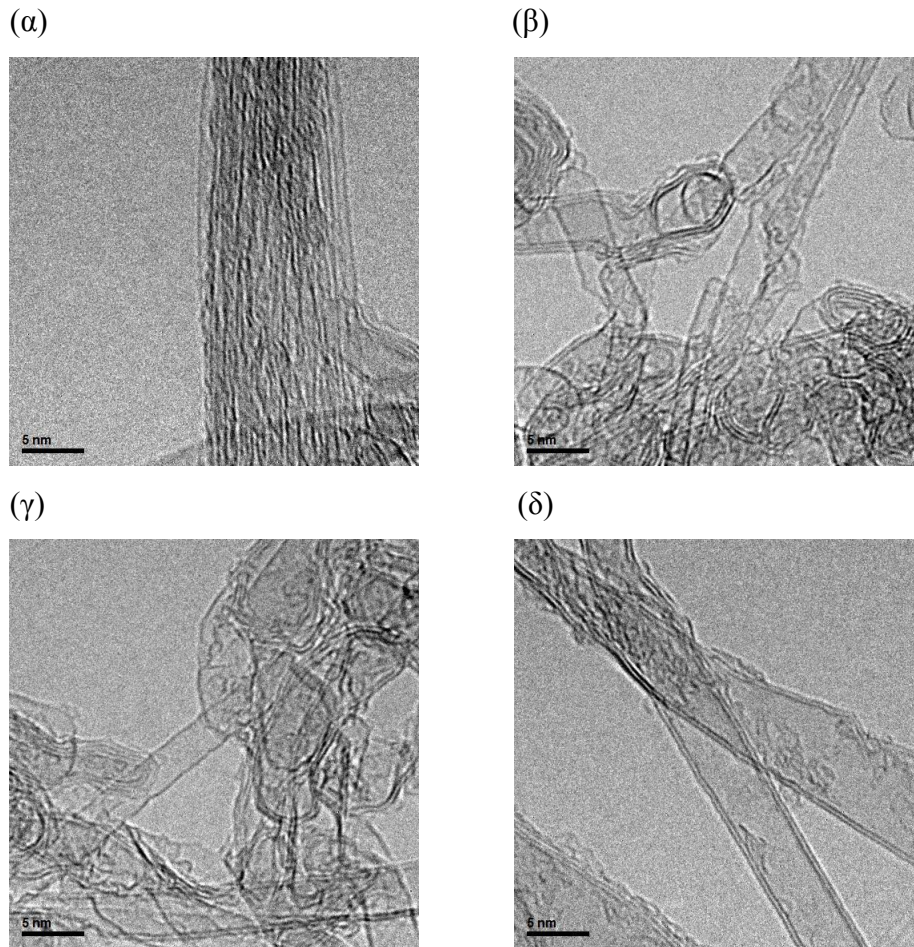
(β)



Σχήμα 12. Μικρογραφίες SEM μερικών και μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη CVD για το σύστημα Fe/Co/MgO /Αιθανόλη.

Από τις μικρογραφίες SEM (σχήμα 12) παρατηρείται η μορφολογία των νανοσωλήνων μερικών και μονού τοιχώματος ή των δεσμίδων νανοσωλήνων άνθρακα, με μικρότερη μετρήσιμη διάμετρο τα 5 nm, τιμή η οποία αν αξιολογηθεί σε σχέση με τις παρακάτω παρατιθέμενες αναλύσεις TEM και Raman πιθανότατα αντιστοιχεί σε παρουσία δεσμίδων νανοσωλήνων άνθρακα.

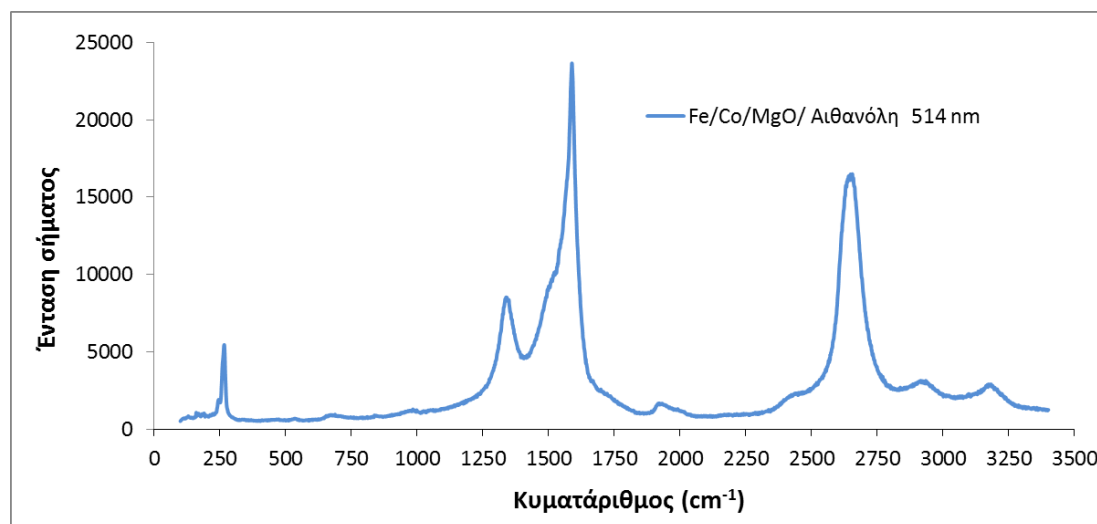
Από την ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM (σχήμα 13) παρατηρείται η ύπαρξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (μεμονωμένων ή σε μορφή δεσμίδων) όπως επίσης διπλού (DWCNTs) και τριπλού τοιχώματος. Μια πρώτη διαστασιολόγηση με βάση τις δεδομένες μικρογραφίες δίνει διάμετρο νανοσωλήνων μονού τοιχώματος πάνω από τα 2nm, έως 2.5 nm όπως επίσης νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος με μετρούμενη διάμετρο περίπου 4 nm. Οι νανοσωλήνες τριπλού τοιχώματος που διαφαίνονται στην μικρογραφία (β) εμφανίζουν διαμέτρους μεγαλύτερες των 5 nm. Για να αποκτηθεί μια ευρύτερη εικόνα του εύρους διαμέτρων του δείγματος τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας TEM παραβάλλονται με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman η οποία παρατίθεται αμέσως μετά τις μικρογραφίες.



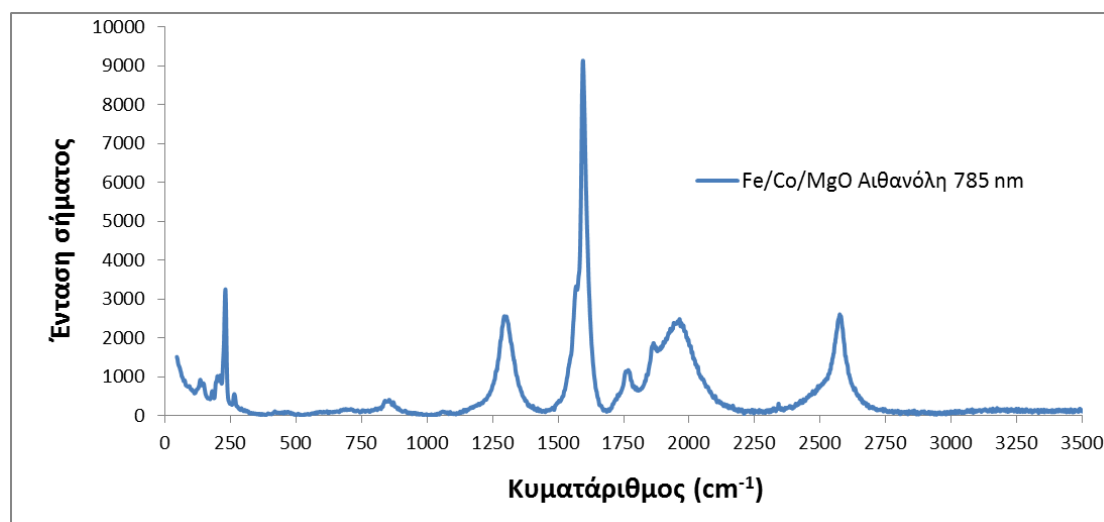
Σχήμα 13. Μικρογραφίες TEM μερικών και μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη CVD για το σύστημα Fe/Co/MgO /αιθανόλη.

Από την ανάλυση Raman με χρήση Laser μήκους κύματος λειτουργίας στα 514 nm (σχήμα 14) διακρίνονται οι τέσσερις κυριότερες ζώνες που αντιστοιχούν στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος. Η ζώνη RBM εμφανίζει οξεία κορυφή στα 268.3 cm^{-1} με ύψος σήματος 5437.68 μονάδες, η ζώνη D παρουσιάζει κορυφή στα 1339 cm^{-1} με ύψος έντασης 8520.4 μονάδες, η ζώνη G εμφανίζει κορυφή στα 1589.55 cm^{-1} με ύψος σήματος 23657.9 μονάδες και τέλος η ζώνη 2D εμφανίζει κορυφή στα 2655.63 cm^{-1} με ύψος σήματος 16493.1 μονάδες. Από τη σχετική βιβλιογραφία με βάση την εξίσωση $D(\text{nm}) = 248/w$ (όπου w ο κυματάριθμος σε cm^{-1}) εξάγεται ότι από την κορυφή της ζώνης RBM η πλειονότητα των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος έχει διαμέτρους της τάξεως του 1 nm και μικρότερης (0.92 nm). Επίσης από τη μορφή της ζώνης G με την εμφάνιση και άλλων κορυφών (BWF) περιεχόμενων στην αριστερή περιοχή της εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρόκειται για μεταλλικούς νανοσωλήνες

μονού τοιχώματος όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα τους. Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G είναι $I_D/I_G = 0.36$ για το υλικό όπως παράγεται μετά την κατεργασία με HCl και υποδεικνύει παρουσία ως ένα βαθμό άμορφων δομών και πιθανή περαιτέρω θερμική επεξεργασία για την απομάκρυνση τους.



Σχήμα 14. Φασματοσκοπία Raman (Laser 514 nm) μερικών και μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη CVD για το σύστημα Fe/Co/MgO /αιθανόλη (κατεργασία δείγματος με HCl 37% για 24 ώρες σε T περιβάλλοντος).



Σχήμα 14.1. Φασματοσκοπία Raman (Laser 785 nm) μερικών και μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη CVD για το σύστημα Fe/Co/MgO /αιθανόλη (κατεργασία δείγματος με HCl 37% για 24 ώρες σε T περιβάλλοντος).

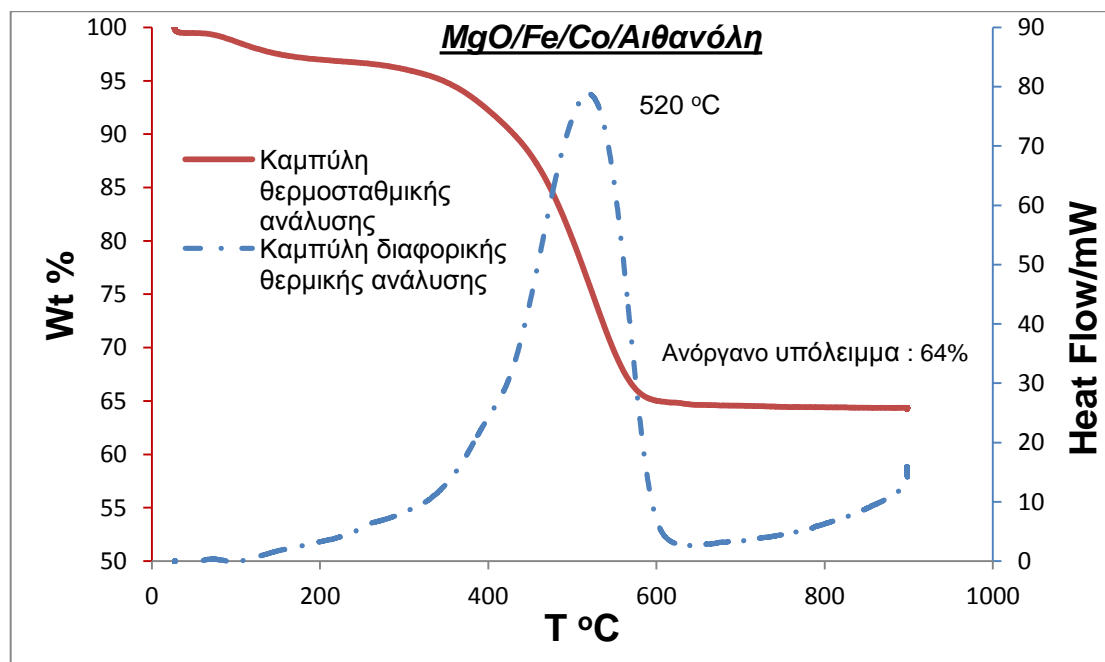
Το ίδιο δείγμα υποβλήθηκε σε δεύτερη ανάλυση Raman με Laser στα 785 nm (Σχήμα 14.1) και παρατηρείται επίσης η εμφάνιση της ζώνης RBM με πιο έντονη κορυφή στα 231.1 cm^{-1} με ένταση σήματος 3255.24 μονάδες όπως επίσης και

μικρότερες κορυφές στα 264.9 cm^{-1} με ένταση σήματος 562.3 μονάδες, στα 147.1 cm^{-1} με ένταση σήματος 838.2 μονάδες και στα 135 cm^{-1} με ένταση σήματος 930 μονάδες. Η ζώνη D εμφανίζεται με κορυφή στα 1295.45 cm^{-1} με ένταση σήματος 2565 μονάδες, η ζώνη G στα 1594.4 cm^{-1} με ένταση σήματος 9138 μονάδες και η ζώνη 2D στα 2574.9 cm^{-1} με ένταση 2598.15 μονάδες. Ο λόγος εντάσεων I_D/I_G ισούται με 0.28.

Από την ανάλυση των κορυφών της ζώνης RBM και χρησιμοποιώντας την εξίσωση $D(\text{nm}) = 248/w$, όπου w ο κυματάρριθμος της κορυφής προκύπτουν οι παρακάτω τιμές για τις διαμέτρους $D(\text{nm})$ των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος:

Κορυφή 135 cm^{-1} $D=1.8 \text{ nm}$, κορυφή 147.1 cm^{-1} $D=1.69 \text{ nm}$, κορυφή 231.1 cm^{-1} $D=1.07 \text{ nm}$, κορυφή 264.9 cm^{-1} $D=0.94 \text{ nm}$.

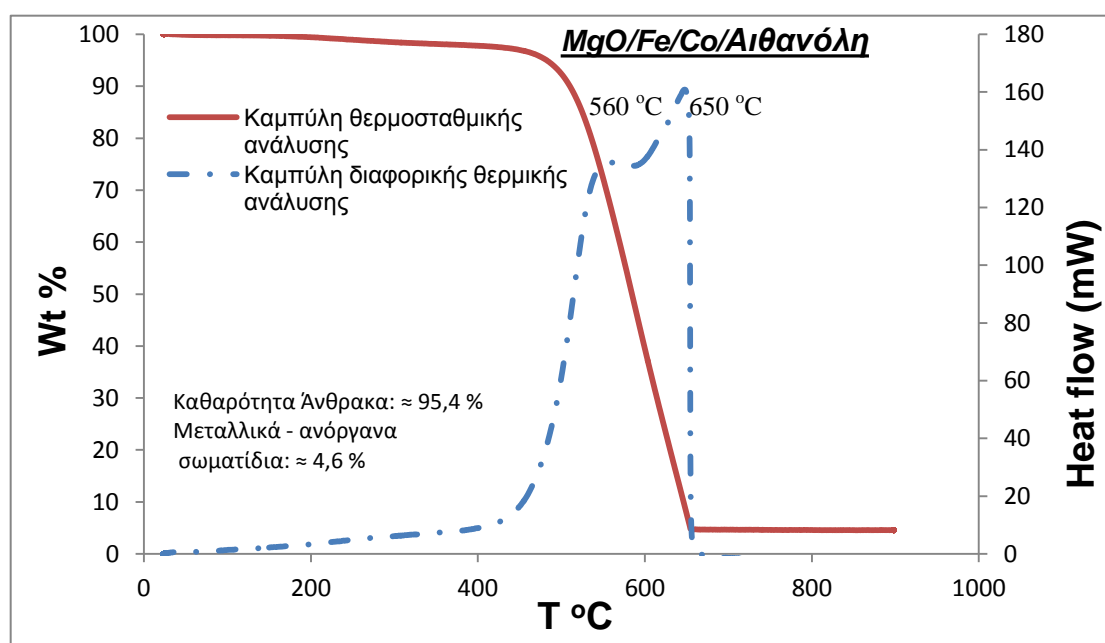
Από τη θερμοσταθμική ανάλυση του μίγματος ανθρακούχου υλικού που παράγεται (σχήμα 15) εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ανόργανο υπόλειμμα (MgO και μεταλλικά καταλυτικά σωματίδια) αντιστοιχεί στο 64% του συνολικού ποσού της μάζας του παραγόμενου υλικού. Η θερμιδομετρική ανάλυση δίδει μέγιστο στους $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Θεωρώντας ότι η ποσότητα που απομακρύνεται αντιστοιχεί μόνο στο ανθρακούχο υλικό εξάγεται απόδοση εναπόθεσης άνθρακα της τάξεως του 56% κ.β. ως προς το MgO (υπόστρωμα).



Σχήμα 15. Θερμική ανάλυση (TGA/DTA) νανοσωλήνων άνθρακα μερικών και μονού τοιχώματος μετά από CVD για το σύστημα Fe/Co/MgO /αιθανόλη χωρίς κατεργασία με HCl.

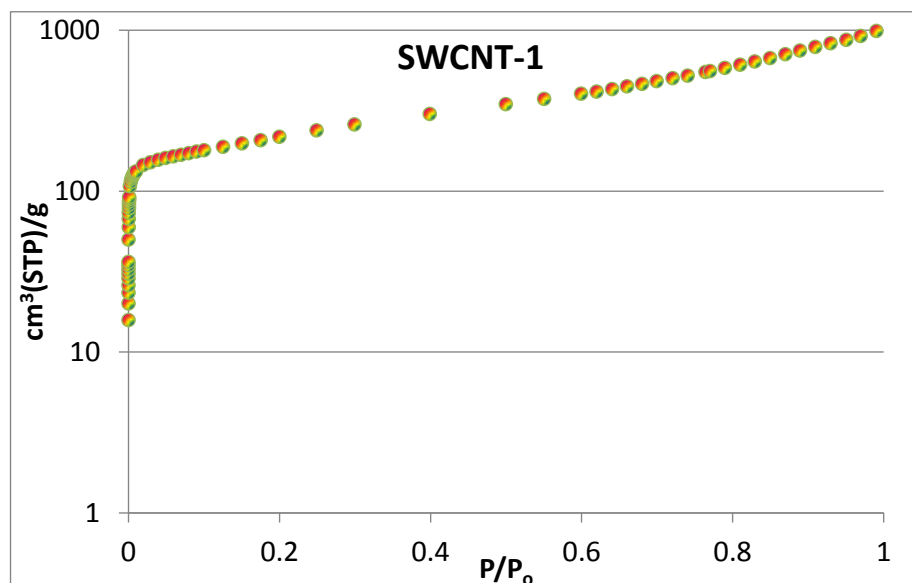
Στη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) του δείγματος νανοσωλήνων μονού τοιχώματος μετά την κατεργασία με HCl 37% για 24 ώρες που παρατίθεται στο σχήμα 15.1 παρατηρείται μείωση μάζας του δείγματος κατά 3.1% έως τους 450 °C που αποτελεί σε γενικές γραμμές το άνω όριο θερμοκρασίας εφαρμογής των υλικών από γραφίτη σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, και ένα σταθερό υπόλειμμα μάζας 4.6% στους 900 °C που πιθανόν αποτελείται από μεταλλικά σωματίδια ή οξειδία μετάλλων και υπολείμμα MgO μετά τον καθαρισμό με HCl.

Από την ανάλυση ροής θερμότητας με τη θερμοκρασία (διαφορική θερμιδομετρία - σχήμα 15.1) παρατηρείται η ύπαρξη δύο κορυφών με την πρώτη η οποία είναι η πιο ευρεία να κυμαίνεται μεταξύ των 550 και 570 °C και η δεύτερη και μεγαλύτερη να εμφανίζει μέγιστη ροή θερμότητας λίγο πριν τους 650 °C .



Σχήμα 15.1 Θερμική ανάλυση (TGA/DTA) νανοσωλήνων άνθρακα μερικών και μονού τοιχώματος μετά από CVD για το σύστημα Fe/Co/MgO /αιθανόλη μετά την κατεργασία με HCl 37% για 24 ώρες.

Τέλος από την ποροσιμετρία υγρού N₂ (σχήμα 16) εξάγεται το συμπέρασμα ότι το δείγμα εμφανίζει σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια μικροπόρων ίση με 550 m²/g γεγονός που το καθιστά ικανό για χρήση σε καταλυτικές εφαρμογές αναγωγής και μετατροπής υδρογονανθράκων ή αποθήκευσης H₂.



Μικροπορώδες:	33.5%
Μεσοπορώδες:	69%
Ειδική επιφάνεια (BET) :	550m ² /g

Σχήμα 16. Ποροσιμετρία N₂ νανοσωλήνων άνθρακα μερικών και μονού τοιχώματος μετά τη CVD για το σύστημα Fe/Co/MgO /αιθανόλη.

1.2.β. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με το σύστημα Fe/MgO/ CH₄ με CVD¹⁵.

Εισαγωγή

Στην παρούσα σύνθεση αναπτύχθηκαν κυρίως ημιαγωγίμοι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος υψηλής καθαρότητας και διαμέτρων από 0.94 έως 1.82 nm επίσης σε υπόστρωμα MgO λόγω της εύκολης απομάκρυνσης του με HCl. Ο τρόπος παρασκευής του καταλυτικού υποστρώματος (Fe/MgO) αναφέρεται σε διεργασία εναπόθεσης σε ρευστοστερεά κλίνη (fluidized bed) για πηγή άνθρακα ακετυλένιο και δοκιμάστηκε σε μικρότερη κλίμακα σε σταθερό υπόστρωμα με πηγή άνθρακα CH₄ στη θέση του C₂H₂ το οποίο παρουσιάζει ιδιαιτερότητες στην αποθήκευση και χειρισμό του κατά τη διεργασία της χημικής εναπόθεσης ατμών.

Πειραματική διαδικασία

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος έχουν ως εξής:

- Νιτρικός Σίδηρος, Fe(NO₃)₃ *9H₂O >97%, Fluka
- Μαγνησία, MgO (Magnesium oxide light) > 98% Fluka

- Αέριο Μεθάνιο, CH₄ καθαρότητας 99,999%.

Παρασκευή καταλυτικού υποστρώματος

Για την παρασκευή του καταλυτικού υποστρώματος ζυγίζονται 25g MgO προστίθενται 100 ml εμπορική αιθανόλη και ακολουθεί ανάδευση. Παράλληλα ζυγίζονται 9.19g Fe(NO₃)₃*9H₂O και προστίθενται άλλα 100 ml εμπορικής αιθανόλης. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος μέχρι πλήρους διαλυτοποίησης του. Το αιώρημα του MgO και το διάλυμα του Fe(NO₃)₃*9H₂O αναμιγνύονται και αναδεύονται. Τέλος, το αιώρημα – διάλυμα που προκύπτει τοποθετείται σε υάλινο δοχείο διαμέτρου 16 cm και αφήνεται σε ηρεμία για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα της αιθανόλης. Ακολουθεί ήπια λειοτρίβηση σε ιγδίο πορσελάνης ώστε να κονιοποιηθούν πιθανά συσσωματώματα.

Διεργασία CVD

Ποσότητα του καταλυτικού υποστρώματος τοποθετείται στο κέντρο της ισόθερμης ζώνης του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών του συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών το οποίο περιγράφεται στο σχήμα 11 (ανωτέρω) χωρίς τη δεξαμενή υγρών. Μετά την εκκένωση και τον έλεγχο διαρροών του συστήματος διοχετεύεται ροή Ar (200 ml/min) και αυξάνεται η θερμοκρασία του φούρνου με ρυθμό 10 °C/min έως τη θερμοκρασία της εναπόθεσης η οποία είναι οι 850 °C. Με την επίτευξη της θερμοκρασίας εναπόθεσης προστίθεται στη ροή του Ar, ροή CH₄ ίση με 67 ml/min και μετράται ο χρόνος της εναπόθεσης που είναι 20 min.

Πίνακας 4. Συνθήκες CVD για το σύστημα Fe/MgO /CH₄.

T CVD (°C)	Ροή Ar κατά την άνοδο της θερμοκρασίας (ml/min)	Ροή Ar κατά το ισόθερμο στάδιο της CVD (ml/min)	Ροή CH ₄ κατά το ισόθερμο στάδιο της CVD (ml/min)	Διάρκεια CVD (min)	Ροή Ar κατά την κάθοδο της θερμοκρασίας (ml/min)
850	200	200	67	20	200

Με το πέρας του χρόνου της σύνθεσης πάντα ισόθερμα στους 850 °C μηδενίζεται η ροή του CH₄ και γίνεται έκπλυση του χώρου του αντιδραστήρα με ροή Ar ίση με 200 ml/min για 20 min. Τέλος, ο αντιδραστήρας ψύχεται με ρυθμό 10 °C/min σε

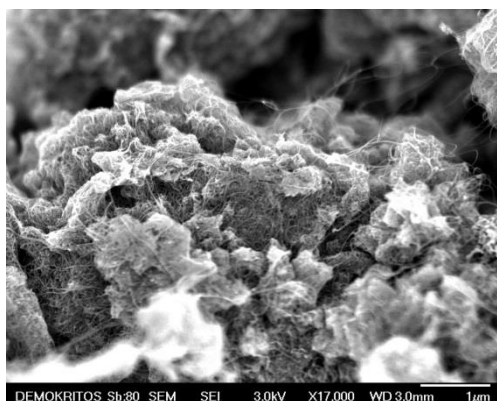
ατμόσφαιρα Ar έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι συνθήκες της εναποθέσεως παρατίθενται συνοπτικά στον πίνακα 4 (ανωτέρω).

Το δείγμα με το προϊόν της εναποθέσεως εμβαπτίζεται σε δ. HCl περιεκτικότητας 37 % για 12 ώρες ώστε να απομακρυνθεί το ανόργανο MgO, εκπλύνεται με απιονισμένο ύδωρ και ακολουθεί ξήρανση.

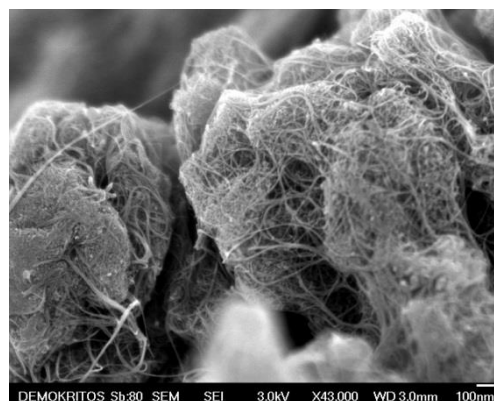
Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα

Ο χαρακτηρισμός του δείγματος γίνεται με σειρά αναλύσεων SEM, TEM, Raman, TGA και ποροσιμετρίας N₂. Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων. Από τις μικρογραφίες SEM (Σχήμα 17) παρατηρείται ότι μετά την απομάκρυνση του υποστρώματος του MgO, οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος εμφανίζονται με καλώς ορισμένη μορφολογία στενά αλληλοπλεκόμενων νανοσωλήνων (Web-like) με μήκος υπολογιζόμενο σε πάνω από 1 μm. Η γενική εικόνα του δείγματος ελέγχεται ως καθαρή προσμείζων ή ανόργανων σωματιδίων.

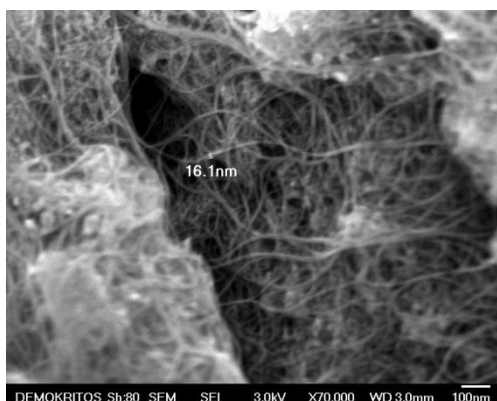
(α)



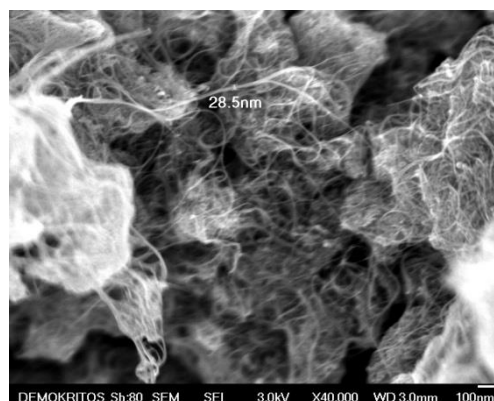
(β)



(γ)



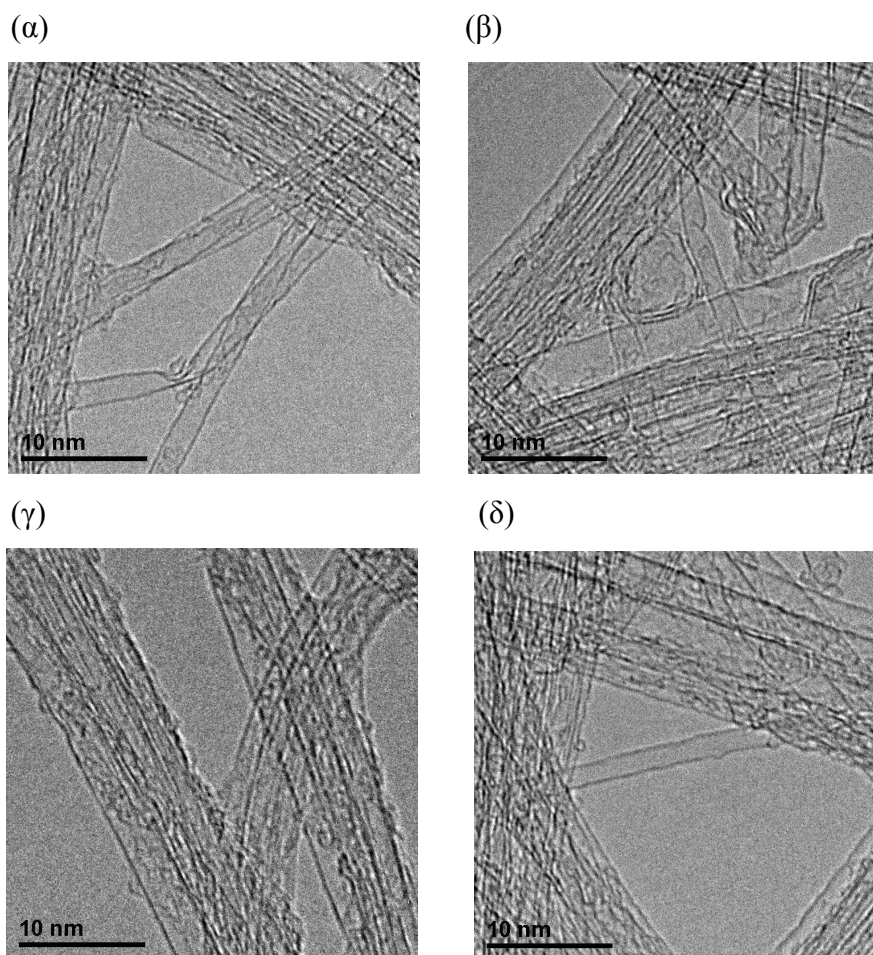
(δ)



Σχήμα 17 . Μικρογραφίες SEM μερικών και μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη CVD για το σύστημα Fe/MgO/CH₄.

Η μετρήσιμη διάμετρος των 16.1 nm πιθανότατα αναφέρεται σε δεσμίδες νανοσωλήνων. Εκτίμηση για την διάμετρο και τον αριθμό των τοιχωμάτων από τα οποία αποτελούνται γίνεται με συνδυασμό των αναλύσεων μικροσκοπίας διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM) και φασματοσκοπίας Raman σε δύο μήκη κύματος λειτουργίας του Laser τα 514 nm και 785 nm.

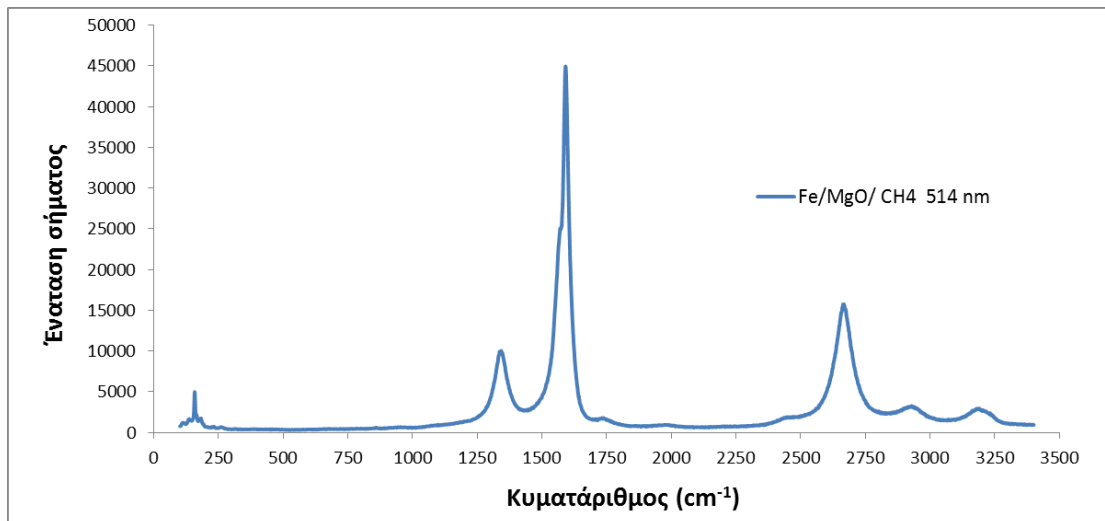
Από την ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM (σχήμα 18) διαπιστώνεται πράγματι, για την εικονιζόμενη πάντα επιφάνεια του δείγματος η υψηλή καθαρότητα των σχηματιζόμενων νανοδομών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος μεμονωμένων και σε μορφή δεσμίδων με σχετικά μεγάλη μέγιστη μετρούμενη (εικονιζόμενη) διάμετρο περίπου 2 nm.



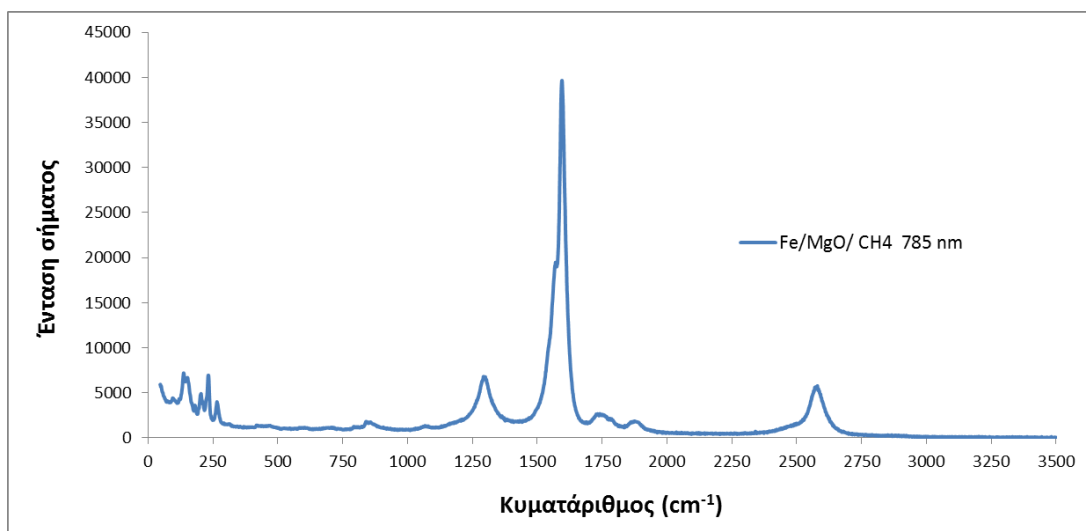
Σχήμα 18. Μικρογραφίες TEM μερικών και μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη CVD για το σύστημα Fe/MgO/CH₄.

Πρέπει να σημειωθεί ότι από την ανάλυση Raman σε σύγκριση με τις μικρογραφίες TEM προκύπτει ευρύτερη κατανομή διαμέτρων μετατοπιζόμενη προς τις μικρότερες διαμέτρους και κάτω υπολογιζόμενο όριο τα 0.94 nm. Δεδομένου ότι η

εξεταζόμενη περιοχή με φασματοσκοπία Raman αναφέρεται σε τάξη μm σε σχέση με την μικροσκοπία TEM (nm) αποκτάται μια ευρύτερη εικόνα των δομικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Από τη φασματοσκοπία Raman (σχήμα 19) με μήκος κύματος Laser στα 514 nm παρατηρείται η χαρακτηριστική ζώνη RBM με κορυφή στα 157.7 cm^{-1} και ύψος σήματος 4970 μονάδες το οποίο αντιστοιχεί σε νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με διάμετρο στην περιοχή του 1.57 nm και είναι η υπολογιζόμενη διάμετρος των νανοσωλήνων από την εξίσωση $D(\text{nm}) = 248/\omega$. Η D ζώνη εμφανίζει κορυφή στα 1342 cm^{-1} και ένταση κορυφής 10021 μονάδες και η G ζώνη εμφανίζει κορυφή στα 1591 cm^{-1} με ένταση 44935 μονάδες. Από την εξέταση της μορφολογίας της G κορυφής (απουσία BWF ζώνης) συμπεραίνεται ότι πρόκειται κυρίως για ημιαγωγικούς νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος. Ο λόγος εντάσεων σήματος για τις κορυφές D και G υπολογίστηκε σε $I_D/I_G = 0.22$ (μετά την κατεργασία με HCl, χωρίς περαιτέρω θερμική επεξεργασία) γεγονός που υποδηλώνει αρκετά καλή γραφίτιοποίηση. Η ζώνη 2D εμφανίζει κορυφή στα 2667.4 cm^{-1} με ύψος σήματος 15738 μονάδες.



Σχήμα 19. Φασματοσκοπία Raman (Laser 514 nm) μερικών και μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη CVD για το σύστημα Fe/MgO/ CH₄ (κατεργασία δείγματος με HCl 37% για 12 ώρες σε T περιβάλλοντος).



Σχήμα 19.1. Φασματοσκοπία Raman (Laser 785 nm) μερικών και μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη CVD για το σύστημα Fe/MgO/ CH₄ (κατεργασία δείγματος με HCl 37% για 12 ώρες σε T περιβάλλοντος).

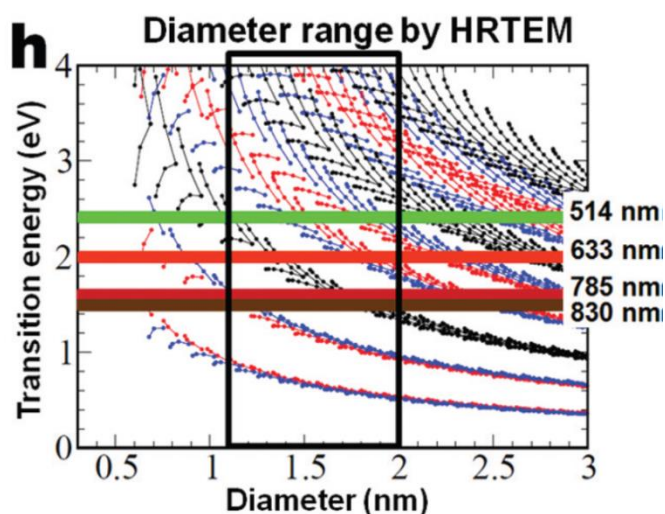
Κατά τη δεύτερη ανάλυση Raman του δείγματος (Σχήμα 19.1) με Laser στα 785 nm παρατηρείται επίσης η ζώνη RBM με κορυφές και ύψος εντάσεως σήματος αντίστοιχα: 136.5 cm⁻¹ και 7190.7 μονάδες, 151 cm⁻¹ και 6680 μονάδες, 203.7 cm⁻¹ και 4893.8 μονάδες, 232.4 cm⁻¹ και 6935.6 μονάδες και τέλος 264.9 cm⁻¹ και 3990.2 μονάδες. Η ζώνη D εμφανίζει κορυφή στα 1293.31 cm⁻¹ με ύψος 6797.4 μονάδες, η ζώνη G στα 1595.45 cm⁻¹ με ύψος 39653.1 μονάδες και τέλος τη ζώνη 2D στα 2575.71 cm⁻¹ με ύψος 5669.12 μονάδες. Ο λόγος I_D/I_G ισούται με 0.17, και από την ανάλυση των κορυφών της ζώνης RBM προκύπτουν διάμετροι νανοσωλήνων : 1.82, 1.64, 1.22, 1.07, 0.94 nm για τις κορυφές 136.5 cm⁻¹, 151 cm⁻¹, 203.7 cm⁻¹, 232.4 cm⁻¹, και 264.9 cm⁻¹ αντίστοιχα.

Για την καλύτερη αξιολόγηση των αναλύσεων Raman παρατίθεται στο σχήμα 19.2 το διάγραμμα Kataura όπου γίνεται συσχέτιση των 4 μηκών κύματος Laser, του μετρηθέντος εύρους διαμέτρων από υψηλής ανάλυσης (HR)-TEM και οι οικογένειες μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωλήνων άνθρακα.

Από το παρακάτω διάγραμμα εξάγεται το συμπέρασμα ότι για τους νανοσωλήνες που προκύπτουν από το σύστημα Fe/Co/MgO/ Αιθανόλη η διάμετρος των 0.92 nm που υπολογίζεται με βάση το φάσμα των 514 nm αντιστοιχεί πράγματι στα όρια των μαύρων κουκκίδων (μεταλλικές οικογένειες). Από το φάσμα των 785 nm η κορυφή με την μεγαλύτερη ένταση η οποία αντιστοιχεί σε διάμετρο 1.07 nm συμπίπτει με την οικογένεια των ημιαγωγικών νανοσωλήνων (μπλε-κόκκινες κουκκίδες). Η γενικότερη εικόνα από τη σύγκριση των δύο φασμάτων Raman στα 514

και 785 nm είναι ότι πρόκειται για μίγμα μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωλήνων μονού τοιχώματος ή ότι η ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες διαμέτρους οφείλεται στην παρουσία νανοσωλήνων δύο και τριών τοιχωμάτων όπως φαίνεται και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM.

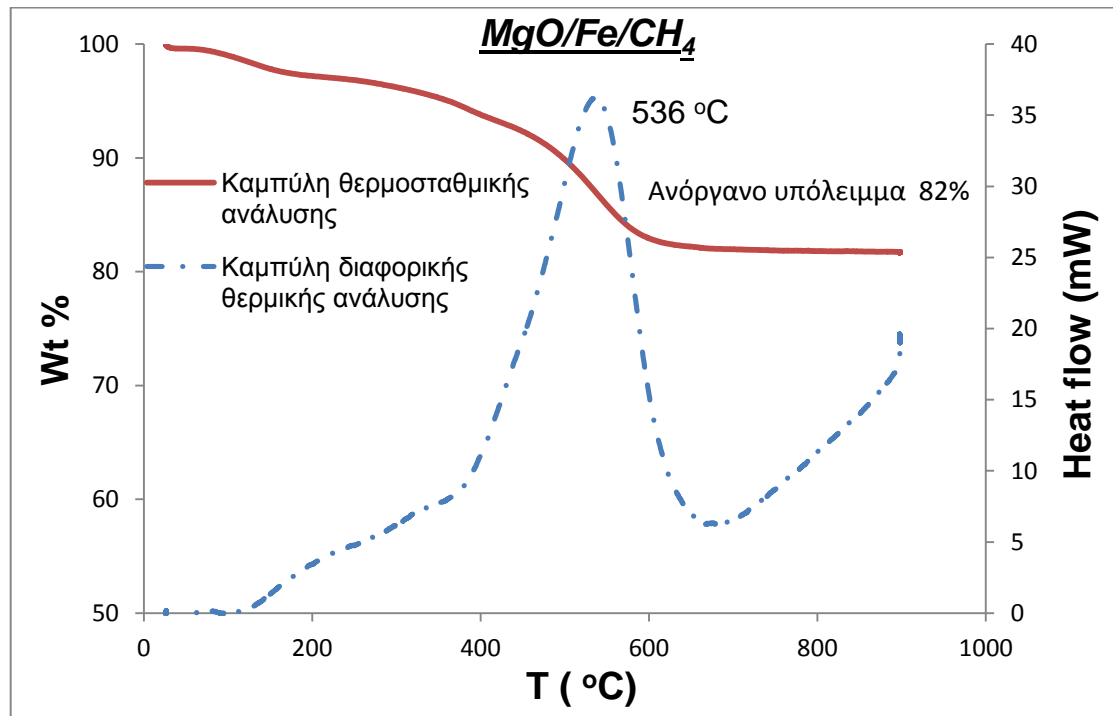
Για το δεύτερο σύστημα ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, το Fe/MgO/ CH₄ από το φάσμα Raman των 514 nm το οποίο δίνει διάμετρο νανοσωλήνων 1.57 nm διαφαίνεται ότι πρόκειται για ημιαγωγικούς νανοσωλήνες. Αν προστεθεί και η ανάλυση Raman στα 785 nm από τις διαμέτρους νανοσωλήνων που λαμβάνονται περιλαμβάνεται η ημιαγωγική και η μεταλλική περιοχή. Από τη μορφή της ζώνης G (παρουσία πολύ μικρής περιοχής BWF που συνδέεται με τις μεταλλικές ιδιότητες) συμπεραίνεται ότι πρόκειται κυρίως για ημιαγωγικούς νανοσωλήνες και ίσως η ύπαρξη μεγαλύτερων διαμέτρων να αντιστοιχεί σε δεσμίδες νανοσωλήνων ή νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων.



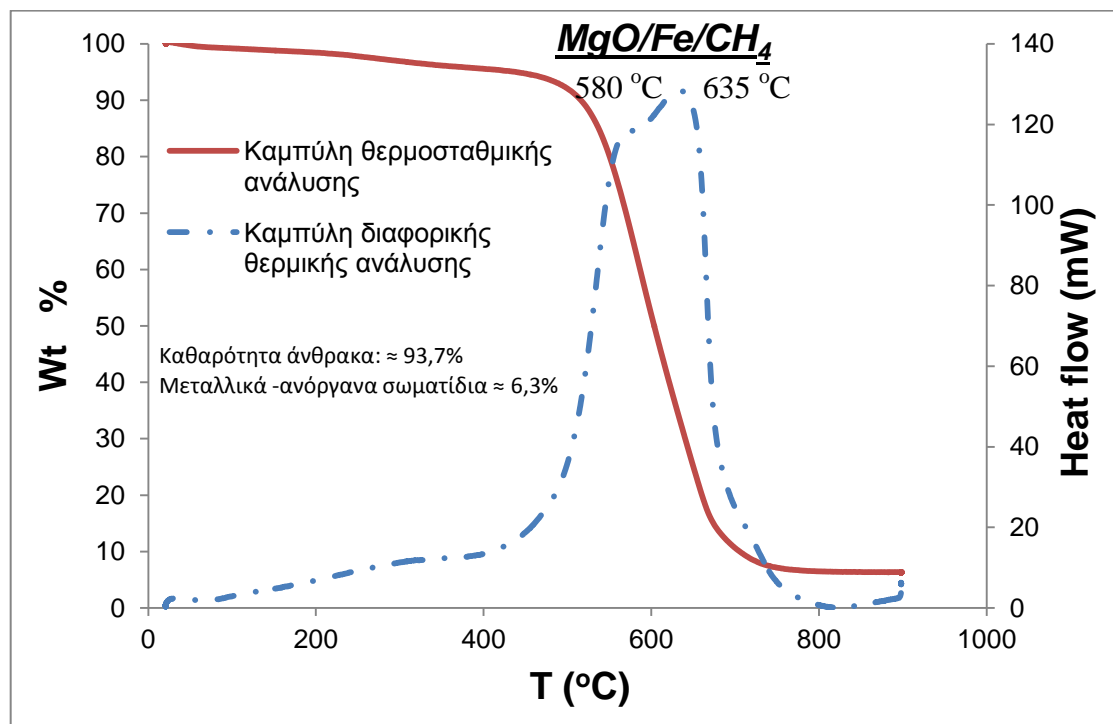
Σχήμα 19.2. Διάγραμμα Kataura (με τελευταίες βελτιώσεις) με απεικόνιση των 4 μηκών κύματος Laser και του μετρηθέντος εύρους διαμέτρων από HR-TEM. Οι μαύρες κουκίδες απεικονίζουν οικογένειες μεταλλικών νανοσωλήνων και οι μπλε-κόκκινες οικογένειες ημιαγωγικών νανοσωλήνων¹⁶.

Από τη θερμοσταθμική ανάλυση του μίγματος ανθρακούχου υλικού που παράγεται (σχήμα 20) εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ανόργανο υπόλειμμα (MgO και μεταλλικά καταλυτικά σωματίδια) αντιστοιχεί στο 82% του συνολικού ποσού της μάζας του παραγόμενου υλικού. Η θερμομετρική ανάλυση δίδει μέγιστο στους 536 °C. Θεωρώντας ότι η ποσότητα που απομακρύνεται αντιστοιχεί μόνο στο ανθρακούχο

υλικό εξάγεται απόδοση εναπόθεσης άνθρακα της τάξεως του 22 % κ.β. ως προς το MgO (υπόστρωμα).



Σχήμα 20. Θερμική ανάλυση (TGA/DTA) νανοσωλήνων άνθρακα μερικών και μονού τοιχώματος μετά από CVD για το σύστημα Fe/MgO/CH₄ χωρίς κατεργασία με HCl.



Σχήμα 20.1 Θερμική ανάλυση (TGA/DTA) νανοσωλήνων άνθρακα μερικών και μονού τοιχώματος μετά από CVD για το σύστημα Fe/MgO/CH₄ μετά την κατεργασία με δ. HCl 37% για 12 ώρες.

Τέλος από τη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) που γίνεται πάντα με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10 °C/min, ροή αέρα 16 ml/min και για αρχική ποσότητα δείγματος 7.57 mg σε σύστημα SETARAM SetSys Evolution (TGA) (σχήμα 20.1) παρατηρείται μείωση της μάζας του δείγματος κατά 5.3% στους 450 °C, και ένα σταθερό υπόλειμμα μάζας στη θερμοκρασία των 900 °C της τάξεως του 6.3 % που αντιστοιχεί σε μέταλλα ή οξειδία μετάλλων και πιθανές ποσότητες ανόργανου MgO που δεν απομακρύνθηκε με το HCl. Από το διάγραμμα του σχήματος 20.1 παρατηρούνται επίσης δύο κορυφές, με την πρώτη περίπου στους 580 °C και τη δεύτερη γύρω στους 635 °C, οι οποίες αντιστοιχούν σε δύο είδη νανοσωλήνων (πιθανότατα διαφορετικών διαμέτρων ή/και αριθμού τοιχωμάτων).

Συμπεράσματα

Αναπτύχθηκαν δύο τεχνικές CVD για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε μορφή προσανατολισμένων σειρών. Η πρώτη μέθοδος με το σύστημα καμφορά/φεροκένιο στους 850 °C, αποτελεί μια οικονομική μέθοδο η οποία είναι μικρής επικινδυνότητας και φιλική προς το περιβάλλον όσον αφορά τις πρώτες ύλες και οδηγεί σε προσανατολισμένες σειρές νανοσωλήνων άνθρακα με μήκος της τάξεως των 330 μm και διαμέτρους νανοσωλήνων από 30 – 120 nm. Από τον σχετικά υψηλό λόγο $I_D/I_G = 0.46$ διαφαίνεται πιθανή δευτερογενής θερμική επεξεργασία καθαρισμού ή ρύθμιση του χρόνου της εναπόθεσης σε σχέση πάντα με τις επιθυμητές ιδιότητες ηλεκτρικής αγωγιμότητας του τελικού προϊόντος και το ζητούμενο μήκος των σειρών νανοσωλήνων για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές.

Η δεύτερη μέθοδος, αυτή του ξυλενίου/φεροκενίου (760 °C) δίνει στο wafer/100 nmSiO₂ σειρές προσανατολισμένων νανοσωλήνων με μήκος 200 μm και διαμέτρους 15 – 65 nm και στο υπόστρωμα SiO₂ Agar Scientific σειρές με μήκος 360 μm και διαμέτρους 64 – 131 nm για εναπόθεση διάρκειας 60 min. Και τα δύο δείγματα εμφανίζουν αρκετά καλό βαθμό γραφίτιποίησης ($I_D/I_G = 0.23$) και με βάση το κριτήριο του κόστους το υπόστρωμα wafer/100 nmSiO₂ είναι οικονομικότερο δίνοντας λεπτότερες δομές. Η παρουσία H₂ κατά την σύνθεση αυξάνει το βαθμό δυσκολίας της συνθέσεως και το κριτήριο για πιθανές εφαρμογές μικροηλεκτρονικής είναι οι αγωγιμότητες που εμφανίζουν τα υλικά. Μια δεύτερη εφαρμογή, αυτή των μεμβρανών διαχωρισμού αερίων ή αντίστροφης ώσμωσης (π.χ. αφαλάτωση)

αναπτύσσεται ήδη με τον εμποτισμό των σειρών νανοσωλήνων άνθρακα με γραμμικό πολυστυρένιο ώστε να παρασκευασθούν υμένα μεμβρανών.

Για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος αναπτύχθηκαν επίσης δύο τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Η πρώτη αφορά στο σύστημα εναπόθεσης Fe/Co/MgO/ Αιθανόλη στους 800 °C υπό κενό και δίδει κυρίως νανοσωλήνες με μεταλλικές ιδιότητες αγωγιμότητας και διαμέτρους κυρίως 0.92 nm και 1.07 nm. Επίσης, από τη θερμοσταθμική ανάλυση εξάγεται ότι η καθαρότητα του δείγματος φθάνει το 95.4% κατά βάρος χωρίς θερμική επεξεργασία καθαρισμού και η εσωτερική επιφάνεια του δείγματος φθάνει τα 550 m²/g, τιμή συγκριτικά υψηλή που το καθιστά πιθανό υποψήφιο για εφαρμογές καταλυτικής μετατροπής ή καταλυτικής ροφήσεως (τεχνολογίες υδρογόνου). Η δεύτερη τεχνική αυτή του συστήματος εναπόθεσης Fe/MgO/CH₄ στους 850 °C δίδει κυρίως ημιαγωγίμους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με χαρακτηριστικές διαμέτρους 1.57 nm και μικρό ποσοστό μεταλλικής αγωγιμότητας νανοσωλήνων με διάμετρο 1.82 nm. Εμφανίζει επίσης υψηλή καθαρότητα (94.7 % κατά βάρος). Τέλος, οι θερμοκρασίες συνθέσεως των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (800 °C και 850 °C) είναι σχετικά χαμηλές και η επιλογή του τελικού προϊόντος αφορά μόνο στην επιθυμητή εφαρμογή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ - ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ.

2.1. Παρασκευή σύνθετων κεραμικών μεμβρανών SiO₂ – νανοσωλήνων άνθρακα με το σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) C₂H₄/He/H₂ και καταλύτη Ni.⁶⁰

Εισαγωγή

Στην παρούσα μελέτη αναπτύχθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων στο εσωτερικό διαχωριστικό στρώμα κοίλης κεραμικής μεμβράνης^{23,36} Al₂O₃/SiO₂ με χρήση του συστήματος C₂H₄/He/H₂ πάνω σε καταλύτη Ni. Στις συνολικά έξι σύνθετες μεμβράνες που αναπτύχθηκαν οι τρεις από αυτές παρασκευάστηκαν με απλή χημική εναπόθεση ατμών, ροή των αερίων της χημικής εναπόθεσης παράλληλη στην επιφάνεια εναπόθεσης και οι υπόλοιπες τρεις με εξώθηση της ροής (υπό συνθήκες εφαρμογής πίεσης) ώστε το μίγμα των αερίων της χημικής εναπόθεσης να διασχίσει το πορώδες δίκτυο της κεραμικής μεμβράνης – υποστρώματος. Εξετάσθηκε μια σειρά παραμέτρων όπως η συγκέντρωση του Ni, η παρουσία ατμών ύδατος, η πίεση διεξαγωγής της εναπόθεσης και η συγκέντρωση του C₂H₄.

Πειραματική διαδικασία

Οι μεμβράνες νανοδιήθησης που επιλέγησαν είναι εμπορικές σύνθετες μεμβράνες αργιλίας-πυριτίας, της εταιρείας Inocermic GmbH (εικόνα 1). Το στρώμα διαχωρισμού συνίσταται από ένα λεπτό μικροπορώδες υμένιο πυριτίας με τυπική διάμετρο πόρων ίση με 1 nm. Τα βασικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών παρατίθενται στον πίνακα 1. Οι προς κατεργασία μεμβράνες εμποτίστηκαν στην εσωτερική τους πλευρά (μικροπορώδες στρώμα πυριτίας) με υδατικό διάλυμα εξαένδρου νιτρικού νικελίου, Ni(NO₃)₂·6H₂O, περιεκτικότητας 1 ή 2 wt (%) και με ρύθμιση σε pH = 6, μέσω προσθήκης κατάλληλης ποσότητας διαλύματος NaOH 0.5 M. Η διάρκεια εμποτισμού κάθε μεμβράνης ήταν 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να ολοκληρωθεί η διάχυση των ιόντων νικελίου και η διαβροχή στην πορώδη δομή, ενώ η εξωτερική πλευρά (υπόστρωμα) αφέθηκε ως έχει γεγονός που κατέστη δυνατό πωματίζοντας κάθε μεμβράνη και από τις δύο πλευρές της. Σε μία περίπτωση, αυτή της μεμβράνης με ονομασία CMCN4 προηγήθηκε εμποτισμός με διάλυμα NH₄NO₃ συγκεντρώσεως 0.1M για 48 ώρες.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των μελετηθέντων μεμβρανών πυριτίας (1M)

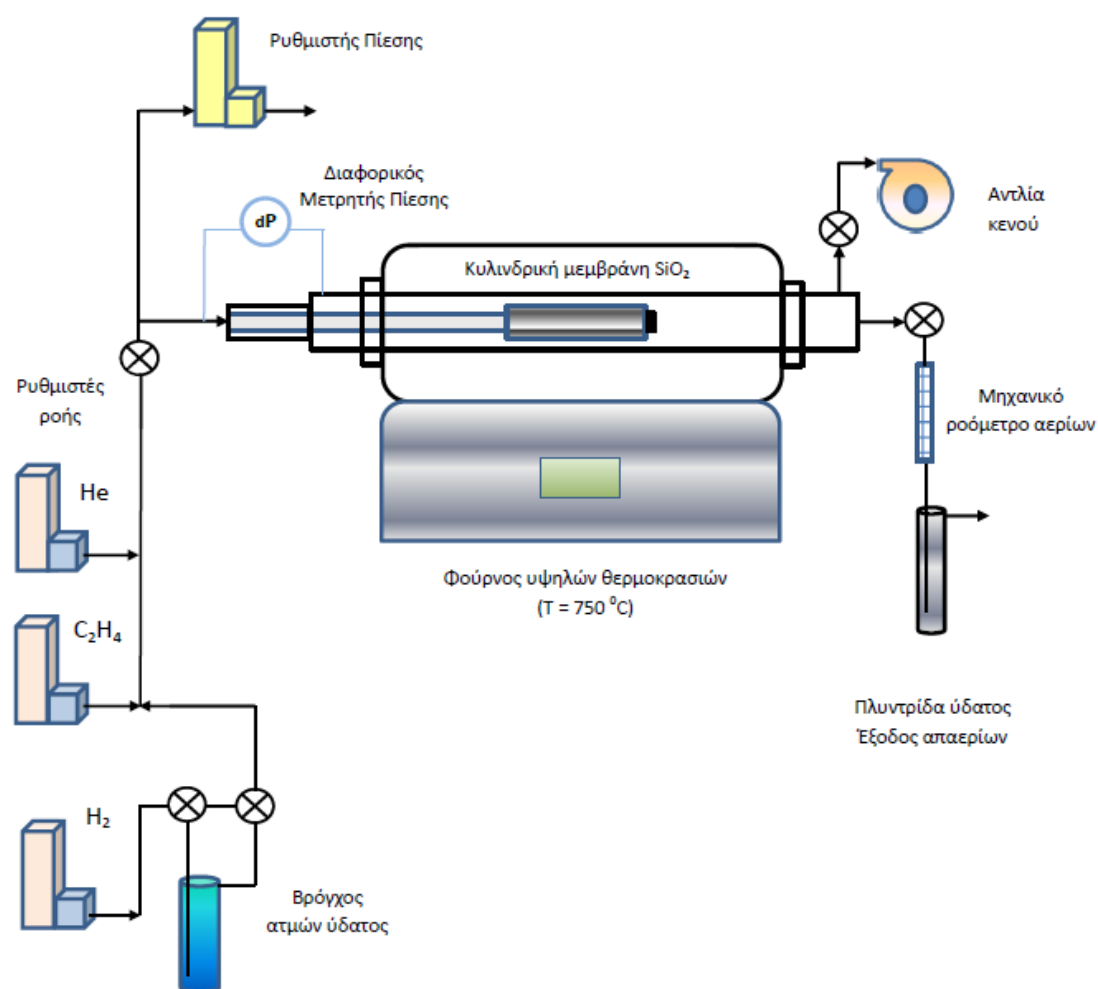
Τύπος κεραμικής μεμβράνης (1M)	Σύνθετη κοίλη κυλινδρική μεμβράνη (σωληνωτού τύπου) Εξωτερική επιφάνεια: υπόστρωμα. Εσωτερική επιφάνεια: διαχωριστικό στρώμα.
Υπόστρωμα	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (μακροπορώδης), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (μεσοπορώδη ενδιάμεσα στρώματα)
Διαχωριστικό στρώμα	SiO_2 : (μικροπορώδες στρώμα, μέση διάμετρος πόρων: 1 nm)
Συνολικό μήκος	150 mm
Εξωτερική διάμετρος	10 mm
Εσωτερική διάμετρος	6.7 mm



Εικόνα 1. Μεμβράνη $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για τη χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Το SiO_2 αποτελεί το εσωτερικό διαχωριστικό στρώμα με μέγεθος πόρων 1nm.

Οι μεμβράνες μετά τον εμποτισμό τους εφαρμόζονται σε ανοξειδωτους συνδέσμους με τη συνδρομή παρεμβυσμάτων γραφίτη και εισάγονται στο θάλαμο του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών. Στις περιπτώσεις της απλής εναπόθεσης στερεώνονται στο ένα τους άκρο αφήνοντας το άλλο ελεύθερο. Στην περίπτωση της εναπόθεσης υπό αυξημένη πίεση (1bar) τοποθετείται στεγανός σε ροή αερίων κλειστός σύνδεσμος (πώμα) στο ελεύθερο άκρο. Το σύστημα (σχήμα 1) απαερώνεται υπό κενό 10^{-2} mbar, εισάγεται ροή He 80.1 ml/min και ανυψώνεται η θερμοκρασία έως τη θερμοκρασία αναγωγής του καταλύτη (400, 500 ή 750°C) η οποία διεξάγεται προσθέτοντας ροή H_2 22.7 ml/min για χρονική διάρκεια 2 ωρών ή 90 min. Μετά το

στάδιο της αναγωγής ανυψώνεται η θερμοκρασία έως την επιθυμητή για την αντίδραση της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Στη θερμοκρασία της εναπόθεσης όταν απαιτείται παρουσία υγρασίας, το ρεύμα του H_2 οδηγείται από εκφουσαλιδωτή ύδατος πριν διέλθει από τη μεμβράνη. Στην περίπτωση διεξαγωγής της CVD σε πίεση 1bar πάνω από την ατμοσφαιρική πίεση αυτή ρυθμίζεται από τον ρυθμιστή πίεσης (τελικό).



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση διάταξης χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) με το σύστημα $He/H_2/C_2H_4$ και καταλύτη Ni σε κυλινδρική μεμβράνη Al_2O_3/SiO_2 .

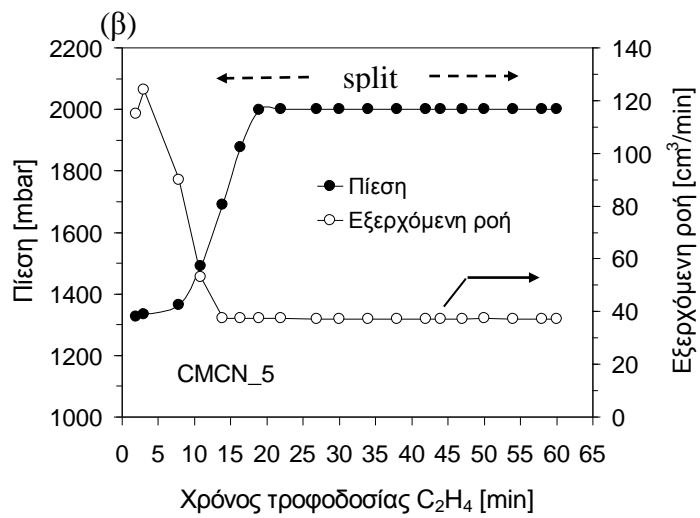
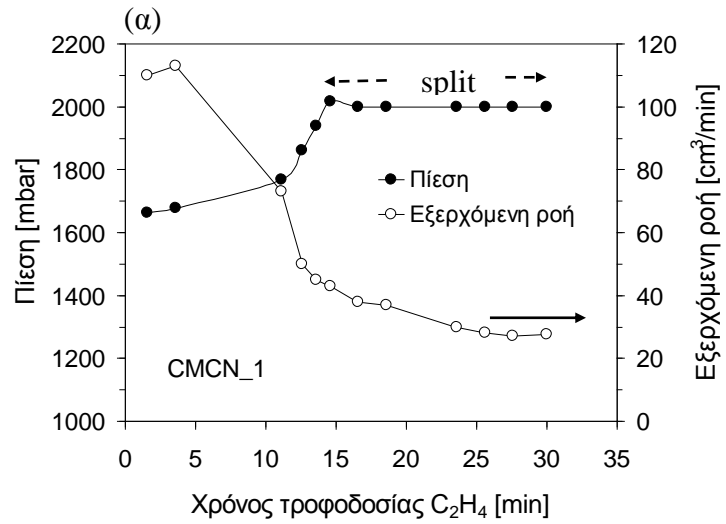
Η σύσταση του μίγματος σε όλες τις εναποθέσεις είναι : He 80.7 ml/min, H_2 22.7 ml/min και C_2H_4 10 ή 15 ml/min. Συνοπτικά παρουσιάζονται οι συνθήκες των εναποθέσεων στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Συνθήκες ανάπτυξης σύνθετων κεραμικών μεμβρανών - νανοδομών άνθρακα, μέσω της διεργασίας CCVD.

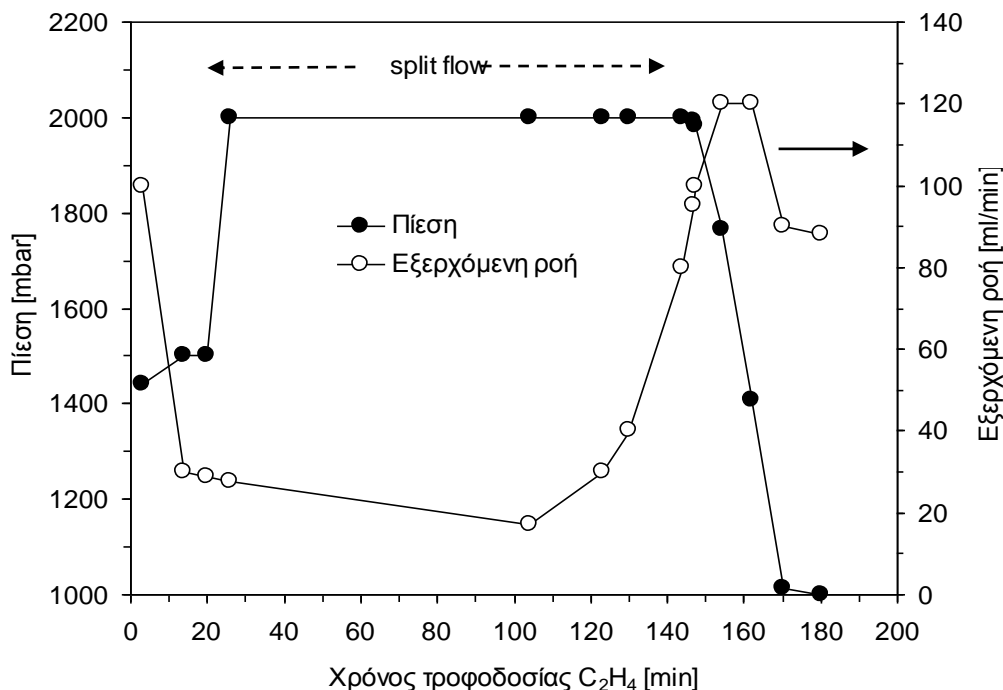
Κωδικός μεμβράνης	Ni wt (%)	T CVD [°C]	He [ml/min]	H ₂ [ml/min]	C ₂ H ₄ [ml/min]	Διάρκεια ροής C ₂ H ₄ [min]	Διάταξη διεργασίας
CMCN1	1	750	80.7	22.7 (H ₂ O)	15	30	Κάθετη ροή
CMCN2	2	750	80.7	22.7	10	30	Παράλληλη ροή
CMCN3	2	750	80.7	22.7	10	60	Παράλληλη ροή
CMCN4	2 NH ₄ ⁺ 0.1[mol/l]	750	80.7	22.7	10	60	Παράλληλη ροή
CMCN5	2	750	80.7	22.7	10	60	Κάθετη ροή
CMCN6	2	750	80.7	22.7 (H ₂ O)	15	180	Κάθετη ροή

Η απόδοση της συντομογραφίας CMCN αναφέρεται στην ονομασία Ceramic Membrane Carbon Nanotubes. Ο όρος κάθετη ροή αναφέρεται στη διεργασία χημικής εναπόθεσης ατμών με πίεση 1bar και ροή του μίγματος των αερίων μέσα από τους πόρους της μεμβράνης (κάθετα στην επιφάνεια της). Η χρονική διάρκεια ροής του C₂H₄ ορίζει και τη χρονική διάρκεια της χημικής εναπόθεσης ατμών και στις τρεις περιπτώσεις (CMCN1, CMCN5, CMCN6) της αυξημένης πίεσης εναπόθεσης η τελευταία επιτυγχάνεται σταδιακά (εντός χρόνου 15 – 30 min) ανάλογα με τη μεμβράνη λόγω της διάσπασης του C₂H₄ και εναπόθεσης – σχηματισμού νανοσωλήνων άνθρακα και ανθρακούχων δομών στους πόρους και την επιφάνεια της. Στη στήλη του H₂ όπου υπάρχει η ένδειξη (H₂O) υποδηλώνεται η διέλευση του ρεύματος του H₂ από τον εκφυσαλιδωτή του ύδατος ώστε να κορεσθεί το διερχόμενο ρεύμα σε υγρασία. Οι συνθήκες της αναγωγής των δειγμάτων με H₂ είναι 400 °C για 2 ώρες για τις μεμβράνες CMCN5, CMCN2, CMCN3, CMCN4, 500 °C για 2 ώρες για την CMCN1 και 750 °C για 90 min για την CMCN6.

Για τις τρεις μεμβράνες CMCN1, CMCN5, CMCN6 στις οποίες η χημική εναπόθεση ατμών έγινε με αύξηση της πίεσης εξήχθησαν τα διαγράμματα μεταβολής της πίεσης με το χρόνο τα οποία και παρατίθενται παρακάτω.



Σχήμα 2. Μεταβολή της πίεσης στην πλευρά νανοδιήθησης και μεταβολή της εξερχόμενης ολικής ροής διαμέσου της μεμβράνης (δευτερεύων άξονας) ως συνάρτηση του χρόνου τροφοδοσίας αιθυλενίου για τις μεμβράνες (α) CMCN1 και (β) CMCN5.

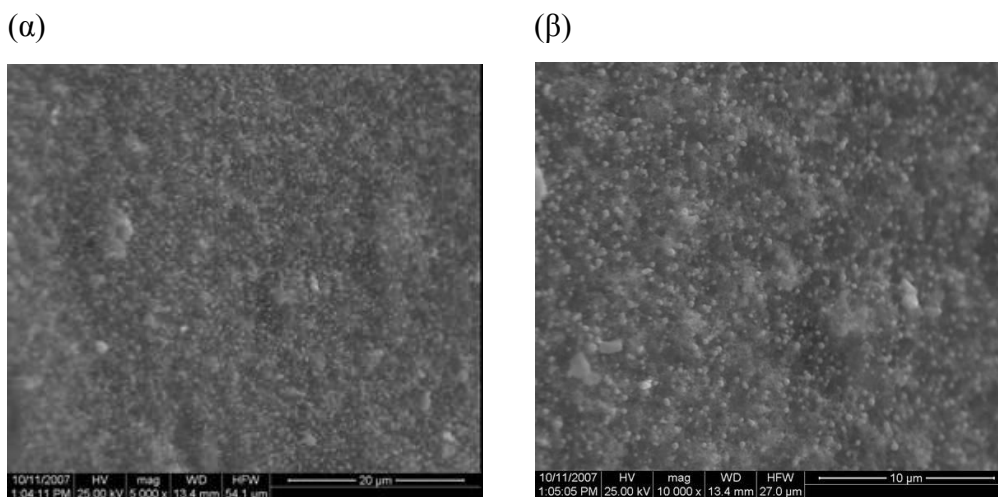


Σχήμα 3. Μεταβολή της πίεσης στην πλευρά νανοδιήθησης και μεταβολή της εξερχόμενης ολικής ροής διαμέσου της μεμβράνης (δευτερεύων άξονας) ως συνάρτηση του χρόνου τροφοδοσίας αιθυλενίου για τη μεμβράνη CMCN6. Η αύξηση της ροής μέσα από τη μεμβράνη υπό σταθερή πίεση 1 bar από το 105 min CVD υποδηλώνει πιθανή χαλάρωση των συνδέσμων σφράγισης της ή εμφάνιση μικρής ρωγμής.

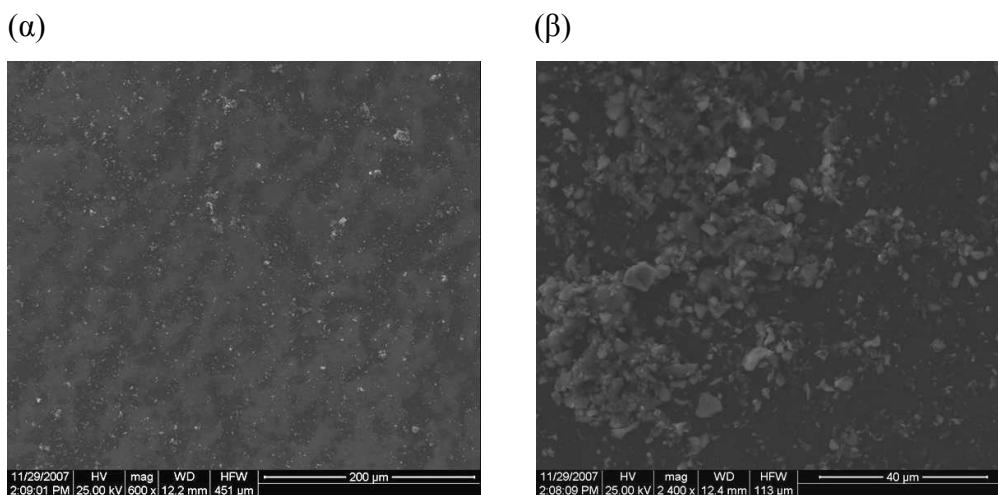
Στα παραπάνω γραφήματα ορίζεται ως χρόνος 0 η έναρξη ροής C₂H₄ μέσα από τη μεμβράνη και παρατηρείται ότι μέσα σε χρόνο 15 -20 min η πίεση του ρεύματος των αερίων παίρνει την τιμή των 2000 mbar (απόλυτη πίεση). Αυτό οφείλεται στη διάσπαση του C₂H₄ και την εναπόθεση στους πόρους της μεμβράνης ανθρακούχων δομών ώστε το διερχόμενο ρεύμα αερίων να βρίσκει επιπλέον αντίσταση στη ροή. Η πίεση στην τελική τιμή της ρυθμίζεται με ηλεκτρονικό ρυθμιστή πίεσης και παράλληλα καταγράφεται η συνολική ροή των αερίων που διέρχεται από την μεμβράνη. Η ορολογία split-flow αναφέρεται στο ισοβαρές στάδιο κατά το οποίο για να σταθεροποιηθεί η πίεση στην εσωτερική πλευρά της μεμβράνης ένα μέρος της συνολικής ροής (He/H₂/C₂H₄) που έχει τιμή 100- 115 ml/min διοχετεύεται – διαμοιράζεται από το ρυθμιστή της πίεσης εκτός της γραμμής τροφοδοσίας της μεμβράνης. Μετά το πέρας του χρόνου της εναπόθεσης μηδενίζεται η ροή του C₂H₄ και του H₂ και μειώνεται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα μόνο με ροή He και ρυθμό ψύξης 1⁰C/min έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα

Όλα τα δείγματα (μεμβράνες) αναλύθηκαν με μικροσκοπία σαρώσεως ηλεκτρονίων (SEM) και παρατίθενται σχετικές μικρογραφίες.

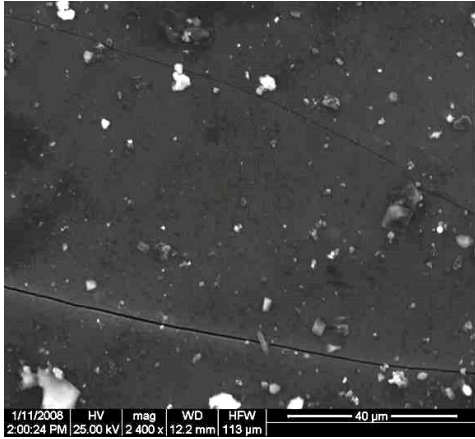


Σχήμα 4. Μικρογραφίες FE-SEM από την επιφάνεια του στρώματος νανοδιήθησης του ενδιάμεσου τμήματος της μεμβράνης CMCN1, κλίμακα δείκτη (α) 20 μm, (β) 10 μm.

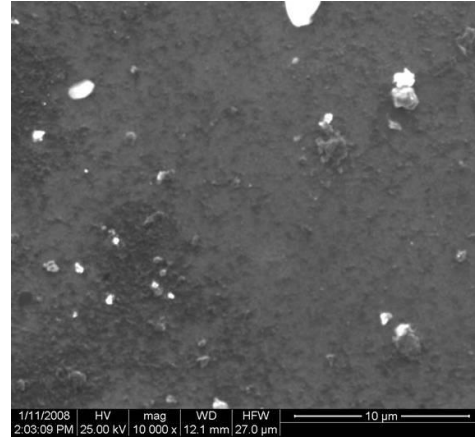


Σχήμα 5 . Μικρογραφίες FE-SEM από την επιφάνεια του στρώματος νανοδιήθησης της μεμβράνης CMCN2, Κλίμακα δείκτη (α) 200 μm, (β) 40 μm.

(α)

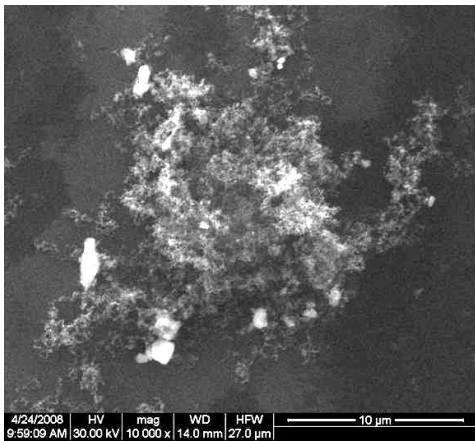


(β)

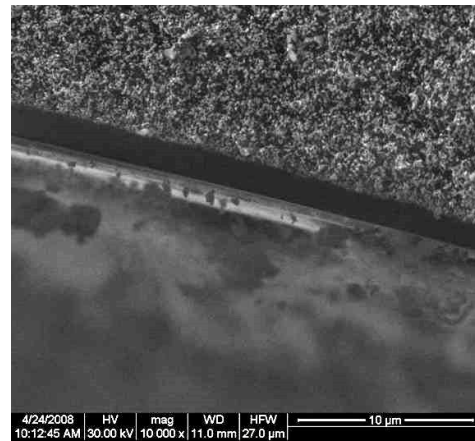


Σχήμα 6. Μικρογραφίες FE-SEM από την επιφάνεια του στρώματος νανοδιήθησης της μεμβράνης CMCN3, κλίμακα δείκτη (α) 40 μm, (β) 10 μm.

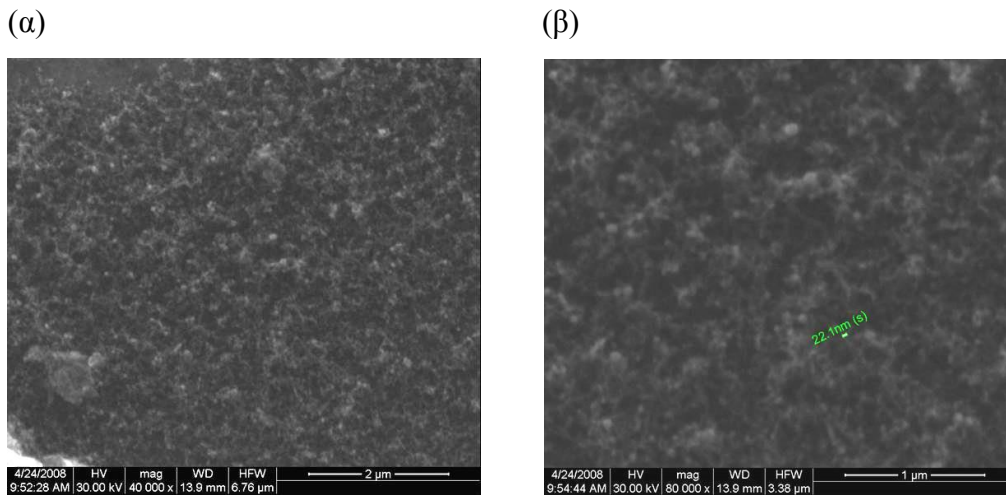
(α)



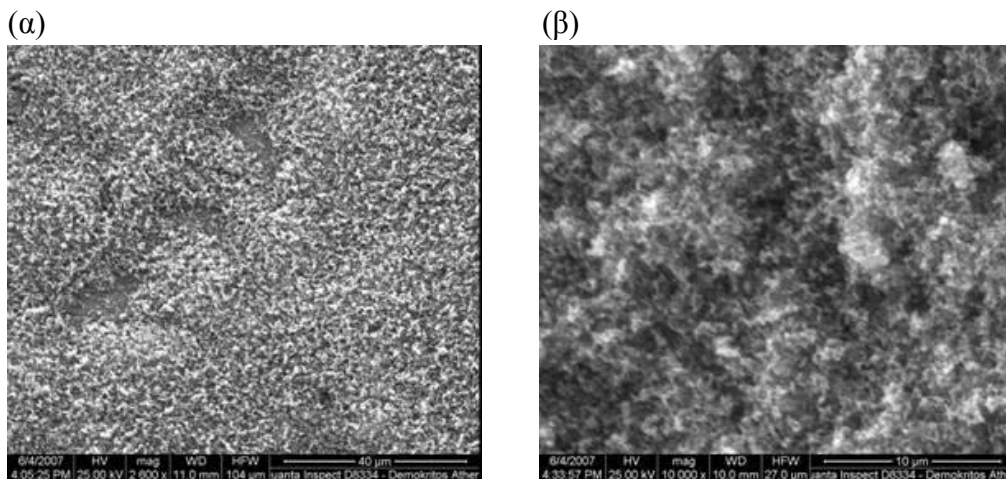
(β)



Σχήμα 7. Μικρογραφίες FE-SEM από την επιφάνεια του στρώματος νανοδιήθησης ((β): γωνία) της μεμβράνης CMCN4, κλίμακα δείκτη (α) 10 μm, (β) 10 μm.



Σχήμα 8. Μικρογραφίες FE-SEM από την επιφάνεια του στρώματος νανοδιήθησης της μεμβράνης CMCN5, κλίμακα δείκτη (α) 2 μm , (β) 1 μm .



Σχήμα 9. Μικρογραφίες FE-SEM και φάσμα EDS από την επιφάνεια του στρώματος νανοδιήθησης της μεμβράνης CMCN6, κλίμακα δείκτη (α) 40 μm , (β) 10 μm .

Τέλος η μεμβράνη CMCN6 εξετάστηκε και με φασματοσκοπία Raman με laser μήκους κύματος διέγερσης στα 785 nm. Φάσματα ελήφθησαν τόσο από τις επιφάνειες των μεμβρανών μετά την εναπόθεση όσο και από τα ενδιάμεσα και κατώτερα στρώματα αυτών μετά από τομή τους. Τα χαρακτηριστικά του φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε και οι παράμετροι της ανάλυσης αναφέρονται ακολούθως:

Τύπος φασματομέτρου Raman: Renishaw inVia Reflex.

Οπτικό μικροσκόπιο: Leica.

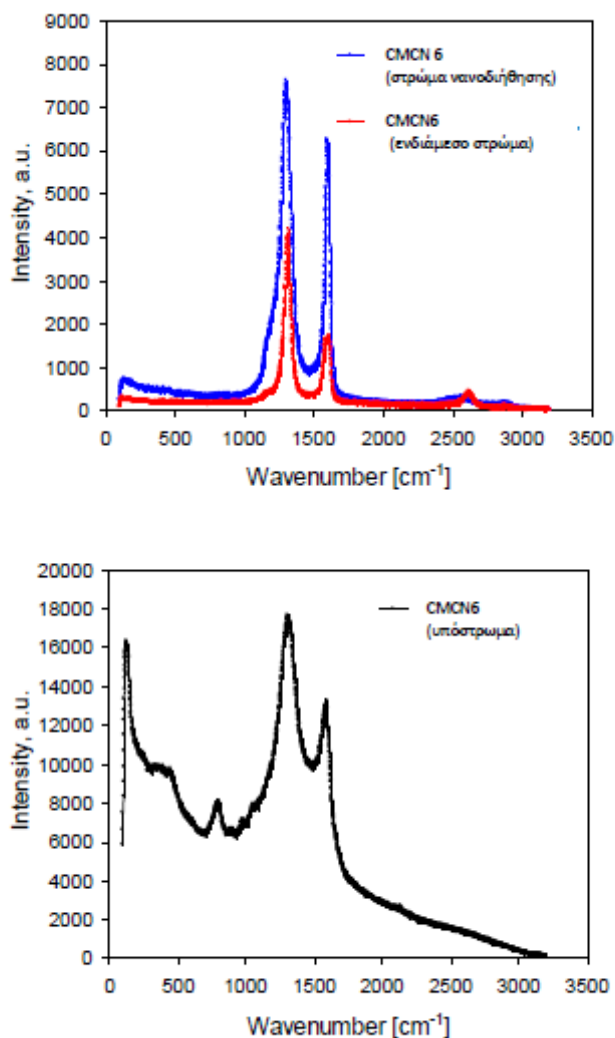
Αντικειμενικός φακός (objective lens): $\times 50$.

Spot size: 1.2 μm .

Μήκος κύματος διέγερσης του Laser: 785 nm (NIR).

Ισχύς ακτινοβολίας στο δείγμα (on sample): 1.2 mW.

Περιοχή συχνοτήτων που αναλύθηκε: 100 – 3200 cm^{-1} .



Σχήμα 10. Φάσματα micro-Raman της επιφάνειας νανοδιήθησης, εγκάρσιας τομής ενδιάμεσου στρώματος και εγκάρσιας τομής υποστρώματος της μεμβράνης CMCN6.

Οι συχνότητες μετατόπισης Raman, ως κυματαριθμός σε cm^{-1} , παρατίθενται ακολούθως:

- CMCN6, στρώμα νανοδιήθησης, πλευρά 1: 1305 cm^{-1} (D-band), 1598 cm^{-1} (G-band), 2350-2640 cm^{-1} (G'-band) ευρεία ταινία χαμηλής έντασης ($I_G/I_D = 0.82$).
- CMCN6 Τομή – ενδιάμεσο στρώμα: 1316 cm^{-1} (D-band), 1610 cm^{-1} (G-band), 2615 cm^{-1} (G'-band) ($I_G/I_D = 0.41$).
- CMCN6 υπόστρωμα: 1302 cm^{-1} (D-band), 1589 cm^{-1} (G-band) ($I_G/I_D = 0.75$).

Συμπεράσματα

Από τις μικρογραφίες SEM παρατηρείται ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων στις επιφάνειες των μεμβρανών CMCN1, CMCN4, CMCN5 και CMCN6. Μόνο η μεμβράνη CMCN4 με τη διεργασία χημικής εναπόθεσης με ελεύθερη ροή πάνω από την επιφάνεια της μεμβράνης (ατμοσφαιρική πίεση) απέδωσε σε μικρό βαθμό κάλυψη της επιφάνειας με νανοσωλήνες άνθρακα και αυτό αποδίδεται στην προκατεργασία της με ιόντα NH_4^+ η οποία ευνοεί την πιο ομοιόμορφη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων Ni. Το γεγονός ότι για τις τρεις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν με ροή παράλληλη στην επιφάνεια τους χωρίς ανύψωση της πίεσης η απόδοση της σύνθεσης σε νανοσωλήνες ήταν μικρή έως αμελητέα αποδίδεται είτε στη συσσωμάτωση των σωματιδίων του καταλύτη για το συγκεκριμένο υπόστρωμα είτε στην μη ικανοποιητική ροή C_2H_4 (μικρή παροχή των 10 ml/min) που χρησιμοποιήθηκε και έδρασε μόνο τοπικά στην περίπτωση της μεμβράνης CMCN4.

Οι σύνθετες μεμβράνες CMCN1, CMCN5 και CMCN6 οι οποίες παρασκευάστηκαν με εξώθηση της ροής του ρεύματος χημικής εναπόθεσης μέσα από τους πόρους της μεμβράνης έως πίεση 1 bar και ροές C_2H_4 15, 10 και 15 ml/min αντίστοιχα έδωσαν τις καλύτερες αποδόσεις σε ανάπτυξη νανοσωλήνων με τη μεμβράνη CMCN5 να εμφανίζει σύμφωνα με την ανάλυση SEM την μεγαλύτερη και πιο ομοιόμορφη επιφανειακή κάλυψη. Η εξώθηση της ροής μέσα από τους μικροπόρους της μεμβράνης με την άνοδο της θερμοκρασίας και την παρουσία H_2 ίσως οδηγεί σε λεπτότερη και πιο ομοιόμορφη διασπορά του καταλύτη με αποτέλεσμα την αύξηση της αποδόσεως της αντίδρασης σε συνδυασμό με την εξώθηση της ροής να διέλθει του πορώδους δικτύου και του χώρου δράσης των καταλυτικών σωματιδίων. Από την φασματοσκοπία Raman για τη μεμβράνη CMCN6 καταδεικνύεται ότι η αντίδραση σχηματισμού νανοσωλήνων έλαβε χώρα και στο ενδιάμεσο στρώμα της μεμβράνης υποβοηθούμενη και από το μικρό μέγεθος (διάμετρος) των πόρων που δρα και ως πρότυπο – μήτρα σχηματισμού. Κρίνεται σκόπιμη η μελλοντική μελέτη διαπερατότητας αερίων για τον προσδιορισμό της ικανότητας διαχωρισμού των παρασκευασθεισών μεμβρανών.

2.2. Παρασκευή σύνθετης κεραμικής μεμβράνης SiO₂ – νανοδομών άνθρακα με διάλυμα Ξυλενίου/Φεροκενίου χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).

Εισαγωγή

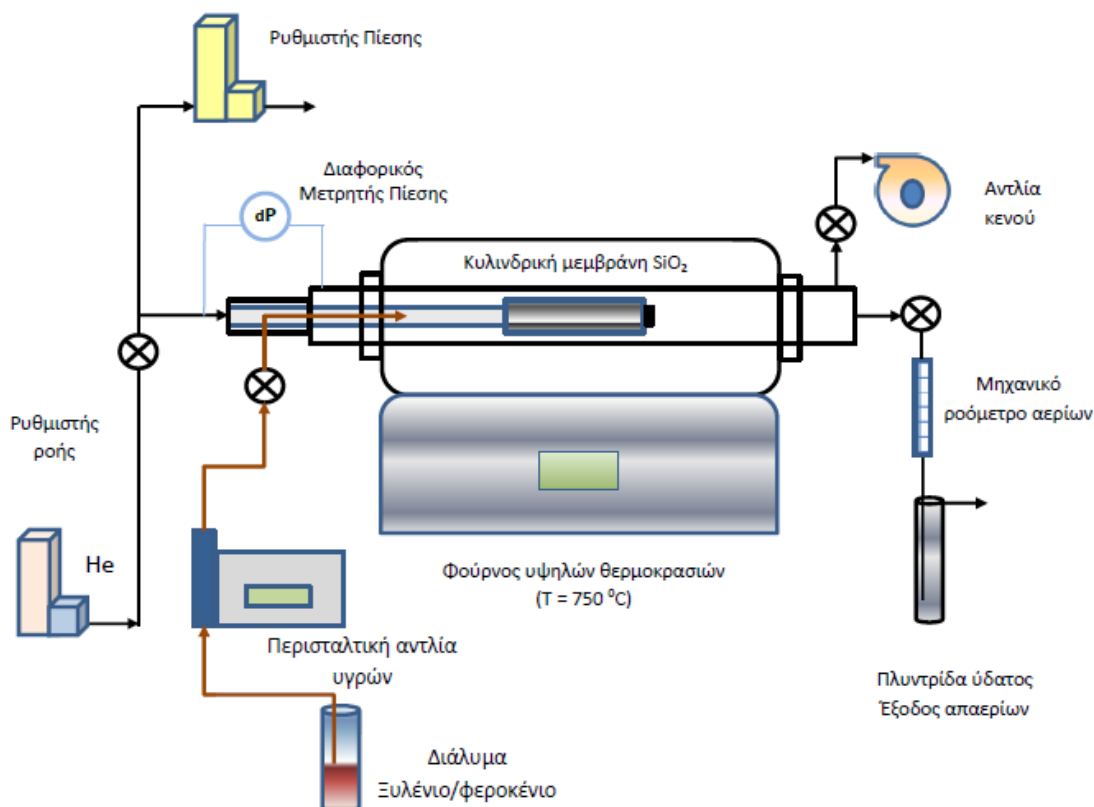
Η μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών με ξυλένιο/φεροκένιο για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί έναν πολύ γνωστό τρόπο σύνθεσης (βλέπε κεφάλαιο 1) για ανόργανα υποστρώματα όπως το SiO₂ υπό μορφή επίπεδης επιφάνειας. Στην παρούσα σύνθεση χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα εμπορική πορώδης κοίλη μεμβράνη κυλινδρικού σχήματος και για την εναπόθεση των ανθρακούχων δομών στους πόρους της, έγινε χρήση τεχνικής εξωθημένης ροής του αερίου μίγματος της CVD.

Πειραματική διαδικασία

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν όπως και στο κεφάλαιο 1 είναι :

- p-Ξυλένιο (C₈H₁₀) καθαρότητας 99% της Merck
- Φεροκένιο (Fe(C₅H₅)₂), καθαρότητας 98 % της Aldrich
- Ήλιο (He), καθαρότητας 99,999 %
- Υπόστρωμα Al₂O₃/SiO₂: Κοίλη μεμβράνη της Inocermic GmbH με εξωτερική διάμετρο 1 cm, με εσωτερικό στρώμα διαχωρισμού SiO₂ διαμέτρου πόρων 1 nm, εσωτερική διάμετρο 6.7 mm και μήκος 15 cm (βλέπε και υποκεφάλαιο 1) .

Για την πραγματοποίηση της χημικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που απεικονίζεται στο επόμενο σχήμα και αποτελεί τροποποίηση της διάταξης που χρησιμοποιείται στο κεφάλαιο 1 για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με διάλυμα ξυλενίου/φεροκενίου. Αυτή τη φορά προστέθηκε ανοξείδωτος φορέας της κυλινδρικής μεμβράνης η οποία συγκρατείται – σφραγίζεται πάνω στο φορέα με παρεμβύσματα γραφίτη (σχήμα 2). Το σύστημα απαερώνεται για 12 ώρες στους 150 °C υπό κενό 10⁻² mbar. Ακολουθεί εισαγωγή ρεύματος αερίου He με ογκομετρική ροή 8.1 ml/min και μετράται η διαφορά πίεσης στη μεμβράνη (εξωτερική επιφάνεια από την εσωτερική επιφάνεια) μετά την εξισορρόπηση των πιέσεων στο εξωτερικό και εσωτερικό της. Η μετρούμενη πίεση είναι ίση με 240 mbar στους 150°C. Η θερμοκρασία στον θάλαμο της μεμβράνης ανυψώνεται με ρυθμό 3°C/min έως τη θερμοκρασία εναπόθεσης που είναι οι 760 °C. Με την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας μετράται η διαφορική πίεση στη μεμβράνη και ευρίσκεται ίση με 12.7 mbar.



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση διάταξης χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) δ/τος ξυλενίου/φεροκενίου σε κυλινδρική μεμβράνη $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Ως έναρξη της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών ορίζεται το χρονικό σημείο εισαγωγής του διαλύματος ξυλενίου/φεροκενίου συγκεντρώσεως 7% w/v (σε φεροκενίου) μέσω περισταλτικής αντλίας υγρών (Masterflex) με ογκομετρική παροχή 0.2 ml/min. Εντός χρόνου 1 min παρατηρείται αύξηση της διαφορικής πίεσεως από 12.7 στα 600 mbar οπότε και διακόπτεται η τροφοδοσία του διαλύματος. Έως το πέρας του δεύτερου min η διαφορά ανέρχεται στα 1000 mbar και αφήνεται για την εξισορρόπηση των πιέσεων (μικρή αύξηση) χρόνος ισοθέρμου σταδίου 80 επιπλέον min μόνο με ροή He 8.1 ml/min. Με το πέρας του χρόνου των 80 min ο θάλαμος της μεμβράνης ψύχεται με ρυθμό 4 °C/min ώστε να αποφευχθούν πιθανές δημιουργίες ρηγματώσεων στο σύνθετο ανθρακούχο/κεραμικό υλικό λόγω απότομης μεταβολής θερμοκρασιών. Όταν η θερμοκρασία φθάνει τους 150 °C μετράται ξανά η διαφορά πίεσης στα άκρα της μεμβράνης και ευρίσκεται ίση με 943.7 mbar.

Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα

Η σύνθετη μεμβράνη εξάγεται, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από τον αντιδραστήρα και παρατηρείται οπτικά η παρουσία δύο στρωμάτων ανθρακούχου εναπόθεσης, το πρώτο στην επιφάνεια της μεμβράνης μέλανος χρώματος και το δεύτερο λεπτότερο (γκρίζο) επάνω στο πρώτο το οποίο αποκολλάται σχετικά εύκολα με ροή αέρα (εικόνα 2).



Εικόνα 2. Οπτική εικόνα της σύνθετης κοίλης μεμβράνης μετά τη CVD κατεργασία.

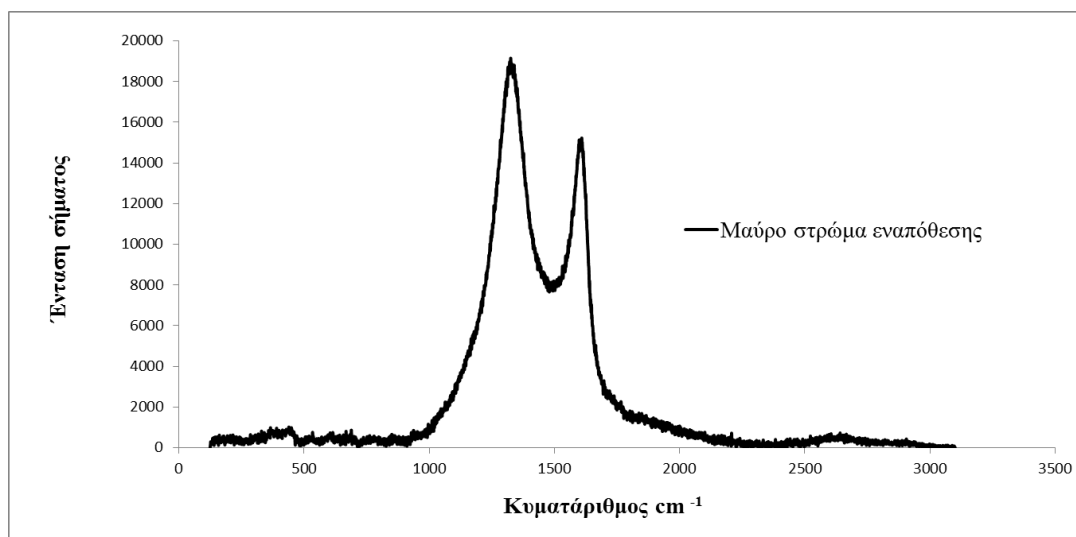
Στην παραπάνω εικόνα διακρίνεται το εσωτερικό μαύρου χρώματος ομοιόμορφο στρώμα ανθρακούχου εναπόθεσης υποστηριζόμενο στο εξωτερικό κοίλο υπόστρωμα της αρχικής μεμβράνης $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (λευκή επιφάνεια) μετά από τομή.

Και τα δύο στρώματα χαρακτηρίζονται με φασματοσκοπία Raman, μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και μετρήσεις διαπερατότητας αερίων.

Φασματοσκοπία Raman

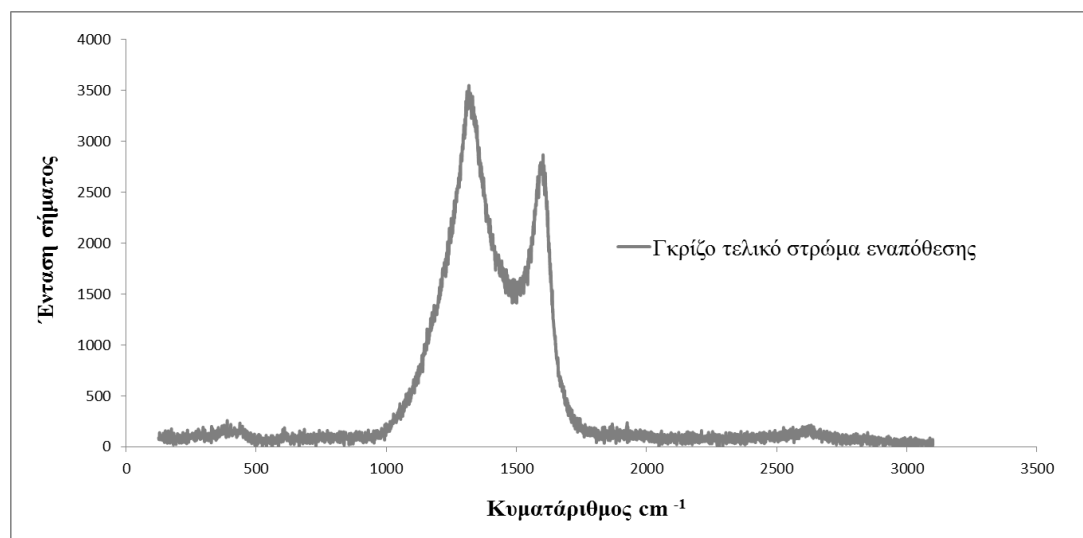
Η φασματοσκοπική ανάλυση Raman της μεμβράνης γίνεται με Laser λειτουργίας σε μήκος κύματος 514 nm σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και λαμβάνονται τα παρακάτω φάσματα (σχήμα 3 και σχήμα4).

Από την ανάλυση του πρώτου φάσματος παρατηρούνται δύο κύριες κορυφές, η πρώτη στα 1325.2 cm^{-1} με ύψος σήματος 19133.9 μονάδες και η δεύτερη στα 1609.12 cm^{-1} με ύψος σήματος 15219.8 μονάδες. Ο λόγος εντάσεως σήματος των κορυφών είναι $I_D/I_G = 1.26$ γεγονός που υποδηλώνει ότι η γραφιτική επίστρωση αποτελεί ποσοστό της συνολικής ανθρακούχου επίστρωσης. Ένα μεγάλο ποσοστό της τελευταίας είναι άμορφος πυρολυτικός άνθρακας (ζώνη D).



Σχήμα 3. Φάσμα Raman του πρώτου μαύρου ανθρακούχου στρώματος εναπόθεσης στη σύνθετη κεραμική μεμβράνη $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. (Laser λειτουργίας στα 514 nm).

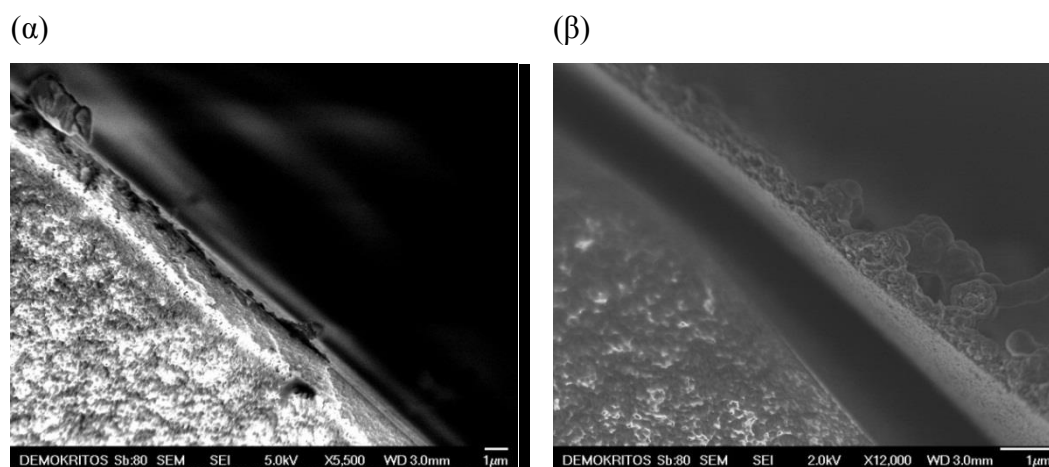
Το δεύτερο φάσμα Raman (σχήμα 4) αντιστοιχεί στο γκρίζο χρώματος τελικό στρώμα εναπόθεσης (εσωτερικό) και έχει ως εξής:



Σχήμα 4. Φάσμα Raman του τελικού εσωτερικού (γκρίζου) ανθρακούχου στρώματος εναπόθεσης στη σύνθετη κεραμική μεμβράνη $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. (Laser λειτουργίας στα 514 nm).

Παρατηρούνται οι δύο κορυφές με την πρώτη να εμφανίζεται στα 1317 cm^{-1} και ύψος σήματος 3547.2 μονάδες και η δεύτερη στα 1602.3 cm^{-1} και ύψος σήματος 2863 μονάδες. Ο λόγος εντάσεως σήματος των κορυφών είναι $I_D/I_G = 1.24$ το οποίο υποδεικνύει ίδιο βαθμό γραφίτιοποίησης με το πρώτο σταθερό στρώμα εναπόθεσης.

Τμήμα της σύνθετης μεμβράνης υποβάλλεται σε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), από την οποία εξήχθησαν οι παρακάτω μικρογραφίες (σχήμα 5):



Σχήμα 5. Μικρογραφίες SEM του κεραμικού στρώματος της μεμβράνης και του ανθρακούχου στρώματος διαχωρισμού μετά την χημική εναπόθεση (CVD) ξυλενίου/φεροκενίου στους 760°C.

Στις μικρογραφίες διακρίνονται το μεσοπορώδες στρώμα της Al_2O_3 και το μικροπορώδες στρώμα της SiO_2 όπως επίσης και το στρώμα της εναπόθεσης αποτελούμενο από νανοδομές άνθρακα. Το πάχος του τελευταίου στρώματος υπολογίζεται στο 1µm και απεικονίζεται να φέρει ανθρακούχες εναποθέσεις υπό μορφή νανοσωματιδίων.

Τέλος από τις μετρήσεις διαπέρασης αερίων (μονή φάση) σε ειδικά κατασκευασμένη ανοξειδωτή διάταξη αποτελούμενη από ηλεκτρονικούς ρυθμιστές ροής αερίων και διαφορικούς μετρητές πίεσης υπολογίστηκαν οι διαπεράσεις (Permeance, Q) της σύνθετης μεμβράνης που αναπτύχθηκε. Η διαπέραση Q ($= P_e/L$) όπου:

P_e : η διαπερατότητα (Permeability) της μεμβράνης ($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)

L : το πάχος του διαχωριστικού στρώματος της μεμβράνης (m)

υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση: $Q = P \cdot F / (R \cdot T \cdot U \cdot \Delta P)$, σε $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$, όπου :

P : η ασκούμενη πίεση στο άνω άκρο της μεμβράνης, (Pa)

F : η ογκομετρική ροή του αερίου διαπέρασης, (m^3/s)

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ($8.31451 Pa \cdot m^3 / K \cdot mol$)

U : είναι η επιφάνεια του στρώματος νανοδιήθησης της μεμβράνης (m^2)

και ΔP : η διαφορά πίεσης στα άκρα της μεμβράνης (Pa).

Συνοπτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στους πίνακες 2.1 -2.2 για τις διαπεράσεις της μεμβράνης αναφοράς (Al_2O_3/SiO_2 μέγεθος πόρου 1 nm) και

της τροποποιημένης (σύνθετης μεμβράνης $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (1 nm) /στρώμα άνθρακα 1 μm) σε $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ και ακολουθεί ανάλυση των ευρεθεισών τιμών. Η διαπέραση της μεμβράνης αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο της συμπεριφοράς της σε περατότητα αερίων και υπολογίζεται ως ποσότητα μάζας (mol) του αερίου που τη διαπερνά ανά μονάδα επιφανείας (m^2), χρόνο (s) και διαφορά πίεσης (Pa) στα άκρα της μεμβράνης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 Διαπεράσεις μεμβράνης αναφοράς ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1 nm) σε $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ σε σχέση με τη θερμοκρασία διαπέρασης.

Αέριο	Διάμετρος σ (Å)	100 °C	200 °C	300 °C
He	2,6	6,8404E-08	3,7113E-08	1,01357E-07
CO ₂	3,3	1,06314E-08	7,13469E-09	4,26575E-09
N ₂	3,64	1,34329E-08	5,89435E-09	4,80905E-09
SF ₆	5,128	5,98058E-09		2,47193E-09

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 Διαπεράσεις σύνθετης μεμβράνης ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1 nm/στρώμα άνθρακα 1 μm) σε $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ σε σχέση με τη θερμοκρασία διαπέρασης.

Αέριο	Διάμετρος σ (Å)	100 °C	200 °C	290 °C
CO ₂	3,3	4,8208E-09	3,43106E-09	3,46838E-09
O ₂	3,46	6,19099E-09	5,35917E-09	5,20813E-09
N ₂	3,64	5,65289E-09	4,88321E-09	4,88321E-09
SF ₆	5,128	2,36238E-09	1,46642E-09	1,23237E-09

Από τη σύγκριση των διαπεράσεων στις τρεις θερμοκρασίες προκύπτει ότι για τις υψηλότερες θερμοκρασίες των 200 και 290 ή 300 °C η κινητική ενέργεια των μορίων των αερίων προς διαχωρισμό τείνει στη σύγκλιση των διαπεράσεων για την μεμβράνη αναφοράς και τη σύνθετη μεμβράνη. Έτσι οι υπολογισμοί γίνονται με βάση τις διαπεράσεις στη θερμοκρασία των 100 °C. Παρακάτω παρατίθενται οι ιδανικές εκλεκτικότητες της μεμβράνης αναφοράς και της σύνθετης μεμβράνης στους οποίους υπολογίζονται ως ο λόγος των διαπεράσεων των μονών αερίων (ιδανικό μίγμα αερίων) για τους 100 °C. Οι λόγοι δίνονται για το αέριο μικρότερης διαμέτρου (σε Å)

ως προς το μεγαλύτερο για το CO₂, το N₂ και το SF₆ (ο λόγος CO₂/O₂ υπολογίσθηκε ως πρόσθετο στοιχείο για τη σύνθετη μεμβράνη .

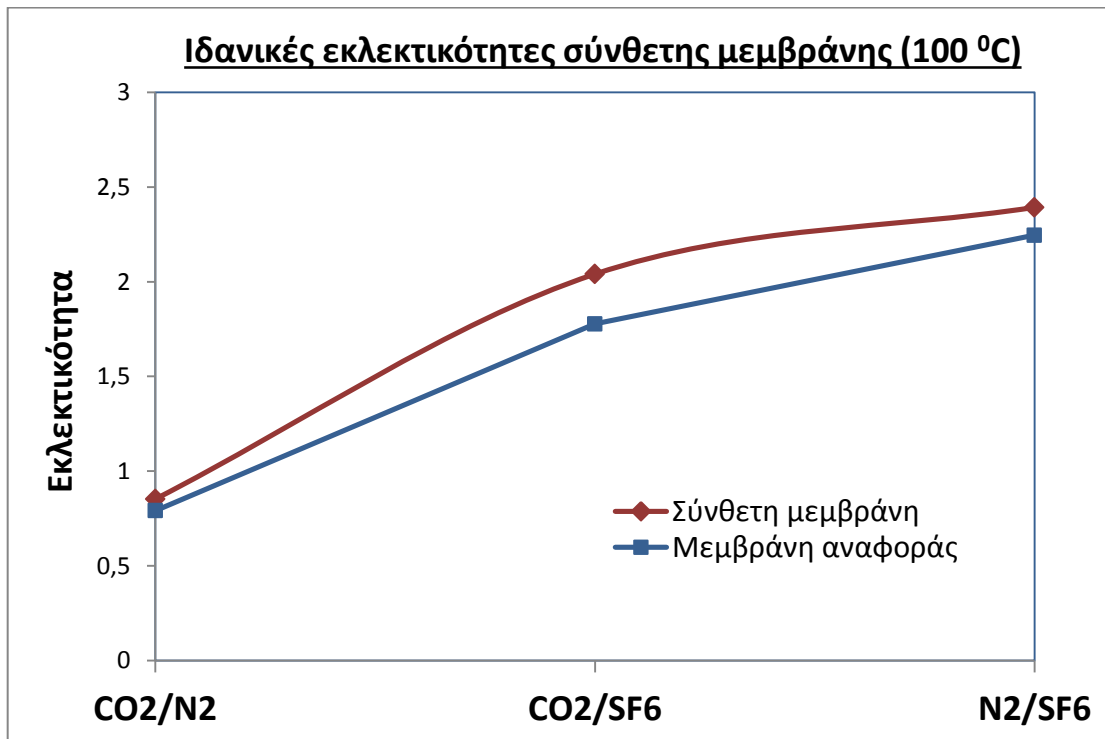
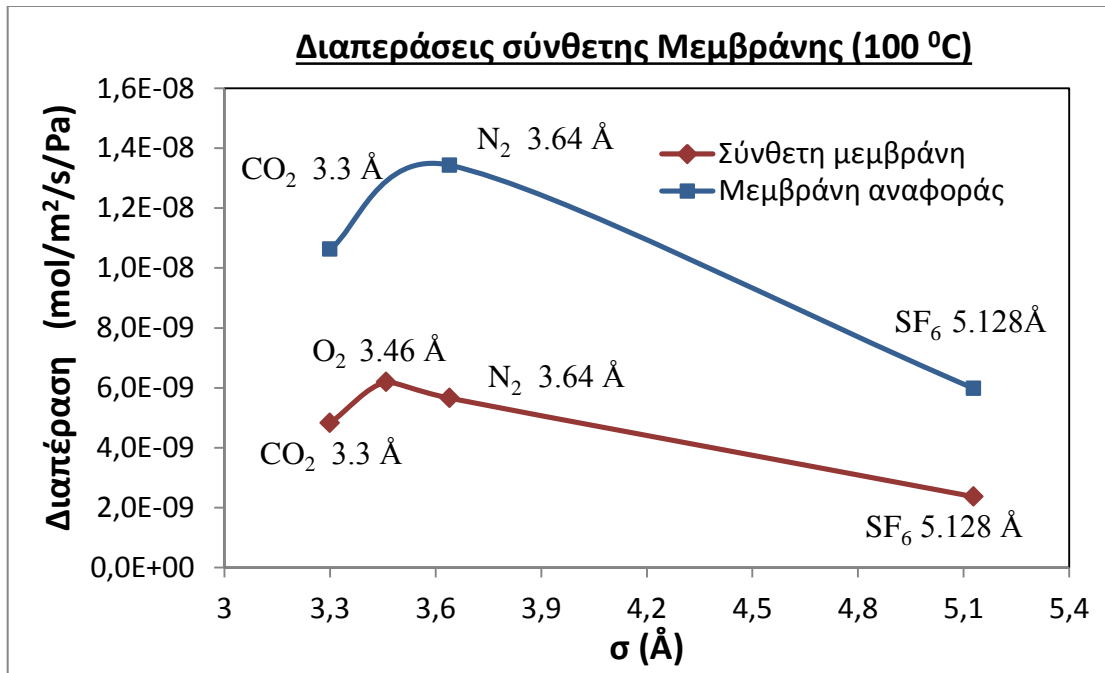
Ιδανικές εκλεκτικότητες μεμβράνης αναφοράς (100 °C)		Ιδανικές εκλεκτικότητες σύνθετης μεμβράνης (100 °C)	
		CO ₂ /O ₂	0,779
CO ₂ /N ₂	0,791	CO ₂ /N ₂	0,853
CO ₂ /SF ₆	1,778	CO ₂ /SF ₆	2,040
N ₂ /SF ₆	2,246	N ₂ /SF ₆	2,393

Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων διαπέρασης και ιδανικής εκλεκτικότητας εξάγονται οι λόγοι διαπεράσεων (Q) και ιδανικών εκλεκτικότητων (α) της σύνθετης μεμβράνης ως προς τη μεμβράνη αναφοράς ενδεικτικά για τα τρία αέρια CO₂, N₂, και SF₆ και εμφανίζονται συνοπτικά στον επόμενο πίνακα.

	$\sigma(\text{\AA})$	<u>Q σύνθετης/Q αναφοράς</u>	Αέριο/Αέριο	<u>α σύνθετης/α αναφοράς</u>
CO ₂	3.3	0,453	CO ₂ /N ₂	1,077
N ₂	3.64	0,420	CO ₂ /SF ₆	1,148
SF ₆	5.128	0,395	N ₂ /SF ₆	1,065

Παρατηρείται μια μείωση της διαπέρασης των αερίων στο 39.5% της αρχικής για το αέριο με το μεγαλύτερο μόριο (SF₆, 5.128 Å) και μείωση στο 45.3% για το CO₂ και στο 42% για το N₂. Όσον αφορά στις μεταβολές των ιδανικών εκλεκτικότητων παρατηρείται αύξηση της εκλεκτικότητας CO₂/N₂ κατά 7.7 % και αυξήσεις κατά 14.8% για την εκλεκτικότητα CO₂/SF₆ και 6.5 % για το λόγο N₂/SF₆.

Η σχηματική απεικόνιση των δεδομένων διαπέρασης και ιδανικής εκλεκτικότητας για να σχηματισθεί καλύτερη εικόνα των αποτελεσμάτων παρατίθεται στα επόμενα δύο γραφήματα.



Συμπεράσματα

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων για τις διαπεράσεις παρατηρείται μια σημαντική μείωση των διαπεράσεων στη σύνθετη μεμβράνη σε σχέση με την μη τροποποιημένη μεμβράνη αναφοράς πάνω από 50% για όλα τα μετρηθέντα αέρια. Ειδικότερα για το βαρύτερο και μεγαλύτερο μόριο του SF₆ η μείωση στη διαπέραση φθάνει το 60.5% του N₂ το 58% και του CO₂ το 54.7% γεγονός που υποδηλώνει την επίτευξη τροποποίησης των χαρακτηριστικών διαπέρασης της μεμβράνης. Γενική εικόνα αποτελεί σε συνδυασμό με την αύξηση των ιδανικών εκλεκτικοτήτων στη σύνθετη μεμβράνη ότι μειώθηκε σε σημαντικό βαθμό και το μέγεθος των πόρων της αρχικής μεμβράνης. Πιθανόν η μείωση να αφορά κυρίως διαστάσεις πόρων πάνω από τα 5 Å με αρχική διάμετρο πόρων μεμβράνης τα 10 Å. Για την ανάπτυξη μεμβράνης μοριακού ηθμού απαιτείται μέγεθος πόρων 3-5 Å και θα απαιτηθεί στο μέλλον παραπέρα εξέταση των παραμέτρων της χημικής εναπόθεσης ατμών όπως ο χρόνος, η πίεση, η θερμοκρασία και ο ρυθμός εισαγωγής του διαλύματος ξυλενίου/φεροκενίου. Πιθανώς αύξηση της θερμοκρασίας οδηγήσει σε εναπόθεση σωματιδίων άνθρακα μικρότερων διαστάσεων ώστε να τροποποιηθεί σημαντικά το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης κάτω από τα 5 Å.

2.3. Απλή μέθοδος σύνθεσης σύνθετων κεραμικών μεμβρανών γραφιτικών νανοδομών σε δισκία ανοδικής αλουμίνας (AAO) με πηγή άνθρακα φαινολική ρητίνη ή πολυϊμίδιο.⁶⁴

Εισαγωγή

Αναφέρεται μια μεγάλης κλίμακας προσέγγιση που δεν απαιτεί εύφλεκτα αέρια η προηγούμενη διασπορά καταλύτη ή και κατά περίπτωση επιτόπιο (in-situ) πολυμερισμό ή παρουσία καταλύτη. Πολυμερικός πρόδρομος (φαινολική ρητίνη τύπου ρεσόλης ή πολυϊμίδιο) εισάγεται στους πόρους μιας μεμβράνης ανοδικής αλουμίνας (AAO) η οποία περιέχει σειρές πόρων –καναλιών με στενή κατανομή διαμέτρων, υπό μορφή διαλύματος ή στην άνω επιφάνεια της υπό μορφή κόνεως . Με την ανθρακοποίηση του πολυμερικού προδρόμου μέσα στο κεραμικό υπόστρωμα υπό ελεγχόμενες συνθήκες ροής ή κενού παράγονται νανοσωλήνες άνθρακα που παίρνουν το σχήμα του πόρου της κεραμικής μεμβράνης.

Πειραματική διαδικασία

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν έχουν ως εξής:

- Φαινολική ρητίνη τύπου ρεσόλης , θερμοσκληρυνόμενη στους 200 °C με κωδικό Phenodur VPR 1785/70B (CYTEC).
- Φεροκένιο ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), καθαρότητας 98 % (Aldrich)
- p-Ξυλένιο (C_8H_{10}) καθαρότητας 99% (Merck)
- Πολυϊμίδιο (PI) P-84
- Δισκία ανοδικής αλουμίνας (AAO) διαμέτρου 13 mm, πάχους 60 μm και ονομαστική διάμετρο πόρων - καναλιών 200 nm (Anodisks – Whatman).

2.3α. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό πόρων-καναλιών ανοδικής αλουμίνας (AAO) από φαινολική ρητίνη (Ρεσόλη).

Για το σχηματισμό των νανοσωλήνων άνθρακα από φαινολική ρητίνη παρασκευάστηκε αρχικά, διάλυμα ρεσόλης σε ξυλένιο σε αναλογία 6 ml ρεσόλης/3 ml ξυλένιο και προστέθηκε μικρή ποσότητα φεροκενίου (0.15g). Μετά την ομοιογενοποίηση του διαλύματος εμβαπτίζονται σε αυτό 6 δισκία ανοδικής αλουμίνας για 20 min. Τα δισκία έχουν προκατεργαστεί θερμικά στους 740 °C για μία ώρα υπό ελαφρά πίεση μεταξύ δύο επιφανειών Si (wafers) με την τοποθέτηση μικρού βάρους (120g, ανοξειδωτος χάλυβας) ώστε να σταθεροποιηθούν από άποψη μορφής και δομής σε επόμενες θερμικές κατεργασίες. Με την εξαγωγή των δισκίων από το

διάλυμα τοποθετούνται σε χαρτί διηθήσεως και μετά σε ανοξειδωτο δειγματοφορέα ειδικά διαμορφωμένο ο οποίος φέρει θέσεις για την τοποθέτηση των δισκίων ώστε να εφάπτονται μόνο περιμετρικά με τον φορέα (Εικόνα 1).

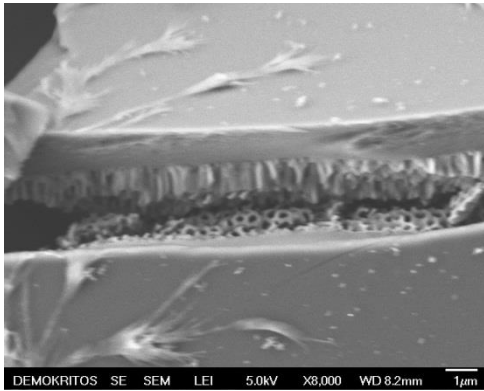


Εικόνα 1. Απεικόνιση του ανοξειδωτου δειγματοφορέα έξι θέσεων των δισκίων ΑΑΟ (οι δύο θέσεις είναι κατειλημμένες από δισκία).

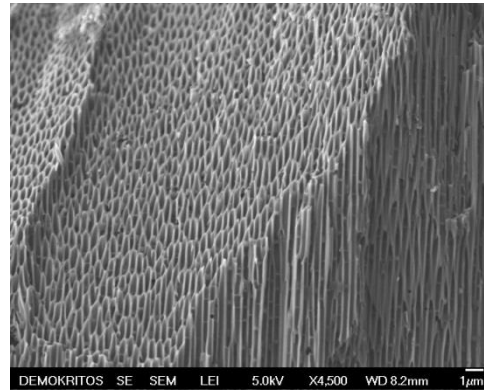
Ακολουθεί πολυμερισμός (σκλήρυνση) της ρητίνης στον αέρα, μέσα σε σωληνωτό φούρνο με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου και παραμένει για 20 min. Η ψύξη γίνεται με ελεύθερο ρυθμό (διαφορά θερμοκρασίας περιβάλλοντος από τη θερμοκρασία του πολυμερισμού). Τα δείγματα στο επόμενο στάδιο τοποθετούνται στο θάλαμο φούρνου υψηλών θερμοκρασιών και ανθρακοποιούνται υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα He με ογκομετρική ροή $35\text{ ml}/\text{min}$ και ρυθμό $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως τους $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου και παραμένουν ισόθερμα για 2 ώρες. Η ψύξη γίνεται με ρυθμό $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ πάντα με ροή He. Η εξέταση του αποτελέσματος του πρώτου διερευνητικού πειράματος γίνεται με ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM), της οποίας οι μικρογραφίες παρατίθενται στο σχήμα 2.

Παρατηρείται καθαρά ότι δημιουργήθηκε ένα επιφανειακό στρώμα άνθρακα πάχους περίπου $2\text{ }\mu\text{m}$ (εικόνα 2α) στην άνω πλευρά της μεμβράνης χωρίς να διακρίνονται εναποθέσεις στο εσωτερικό των πόρων. Εξάγεται το συμπέρασμα ότι η πυκνότητα του αρχικού διαλύματος ρητίνης δεν επιτρέπει την εισαγωγή αρκετής ποσότητας πολυμερούς στους πόρους κανάλια του ΑΑΟ μέσω τριχοειδών φαινομένων ή ότι με τον εμποτισμό εγκλωβίζεται ο ατμοσφαιρικός αέρας που βρισκόταν στους πόρους κανάλια της μεμβράνης χωρίς να διαφεύγει από αυτά. Τέλος είναι πιθανό ο γρήγορος ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας να μην επιτρέπει την είσοδο της ρητίνης στους πόρους ακόμη και μετά την υπέρβαση της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως

(α)



(β)



Σχήμα 2. Μικρογραφίες SEM των δισκίων αλουμίνας (AAO) μετά τον πολυμερισμό στους 200 °C για 20 min (αναλογία διαλύματος εμποτισμού 6 ml ρεσόλη /3ml ξυλένιο/0.15g φεροκένιο) και την ανθρακοποίηση για 2 h στους 750 °C. Το κεραμικό υπόστρωμα δεν έχει αφαιρεθεί.

καθώς επακολουθεί αμέσως σχεδόν πολυμερισμός. Το γεγονός αυτό λήφθηκε υπόψη στα επόμενα πειράματα με αραίωση των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και βελτιστοποίηση της ποσότητας διαλύματος που εισάγεται αυτή τη φορά στάγδην στην άνω πλευρά της μεμβράνης και τέλος με μείωση του ρυθμού ανόδου της θερμοκρασίας.

Στα επόμενα βήματα παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα ρεσόλης με αναλογίες που έχουν ως εξής:

α) 3ml ρεσόλη /6ml ξυλένιο/0.15g φεροκένιο και

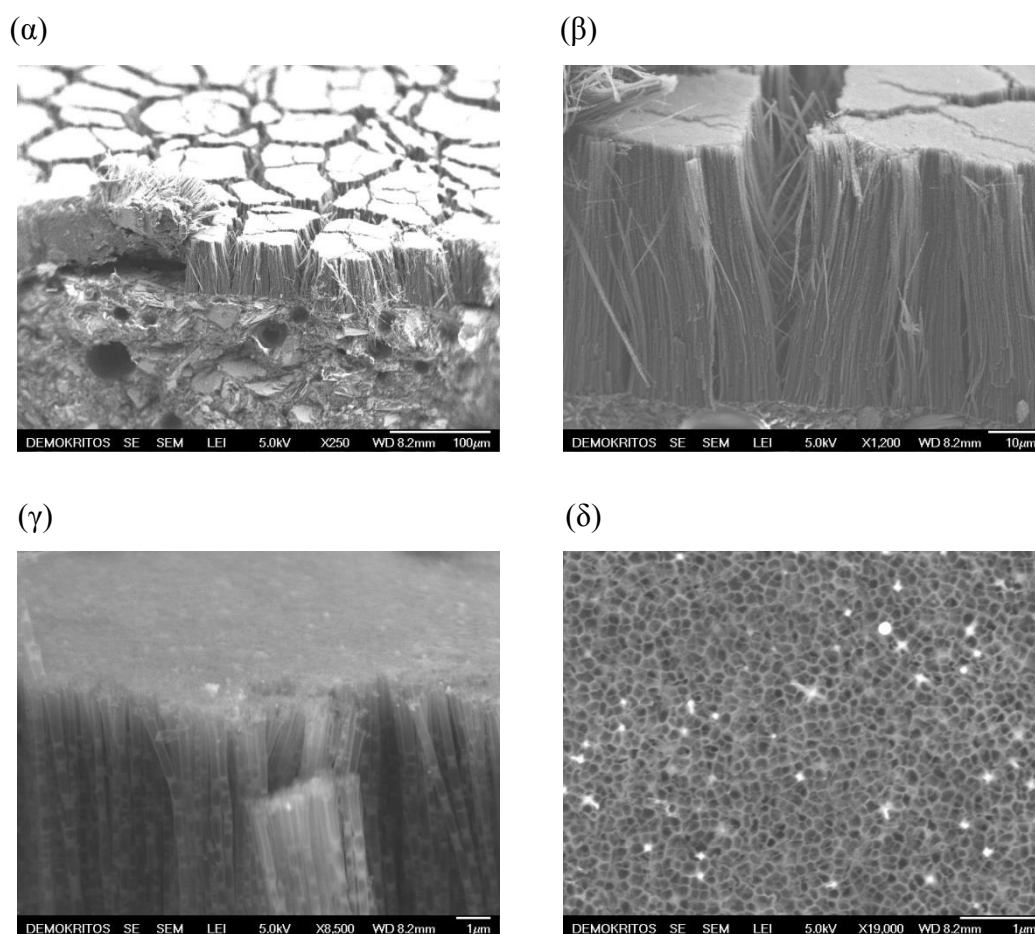
β) 3ml ρεσόλη /12ml ξυλένιο/0.15g φεροκένιο

Ποσότητα των διαλυμάτων ίση με 0.04 ml (ή μία σταγόνα μετά από ογκομέτρηση του σταγονομέτρου που χρησιμοποιήθηκε) τοποθετήθηκε στην άνω πλευρά των κεραμικών υποστρωμάτων τα οποία αυτή τη φορά δεν υποβλήθηκαν σε προηγούμενη θερμική επεξεργασία. Τα κεραμικά δισκία έπειτα τοποθετήθηκαν στον ανοξείδωτο φορέα και για να αποφευχθεί πιθανή κύρτωσή τους εφαρμόστηκε βαρύς κύλινδρος από ανοξείδωτο χάλυβα ύψους 1 cm, πάχους 1.2 mm και εξωτερικής διαμέτρου ίσης με αυτή του δισκίου και έγινε ο πολυμερισμός της ρητίνης όπως περιγράφηκε παραπάνω αυτή τη φορά με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 5⁰C/min.

Μετά τον πολυμερισμό τα δισκία τοποθετούνται στο θάλαμο του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών και ανθρακοποιούνται υπό κενό 10⁻² mbar, και ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 5⁰C/min έως τους 750 °C όπου παραμένουν για 3 ώρες. Η ψύξη γίνεται πάντα υπό κενό και με ρυθμό 1⁰C/min για την αποφυγή σχηματισμού ρηγματώσεων

στο σύνθετο υλικό. Τα δείγματα μετά την εξαγωγή τους από τον φούρνο υποβάλλονται σε δεύτερη θερμική επεξεργασία για 5 λεπτά στους 460 °C με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min στον αέρα.

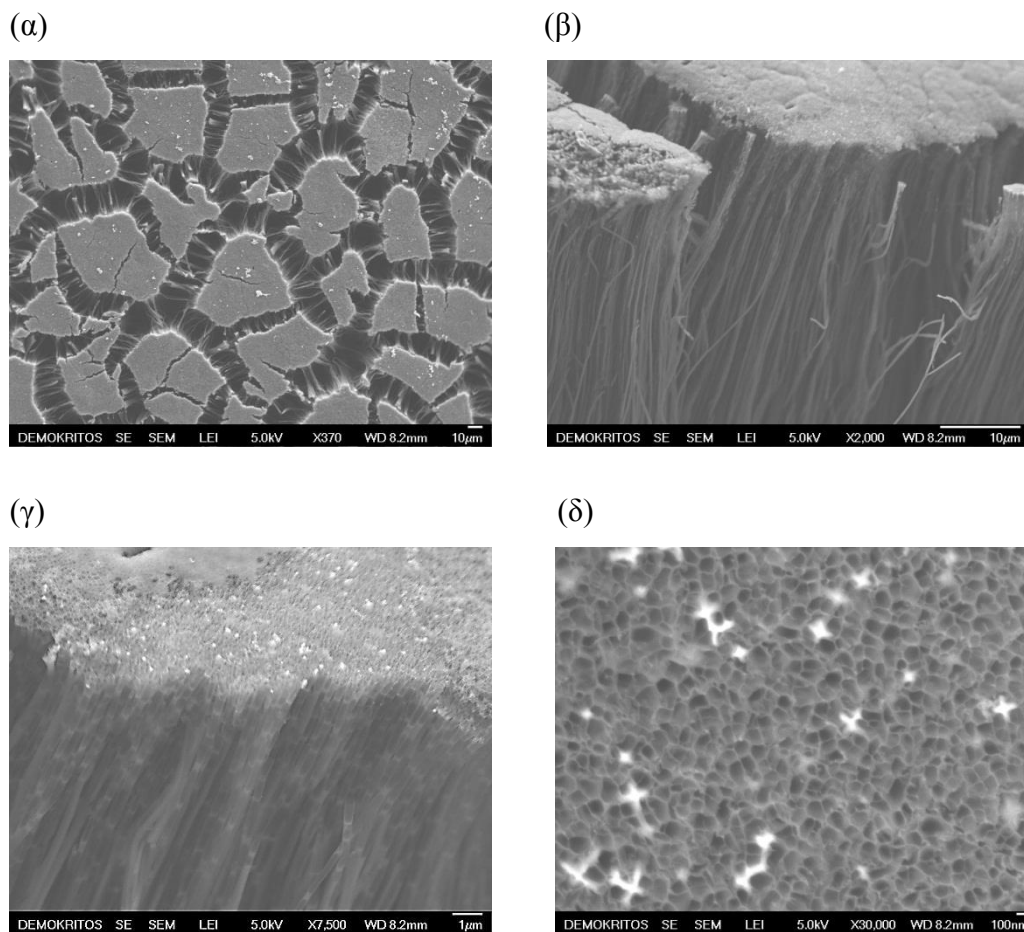
Για την εξέταση τους με μικροσκοπία ηλεκτρονίων σάρωσης (SEM) ένα δισκίο που προέκυψε από εμποτισμό σε καθένα διάλυμα επικολλάται με εποξειδική ρητίνη σε χαρτί διηθήσεως και μετά τη σκλήρυνση της ρητίνης-κόλλας για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετείται σε διάλυμα NaOH συγκέντρωσεως 6 M για 5 ώρες.



Σχήμα 3. Μικρογραφίες SEM των δισκίων αλουμίνας (AAO) μετά τον πολυμερισμό στους 200 °C για 20 min (αναλογία διαλύματος εμποτισμού 3 ml ρεσόλη /6ml ξυλένιο/0.15g φεροκένιο) και την ανθρακοποίηση για 3 h στους 750 °C υπό κενό. Το κεραμικό υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί.

Με αυτό τον τρόπο απομακρύνεται το κεραμικό υπόστρωμα της αλουμίνας και λαμβάνονται οι νανοσωλήνες άνθρακα με διατηρημένη την μορφολογία τους που προέκυψε κατά την ανθρακοποίηση. Οι μικρογραφίες SEM που λήφθηκαν για τα

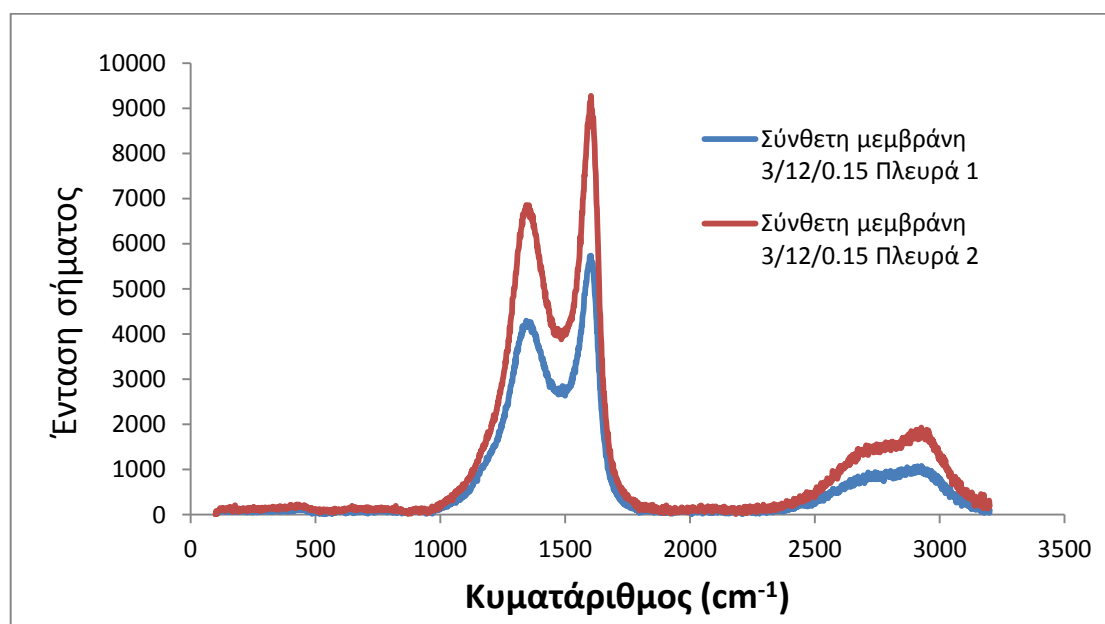
δείγματα που προήλθαν από τα 2 διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης παρατίθενται στα σχήματα 3 και 3.1.



Σχήμα 3.1. Μικρογραφίες SEM των δισκίων αλουμίνας (AAO) μετά τον πολυμερισμό στους 200 °C για 20 min (αναλογία διαλύματος εμποτισμού 3 ml ρεσόλη /12ml ξυλένιο/0.15g φεροκένιο) και την ανθρακοποίηση για 3 h στους 750 °C υπό κενό. Το κεραμικό υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί.

Από την ανάλυση των μικρογραφιών παρατηρείται ότι και για τις δύο συγκεντρώσεις διαλυμάτων ρεσόλης οι νανοσωλήνες άνθρακα που προκύπτουν έχουν ευδιάκριτα μορφολογικά χαρακτηριστικά, άριστα σχηματισμένοι και διαστάσεις που αντιστοιχούν στον περιορισμό τους μέσα στους πόρους-κανάλια του κεραμικού υποστρώματος της αλουμίνας περί τα 200 nm. Τα άκρα τους διακρίνονται ανοικτά με ευδιάκριτο μέγεθος πόρου και λεπτά τοιχώματα. Το ύψος τους προσδιορίζεται στα 60 μm ακριβώς όσο και το μήκος του καναλιού του πορώδους κεραμικού υποστρώματος. Από φασματοσκοπία Raman στην οποία υποβλήθηκε το δείγμα σύνθετης μεμβράνης AAO/νανοσωλήνων άνθρακα (χωρίς να αφαιρεθεί το κεραμικό υπόστρωμα) με Laser

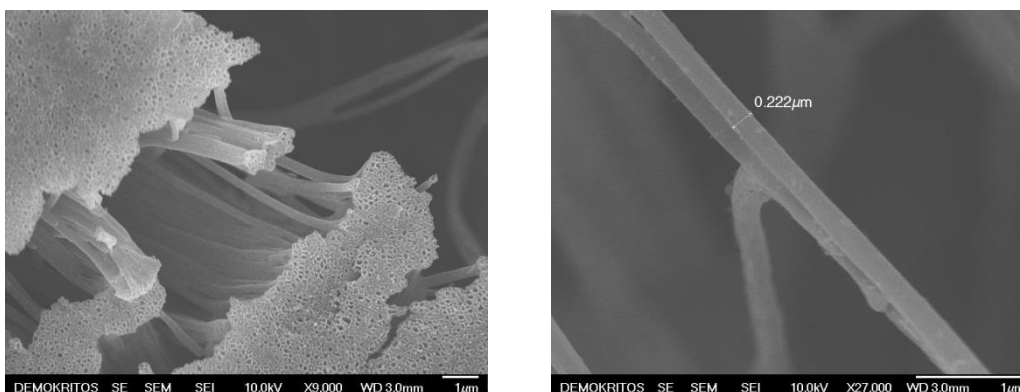
λειτουργίας στα 514 nm προκύπτει βαθμός γραφίτιποίησης πάνω από 50% όπως παρατίθεται στο επόμενο διάγραμμα.



Σχήμα 3.1.α Φασματοσκοπία Raman των δύο πλευρών της σύνθετης μεμβράνης ΑΑΟ-νανοσωλήνων άνθρακα με πρόδρομο διάλυμα: 3 ml ρεσόλη /12ml ξυλένιο/0.15g φεροκένιο και ανθρακοποίηση στους 750 °C υπό κενό για 3 h .

2.3.β. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό πόρων-καναλιών ανοδικής αλουμίνας (ΑΑΟ) από πολυϊμίδιο (P-84).

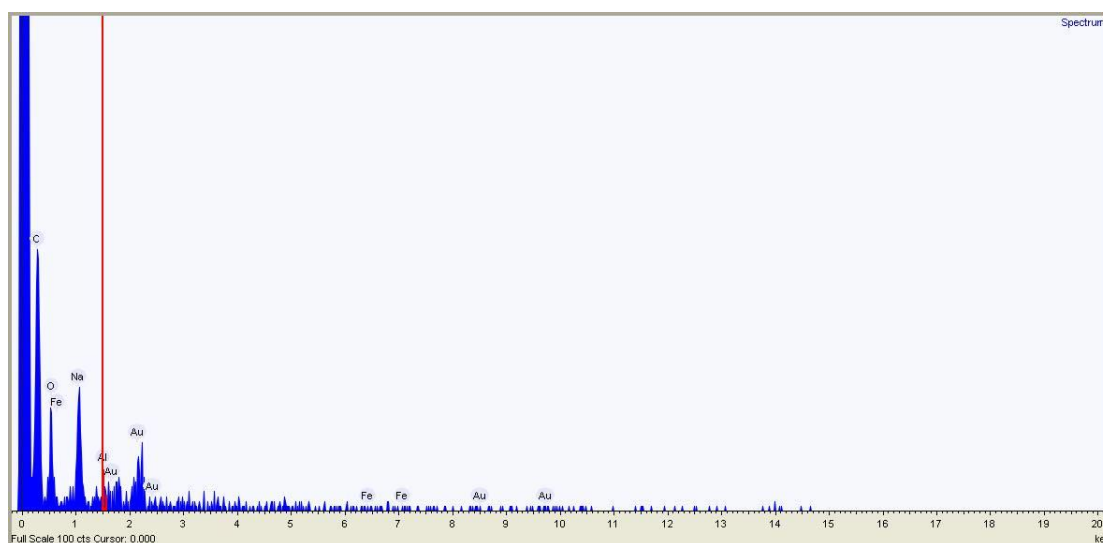
Για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα από πολυϊμίδιο εφαρμόστηκε μια πιο απλοποιημένη μέθοδος από αυτή της φαινολικής ρητίνης. Περίπου 5 mg κόνεως του πολυμερούς εφαρμόζεται με επίταση πάνω στην επιφάνεια δισκίου πορώδους αλουμίνας 200 nm το οποίο ευρίσκεται πάνω στον ανοξείδωτο φορέα (εικόνα 1) όπου έχει εφαρμοσθεί και ο μεταλλικός δακτύλιος (βαρύδι) . Το δισκίο της αλουμίνας έχει κατεργασθεί θερμικά πιο πριν στους 740 °C για 1 ώρα. Το δισκίο φέρων την ποσότητα του πολυϊμιδίου τοποθετείται στο θάλαμο του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών και ανθρακοποιείται υπό ροή φέροντος αερίου Ar και μικρής ροής 35 ml/min ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 5 °C/min και τελική θερμοκρασία τους 750 °C όπου και παραμένει για χρόνο 2 ωρών. Ψύχεται με ρυθμό 1°C/min ως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος πάντα υπό ροή Ar. Το δισκίο επικολλάται με εποξειδική ρητίνη σε χαρτί διηθήσεως και το κεραμικό υπόστρωμα απομακρύνεται με εμβάπτιση σε διάλυμα NaOH 6M για 5 ώρες και έκπλυση με απιονισμένο ύδωρ. Ακολουθεί η ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία και παρατίθενται σχετικές μικρογραφίες.



Σχήμα 3.3. Μικρογραφίες SEM των δισκίων αλουμίνας (AAO) με 5 mg πολυϊμιδίου μετά την ανθρακοποίηση για 2 h στους 750 °C υπό ροή Ar. Το κεραμικό υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί.

Παρατηρούνται επίσης καλώς ορισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα με εξωτερικές διαμέτρους ίσες με τις διαμέτρους των πόρων του κεραμικού υποστρώματος (220 nm) ενώ τα άκρα είναι ανοικτά σε υψηλό ποσοστό. Η εντύπωση της παρουσίας πλεονάζοντος υλικού χρήζει περαιτέρω διερεύνησης με τροποποίηση της ποσότητας του πολυϊμιδίου που αποτίθεται αρχικά.

Από το φάσμα της στοιχειακής ανάλυσης (EDAX) που ακολουθεί προκύπτει ότι το υλικό αποτελείται κυρίως από άνθρακα (C) και συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό ομάδες οξυγόνου (που πιθανόν προέρχονται από την κατεργασία με το NaOH ή τη διεπαφή με το υπόστρωμα της Al_2O_3).



Εικόνα 3.4. Στοιχειακή ανάλυση (EDAX) των δισκίων αλουμίνας (AAO) με 5 mg πολυϊμιδίου μετά την ανθρακοποίηση για 2 h στους 750 °C υπό ροή Ar. Το κεραμικό υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί.

Συμπεράσματα

Με απλό τρόπο χωρίς την χρήση αερίων υψηλού κινδύνου ή καταλυτών υψηλού κόστους δύναται να παρασκευασθούν νανοσωλήνες άνθρακα σε προσανατολισμένες σειρές. Στην πρώτη περίπτωση της εναπόθεσης του στρώματος άνθρακα στην επιφάνεια του κεραμικού υποστρώματος αλουμίνας το προκύπτον προϊόν θα ήταν δυνατόν να αξιοποιηθεί ως ασύμμετρη μεμβράνη διαχωρισμού αερίων. Σχετικό αντικείμενο περαιτέρω μελέτης θα συνιστούσε η πιθανή ενεργοποίηση του στρώματος άνθρακα ώστε να καταστεί πορώδες.

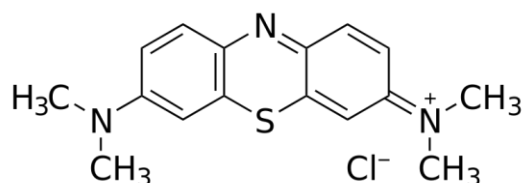
Στις άλλες τρεις περιπτώσεις πρέπει να εξεταστούν οι δυνατότητες εφαρμογής σε διαχωρισμούς από υγρή φάση λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους πόρου (π.χ. αφαλάτωση) ή για την περίπτωση της εφαρμογής σε φωτοβολταϊκά συστήματα ή κυκλώματα μικροηλεκτρονικής (προσανατολισμένες σειρές νανοσωλήνων) απαιτείται μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων (αγωγιμότητα) ή οποία εξαρτάται και από το βαθμό γραφίτοποίησης των νανοσωλήνων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΥΨΗΛΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Εισαγωγή

Παρασκευάστηκαν πολλαπλών τοιχωμάτων, νανοσωλήνες άνθρακα ανοικτών άκρων (CNTs) με μαγνητικά νανοσωματίδια ενθυλακωμένα στα γραφιτικά τοιχώματα τους (magCNTs). Αυτό επετεύχθη με συνδυασμένη δράση ανάπτυξης νανοσωλήνων, του πορώδους υποστρώματος και του σιδηρούχου οργανικού ρευστού (ferrofluid) ενώ οι παραχθέντες μαγνητικοί νανοσωλήνες άνθρακα εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα τους να φέρουν φαρμακευτικές ουσίες. Οι υβριδικοί νανοσωλήνες είναι σταθεροί κάτω από ακραίες συνθήκες pH λόγω της προστασίας των μαγνητικών σωματιδίων η οποία παρέχεται από το γραφιτικό κέλυφος. Τα magCNTs είναι πολλά υποσχόμενα για υψηλή ικανότητα συγκράτησης παρεχόμενου φορτίου φαρμακευτικών ουσιών με δεδομένο ότι η μαγνητική τροποποίηση δεν ανέστειλε κανένα από τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα για πρόσδεση φαρμάκου στον εσωτερικό κενό όγκο του CNT ή στις εξωτερικές και εσωτερικές επιφάνειες. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις τυπικές προσεγγίσεις της πλήρωσης CNTs με σωματίδια που εισέρχονται διαμέσου επιφανειακής προσκόλλησης ή επιφανειακής πλήρωσης του εσωτερικού του σωλήνα. Επιπρόσθετα, τα μαγνητικά CNTs παρουσιάζουν έντονο υδρόφιλο χαρακτήρα, όπως έχει δειχτεί και από μετρήσεις προσρόφησης νερού, το οποίο τα καθιστά κατάλληλα για βιολογικές εφαρμογές. Τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά του υβριδίου των CNTs αξιολογούνται σε συνάρτηση με τις μαγνητικές τους ιδιότητες και την ικανότητα για πλήρωση φαρμάκου (διαμινοφαινοθειαζίνη με μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ή κυανό του μεθυλενίου).



Το μόριο της διαμινοφαινοθειαζίνης $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ή κυανό του μεθυλενίου

Το γεγονός ότι η μαγνητική ιδιότητα οφείλεται στην παρουσία μαγνητικών σωματιδίων μέσα στα τοιχώματα των νανοσωλήνων επιτρέπει πολυλειτουργική

ενεργοποίηση των γραφιτικών επιφανειών και καθιστά τα magCNTs πολλά υποσχόμενα για στοχευμένες θεραπευτικές εφαρμογές.

Πληθώρα οργανικών και ανόργανων νανοδομών έχει δοκιμαστεί σε ιατρικές εφαρμογές, ως φορείς φαρμάκων, για παράγοντες σήμανσης και απεικόνισης, ενίσχυση μοσχεύματος και δομές επικάλυψης, για διαγνωστικούς αισθητήρες και βιομιμητικά πλέγματα για αναγέννηση οργάνων και ιστών. Τα νανοσωματίδια που έχουν εφαρμοστεί στη μεταφορά - αποδέσμευση φαρμάκων περιλαμβάνουν δένδρομερή, λιπосώματα, νανοστοιχεία σε αιώρημα και μυκηλιακά, και ανόργανα σωματίδια (μέταλλα και οξείδια μετάλλων, πορώδη σωματίδια)⁶⁵. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) εμφανίζονται ως νανοδομές υποσχόμενες ενισχυτική θεραπεία λόγω της ικανότητάς τους να κινούνται εύκολα ανάμεσα στους ιστούς και τα τμήματα του σώματος και να εισχωρούν μέσα στα κύτταρα, να έχουν εξαιρετική σταθερότητα σε βιολογικά περιβάλλοντα και ιδιαίτερα μεγάλη ειδική επιφάνεια με εσωτερικό ανοιχτό χώρο που μπορεί να φιλοξενήσει υψηλά ποσά θεραπευτικών ουσιών που πρόκειται να μεταφερθούν μέσα στο σώμα.⁶⁶⁻⁶⁹ Επιπρόσθετα οι επιφάνειες γραφίτη μπορούν να τροποποιηθούν διαφοροποιημένα ώστε να αποφευχθεί μια ανοσολογική αντίδραση, μπορούν να πληρωθούν με σειρά ουσιών για πολυ-λειτουργική δράση, π.χ. παραγωγή, σήμανση, απεικόνιση και μειωμένες πιθανότητες ανεπιθύμητης κυτταροτοξικότητας⁷⁰. Το δυναμικό τους για θεραπευτικές εφαρμογές αναδείχθηκε από μελέτες σε διάφορες θεραπευτικές παρεμβάσεις που περιλαμβάνουν δημιουργία φαρμάκων και γονιδίων, ανοσοθεραπεία και υπερθερμία και υποστηρίζεται από έρευνες τοξικότητας δείχνοντας ότι κατάλληλα τροποποιημένα CNTs δείχνουν χαμηλή τοξικότητα *in vivo* ακόμη και σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις⁶⁶. Μάλιστα πρόσφατα δείχθηκε ότι μετά από ενδοφλέβια ένεση σε ποντίκια, υποκατεστημένα CNTs απεκκρίνονταν κυρίως από τα ούρα με μικρή πρόσληψη από το συκώτι ή άλλα όργανα⁷¹. Παρ' όλα αυτά όπως με κάθε νανο-υλικό με δυνητική χρήση στην Ιατρική, η τοξικότητα των CNTs είναι αμφισβητούμενη μέσα στην επιστημονική κοινότητα με μόνο ξεκάθαρο το συμπέρασμα ότι η δοσολογία καθορίζει την τοξικότητα.

Σύμφωνα με αυτά η στοχευμένη μεταφορά των CNTs φορέων αποκλειστικά στην περιοχή του όγκου με ελάχιστη διασπορά σε υγιείς ιστούς χωρίς αμφιβολία θα αύξανε το δυναμικό της θεραπείας βασισμένης σε CNTs περιορίζοντας τα εμπόδια που σχετίζονται με έλλειψη εντοπισμού του φαρμάκου στο παθολογικό σημείο, την απαίτηση μιας μεγάλης δόσης για την επίτευξη της απαραίτητης υψηλής τοπικής συγκέντρωσης και τη μη διαπιστωμένη τοξικότητα των CNTs. Η μαγνητική

μεταφορά που κατευθύνεται μέσω χειρισμού από εξωτερικά μαγνητικά πεδία, θεωρείται μια από τις πιο υποσχόμενες προσεγγίσεις που επιτρέπει εξειδίκευση και έχει εφαρμοστεί για να κατευθύνει μια σειρά ανόργανων νανοσωματιδίων σε ασθενείς περιοχές^{65,73}. Οι υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων που επιτυγχάνονται ενισχύουν δραστικά: την απεικόνιση του όγκου π.χ. με απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού (MRI), και φαινόμενα υπερθερμίας και απελευθέρωσης φαρμάκου με ελεγχόμενο τρόπο. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των μαγνητικών πεδίων στη βιοσυμβατότητα, το ότι διεισδύουν στον ιστό μη επεμβατικά και χωρίς γνωστές παρενέργειες και με ασθενή αλληλεπίδραση με το οργανικό υλικό έτσι ώστε να δύνανται να φτάσουν σε βαθιά στρώματα ιστών. Σ αυτό τον τομέα βρίσκουν εφαρμογή τα μαγνητικά νανοσωματίδια⁶², όπως ο σίδηρος και τα οξειδία του σιδήρου, ή φορείς βασισμένοι σε πολυμερή που έχουν τροποποιηθεί με μαγνητικό υλικό, στην επιφάνεια, στον πυρήνα τους ή μέσα στους πόρους πορωδών πολυμερών σωματιδίων⁷⁴. Κατευθυνόμενη μετατόπιση θέσης των νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται με χειρισμό μαγνητικού πεδίου του οποίου η πηγή είναι μαγνήτες που εντοπίζονται έξω από το σώμα στην πλησιέστερη γειτνίαση με τον όγκο ή μέσα στο σώμα μετά από μια ελάχιστα επεμβατική διαδικασία⁶⁵. Σε ένα συγκεκριμένο παράδειγμα οι Wilson και συνεργάτες ανέπτυξαν την τεχνική σε μια κλινική δοκιμή για να μεταφέρουν το ενωμένο με σίδηρο χημειοθεραπευτικό doxorubicin (MTC-DOX) σε κύτταρα ηπατοκαρκινώματος⁷⁵. Οι όγκοι χαρακτηρίστηκαν και χειρίστηκαν χρησιμοποιώντας αγγειογραφία και MRI με μια εφάπαξ δόση. Η αγγειογραφία βοήθησε να χαρακτηριστούν οι μείζονες κλάδοι των ηπατικών αρτηριών που τροφοδοτούσαν το νεόπλασμα. Επίσης χρησιμοποιήθηκε για καθοδήγηση καθετήρα, μεταφορά του MTC-DOX και τεκμηρίωση του ανοίγματος των αγγείων-στόχων μετά την ολοκλήρωση των ενέσεων. Η συμβολή του MRI συμπλήρωνε την αγγειογραφική συμβολή και βοηθούσε να καθοριστεί το μέγεθος του όγκου και η εντόπισή του πριν τη χορήγηση φαρμάκου. Μετά τον καθορισμό της θέσης του όγκου, ένας φορητός μαγνήτης τοποθετούνταν στην επιφάνεια του σώματος, στην πλησιέστερη γειτνίαση με τον όγκο, ώστε να οδηγεί τους θεραπευτικούς παράγοντες στο στόχο.

Τα CNTs πλεονεκτούν σε σχέση με τα σφαιρικά σωματίδια καθώς διαθέτουν μεγαλύτερη επιφάνεια ικανή να φιλοξενήσει μεγάλες ποσότητες βιολογικών και χημικών ενώσεων. Πράγματι, περιορισμός για τα σφαιρικά ανόργανα νανοσωματίδια είναι η δυσκολία για διαφοροποίηση της τροποποίησης των επιφανειών τους. Για παράδειγμα όταν υπάρχουν δύο διαφορετικές τροποποιήσεις στην επιφάνεια του

νανοσωματιδίου, η προσπάθεια να αυξηθεί η λειτουργικότητα της μιας πχ. ποσότητα μορίων φαρμάκου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της λειτουργικότητας της δεύτερης πχ. ποσότητα μαγνητικών σωματιδίων. Αυτό μπορεί να προκαλέσει μια δραματική αλλαγή στις ιδιότητες επιφανείας των νανοσωματιδίων και να οδηγήσει σε περιορισμένο έλεγχο των φαρμακευτικών ουσιών και των άλλων περιεχόμενων ομάδων. Υπό αυτή την έννοια οι κοίλες δομές των νανοσωλήνων μπορούν να είναι η ελκυστική εναλλακτική λύση, εφόσον υπάρχουν δύο ανεξάρτητες επιφάνειες, η εσωτερική και η εξωτερική που μπορούν να τροποποιηθούν διαφορετικά⁷⁶. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα CNTs επιδεικνύουν υπεροχή στη δυναμική της ροής σε ρευστό και μοναδικές και ρυθμιζόμενες ηλεκτρονικές ιδιότητες όπως και ιδιότητες ημιαγωγού που μπορούν να έχουν άμεση επίδραση στη λειτουργία τους ως φορείς. Τα περισσότερα σφαιρικά μαγνητικά νανοσωματίδια από την άλλη πλευρά κατά την ενδοαγγειακή χορήγηση έρχονται αμέσως σε επαφή με το αίμα το οποίο είναι ένα υψηλής ιοντικής ισχύος ετερογενές διάλυμα που μπορεί να επάγει συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων αλλοιώνοντας τις μαγνητικές ιδιότητες τους και να προκαλέσει κατακράτηση σωματιδίων⁷⁷.

Παρ' όλα αυτά σε αντίθεση με τα περισσότερα σφαιρικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται στις βιοϊατρικές εφαρμογές τα οποία είναι μέταλλα ή βασισμένα σε μέταλλα, τα CNTs δεν επιδεικνύουν μαγνητικές ιδιότητες, γεγονός που περιορίζει το δυναμικό τους για στοχευμένη δράση μέσω μαγνητικής μεταφοράς. Έχουν γίνει προσπάθειες να προστεθεί μαγνητική λειτουργικότητα στα CNTs κυρίως στοχεύοντας στην κατασκευή νέων συσκευών, όπως ηλεκτρομαγνητικοί αισθητήρες, συστήματα βασιζόμενα στην ιδιοπεριστροφή (spin) του ηλεκτρονίου, αποθήκευση μαγνητικών δεδομένων και μικροσκόπια μαγνητικής ισχύος, παρ' όλα αυτά η χρήση των μαγνητικών CNTs για θεραπευτικές εφαρμογές είναι ακόμα ανεξερεύνητη. Η μαγνητική τροποποίηση των CNTs τυπικά διεξάγεται μέσω της πρόσδεσης μαγνητικών σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια τους ή μέσω πλήρωσης του εσωτερικού τους πχ μέσω τριχοειδούς διαβροχής^{78,79}. Παρ' όλα αυτά αυτές οι τροποποιήσεις κλείνουν τους σωλήνες με σωματίδια και/ή υποκαταστάτες που επιτρέπουν την πρόσδεση σωματιδίων, μειώνοντας συνεπώς δραματικά τη χωρητικότητα των CNTs σε αποθήκευση φαρμάκου και την περαιτέρω δραστηριότητα τους. Επιπρόσθετα, η ακεραιότητα των προσδεδεμένων σωματιδίων εκτίθεται σε πιθανότητες αποκόλλησης και συσσωματοποίησης κατά τη διεργασία υπό το μαγνητικό πεδίο και την έκθεση σε βιολογικά περιβάλλοντα πχ. προκαλώντας

οξειδωση⁸⁰ που θα μπορούσε να οδηγήσει σε μη ελεγχόμενη μαγνητική συμπεριφορά των CNTs μέσα στο σώμα.

Σε αυτή τη μελέτη παρασκευάσαμε ένα υλικό που αποτελείται από μονής διασποράς διαστάσεων, πολλαπλών τοιχωμάτων CNTs με ανοιχτά άκρα, πληρωμένα με μαγνητικά νανοσωματίδια βασισμένα στο σίδηρο τα οποία ενθυλακώνονται μέσα στα γραφίτικά τοιχώματα του νανοσωλήνα και ελέγχθηκε για την καταλληλότητα του ως φορέας φαρμάκου. Η ανάπτυξη magCNTs έγινε με τη βοήθεια υποστρώματος μέσα σε μονοδιάστατους ευθείς πόρους ανοδικής αλουμίνας (AAO), με χρήση σιδηρούχου ρευστού (ferrofluidTM), το οποίο είναι ένα κολλοειδές αιώρημα σωματιδίων οξειδίου του σιδήρου επικαλυμένων με επιφανειοδραστικές ενώσεις τα οποία αποτίθενται κατά μήκος των πόρων του προτύπου υποστρώματος και χρησιμοποιήθηκε ως διπλή πηγή καταλύτη και άνθρακα. Τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων καθορίστηκαν και αξιολογήθηκαν οι μαγνητικές τους ιδιότητες και ο υδροφιλικός τους χαρακτήρας. Επιπρόσθετα παρουσιάζεται η σταθερότητα των magCNTs υπό ακραίες συνθήκες pH και χειρισμός κατευθυνόμενης κίνησης υπό εξωτερικά μαγνητικά πεδία. Πειράματα πλήρωσης φαρμάκων αναδεικνύουν τη δυνατότητα για υψηλή χωρητικότητα πλήρωσης ,αφού και οι εξωτερικές και οι εσωτερικές επιφάνειες είναι ολοκληρωτικά διαθέσιμες για πρόσδεση φαρμάκου παρά το γεγονός ότι η μαγνητική τροποποίηση είχε ήδη εφαρμοστεί. Οι ιδιότητες των mag CNTs όπως ερευνώνται εδώ αναδεικνύουν ένα υλικό που είναι πολλά υποσχόμενο για στοχευμένες νανοϊατρικές εφαρμογές.

Πειραματική διαδικασία

Υλικά και εξοπλισμός: Εμπορικό σιδηρούχο ρευστό (Ferrofluid, EMG 911) οργανικής βάσεως και φέρον νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου (Fe_3O_4 , μαγνητίτης) μέσης διαμέτρου 10nm από τη Ferrotec Corporation το οποίο ανάλογα με την περίπτωση αραιώθηκε σε τολουένιο (αναλογία όγκου σιδηροδιάλυμα/ τολουένιο 1:10). Έγινε προμήθεια εμπορικών δισκίων ανοδικής αλουμίνας

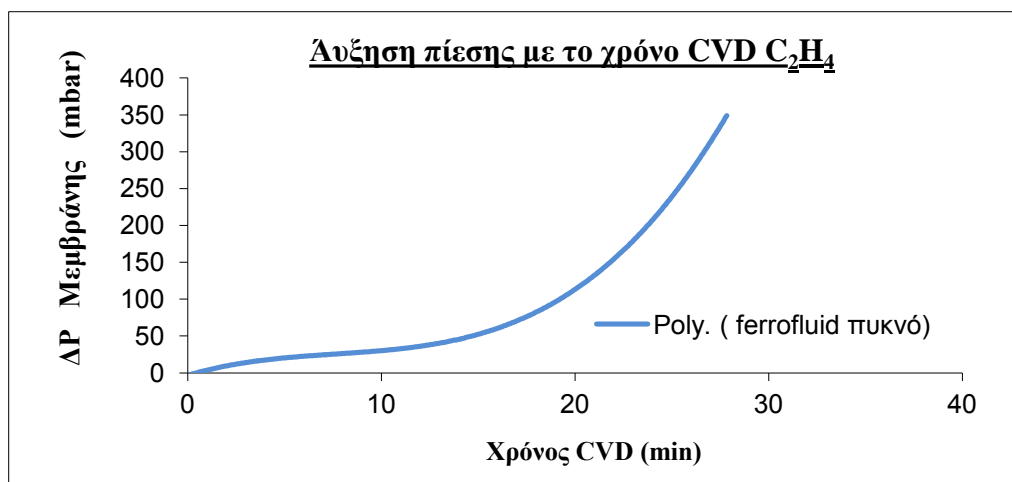
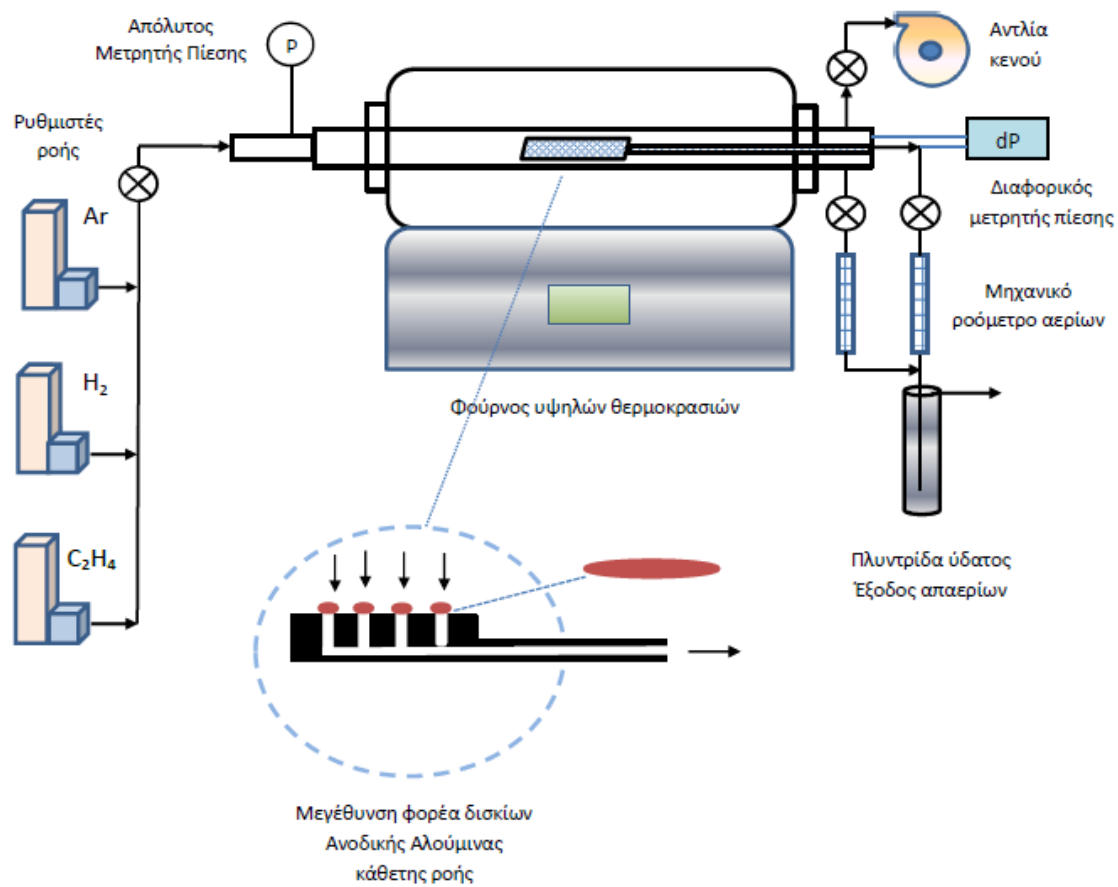
Ανοδική αργιλία (Anodised Alumina Oxide - AAO) με πάχος 60 μm και διάμετρο 13 mm από την Whatman International Ltd. Το ονομαστικό μέγεθος των πόρων της ανοδικής αργιλίας (αλουμίνας) ήταν 200nm. Οι πόροι της μεμβράνης ήταν στην πραγματικότητα μεγαλύτεροι για το μεγαλύτερο μέρος του πάχους αλλά γίνονται πιο μικροί στη μια πλευρά της μεμβράνης (για πάχος 5 μm) σε μικρότερο μέγεθος

(20nm). Ο θάλαμος του αντιδραστήρα CVD αποτελούνταν από ανοξείδωτο πυρίμαχο μεταλλικό σωλήνα εισηγμένο ομοαξονικά μέσα σε θάλαμο υψηλής θερμοκρασίας εξοπλισμένο με ρυθμιστή θερμοκρασίας. Μια σειρά τριών ηλεκτρονικών ρυθμιστών ροής μάζας (Bronkhorst F-201C) έλεγχε τη ροή των αερίων He, H₂ και C₂H₄.

Μια ειδικά σχεδιασμένη κατασκευή χρησιμοποιήθηκε για να οδηγηθεί κλάσμα του αέριου μίγματος διαμέσου των πόρων των δισκίων AAO. Η κατασκευή, που φαίνεται με λεπτομέρεια στο σχήμα Π1, αποτελείται από ένα ορθογώνιο δειγματοφορέα από ανοξείδωτο χάλυβα που φέρει διασυνδεδεμένες θέσεις με διόδους αερίων για την τοποθέτηση των δισκίων AAO, και ένα ανώτερο μέρος με σπείρωμα για να συμπιέζει τις μεμβράνες μεταξύ δύο γραφιτικών παρεμβυσμάτων πάχους 0.2 mm το καθένα με σκοπό να παρέχει ένα αεροστεγές σφράγισμα στις δυο πλευρές των μεμβρανών. Ο μετρητής διαφορικής πίεσης επιτρέπει την on-line παρακολούθηση της διαφοράς πίεσης κατά μήκος των πλευρών του υποστρώματος στη διάρκεια της ανάπτυξης CNTs. Είναι επίσης δυνατόν να διακοπεί η διαδικασία CVD μετά από επιθυμητά χρονικά διαστήματα. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί (διάγραμμα - σχήμα Π1) μετά από περίπου 25 λεπτά συνεχιζόμενης ανάπτυξης CVD η διαφορά της πίεσης αυξάνει με ταχύ ρυθμό. Μπορούμε να αναφέρουμε ότι τη συγκεκριμένη στιγμή κατά τη διάρκεια της διεργασίας CVD όλα τα σωματίδια Fe₃C έχουν καλυφθεί από γραφιτικά στρώματα και επιπρόσθετα εναποθέσεις άνθρακα στην εσωτερική επιφάνεια των σχηματισμένων νανοσωλήνων αρχίζουν να επικρατούν, οι οποίες αποτελούν παράγοντα επιπλέον αντίστασης στη ροή των αερίων διαπέρασης.

Ανάπτυξη CNTs

Πριν από τη σύνθεση τα δισκία ανοδικής αλουμίνιας πρέστηκαν μεταξύ δύο επιφανειών (wafer) Si με τοποθέτηση βαρυδιού (120 g) και θερμάνθηκαν στους 740⁰C για 1 ώρα. Αυτή η διεργασία είναι απαραίτητη για να αποφύγουμε την παραμόρφωση της επιφάνειας λόγω μετασχηματισμών φάσης στην αλουμίνα εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας των μετέπειτα συνθέσεων. Τα θερμικά κατεργασμένα δισκία εισήχθησαν για μια νύχτα σε υδατικό διάλυμα NH₄NO₃ (0.02M) και μετά την ξήρανση στο σιδηρούχο ρευστό Ferrofluid. Οι πληρωμένες με σιδηρούχο ρευστό μεμβράνες συλλέχθηκαν, ξηράνθηκαν και σφραγίστηκαν πάνω στον φορέα της διεργασίας CVD. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα αυξήθηκε έως τη θερμοκρασία CVD (740⁰C) με ρυθμό 10⁰C .min⁻¹.



Σχήμα Π1. Αντιδραστήρας CVD κάθετης ροής που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη μεμβρανών CNTs σε υποστρώματα AAO. Παρατίθεται επίσης διάγραμμα διαφορικής πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών του υποστρώματος AAO κατά την ανάπτυξη.

Στη θερμοκρασία των 740 °C μια σταθερή ροή μίγματος αερίων H₂/He/C₂H₄ με αναλογία 1.5/5.1/1 κ.ο. (12 ml/min ανά δισκίο) επιτεύχθηκε διαμέσου των πόρων του υποστρώματος με ρύθμιση της πίεσης στην άνω πλευρά των μεμβρανών. Η συνολική ροή του ρεύματος εναπόθεσης είναι 115 ml/min και ποσότητα 48 ml/min (για 4 δισκία συνολικά) ή 12 ml/min ανά δισκίο διοχετεύεται μέσα από τους πόρους των δισκίων με την περίσσεια της ροής να διοχετεύεται στην έξοδο του αντιδραστήρα εναπόθεσης. Η τυπική αντίδραση σύνθεσης των νανοσωλήνων διήρκεσε 3 h.

(α)



(β)



Εικόνα Π2. α) Απεικονίζονται με σειρά από αριστερά προς τα δεξιά τα δισκία ανοδικής αλουμίνας (AAO) κατά τις φάσεις κατεργασίας τους : Όπως λαμβάνεται (λευκό δισκίο), μετά τον εμποτισμό με διάλυμα Ferrofluid 1:30 κ.β. σε τολουένιο και ξήρανση (κόκκινο δισκίο) και μετά τη διεργασία χημικής εναπόθεσης ατμών με C₂H₄ στους 740 °C (μαύρο δισκίο).

Παρατίθενται παραπάνω οπτικές απεικονίσεις (εικόνα Π2) των τριών φάσεων των δισκίων ανοδικής αλούμινας (όπως λαμβάνεται - μετά τη διεργασία εμποτισμού και ξηράνσεως – και μετά την χημική εναπόθεση ατμών) όπως επίσης και του ανοξειδωτού φορέα των υποστρωμάτων μεμβρανών που χρησιμοποιείται στη CVD.

Πλήρωση φαρμακευτικής ουσίας

Για την ανάκτηση των magCNTs ως υλικό ελεύθερο του υποστρώματος της αλούμινας προκειμένου να ακολουθήσει η πλήρωση του φαρμάκου, το σύνθετο υλικό μετά από τη CVD εκτέθηκε σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκεντρώσεως 6M για 5 h υπό ανάδευση και έπειτα αφέθηκε εν ηρεμία στο διάλυμα για μια νύχτα. Οι νανοσωλήνες εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και ξηράθηκαν. Για τον περαιτέρω καθαρισμό και την εισαγωγή καρβοξυλικών ομάδων πάνω στην επιφάνεια των mag CNTs προκειμένου να εμφανίσουν αυξημένη ικανότητα

συγκράτησης φαρμάκου, προστέθηκε συμπυκνωμένο νιτρικό οξύ (65% κ.ο.) σε δύο στάδια: αρχικά οι σωλήνες εκτέθηκαν στο νιτρικό οξύ και αφήθηκαν για μια νύχτα. Στη συνέχεια το οξύ απομακρύνθηκε και προστέθηκε φρέσκο νιτρικό οξύ το οποίο παρέμεινε ξανά για μια νύχτα (24h συνολικός χρόνος έκθεσης). Έπειτα οι σωλήνες εκπλύθηκαν με απεσταγμένο ύδωρ και αιθανόλη και ξηράνθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία 70-80°C. Όταν η εισαγωγή των καρβοξυλικών ομάδων δεν είναι επιθυμητή το HNO₃ αντικαθίσταται από HCl μετά από την κατεργασία με το NaOH. Οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν για την πλήρωση τους με φαρμακευτική ουσία έχουν παραχθεί από πρόδρομο αιωρήματος σιδήρου όπως αυτό παραλήφθηκε ή υπό αραίωση (1/10 κ.ο. σε τολουένιο). Ως φάρμακο ελέγχου χρησιμοποιήθηκε Διαμινοφαινοθειαζίνη (κυανό του μεθυλενίου ή MB). Προετοιμάστηκαν δύο συγκεντρώσεις (10⁻⁵ και 10⁻⁴ M) υδατικού διαλύματος ένυδρου MB (Sigma Aldrich). Το pH των διαλυμάτων της φαρμακευτικής ουσίας ρυθμίστηκε περίπου στο 8 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος δεκαένυδρου τετραβορικού νατρίου (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) (0.020g σε 50ml διάλυμα MB). Ποσότητα 4mg καθαρμένων και επιφανειακά κατεργασμένων magCNTs προστέθηκαν κατόπιν σε 4 ml διαλύματος MB υπό ανάδευση. Μετά από ~1h ανάδευσης, το μίγμα αναλύθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) για να αξιολογηθεί το ποσό του φαρμάκου που δεν προσδέθηκε στους νανοσωλήνες άνθρακα. Τα πληρωμένα με φαρμακευτική ουσία magCNTs πριν τον περαιτέρω χαρακτηρισμό εκπλύθηκαν αρκετές φορές με απεσταγμένο ύδωρ για την απομάκρυνση του πιθανών ποσοτήτων μη προσδεμένου φαρμάκου ή άλλων υπολειμμάτων.

Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα

Η φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπεριώδες-ορατό (UV-Vis) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer Lambda16 σε εύρος μήκους κύματος 200-800 nm. Ο χαρακτηρισμός ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM πραγματοποιήθηκε με χρήση FEI Inspect SEM εξοπλισμένου με ανιχνευτή διασποράς ενέργειας φασματοσκοπίας ακτίνων X (EDS) EDAX μετά από επικόλληση (Torr Seal εποξειδική κόλλα, Varian) των magCNTs σε χαρτί διηθήσεως ή σε υάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα και αφήνοντας χρόνο μιας νύχτας για να γίνει η σκλήρυνση της κόλλας. Τα δείγματα για την ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM παρασκευάστηκαν με διάλυση του ανόργανου υποστρώματος των μαγνητικών νανοσωλήνων σε NaOH, δημιουργία αιωρήματος σε αιθανόλη του παραγόμενου μαύρου υπολείμματος και απόθεση μιας σταγόνας σε πλέγμα TEM χαλκού επικαλυμμένου με άνθρακα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου FEI CM 20 και λειτουργούσε στα 200kV. Επίσης, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία Raman με φασματοφωτόμετρο in Via Reflex(Renishaw) micro Raman με εκπομπή λέιζερ σε μήκος κύματος 785nm. Ο χαρακτηρισμός με ακτίνες X διενεργήθηκε σε Siemens D500 περιθλασίμετρο ακτίνων X. Ο χαρακτηρισμός θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA έγινε με Pyris Diamond TG/DTA θερμοσταθμικό /διαφορικό θερμικό αναλυτή (Perkin Elmer Instruments). Οι μετρήσεις μαγνήτισης διενεργήθηκαν με μαγνητόμετρο Quantum Design SQUID και διεξήχθη φασματοσκοπία Mössbauer χρησιμοποιώντας ένα σταθερής επιτάχυνσης φασματοφωτόμετρο με πηγή $Co^{57}(Rh)$ ρυθμισμένη με χρήση φύλλου μεταλλικού α -σιδήρου σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κορυφές των ισομερών αξιολογήθηκαν με δείγμα αναφοράς τον α -σίδηρο σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε κρυστάτη Oxford Instruments σε θερμοκρασίες του εύρους 4.2-300 $^{\circ}K$. Οι ισόθερμες προσρόφησης λήφθηκαν σταθμικά με χρήση κατασκευασμένης στο εργαστήριο σταθμικής συσκευής μικροζυγού.⁸¹ Η κεφαλή ισορροπίας, (CI electronics Ltd), οι βαλβίδες και η σωλήνωση του αντίβαρου διατηρήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία ($\pm 0.1 K$) ενώ το διαμέρισμα του δείγματος θερμοστατήθηκε ξεχωριστά με ελαιόλουτρο σιλικόνης ($\pm 0.01 K$). Πριν τις μετρήσεις, τα δείγματα απαερώθηκαν στους 473K για 24h υπό συνθήκες υψηλού κενού (10^{-5} mbar). Τα αποτελέσματα διορθώθηκαν ως προς τα φαινόμενα άνωσης.

Η ενθυλάκωση των μαγνητικών σωματιδίων διαμέσου των τοιχωμάτων του σωλήνα αποδίδεται στη συνδυασμένη δράση του πρόδρομου καταλύτη σιδήρου και

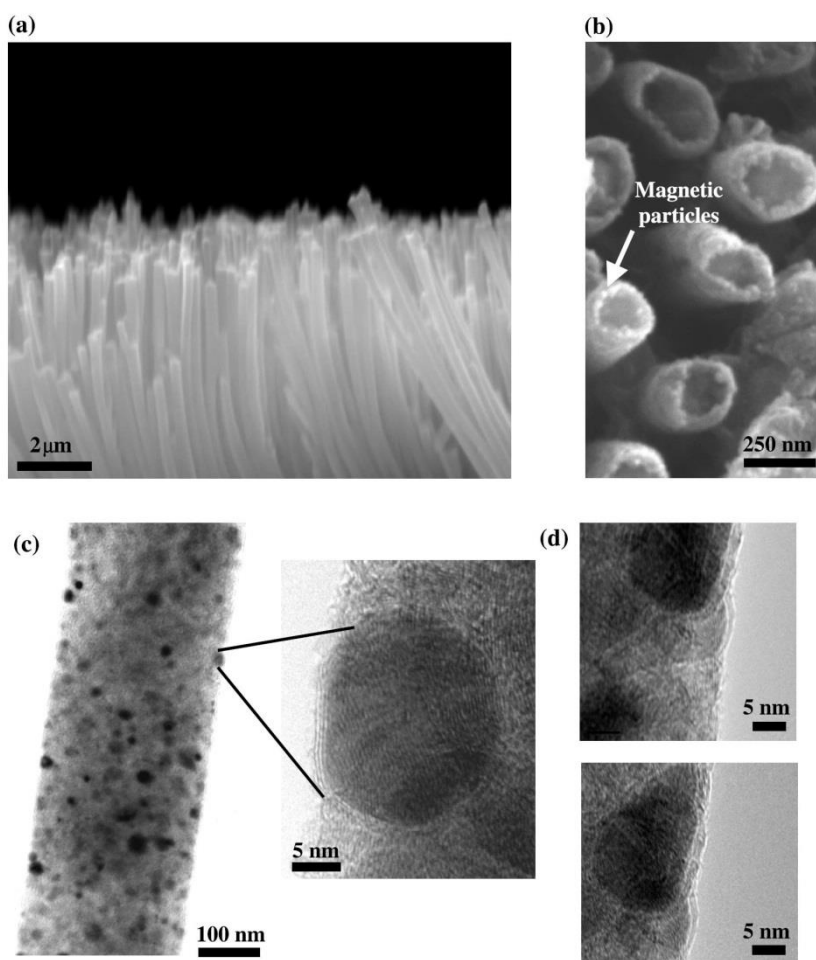
του υποστρώματος AAO ^{82,86}. Ειδικότερα το σιδηρούχο ρευστό διεσπάρη στο ανόργανο υπόστρωμα που είχε προηγουμένως υποστεί κατεργασία με διάλυμα NH_4NO_3 για να ενισχυθεί η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων του σιδήρου οδηγώντας σε μονό στρώμα από σωματίδια Fe_3O_4 σε τασιενεργή διασπορά κατά μήκος των πόρων. Καθώς η θερμοκρασία ανυψώνεται στον αντιδραστήρα CVD παρουσία υδρογόνου διεξάγεται η αναγωγή των νανοσωματιδίων του οξειδίου του σιδήρου και ακολουθεί μετατροπή τους σε καρβίδιο του σιδήρου λόγω διάσπασης των αλυσίδων του τασιενεργού υδρογονάνθρακα του σιδηρούχου ρευστού. Παράλληλα συμβαίνει και διάχυση του άνθρακα διαμέσου του εσωτερικού του μεταλλικού σωματιδίου ^{85,86}.

Καθώς η θερμοκρασία ανυψώνεται περισσότερο τα σωματίδια γίνονται κορεσμένα σε άνθρακα και καταλύουν την αναδιοργάνωση των áτομων του σχηματίζοντας τα πρώτα στρώματα γραφενίου ^{87,88}. Στη θερμοκρασία του CVD (740 °C) η διοχέτευση ροής C_2H_4 διαμέσου των πόρων εξασφαλίζει μια συνεχόμενη παροχή άνθρακα και καθιστά ικανή την ομοιόμορφη ανάπτυξη σε όλο το πάχος του υποστρώματος. Καθώς η ανάπτυξη προχωράει στρώματα γραφενίου που συσσωματώνονται από τα πυκνά αποτεθειμένα σωματίδια καρβιδίων του σιδήρου αναμιγνύονται μεταξύ τους ενθυλακώνοντας τα σωματίδια του μετάλλου, και ο περιορισμός από τον κυλινδρικό πόρο οδηγεί σε περιέλιξη των δομών και σχηματισμό των νανοσωλήνων. Κατά αυτή την προσέγγιση το σιδηροδιάλυμα χρησιμεύει σαν πηγή διπλής δράσης δηλαδή αποτελείται από τον καταλύτη και τον άνθρακα που είναι τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου και οι οργανικοί σταθεροποιητές (τασιενεργά) αντίστοιχα ώστε να ευνοείται μαζική παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα.

Το AAO είναι κατάλληλο υπόστρωμα για ανάπτυξη CNTs καθώς αποτελείται από ομοιόμορφους, οιονεί μονοδιάστατους (ευθύγραμμους) πόρους. Ο σχηματισμός του καρβιδίου του σιδήρου διευκολύνεται από την παραγωγή περίσσειας υδρογόνου επιπλέον αυτού που παρέχεται εξωτερικά, λόγω της πυρόλυσης των υδρογονανθράκων.

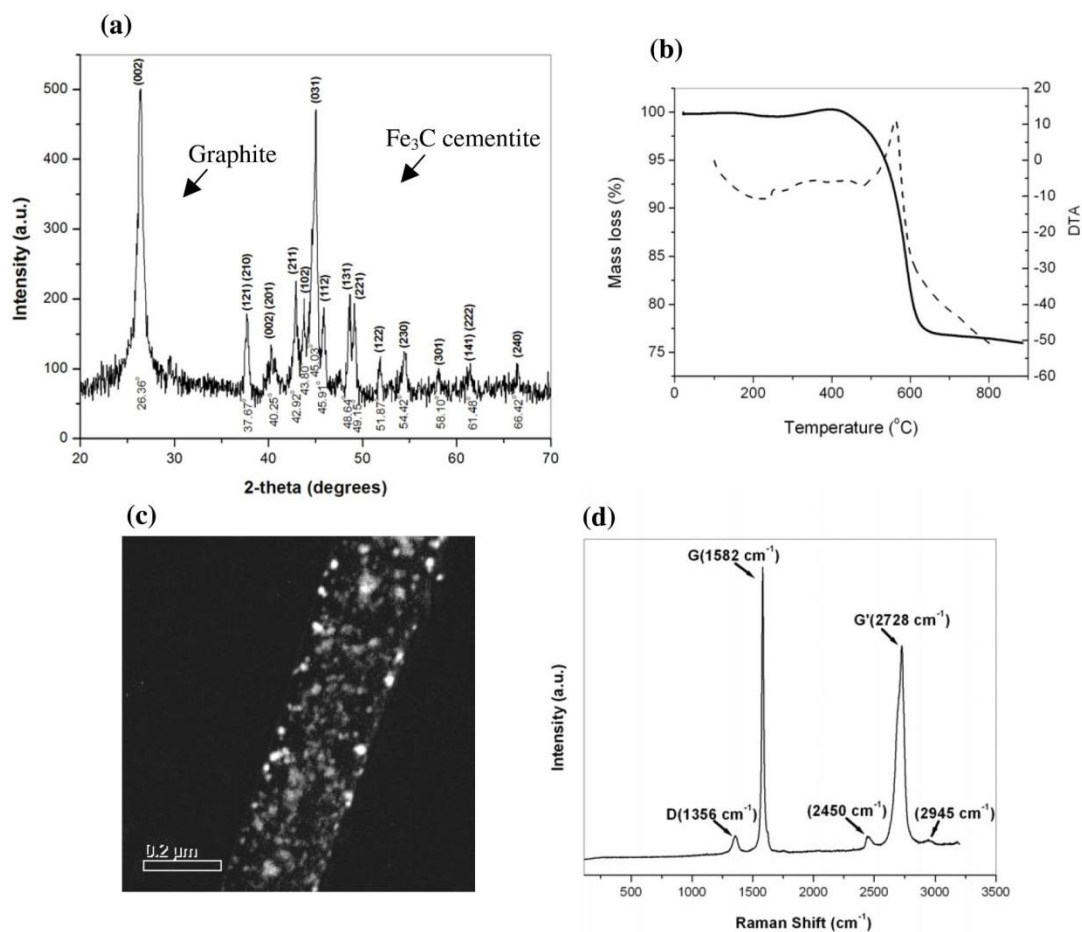
Επιπρόσθετα η καταλυτική δραστηριότητα των σωματιδίων του μετάλλου διασφαλίζεται λόγω του H_2O που παράγεται από την αντίδραση διάσπασης το οποίο λειτουργεί σαν οξειδωτικός παράγοντας και περιορίζει το σχηματισμό άμορφου άνθρακα που θα μπορούσε να επικαθήσει στην επιφάνεια των σωματιδίων κατά τη

διάρκεια της ανάπτυξης και να οδηγήσει σε αδρανοποίηση του καταλύτη. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM, TEM) παρέχει ενδείξεις ενθυλάκωσης των σωματιδίων του μετάλλου και υποστηρίζει τον μηχανισμό που περιγράφηκε παραπάνω. Οι εικόνες 1(a) , (b) απεικονίζουν ελεύθερους ανόργανου υποστρώματος νανοσωλήνες άνθρακα σε σειρά με ομοιόμορφη διάμετρο και ανοιχτά άκρα ενώ η παρουσία σωματιδίων στα εξωτερικά τοιχώματα είναι προφανής και δεικνύεται με



Σχήμα 1. (a) Τομή και (b) άνω άποψη εικόνες SEM των magCNTs ελεύθερων υποστρώματος απεικονίζουν μονοδιασπορά και νανοσωλήνες ανοικτών άκρων. (c) Εικόνα TEM ενός magCNT απεικονίζει διασπορά σωματιδίων κατά μήκος του. (d) Εικόνες HR-TEM ενθυλακωμένων σωματιδίων εντός του γραφιτικού τοιχώματος του νανοσωλήνα. Όλες οι εικόνες μικροσκοπίας ελήφθησαν μετά από παρατεταμένη έκθεση των magCNTs σε πυκνό HNO_3 , ώστε να απομακρυνθούν πιθανά σωματίδια προσδεδεμένα στην επιφάνεια.

βέλη-οδηγούς. Τα σωματίδια κατανέμονται σε όλο το μήκος του σωλήνα, όπως φαίνεται στην εικόνα 1(c) και έχουν ένα μέσο μέγεθος 15nm. Το γεγονός ότι τα σωματίδια είναι κατανεμημένα κατά μήκος των τοιχωμάτων του σωλήνα αντί να



Σχήμα 2. (a) Φάσμα XRD των magCNTs που δείχνει τη φάση Fe₃C (σεμεντίτη). (b) Ανάλυση TGA του σύνθετου AAO-magCNTs αμέσως μετά την ανάπτυξη. (c) Χαρτογράφηση σιδήρου εικόνας TEM που επιβεβαιώνει τη διασπορά των σιδηρούχων σωματιδίων κατά μήκος του νανοσωλήνα. (d) Φάσμα Raman των καθαρισμένων magCNTs μετά από κατεργασία οξείδωσης στους 400 °C για 5min για απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα.

βρίσκονται στις άκρες υποστηρίζει το μηχανισμό ανάπτυξης που περιγράφηκε ο οποίος διαφέρει από την τυπική ανάπτυξη μοναδιαίου σωματιδίου CVD, στην οποία ένα σωματίδιο καταλύει ένα νανοσωλήνα.

Το μέγεθος των CNTs καθορίζεται από τις διαστάσεις του καναλιού του υποστρώματος και όχι από τη διάμετρο του σωματιδίου του μετάλλου εξασφαλίζοντας κατά συνέπεια μονοδιασπορά. Σε περιπτώσεις στη διάρκεια *in vivo* εφαρμογής όπου οι διαστάσεις των υβριδικών νανοσωλήνων μπορεί να εγείρουν ζητήματα σχετιζόμενα με συστημακή χορήγηση, ή αύξηση της τοξικότητας που

προκαλείται από το νανο-υλικό, ο σχεδιασμός- έλεγχος του μήκους και της διαμέτρου κρίνεται απαραίτητος. Ο σχεδιασμός της διαμέτρου μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλη επιλογή υποστρώματος με διάμετρο πόρων ανάλογης της επιθυμητής για τους νανοσωλήνες. Βιομηχανικές ΑΑΟ μεμβράνες διατίθενται με τυπικά μεγέθη πόρων (διαμέτρους) από 10 ως κάποιες εκατοντάδες νανόμετρα, και όταν επιπρόσθετο εύρος διαμέτρου προτιμάται μπορεί να εφαρμοστεί ελεγχόμενη ανοδίωση. Η μείωση του μήκους μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάτμηση των πρότυπων σωλήνων το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με θερμική ή οξειδωτική κατεργασία^{89,90} με οξύ, σύμφωνα με την οποία οι νανοσωλήνες θερμαίνονται σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο καύσης τους κάτω από ροή αέρα ή οξυγόνου ή υποβάλλονται σε οξειδωτική κατεργασία από μίγμα H_2SO_4/HNO_3 , αντίστοιχα. Βασιζόμενοι σε μελέτες σταθερότητας της δομής (χημική κατεργασία με NaOH και HNO_3 ή HCl, θερμική κατεργασία,) που εφαρμόστηκαν σε αυτή την εργασία και οι δυο διεργασίες αφήνουν τα μαγνητικά σωματίδια ανεπηρέαστα καθώς προστατεύονται από το γραφιτικό τοίχωμα. Τα σωματίδια που θα εκτεθούν λόγω της τοπικής αποδόμησης/κοπής των γραφιτικών τους κελυφών μπορούν να αφαιρεθούν κατά τη διάρκεια του όξινου καθαρισμού τους.

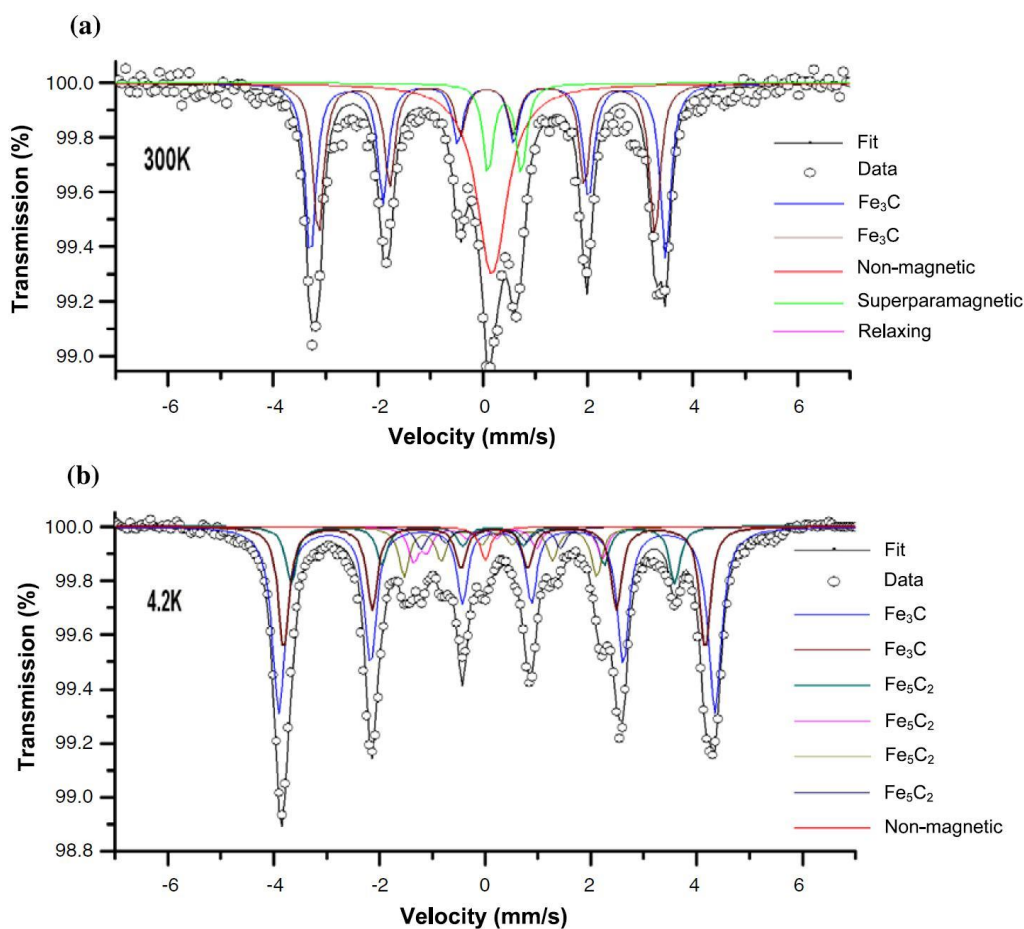
Οι απεικονίσεις TEM της εικόνας 1(d) δεικνύουν υψηλής ανάλυσης όψεις περιοχών του τοιχώματος του νανοσωλήνα, επιβεβαιώνοντας ότι τα σωματίδια είναι ενθυλακωμένα μέσα στο γραφιτικό υλικό. Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι οι παραπάνω εικόνες μικροσκοπίας λήφθηκαν μετά από καθαρισμό των magCNTs με εκτεταμένη (24h) έκθεση σε συμπυκνωμένο HNO_3 όπως περιγράφεται στην ενότητα της πειραματικής διαδικασίας. Τυπικά σε διαδικασίες CVD που πραγματοποιούνται χωρίς την παρέμβαση υποστρώματος, παρόμοια όξινη κατεργασία χρησιμοποιείται για να αφαιρεθούν τα σωματίδια καταλύτη που εντοπίζονται στα άκρα του σωλήνα (1 ή 2 σωματίδια ανά σωλήνα, αναλόγως του μηχανισμού ανάπτυξης) και να λάβουμε ελεύθερα από προσδεσμένα σωματίδια άκρα (cap-free) CNTs⁹¹. Στην περίπτωση μας, ωστόσο το γεγονός ότι τα σωματίδια παραμένουν ανέπαφα μετά από αυτή την κατεργασία δείχνει τη σταθερότητα των magCNTs ακόμα και κάτω από ακραίες συνθήκες επεξεργασίας, λόγω της προστασίας που παρέχεται από τα γραφιτικά τοιχώματα η οποία δεν επιτρέπει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων και περιβάλλοντος. Αυτό είναι εξαιρετικά πλεονεκτικό σε βιολογικές εφαρμογές, όπου το βιολογικό περιβάλλον μπορεί να «μολύνει» εκτεθειμένα σωματίδια ανταγωνιζόμενο τη μαγνητική τους ποιότητα, ενώ από την άλλη πλευρά τα ελεύθερα μεταλλικά

σωματίδια μπορεί να προκαλέσουν επιπλέον τοξικότητα. Επιπρόσθετα το γεγονός ότι τα σωματίδια είναι «κλειδωμένα» μέσα στα τοιχώματα των σωλήνων δεν επιτρέπει αποκόλληση ή συσσωμάτωση υπό την επήρεια μαγνητικού πεδίου.

Η κρυσταλλογραφική δομή των σωματιδίων αξιολογείται από ανάλυση XRD που απεικονίζεται στην εικόνα 2(a). Το φάσμα XRD των magCNTs αποτελείται από μια έντονη κορυφή με 2θ στις 26.36° που αντιστοιχεί στο (002) κρυσταλλικό επίπεδο του γραφίτη, και ένα άθροισμα κορυφών σε υψηλότερες γωνίες που αντιστοιχούν σε καρβίδιο του σιδήρου (Fe_3C , σεμεντίτης). Τα δεδομένα TGA των mag CNTs μετά την ανάπτυξη δηλαδή μαζί με το AAO υπόστρωμα απεικονίζονται στην εικόνα (2b). Σύμφωνα με την καμπύλη TGA υπάρχει απώλεια βάρους ενός βήματος που αρχίζει στα 400 έως τα 650 $^\circ\text{C}$ (DTA κορυφή στους 565 $^\circ\text{C}$) που αντιστοιχεί στην οξείδωση του γραφιτικού τμήματος του υβριδικού υλικού. Το υπολειπόμενο ποσό που αποτελείται από τα σωματίδια του μετάλλου και το AAO ισοδυναμεί με 76 wt%. Καθορίζοντας τη μάζα του AAO υποστρώματος πριν από την ανάπτυξη (περίπου 9 mg) αλλά μετά τη θερμική προκατεργασία στους 740 $^\circ\text{C}$ και τροποποίηση των πόρων με NH_4NO_3 εκτιμάται ότι το υπόστρωμα αντιστοιχεί στο 67 wt% της συνολικής μάζας του τελικού δείγματος. Συνεπώς η μάζα των σωματιδίων του μετάλλου στο σύνθετο δείγμα όπως αναπτύχθηκε είναι 9 wt %. Υποθέτοντας ότι στην ανάλυση TGA το καρβίδιο του σιδήρου είναι πλήρως οξειδωμένο σε οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), η παραπάνω ποσότητα αντιστοιχεί σε 6 wt% σίδηρο και το ποσοστό μάζας του γραφιτικού τμήματος είναι 23 wt%. Λαμβάνοντας υπόψιν μόνο τα magCNTs, χωρίς το υπόστρωμα η μάζα του Fe_2O_3 είναι 27 wt% της συνολικής μάζας των magCNTs, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό μάζας σιδήρου 20% ως προς τη συνολική μάζα των magCNTs.

Δεδομένα της κατανομής των σωματιδίων του μετάλλου σε όλο το μήκος του σωλήνα παρέχονται επίσης από το χάρτη απεικόνισης του σιδήρου με ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM στην εικόνα 2(c). Η εικόνα 2(d) απεικονίζει το φάσμα Raman καθαυμένων mag CNTs μετά από θερμική κατεργασία στον αέρα για την απομάκρυνση πιθανών άμορφων καταλοίπων άνθρακα. Το φάσμα εμφανίζει μια έντονη G-ζώνη στα 1582 cm^{-1} χαρακτηριστικό το οποίο υποδεικνύει την παρουσία καλώς προσανατολισμένων εξαγωνικών γραφιτικών πλεγμάτων που επιβεβαιώνεται επίσης από την υψηλή ένταση και λεπτή μορφολογία της G' (ή 2D) κορυφής (2728 cm^{-1}). Η D ζώνη που εμφανίζεται στα 1356 cm^{-1} έχει πολύ χαμηλή ένταση δείχνοντας ότι το ποσό ανομοιομορφιών πλέγματος των sp^2 υβριδισμένων ατόμων

άνθρακα είναι ελαχιστοποιημένο παρ' όλη την ενθυλάκωση των σωματιδίων. Η αναλογία έντασης κορυφών των D και G ζωνών (I_D/I_G) είναι 0.085 το οποίο είναι κατά μια τάξη έντασης σήματος χαμηλότερο από τα αναφερόμενα στη



Σχήμα 3. Φάσμα Mossbauer των magCNTs σε (a) θερμοκρασία περιβάλλοντος και (b) 4.2 K.

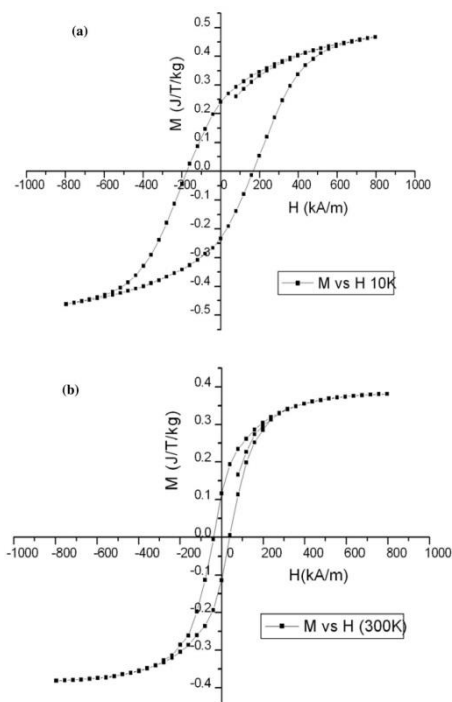
βιβλιογραφία για αναπτυγμένα με CVD MWCNTs ($I_D/I_G = 0.7-1.3$) επιβεβαιώνοντας την υψηλή γραφική ποιότητα των mag CNTs.

Στο σχήμα 3 εμφανίζονται τα φάσματα Mössbauer των magCNTs σε χαμηλές 4.2K και υψηλές (300 K) θερμοκρασίες. Ελήφθησαν επίσης φάσματα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες και παρατίθενται στο παράρτημα. Το φάσμα στους 4.2K προσομοιώνεται με ένα σύνολο επτά υποφασμάτων στα οποία δύο μαγνητικές εξαπλέτες προκύπτουν από τη φάση²⁹ του Fe₃C και αποτελούν το 68% της συνολικής περιοχής του φάσματος του σιδήρου, τέσσερα επιπρόσθετα μαγνητικά υποφάσματα αποδίδονται σε τύπου Fe₅C₂ ενώσεις και ένα υποφάσμα σε μη μαγνητικό μονήρες. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο Fe₅C₂ κλάδος αρχίζει να χαλαρώνει με σημαντική

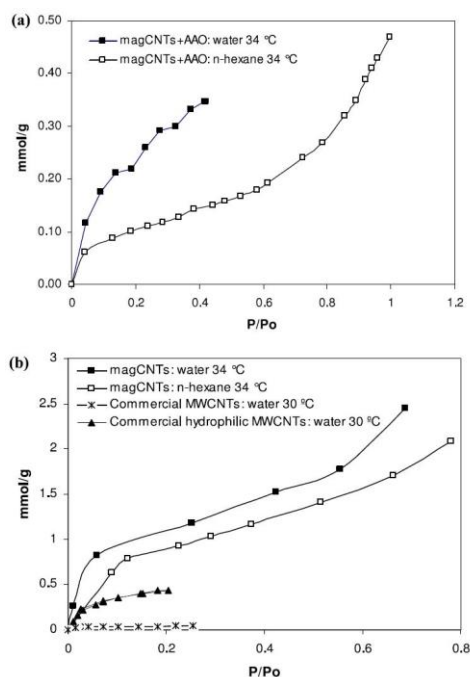
διεύρυνση των υποφασματικών γραμμών και τελικά καταρρέει σε μια υπερπαραμαγνητική διπλέτα και σε ένα ευρέως μη μαγνητικό μονήρες υποφάσμα. Η αναλογία του Fe_3C παραμένει περίπου στα 70% της συνολικής φασματικής περιοχής σε όλες τις θερμοκρασίες επιδεικνύοντας μη υπερπαραμαγνητισμό αυτής της φάσης. Η μαγνήτιση του κλάδου του καρβιδίου του σιδήρου των νανοσωλήνων εκτιμήθηκε με μετρήσεις μαγνήτισης SQUID σε $136 \text{ J.T}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ για μέγιστο εφαρμοζόμενο πεδίο 1.5T. Για λόγους σύγκρισης η μαγνήτιση του μαγνητίτη αναφέρεται να είναι $90 \text{ J.T}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Οι καμπύλες μαγνητικής υστέρησης στα 10 και 300K φαίνονται στην εικόνα 4. Τα δεδομένα δείχνουν μια παραμένουσα μαγνήτιση και μετά την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου ακόμα και στα 300 K, που μπορεί να αποδοθεί στην Fe_3C φάση σύμφωνα με τα δεδομένα Mössbauer και δίνει τιμές απαιτούμενης έντασης πεδίου που πρέπει να εφαρμοστεί ώστε να μηδενιστεί η μαγνήτιση ίσες με $170 \text{ kA.m}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$ στα 10 K και $38 \text{ kA.m}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$ στα 300K. Επί τούτου μετατόπιση των magCNTs κάτω από την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου απεικονίζεται στο σχήμα 7(a). Αρχικά τα magCNTs είναι τυχαία αιωρημένα σε υδατική φάση και όταν ένας μαγνήτης έρχεται σε στενή επαφή με τον περιέκτη (εξωτερικά του υάλινου τριβλίου), οι νανοσωλήνες αμέσως προσκολλώνται στο επιθυμητό σημείο, επιδεικνύοντας αντίστοιχη μετατόπιση θέσης και κατευθυνόμενη συγκέντρωση σε στενή περιοχή. Τα magCNTs επιδεικνύουν μια μεγάλη ειδική επιφάνεια BET Αζώτου ($259 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) η οποία μερικά αποδίδεται στην επιφανειακή ανομοιομορφία που προκαλείται από σωματίδια που προεκβάλλονται προς το κέντρο των νανοσωλήνων καθώς η ανάπτυξη εξελίσσεται και/ή είναι καλυμμένα από ένα σχετικά πυκνό γραφιτικό στρώμα⁸². Αυτή η επιφανειακή εκτράχυνση δημιουργεί επιπρόσθετα σημεία προσρόφησης, και ευνοεί την προσκόλληση υψηλών ποσών φαρμακευτικής ουσίας συγκρινόμενη με τις λείες επιφάνειες. Επιπρόσθετα τα magCNTs επιδεικνύουν έναν εντόνως υδρόφιλο χαρακτήρα που ευνοεί την υδατική διασπορά των, η οποία είναι απαραίτητη σε βιολογικές εφαρμογές χωρίς επιπρόσθετη κατεργασία με HNO_3 ή τροποποίηση με επιφανειακή υποκατάσταση. Το σχήμα 5(a) απεικονίζει συγκριτικά ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για το ύδωρ και το κ-εξάνιο σε όπως-αναπτύχθηκαν magCNTs πριν την αφαίρεση του υποστρώματος. Το γεγονός ότι το νερό δείχνει υψηλότερη προσρόφηση από το κ-εξάνιο παρά το ότι το αντίθετο θα ήταν πιο πιθανό για ένα ανθρακούχο υλικό, δεικνύει τον υδρόφιλο χαρακτήρα των νανοσωλήνων. Η προέλευση αυτής της ενισχυμένης συνάφειας με το ύδωρ για το υλικό των CNTs είναι προς το παρόν υπό διερεύνηση. Μια πιθανή εξήγηση είναι η

μερική οξείδωση των CNTs και του άμορφου άνθρακα που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας ανάπτυξης σε υψηλή θερμοκρασία, λόγω της παρουσίας ομάδων οξυγόνου ή και της εισαγωγής πολικών ομάδων κατά την κατεργασία με NaOH που λαμβάνει χώρα προκειμένου να αφαιρεθεί το ανόργανο υπόστρωμα. Παρά το γεγονός ότι η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα υπό απουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου όπως διαπιστώθηκε από έλεγχο ανίχνευσης οξυγόνου στη ζώνη της αντίδρασης, το οξυγόνο μπορεί να είναι διαθέσιμο στη διάρκεια της σύνθεσης λόγω μετασχηματισμού των σωματιδίων του καταλύτη του οξειδίου του σιδήρου και/ή των επιφανειοδραστικών σταθεροποιητών που περιέχουν οξυγόνο, όπως επίσης και λόγω χημικών τροποποιήσεων στην επιφάνεια της αλουμίνας. Ο υδρόφιλος χαρακτήρας καταδεικνύεται επίσης από ανάλυση προσρόφησης των ελεύθερων υποστρώματος νανοσωλήνων όπως φαίνεται στο σχήμα 5(b). Πριν τα πειράματα προσρόφησης έγινε εξουδετέρωση του διαλύματος NaOH που χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση του υποστρώματος με χρήση HCl αντί του HNO₃ προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια που θα αύξαναν τη συνάφεια με το ύδωρ. Βασιζόμενοι στις ισόθερμες, το νερό δείχνει υψηλότερη προσρόφηση από το κ-εξάνιο σε όλες τις σχετικές πιέσεις που δοκιμάστηκαν. Η συμβολή του υπολείμματος της αλουμίνας σε αυτή τη συμπεριφορά είναι μικρή δεδομένου ότι η φασματοσκοπία EDS (στοιχειακή ανάλυση) έδειξε ότι η αλουμίνα διαλύθηκε σχεδόν εντελώς μετά από κατεργασία με 6M NaOH για 5h. Για περαιτέρω σύγκριση ελέγχθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες των εμπορικών MWCNTs (Nanothinx SA) σε σύγκριση με τα magCNTs. Τα magCNTs εμφανίζουν υψηλότερη υδροφιλικότητα από τα όπως παραλαμβάνονται MWCNTs ακόμα και από τα εμπορικά υδρόφιλα MWCNTs που είχαν υποβληθεί σε χημική κατεργασία από τον κατασκευαστή για να εισαχθούν ομάδες -COOH πάνω στην επιφάνεια του νανοσωλήνα. Η παρουσία λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στα magCNTs δεικνύεται από τη φασματοσκοπία υπερύθρου (IR). Το φάσμα IR που παρατίθεται στο σχήμα 6 αντιστοιχεί σε κατεργασμένα magCNTs με NaOH για την απομάκρυνση του υποστρώματος αλουμίνας, τα οποία υποβλήθηκαν σε περαιτέρω καθαρισμό με πυκνό HCl, έκπλυση με αιθανόλη και ξήρανση στους 100⁰C. Η ζώνη στα 1580 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης δεσμών C=C του αρωματικού δακτυλίου συζευγμένων με ομάδες καρβονυλίου⁹⁵. Η ζώνη στα 1230 cm⁻¹ συσχετίζεται με δόνηση τάσης των ομάδων C-O. Η παρουσία αυτών των οξυγονούχων ομάδων που περιέχουν οξυγόνο αποδίδεται στην παρουσία οξυγόνου κατά την παρασκευή των νανοσωλήνων ή

στην κατεργασία με NaOH ⁹⁷ όπως συζητήθηκε παραπάνω. Η ζώνη στα 3470 cm^{-1} σχετίζεται με δόνηση τάσης υδροξυλίου στο προσροφώμενο ύδωρ ή επιφανειακές φαινολικές ομάδες⁹⁶.



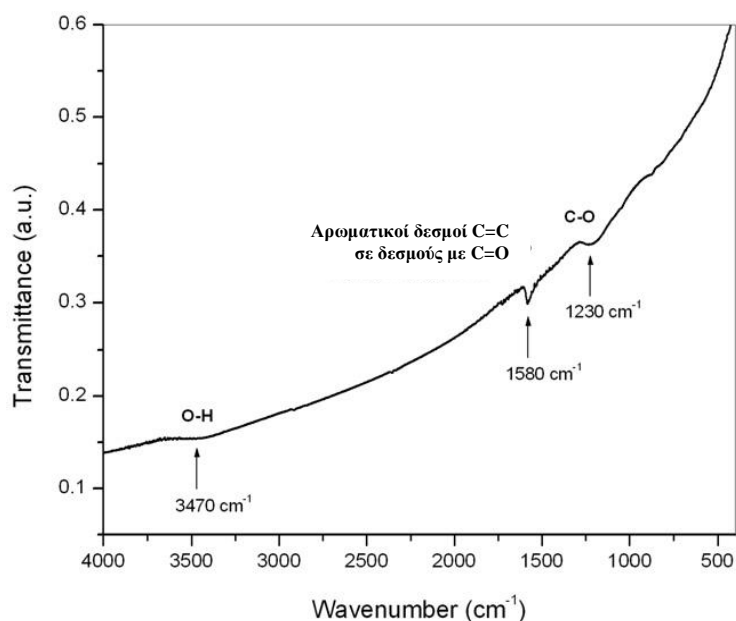
Σχήμα 4. Βρόχος υστέρησης των magCNTs στους (a) 10 K και (b) 300 K μετά την αφαίρεση του υποστρώματος σε NaOH και κατεργασία σε πυκνό HNO_3 για την απομάκρυνση των επιφανειακών σωματιδίων



Σχήμα 5. (a) Ισόθερμες ρόφησης νερού και n-εξανίου των magCNTs πριν την αφαίρεση του υποστρώματος που δεικνύουν υψηλή συνάφεια με το ύδωρ. (b) Ισόθερμες ρόφησης των magCNTs μετά την αφαίρεση του υποστρώματος και την εξουδετέρωση με HCl σε σύγκριση με τα όπως παραλαμβάνονται και τα υδρόφιλα, εμπορικά MWCNTs που επιδεικνύουν την αυξημένη υδροφιλικότητα των magCNTs.

Η πλήρωση με φαρμακευτική ουσία των magCNTs εξετάζεται με τη χρήση διαμινοφαινοθειαζίνης (κυανό του μεθυλενίου, MB) ως μόριο φαρμάκου. Το MB χρησιμοποιήθηκε στην κλινική πρακτική για αρκετά χρόνια για τη θεραπεία σειράς ασθενειών⁹⁸. Το MB αναστρέφει τη μεθαιμογλοβιναιμία που αναφέρεται σε οξείδωση

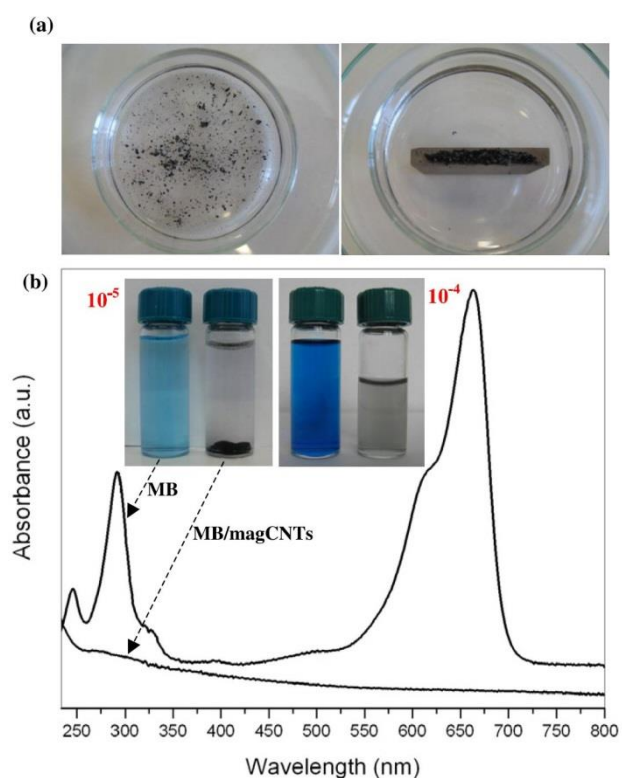
του ιόντος του Σιδήρου (Fe^{2+}) σε τρισθενές ιόν (Fe^{3+}) μέσα στο μόριο της αιμοσφαιρίνης και προκαλείται από γενετικές ανωμαλίες και μεταβολική τοξίκωση⁹⁹,



Σχήμα 6. Φάσμα IR των magCNTs καταργασμένων με NaOH για την αφαίρεση του υποστρώματος Al_2O_3 και με πυκνό HCl.

θεραπεύει το σηπτικό σοκ και προστατεύει έναντι σοβαρών βλαβών ζωτικών οργάνων, όπως η βλάβη των πνευμόνων από ενδοτοξίνη, βλάβη κυκλοσπορίνης στα νεφρά, βλάβη δοξορουμπικίνης στην καρδιά και βλάβη στρεπτοζοτοξίνης στο πάγκρεας.⁹⁸ Παρ όλα αυτά η χορήγηση MB πάνω από συγκεκριμένες δόσεις απαγορεύεται λόγω σοβαρών τοξικών επιδράσεων όπως δείχτηκε από τον σχηματισμό σωματιδίων Heintz στα ερυθροκύτταρα σε ανθρώπους και διαταραχή αιματολογικών παραμέτρων σε τρωκτικά.⁹⁸ Περαιτέρω περιορισμοί δόσης εφαρμόζονται στους ανθρώπους με G6PDH ενζυματικό έλλειμμα. Πρόσφατα το MB εφαρμόστηκε για την πρόληψη παρενεργειών της χημειοθεραπείας, όπως επαγόμενη από ιφωσφαμίδη εγκεφαλοπάθεια,¹⁰⁰ για την πρόκληση επιλεκτικής απόπτωσης καρκινικών κυττάρων μέσω πρόκλησης οξειδωτικού κυτταρικού στρες, και την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας της φωτοδυναμικής θεραπείας του καρκίνου.¹⁰² Έως τώρα η προσκόλληση MB στα CNTs και η κατευθυνόμενη μεταφορά στο πάσχον σημείο μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη θεραπευτική αποτελεσματικότητα. Επιπρόσθετα, η προσκόλληση MB στην επιφάνεια του CNT σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να καταστείλει την έκλυση οξυγόνου ($^1\text{O}_2$) σε διεγερμένη κατάσταση και συνεπώς να προκαλέσει μιτοχονδριακή βλάβη κατά τη διάρκεια της

φωτοδυναμικής θεραπείας, καθώς το MB σε υψηλές συγκεντρώσεις ευνοεί το σχηματισμό διμερών που προκαλούν μικρότερη παραγωγή διεγερμένου $^1\text{O}_2$.¹⁰³ Μια



Σχήμα 7. (a) Μετατόπιση απόκρισης και διευθέτηση των magCNTs σε συγκεκριμένο σημείο κάτω από την επίδραση μαγνήτη. (b) Φάσμα απορρόφησης UV-Vis διαλύματος MB πριν και μετά την έκθεση σε magCNTs δεικνύει ικανή πλήρωση με φάρμακο. Η αριστερή ένθεση απεικονίζει τον αποχρωματισμό από μπλε, το οποίο αντιστοιχεί σε διάλυμα MB 10^{-5} M σε διαφανές, με την πλήρη ρόφηση από τα magCNTs των μορίων MB και την διευθέτηση των πρώτων πάνω σε μαγνητική ράβδο ανάδευσης στον πυθμένα του δοχείου. Η ένθεση στα δεξιά αντιστοιχεί σε δέκα φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση φαρμάκου (10^{-4} M) πριν και μετά την έκθεση σε magCNTs ίδιας συγκέντρωσης με την αριστερή ένθεση.

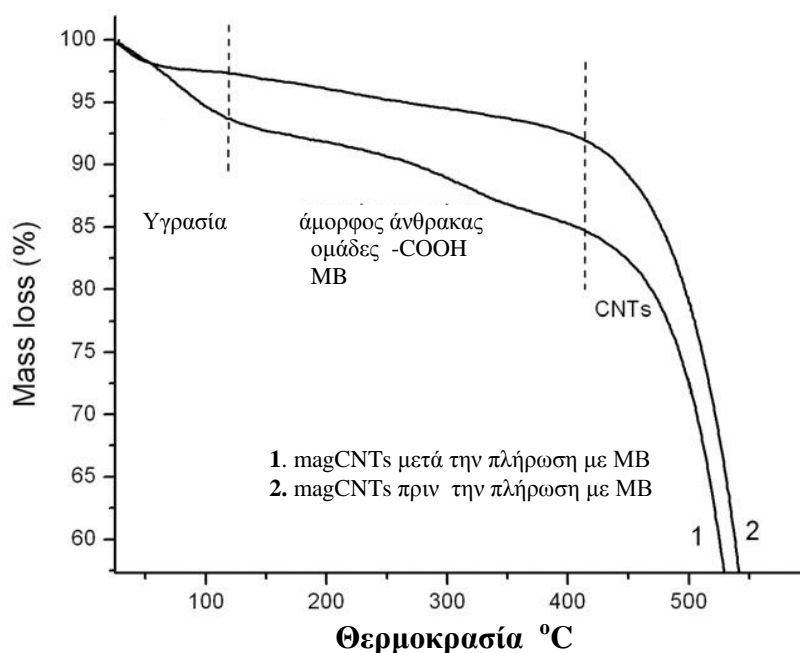
παρόμοια δράση μείωσης της τοξικότητας με πρόσδεση φαρμάκων σε CNTs έχει δείχτει με προσκόλληση αμφοτερικής B(AmB), ενός υψηλά τοξικού αντιμυκητιασικού φαρμάκου πάνω σε υποκατεστημένες επιφάνειες CNTs.⁷⁰

Η πλήρωση με MB των magCNTs πραγματοποιήθηκε με την παρασκευή ενός 10^{-5} M υδατικού διαλύματος MB, και ρύθμιση του pH σε περίπου 8 χρησιμοποιώντας ρυθμιστικό διάλυμα δεκαένυδρου τετραβορικού νατρίου. Πριν τη πλήρωση, τα magCNTs κατεργάστηκαν με νιτρικό οξύ για να αναπτυχθούν καρβοξυλικές ομάδες στην επιφάνειά τους και να ενισχυθεί η πρόσδεση του φαρμάκου. Όπως δεικνύεται

από τα πειράματα σταθερότητας της δομής τους που περιγράφηκαν παραπάνω μια τέτοια όξινη κατεργασία δεν επιδρά στα μαγνητικά σωματίδια λόγω της προστασίας που παρέχεται από το γραφιτικό υλικό ενθυλάκωσης. Ποσότητα 4mg των κατεργασμένων magCNTs προστέθηκαν σε 4ml διαλύματος MB προκαλώντας αλλαγή χρώματος από το χαρακτηριστικό μπλε στο εντελώς διαφανές, το οποίο δεικνύει ότι το σύνολο της ποσότητας του MB έχει προσδεθεί στα magCNTs (σχήμα 7b). Η αποτελεσματική πρόσδεση επιβεβαιώθηκε από φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis η οποία παρατίθεται στο σχήμα 7(b). Το φάσμα απορρόφησης του MB δείχνει μια οξεία κορύφωση στα 664 nm (Α-ζώνη) και μια ελαφριά κορυφή στα 610 nm (Β-ζώνη) που αποδίδονται στις ζώνες απορρόφησης των μονομερών και διμερών μορφών. Βασιζόμενοι στο φάσμα όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του MB μετά την εισαγωγή των magCNTs μέσα στο διάλυμα απουσιάζουν εντελώς.

Προκειμένου να ελεγχθεί περαιτέρω η ικανότητα πλήρωσης, η συγκέντρωση του φαρμάκου αυξήθηκε 10 φορές (10^{-4} M). Η υψηλότερη πυκνότητα του διαλύματος είναι φανερά οπτικά από το βαθύτερο μπλε χρώμα στη μεγέθυνση του σχήματος 7(b). Παρομοίως, έκθεση του διαλύματος στην ίδια συγκέντρωση magCNTs, όπως στην περίπτωση της 10^{-5} M προκάλεσε αποχρωματισμό δεικνύοντας ότι τα magCNTs έχουν σχεδόν εντελώς προσροφήσει το περιεχόμενο φάρμακο. Για να ποσοτικοποιηθεί η πλήρωση της φαρμακευτικής ουσίας, έγινε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) στα magCNTs μετά την πλήρωση του φαρμάκου όπως και μετά την όξινη υποκατάσταση αλλά πριν από την πλήρωση με φάρμακο. Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα ήταν δυνατό να διαχωρίσουμε την απώλεια βάρους που αντιστοιχεί στο προσδεμένο φάρμακο από αυτό των ομάδων $-COOH$ ή άλλων μη γραφιτικών καταλοίπων άνθρακα που παραμένουν στους νανοσωλήνες μετά και την όξινη κατεργασία. Το εύρος θερμοκρασίας όπου παρατηρούνται αυτές οι μεταβολές μάζας είναι από τους 150 έως τους 450 $^{\circ}C$, δηλαδή πριν από την καύση των νανοσωλήνων και οι αντίστοιχες καμπύλες απεικονίζονται στο σχήμα 8. Απο τη σύγκριση της μεταβολής μάζας που οφείλεται στο μη γραφιτικό άνθρακα (δείγμα magCNTs χωρίς να περιέχουν φαρμακευτική ουσία) και αυτής του πληρωμένου με φαρμακευτική ουσία δείγματος εκτιμήθηκε πλήρωση φαρμάκου 4wt% για το διάλυμα MB συγκεντρώσεως 10^{-4} M. Για να επιβεβαιώσουμε το ποσό μάζας που εκχυλίζεται, από την ανάλυση TGA εκτιμήσαμε τη μάζα του MB στο υδατικό διάλυμα, υποθέτοντας, βασιζόμενοι στον αποχρωματισμό των δειγμάτων ότι το σύνολο της ποσότητας είναι προσδεμένο στα magCNTs. Το ποσό που υπολογίζεται είναι περίπου 4 wt%, σε συμφωνία με την

ανάλυση TGA. Το γεγονός ότι η φαρμακευτική ουσία από ένα πυκνότερο διάλυμα ήταν εντελώς προσροφημένη δείχνει ότι δεν έχουμε φτάσει τα όρια κορεσμού πλήρωσης των νανοσωλήνων, οι οποίοι δύνανται να προσροφήσουν υψηλότερα ποσά φαρμάκου από αυτά που ελέγχθηκαν.



Σχήμα 8. Διαγράμματα TGA magCNTs πληρωμένων με φάρμακο και μη πληρωμένων, μετά την υποκατάσταση με $-COOH$, με εστίαση στο εύρος θερμοκρασιών πριν την καύση των CNTs για ποσοτικοποίηση του ροφημένου φαρμάκου. Τα magCNTs με ροφημένο φάρμακο αναφέρονται σε συγκέντρωση διαλύματος 10^{-4} M MB (κρυσταλλωμένο με ύδωρ).

Συμπεράσματα

Τα παρασκευασμένα CNTs εμφανίζουν μονοδιασπορά, μεγάλη ειδική επιφάνεια, ενισχυμένο υδρόφιλο χαρακτήρα, μαγνητική συμπεριφορά και υψηλή πλήρωση φαρμάκου, καθιστώντας τα χρήσιμα για περαιτέρω διερεύνηση έτσι ώστε να αξιολογηθεί το θεραπευτικό τους δυναμικό. Το γεγονός ότι τα μαγνητικά σωματίδια ενθυλακώνονται στα τοιχώματα των νανοσωλήνων εξασφαλίζει την ποιότητα και σταθερότητά τους ακόμα και κάτω από συνθήκες που μπορούν να ελαχιστοποιήσουν την δυνατότητα έκθεσης στο περιβάλλον μεταλλικών σωματιδίων όπως

παρατεταμένη κατεργασία με ισχυρά οξέα ή έκθεση σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία που τείνει να προκαλεί αποκόλληση και συσσωμάτωση. Επιπροσθέτως τα μαγνητικά χαρακτηριστικά οφείλονται στην εισαγωγή υλικού στο εσωτερικό των γραφιτικών τοιχωμάτων με αποτέλεσμα να παραμένουν ελεύθερες και προσβάσιμες επιφάνειες για τροποποίηση και για συγκράτηση φαρμάκου. Εδώ σημειώνεται ότι τα magCNTs εμφανίζουν εκ κατασκευής ανοιχτά άκρα λόγω του μηχανισμού ανάπτυξης που βασίζεται στο υπόστρωμα, και διασφαλίζουν άμεση πρόσβαση στο εσωτερικό του νανοσωλήνα. Το θεραπευτικό δυναμικό των magCNTs που παρέχεται μέσω του συνδυασμού υψηλής ποσότητας πλήρωσης φαρμάκου και κατευθυνόμενης μεταφοράς υπό μαγνητικό πεδίο είναι πολύ πιθανό να ενισχυθεί περαιτέρω από την ικανότητα διάγνωσης του καρκίνου σε πρώιμο στάδιο λόγω της έντονης ενίσχυσης του προσδοκώμενου σήματος MRI από την παρουσία των μαγνητικών σωματιδίων στην υβριδική δομή. Επίσης λόγω του ότι επιτρέπει επιπρόσθετες θεραπευτικές παρεμβάσεις, όπως επαγόμενη ακτινοβολία και μαγνητική υπερθερμία λόγω των συνδυασμένων ιδιοτήτων επαγωγής θερμότητας, οι οποίες οφείλονται στο γραφιτικό υλικό και στα ενθυλακωμένα μεταλλικά σωματίδια αντίστοιχα. Για να εξετάσουμε τη θεραπευτική αποτελεσματικότητα των υβριδικών magCNTs που πληρώνονται με φάρμακο, σε καλλιέργειες καρκινικών κυττάρων και πειραματικούς ζωικούς όγκους διεξάγεται περαιτέρω έρευνα από την ομάδα μας σε συνεργασία με Ινστιτούτα Βιολογίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΩΝ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ

4.1 Σύνθεση νανοσύνθετων υλικών γραφενίου μικρού αριθμού στρωμάτων με μαγνητικές ιδιότητες

Εισαγωγή

Η εισαγωγή μαγνητικών ιδιοτήτων στο εγγενώς μη μαγνητικό γραφένιο δύναται να ανοίξει νέους ορίζοντες προς μαγνητοηλεκτρονικές συσκευές υψηλής απόδοσης, όπως τα spintronics, τα μαγνητικά όργανα καταγραφής, οι αισθητήρες, κ.λπ., όπου οι σημαντικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου συνδυάζονται με το μαγνητισμό.^{104,105} Κατ' αναλογία, μαγνητικές δομές από γραφίτη τύπου πυρήνας-περιβλήμα έχουν επιτευχθεί μέσω της ενθυλάκωσης μαγνητικών νανοσωματιδίων μέσα σε γραφιτικά περιβλήματα μεγάλου πάχους^{106, 107} εμφανίζοντας μαγνητική συμπεριφορά^{108,109} και πολύ καλή σταθερότητα^{110,111} εξ αιτίας του ανθεκτικού περιβλήματος άνθρακα γύρω από τα ενεργά σωματίδια, με εφαρμογές στην ηλεκτρονική, τους μαγνητικούς διαχωρισμούς, τη μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών, τη βελτίωση της αντίθεσης στην απόκριση απεικόνισης, κ.λπ.. Ωστόσο, η πρόσφατη πρόοδος στη μελέτη των ιδιοτήτων και εφαρμογών του γραφενίου οδηγεί στην ελαχιστοποίηση του αριθμού στρωμάτων παράγοντας δομές που διακρίνονται από τις αντίστοιχες δομές από γραφίτη. Υπό αυτή την έννοια, και ενώ οι μονού στρώματος δομές έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα, οι ανάλογες δομές μικρού αριθμού στρωμάτων εμφανίζουν επίσης μοναδικά χαρακτηριστικά και έχουν δημιουργήσει έντονη τάση προς τη μελέτη τους.¹¹²⁻¹¹⁴

Αναγνωρίζοντας τη δυνατότητα συζεύξεως των ιδιοτήτων των γραφενίων με το μαγνητισμό, έμφαση δίνεται αυτήν την περίοδο στην ανάπτυξη λειτουργικών δομών είτε με τον έλεγχο-χειρισμό του πλέγματος γραφενίου είτε με το συνδυασμό υλικών βασισμένων σε γραφένια με νανοσωματίδια που εμφανίζουν μαγνητική συμπεριφορά. Προς αυτή την κατεύθυνση, το μη μαγνητικό γραφένιο έχει υποκατασταθεί μερικώς μέσω αφαίρεσης ατόμων άνθρακα από το κρυσταλλικό πλέγμα και αντικατάσταση τους από μη μαγνητικά άτομα, όπως το φθόριο, παράγοντας δομές που εμφανίζουν μαγνητισμό,¹¹⁵ ενώ ανάλογες δομές έχουν συντεθεί μέσω σχηματισμού ατελειών σε λεπτά υμένα Fe.¹⁰⁵ Παράλληλα, θεωρητικές εργασίες έχουν προβλέψει υψηλή μαγνητοαντίσταση των γραφενίων με λειτουργικές ομάδες Fe εστιάζοντας σε συσκευές ελέγχου της ιδιοπεριστροφής (spin).

Οι σύνθετες δομές των υλικών που βασίζονται σε γραφένια με μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν επιτευχθεί επίσης με την πρόσδεση νανοσωματιδίων σε οξείδιο του γραφενίου (GO) ή με τροποποίηση των γραφενίων μέσω παρεμβολής (intercalation) ή επικάλυψης των νανοσωματιδίων από στρώματα GO, η οποία διευκολύνθηκε από την υψηλή πυκνότητα των λειτουργικών ομάδων εγγενώς υπαρχόντων στις επεξεργασμένες αυτές γραφίτικές επιφάνειες.^{117,118} Παρά τη δυνατότητα των υλικών που κατασκευάστηκαν, η εμφάνιση μαγνητικών ιδιοτήτων είναι συνήθως βασισμένη στο σχηματισμό ατελειών στο πλέγμα του γραφενίου, στον ισχυρό έλεγχο - χειρισμό της επιφάνειας ώστε να αντιμετωπιστούν οι ασθενείς ενδιάμεσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και του γραφενίου προκειμένου να προωθηθεί η σύνδεση των σωματιδίων και να αποτραπεί η συσσωμάτωση, στη χημική αποφλοιώση του γραφίτη/ ή την παρεμβολή, ή στο σχηματισμό του GO^{118,124}, διεργασίες που υποβιβάζουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά του γραφενίου. Όσον αφορά τη συμμετοχή του GO και της μετατροπής του ξανά σε γραφένιο μετά από την επίτευξη μαγνητικών ιδιοτήτων, η τεχνική της οξειδωσης-αποφλοιώσης-αναγωγής που εφαρμόζεται τυπικά, κατά την οποία ομάδες βασισμένες στο οξυγόνο (υδροξύλιο, καρβοξύλιο, εποξείδιο) διαμορφώνονται επάνω στα επίπεδα του γραφενίου και στις άκρες των και έπεται αποφλοιώση των φύλλων GO, δίνοντας τελικά χημικώς ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO) που αποτελείται από υψηλό ποσοστό ατελειών οι οποίες παράγονται κατά τη διάρκεια της ισχυρής κατεργασίας οξειδωσης, και δεν μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με θερμική κατεργασία.¹²⁵ Κατά συνέπεια, τα υλικά που σχηματίζονται (rGO ή GO) είναι ουσιαστικά διαφορετικά από το γραφένιο, π.χ. τα παραγμένα φύλλα παρουσιάζουν τάξεις μεγέθους χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από αυτή του αρχικού γραφίτη.

Πειραματική διαδικασία

Οργανικής-βάσης σιδηρούχο ρευστό (ferrofluid EMG 911, εταιρίας Ferrotec) αποτελούμενο από διασπορά σωματιδίων Fe_3O_4 σταθεροποιημένων με επιφανειοδραστικές ενώσεις εναποτέθηκε σε επιφάνεια Si, ώστε να καλυφθεί εντελώς η επιφάνεια, και ακολούθησε θερμική επεξεργασία στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 1h ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης και να σταθεροποιηθεί το σιδηρούχο ρευστό στην επιφάνεια. Τα υποστρώματα Si φέροντα το σιδηρούχο ρευστό τοποθετήθηκαν έπειτα σε έναν κεραμικό φορέα και εισήχθησαν στο κέντρο του αντιδραστήρα CVD. Ο θάλαμος του αντιδραστήρα αποτελείται από ένα σωλήνα πυρίμαχου ανοξειδωτου χάλυβα που

παρεμβάλεται ομοαξονικά μέσα σε ένα σωληνωτό φούρνο υψηλής θερμοκρασίας εξοπλισμένο με προγραμματιζόμενο ελεγκτή θερμοκρασίας. Ένα σύνολο τριών ηλεκτρονικών ελεγκτών ροής μάζας αερίων (Bronkhorst F-201C) παρήχε τον έλεγχο της ροής των αερίων He, H₂, και C₂H₄. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα αυξήθηκε μέχρι τη θερμοκρασία της CVD με ρυθμό 10 °C/min υπό ροή H₂/He (22.7 ml/min /77.3 ml/min) και κρατήθηκε ισόθερμη υπό ροή μίγματος αερίων H₂/He/C₂H₄ (22.7/77.3/15 ml/min) κατά την επιθυμητή διάρκεια της CVD (5 min έως 5 ώρες). Εκπλυση με He και ψύξη χρησιμοποιώντας ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας 1 °C/min ολοκλήρωσε τη σύνθεση.

Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα

Η φασματοσκοπία Mössbauer πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα σταθερό φασματόμετρο επιτάχυνσης με μια πηγή Co⁵⁷(Rh) που βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας ένα μεταλλικό φύλλο α-σιδήρου σε θερμοκρασία δωματίου. Όλες οι μετατοπίσεις ισομερών αναφέρονται σε σχέση με τον α-σίδηρο σε θερμοκρασία δωματίου. Τα κονιοποιημένα δείγματα μετρήθηκαν σε κρυοστάτη Oxford Instruments και θερμοκρασίες στη σειρά 78 – 300 K. Για τις μαγνητικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ένα κβαντικής σχεδίασης μαγνητόμετρο SQUID. Οι μετρήσεις SQUID ZFC/FC πραγματοποιήθηκαν σε πεδίο 200 Oe.

Η φασματοσκοπία κατά Raman εκτελέστηκε χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Renishaw Invia Raman εξοπλισμένο με μικροσκόπιο (Leica DM 2500M) και με ψυχόμενο συνδεδεμένο- φορτισμένο ανιχνευτή Peltier. Μια ακτινοβολία 514.5 nm από ένα 50mW Ar-ion λέιζερ χρησιμοποιήθηκε ως πηγή διέγερσης με ισχύ 1.5 mW προκειμένου να αποφευχθούν θερμικές επιδράσεις. Η διέγερση επετεύχθη μέσω ενός αντικειμενικού φακού 50x και η σκέδαση Raman ανιχνεύθηκε σε μια γεωμετρία ανάδρομης σκέδασης (180°). Η φασματική ανάλυση με χρήση διαβάθμισης 2400 grooves/mm ήταν περίπου 1 cm⁻¹.

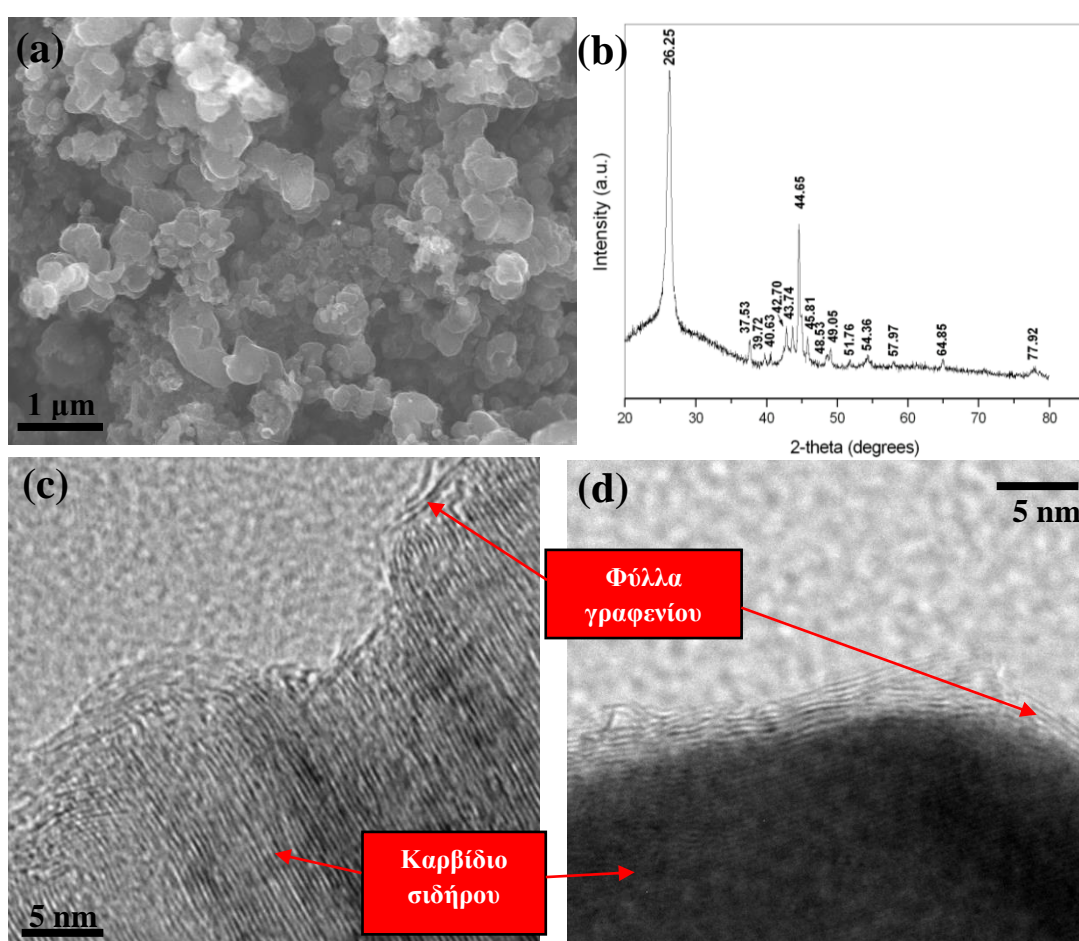
Τα δείγματα για την ανάλυση TEM προετοιμάστηκαν με απόξεση του μαύρου στρώματος εναπόθεσης από το υπόστρωμα, τη διασπορά του σε αιθανόλη και την απόθεση μιας σταγόνας του αιωρήματος σε ένα επικαλυμμένο με άνθρακα πλέγμα χαλκού TEM. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης FEI CM20 που λειτουργεί στα 200 kV. Ο χαρακτηρισμός SEM εκτελέστηκε χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανίχνευσης JEOL JSM-7401F εστίασης πεδίου-εκπομπής.

Η ποροσιμετρία υγρού αζώτου εκτελέστηκε σε ποροσίμετρο Autosorb-1MP (Quantachrome). Πριν από τις μετρήσεις, τα δείγματα απαερώθηκαν επί δωδεκάωρο στους 250 °C και υπό υψηλό κενό. Η ικανότητα προσρόφησης ύδατος και κανονικού εξάνιου μετρήθηκε μέσω μιας βαρυμετρικής διάταξης. Το σύστημα μέτρησης (κεφαλή ζυγού MK2-M5, CI Precision) είχε μια ανάλυση 0.1 μg και ακρίβεια ±0.3 μg. Η μάζα των διάφορων στοιχείων που αποτελούν τα τμήματα της μέτρησης και του αντίβαρου του μικροζυγού (δειγματοφορείς, αλυσίδες, και άγκιστρα) καθορίστηκαν με μια ακρίβεια ±0.01 mg και χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της άνωσης. Πριν από τα πειράματα, το ύδωρ και το κανονικό εξάνιο απαερώθηκαν με διαδοχικούς κύκλους τήξεως /πήξης αντλώντας υπό κενό τα μη συμπυκνώσιμα αέρια. Περίπου 50 mg του υλικού γραφενίων χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα. Τα δείγματα απαερώθηκαν υπό υψηλό κενό (10^{-5} mbar) σε μια μέγιστη θερμοκρασία 250 °C, για 24 ώρες.

Στην παρούσα εργασία παρατίθεται ένα υλικό που αποτελείται από μερικών στρωμάτων γραφένιο χωρίς τροποποίηση το οποίο ενθυλακώνει μαγνητικά νανοσωματίδια Fe, με συνέπεια σταθερές δομές που ενσωματώνουν τις ιδιότητες του μη επεξεργασμένου γραφενίου με τα μαγνητικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων. Η έμφαση δίνεται στα δεδομένα φασματοσκοπίας Raman που αποκαλύπτουν υψηλή γραφιτική ποιότητα και επιβεβαιώνουν ότι, υπό συγκεκριμένες συνθήκες ανάπτυξης, τα γραφένια που προκύπτουν αποτελούνται από μερικά στρώματα (λιγότερο από 5) με έντονες και συμμετρικές περιοχές 2D και υψηλό λόγο έντασης I_G/I_D , ενώ τα συμμετέχοντα σωματίδια εισάγουν τη μαγνητική ιδιότητα στο υλικό με υψηλό ποσοστό σιδηρομαγνητισμού (ferromagnetism), όπως επιβεβαιώνεται από την ανάλυση Mössbauer. Το υλικό παράγεται επιτόπου στα υποστρώματα πυριτίου με μια προσέγγιση ενός σταδίου χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) χρησιμοποιώντας ρευστό σιδήρου (ferrofluid), ένα αιώρημα νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου επικαλυμένων με επιφανειοδραστική ένωση, το οποίο ενεργεί ως μοναδικό, διπλής-ενέργειας πηγή καταλύτη και άνθρακα ταυτόχρονα και έχει χρησιμοποιηθεί προγενέστερα για να αναπτυχθούν νανοσωλήνες άνθρακα σε πρότυπα πορώδη υποστρώματα (AAO).^{82,83,84}

Τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα στο συνθετικό υβριδικό σύνθετο γραφένιο/σωματίδιο παρουσιάζονται στο σχήμα 1. Απεικόνιση υψηλής ανάλυσης TEM (σχήμα 1c,d), που αντιστοιχεί σε ανάπτυξη 3 ωρών στους 740 °C, παρουσιάζει τα σωματίδια του καταλύτη και τα πυρηνωμένα στρώματα

γραφενίου γύρω από αυτά. Ο αριθμός των στρωμάτων κυμαίνεται από 2 σε περίπου 6 δεικνύοντας ότι έχει διαμορφωθεί μια δομή μερικών στρωμάτων γραφενίων. Τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X (XRD) (σχήμα 1b) παρουσιάζουν μια οικογένεια κορυφών ανάκλασης σε μια σειρά γωνιών 2θ κυμαινόμενων από 35 έως 80 μοίρες που αντιστοιχούν κυρίως στη φάση του καρβιδίου του σιδήρου (cementite) και επιβεβαιώνει τη σύνθεση των ενθυλακωμένων σωματιδίων, ενώ η κορυφή στις 26.25 μοίρες προέρχεται από την (002) ανάκλαση των μικρού αριθμού γραφιτικών στρωμάτων που περιβάλλουν τα σωματίδια ή που συνενώνονται στα διαστήματα μεταξύ των σωματιδίων.



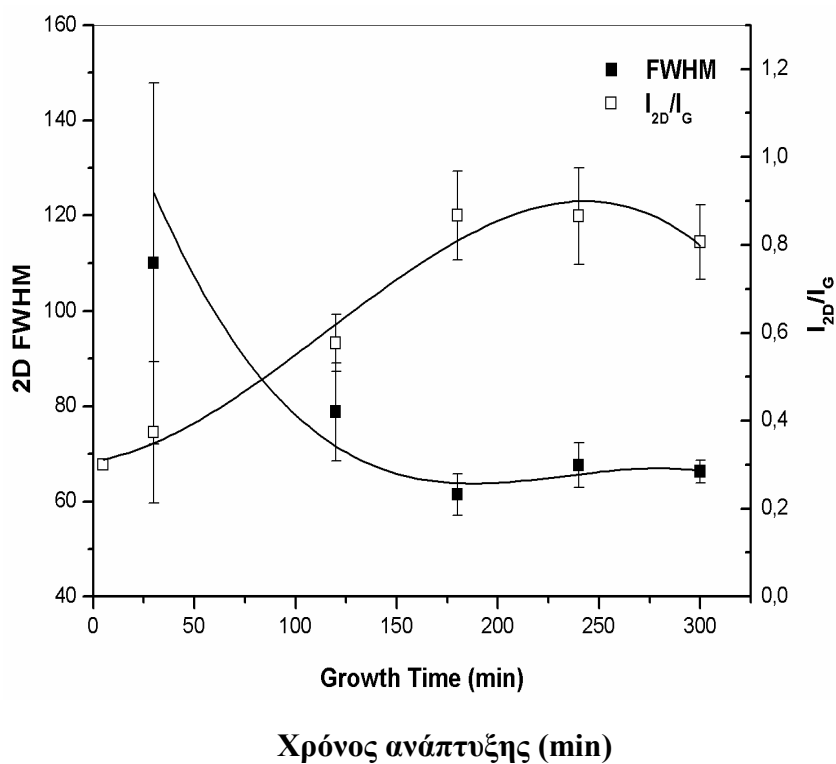
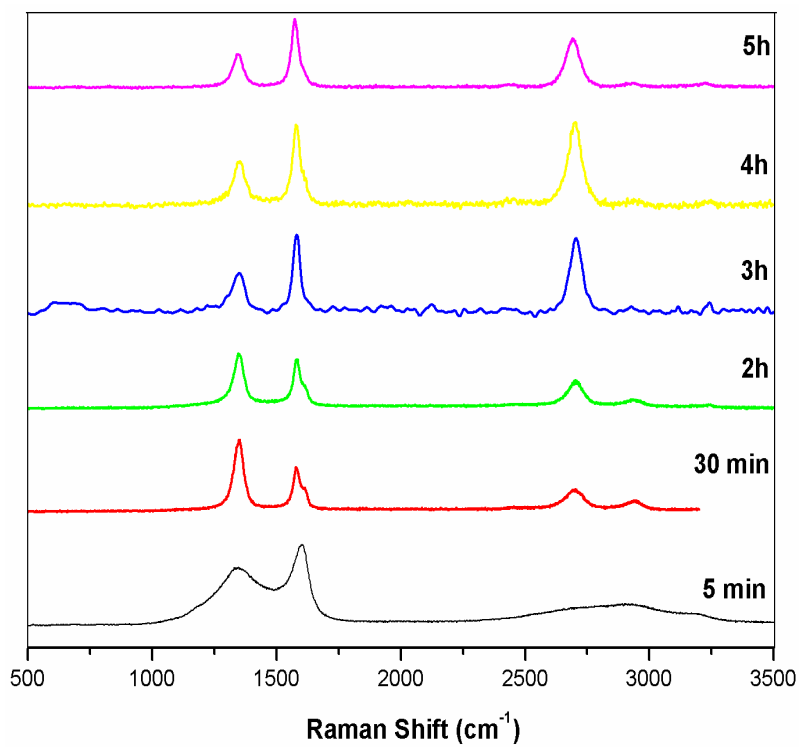
Σχήμα 1. (a) Εικόνα SEM μαγνητικού υλικού γραφενίων σε Si μετά το CVD. (b) XRD φάσμα απεικονίζει τη φάση του Fe_3C (cementite). (c), (d) Εικόνες HR-TEM απεικονίζουν 2-6 στρώματα γραφενίου γύρω από το Fe_3C . Η ανάπτυξη έγινε στους 740 °C για 3 h.

Ειδικότερα, η απεικόνιση SEM (σχήμα 1a) δείχνει ότι νανοσωλήνες άνθρακα δεν διαμορφώνονται σε αυτή την επίπεδη, στο υπόστρωμα βασισμένη διαμόρφωση, σε αντίθεση με το προηγούμενο κεφάλαιο,⁸³ όπου η χρησιμοποίηση μιας ανάλογης διεργασίας μας επέτρεψε να περιορίσουμε την ανάπτυξη μέσα στα πορώδη

κυλινδρικά κανάλια αλουμίνας οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε σωληνοειδή ανάπτυξη.

Για τη βελτιστοποίηση των δομών, επιτελέστηκε συστηματική παραλλαγή των συνθηκών ανάπτυξης και οι ιδιότητες των προκύπτοντων δειγμάτων εξετάστηκαν με φασματοσκοπία Raman. Συγκεκριμένα, η διάρκεια της ανάπτυξης, η θερμοκρασία, και ο ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της ψύξης μελετήθηκαν, ενώ κατεργασία στους 400 °C στον αέρα για 5 min εκτελέστηκε σε επιλεγμένα δείγματα μετά από τη διεργασία CVD. Η ογκομετρική ροή των αερίων η σύνθεση της αέριας φάσης, όπως και οι ιδιότητες του καταλύτη παρέμειναν αμετάβλητες. Διαπιστώθηκε ότι η διάρκεια της ισόθερμης διεργασίας CVD επηρεάζει τη γραφική ποιότητα και καθορίζει τον αριθμό των στρωμάτων. Φάσματα Raman που παρουσιάζονται στο σχήμα 2a αντιστοιχούν σε χρόνους CVD από 5 min έως 5 ώρες στους 740 °C.

Τα φάσματα αποτελούνται από τις τρεις κύριες χαρακτηριστικές ζώνες για το γραφένιο, δηλαδή, την 2D ζώνη περίπου στα 2700 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δεύτερης τάξης διεργασία δύο φωνονίων, τη ζώνη G στα 1600 cm^{-1} , που αντιπροσωπεύει τον εφαπτομενικό τρόπο δόνησης τάσης του σε μεγάλο βαθμό προσανατολισμένου εξαγωνικού γραφίτη πλέγματος, και τη ζώνη D 1350 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις ατέλειες του εξαγωνικού πλέγματος στα κατά sp^2 -υβριδισμένα άτομα άνθρακα, σε επιδράσεις επιπέδων χωρίς προσανατολισμό, ή/και στις εναποθέσεις άμορφου άνθρακα. Οι αλλαγές στη μορφή, τη θέση, και τη σχετική ένταση των τριών ζωνών απεικονίζουν την εξέλιξη των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του προκύπτοντος υλικού. Στο πολυστρωματικό γραφένιο, η μορφή της 2D ζώνης είναι μη κανονική και εμφανίζει περισσότερες από μια ενιαία κορυφή, σε αντίθεση με το μονού ή το λίγων-στρωμάτων γραφένιο όπου μια ομοιόμορφη, οξεία, και συμμετρική 2D ζώνη είναι παρούσα. Επιπλέον, το πλήρες πλάτος στο μισό-μέγιστο (FWHM) της 2D ζώνης έχει βρεθεί να είναι ένας ποσοτικός οδηγός για τη διάκριση του αριθμού των στρωμάτων στα λίγων στρωμάτων γραφένια (μέχρι πέντε στρώματα).¹²⁸ Ο Hao και λοιποί ανέλυσαν τα φάσματα Raman τέτοιων δομών και οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι, βασιζόμενος στο FWHM της 2D ζώνης, υπάρχουν διακριτές σειρές κυματάρθμων για ενός, δύο, τριών, τεσσάρων, και πέντε-στρωμάτων γραφένια στα 27.5±3.8 cm^{-1} , 51.7±1.7 cm^{-1} , 56.2±1.6 cm^{-1} , 63.1±1.6 cm^{-1} και 66.1±1.4 cm^{-1} αντίστοιχα, ενώ για τα γραφένια με περισσότερα από πέντε στρώματα, η 2D ζώνη γίνεται παρόμοια με του γραφίτη λόγω του συνεχούς



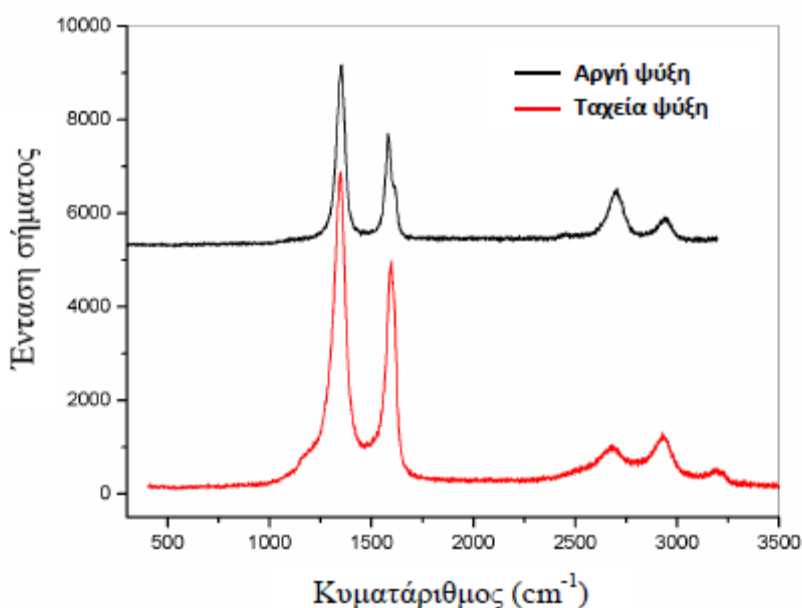
Σχήμα 2. (α) Φάσμα Raman για διαφορετικούς χρόνους ανάπτυξης. (β) FWHM και αναλογία εντάσεων I_{2D}/I_G της ζώνης 2D σε συνάρτηση με το χρόνο ανάπτυξης. Η θερμοκρασία ανάπτυξης είναι $740\text{ }^\circ\text{C}$.

διαχωρισμού των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας.¹²⁶ Είναι εμφανές από τα φάσματα του σχήματος 2a ότι για διάρκεια CVD μέχρι 30 min η ποιότητα του υλικού είναι μάλλον πτωχή με μια ευρεία 2D ζώνη η οποία εμφανίζει χαμηλή ένταση και μια κυρίαρχη ζώνη D με υψηλότερη ένταση από αυτή της ζώνης G.

Καθώς η διάρκεια της ανάπτυξης αυξάνεται, η ένταση της 2D ζώνης αυξάνεται και για χρόνους ανάπτυξης μεγαλύτερους των 3 ωρών γίνεται σχεδόν ίση με αυτήν της ζώνης G με ομοιόμορφη και συμμετρική μορφή, ενώ η σχετική ένταση της ζώνης D μειώνεται αρκετά και γίνεται χαμηλότερη από αυτή των άλλων ζωνών. Εστιάζοντας περισσότερο στη 2D ζώνη, απεικονίζεται στο σχήμα 2b η έντασή της που εκφράζεται ως λόγος ως προς την ένταση της ζώνης G (I_{2D}/I_G), καθώς επίσης και το πλήρες πλάτος της στο μισό μέγιστο (FWHM), ως προς το χρόνο ανάπτυξης. Παρατηρούμε ότι καθώς η διάρκεια της ανάπτυξης αυξάνεται, η ένταση της 2D αυξάνεται και το FWHM μειώνεται. Κατά τους σύντομους χρόνους ανάπτυξης (έως 2 ώρες) το FWHM είναι μεγαλύτερο από 70 κυματάρια δείχνοντας ότι παράγεται γραφένιο πολλών στρωμάτων καλύπτοντας τα μαγνητικά σωματίδια. Μια ισορροπία επιτυγχάνεται για ανάπτυξη 3 ωρών και η συμπεριφορά του υλικού τείνει να αναστραφεί κατά τις παρατεταμένες διάρκειες ανάπτυξης (5 ώρες). Με βάση τις τιμές FWHM, 3-5 γραφίτικα στρώματα αναπτύσσονται για χρόνους CVD μεταξύ 3 και 5 ωρών, το οποίο θεωρείται βέλτιστη διάρκεια ανάπτυξης υπό τις δοκιμασμένες συνθήκες. Η παρατήρηση είναι σε συμφωνία με την ανάλυση TEM, όπως φαίνεται στα σχήματα 1c, και 1d, τα οποία αντιστοιχούν στην ανάπτυξη 3 ωρών στην ίδια θερμοκρασία (740 °C). Η εξάρτηση του αριθμού των στρωμάτων από τη διάρκεια της ανάπτυξης αποδίδεται στη διάχυση του ατομικού άνθρακα στα σωματίδια καταλύτη του ferrofluid και τις κινητικές της προς τα έξω του σωματιδίου διάχυσης κατά το τέλος της ανάπτυξης που καθορίζει και την έκταση σχηματισμού των γραφενίων.

Η επίδραση του ρυθμού ψύξης μετά από τη σύνθεση εξετάστηκε επίσης. Δύο τρόποι ψύξης εφαρμόστηκαν, ο πρώτος (ταχύς) με την έκθεση των δειγμάτων από τη θερμοκρασία CVD άμεσα στη θερμοκρασία δωματίου υπό αδρανείς συνθήκες, και ο δεύτερος (βραδύς), με βαθμιαία ψύξη των δειγμάτων μέσα στο θάλαμο της CVD κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα με ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας θερμοκρασίας 1 °C/min. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που είχαν υποβληθεί στην αργή ψύξη εξέθεσαν καλύτερα χαρακτηριστικά, σύμφωνα με την ανάλυση Raman, από τα αντίστοιχα της ταχείας ψύξεως. Για παράδειγμα, το δείγμα που αντιστοιχεί σε 30 min ανάπτυξης στους 740 °C, όταν ψύχεται προοδευτικά (αργά), εμφανίζει λόγο εντάσεων

3 φορές υψηλότερο μεταξύ των ζωνών 2D και G (I_{2D}/I_G) σε σύγκριση με το δείγμα που αναπτύχθηκε υπό τις ίδιες συνθήκες αλλά με ταχεία ψύξη (σχήμα Σ1). Επιπλέον, θερμική επεξεργασία μετά την ανάπτυξη εκτελέστηκε σε επιλεγμένα δείγματα και διαπιστώθηκε ότι θερμαίνοντας τις όπως-αναπτύχθηκαν δομές στους 400 °C για 5 min στον αέρα οδήγησε σε μείωση της σχετικής έντασης της ζώνης D. Ο πίνακας Σ1 αποκαλύπτει ότι, μετά από τη θερμική επεξεργασία, μια αύξηση



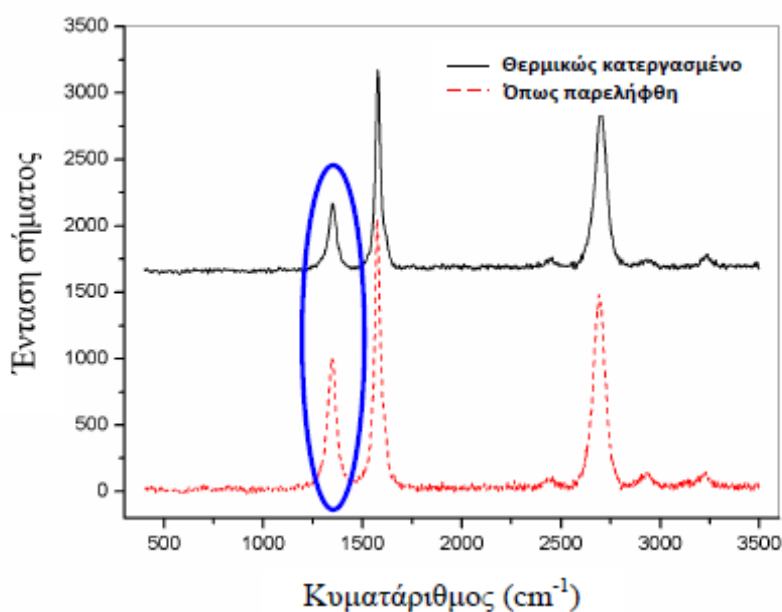
Σχήμα Σ1. Φάσμα Raman που αντιστοιχεί σε 30 min ανάπτυξη στους 740 °C με ταχύ και αργό ρυθμό ψύξης μετά την ανάπτυξη.

Πίνακας Σ1. Αύξηση αναλογιών (I_{2D}/I_D) φασμάτων Raman κατά τη θερμική επεξεργασία στους 400 °C για 5 min στον αέρα για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν στους 740 °C χρησιμοποιώντας διαφορετικές χρονικές διάρκειες ανάπτυξης.

Χρόνος Ανάπτυξης (h)	I_{2D}/I_D πριν τη Θερμική επεξεργασία	I_{2D}/I_D μετά τη Θερμική επεξεργασία	I_{2D}/I_D αύξηση %
3	1.4	1.9	34
4	1.1	1.4	30
5	1.5	2.4	60

στην αναλογία έντασης μεταξύ των ζωνών 2D και D (I_{2D}/I_D) που κυμαίνεται από 30 ως 60 % επιτεύχθηκε για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν στους 740 °C για 3, 4, και 5 ώρες (διάρκεια CVD).

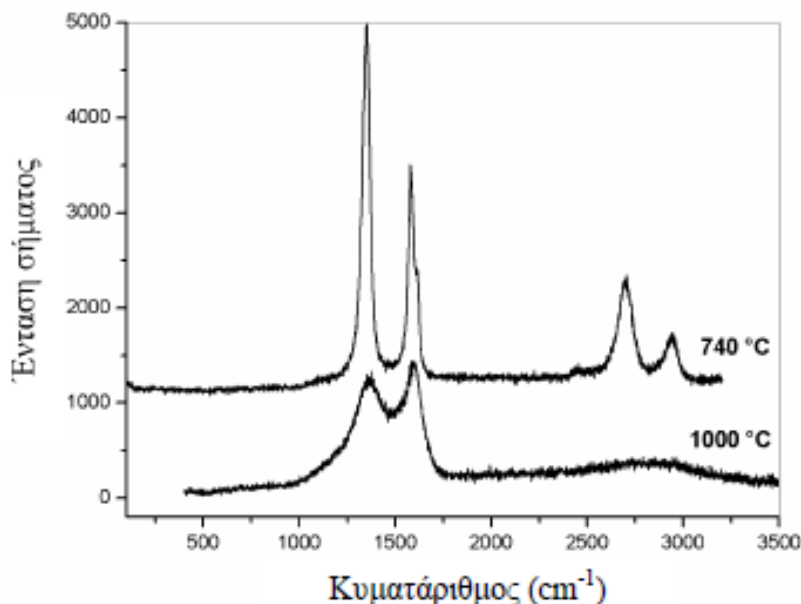
Χαρακτηριστικά, η ζώνη D προέρχεται από τις ανομοιομορφίες του εξαγωνικού πλέγματος των γραφενίων, αποπροσανατολισμό των σωρών – επιπέδων των γραφενίων, ή/και λόγω των άμορφων εναποθέσεων άνθρακα. Ωστόσο, το γεγονός ότι η σημαντική μείωση της έντασης της D ζώνης επιτεύχθηκε ακόμη και με απλή θερμική επεξεργασία στους 400 °C προτείνει ότι ένα υψηλό ποσοστό της ζώνης προέρχεται από τον άμορφο άνθρακα που εναποτίθεται κατά τη διάρκεια της CVD, όπως έχει επίσης παρατηρηθεί και κατά την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με παρόμοια προσέγγιση της διεργασίας CVD.^{87,88} Ενδεικτικά παρατίθεται στο σχήμα Σ2 η επίδραση της θερμικής κατεργασίας.



Σχήμα Σ2. Επίδραση της θερμικής κατεργασίας στους 400 °C για 5 min στον αέρα μετά την ανάπτυξη. Το δείγμα αντιστοιχεί σε ανάπτυξη στους 740 °C και διάρκεια 5h.

Πειράματα με διαφοροποίηση της θερμοκρασίας ανάπτυξης πραγματοποιήθηκαν επίσης και έδειξαν ότι η εκτέλεση της σύνθεσης στις υψηλότερες θερμοκρασίες παράγει δομές κατώτερης ποιότητας έναντι αυτών που αυξάνονται στους 740 °C. Το παραπάνω διαφαίνεται στο σχήμα Σ3 όπου παρατίθενται τα φάσματα Raman των

δειγμάτων που αυξάνονται στους 1000 °C έναντι εκείνων στους 740 °C χρησιμοποιώντας την ίδια διάρκεια ανάπτυξης (30 min).



Σχήμα Σ3. Φάσμα Raman δομών μαγνητικών γραφενίων ανεπτυγμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο χρόνος ανάπτυξης είναι 30 min.

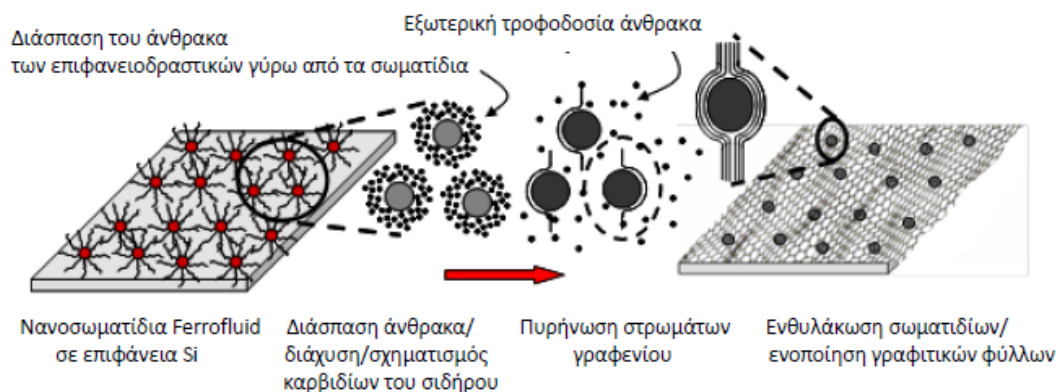
Αν και η ζώνη D είναι έντονη και για τις δύο θερμοκρασίες, όπως αναμένεται για αυτόν τον σύντομο χρόνο ανάπτυξης με βάση τη συγκριτική ανάλυση Raman που παρουσιάζεται στο σχήμα 2a και έχει περιγραφεί ανωτέρω, η 2D ζώνη στους 1000 °C είναι ευρεία και δύσκολα γίνεται διακριτή από τη βασική γραμμή, ενώ αυτή που αντιστοιχεί στους 740 °C καθορίζεται ευκρινώς.

Για να υποστηριχθεί αυτή η παρατήρηση, είναι απαραίτητη μια λεπτομερής συστηματική έρευνα σε ένα εύρος θερμοκρασιών ανάπτυξης σε συνάρτηση με το χρόνο, το οποίο είναι εν εξελίξει.

Με βάση τα δομικά και μορφολογικά δεδομένα, ένας προτεινόμενος μηχανισμός για το σχηματισμό των μαγνητικών δομών γραφενίου απεικονίζεται στο σχήμα 3.

Ένα λεπτό στρώμα του αιωρήματος σωματιδίων ferrofluid εφαρμόζεται σε επιφάνεια πυριτίου ενεργώντας ως καταλύτης, μέσω των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, και ως αρχική πηγή άνθρακα, μέσω των οργανικών ενώσεων σταθεροποίησης των σωματιδίων στο αιώρημα. Μια εξωτερική πηγή άνθρακα το

αιθυλένιο στη θερμοκρασία της CVD διευκολύνει τη μετατροπή των σωματιδίων στη φάση του καρβιδίου του σιδήρου, όπως επιβεβαιώνεται από το



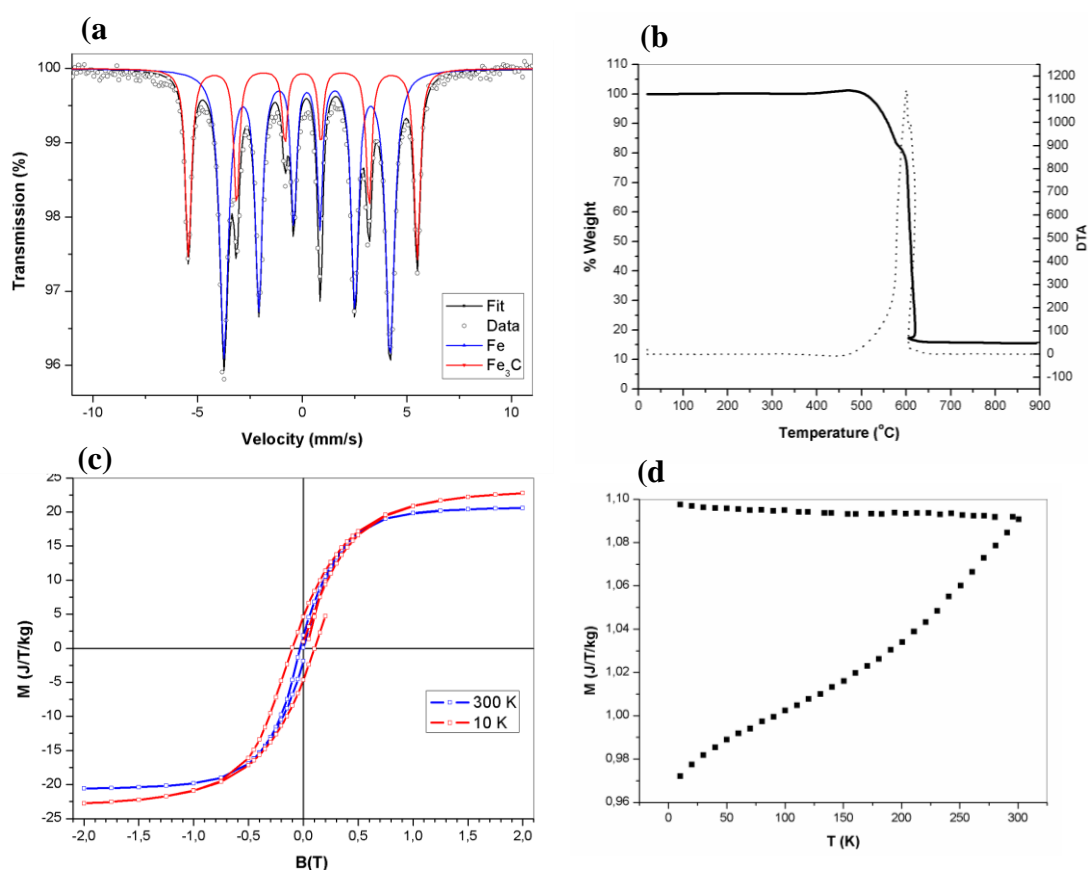
Σχήμα 3. Μηχανισμός ανάπτυξης μαγνητικών δομών γραφενίων. Σωματίδια Fe₃O₄ επικαλυμμένα με επιφανειοδραστικές ενώσεις εφαρμόζονται σε επιφάνεια Si και μετατρέπονται σε καρβίδιο του σιδήρου μέσω διάχυσης του άνθρακα που προέρχεται από τις διασπώμενες αλυσίδες της επιφανειοδραστικής ένωσης και το εξωτερικά παρεχόμενο C₂H₄ παρουσία H₂. Προς τα έξω –διάχυση άνθρακα και πυρήνωση/ανάπτυξη γύρω από τα σωματίδια ολοκληρώνουν το σχηματισμό των δομών.

XRD (σχήμα 1b), το οποίο καρβίδιο σχηματίζεται μέσω της διάχυσης του ατομικού άνθρακα που προέρχεται από τις διασπώμενες αλυσίδες των επιφανειοδραστικών μέσων και την εξωτερική τροφοδοσία C₂H₄ (πηγή άνθρακα) προς τον πυρήνα του σωματιδίου.^{126,131} Η πυρήνωση των γραφενίων πραγματοποιείται στις επιφάνειες των σωματιδίων και τα στρώματα γραφενίου που διαχωρίζονται μέσα από τα πυκνά σχηματιζόμενα σωματίδια καρβιδίου του σιδήρου συνενώνονται το ένα με το άλλο ενθυλακώνοντας τα σωματίδια, τα οποία αναδιατάσσονται εκ νέου κατά την ανάπτυξη.

Μαγνητικές μετρήσεις εκτελέστηκαν στα υβριδισμένα γραφένια για να αξιολογηθεί το μαγνητικό δυναμικό τους. Φάσματα Mössbauer στους 80K (σχήμα 4a) εμφανίζουν δύο φάσεις περιέχουσες σίδηρο, το Fe₃C καρβίδιο του σιδήρου, και τον α-σίδηρο. Η φάση του καρβιδίου αποτελεί σχεδόν το 70% του σιδήρου και απεικονίζεται φασματικά με μια μονή, ελαφρώς διευρυμένη αλλά καλώς επιλυμένη εξαπλέτα με μια μετατόπιση ισομερών 0.33 mm/s, ένα hyperfine μαγνητικό πεδίο 24.7 T, και μια αμελητέα τετραπολική αλληλεπίδραση, και έρχεται σε συμφωνία με δημοσιευμένα δεδομένα για τη φάση του Fe₃C¹³⁰. Μετρήσεις μαγνήτισης με μαγνητόμετρο SQUID (σχήμα 4c) δείχνουν ότι το υλικό είναι σιδηρομαγνητικό με

υστέρηση και στη χαμηλή θερμοκρασία (10 K) και στη θερμοκρασία δωματίου. Η μαγνήτιση του δείγματος στη θερμοκρασία δωματίου είναι 21 J/T/kg στα 2T.

Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) υπό οξειδωτικές συνθήκες, η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 4b, δείχνει ότι το δείγμα αποτελείται από 10.8 % κατά βάρος σιδήρο, που παράγει μια αντίστοιχη μαγνήτιση 194 J/T/kg για το σίδηρο στο σύνθετο υλικό. Θεωρώντας ότι ο σίδηρος είναι υπό μορφή Fe_3C (70%) και $\alpha\text{-Fe}$ (30%), μας δίνει μια μέση μαγνήτιση για τις φάσεις σιδήρου της τάξεως των 185 J/T/kg. Αυτή η τιμή είναι υψηλότερη από αυτή που αναμένεται από ένα τέτοιο μίγμα. Πράγματι, η μαγνήτιση σε θερμοκρασία δωματίου του Fe_3C είναι 140 J/T/kg^{129,130} και αυτή του $\alpha\text{-Fe}$ είναι 220 J/T/kg, δίνοντας μια θεωρητική τιμή 163 J/T/kg για ένα τέτοιο μίγμα 70/30.



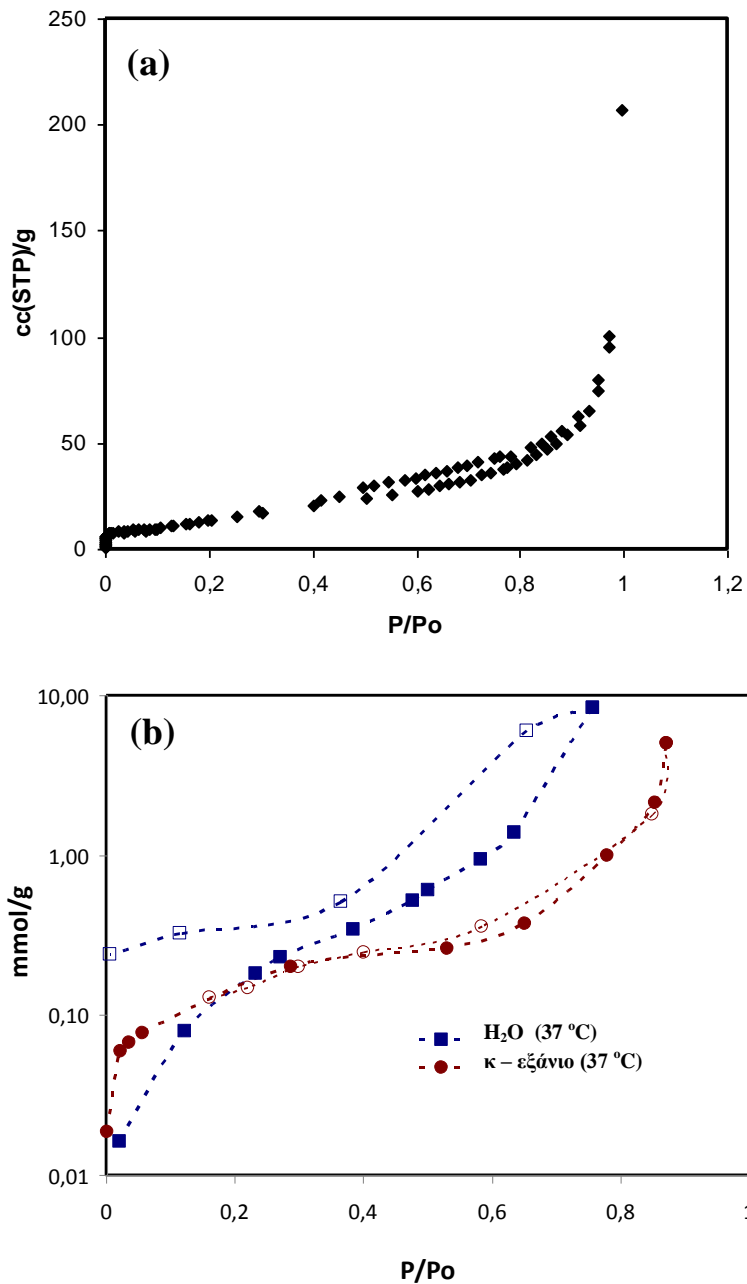
Σχήμα 4. (a) Φάσμα Mössbauer στους 80K απεικονίζει την ύπαρξη Fe_3C (70%) και $\alpha\text{-Fe}$ (30%). (b) Καμπύλες TGA και της σχετικής ανάλυσης DTA (εστιγμένη γραμμή) . (c) Δεδομένα μαγνητισμού Squid στους 10K και θερμοκρασία περιβάλλοντος. (d) Μετρήσεις ZFC και FC . Το δείγμα ανεπτύχθη κατόπιν αντιδράσεως στους 740 °C επί 3 h (βλέπε κύριο κείμενο).

Αυτή η διαφορά αποδίδεται στην αύξηση της μαγνητικής ορμής του σιδήρου στα σωματίδια όπως ενθυλακώνονται από τα στρώματα των γραφενίων. Οι μετρήσεις σε

μηδενικό πεδίο υπό ψύξη (ZFC) - πεδίο υπό ψύξη (FC) (σχήμα 4d) παρουσιάζουν μια μονότονη άνοδο στην περιοχή ZFC και ισοσταθμικό ύψος στα δεδομένα του FC καθώς το δείγμα ψύχεται, σε συμφωνία με την παρουσία των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων.

Για να καθορίσουμε περαιτέρω τις δυνατότητες εφαρμογής του συντεθειμένου υλικού και να εστιάσουμε ιδιαίτερα στη δομή και τη συνάφεια του προς πολικά ή μη πολικά περιβάλλοντα, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις ποροσιμετρίας και πειράματα προσρόφησης χρησιμοποιώντας πολικές και μη πολικές φάσεις. Η ισόθερμος προσρόφησης αζώτου του δείγματος που παράγεται στους 740 °C για 3 ώρες παρουσιάζεται στο σχήμα 5a. Το δείγμα εμφανίζει ισόθερμη προσρόφησης με βρόχο υστέρησης χαρακτηριστικό συμπεριφοράς τριχοειδούς συμπύκνωσης σε μεσοπόρους. Αυτοί οι μεσοπόροι διαμορφώνονται ενδεχομένως λόγω της πυκνής διάταξης / διευθέτησης των σωματιδίων με βάση το σίδηρο κατά την εναπόθεση του σιδηρούχου ρευστού, και την αναδιάταξη τους κατά τη συνένωση των στρωμάτων γραφενίων που δημιουργούνται από αυτά περικλείοντας τα, στη διάρκεια της σύνθεσης,⁸² όπως μερικώς παρουσιάζονται κατά την απεικόνιση SEM (σχήμα 1a). Η ειδική επιφάνεια του δείγματος είναι 60 m²/g, όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο Brunauer Emmett Teller (BET). Αυτός ο επι-τόπου σχηματισμός πορώδους κατά την ανάπτυξη σε πυρίτιο δύναται να ευνοεί την πρόσβαση μέσων με βάση υγρές φάσεις, στα ενεργά κέντρα των δομών. Για παράδειγμα, μπορεί να διευκολύνει την ιοντική διάχυση ηλεκτρολυτών στις ενεργές περιοχές σε όλο τον όγκο του υλικού με μικρότερη αντίσταση, και σε συνδυασμό με τις ιδιότητες και τη σταθερότητα της δομής όπως περιγράφεται ανωτέρω μπορεί να παρέχει ένα υλικό υψηλών δυνατοτήτων για εφαρμογές υπερπυκνωτών (supercapacitors) και μπαταρίες ιόντων λίθιου εμφανίζοντας μεγάλη χωρητικότητα, υψηλού ρυθμού απόδοσης ενέργειας, και ενισχυμένη σταθερότητα κύκλων φόρτισης – αποφόρτισης.^{124,131}

Οι ισόθερμοι προσρόφησης κανονικού εξάνιου και ύδατος στους 37 °C παρουσιάζονται στο σχήμα 5b. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι υψηλότερα ποσά κανονικού εξάνιου από το ύδωρ προσροφήθηκαν στην περιοχή χαμηλής πίεσης ($P/P_0 < 0.2$), όπου η προσρόφηση εξαρτάται από την άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων στην αέρια φάση και των γραφιτικών στρωμάτων. Αυτό το χαρακτηριστικό εύρημα αποκαλύπτει ότι το υβριδικό σύνθετο παρουσιάζει πρώτιστα υδρόφοβο χαρακτήρα. Για σχετικές πιέσεις υψηλότερες από 0.3, το ποσό του προσροφηθέντος ύδατος αυξάνεται ταχύτερα και πιο έντονα σε σχέση με το κανονικό



Σχήμα 5. (a) Δεδομένα ποροσιμετρίας υγρού αζώτου στο όπως-αναπτύχθηκε υλικό μαγνητικών γραφενίων σε Si. (b) Ισόθερμες ρόφησης (προσρόφηση: πυκνές κουκίδες, εκρόφηση: ανοικτές κουκίδες) σε πολική (ύδωρ) και μη πολική (εξάνιο) φάση στους 37 °C. Το δείγμα αντιστοιχεί σε θερμοκρασία ανάπτυξης 740 °C και χρόνο 3 h.

εξάνιο. Αυτό αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος των μορίων ύδατος που επιτρέπει ένα μεγαλύτερο ποσό τους να εισέρχεται σε ένα δεδομένο χώρο. Επιπλέον, κατά το σχηματισμό πολλαπλών στρωμάτων προσροφημένων μορίων ύδατος, οι

δεσμοί υδρογόνου στο ύδωρ ενισχύουν τη διαμοριακή συνάφεια αυξάνοντας τη χωρητικότητα ρόφησης σε αντίθεση με το κανονικό εξάνιο. Από την άλλη πλευρά, η ροφούμενη ποσότητα εξανίου παρουσιάζει μια ξαφνική αύξηση μετά από σχετική πίεση 0.85, η οποία αποδίδεται σε τριχοειδή συμπύκνωση στα διασωματιδιακά διαστήματα και ευνοείται σε αυτή τη σειρά πίεσης. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί επίσης η έντονη υστέρηση του κλάδου εκρόφησης ύδατος σε ολόκληρη τη σειρά των σχετικών πιέσεων. Αυτό αποδίδεται στη δυσκολία για τα μόρια ύδατος που προσροφώνται στα ενδιάμεσα διαστήματα του υλικού να απελευθερωθούν κατά το στάδιο της εκκένωσης λόγω των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διαδοχικών μοριακών στρωμάτων ύδατος, σε αντίθεση με τα μόρια κανονικού εξανίου που δεν εκθέτουν τέτοιες διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις. Ειδικότερα, το υπόστρωμα επηρεάζει έντονα τον υδρόφιλο/υδρόφοβο χαρακτήρα του γραφιτικού υλικού. Με τη χρήση μιας ανάλογης διεργασίας CVD σε πορώδη αλουμίνα ως υπόστρωμα λάβαμε τους ιδιαίτερα υδρόφιλους νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιώντας ως πρότυπο τους πόρους- κανάλια της αλουμίνας. Σε εκείνη την περίπτωση, το ροφηθέν ποσό ύδατος ήταν υψηλότερο έναντι του κανονικού εξανίου για ολόκληρη τη σειρά των σχετικών πιέσεων εξ αιτίας του υδρόφιλου χαρακτήρα του υποστρώματος αλουμίνας και τη συμμετοχή των πολικών ομάδων οξυγόνου στις προκύπτουσες επιφάνειες των νανοσωλήνων κατά την διεργασία, οι οποίες ενισχύουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα⁸² (σχήμα S4 στο παράρτημα).

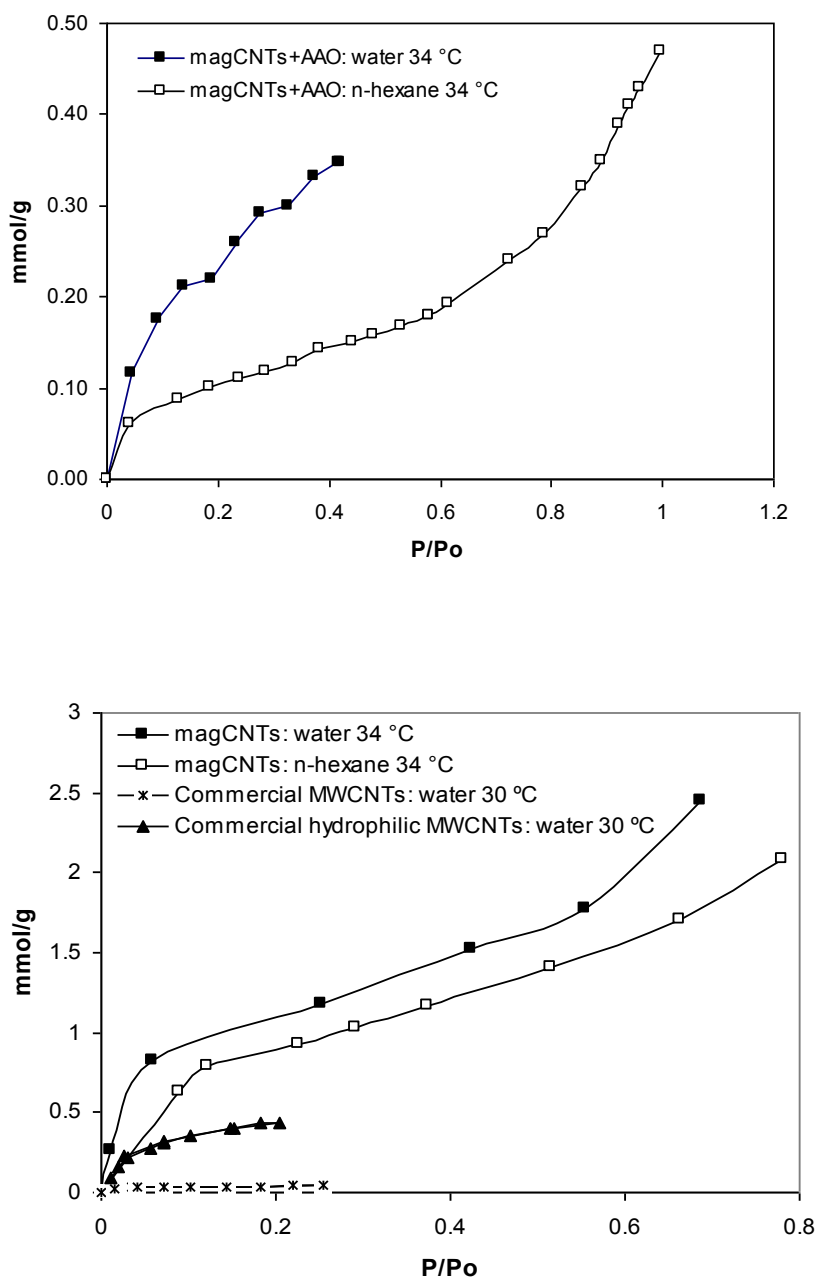
Συμπέρασματα

Αναπτύχθηκαν μαγνητικές νανοδομές που αποτελούνται από 2-5 στρώματα γραφενίων και ενσωματώνουν μαγνητικά νανοσωματίδια. Το υλικό εκθέτει υψηλή γραφιτική ποιότητα εξ αιτίας της απουσίας οποιασδήποτε επεξεργασίας τροποποίησης (οξειδωση/αναγωγή, χημική σύνδεση ενώσεων ή σωματιδίων, κ.λπ.) διατηρώντας έτσι τις ιδιότητες του όπως-αναπτύσσεται καθαρού γραφενίου συνδυάζοντας τες με μαγνητική ευαισθησία που προέρχεται από τα εγκλεισμένα σωματίδια. Η ενθυλάκωση των σωματιδίων παρέχει τη σταθερότητα στο τελικό υβριδισμένο υλικό εξαλείφοντας τη δυνατότητα συσσωμάτωσης των σωματιδίων, πιθανές αποκολλήσεις, ή διάσπαση κατά την έκθεση στο περιβάλλον εφαρμογής, ενώ ο σχηματισμός του μεσοπορώδους στα ενδιάμεσα διαστήματα κατά την ανάπτυξη μπορεί να διευκολύνει την πρόσβαση στα ενεργά κέντρα του υλικού. Η ανάπτυξη πραγματοποιείται σε σχετικά ήπιες θερμοκρασίες (740 °C) και λαμβάνει χώρα σε ένα

βήμα άμεσα, στις επιφάνειες πυριτίου με CVD, η οποία είναι μια ευρέως χρησιμοποιημένη τεχνική στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής και ευνοείται έτσι η κλιμάκωση της διεργασίας σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν μαγνητοηλεκτρονικά (magnetoelectronics) υψηλής απόδοσης, την αποθήκευση δεδομένων υψηλής πυκνότητας, τις μαγνητικές νανοδιατάξεις (nanodevices), και την ηλεκτροχημική αποθήκευση και παροχή ενέργειας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στα γραφήματα του παρόντος παραρτήματος εικονίζονται ισόθερμες ύδατος και κανονικού εξανίου για CNT παρουσία (α) και απουσία (β) ΑΑΟ υποστρώματος.



Σχήμα S4. (α) Ισόθερμες ροφήσεων ύδατος και κανονικού εξανίου σε νανοσωλήνες άνθρακα που αναπτύχθηκαν μέσα στους πόρους κανάλια προτύπων υποστρωμάτων ανοδικής αλουμίνας με ανάλογη διεργασία CVD χωρίς την αφαίρεση του υποστρώματος δεικνύοντας μεγάλη συνάφεια με το ύδωρ. (β) Ισόθερμες ροφήσεων σε νανοσωλήνες μετά την αφαίρεση του υποστρώματος με NaOH και εξουδετέρωση με HCl σε σύγκριση με τα όπως- ελήφθησαν υδρόφιλα εμπορικά MWCNTs.

4.2 Παρασκευή γραφενίου λίγων στρωμάτων από κοινούς προδρόμους ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα

Εισαγωγή

Σήμερα, η εστιασμένη στο γραφένιο περιαματική εφαρμοσμένη έρευνα προσανατολίζεται στην ανάπτυξη υλικών με όσο το δυνατόν μικρότερο αριθμό στοιβάδων ώστε τα υλικά να εμφανίζουν ιδιότητες διάφορες αυτών των αντιστοιχών κοινών γραφιτικών υλικών. Οι δομές που αποτελούνται από μονού στρώματος γραφένιο έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα αλλά συχνώς παραμένουν εργαστηριακού –μόνον ενδιαφέροντος. Οι σχετιζόμενες δομές λίγων στρωμάτων εμφανίζουν μοναδικά χαρακτηριστικά και έχουν δημιουργήσει έντονη τάση για εφαρμογή τους σε τυπωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα, φωτοβολταϊκά συστήματα, υπερπυκνωτές, και σύνθετα υλικά πολύ μικρού βάρους.^{112,113}

Από την προοπτική της παραγωγής τους, αποτελεί πρόκληση η παρασκευή γραφενίων σε μεγάλη κλίμακα παράλληλα με τη δυνατότητα μείωσης του αριθμού των στρωμάτων τους με ελεγχόμενο και επαναλήψιμο τρόπο έτσι ώστε το παραγόμενο υλικό να εμφανίζει τις μοναδικές ιδιότητες του γραφενίου ενός ή λίγων στρωμάτων με το ελάχιστο δυνατό ποσοστό δομικών ατελειών. Επιπροσθέτως, η ομοιότητα στη δομή και τις εφαρμογές μεταξύ του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα παρόλες τις σημαντικές διαφορές τους όσον αφορά στις ιδιότητες και την απόδοση τους οδηγεί προς την ανάπτυξη τεχνικών παρασκευής που επιτρέπουν τη μετάβαση από τη μια δομή στην άλλη χωρίς δραστικές αλλαγές στην κατασκευή του εξοπλισμού ή στις συνθήκες ανάπτυξης. Δίνοντας έμφαση στην κλιμάκωση της διεργασίας, μια εφαρμοσμένη καθολική μέθοδος βιομηχανικής εφαρμογής η οποία θα εδύνατο να αποδειχτεί ικανή για μαζική παραγωγή με δυνατότητα ελέγχου της παραγόμενης μικροδομής από τον ένα τύπο στον άλλο θα ήταν εξαιρετικά αποδοτική και οικονομικά προσιτή και θα μπορούσε να αποτελέσει τμήμα ολοκληρωμένων σχημάτων διεργασιών που απαιτούν μονάδες προκατεργασίας και ύστερης κατεργασίας για τους νανοσωλήνες άνθρακα και για το γραφένιο.

Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) σχετίζεται άμεσα με την βιομηχανία μικροηλεκτρονικών έχει μελετηθεί εκτεταμένα και χρησιμοποιείται εμπορικά για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Ωστόσο, παρόλο που εφαρμόζεται ευρέως στην παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα, η παραγωγή των γραφενίων βασίζεται κυρίως σε διαφορετικές μεθόδους οι οποίες εμπεριέχουν χημική ή μηχανική αποφλοιώση. Ο λόγος για το παραπάνω είναι οι εδραιωμένες δυνατότητες των τεχνικών που

βασίζονται στην αποφλοίωση του γραφίτη και οι σημαντικές βελτιώσεις που έχουν επιτευχθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες προς την ανάπτυξη μονού και λίγων στρωμάτων γραφενίου με επιλεκτικό και αναπαραγωγίσιμο τρόπο.^{136,137} Τέτοιες τεχνικές περιλαμβάνουν μικρομηχανική αποκόλληση του γραφίτη¹¹³, αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη, και αποφλοίωση από υγρή φάση.¹³⁸ Ωστόσο, παρατηρούνται σημαντικές υστερήσεις προς την κατεύθυνση της παραγωγής επεξεργάσιμων φύλλων γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες, γεγονός απαραίτητο για την ενσωμάτωση των γραφενίων σε συσκευές σε βιομηχανική κλίμακα και μαζική εφαρμογή.¹³⁹ Ο λόγος για τον παραπάνω περιορισμό είναι οι προκλήσεις κλιμάκωσης αυτών των τεχνικών οι οποίες συνήθως εμπεριέχουν παραγωγή μικρών ποσοτήτων με μεγάλο χρόνο επεξεργασίας (όπως για παράδειγμα χρήση υπερήχων για μερικές ημέρες ώστε να αποφλοιωθεί ο γραφίτης), καθώς τα παραγόμενα φύλλα εμφανίζουν υδρόφοβο χαρακτήρα προκαλώντας άμεσο και αναντίστρεπτο σχηματισμό συσσωματωμάτων σε απουσία μέσων διασποράς ή κατάλληλου υποστρώματος, το οποίο είναι αποτέλεσμα της διαστρωμάτωσης λόγω των δεσμών π - π και των δυνάμεων van der Waals.¹⁴⁰ Η μέθοδος οξείδωση-αποφλοίωση- αναγωγή σύμφωνα με την οποία εισάγονται ομάδες οξυγόνου (υδροξύλια, καρβοξύλια, εποξειδικές ομάδες) στις επιφάνειες ή τα άκρα των γραφενίων με ακολουθούμενη αποφλοίωση των φύλλων οξειδίου του γραφενίου και διασπορά σε υδατικά διαλύματα, αποδίδει ανηγμένο χημικώς οξείδιο του γραφενίου με μεγάλο αριθμό ατελειών δομής λόγω της έντονης οξειδωτικής κατεργασίας οι οποίες δεν απομακρύνονται με υποβολή σε θερμική κατεργασία.¹²⁵ Το υλικό γραφενίων που παράγεται (rGO) με τον παραπάνω τρόπο είναι διαφορετικό από το γραφένιο, για παράδειγμα τα παραγόμενα φύλλα συνήθως εμφανίζουν τάξεις μεγέθους μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με τον κανονικό γραφίτη καθιστώντας την εφαρμογή του σε ηλεκτρονικές διατάξεις προβληματική. Η αποφλοίωση γραφενίων μέσω διαλυμάτων μπορεί να οδηγήσει σε μη οξειδωμένα γραφένια^{141,142} αλλά η παρουσία πρόσθετων σταθεροποιητών απαραίτητων για την αποφυγή συσσωματώσεων είναι πιθανώς μη επιθυμητή όταν υπάρχουν προδιαγραφές καθαρότητας.¹⁴³

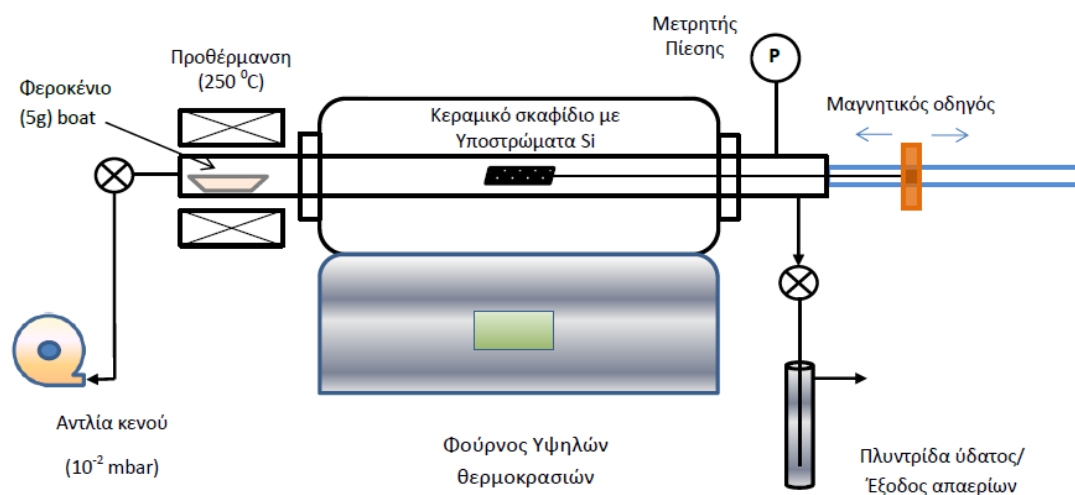
Στο παρόν υποκεφάλαιο μελετάται το Φεροκένιο, ένας κοινός πρόδρομος για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) ως προς τη δυνατότητα του να παράγει υψηλής ποιότητας γραφένια με χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Το φεροκένιο είναι μια οργανομεταλλική ένωση η οποία αποτελείται από δύο δακτυλίους κυκλοπενταδιενυλίων δεσμευμένων αντιδιαμετρικά με ένα άτομο σιδήρου,¹⁴⁴ και η

χρήση του στην παρασκευή νανοδομών άνθρακα συνήθως με την παρουσία ενός δεύτερου προδρόμου που παρέχει την απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα, έχει εκτενώς αναφερθεί να αποδίδει μια σειρά δομών που περιλαμβάνουν CNTs, σφαίρες άνθρακα, δενδριτικές δομές και σύνθετα Fe – άνθρακα.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ Ωστόσο, η χρήση του για παρασκευή γραφενίων δεν έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα. Στην παρούσα εργασία καταδεικνύεται ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες CVD και με αποκλειστική χρήση του φεροκενίου χωρίς πρόσθετη πηγή άνθρακα, δύναται να παρασκευασθεί υψηλής ποιότητας λίγων στρωμάτων γραφένιο πάνω σε υποστρώματα Si με τη φασματοσκοπία Raman να δίδει αριθμό στρωμάτων μεταξύ 2 και 5 με έντονες ζώνες 2D και υψηλό λόγο I_G/I_D .

Πειραματική Διαδικασία

Ανάπτυξη γραφενίων.

Υπόστρωμα Si τοποθετείται στο κέντρο φούρνου χημικής εναπόθεσης ατμών υψηλών θερμοκρασιών. Το υπόστρωμα ευρίσκεται εντός κεραμικού σκαφιδίου στο οποίο προσδέεται χαλύβδινο σύρμα διαμέτρου 1.2 mm μετατοπιζόμενο με την βοήθεια μαγνητικού οδηγού όπως φαίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα1. Σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών Φεροκενίου (κενού – πίεσης) για την παρασκευή γραφενίων λίγων στρωμάτων.

Στον προθερμαντήρα τοποθετούνται 5g Φεροκενίου υπό μορφή κόλλης. Ο θάλαμος της αντίδρασης εκκενώνεται έως 10^{-2} mbar και η θερμοκρασία της ζώνης του

δείγματος αυξάνεται με ρυθμό 10 °C/min έως τη θερμοκρασία της εναπόθεσης (CVD) υπό συνεχόμενο κενό. Στη θερμοκρασία της χημικής εναπόθεσης ο θάλαμος της αντίδρασης απομονώνεται από την αντλία κενού μέσω στρόφιγγας και ανυψώνεται η θερμοκρασία του προθερμαντήρα έως τους 250 °C. Η πίεση στο θάλαμο της αντίδρασης αυξάνεται λόγω των ατμών του φεροκενίου και όταν αποκτήσει τιμή ίση με 1 bar διατηρείται σταθερή με κατάλληλο χειρισμό στρόφιγγας εκτόνωσης, έως το πέρας της εναπόθεσης. Με το τέλος της εναπόθεσης μειώνεται η πίεση στο θάλαμο έως αυτή της ατμοσφαιρικής και ακολουθεί εκκένωση του συστήματος έως κενό 10⁻² mbar ώστε να απομακρυνθούν οι ατμοί φεροκενίου που παραμένουν στο σύστημα. Ακολουθεί ψύξη με οριζόμενο ρυθμό 10 °C/min έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν απαιτείται ταχεία εξαγωγή – ψύξη του δείγματος χρησιμοποιείται ο μαγνητικός οδηγός που προσαρτήθηκε στην αρχή της διεργασίας και επιτρέπει την μεταφορά του δείγματος από την περιοχή θερμοκρασίας της αντίδρασης έως τη περιοχή θερμοκρασίας περιβάλλοντος εντός χρόνου 1 λεπτού.

Στον Πίνακα 1 σημειώνονται οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι εναπόθεσης για τα δείγματα που εμφάνισαν τα καλύτερα φάσματα Raman. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που ψύχθηκαν με αργό ρυθμό ψύξης (σταδιακά) επιδεικνύουν πιο οργανωμένα δομικά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 1. Θερμοκρασία και διάρκεια εναπόθεσης των δειγμάτων γραφενίων που αναπτύχθηκαν με χημική εναπόθεση ατμών φεροκενίου.

Θερμοκρασία εναπόθεσης T (°C)	600	740	800	840	920	1000
Διάρκεια εναπόθεσης (min)	60	60	120,90,60,30,	60	60	60

Χαρακτηρισμός-Αποτελέσματα

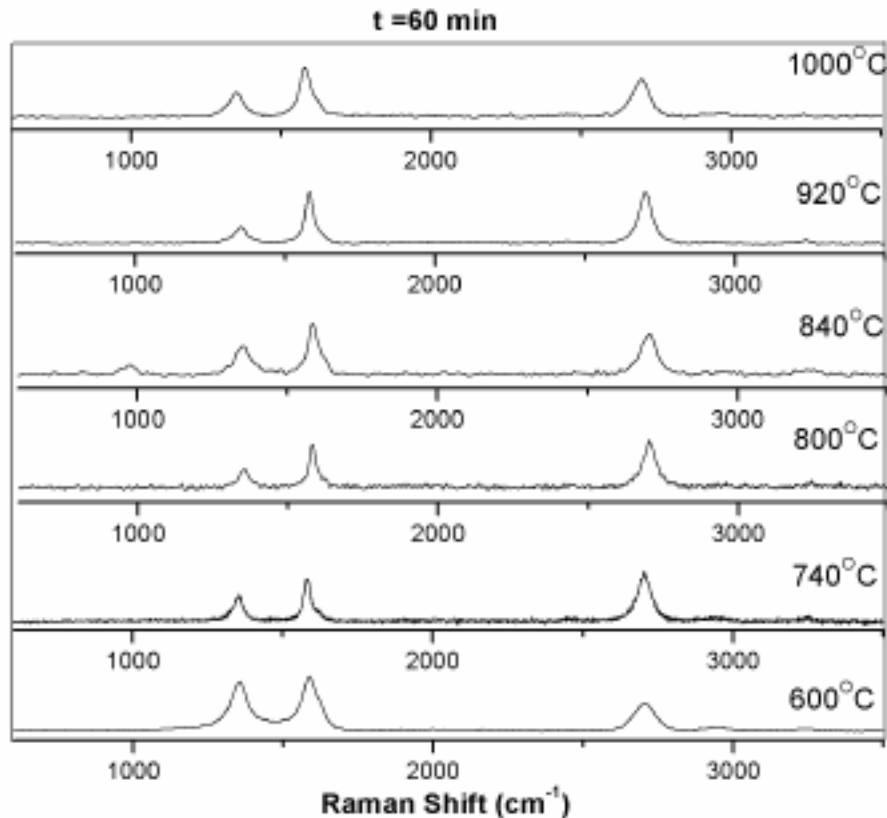
Η φασματοσκοπία Raman διεξήχθη με χρήση φασματόμετρου Renishaw inVia εξοπλισμένου με μικροσκόπιο (Leica DM 2500) και έναν ψυχόμενο Peltier φορτισμένο – συνδεδεμένο αισθητήρα. Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε Laser ιόντων Ar, συνολικής ισχύος 50 mW, με μήκος κύματος ακτινοβολίας 514.5 nm και ισχύ λειτουργίας 1.5 mW ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα υπερθέρμανσης του δείγματος. Η διέγερση επετεύχθη μέσω αντικειμενικού φακού 50X και η διακριτική ικανότητα είναι 1 cm⁻¹. Τα δείγματα για την ανάλυση TEM προετοιμάστηκαν με

απόξεση ποσότητας υλικού από την επιφάνεια του wafer (Si) και διασπορά του σε αιθανόλη. Ποσότητα μιας σταγόνας του αιωρήματος τοποθετείται σε πλέγμα TEM από χαλκό, επικαλυμένο με άνθρακα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα FEI CM20 μικροσκόπιο εκπομπής ηλεκτρονίων με τάση λειτουργίας 200kV. Ο χαρακτηρισμός SEM διεξήχθη με χρήση ενός JEOL JSM-7401F μικροσκοπίου σαρώσεως ηλεκτρονίων. Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων έλαβε χώρα με χρήση ενός VEECO AFM μετά από τοποθέτηση μιας σταγόνας αιωρήματος γραφενίων σε αιθανόλη πάνω σε επιφάνεια μίκας.

Τα δείγματα αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ακτίνων X εκπομπής φωτοηλεκτρονίων (XPS). Το φάσμα εκπομπής φωτός σε πυρηνικό επίπεδο συλλέχθηκε από ημισφαιρικό αναλυτή PHOIBOS 100 (SPECS) με ενέργεια διέλευσης 15 eV. Χρησιμοποιήθηκε μια συμβατική πηγή ακτινοβολίας Mg Kα (1253.6 eV). Η γωνία ανάκλασης ρυθμίστηκε στις 37° σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος. Η κλίμακα ενέργειας δεσμών ρυθμίστηκε με βάση τη θέση των κορυφών του Au 4f_{7/2} και του Ag 3d_{5/2} στα 84 και 368.3 eV, μετρηθείσες σε καθαρές επιφάνειες φύλλων χρυσού και αργύρου αντίστοιχα. Σχήματα Gaussian-Lorentzian (εξισώσεις Voigt) χρησιμοποιήθηκαν για την απεικόνιση του καταγεγραμμένου φάσματος μετά από τυπική αφαίρεση Shirley του σήματος του θορύβου (background).

Για τη βελτιστοποίηση των παραγόμενων δομών πραγματοποιήθηκε συστηματική διαφοροποίηση των συνθηκών ανάπτυξης και οι ιδιότητες των δειγμάτων εξετάστηκαν με φασματοσκοπία Raman. Συγκεκριμένα, ελέγχθηκε η διάρκεια της ανάπτυξης, η θερμοκρασία, και ο ρυθμός ψύξης. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε ταχεία ψύξη – εξαγωγή παρουσιάζουν μειωμένη οργάνωση της νανοδομής σε σχέση με τα δείγματα που ψύχονται σταδιακά. Στο επόμενο σχήμα γίνεται σύγκριση των χαρακτηριστικών των γραφενίων που παράγονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες για τον ίδιο χρόνο ανάπτυξης, των 60 min.

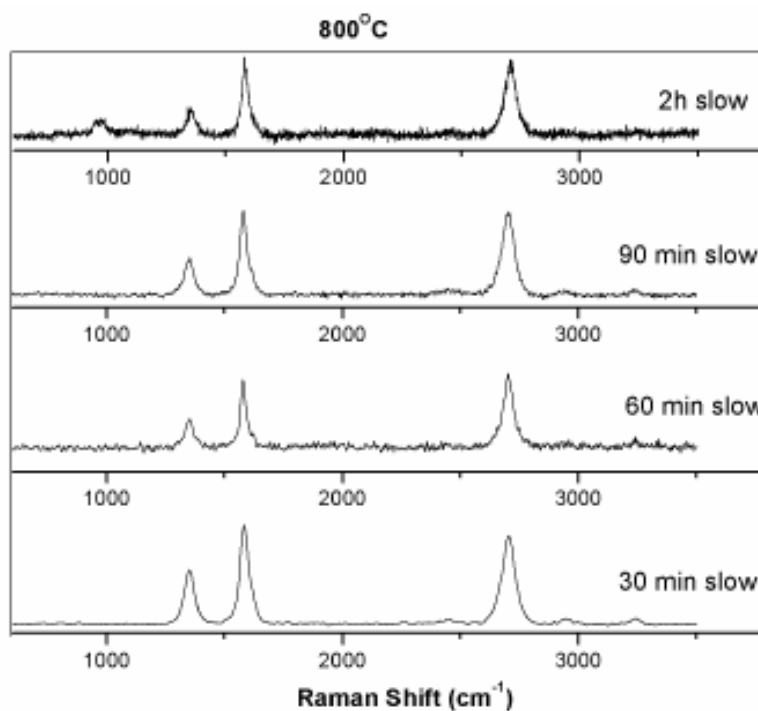
Το φάσμα αποτελείται από τις τρεις χαρακτηριστικές ζώνες για τα γραφένια και ειδικότερα τη ζώνη 2D στα 2700 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στη διεργασία δεύτερης τάξης δύο φωνονίων, τη ζώνη G στα 1600 cm⁻¹ η οποία προέρχεται από τον επαπτομενικό τρόπο τάσης του υψηλά προσανατολισμένου εξαγωγικού γραφιτικού πλέγματος, και τη ζώνη D στα 1350 cm⁻¹ η οποία παράγεται από ατέλειες δομής του πλέγματος των ατόμων άνθρακα που υπόκεινται σε υβριδισμό κατά sp² ή/και στην παρουσία εναποθέσεων άμορφου άνθρακα. Η ζώνη 2D χρησιμοποιείται για τον



Σχήμα 3α. Φασματοσκοπία Raman γραφενίων που αναπτύχθηκαν για σταθερό χρόνο εναπόθεσης (60 min) και μεταβαλλόμενη θερμοκρασία.

προσδιορισμό του αριθμού των στρωμάτων του γραφενίου. Στο γραφένιο πολλών στρωμάτων, η μορφή της ζώνης 2D είναι μη συμμετρική και εμφανίζει περισσότερες από μία κορυφές, σε αντίθεση με το μονού ή το λίγων στρωμάτων γραφένιο όπου εμφανίζεται ομοιόμορφη, οξεία και συμμετρική.¹²⁷ Επίσης, η τιμή του μέγιστου πλάτους στο μισό του μέγιστου ύψους (FWHM) της ζώνης 2D αποτελεί ποσοτικό κριτήριο για την διακρίβωση του αριθμού των στρωμάτων στο γραφένιο λίγων στρωμάτων (έως 5 στρώματα).¹²⁸ Ο Hao και λοιποί μελέτησαν την απόκριση των φασμάτων Raman σε δομές αυτού του είδους και συμπέρανε ότι με βάση το FWHM της ζώνης 2D εμφανίζονται σταθερές, και διακριτές σειρές κυματάρθμων για τα γραφένια ενός, δύο, τριών, τεσσάρων και πέντε στρωμάτων στα $27.5 \pm 3.8 \text{ cm}^{-1}$, $51.7 \pm 1.7 \text{ cm}^{-1}$, $56.2 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$, $63.1 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$, και $66.1 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα ενώ για το γραφένιο με περισσότερα από πέντε στρώματα, η ζώνη 2D γίνεται παρόμοια με του γραφίτη λόγω της συνεχούς διασποράς των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας.¹²⁶ Από τα φάσματα του σχήματος 3α καταδεικνύεται ότι η ζώνη 2D εμφανίζεται ακόμη και στη χαμηλή θερμοκρασία των 600 °C. Αν και στη συγκεκριμένη θερμοκρασία η

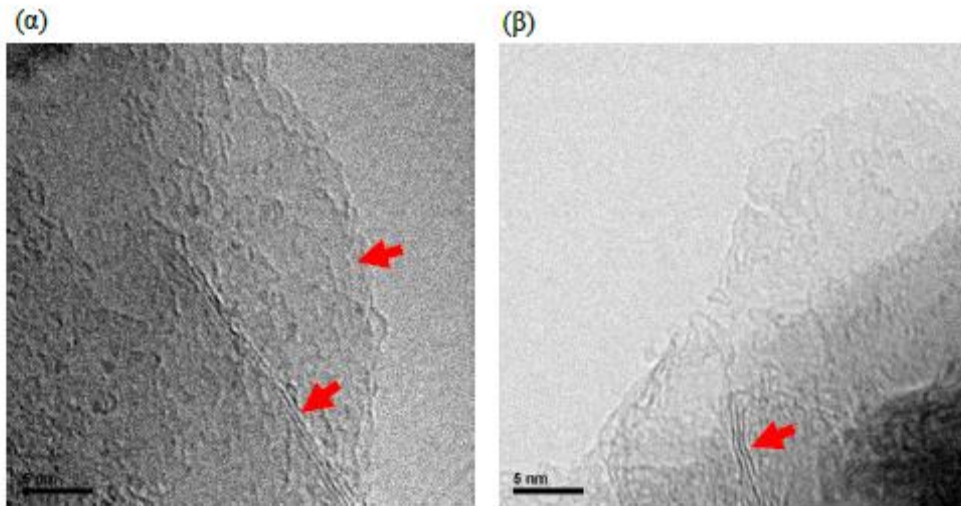
ζώνη 2D εμφανίζεται συμμετρική με μονή κορυφή, δεικνύοντας ότι έχει διαμορφωθεί γραφένιο λίγων στρωμάτων, η ένταση της σε σχέση με την ένταση της κορυφής D είναι σχετικά χαμηλή δίνοντας ενδείξεις για παρουσία ατελειών δομής και από το FWHM συμπεραίνεται ότι πρόκειται για γραφένιο με περισσότερα των 5-6 στρωμάτων. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η ένταση της κορυφής 2D γίνεται πρωτεύουσα σε σχέση με τις εντάσεις των κορυφών D και G και το FWHM δεικνύει την διαμόρφωση κατά μέσο όρο 2-3 στρωμάτων. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του χρόνου εναπόθεσης κρατώντας τη θερμοκρασία εναπόθεσης σταθερή για τη θερμοκρασία των 800 °C και διάρκεια εναπόθεσης από 30 min έως 2h με σταδιακή ψύξη των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman των γραφενίων που αναπτύχθηκαν παρατίθενται στο σχήμα 3β.



Σχήμα 3β. Φασματοσκοπία Raman γραφενίων που αναπτύχθηκαν για σταθερή θερμοκρασία εναπόθεσης (800 °C) και μεταβαλλόμενη διάρκεια.

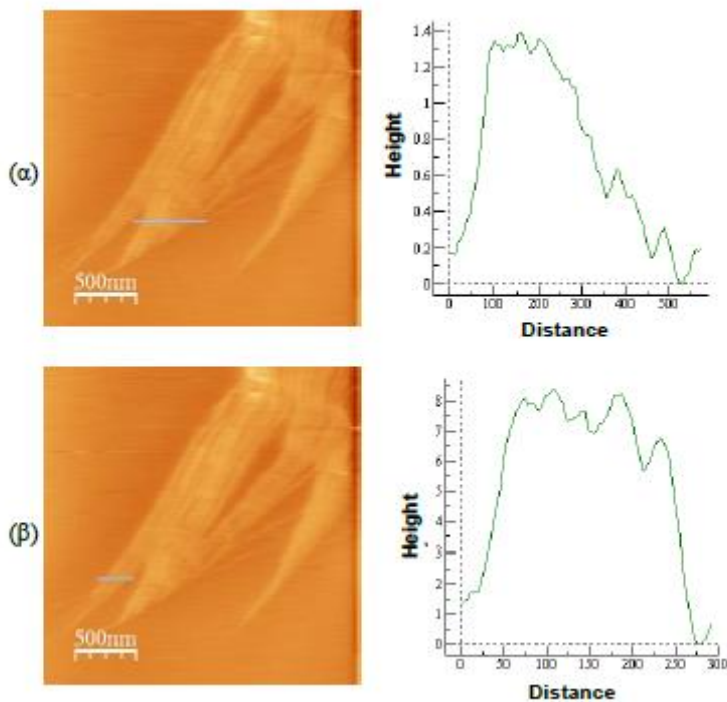
Διαφαίνεται ότι ακόμη και στη μικρή διάρκεια εναπόθεσης των 30 min μια έντονη και συμμετρική 2D ζώνη είναι παρούσα. Με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης η ένταση της 2D ζώνης αυξάνεται, η ένταση της D ζώνης μειώνεται, και από το FWHM της 2D ζώνης δεικνύεται η παρουσία γραφενίων 2-3 στρωμάτων.

Η μορφολογία των παραγόμενων γραφενίων για το δείγμα των 60 min slow παρατηρείται με υψηλής ανάλυσης μικροσκοπία ηλεκτρονίων διέλευσης (TEM) και σχετικές μικρογραφίες παρατίθενται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2. Μικρογραφίες HR-TEM των γραφενίων που αναπτύχθηκαν στους 800 °C για 60 min και αργό ρυθμό ψύξης οι οποίες απεικονίζουν λίγων στρωμάτων γραφένια σε διαφορετικούς προσανατολισμούς.

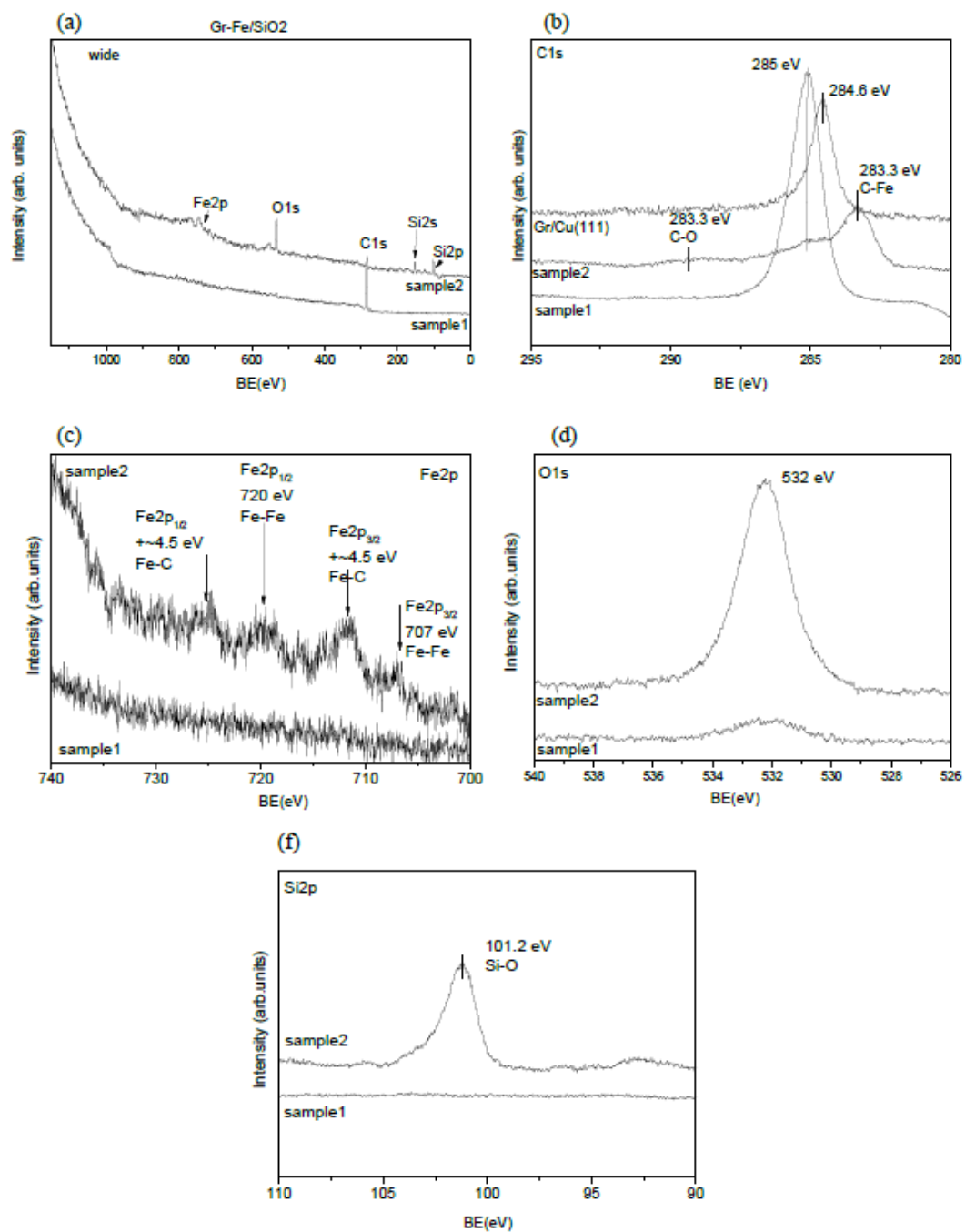
Το δείγμα το οποίο υποβλήθηκε σε μικροσκοπία αναπτύχθηκε στους 800 °C για 60 min και η ψύξη του έγινε με σταδιακό τρόπο (ή δείγμα 1).



Σχήμα 4. Απεικόνιση AFM και μέτρηση ύψους σε δύο θέσεις κατά μήκος των γραμμών που εμφανίζονται στα αριστερά. Οι μετρήσεις ύψους δεικνύουν αριθμό στρωμάτων γραφενίων τριών ή και λιγότερων.

Οι μικρογραφίες απεικονίζουν γραφένια με διαφορετικό προσανατολισμό όπως υποδεικνύεται από τα βέλη – οδηγούς και καταδεικνύουν ότι τα στρώματα δεν υπερβαίνουν τα τρία. Η απεικόνιση μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων για το δείγμα που αναπτύχθηκε στους 800 °C για 60 min παρατίθεται στο σχήμα 4. Παρατίθενται οι μετρήσεις ύψους τομής οι οποίες αντιστοιχούν σε σάρωση κατά μήκος των γραμμών. Οι αντίστοιχες εικόνες που παράγονται ευρίσκονται στα αριστερά του σχήματος. Μετρήθηκε ύψος 1.3 nm και 0.75 nm για τις περιοχές (α) και (β) αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι ο αριθμός των γραφενίων κυμαίνεται μεταξύ 2 και 3.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰

Το φάσμα XPS του γραφενίου που αναπτύχθηκε στο Si εικονίζεται στο σχήμα 5. Το σχήμα 5α αποτελεί μια ευρείας σάρωσης απεικόνιση η οποία περιέχει τις κορυφές των C1s, Fe2p, O1s, Si2p, και Si2s. Για σύγκριση στο δείγμα (sample) 1 το οποίο αναφέρεται σε δείγμα με περισσότερα στρώματα άνθρακα μόνο η κορυφή C1s είναι παρούσα, καθώς οι φάσεις του Fe και του υποστρώματος ευρίσκονται έξω από τα όρια ανίχνευσης της δέσμης-ακτίνας. Υψηλότερη ανάλυση της κορυφής C1s (σχήμα 5β) δίνει ενέργεια δεσμού ίση με 285 eV με υψηλή ένταση κορυφής για το δείγμα το οποίο αποτελείται από πυκνό γραφικό στρώμα και ένα ασθενέστερο σήμα για το δείγμα των λίγων στρωμάτων γραφενίου (sample 2). Για το δείγμα 2 η κύρια κορυφή στα 283.3 eV η οποία αντιστοιχεί στο δεσμό Fe-C πιθανώς προέρχεται από τη φάση του καρβιδίου του σιδήρου,¹⁵¹ η παρουσία του οποίου έχει επισημανθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο 3 κατά την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με βάση προδρόμους σιδήρου.^{82,83,87} Λεπτομερέστερη εξέταση των κορυφών Fe2p δίνει κορυφές με ενέργεια δεσμού 720 eV για το τροχιακό 2p_{1/2} και 707 eV για το τροχιακό 2p_{3/2} οι οποίες αντιστοιχούν στον Fe, όπως επίσης και μικρότερες κορυφές λόγω των φάσεων καρβιδίου του σιδήρου. Η κορυφή O1s απεικονίζεται στο σχήμα 5γ. Η ενέργεια δεσμού της κορυφής O1s για όλα τα οξείδια του σιδήρου είναι 530.3 eV¹⁵¹ και στην περίπτωση μας είναι απύσα, αποδεικνύοντας ότι δεν σχηματίστηκαν οξείδια κατά τη σύνθεση. Η ενέργεια δεσμού των 532 eV για το O1s αποδίδεται περισσότερο στην παρουσία υδροξυλίων.¹⁵¹ Η κορυφή Si2p (σχήμα 5d) αντιστοιχεί στην ενέργεια δεσμού των 101.2 eV και οφείλεται στην παρουσία δεσμών Si-O που προέρχονται από το οξείδιο του πυριτίου του υποστρώματος, το οποίο δημιουργείται παρουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Παρατηρείται ότι για το δείγμα 1 το οποίο περιείχε μεγαλύτερο ποσό εναποθέσεων, δεν εμφανίζεται ανάλογο σήμα λόγω



Σχήμα. 5. Φάσμα XPS γραφενίου λίγων στρώματων σε υπόστρωμα πυριτίου (δείγμα 1, 800 °C – 60 min) και δείγματος γραφενίων με περισσότερα στρώματα (δείγμα 2, 920 °C – 60 min). Στο διάγραμμα (b) παρατίθεται επίσης το φάσμα δείγματος γραφενίων πάνω σε Cu (111) από τη βιβλιογραφία για λόγους σύγκρισης.

του σχετικά πυκνού στρώματος εναπόθεσης το οποίο δεν επιτρέπει στη δέσμη να έρθει σε επαφή με το υπόστρωμα του πυριτίου (wafer).

Έχοντας ως βάση το δεδομένο ότι η ύπαρξη δεσμών Fe-C αποκαλύπτει την ύπαρξη φάσεων καρβιδίου του σιδήρου και έχοντας υπόψιν το σχηματισμό νανοσωληνών άνθρακα με χρήση ανάλογων τεχνικών^{82,83} προτείνεται ο παρακάτω μηχανισμός ανάπτυξης. Το καρβίδιο του σιδήρου σχηματίζεται με διάχυση του ατομικού άνθρακα που προέρχεται από τη διάσπαση του οργανικού τμήματος του φεροκενίου στα σωματίδια του σιδήρου. Το γραφένιο πυρηνώνεται στην επιφάνεια του καρβιδίου του σιδήρου με διάχυση του άνθρακα προς την εξωτερική επιφάνεια και σχηματίζεται γύρω από τα σωματίδια του καρβιδίου.

Συμπεράσματα

Αναπτύχθηκε γραφένιο λίγων στρωμάτων με χρήση ενός κοινού προδρόμου ανάπτυξης CNTs του φεροκενίου, με χημική εναπόθεση ατμών σε ένα στάδιο πάνω σε υποστρώματα Si (wafers). Το υλικό γραφενίων αποτελείται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, από 2-3 στρώματα όπως καταδεικνύεται από τη φασματοσκοπία Raman με έντονες και συμμετρικές ζώνες 2D λόγω της απουσίας κατεργασίας τροποποίησης κατά την παρασκευή του (οξειδωση ή αναγωγή) και διατηρώντας με αυτό τον τρόπο τις ιδιότητες του καθαρού γραφενίου. Η χρήση του φεροκενίου ως προδρόμου για την ανάπτυξη γραφενίων σε αναλογία με τη σύνθεση των CNTs προσδίδει ευελιξία προς την κατεύθυνση της οργανωμένης ανάπτυξης των δύο πιο υποσχόμενων γραφιτικών νανοδομών του πεδίου έρευνας που μας απασχολεί μέσω μιας κοινής μονάδας παραγωγής. Τα ανωτέρω σε συνδυασμό με την εμπλοκή της χημικής εναπόθεσης ατμών, η οποία είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική στη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής, συνιστούν χαρακτηριστικά που ευνοούν την κλιμάκωση της διεργασίας παρασκευής.

4.3. Σύνθεση γραφενίων με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) CH₄ σε υποστρώματα Cu.¹³²

Τα γραφένια έχουν δημιουργήσει έντονο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα λόγω των μηχανικών τους ιδιοτήτων και των μεγάλων δυνατοτήτων εφαρμογής τους σε ηλεκτρονικές συσκευές. Η επιθυμητή μεγάλη κλίμακας παραγωγή των γραφενίων έχει δώσει ώθηση στην διεξαγωγή μιας σειράς πρόσφατων ερευνών των μεθόδων ανάπτυξης σε μεγάλες επιφάνειες μονού (ή μερικών) στρωμάτων γραφενίου, με μεθόδους που περιλαμβάνουν πολύ υψηλού κενού θερμική κατεργασία μονού κρυστάλλου SiC ή χημική εναπόθεση ατμών (CVD) σε μια καταλυτική μεταλλική επιφάνεια όπως είναι το Pt, Ru, Ni, ή Cu. Η ομοιομορφία του πάχους των σχηματιζόμενων γραφενίων με CVD αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο και οι αναφορές μέχρι σήμερα δίνουν περιορισμένη επίτευξη του ελέγχου αυτής της παραμέτρου.^{132,133}

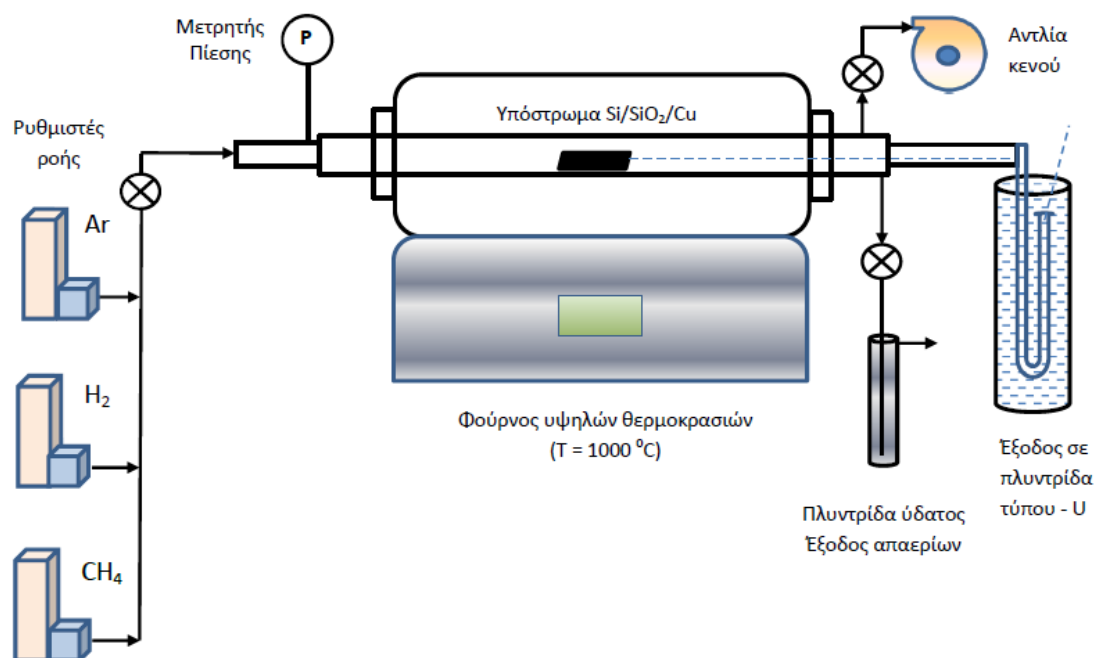
Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση του πάχους του υμενίου του εναποτιθέμενου Cu, όπως επίσης της συγκέντρωσης του CH₄ και H₂ και του τρόπου /ρυθμού ψύξης των δειγμάτων, στη σύνθεση και ομοιομορφία του πάχους (δημιουργούμενων στρωμάτων) του γραφενίου που συντίθεται με την μέθοδο της CVD σε ατμοσφαιρική πίεση.

Πειραματική διαδικασία

Εξετάζεται μια σειρά υποστρωμάτων Si (wafer p-type) στα οποία δημιουργείται επιφανειακό στρώμα SiO₂ πάχους 100 ή 300 nm και επιστρώνονται με λεπτό υμένιο Cu με τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών (sputtering) σε πάχος στρωμάτων 0.25, 0.5, 1 και 2 μm. Η θερμοκρασία της σύνθεσης γραφενίων είναι 1000 °C σε περιβάλλον Ar, H₂ και πρόδρομο – πηγή άνθρακα CH₄. Όλα τα αέρια είναι καθαρότητας 99,999%. Η διάταξη της διεργασίας CVD παρατίθεται στο σχήμα 1 όπως και ο τρόπος ταχείας εξαγωγής των δειγμάτων μετά το πέρας της εναπόθεσης. Τα δείγματα (περίπου 1 cm²) προς εναπόθεση τοποθετούνται στο κέντρο της ισόθερμης ζώνης του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών, το σύστημα απαερώνεται έως 10⁻² mbar και ελέγχεται για διαρροές. Έπειτα διοχετεύεται Ar με ροή 500 ml/min και H₂ με ροή 25 ml/min και η θερμοκρασία αυξάνεται με ρυθμό 10 °C/min έως τους 1000 °C. Στους 1000 °C γίνεται η θερμική κατεργασία (αναγωγή) των υποστρωμάτων Cu για 30 min

με ροές Ar 1000 ml/min και H₂ 50 ml/min. Ακολουθεί το στάδιο της εναπόθεσης με ροή CH₄ που ρυθμίζεται σε 10 ml/min για χρόνο 2 min και 50 ml/min για άλλα 5 ή 10 min, διατηρώντας ή διακόπτοντας τη ροή του H₂.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ανάπτυξης γραφενίων με χημική εναπόθεση ατμών σε υπόστρωμα Si/SiO₂/Cu σε περιβάλλον Ar/H₂ και πηγή άνθρακα CH₄.

Αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες των εναποθέσεων γραφενίων παρατίθενται στον πίνακα 1. Με το τέλος της εναπόθεσης εξάγεται το δείγμα μέσα σε χρόνο 1 min σε σημείο του αντιδραστήρα που βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εξαγωγή γίνεται με χειροκίνητη έλκυση του δειματοφορέα των υποστρωμάτων ο οποίος είναι προσδεδμεμένος σε ανοξειδωτή ίνα διαμέτρου 0.5 mm η οποία διέρχεται από πλυντρίδα ύδατος σχήματος U ώστε να αποφεύγεται εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα στο σύστημα της εναπόθεσης. Σε δύο από τα πέντε πειράματα εναποθέσεως γραφενίων η εξαγωγή των δειγμάτων γίνεται αμέσως μετά το πέρας του χρόνου εναποθέσεως χωρίς να διακοπεί η ροή του CH₄ και στα υπόλοιπα τρία μηδενίζεται η ροή του CH₄ και η εξαγωγή των δειγμάτων γίνεται με την παρέλευση 5 min και την έκπλυση του αντιδραστήρα από το CH₄ και τις οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της CVD.

Στον πίνακα 1 που ακολουθεί παρατίθενται μόνο οι μεταβαλλόμενες παράμετροι των εναποθέσεων καθώς η θερμοκρασία της εναποθέσεως (1000 °C) ο ρυθμός ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας (10 °C/min), οι ροές Ar (500 ml/min) και H₂ (25 ml/min) κατά την άνοδο της θερμοκρασίας και 1000 ml/min και 50 ml/min αντίστοιχα κατά το στάδιο της ισόθερμης αναγωγής (30 min) στους 1000 °C, είναι σταθερές σε όλες τις εναποθέσεις.

Όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία Raman με φασματόμετρο Raman InVia Renishaw με laser που λειτουργεί σε μήκος κύματος 514 nm. Στα δεδομένα της φασματοσκοπίας έγινε προσομοίωση με κατανομή Lorentzian και εξήχθησαν οι κρίσιμες παράμετροι για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας και ποσότητας των στρωμάτων γραφενίων που παράγονται. Ειδικά για τον λόγο I_{2D}/I_G χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση (1) για τον προσδιορισμό της τιμής I σε κάθε περίπτωση:

$$(1) \quad I = A/Fwhm,$$

όπου **A** είναι η επιφάνεια (μετά από ολοκλήρωση) που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη κορυφή και το **Fwhm** είναι το μέγιστο πλάτος της συγκεκριμένης κορυφής στο μισό του ύψους της.

Τα κριτήρια για τον προσδιορισμό του αριθμού των στρωμάτων των γραφενίων με βάση τη βιβλιογραφία είναι¹²⁶ :

Το Fwhm της 2D κορυφής να είναι $27.5 \pm 3.8 \text{ cm}^{-1}$ για το μονού στρώματος γραφένιο (ο λόγος I_{2D}/I_G είναι συνήθως > 2). Για τα υπόλοιπα στρώματα γραφενίων το Fwhm να είναι $51.7 \pm 1.7 \text{ cm}^{-1}$, $56.2 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$, $63.1 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$ και $66.1 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$ για τα δύο, τριών, τεσσάρων και πέντε στρωμάτων γραφένια.

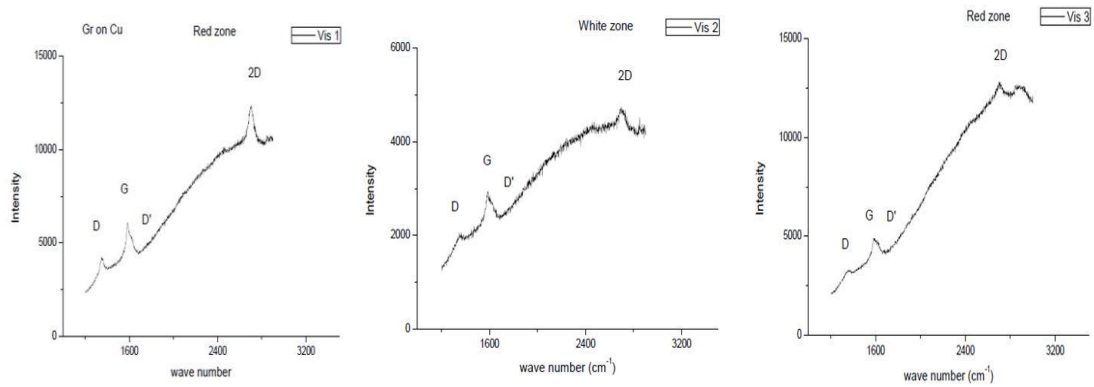
Πίνακας 1. Συνθήκες CVD γραφενίων σε υποστρώματα Cu με πηγή άνθρακα CH₄.

A/A Διεργασίας CVD	Πάχος στρωμάτων SiO ₂ /Cu (nm/μm) πάνω σε Si (p type wafer)	Ροές Ar/H ₂ (ml/min) κατά τη CVD στους 1000 °C	Ροή CH ₄ (ml/min) κατά τη CVD στους 1000 °C	Χρόνος ισόθερμης έκπλυσης του αντιδραστήρα χωρίς ροή CH ₄ πριν την εξαγωγή του δείγματος (min)
CVD 1	100/1 (RT sputtering)	1000/50	10 ml/min για 2 min και 50 ml/min για 5 min	0
CVD2	300 nm/0.25 μm 300 nm/ 0.5 μm 300 nm/1 μm 300 nm/2 μm (σε όλα τα δείγματα sputtering Cu σε RT)	1000/50	10 ml/min για 2 min και 50 ml/min για 5 min	5
CVD 3	300 nm/0.25 μm 300 nm/ 0.5 μm 300 nm/1 μm 300 nm/2 μm (σε όλα τα δείγματα sputtering Cu στους 300 °C)	1000/0	10 ml/min για 2 min και 50 ml/min για 5 min	5
CVD 4	300 nm/ 0.5 μm 300 nm/1 μm 300 nm/2 μm (σε όλα τα δείγματα sputtering Cu στους 300 °C)	1000/0	10 ml/min για 2 min και 50 ml/min για 5 min	5
CVD 5	300 nm/1 μm 300 nm/2 μm (σε όλα τα δείγματα sputtering Cu στους 300 °C)	1000/0	10 ml/min για 2 min και 50 ml/min για 5 min	0

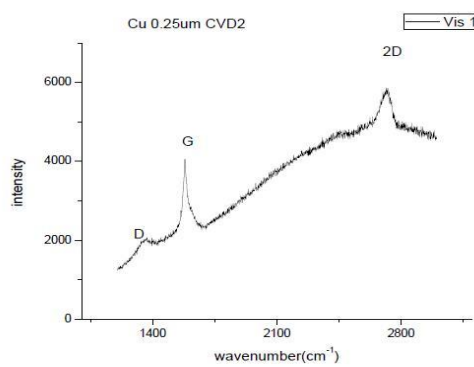
Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα φάσματα Raman για κάθε δείγμα και ακολουθεί πίνακας με τις κρίσιμες παραμέτρους που υπολογίζονται όπως επίσης και

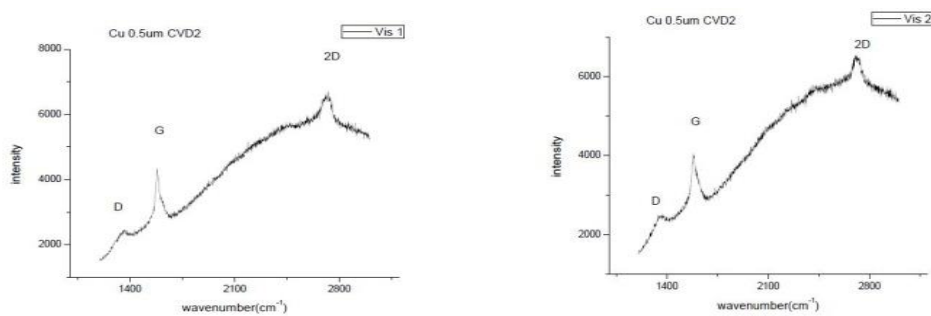
του αριθμού των στρωμάτων γραφενίων που αναπτύσσονται.



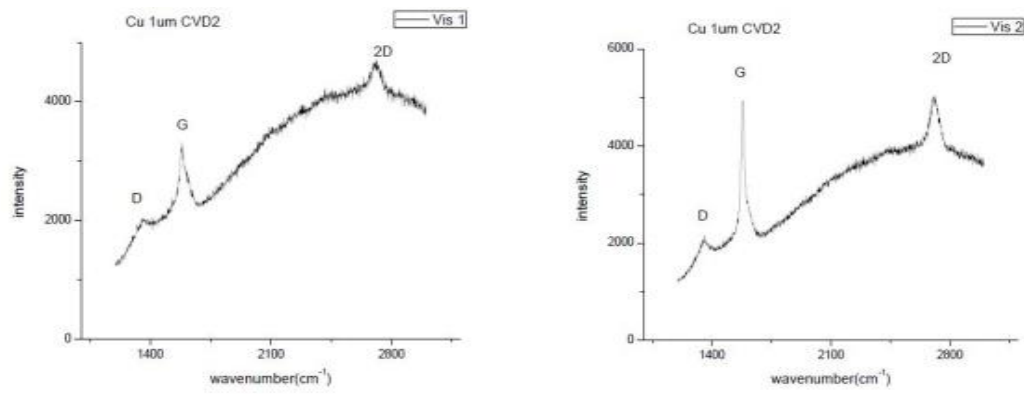
Σχήμα 2. Φάσματα Raman (laser 514 nm) του δείγματος Si/SiO₂ 100 nm/Cu 1μm του CVD 1 (3 διαφορετικές περιοχές).



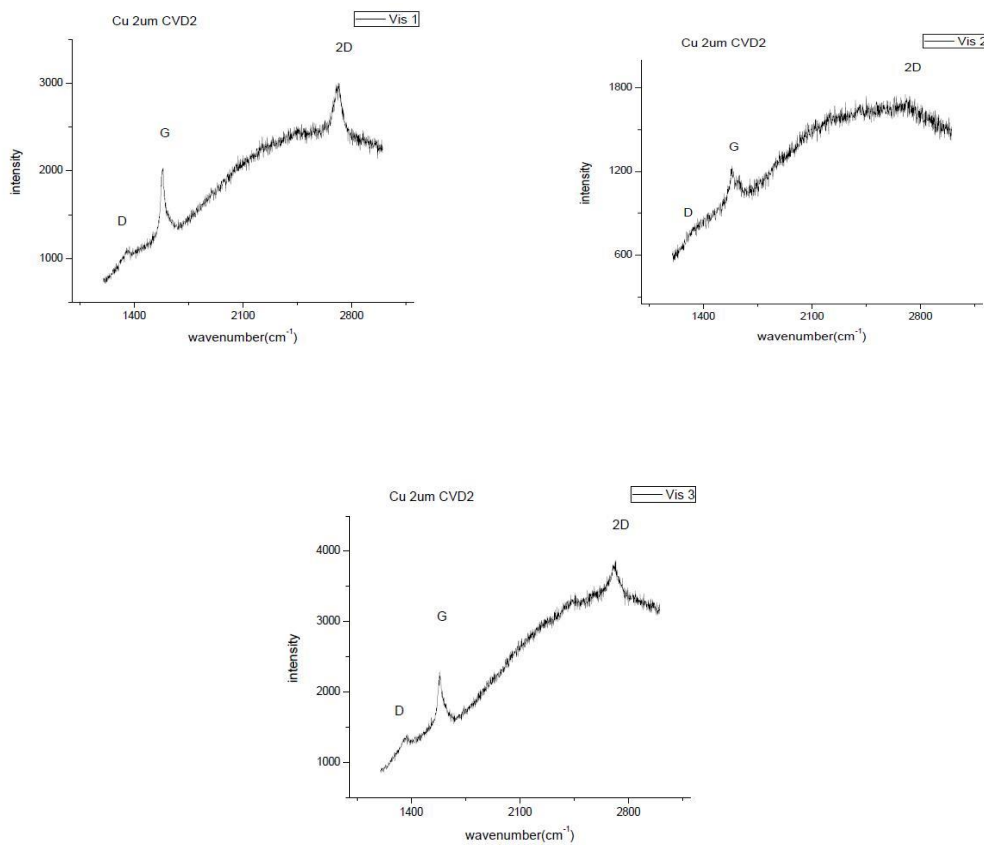
Σχήμα 3. Φάσμα Raman (laser 514 nm) του δείγματος Si/SiO₂ 300 nm/Cu 0.25μm του CVD 2.



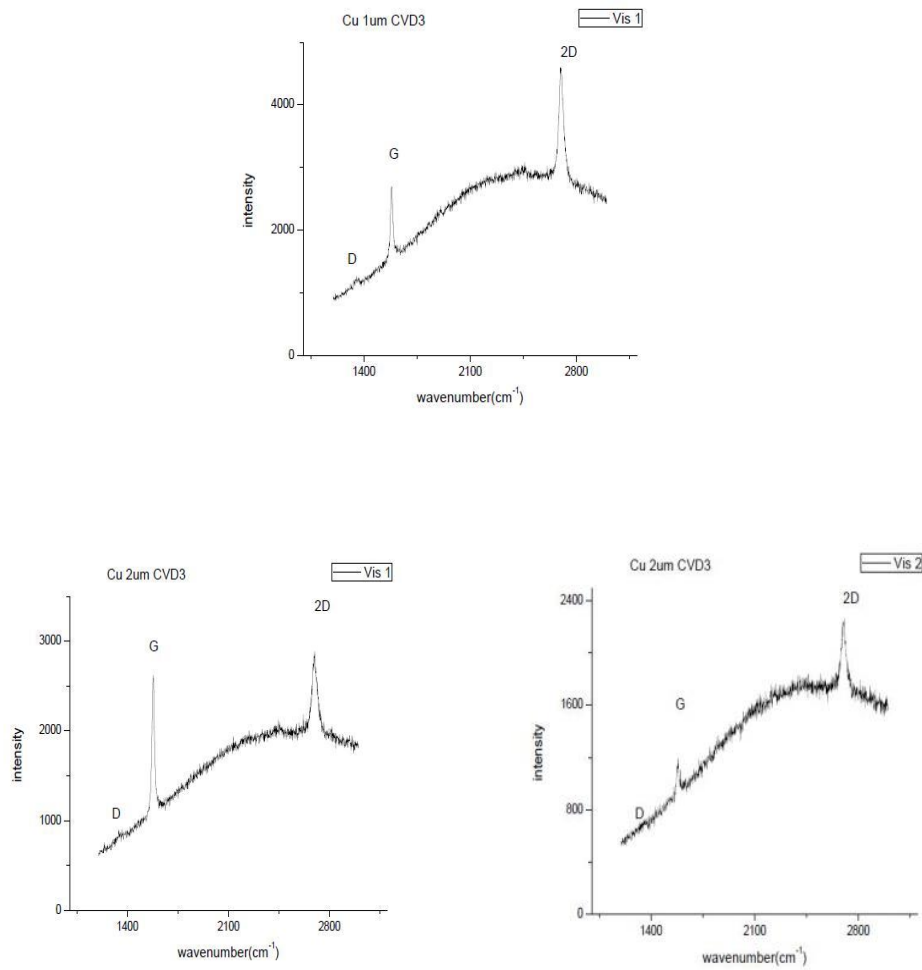
Σχήμα 4. Φάσματα Raman (laser 514 nm) του δείγματος Si/SiO₂ 300 nm/Cu 0.5μm του CVD 2 (2 διαφορετικές περιοχές).



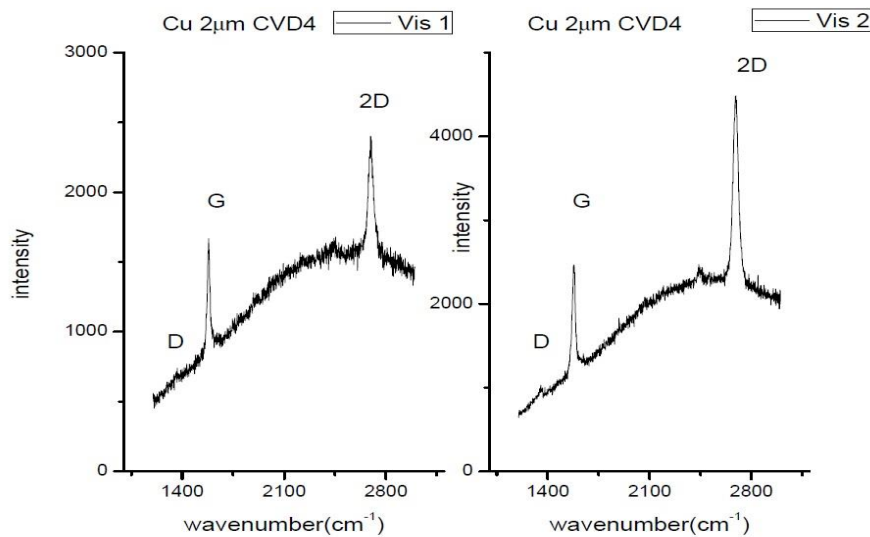
Σχήμα 5. Φάσματα Raman (laser 514 nm) του δείγματος Si/SiO₂ 300 nm/Cu 1µm του CVD 2 (2 διαφορετικές περιοχές).



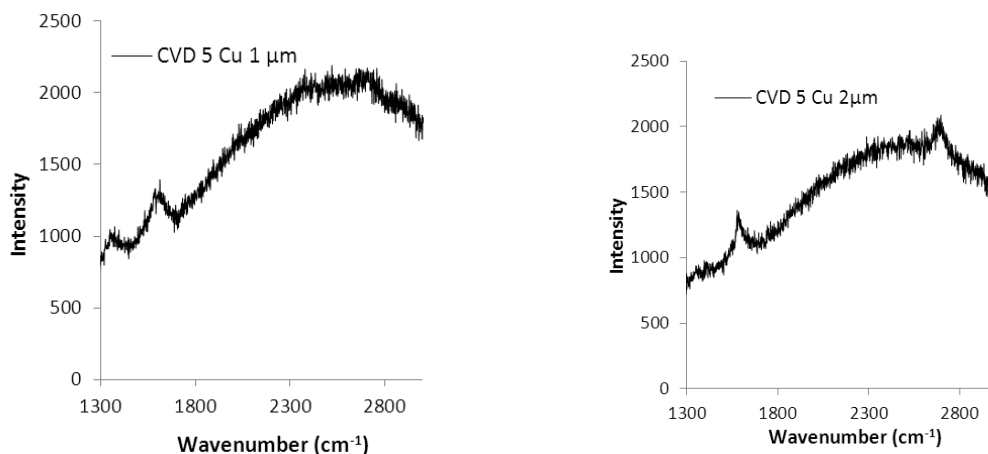
Σχήμα 6. Φάσματα Raman (laser 514 nm) του δείγματος Si/SiO₂ 300 nm/Cu 2µm του CVD 2 (3 διαφορετικές περιοχές).



Σχήμα 7. Φάσματα Raman (laser 514 nm) των δειγμάτων Si/SiO₂ 300 nm (sputtering στους 300 °C)/Cu 1μm και 2 μm του CVD 3 (στο δείγμα Cu 2 μm σε 2 διαφορετικές περιοχές).

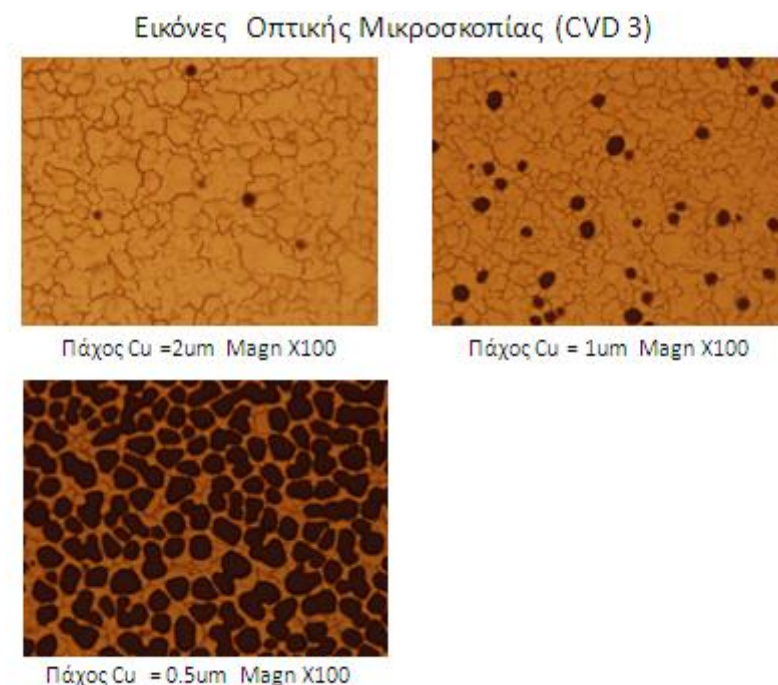


Σχήμα 8. Φάσματα Raman (laser 514 nm) των δειγμάτων Si/SiO₂ 300 nm (sputtering στους 300 °C)/Cu 2μm του CVD 4 (σε 2 διαφορετικές περιοχές).



Σχήμα 9. Φάσματα Raman (laser 514 nm) των δειγμάτων Si/SiO₂ 300 nm (sputtering στους 300 °C)/Cu 1 μm και 2μm του CVD 5.

Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα δείγματα με πάχος στρώματος Cu 0.25 και 0.5 μm (λεπτά στρώματα) παρατηρήθηκαν ατέλειες, κενά και αποκολλήσεις υλικού μετά τη χημική εναπόθεση ατμών γεγονός που οδήγησε στον χαρακτηρισμό μόνο των δειγμάτων των οποίων τα στρώματα Cu έχουν πάχος 1 και 2 μm. Χαρακτηριστικά παρατίθενται οι εικόνες οπτικής μικροσκοπίας μετά το CVD 3 (Σχήμα 10).



Σχήμα 10. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας των δειγμάτων μετά το CVD 3 και για πάχος στρώματος Cu 0.5, 1, και 2 μm. Τα στίγματα στην επιφάνεια οφείλονται σε απώλεια υλικού (Cu).

Στον επόμενο Πίνακα 2 παρατίθενται αναλυτικά όλα τα αποτελέσματα από την μαθηματική ανάλυση των φασμάτων Raman για τα δείγματα των 5 CVD. Η ανάλυση των επιφανειών των κορυφών έγινε με προσαρμογή σε Λορεντζιανή.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα αναλύσεων Raman των παρασκευασθέντων δειγμάτων μετά από μαθηματική επεξεργασία (Lorentzian fitting) .

A/A CVD	Πάχος Στρώματος Cu	Αριθμός Μετρήσεων Raman	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	Fwhm2D (cm^{-1})	X_G (cm^{-1})	X_{2D} (cm^{-1})	Αριθμός στρωμάτων γραφενίου
<u>CVD</u> <u>1</u>	1 μm	Vis 1	0.48	1.21	49.41	1583.4	2702.3	2
	1 μm	Vis 2	0.37	0.91	65.6	1583.6	2703.7	3
	1 μm	Vis 3	0.34	0.88	57.3	1584.7	2703	3-4 Turbostratic
<u>CVD</u> <u>2</u>	0.25 μm	Vis 1	0.17	0.64	67.5	1584	2716.5	μερικά
	0.5 μm	Vis 1	0.16	0.61	74.2	1584.3	2712.8	μερικά
		Vis 2	0.19	0.59	58.9	1585.5	2712.8	μερικά
	1 μm	Vis 1	0.16	0.57	78.9	1585	2714.6	μερικά
		Vis 2	0.12	0.41	57.3	1583	2709.5	μερικά
	2 μm	Vis 1	0.13	0.81	64.2	1585	2712.2	5-6
		Vis 2	-	-	-	1590.4	-	-
Vis 3		0.35	1.31	94	1584.3	2710	4	
<u>CVD</u> <u>3</u>	1 μm	Vis 1	0.11	1.61	33.21	1583.8	2700	?
	2 μm	Vis 1	0.06	0.53	40.4	1579.7	2697.7	μερικά
		Vis 2	0.26	2.01	38.14	1581.2	2701.9	1
<u>CVD</u> <u>4</u>	2 μm	Vis 1	0.09	1.03	39.43	1581.5	2697.6	μερικά turbostratic
		Vis 2	0.09	1.8	39.22	1578.4	2692.8	1
<u>CVD</u> <u>5</u>	1 μm	Vis 1	0.72	0.38	81.4	1592.6	2705	Γραφικό/ άμορφο
	2 μm	Vis 2	0.28	0.77	58.82	1586.7	2693.4	Μερικά turbostratic

Συμπεράσματα

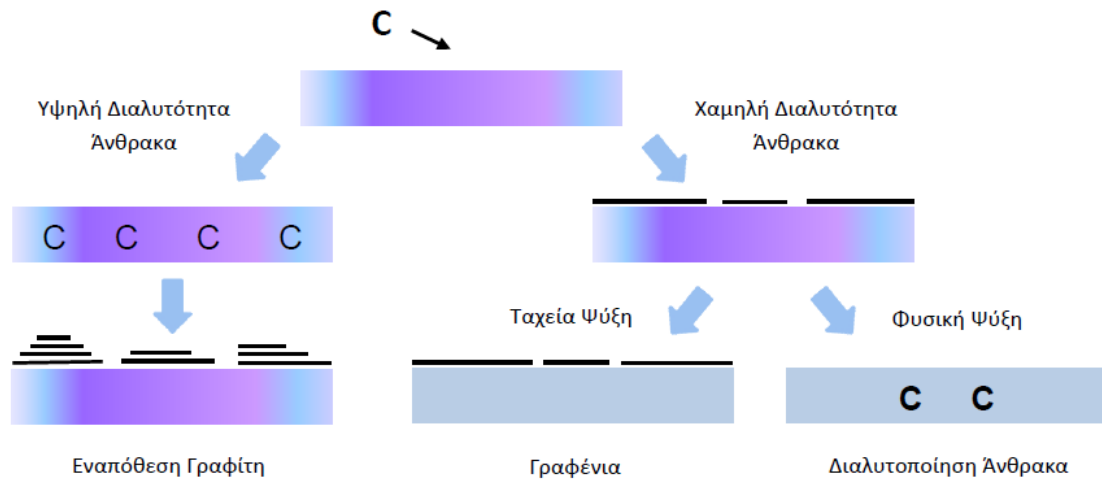
Από τον πίνακα 2 έπεται ότι τα καλύτερα αποτελέσματα (σύνθεση γραφενίου ενός στρώματος) αντιστοιχούν στα ιδίων εφαρμοσθεισών συνθηκών CVD 3 και 4. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται δημιουργία μονού στρώματος γραφενίου όταν:

- Το πάχος του στρώματος Cu είναι 1 ή 2 μm (πιθανώς το πάχος των 2 μm ή μεγαλύτερο είναι το επιθυμητό από την άποψη της ομοιομορφίας και συνοχής στην υψηλή θερμοκρασία εναπόθεσης αυτή των 1000 °C).
- Η φυσική εναπόθεση (sputtering) του Cu γίνεται σε $T = 300$ °C.
- Με απουσία H_2 κατά το στάδιο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CH_4).
- Όταν γίνεται έκπλυση (purge) του θαλάμου της εναπόθεσης για 5 min κατά το ισόθερμο στάδιο μετά το πέρας της CVD και πριν την ταχεία εξαγωγή του δείγματος¹³⁴. Πιθανώς με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται εναπόθεση ανεπιθύμητων ανθρακούχων σωματιδίων που είναι παρόντα στο θάλαμο της αντίδρασης κατά την γρήγορη εξαγωγή του δείγματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή επιτυγχάνεται η βέλτιστη ισορροπία φάσεων για τη διαμόρφωση μονο- μοριακού στρώματος γραφενίου.

Για την βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων γραφενίων μετά την παρατήρηση ότι το στρώμα του Cu αποκολλάται από το wafer πρέπει να αναζητηθεί η λύση της χρήσης εμπορικών λεπτών φύλλων Cu και την επανάληψη των συνθηκών της βέλτιστης εναπόθεσης. Δεδομένου ότι η χημειορόφηση – διάσπαση του CH_4 στο Cu είναι καθαρά επιφανειακό φαινόμενο η αύξηση του πάχους του στρώματος Cu δεν αναμένεται να επηρεάσει έντονα τον χαρακτήρα των παραγομένων προϊόντων. Επίσης απαιτείται η προσπάθεια εξομάλυνσης των ανομοιομορφιών της επιφάνειας του Cu είτε με ανύψωση της θερμοκρασίας αναγωγής του υποστρώματος στους 1090 °C είτε με χρήση τεχνικών ηλεκτρόλυσης.

Μια γενική παρουσίαση των πιθανών προϊόντων κατά την διεργασία της χημικής εναπόθεσης ατμών για την παρασκευή γραφενίων παρατίθεται στο επόμενο σχήμα

11.



Σχήμα 11. Παραγόμενα γραφικά προϊόντα υπό διάφορες συνθήκες χημικής εναπόθεσης ατμών.¹³⁵

Συνοπτικά, παρουσιάστηκε μια υποσχόμενη προσέγγιση για την παρασκευή γραφενίων μονού στρώματος και μερικών στρωμάτων και εφαρμογή τους σε περατά από το φως ηλεκτρόδια για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές όπως οι κυψελίδες ηλιακών συστημάτων, οι αισθητήρες αφής και παρόμοια εύκαμπτα ηλεκτρονικά συστήματα στο μέλλον.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

- Αναπτύχθηκαν δύο τεχνικές CVD (κεφάλαιο 1) για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε μορφή προσανατολισμένων σειρών.

Η πρώτη μέθοδος βασίζεται στο σύστημα καμφορά/φεροκένιο στους 850 °C, είναι οικονομική, μικρής επικινδυνότητας και φιλική προς το περιβάλλον όσον αφορά τις πρώτες ύλες. Η μέθοδος της καμφοράς/φεροκενίου οδηγεί σε προσανατολισμένες σειρές νανοσωλήνων άνθρακα με μήκος της τάξεως των 330 μm και διαμέτρους νανοσωλήνων από 30 έως 120 nm. Από τον σχετικά υψηλό λόγο $I_D/I_G = 0.46$ διαφαίνεται πιθανή δευτερογενής θερμική επεξεργασία καθαρισμού ή ρύθμιση του χρόνου της εναπόθεσης σε σχέση πάντα με τις επιθυμητές ιδιότητες ηλεκτρικής αγωγιμότητας του τελικού προϊόντος και το ζητούμενο μήκος των σειρών νανοσωλήνων για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές.

Η δεύτερη μέθοδος βασίζεται στο σύστημα ξυλένιο/φεροκένιο στους 760 °C. Η μέθοδος δίδει, σε δισκίο πυριτίου με στρώση 100 nm SiO_2 , σειρές προσανατολισμένων νανοσωλήνων με μήκος 200 μm και διάμετρους 15 – 65 nm και στο υπόστρωμα SiO_2 Agar Scientific σειρές με μήκος 360 μm και διαμέτρους 64 – 131 nm για εναπόθεση διάρκειας 60 min. Και τα δύο δείγματα εμφανίζουν αρκετά καλό βαθμό γραφίτιοποίησης ($I_D/I_G = 0.23$) και με βάση το κριτήριο του κόστους το υπόστρωμα wafer/100 nm SiO_2 είναι οικονομικότερο δίνοντας λεπτότερες δομές. Η παρουσία H_2 κατά την σύνθεση αυξάνει το βαθμό δυσκολίας της συνθέσεως. Το κριτήριο για πιθανές εφαρμογές μικροηλεκτρονικής είναι οι αγωγιμότητες που εμφανίζουν τα υλικά. Μια δεύτερη εφαρμογή, αυτή των μεμβρανών διαχωρισμού αερίων ή υγρών (π.χ. αφαλάτωση) αναπτύσσεται ήδη με τον εμποτισμό των σειρών νανοσωλήνων άνθρακα με γραμμικό πολυστυρένιο ώστε να παρασκευασθούν υμένα διαχωρισμού (μεμβράνες διαχωρισμού).

- Για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος αναπτύχθηκαν επίσης δύο τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Η πρώτη αφορά στο σύστημα εναπόθεσης Fe/Co/MgO/αιθανόλη στους 800 °C υπό κενό και δίδει κυρίως νανοσωλήνες με μεταλλικές ιδιότητες αγωγιμότητας και διαμέτρους κυρίως 0.92 nm και 1.07 nm. Επίσης, από τη θερμοσταθμική ανάλυση εξάγεται ότι η καθαρότητα του δείγματος φθάνει το 95.4% κατά βάρος χωρίς θερμική επεξεργασία καθαρισμού και η εσωτερική επιφάνεια του δείγματος φθάνει τα 550 m²/g, τιμή συγκριτικά υψηλή που το καθιστά πιθανό υποψήφιο για εφαρμογές καταλυτικής μετατροπής ή καταλυτικής

ροφήσεως (τεχνολογίες υδρογόνου). Η δεύτερη τεχνική αυτή του συστήματος εναπόθεσης Fe/MgO/CH₄ στους 850 °C δίδει κυρίως ημιαγωγίμους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με χαρακτηριστικές διαμέτρους 1.57 nm και μικρό ποσοστό μεταλλικής αγωγιμότητας σωλήνες με διάμετρο 1.82 nm. Εμφανίζει επίσης υψηλή καθαρότητα (94.7 % κατά βάρος). Τέλος, οι θερμοκρασίες συνθέσεως των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (800 °C και 850 °C) είναι σχετικά χαμηλές και η επιλογή του τελικού προϊόντος αφορά μόνο στην επιθυμητή εφαρμογή.

- Οι σύνθετες μεμβράνες CMCN1, CMCN5 και CMCN6 οι οποίες παρασκευάστηκαν με διοχέτευση της ροής του ρεύματος χημικής εναπόθεσης μέσα από τους πόρους της μεμβράνης έως πίεση 1 bar και ροές C₂H₄ 15, 10 και 15 ml/min αντίστοιχα έδωσαν τις καλύτερες αποδόσεις σε ανάπτυξη νανοσωλήνων με τη μεμβράνη CMCN5 να εμφανίζει, σύμφωνα με την ανάλυση SEM, την μεγαλύτερη και πιο ομοιόμορφη επιφανειακή κάλυψη. Η διοχέτευση της ροής μέσα από τους μικροπόρους της μεμβράνης με την άνοδο της θερμοκρασίας και την παρουσία H₂ ίσως οδηγεί σε λεπτότερη και πιο ομοιόμορφη διασπορά του καταλύτη με αποτέλεσμα την αύξηση της αποδόσεως της αντίδρασης σε συνδυασμό με την εξώθηση της ροής να διέλθει του πορώδους δικτύου και του εγγύτερου χώρου δράσης των καταλυτικών σωματιδίων. Καταδεικνύεται ότι η αντίδραση σχηματισμού νανοσωλήνων έλαβε χώρα και στο ενδιάμεσο στρώμα της μεμβράνης υποβοηθούμενη και από τη μικρή διάμετρο των πόρων που δρα και ως πρότυπο – μήτρα σχηματισμού. Μετρήσεις διαπερατότητας αερίων απαιτείται να διεξαχθούν μελλοντικά για την μελέτη της ικανότητας διαχωρισμού των παρασκευασθεισών μεμβρανών.

- Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων για τις διαπεράσεις της σύνθετης μεμβράνης αλουμίνας με ξυλένιο/φεροκένιο ως σύστημα εναπόθεσης παρατηρείται μια σημαντική μείωση των διαπεράσεων στη σύνθετη μεμβράνη σε σχέση με την μη τροποποιημένη μεμβράνη αναφοράς πάνω από 50% για όλα τα μετρηθέντα αέρια. Ειδικότερα για το βαρύτερο και μεγαλύτερο μόριο του SF₆ η μείωση στη διαπέραση φθάνει το 60.5% του N₂ το 58% και του CO₂ το 54.7% γεγονός που υποδηλώνει την επίτευξη τροποποίησης των χαρακτηριστικών διαπέρασης της μεμβράνης. Γενική παρατηρούμενη τάση συνιστά ο συνδυασμός αύξησης της εκλεκτικότητας και μείωσης του μεγέθους των πόρων και των ροών. Πιθανόν η μείωση να αφορά κυρίως διαστάσεις πόρων πάνω από τα 5 Å με αρχική διάμετρο πόρων μεμβράνης τα 10 Å. Για την ανάπτυξη μεμβράνης μοριακού ηθμού απαιτείται μέγεθος πόρων 3-5 Å

και θα απαιτηθεί μελλοντική περαιτέρω εξέταση των παραμέτρων της χημικής εναπόθεσης ατμών όπως ο χρόνος, η πίεση, η θερμοκρασία και ο ρυθμός εισαγωγής του διαλύματος ξυλενίου/φεροκενίου. Πιθανώς η αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατόν να οδηγήσει σε σχηματισμό δομών άνθρακα μικρότερων διαστάσεων ώστε να τροποποιηθεί σημαντικά το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης κάτω από τα 5 Å.

- Είναι εφικτό να παρασκευασθούν νανοσωλήνες άνθρακα σε προσανατολισμένες σειρές με απλό τρόπο χωρίς την χρήση αερίων υψηλού κινδύνου ή καταλυτών υψηλού κόστους. Στην πρώτη περίπτωση της εναπόθεσης του στρώματος άνθρακα στην επιφάνεια του κεραμικού υποστρώματος αλουμίνας (AAO) η προκύπτουσα δομή είναι δυνατόν να λειτουργήσει ως σύνθετη ασύμμετρη μεμβράνη διαχωρισμού αερίων, κρίνεται δε απαραίτητη η μελέτη της δυνατότητας ενεργοποίησης του στρώματος άνθρακα ώστε να καταστεί πορώδες.

Στις άλλες τρεις περιπτώσεις πρέπει να εξεταστούν οι δυνατότητες εφαρμογής σε διαχωρισμούς από υγρή φάση λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους πόρου (π.χ. αφαλάτωση) ή για την περίπτωση της εφαρμογής σε φωτοβολταϊκά συστήματα ή για κυκλώματα μικροηλεκτρονικής (προσανατολισμένες σειρές νανοσωλήνων). Εδώ απαιτείται μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων (αγωγιμότητα) οι οποίες εξαρτώνται και από το βαθμό γραφίτιοποίησης των νανοσωλήνων.

- Τα παρασκευασμένα μαγνητικά CNTs εμφανίζουν μονοδιασπορά, μεγάλη ειδική επιφάνεια, ενισχυμένο υδρόφιλο χαρακτήρα, μαγνητική συμπεριφορά και υψηλή βαθμό πλήρωσης με φαρμακευτική ουσία. Τα παρασκευασθέντα magCNTs ενδείκνυται για περαιτέρω διερεύνηση ώστε να αξιολογηθεί το θεραπευτικό τους δυναμικό. Το γεγονός ότι τα μαγνητικά σωματίδια ενθυλακώνονται στα τοιχώματα των νανοσωλήνων εξασφαλίζει την ποιότητα και σταθερότητά τους ακόμα και υπό συνθήκες που μπορούν να ελαχιστοποιήσουν την δυνατότητα έκθεσης στο περιβάλλον μεταλλικών σωματιδίων όπως παρατεταμένη κατεργασία με ισχυρά οξέα ή έκθεση σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία που τείνει να προκαλεί αποκόλληση και συσσωμάτωση. Επιπρόσθετα η εισαγωγή μαγνητικών ιδιοτήτων γίνεται στο εσωτερικό των γραφίτικων τοιχωμάτων με αποτέλεσμα να παραμένουν οι εξωτερικές και οι εσωτερικές επιφάνειες διαθέσιμες για τροποποίηση /πρόσδεση ή και πλήρωση. Περαιτέρω τα magCNTs έχουν από την κατασκευή τους ανοιχτά άκρα λόγω του μηχανισμού ανάπτυξης που βασίζεται στο υπόστρωμα, και διασφαλίζουν άμεση πρόσβαση στο εσωτερικό του νανοσωλήνα. Το θεραπευτικό δυναμικό των magCNTs

που προκύπτει από τον συνδυασμό υψηλής βαθμού πλήρωσης με φαρμακευτική ουσία και δυνατότητας κατευθυνόμενης μεταφοράς παρουσία μαγνητικού πεδίου είναι πολύ πιθανό να ενισχυθεί περαιτέρω από την ικανότητα διάγνωσης του καρκίνου σε πρώιμο στάδιο λόγω της έντονης ενίσχυσης του προσδοκώμενου σήματος MRI από την παρουσία των μαγνητικών σωματιδίων στην υβριδική δομή. Επίσης λόγω του ότι επιτρέπει επιπρόσθετες θεραπευτικές παρεμβάσεις, όπως επαγόμενη ακτινοβολία και μαγνητική υπερθερμία λόγω των συνδυασμένων ιδιοτήτων επαγωγής θερμότητας, οι οποίες οφείλονται στο γραφικό υλικό και στα ενθυλακωμένα μεταλλικά σωματίδια αντίστοιχα. Για να εξετάσουμε τη θεραπευτική αποτελεσματικότητα των υβριδικών magCNTs που πληρώνονται με φάρμακο, σε καλλιέργειες καρκινικών κυττάρων και πειραματικούς ζωικούς όγκους διεξάγεται περαιτέρω έρευνα από την ομάδα μας σε συνεργασία με Ινστιτούτα Βιολογίας.

- Αναπτύχθηκαν μαγνητικές νανοδομές γραφενίων αποτελούμενες από 2-5 στρώματα γραφενίων που ενσωματώνουν μαγνητικά νανοσωματίδια. Το υλικό εμφανίζει υψηλή γραφική ποιότητα εξ αιτίας της απουσίας οποιασδήποτε επεξεργασίας τροποποίησης (οξειδωση/αναγωγή, χημική σύνδεση ενώσεων ή σωματιδίων, κ.λπ.) διατηρώντας έτσι τις ιδιότητες του καθαρού γραφενίου και συνδυάζοντας τες με μαγνητική ευαισθησία που προέρχεται από τα εγκλεισμένα σωματίδια. Η ενθυλάκωση των σωματιδίων παρέχει τη σταθερότητα στο τελικό υβριδισμένο υλικό εξαλείφοντας τις δυνατότητες συσσωματώσεως σωματιδίων, αποκολλήσεως ή διασπάσεως κατά την έκθεση στο περιβάλλον εφαρμογής, ενώ ο σχηματισμός του μεσοπορώδους στα ενδιάμεσα διαστήματα κατά την ανάπτυξη μπορεί να διευκολύνει την πρόσβαση στα ενεργά κέντρα του υλικού. Η ανάπτυξη πραγματοποιείται σε σχετικά ήπιες θερμοκρασίες (740 °C) και λαμβάνει χώρα σε ένα βήμα άμεσα, στις επιφάνειες πυριτίου με CVD, η οποία είναι μια ευρέως χρησιμοποιημένη τεχνική στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής και ευνοείται έτσι η κλιμάκωση της διεργασίας σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν μαγνητοηλεκτρονικά (magnetoelectronics) υψηλής απόδοσης, την αποθήκευση δεδομένων υψηλής πυκνότητας, τις μαγνητικές νανοδιατάξεις (nanodevices), και την ηλεκτροχημική αποθήκευση και παροχή ενέργειας.

- Αναπτύχθηκε γραφένιο λίγων στρωμάτων με χρήση ενός κοινού προδρόμου ανάπτυξης CNTs του φεροκενίου, με χημική εναπόθεση ατμών σε ένα στάδιο πάνω σε υποστρώματα δισκία (wafers) Si. Το υλικό γραφενίων αποτελείται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, από 2-3 στρώματα όπως καταδεικνύεται από τη

φασματοσκοπία Raman με έντονες και συμμετρικές ζώνες 2D λόγω της απουσίας κατεργασίας τροποποίησης κατά την παρασκευή του (οξειδωση ή αναγωγή) και διατηρώντας με αυτό τον τρόπο τις ιδιότητες του «καθαρού» γραφενίου. Η χρήση του φεροκενίου ως προδρόμου για την ανάπτυξη γραφενίων σε αναλογία με τη σύνθεση των CNTs προσδίδει ευελιξία προς την κατεύθυνση της οργανωμένης ανάπτυξης των δύο πιο υποσχόμενων γραφιτικών νανοδομών του πεδίου έρευνας που μας απασχολεί μέσω μιας κοινής μονάδας παραγωγής. Τα ανωτέρω σε συνδυασμό με την εμπλοκή της χημικής εναπόθεσης ατμών, η οποία είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική στη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής, συνιστούν χαρακτηριστικά που ευνοούν την κλιμάκωση της διεργασίας παρασκευής.

- Εντοπίστηκαν CVD συνθήκες (CVD 3 και 4, κεφάλαιο 4.3) που οδηγούν στον σχηματισμό μονού στρώματος γραφενίου.

Για την βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων γραφενίων μετά την παρατήρηση ότι το στρώμα του Cu αποκολλάται από το wafer πρέπει να αναζητηθεί η λύση της χρήσης εμπορικών λεπτών φύλλων Cu και την επανάληψη των συνθηκών της βέλτιστης εναπόθεσης. Δεδομένου ότι η χημειορόφηση – διάσπαση του CH₄ στο Cu είναι καθαρά επιφανειακό φαινόμενο η αύξηση του πάχους του στρώματος Cu δεν αναμένεται να επηρεάσει έντονα τον χαρακτήρα των παραγομένων προϊόντων. Επίσης απαιτείται η προσπάθεια εξομάλυνσης των ανομοιομορφιών της επιφάνειας του Cu είτε με ανύψωση της θερμοκρασίας αναγωγής του υποστρώματος στους 1090 °C είτε με χρήση τεχνικών ηλεκτρόλυσης.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Pilatos G., Vermisoglou E.C., Perdikaki A., Devlin E., Pappas G.S., Romanos G.E., Boukos N., Giannakopoulou T., Trapalis C., Kanellopoulos N.K., Karanikolos G.N., "Carbon", 2014, 66, 467-475.
2. Pilatos G., Vermisoglou E.C., Romanos G.E., Karanikolos G.N., Boukos N., Likodimos V., Kanellopoulos N.K., "Advanced Functional Materials", 2010, 20, 2500-2510.
3. Vermisoglou E.C., Pilatos G., Romanos G.E., Devlin E., Kanellopoulos N.K., Karanikolos G.N., "Nanotechnology", 2011, 22, Art. No. 355602.
4. Vermisoglou E.C., Karanikolos G.N., Pilatos G., Devlin E., Romanos G.E., Veziri C.M., Kanellopoulos N.K., "Advanced Materials", 2010, 22, 473-477.
5. Veziri Ch.M., Karanikolos G.N., Pilatos G., Vermisoglou E.C., Giannakopoulos K., Stogios Ch., Kanellopoulos N.K., "Carbon", 2009, 47, 2161-2173.
6. Vermisoglou E.C., Romanos G.E., Tzitzios V., Karanikolos G.N., Akylas V., Delimitis A., Pilatos G., Kanellopoulos N.K., "Microporous and Mesoporous Materials", 2009, 120, 122-131.
7. Vermisoglou E.C., Pilatos G., Romanos G.E., Karanikolos G.N., Boukos N., Mertis K., Kakizis N., Kanellopoulos N.K., "Microporous and Mesoporous Materials", 2008, 110, 25-36.
8. Veziri Ch.M., Pilatos G., Karanikolos G.N., Labropoulos A., Kordatos K., Kasselouri-Rigopoulou V., Kanellopoulos N.K., "Microporous and Mesoporous Materials", 2008, 110, 41-50.
9. Labropoulos A.I., Vermisoglou E.C., Kakizis N.K., Romanos G.E., Pilatos G.I., Karanikolos G.N., Kanellopoulos N.K., "Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference", 2007, 2819-2826.
10. Vermisoglou E.C., Georgakilas V., Kouvelos E., Pilatos G., Viras K., Romanos G., Kanellopoulos N.K., "Microporous and Mesoporous Materials", 2007, 99, 98-105.

Αναρτημένες Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια με κριτές

1. Vermisoglou E.C., Romanos G.E., Pilatos G., Karanikolos G.N., Kanellopoulos N.K., "Aligned Carbon Nanotube Supported Alumina Membranes for Gas Separations", DSL-2009, Rome, Italy, 24-26 June 2009.
2. Veziri Ch. M., Pilatos G., Kouvelos E., Kordatos K., Rigopoulou-Kaselouri V., and Kanellopoulos N. K., *Optimization of carbon nanotubes growth on calgon granular activated carbon and sorption properties of the composite material*, INSIDE-PORES network of excellence 2nd International School and Workshop, CERTH Thessaloniki February 24-28, 2007.
3. Vermisoglou E.C., Pilatos G., Romanos G., Boukos N. and Kanellopoulos N. K. *Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube Modified Membranes*, INSIDE-PORES network of excellence 2nd International School and Workshop, CERTH Thessaloniki February 24-28, 2007.
4. Veziri Ch., Karanikolos G., Pilatos G., Vermisoglou E., Giannakopoulos K., Stogios Ch., Kanellopoulos N. K., *Growth of Carbon Nanostructures on Porous Supports via CVD*, INSIDE-PORES network of excellence 3rd International Workshop, "New Challenges for Nanoporous Materials" Alicante (Spain) September 24-26, 2007.
5. Pilatos G.I., Andrianopoulos P., Veziri H., Kouvelos E. and Kanellopoulos N. K., *High surface spherical activated carbon absorbents*, INSIDE-PORES network of excellence workshop Montpellier (France), March 19-23, 2006.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Iijima S., Nature, 1991,**354**,56.
2. Gopalakrishnan B.,Subramanyam S.V., Resonance,2002,**7**(12),10-19.
3. Majumder M., Ajayan P. M., In: Enrico Drioli and Lidietta Giorno, Comprehensive Membrane Science and Engineering, Oxford Academic Press., 2010,**1**,291–310.
4. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R., J. Mater. Chem., 2011,**21**,15872–15884.
5. Kumar M.,Ando Y., J. Nanosci. Nanotechnol. 2010,**10**,3739-3758.
6. Cooper D. R., D'Anjou B., Ghattamaneni N., Harack B., Hilke M., Horth A., Majlis N., Massicotte M., Vandsburger L., Whiteway E.,Yu V., ISRN Condensed Matter Physics, 2012, **2012**,Article ID 501686.
7. Thostenson E. T., Renb Z., Chou T.-W., Composites Science and Technology, 2001,**61**,1899–1912.
8. Bhattacharjee C. R., Nath A., J. Chem. Pharm. Res., 2012,**4**(1),706-713.
9. Kim M.S., Rodriguez N.M.,Baker R.T. K., J. Catal., 1991,**131**,60-73.
10. Rodriguez N.M., J. Mater. Res., 1993,**8**,3233.
11. Kumar M., Ando Y.,Chemical Physics Letters 2003,**374**,521–526.
12. Musso S., Porro S., Giorcelli M., Chiodoni A., Ricciardi C., Tagliaferro A., Carbon, 2007,**45**,1133-1136.
13. Zhang Z. J., Wei B. Q., Ramanath G., Ajayan P. M., Applied Physics Letters, 2000,**77**(23),3764-3766.
14. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M., Chemical Physics Letters, 2002,**360**,229–234.
15. Mauron Ph., Emmenegger Ch., Sudan P., Wenger P., Rentsch S., Zuttel A., Diamond and Related Materials, 2003,**12**,780–785.
16. Sundaram R. M., Koziol K. K. K., Windle A. H., Adv. Mater. 2011,**23**,5064–5068.
17. Andrews R., Jacques D., Rao A.M., Derbyshire F., Qian D., Fan X., Dickey E.C., Chen J., Chemical Physics Letters, 1999,**303**,467–474.
18. Magrez A., Seo J. W., Miko C., Hernadi K., Forro L., J. Phys. Chem. B, 2005,**109**,10087-10091.
19. Mionic M., Alexander D. T. L., Forro L., Magrez A., Phys. Stat. Sol. (b) 2008,**245**(10),1915–1918.

20. Kumar M. and Ando Y., *Journal of Physics: Conference Series* 2007, **61**, 643–646
21. Dong H., Lu K., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2009, **6** (2), 216–222.
22. Satishkumar B.C., Govindaraja A., Rao C.N.R., *Chemical Physics Letters*, 1999, **307**, 158–162.
23. Li J., Papadopoulos C., Xu J. M., Moskovits M., *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**, 367.
24. Zhang M., Li J., *Materials Today*, 2009, **12**(6), 12–17.
25. Eres G., Puzos A. A., Gehegan D. B., Cui H., *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 1759.
26. Singh C., Shaffer M. S.P., Windle A. H., *Carbon*, 2003, **41**, 359–368.
27. Kamalakaran R., Terrones M., Seeger T., Kohler-Redlich Ph., Ruhle M., Kim Y. A., Hayashi T., Endo M., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 3385.
28. Kharissova O. V., *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2004, **7**, 50–54.
29. Fan Z., Yan J., Zhi L., Zhang Q., Wei T., Feng J., Zhang M., Qian W., Wei F., *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3723–3728.
30. Hong E.H., Lee K.-H., Oh S.H., Park C.-G., *Adv. Funct. Mater.* 2003, **13**(12), 961–966.
31. Chen M., Chen C.-M., Chen C.-F., *Thin Solid Films*, 2002, **420–421**, 230–234.
32. Sun L.F., Liu Z.Q., Ma X.C., Zhong Z.Y., Tang S.B., Xiong Z.T., Tang D.S., Zhou W.Y., Zou X.P., Li Y.B., Tan K.L., Xie S.S., Lin J.Y., *Chemical Physics Letters*, 2001, **340**, 222–226.
33. Kuwana K., Saito K., *Carbon*, 2005, **43**, 2088–2095.
34. Liua F., Zhanga X., Chenga J., Tuae J., Konga F., Huang W., Chen C., *Carbon*, 2003, **41**, 2527–2532.
35. Smajda R., Mionic M., Duchamp M., Andresen J. C., Forró L., Magrez A., *Phys. Status Solidi C*, 2010, **7**(3–4), 1236–1240.
36. Burian A., Dore J. C., Kyotani T., Honkimaki V., *Carbon*, 2005, **43**, 2723–2729.
37. Danafara F., Razi A. F., Salleha M. A.M., Biaka D. R. A., *Chemical Engineering Journal*, 2009, **155**, 37–48.
38. Wei F., Zhang Q., Qian W.-Z., Yu H., Wang Y., Luo G.-H., Xu G.-H., Wang D.-Z., *Powder Technology* 2008, **183**, 10–20.
39. Zhao J., Guo Q., Shi J., Liu L., Jia J., Liu Y., Wang H., *Carbon*, 2009, **47**, 1747–1751.
40. Wang Y., Wei F., Luo G., Yu H., Gu G., *Chemical Physics Letters*, 2002, **364**, 568–572.

41. Nessim G. D., Seita M., O'Brien K. P., Hart A. J., Bonaparte R. K., Mitchell, R. R., Thompson C. V., *Nano Lett.*, 2009,**9**(10),3398-3405.
42. Wang W., Poudel B., Wang D. Z., Ren Z. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005,**127**,18018-18019.
43. Singh D. K., Iyer P. K., Giri P. K., *J. Appl. Phys.*, 2010,**108**,084313.
44. Hu M., Murakami Y., Ogura M., Maruyama S., Okubo T., *Journal of Catalysis*, 2004,**225**,230–239.
45. Maruyama S., Einarsson E., Murakami Y., Edamura T., *Chemical Physics Letters*, 2005,**403**,320–323.
46. Wang X., Li Q., Xie J., Jin Z., Wang J., Li Y., Jiang K., Fan S., *Nano Lett.*, 2009,**9**(9),3137-3141.
47. Chaisitsak S., Nukeaw J., Tuantranont A., *Diamond & Related Materials*, 2007,**16**,1958–1966.
48. Tian Y., Timmermans M. Y., Partanen M., Nasibulin A. G., Jiang H., Zhu Z., Kauppinen E. I., *Carbon*, 2011,**49**,4636-4643.
49. Pint C. L., Pheasant S. T., Parra-Vasquez A. N. G., Horton C., Xu Y., Hauge R. H., *J. Phys. Chem. C* 2009,**113**,4125–4133.
50. Kong J., Soh H. T., Cassell A. M., Quate C. F., Dai H., *Nature*, 1998,395,878-881.
51. Futaba D. N., Hata K., Yamada T., Mizuno K., Yumura M., Iijima S., *Physical Review Letters*, 2005,**95**,056104.
52. Tanioku K., Maruyama T., Naritsuka S., *Diamond & Related Materials*, 2008,**17**,589–593.
53. Noda S., Hasegawa K., Sugime H., Kakehi K., Zhang Z., Maruyama S., and Yamaguchi Y., *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007,**46**(17),L399–L401.
54. Fan Y.-Y., Kaufmann A., Mukasyan A., Varma A., *Carbon*, 2006,**44**,2160–2170.
55. Nikolaev P., Bronikowski M. J., Bradley R. K., Rohmund F., Colbert D. T., Smith K.A., Smalley R. E., *Chemical Physics Letters*, 1999,**313**,91–97.
56. Lastella S., Jung Y. J., Yang H., Vajtai R., Ajayan P. M., Ryu C. Y., Riderb D. A., Manners I., *J. Mater. Chem.*, 2004,**14**,1791-1794.
57. Cheng H. M., Li F., Su G., Pan H. Y., He L. L., Sun X., Dresselhaus M. S., *Applied Physics Letters*, 1998,**72**(250),3282-3284.
58. Barreiro A., Hampel S., Rummeli M. H., Kramberger C., Gruneis A., Biedermann K., Leonhardt A., Gemming T., Buchner B., Bachtold A., Pichler T., *J. Phys. Chem. B*, 2006,**110**,20973-20977.

59. Zhang G., Mann D., Zhang L., Javey A., Li Y., Yenilmez E., Wang Q., McVittie J. P., Nishi Y., Gibbons J., Dai H., PNAS, 2005,**102**(45),16141–16145.
60. Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S., Science, 2004, **306**,1362.
61. Yamada T., Namai T., Hata H., Futaba N., Mizuno K., Fan J., Yudasaka M., Yumura M., Iijima S., Nature nanotechnology , 2006, **1** ,131-136.
62. Leonhardt A., Hampel S., Müller C., Mönch I., Koseva R., Ritschel M., Elefant, D., Biedermann K., Büchner B., Chem. Vap. Deposition, 2006, **12**, 380–387.
63. Wang B., Chang Y.-H., Zhi L.-J., New Carbon Materials, 2011,**26**(1),31-35.
64. Han C. Y., Xiao Z.-L., HauWang H., Lin X.-M., Trasobares S., Cook R. E., Journal of Nanomaterials, Volume **2009**, Article ID 562376, 11 pages.
65. Arruebo M., Fernandez-Pacheco R., Ibarra M. R., Santamaria J., Nano Today, 2007,**2**,22–32.
66. Kostarelos K., Bianco A., Prato M., Nature Nano, 2009,**4**, 627–33.
67. Bhirde A. A., Patel V., Gavard J., Zhang G., Sousa A. A., Masedunskas A., Leapman R. D., Weigert R., Gutkind J. S. and Rusling J., ACS Nano, 2009,**3**,307–16.
68. Burke A., Ding X., Singh R., Kraft R.A., Levi-Polyachenko N., Rylander M.N., Szot C., Buchanan C., Whitney J., Fisher J., Hatcher H.C., D'Agostino R. Jr., Kock N.D., Ajayan P.M., Carroll D.L., Akman S., Torti F.M., Torti S.V., Proc. Natl. Acad. Sci. ,2009, **106**, 12897–902.
69. Liu Z., Chen K., Davis C., Sherlock S., Cao Q., Chen X. and Dai H., Cancer Res., 2008,**68**, 6652–60.
70. Wu W., Wieckowski S., Pastorin G., Benincasa M., Klumpp C, Briand J. P., Gennaro R., Prato M., Bianco A., Angew. Chem. Int. Edn., 2005,**44**, 6358–62.
71. Wang H., Wang J., Deng X., Sun H., Shi Z., Gu Z., Liu Y. and Zhao Y., J. Nanosci. Nanotechnol., 2004,**4**,1019–24.
72. Kostarelos K., Nature Biotechnol., 2008,**26**,774–6.
73. Dames P., Gleich B., Flemmer A., Hajek K., Seidl N., Wiekhorst F., Eberbeck D., Bittmann I., Bergemann C., and Weyh T., Nature Nanotechnol., 2007,**2**,495–9.
74. McBain S. C., Yiu H. H. P. and Dobson J., Int. J. Nanomed., 2008,**3**,169–80.
75. Wilson M. W., Kerlan R. K., Fidelman N. A., Venook A. P., LaBerge J. M., Koda J., Gordon R. L., Radiology, 2004,**230**,87–93.
76. Son S. J., Bai X., Nan A., Ghandehari H. and Lee S. B. J. Control. Release, 2006,**114**,143–52.

77. Veiseh O., Gunn J. W., Zhang M., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2010, **62**, 284–304.
78. Gao C., Li W., Morimoto H., Nagaoka Y. and Maekawa T. J., *Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7213–20.
79. Muller C., Leonhardt A., Kutz M. C., Buchner B., Reuther H., *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 2736–40.
80. Klingeler R., Hampel S., Buchner B., *Int. J. Hyperthermia*, 2008, **24**, 496–505.
81. Romanos G., Kasselouri V., Kanellopoulos N. K., *Mater. Lett.*, 2003, **57**, 2840–7.
82. Pilatos G., Vermisoglou E. C., Romanos G. E., Karanikolos G. N., Boukos N., Likodimos V., Kanellopoulos N. K., *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 2500–10.
83. Vermisoglou E. C., Karanikolos G. N., Pilatos G., Devlin E., Romanos G. E., Veziri C. M., Kanellopoulos N. K., *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 473–7.
84. D. Mattia, G. Korneva, A. Sabur, G. Friedman and Y. Gogotsi, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 155305.
85. Emmenegger C., Bonard J. M., Mauron P., Sudan P., Lepora A., Grobety B., Zuttel A., Schlapbach L., *Carbon*, 2003, **41**, 539–47.
86. Stephens F. A., Williamson D. L. and Hager J. P., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1993, **76**, 354–6.
87. Veziri C. M., Karanikolos G. N., Pilatos G., Vermisoglou E. C., Giannakopoulos K., Stogios C., Kanellopoulos N. K., *Carbon* 2009, **47**, 2161.
88. Veziri, C. M., Pilatos G., Karanikolos G. N., Labropoulos A., Kordatos K., Kasselouri-Rigopoulou V. and Kanellopoulos N. K., *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, **110**, 41–50.
89. Li J. and Zhang Y., *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, 2944–8.
90. Tran M. Q., Tridech C., Alfrey A., Bismarck A. and Shaffer M. S. P., *Carbon*, 2007, **45**, 2341–50.
91. Martínez M. T., Callejas M. A., Benito A. M., Cochet M., Seeger T., Ansón A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Maser W. K., *Nanotechnology*, 2003, **14**, 691–5.
92. Triantafyllidis K. S., Karakoulia S. A., Gournis D., Delimitis A., Nalbandian L., Maccallini E., Rudolf P., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **110**, 128–40.
93. Le Caer G., Dubois J. M., Senateur J. P., *J. Solid State Chem.*, 1976, **19**, 19–28.
94. Coey J. M. D., Morrish A. H., Sawatzky G. A., *J. Physique Coll.*, 1971, **32**, 271–3.
95. Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M. V., Carrasco-Marin F., *Carbon*, 2000, **38**, 1995–2001.

96. Teng L.-H., Tang T.-D., J. Zhejiang, Univ.—Sci. A, 2008,**9**,720–6.
97. Mattia D., Bau H. H., Gogotsi Y., Langmuir, 2006,**22**,1789–94.
98. Atamna H., Nguyen A., Schultz C., Boyle K., Newberry J., Kato H., Ames B. N. FASEB J., 2008,**22**,703–12.
99. Wright R. O., Lewander W. J., Woolf A. D., Ann. Emerg. Med., 1999,**34**,646–56.
100. Pelgrims J., De Vos F., Van den Brande J., Schrijvers D., Prove A., Vermorken J. B., Br. J. Cancer, 2000,**82**,291–4.
101. Wondrak G. T., Free Radic. Biol. Med., 2007,**43**,178–90.
102. Folkes L. K., Wardman P., Cancer Res., 2003,**63**,776–9.
103. Gabrielli D., Belisle E., Severino D., Kowaltowski A. J., Baptista M. S., Photochem. Photobiol., 2004,**79**,227–32.
104. Maassen J., Ji W., Guo H., Nano Lett. 2010,**11**,151.
105. Lin W.-C., Lo F.-Y., Huang Y.-Y., Wang C.-H., Chern M.-Y., J. Appl. Phys. 2011,**110**,083911.
106. Dravid V. P., Host J. J., Teng M. H., Hwang B. E. J., Johnson D. L., Mason T. O., Weertman J. R., Nature 1995,**374**,602.
107. Hayashi T., Hirono S., Tomita M., Umemura S., Nature 1996,**381**,772.
108. Zhang J., Du J., Ma D., Xi G., Hu X., Qian Y., Solid State Commun. 2007,**144**,168.
109. Zhao X. Q., Liang Y., Hu Z. Q., Liu B. X., J. Appl. Phys. 1996,**80**,5857.
110. Dong X. L., Zhang Z. D., Jin S. R., Kim B. K., J. Appl. Phys. 1999,**86**,6701.
111. Song H., Chen X., Chem. Phys. Lett. 2003,**374**,400.
112. Duan H., Xie E., Han L., Xu Z., Adv. Mater. 2008,**20**,3284.
113. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K., Phys. Rev. Lett. 2006,**97**, 187401.
114. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., Science, 2004,**306**,666.
115. Nair R. R., Sepioni M., Tsai I. L., Lehtinen O., Keinonen J., Krasheninnikov A. V., Thomson T., Geim A. K., Grigorieva I. V., Nat. Phys., 2012,**8**,199.
116. Cao C., Wang Y., Cheng H.-P., Jiang J.-Z., Appl. Phys. Lett., 2011,**99**,073110.
117. Liang J., Huang Y., Oh J., Kozlov M., Sui D., Fang S., Baughman R. H., Ma Y., Chen Y., Adv. Funct. Mater., 2011,**21**,3778.

118. Singh A. P., Mishra M., Chandra A., Dhawan S. K., *Nanotechnol.*, 2011,**22**,465701.
119. Fan Z.-J., Kai W., Yan J., Wei T., Zhi L.-J., Feng J., Ren Y.-M., Song L.-P., Wei F., *ACS Nano*, 2010,**5**,191.
120. Hou C., Zhang Q., Zhu M., Li Y., Wang H., *Carbon*, 2011,**49**,47.
121. Li X., Huang X., Liu D., Wang X., Song S., Zhou L., Zhang H., *J. Phys. Chem. C*, 2011,**115**,21567.
122. Wang G., Liu T., Xie X., Ren Z., Bai J., Wang H., *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **128**,336.
123. Zhan Y., Yang X., Meng F., Wei J., Zhao R., Liu X., *J. Colloid Interface Sci.*, 2011,**363**,98.
124. Zhou G., Wang D.-W., Li F., Zhang L., Li N., Wu Z.-S., Wen L., Lu G. Q., Cheng H.-M., *Chem. Mater.*, 2010,**22**,5306.
125. Zhu J., *Nat. Nanotechnol.*, 2008,**3**,528.
126. Hao Y., Wang Y., Wang L., Ni Z., Wang Z., Wang R., Koo C. K., Shen Z., Thong J. T. L., *Small*, 2010,**6**,195.
127. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007,**9**,1276.
128. Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L., *Nano Lett.*, 2007,**7**,238.
129. David B., Schneeweiss O., Mashlan M., Šantavá E., Morjan I., *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007,**316**,422.
130. Sajitha E. P., Prasad V., Subramanyam S. V., Mishra A.K., Sarkar S., Bansal C., *J. Phys. Condens. Matter*, 2007,**19**,046214.
131. Ujimine K., Tsutsumi A., *J. Power Sources*, 2006,**160**,1431.
132. Lee Y., Bae S. , Jang H., Jang S., Zhu S.-E., Sim S. H. , Song Y. I. , Hong B. H., Ahn J.-H., *Nano Lett.*, 2010,**10**,490-493.
133. Luo Z., Lu Y., Singer D. W., Berck M. E., Somers L. A., Goldsmith B. R., Charlie Johnson A. T., *Chem. Mater.*, 2011,**23**,1441-1447.
134. Losurdo M., Giangregorio M.M., Capezzuto P., Bruno G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,**13**,20836–20843.
135. Miyata Y., Kamon K., Ohashi K., Kitaura R., Yoshimura M., Shinohara H., *Appl. Phys. Lett.*, 2010,**96**, 263105 .

136. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S., Carbon, 2007,**45**(7),1558-65.
137. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R. S., Advanced Materials, 2010, **22**(35), 3906-24.
138. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K., Small, 2009,**5**(16),1841-5.
139. Zhi L., Mullen K. A., Journal of Materials Chemistry, 2008,**18**(13),1472-84.
140. Zeng G., Xing Y., Gao J., Wang Z., Zhang X., Langmuir, 2010,**26**(18),15022-6.
141. Eda G., Fanchini G., Chhowalla M., Nat. Nano., 2008,**3**(5), 270-4.
142. Wang J., Hernandez Y., Lotya M., Coleman J.N., Blau W.J., 2009,**21**(23), 2430.
143. Li D., Muller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G., Nat. Nano., 2008,**3**(2),101-5.
144. Huang G., Weng J., Current Organic Chemistry, 2011,**15**(21),3653-66.
145. Conroy D., Moisala A., Cardoso S., Windle A., Davidson J., Chemical Engineering Science. 2010,**65**(10),2965-77.
146. Kim K.-E., Kim K.-J., Jung W.S., Bae S.Y., Park J., Choi J., Choo J., Chemical Physics Letters, 2005,**401**(4-6),459-64.
147. Liu X.-Y., Huang B.-C., Coville N.J., Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures,2002, **10**(4),339-52.
148. Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P.C., Nano. Lett., 2006, **6**(12), 2667-73.
149. Lee S., Lee K., Zhong Z.H., Nano. Lett., 2010, **10**(11), 4702-7.
150. Reina A., Jia X.T., Ho J., Nezich D., Son H.B., Bulovic V., Dresselhaus M.S., Kong J., Nano. Lett., 2009,**9**(1),30-5.
151. Butt J., Catal. Lett., 1990, **7**(1-4),61-81.