

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

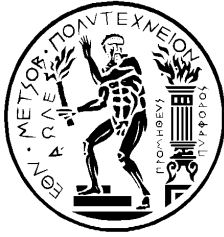
**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΜΙΚΡΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟ ΔΟΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΛΑΜΑΤΕΝΙΑΣ Α. ΚΟΚΛΙΩΤΗ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Κ. Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΜΙΚΡΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟ ΔΟΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΛΑΜΑΤΕΝΙΑΣ Α. ΚΟΚΛΙΩΤΗ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «*Σύνθεση και χαρακτηρισμός δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων μικρο και νάνο δομών με βάση τον άνθρακα*» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας» του Τομέα ΙΙΙ: «Επιστήμη και Τεχνικής των Υλικών».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στο να πραγματοποιηθεί η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα Καθηγητή Κ.Α. Χαριτίδη. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπόνηση της μελέτης, καθώς και για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Οφείλω ένα ευχαριστώ στον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Ι. Καρτσωνάκη, καθώς επίσης και σε όλα τα μέλη της Εργαστηριακής Μονάδας «Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας» για τη συνεργασία που είχαμε όλο αυτόν τον καιρό, την ανεκτίμητη βοήθειά τους και την στήριξή τους σε όλα τα στάδια της διεξαγωγής της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Λέκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Α. Καραγιάννη-Μπακόλα για τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης. Μέσα από αυτό το κείμενο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον συμφοιτητή και φίλο μου κ. Δ. Περιβολιώτη για την συνεργασία μας σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε με την οικονομική ενίσχυση των ερευνητικών προγραμμάτων SAFEJOINT “Enhancing structural efficiency through novel dissimilar material joining techniques”, Αρ. Συμβ. 310498 και FIBRALSPEC “Functionalised Innovative Carbon Fibres Developed from Novel Precursors With Cost Efficiency and Tailored Properties” Αρ. Συμβ. 604248.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όσους με στήριξαν το διάστημα που πραγματοποιούσα την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία αποτελείται από δύο μέρη. Το πρώτο μέρος έχει στόχο τη σύνθεση και τον δομικό χαρακτηρισμό μικρο και νάνο δομών με βάση τον άνθρακα. Για το σκοπό αυτό, συντέθηκε μία σειρά καταλυτών με τη μέθοδο της εμβάπτισης χρησιμοποιώντας διάφορες περιεκτικότητες σιδήρου και δύο τύπους υλικού-υποστρώματος (Al_2O_3 και ζεόλιθος). Η ανάπτυξη των νανοδομών άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι η επίδραση της περιεκτικότητας καταλύτη (κ.β. % Fe) σε υπόστρωμα Al_2O_3 και η επιρροή του διαφορετικού υποστρώματος (Al_2O_3 και ζεόλιθος) στην ποσότητα αλλά και στην ποιότητα του τελικού ανθρακούχου υλικού. Παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα του καταλύτη, η περιεκτικότητα ακετυλενίου ως πηγή άνθρακα και η ρυθμιζόμενη θερμοκρασία του φούρνου παίζουν σημαντικό ρόλο στην μορφολογία του τελικού ανθρακούχου υλικού. Τελικά, συνάγεται το συμπέρασμα ότι όσον αφορά την Al_2O_3 , η ανάπτυξη νανοϊών άνθρακα ευνοείται στους $800\text{ }^\circ\text{C}$, με υψηλή ροή αερίων και με περιεκτικότητα 20 κ.β. % Fe. Σχετικά, με τον ζεόλιθο, η ανάπτυξη νανοϊών άνθρακα ευνοείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, στους $700\text{ }^\circ\text{C}$, με υψηλή ροή αερίων και με περιεκτικότητα 20 κ.β. % Fe. Το δεύτερο σκέλος της μεταπτυχιακής εργασίας έχει σκοπό τη μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων νανοςύνθετων υβριδικών υλικών με βάση τον άνθρακα. Ο προσδιορισμός των νανομηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης και παρατηρήθηκε ότι η μίας τάξης μεγέθους μικρότερες τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων που παρατηρούνται οφείλονται αφενός στην πολυμερική φύση του εξωτερικού στρώματος που πραγματοποιείται η διείσδυση αλλά και αφεταίρου στην μειωμένη πρόσφυση μεταξύ των στρωμάτων. Μάλιστα η παρουσία του στρώματος νανοσωλήνων τιτανίου ως αρχικού στρώματος δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην τελική απόκριση του συνθέτου.

ABSTRACT

This thesis consists of two main parts. The first part aims at the synthesis and structural characterization of micro and nano carbon-based structures. For this reason, a series of catalysts was synthesized by impregnation method using different concentrations of iron and two types of supporting material (Al_2O_3 and zeolite). The growth of carbon nanostructures was performed by chemical vapor deposition method. The factors that were taken into consideration include the effect of the catalyst's content (w.t. % Fe) and the influence of using different supporting materials (Al_2O_3 and zeolite) on the quantity and quality of the final carbonaceous material. It was observed that the catalyst's content, the content of acetylene as the carbon source and the furnace temperature plays a critical role in the morphology of the final carbonaceous material. Finally, concerning Al_2O_3 , the growth carbon nanofibres was favored at 800 °C, using high gas flow and catalyst containing 20 w.t. % Fe. Regarding zeolite, the growth of carbon nanofibres is favored at lower temperature, 700 °C, using high gas flow and catalyst containing 20 w.t. % Fe. The second part of the thesis concerns the study the nanomechanical properties of hybrid nanocomposite carbon-based materials. The evaluation of nanomechanical properties was performed by nanoindentation technique. An order of magnitude lower value of mechanical properties was observed due to the polymeric nature of the outer layer of the sample and the reduced adhesion existing between the layers. Also, the presence of titanium nanotube layer as initial layer does not seem to significantly affect the final response of the composite.

Περιεχόμενα

Μερος 1 ^ο : «Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός μικρο και νάνο δομών με βάση τον άνθρακα»	1
Κεφάλαιο 1 ^ο : Μορφές άνθρακα	2
1.1 Διαμάντι, γραφίτης και άμορφος άνθρακας	2
1.2 Φουλλερένιο	3
1.3 Νανοςωλήνες άνθρακα	4
1.4 Νανοϊνες άνθρακα	5
1.5 Υαλώδης άνθρακας	8
1.6 Αδαμαντοειδής άνθρακας	8
Κεφάλαιο 2 ^ο : Μέθοδοι παραγωγής νανοδομών με βάση τον άνθρακα	9
2.1 Μέθοδος εκκένωσης τόξου	9
2.2 Μέθοδος εξάχνωσης με λέιζερ	9
2.3 Χημική απόθεση ατμών	10
2.4 Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοδομών με βάση τον άνθρακα	11
2.4.1 Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοςωλήνων άνθρακα	11
2.4.2 Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοϊνών άνθρακα	13
Κεφάλαιο 3 ^ο : Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική απόθεση ατμών	15
3.1 Πηγή άνθρακα	15
3.2 Θερμοκρασία	15
3.3 Καταλύτης	16
3.4 Υλικό υπόστρωμα	16
3.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	17
3.5.1 Καταλυτικά συστήματα (υπόστρωμα – μέταλλο)	17
3.5.2 Σύνθεση νανοςωλήνων/νανοδομών άνθρακα	20
Κεφάλαιο 4 ^ο : Πειραματική διαδικασία και οργανολογία	24
4.1 Πειραματική διαδικασία	24
4.1.1 Σύνθεση καταλυτών	24
4.1.2 Σύνθεση νανοδομών άνθρακα	25
4.2 Οργανολογία	26
4.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	26
4.2.2 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση	28
4.2.3 Περιθλασιμετρία ακτινών Χ	29

4.2.4 Φασματοσκοπία Raman.....	30
Κεφάλαιο 5 ^ο : Πειραματικό Μέρος	32
Εισαγωγή	32
5.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με βάση την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	32
5.1.1 Καταλύτες	32
5.1.2 Μελέτη επίδρασης της περιεκτικότητας καταλύτη	34
5.1.3 Μελέτη επίδρασης του υλικού υποστρώματος.....	37
5.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με βάση την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων X	42
5.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με βάση τη φασματοσκοπία Raman	45
5.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με βάση την τεχνική της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης	48
5.5 Συμπεράσματα	52
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} Μέρους.....	53
Μέρος 2 ^ο : «Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών με βάση τον άνθρακα»	59
Κεφάλαιο 6: Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών	60
6.1 Εισαγωγή – περιγραφή δειγμάτων.....	60
6.2 Πειραματική διαδικασία	60
6.3 Ανάλυση νανοδιείσδυσης	61
6.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων	62
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Μέρους.....	65

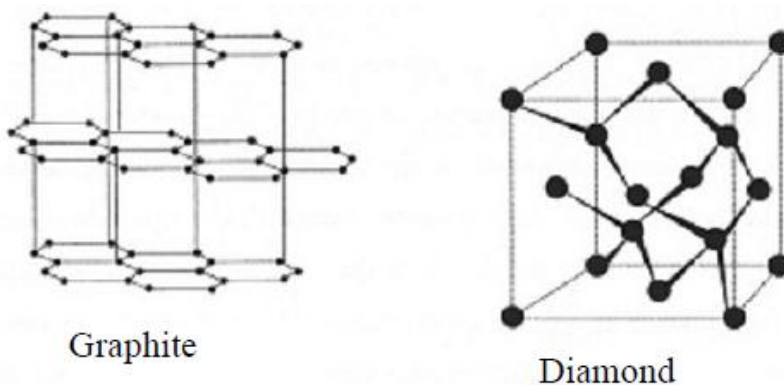
Μερος 1^ο: «Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός μικρο και νάνο δομών με βάση τον άνθρακα»

Κεφάλαιο 1^ο: Μορφές άνθρακα

1.1 Διαμάντι, γραφίτης και άμορφος άνθρακας

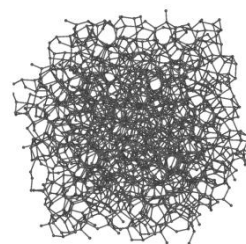
Ο άνθρακας, έχοντας ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^2 2s^2 sp^2$, σχηματίζει ποικιλία κρυσταλλικών (διαμάντι, γραφίτης) και άμορφων (γαιάνθρακες) δομών, διότι μπορεί να υπάρξει με τρεις διαφορετικούς υβριδισμούς: sp^3 , sp^2 και sp^1 . Στον sp^3 υβριδισμό, κάθε άτομο άνθρακα βρίσκεται ενωμένο τετραεδρικά με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα με ισχυρούς σ δεσμούς (ομοιοπολικούς) διαμορφώνοντας το **διαμάντι**. Οι εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες του διαμαντιού προέρχονται ακριβώς από την ύπαρξη του σ δεσμού. Το διαμάντι (diamond) χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη ακαμψία μεταξύ των στερεών υλικών καθιστώντας το στο 10 της κλίμακας Mohs (κλίμακα σκληρότητας ορυκτών), έχει την υψηλότερη ατομική πυκνότητα, την μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου (2000–2500 W/(m.K)) και τον χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής. Η πυκνότητα του διαμαντιού είναι 3.51 g/cm^3 [1].

Ο **γραφίτης** (graphite) αποτελείται από παράλληλα στρώματα ατόμων άνθρακα τοποθετημένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Τα άτομα άνθρακα συγκρατούνται στο πλέγμα με υβριδικούς sp^2 δεσμούς. Σε κάθε κορυφή του εξαγωνικού πλέγματος υπάρχει ένα άτομο άνθρακα, τα τρία μονήρη ηλεκτρόνια ενώνουν τους άνθρακες με σ δεσμό, ενώ το εναπομείναν ηλεκτρόνιο στο p τροχιακό συνδέεται με π δεσμό με το αντίστοιχο ηλεκτρόνιο του γειτονικού ατόμου άνθρακα. Αυτό οδηγεί στη διαμόρφωση ενός επίπεδου εξαγωνικού δικτύου που ονομάζεται γραφένιο (graphene). Ασθενείς δυνάμεις van der Waals συγκρατούν τα άτομα άνθρακα μεταξύ των παράλληλων επιπέδων που έχουν απόσταση 0.335 nm. Οι δυνάμεις μεταξύ των γραφιτικών φύλλων καθιστούν τον γραφίτη ελαφρύ και επομένως ιδανικό υποπήφιο ως λιπαντικό (lubricant), επειδή τα φύλλα μπορούν να ολισθήσουν το ένα σε σχέση με το άλλο. Η ύπαρξη του π δεσμού καθιστά τον γραφίτη θερμικά και ηλεκτρικά αγωγίμο. Η πυκνότητα του γραφίτη είναι 2.27 g/cm^3 [2].



Εικόνα 1. Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα: γραφίτης (graphite) και διαμάντι (diamond)

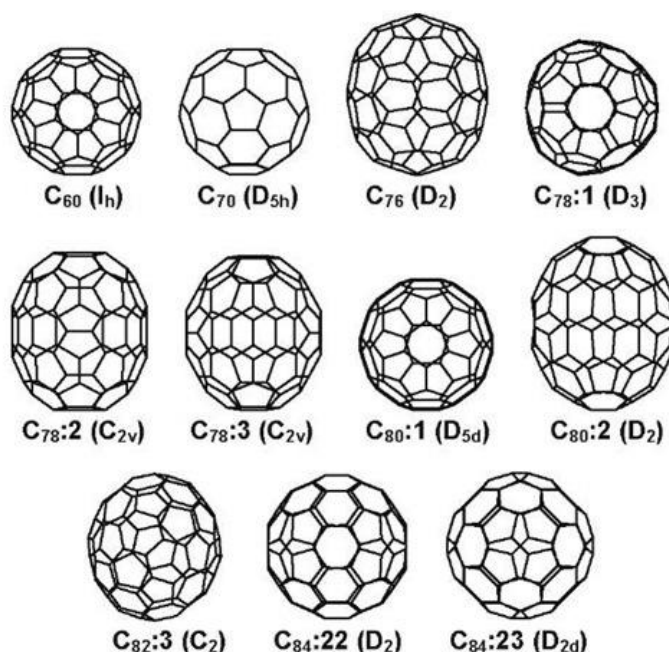
Το διαμάντι και ο γραφίτης είναι οι πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα και αντιπροσωπεύουν τις κρυσταλλικές μορφές του. Από την άλλη μεριά, ο **άμορφος άνθρακας** είναι υλικό το οποίο δεν εμφανίζει κρυσταλλική δομή. Όπως συμβαίνει με όλα τα υαλώδη υλικά, μίας μικρής τάξης διάταξη μπορεί να παρατηρηθεί αλλά όχι μιας μεγάλης κλίμακας διάταξη των ατομικών θέσεων. Ο άμορφος άνθρακας αναφέρεται στους γαιάνθρακες, στην αιθάλη και άλλες ενώσεις άνθρακα που δεν είναι ούτε γραφίτης ούτε διαμάντι.



Εικόνα 2. Άμορφος άνθρακας

1.2 Φουλλερένιο

Το 1985, μία τρίτη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, το φουλλερένιο (fullerene), ανακαλύφθηκε από την επιστημονική ομάδα με επικεφαλής τους Robert Curl, Harold Kroto, Richard Smalley και τους συνεργάτες τους [3, 4]. Η προτεινόμενη δομή είναι αυτή του κατατετμημένου (truncated) εικοσάεδρου και την ονόμασαν φουλλερένιο. Ονομάστηκε Buckminsterfullerene προς τιμήν του R. Buckminster Fuller, επειδή σχεδίασε για πρώτη φορά γεωδесικούς θόλους που θυμίζουν τη διάταξη των ατόμων άνθρακα του φουλλερενίου. Αυτά τα μόρια κοινώς ονομάζονται "buckyballs" και είναι ονομασία που δόθηκε αποκλειστικά στο C_{60} . Κάθε κορυφή του κατατετμημένου εικοσάεδρου καταλαμβάνεται από ένα άτομο άνθρακα το οποίο συνδέεται με άλλα τρία άτομα άνθρακα με ένα διπλό δεσμό και δύο απλούς. Το φουλλερένιο αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα, τα οποία σχηματίζουν μία κλειστή δομή όμοια με την μπάλα ποδοσφαίρου. Η διαφορά των φουλλερενίων είναι ότι δεν είναι περιοδικά επαναλαμβανόμενες κρυσταλλικές δομές αλλά καλώς καθορισμένα ξεχωριστά μόρια. Λόγω των χημικών-φυσικών ιδιοτήτων τους, τα φουλλερένια είχαν ευρέως αξιοποιηθεί για τις ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές, χημικές, βιολογικές, και ιατρικές εφαρμογές τους. Όμως, η έρευνα στα φουλλερένια διευρύνθηκε όταν οι Krätschmer και Huffman το 1990 [5] επινόησαν μία έξυπνη και φθηνή μέθοδο για τη μαζική παραγωγή τους. Η μέθοδος αυτή στηριζόταν στη δημιουργία ενός ηλεκτρικού τόξου μεταξύ δύο γραφιτικών ηλεκτροδίων σε περιβάλλον ηλίου. Έτσι, οι ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο συνέθεταν διαρκώς φουλλερένια στηριζόμενοι σε αυτή τη μέθοδο και ερευνούσαν τις ιδιότητες των παραγόμενων C_{60} . Σύντομα, αποδείχθηκε ότι στην αιθάλη που παραγόταν από το ηλεκτρικό τόξο υπήρχαν και άλλες κλειστές δομές, όπως το C_{70} , που έμοιαζαν σαν μπάλα του ράγκμπυ [6].

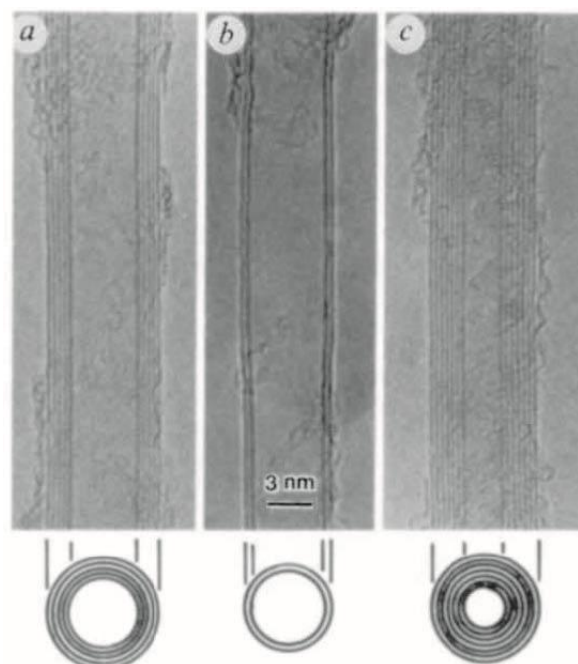


Εικόνα 3. Τα κυριότερα ισομερή του φουλλερενίου: C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , και C_{84} [6]

1.3 Νανοσωλήνες άνθρακα

Η ανακάλυψη του φουλλερενίου αποτέλεσε πρόδρομο για την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα, που αποτελούν μια ακόμα από τις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Αναλυτικότερα, όταν αντί για εναλλασσόμενο ρεύμα εφαρμόστηκε συνεχές για την παραγωγή ηλεκτρικού τόξου, παράξενες νηματοειδείς δομές βρέθηκαν εναποτεθειμένες στο ένα ηλεκτρόδιο. Κανένας δεν ασχολήθηκε με αυτή την παρατήρηση, έως ότου ο Iijima [7] το 1991 παρατήρησε τις δομές αυτές σε υψηλής ανάλυσης μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (high-resolution transmission electron microscope, HR-TEM). Τότε παρατηρήθηκαν σωληνοειδείς δομές κατασκευασμένες εξ' ολοκλήρου από τέλεια κρυσταλλωμένο άνθρακα. Οι δομές αυτές ονομάστηκαν νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) λόγω των διαμέτρους τους, οι οποίες ήταν μόλις λίγα νανόμετρα. Η δομή αυτών των υλικών αμέσως προσέλκυσε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και η δημοσίευση του Iijima μπορεί να θεωρηθεί κρίσιμη στην ιστορία του άνθρακα. Οι νανοσωλήνες ανήκουν στην οικογένεια του φουλλερενίου, καθώς τα buckyballs είναι σφαιρικού σχήματος και οι νανοσωλήνες είναι κυλινδρικού, με τουλάχιστον ένα άκρο τυπικώς καλυμμένο με ένα ημισφαίριο της δομής buckyball.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα φύλλο γραφίτη κυλινδρικής δομής, όταν πρόκειται για τους μονοφλοϊκούς (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) και από πολλά φύλλα γραφίτη (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) όταν πρόκειται για τους πολυφλοϊκούς [8]. Συγκεκριμένα, οι διάμετροί τους κυμαίνονται συνήθως από 0,4 με 2 nm και μέχρι 200 nm για τους SWCNTs και MWCNTs, αντίστοιχα [9]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια οι πολυφλοϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφιτικά φύλλα (double walled carbon nanotubes, DWCNTs). Τα φουλερένια μαζί με τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τα πρώτα συνθετικά νανομόρια που έδειξαν το δρόμο για τις ξεχωριστές ιδιότητες των υλικών στη νανοκλίμακα.



Εικόνα 4. Εικόνες HR-TEM των πολυφλοϊκικών νανοσωλήνων άνθρακα [7]

1.4 Νανοϊνες άνθρακα

Οι νανοϊνες άνθρακα (carbon nanofibres, CNFs) αντιπροσωπεύουν μία αξιοσημείωτη κατηγορία δομών άνθρακα και σχετίζονται στενά με τους νανοσωλήνες άνθρακα, όσον αφορά στη δομή και τις ιδιότητές τους. Μετά την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα από τον Iijima το 1991 [7], οι νανοϊνες άνθρακα έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Αποτελούνται από στρώματα γραφίτη τοποθετημένα με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον άξονα της ίνας. Συγκεκριμένα, οι νανοϊνες άνθρακα σχηματίζονται από «νανοκώνους γραφενίου» και μερικές φορές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «stacked-cup carbon nanotubes» (κολλημένες κούπες νανοσωλήνων άνθρακα, δηλαδή κώνοι γραφενίου που στοιβάζονται ο ένας πάνω στον άλλο) και έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 70-500 nm, ανάλογα με τον τύπο της νανοϊνας άνθρακα και τον τρόπο σύνθεσής της [10].

Υπάρχουν πολλές μορφές νανοϊνών άνθρακα, οι οποίες αναλύονται ως εξής [11]:

(i) Νανοϊνες άνθρακα τύπου «αιμοπετάλιο» (**platelet carbon nanofibers**), οι οποίοι αποτελούνται από μικρά γραφίτικα φύλλα τοποθετημένα καθέτως προς τον άξονα της ίνας. Το κανονικό μέγεθος των ινιδίων είναι περίπου 100 nm πλάτος και η ίνα πρέπει να περιέχει ποσοστό υδρογόνου ή άλλα ετεροάτομα για τη σταθεροποίηση της δομής. Τα ινίδια μπορούν επίσης να περιελιχθούν στον χώρο (Εικόνα). Συνήθως, το σωματίδιο του καταλύτη βρίσκεται στη μέση της ίνας, δημιουργώντας ίνες προς τις δύο κατευθύνσεις.

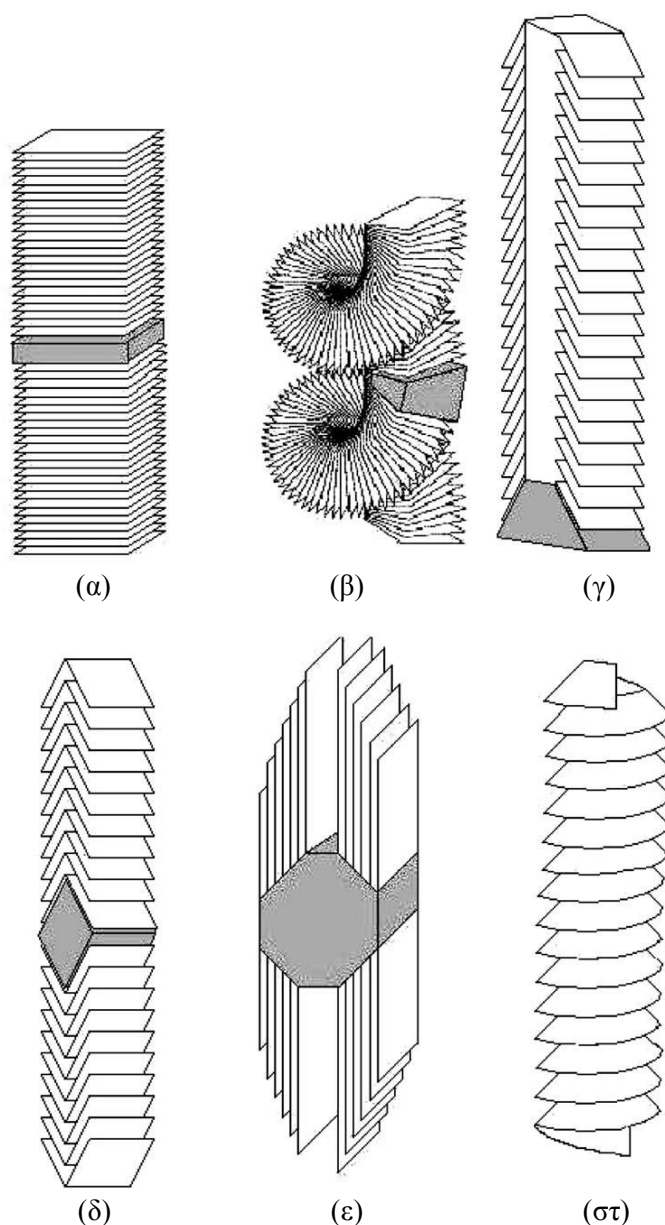
(ii) Νανοϊνες άνθρακα τύπου «ψαροκόκκαλο» (**fishbone carbon nanofibers**), στους οποίους τα γραφίτικα φύλλα σχηματίζουν γωνία σε σχέση με τον άξονα των ινιδίων. Και για την ανάπτυξη αυτών των δομών είναι απαραίτητο και το υδρογόνο για τη σταθεροποίηση των άκρων. Οι νανοϊνες άνθρακα τύπου «ψαροκόκκαλο» μπορούν να έχουν είτε έναν κοίλο πυρήνα ή ένα συμπαγή πυρήνα. Επί του παρόντος, υπάρχουν ορισμένες διαφωνίες σχετικά με το σχήμα των ινιδίων. Μία ομάδα μελετών προτείνει ότι τα γραφίτικα φύλλα είναι εντελώς ευθύγραμμα, λόγω του σχήματος του καταλυτικού στερεού σωματιδίου, και η διατομή της ίνας είναι πολυγωνική (τετράγωνη, εξάγωνη, κτλ), ενώ άλλες μελέτες προτείνουν ότι τα ινίδια σχηματίζονται από κώνους ή κομμένους κώνους. Στην πραγματικότητα, οι Nolan et al. ανέφεραν ότι η γωνία εξαρτάται, μεταξύ άλλων παραγόντων, και από την παρουσία υδρογόνου (είτε μοριακή είτε στους υδρογονάνθρακες) στην πηγή τροφοδοσίας.

(iii) Νανοϊνες άνθρακα τύπου «κορδέλλα» (**ribbon carbon nanofibers**), οι οποίοι αποτελούνται από ευθύγραμμα, ατύλιχτα γραφίτικα φύλλα που είναι παράλληλα προς τον άξονα των ινιδίων με μη κυλινδρικές διατομές. Εικόνες TEM από MWCNTs και ribbon carbon nanofibers θα παρουσίαζαν μια εντυπωσιακή ομοιότητα. Ενώ σε γενικές γραμμές υπάρχει σύμπνοια απόψεων σχετικά με τη θέση του καταλυτικού σωματιδίου, ορισμένοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι τα γραφίτικα φύλλα είναι εντελώς παράλληλα προς τον άξονα των ινιδίων, ενώ άλλοι δηλώνουν ότι τα γραφίτικα φύλλα είναι ελαφρώς κεκλιμένα.

(iv) Νανοϊνες άνθρακα τύπου «στοιβαγμένοι κώνοι» (**stacked-cup carbon nanofibers**). Αυτή η μορφή νανοϊνας άνθρακα είναι ένα συνεχές στρώμα τυλιγμένου (σπιράλ) γραφενίου κατά μήκος του άξονα της ίνας. Ο προσανατολισμός των σπιράλ των νανοϊνών αποδίδει μια διάταξη κομμένου κώνου κατά μήκος του άξονα με έναν ευρύ εσωτερικό άδειο χώρο. Παρόλο που αυτές οι νανοϊνες είχαν προηγουμένως περιγραφεί από ερευνητές είτε ως προϊόντα από καταλύτη Pt με μικρές διαμέτρους περίπου 20 nm, είτε ως προερχόμενες νανοϊνες από Fe με έναν τεράστιο κοίλο χώρο, οι

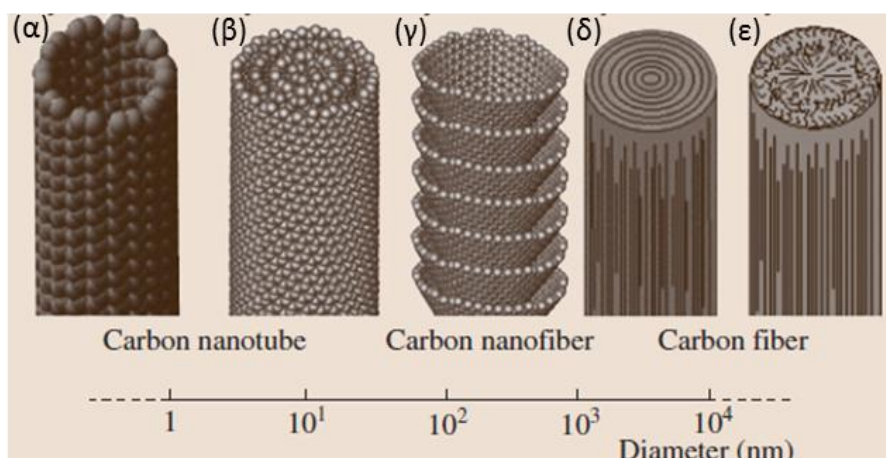
Kim et al. δήλωσαν πρόσφατα ότι οι stacked- cup nanofibers έχουν κυκλική διατομή και είναι διαφορετικοί από τους fishbone nanofibers, ακόμη και αν οι εικόνες TEM μοιάζουν ίδιες.

(v) «Συμπηκνωμένες νανοϊνες άνθρακα» (**thickened carbon nanofibers**), είναι η τελευταία μορφή νηματοειδών μορφών άνθρακα. Αυτή η μορφή νανοϊνών άνθρακα αποτελείται από μια βασική δομή ενός CNF ή CNT, αλλά με απόθεση άμορφου άνθρακα στην επιφάνεια των τοιχωμάτων.

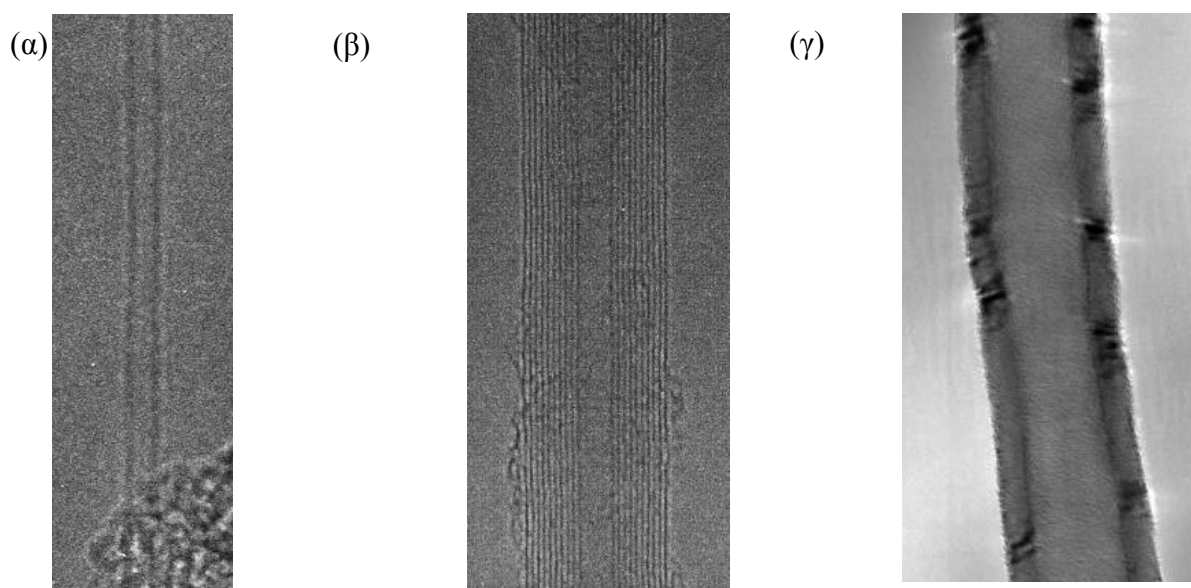


Εικόνα 5. Οι διάφορες μορφές νανοϊνών άνθρακα: (α) platelet, (β) platelet (spiral), (γ,δ) fishbone, (ε) ribbon και (στ) stacked cup [11]

Τόσο οι νανοσωλήνες άνθρακα όσο και οι νανοϊνες άνθρακα αποτελούν γραφιτικές δομές με διαμέτρους που κυμαίνονται από 0.4 ως 500 nm και μπορούν να παραχθούν σε διάφορα μήκη, έως και αρκετές εκατοντάδες μικρόμετρα, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής τους [9].



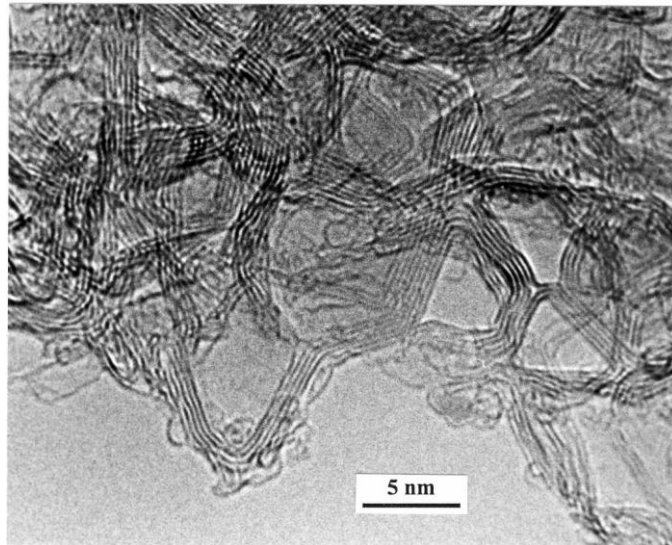
Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση που συγκρίνει τη διάμετρο των ινωδών δομών άνθρακα: (α) μονοφλοιϊκός, (β) πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα, γ) νανοϊνα άνθρακα, (δ) και (ε) ίνα άνθρακα [11]



Εικόνα 7. Εικόνες HR-TEM από: (α) μονοφλοιϊκό νανοσωλήνα άνθρακα, (β) πολυφλοιϊκό νανοσωλήνα άνθρακα και γ) νανοϊνα άνθρακα

1.5 Υαλώδης άνθρακας

Ο υαλώδης άνθρακας (glassy carbon) είναι η μορφή του άνθρακα που συνδυάζει υαλώδεις και κεραμικές ιδιότητες. Παράγεται κατά τη θερμική κατεργασία οργανικών πρόδρομων ενώσεων σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 3000 °C. Διακρίνεται για την αντίστασή του σε υψηλές θερμοκρασίες, για την χημική σταθερότητά του και τη μη διαπερατότητά του σε αέρια και υγρά. Είναι σκληρό και εύθραυστο και μοιάζει με το γυαλί. Χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό ηλεκτροδίου στην ηλεκτροχημεία και σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (πυρόλυση κτλ) [12].



Εικόνα 8. Εικόνα TEM υαλώδους άνθρακα που παρασκευάστηκε στους 3000 °C [12]

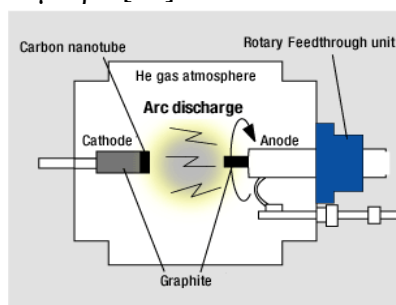
1.6 Αδαμαντοειδής άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας που τα άτομα άνθρακα συνδέονται σε υψηλό ποσοστό με sp^3 υβριδικούς δεσμούς (που αποδίδονται στη δομή διαμαντιού) είναι γνωστός ως «αδαμαντοειδής άνθρακας» (diamond-like carbon, DLC). Ο όρος *diamond-like carbon* οφείλεται στους Aisenberg και Chabot [13] αναφερόμενοι στο λεπτό φιλμ άμορφου άνθρακα που εμφανίζει φυσικές και χημικές ιδιότητες παρόμοιες με διαμάντι, όπως η μηχανική σκληρότητα, η αντίσταση στη φθορά και η χημική αδράνεια. Υπάρχουν δύο κατηγορίες: τα υδρογονωμένα και τα μη υδρογονωμένα DLC φιλμς. Τα υδρογονωμένα DLC φιλμς προέρχονται από πρόδρομες ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο και τελικά μπορούν να περιέχουν μέχρι 60% υδρογόνο. Σε αντίθεση, τα μη υδρογονωμένα DLC φιλμς προέρχονται από στερεές πρώτες ύλες (όπως γραφίτης και φουλλερένιο) και περιέχουν <1% υδρογόνο. Τα υδρογονωμένα DLC φιλμς εμφανίζουν γενικά χαμηλότερες τιμές σκληρότητας, χαμηλότερη αντίσταση στη φθορά, και χαμηλότερη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με τα υδρογονωμένα. Είναι υλικό που παράγεται με μεθόδους χαμηλότερου κόστους σε σχέση με το διαμάντι και χρησιμοποιείται σε ευρύ φάσμα εφαρμογών σε προστατευτικές επικαλύψεις σε τομείς όπως οι δίσκοι μαγνητικής αποθήκευσης, εξαρτήματα αυτοκινήτων, στη βιοϊατρική και σε συστήματα μικρο-ηλεκτρομηχανικής [14].

Κεφάλαιο 2^ο: Μέθοδοι παραγωγής νανοδομών με βάση τον άνθρακα

2.1 Μέθοδος εκκένωσης τόξου

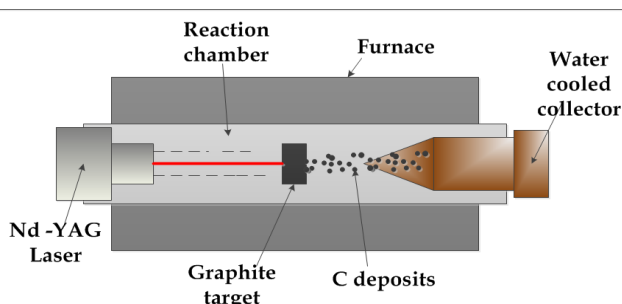
Η μέθοδος της εκκένωσης τόξου αποτελεί την πρώτη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε ο Iijima [7] για την σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη φόρτιση δύο ράβδων (ηλεκτροδίων) κατασκευασμένων από γραφίτη που χρησιμοποιούνται ως άνοδος και ως κάθοδος. Μια μεγάλη ηλεκτρική ισχύς εφαρμόζεται μέχρι να επιτευχθεί η τάση διάσπασης. Το τόξο που δημιουργείται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων οδηγεί στην εξάτμιση μιας μικρής ποσότητας γραφίτη από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Αυτή η μέθοδος παράγει πολύ μικρές ποσότητες νανοδομών, αλλά χαρακτηρίζεται από σχετική αναπαραγωγικότητα [15]. Παρότι η εκκένωση τόξου είναι μια πολύ γνωστή μέθοδος, ο έλεγχος παραγωγής του σε εξαιρετικά υψηλής θερμοκρασίας είναι δύσκολος, οδηγεί σε υψηλές ροές εξατμιζόμενης πηγής άνθρακα στο φέρον αέριο, γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή σωματιδίων με μεγάλη διάμετρο [16].



Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου εκκένωσης τόξου

2.2 Μέθοδος εξάχνωσης με λέιζερ

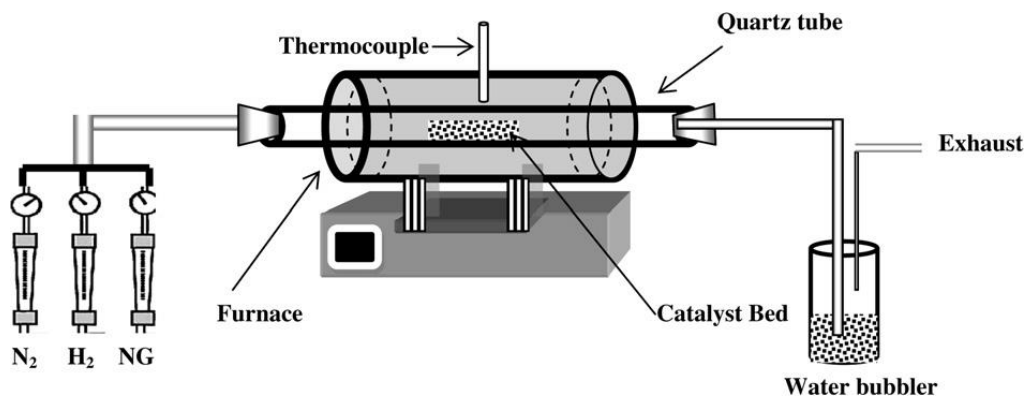
Η τεχνική της εξάχνωσης με λέιζερ αποτελείται από δύο σημαντικά στοιχεία: τη δέσμη λέιζερ υψηλής ισχύος με το οπτικό σύστημα εστίασης και τη συσκευή τροφοδοσίας του στόχου (σε αυτή τη περίπτωση γραφιτικού). Η δέσμη λέιζερ εστιάζεται στην επιφάνεια του στόχου και ένας υπερηχητικός πίδακας εξατμισμένου υλικού (γνωστή ως νέφος, plume) εκτοξεύεται κάθετα προς την επιφάνεια του στόχου. Τα σωματίδια που σχηματίζονται μεταφέρονται μέσω του φέροντος αερίου προς το συλλέκτη του προϊόντος. Η χρήση των μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων ως καταλυτών μπορούν να τοποθετηθούν επίσης στον γραφιτικό στόχο για την παραγωγή νανοδομών με μικρότερη διάμετρο. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η παραγωγή υλικών υψηλής κρυσταλλικότητας. Ωστόσο, η υψηλή συγκέντρωση υλικού στην αέρια φάση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό συσσωματωμάτων. Αυτή η μέθοδος δεν έχει συχνή εμπορική εφαρμογή λόγω της χαμηλής απόδοσης και του υψηλού λειτουργικού κόστους [16, 17].



Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής εξάχνωσης με λέιζερ

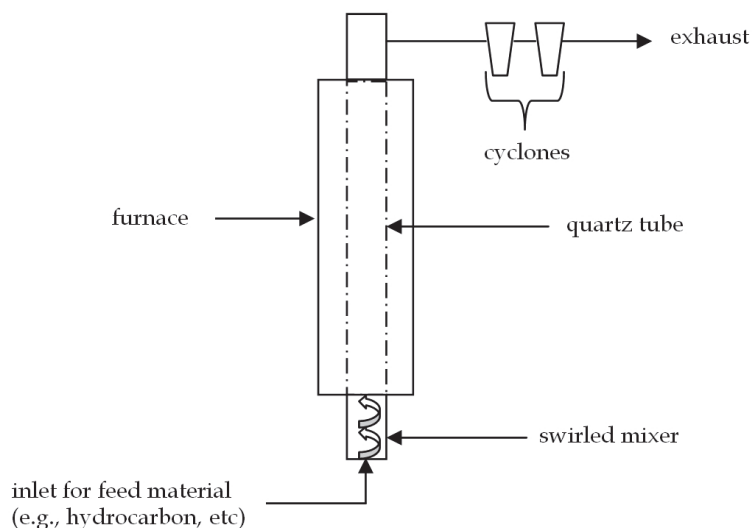
2.3 Χημική απόθεση ατμών

Η χημική απόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD) αναφέρεται σε χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ ενός υλικού υποστρώματος και μιας πηγής (στη συγκεκριμένη περίπτωση άνθρακα) που βρίσκεται στην αέρια φάση, με σκοπό την απόθεση ενός λεπτού στερεού στρώματος (film) στο υπόστρωμα. Η διάσπαση και κατ' επέκταση η ενεργοποίηση της πηγής μπορεί να επιτευχθεί είτε με θέρμανση (Thermal CVD, TCVD) είτε με ενέργεια μέσω πλάσματος (Plasma Enhanced CVD, PECVD) μειώνοντας σημαντικά τη θερμοκρασία που πραγματοποιείται η διεργασία εν συγκρίσει με τη μέθοδο της θερμικής CVD. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως λόγω του χαμηλού κόστους της, της υψηλής απόδοσης σε τελικό προϊόν και της εφαρμογής της σε μεγάλη κλίμακα. Η CVD έχει αναπτυχθεί ως μία μέθοδος παραγωγής σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, όπως στους ημιαγωγούς και στη βιομηχανία κεραμικών [18]. Επίσης, οι πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύναται να βρίσκονται σε στερεή, υγρή ή/και αέρια φάση. Οι πηγές άνθρακα που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι το μεθάνιο (CH_4), το αιθυλένιο (C_2H_4) και το ακετυλένιο (C_2H_2). Το άζωτο (N_2) και το αργό (Ar) χρησιμοποιούνται συχνά ως φέροντα αέρια. Αναλυτικότερα, μία τυπική CVD διεργασία περιλαμβάνει την ροή ατμών της πηγής άνθρακα εντός ενός κυλινδρικού αντιδραστήρα. Στον αντιδραστήρα τοποθετείται καταλύτης (συνηθέστερα Fe, Co, Ni) και σε υψηλές θερμοκρασίες (500 – 1200 °C) η πηγή άνθρακα αποικοδομείται με διάσπαση του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου προς καθαρό άνθρακα, ο οποίος σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στο σχηματισμό νανοδομών άνθρακα. Επίσης, στην έξοδο του αντιδραστήρα υπάρχει σύστημα παγίδων υδατικού διαλύματος NaOH, με σκοπό την επεξεργασία των αερίων της αντίδρασης πρώτου διοξειδίου στο περιβάλλον [19].



Εικόνα 11. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της χημικής απόθεσης ατμών [20]

Η CVD χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή νανοδομών άνθρακα και είναι η μόνη υποσχόμενη μέθοδος για παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα συγκρινόμενη με τη μέθοδο της εκκένωσης τόξου και των μεθόδων που χρησιμοποιούν laser [21, 22]. Πρόσφατα, ρευστοστερεά κλίνη χημικής απόθεσης ατμών αναπτύχθηκε με σκοπό την αύξηση της απόδοσης χρησιμοποιώντας έναν κάθετο αντιδραστήρα και κυκλώνες για τη συλλογή του τελικού προϊόντος [23].



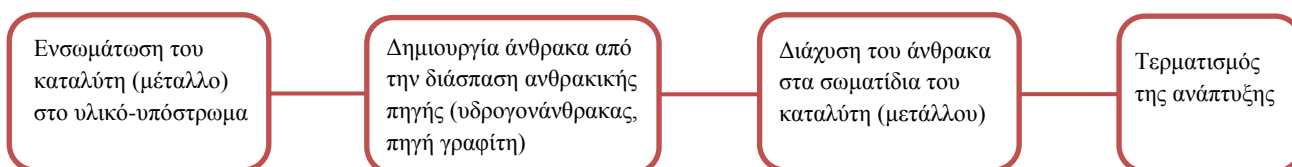
Εικόνα 12. Ρευστοστερεά κλίνη χημικής απόθεσης ατμών

Όπως αναφέρθηκε, η CVD αποτελεί μέθοδο σύνθεσης με πολλά πλεονεκτήματα ξεκινώντας από την επαναληψιμότητα των πειραμάτων, το ευρύ φάσμα χρησιμοποίησης πρώτων υλών (το 70% των στοιχείων του περιοδικού πίνακα μπορούν να εναποτεθούν) και καμία απαίτηση χρησιμοποίησης περιβάλλοντος κενού για τον έλεγχο της μορφολογίας και του προσανατολισμού των παραγομένων προϊόντων. Από την άλλη μεριά, η CVD επικαλείται θέματα ασφάλειας και κινδύνων υγείας που προέρχονται από την παραγωγή των παραπροϊόντων. Επίσης, παρά το γεγονός ότι αποτελεί μία ελκυστική και ευέλικτη μέθοδο, απαιτούνται πολλά πειράματα για την εύρεση των κατάλληλων παραμέτρων που οδηγούν στο επιθυμητό προϊόν [19].

2.4 Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοδομών με βάση τον άνθρακα

2.4.1 Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα

Ένα πλαίσιο που περιγράφει γενικά τον μηχανισμό ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα σε οποιαδήποτε διεργασία παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα. Σε αυτή τη διεργασία που αποτελείται από τέσσερα στάδια είχε πρωτοαναφερθεί ο Ebbesen [1, 24], ο οποίος πρότεινε το μοντέλο της περιφερειακής ανάπτυξης (periphery growth model) των νανοσωλήνων άνθρακα, σύμφωνα με το οποίο η ανάπτυξη πραγματοποιείται στο άκρο του καταλύτη. Πολλές επιστημονικές έρευνες επικέντρωσαν το ενδιαφέρον τους στην εξήγηση του μηχανισμού της ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα. Η πιο αποδεκτή υπόθεση προτάθηκε από τους Baker-Harris [25, 26], οι οποίοι υποστήριξαν ότι ο άνθρακας συσσωρεύεται στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια διαχέεται (diffusion mechanism) στα σωματίδια του καταλύτη, ως αποτέλεσμα δημιουργίας θερμικής βαθμίδωσης (thermal gradient). Καθένα από τα μοντέλα που προτείνονται έχουν διαφορές μεταξύ τους, αλλά ο μηχανισμός της διάχυσης αποτελεί κοινό παρονομαστή. Μέχρι τώρα υπάρχουν πολλές μέθοδοι σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα, γεγονός που οδηγεί στην ύπαρξη πολλών υποθέσεων που εξηγούν τον μηχανισμό ανάπτυξής τους.

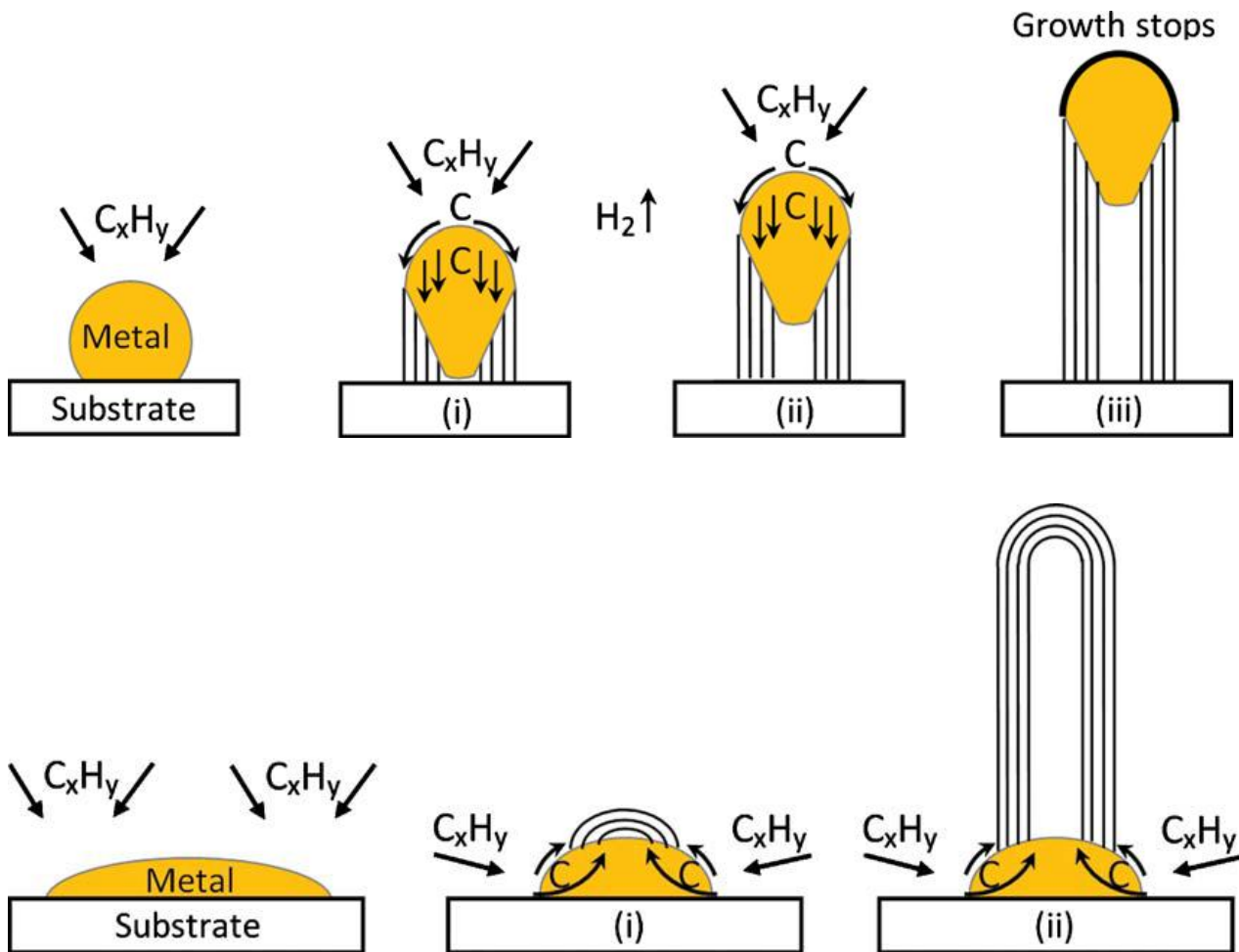


Εικόνα 13. Διάγραμμα ροής που περιγράφει γενικά τη διεργασία σύνθεσης των CNTs

Αναλυτικότερα, ο υδρογονάνθρακας που βρίσκεται σε αέρια μορφή, έρχεται σε επαφή με τα σωματίδια του καταλύτη τα οποία βρίσκονται σε υψηλή θερμοκρασία, διασπάται σε άνθρακα και υδρογόνο το υδρογόνο απομακρύνεται και ο άνθρακας διαλύεται στο καταλυτικό σωματίδιο. Αφού ο άνθρακας φτάσει στο όριο διαλυτότητάς (solubility limit) του στο μεταλλικό σωματίδιο στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, καθιζάνει και κρυσταλλοποιείται στη μορφή κυλινδρικού δικτύου, καθώς πλέον δεν υπάρχουν ακόρεστοι δεσμοί (dangling bonds) και το δίκτυο που σχηματίστηκε είναι ενεργειακά σταθερό. Η διάσπαση του υδρογονάνθρακα, όντας εξώθερμη διεργασία), απελευθερώνει ποσό θερμότητας στην εκτεθειμένη επιφάνεια του καταλύτη, ενώ η κρυστάλλωση του άνθρακα, όντας ενδόθερμη διεργασία, απορροφά θερμότητα από την πλευρά του καταλύτη που έχει υποστεί καθίζηση (precipitation). Αυτή η βαθμίδα της θερμοκρασίας που δημιουργείται, θεωρείται η κινητήριος δύναμη της διεργασίας σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα.

Γενικά, υπάρχουν δύο πρότυπα που είναι τα επικρατέστερα παγκοσμίως (Εικόνα 14(α)). Όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του καταλυτικού σωματιδίου και του υποστρώματος είναι ασθενείς (δηλαδή το μέταλλο σχηματίζει οξεία γωνία επαφής με το υπόστρωμα), ο υδρογονάνθρακας διασπάται στην κορυφή της επιφάνειας του σωματιδίου, ο άνθρακας διαχέεται μέσω του μετάλλου και ο σωλήνας που αρχίζει να ανασηκώνεται πιέζει το καταλυτικό σωματίδιο να απομακρυνθεί από την επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι, δημιουργείται το κυλινδρικό σχήμα του σωλήνα, του οποίου στο ανοιχτό άκρο παραμένει χημορροφημένο το καταλυτικό σωματίδιο (i). Για όσο διάστημα η επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου είναι ελεύθερη, δηλαδή υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης μεταξύ μετάλλου και άνθρακα ευνοείται η διάχυση του άνθρακα, η ανάπτυξη των σωλήνων συνεχίζει να πραγματοποιείται (ii). Ο τερματισμός της ανάπτυξης πραγματοποιείται, όταν επιτευχθεί πλήρης κάλυψη της επιφάνειας του καταλυτικού σωματιδίου και κατ' επέκταση απενεργοποιείται η καταλυτική του δραστηριότητα (iii). Αυτός ο μηχανισμός καλείται **μηχανισμός ανάπτυξης κατά την κορυφή** (tip-growth model) και περιλαμβάνει τη διάχυση του άνθρακα στην κύρια μάζα του υλικού [26].

Στην άλλη περίπτωση (Εικόνα 14(β)), όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του καταλυτικού σωματιδίου και του υποστρώματος είναι ισχυρές (δηλαδή το μέταλλο σχηματίζει αμβλεία γωνία επαφής με το υπόστρωμα), η διάσπαση του υδρογονάνθρακα και η διάχυση του άνθρακα πραγματοποιούνται με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφηκε στην πρώτη περίπτωση. Όμως, το καταλυτικό σωματίδιο βρίσκεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και ο σωλήνας που αρχίζει να αναπτύσσεται αποτυγχάνει να πιέσει το μεταλλικό σωματίδιο να ανασηκωθεί (i). Η ανάπτυξη του σωλήνα αναγκάζεται να πραγματοποιηθεί έξω από την κορυφή του σωματιδίου, έχοντας ελάχιστη αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα. Αρχικά, ο άνθρακας κρυσταλλώνεται σε σχήμα «ημισφαιρικού θόλου» (hemispherical dome), το οποίο στη συνέχεια εκτείνεται και σχηματίζει γραφικούς κυλίνδρους (ii). Η εναπόθεση του υδρογονάνθρακα πραγματοποιείται στην κατώτερη περιφερειακή επιφάνεια του μετάλλου και καθώς διαλύεται, ο άνθρακας διαχέεται προς τα πάνω. Έτσι, ο σωλήνας αναπτύσσεται με το καταλυτικό σωματίδιο να βρίσκεται στη βάση του. Αυτός ο μηχανισμός καλείται **μηχανισμός ανάπτυξης κατά τη βάση** (base-growth model) [27].



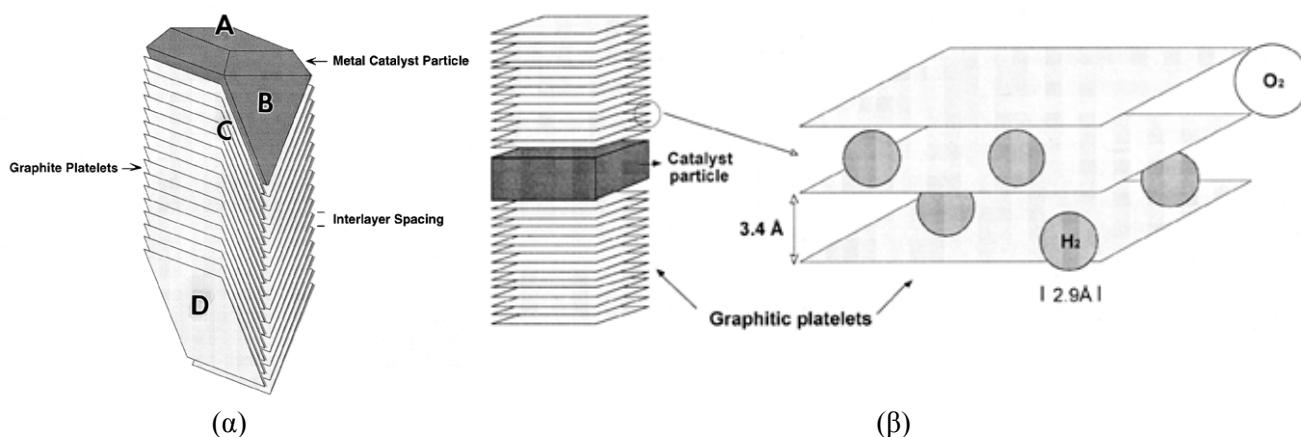
Εικόνα 14. Επικρατέστερα πρότυπα για τον μηχανισμό ανάπτυξης των CNTs: (α) μηχανισμός ανάπτυξης κατά την κορυφή (tip-growth model) και (β) μηχανισμός ανάπτυξης κατά τη βάση (base-growth model) [19]

Ο σχηματισμός μονοφλοιϊκών ή πολυφλοιϊκών σωλήνων καθορίζεται από το **μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου**. Όταν το καταλυτικό σωματίδιο είναι της τάξης των nm, τότε ευνοείται ο σχηματισμός μονοφλοιϊκών σωλήνων, ενώ όταν το καταλυτικό σωματίδιο είναι της τάξης κάποιων δεκάδων nm ευνοείται ο σχηματισμός πολυφλοιϊκών σωλήνων.

2.4.2 Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοϊνών άνθρακα

Η δυνατότητα ελέγχου σύνθεσης νανοϊνών άνθρακα μορφής «ψαροκόκκαλου» ή «στοιβαγμένων κώνων» έχει ερευνηθεί από τους Rodriguez et al. [28, 29]. Η γενική ιδέα βασίζεται στη σύνθεση «πολυεδρικών» (faceted) καταλυτικών σωματιδίων. Τα γραφίτικα φύλλα συγκαταβυθίζονται παράλληλα στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου και επομένως η γωνία μεταξύ των επιπέδων και του άξονα της ίνας καθορίζονται από το σχήμα του καταλυτικού σωματιδίου, διαδικασία που περιγράφηκε από τους Boellard et al. [28-30]. Υπό κατάλληλες συνθήκες ροής της αέριας πηγής, της θερμοκρασίας και της σύνθεσης του καταλύτη, το καταλυτικό σωματίδιο αναδιαμορφώνεται επιφανειακά (surface reconstruction) σχηματίζοντας γεωμετρικά σχήματα (Εικόνα 15), τα οποία οδηγούν στον σχηματισμό νανοϊνών [31, 32]. Για παράδειγμα, η μορφή «ψαροκόκκαλου» είχε συντεθεί από σωματίδια Fe-Cu (7:3) με τροφοδοσία αέριου μείγματος $C_2H_4-H_2$ (4:1) σε θερμοκρασία 600 °C, ενώ η μορφή «στοιβαγμένων κώνων» σχηματίστηκε από καταλύτη που είχε βάση τον σίδηρο σε τροφοδοσία $CO-H_2$ (4:1) αέριου μείγματος στους 600 °C [28]. Ο

σχηματισμός της μορφής «ψαροκόκκαλου» εννοείται όταν το καταλυτικό σωματίδιο είναι κράμα μετάλλων [33]. Ωστόσο, το Pd (παλλάδιο) έχει χρησιμοποιηθεί μόνο του υπό καθορισμένες συνθήκες, με αποτέλεσμα να παραχθούν δομές παρόμοιες με αυτές που προέρχονται από τα κράματα [34]. Οι Nolan et al. [35] πρότειναν ότι η παρουσία υδρογόνου παίζει σημαντικό ρόλο στην σύνθεση νανοϊνών. Αυτό έγκειται στο γεγονός ότι η περίσσεια υδρογόνου μπορεί να τερματίσει τον μεγάλο αριθμό των ακόρεστων δεσμών στις άκρες των στοιβαγμένων γραφιτικών φύλλων, ενώ με απουσία υδρογόνου η πιο σταθερή μορφή άνθρακα μπορεί να «κλείσει» σχηματίζοντας σωληνοειδή γραφικά φύλλα, στα οποία δεν υπάρχουν ακόρεστοι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα. Στην μέθοδο της PECVD, εννοείται πιο πολύ ο σχηματισμός των νανοϊνών παρά των νανοσωλήνων και αυτό οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα ατομικού υδρογόνου που σχηματίζεται από τον υδρογονάνθρακα που βρίσκεται σε αέρια φάση ή από την χρησιμοποίηση του υδρογόνου μαζί με τον υδρογονάνθρακα-πηγή. Οι Delzeit et al. έδειξαν ότι με την ρύθμιση της ποσότητας του υδρογόνου αλλάζοντας τις παραμέτρους του πλάσματος, μπορεί να ευνοηθεί είτε η δομή των νανοσωλήνων είτε η δομή του «ψαροκόκκαλου»: η μεγάλη ροή υδρογόνου ευνοεί τον σχηματισμό της τελευταίας δομής [36].



Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση του καταλυτικού σωματιδίου και του σχηματισμού γραφιτικών φύλλων μορφής (α) «ψαροκόκκαλου» και (β) «αιμοπετάλιου» [37]

Κεφάλαιο 3^ο: Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική απόθεση ατμών

3.1 Πηγή άνθρακα

Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα βρίσκονται σε αέρια κατάσταση υπό ορισμένες συγκεκριμένες συνθήκες. Για να αποφευχθεί η οξειδωση του άνθρακα, ο θάλαμος διατηρείται απουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης. Γενικά, συνεχής ροή αδρανούς αερίου τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα. Το άζωτο και το αργό είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αδρανή αέρια. Μερικές φορές χρησιμοποιείται το υδρογόνο ως αδρανές αέριο, ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητα του οξυγόνου στο περιβάλλον του αντιδραστήρα.

Οι πρόδρομες ουσίες που λαμβάνονται από τα ορυκτά καύσιμα και προϊόντα πετρελαίου έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κύριο λόγο για το σκοπό αυτό. Όπως έχει αναφερθεί, οι υδρογονάνθρακες αποσυντίθενται καταλυτικά, απελευθερώνοντας άτομα άνθρακα, διαδικασία που συντελεί στη σύνθεση νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα. Μεγάλη ποικιλία από υδρογονάνθρακες (μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, βενζόλιο, ξυλόλιο, κλπ.) έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη αυτών των νανοδομών. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι υδρογονάνθρακες που περιέχουν ευθεία αλυσίδα, όπως μεθάνιο, αιθυλένιο και ακετυλένιο, αποσυντίθενται θερμικά σε ατομικούς άνθρακες ή ευθεία διμερή ή τριμερή άνθρακα, με αποτέλεσμα την παραγωγή γενικότερα κούφια νανοδομών. Ωστόσο, ορισμένες άλλες πρώτες ύλες, όπως το μονοξειδίο του άνθρακα, η αιθανόλη, η καμφορά, η ναφθαλίνη, κηροζίνη και το φερροκένιο έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί με επιτυχία. Πιστεύεται ότι οποιοδήποτε υλικό που περιέχει άνθρακα μπορεί δυνητικά να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα, μέσω ρύθμισης βέλτιστων πειραματικών συνθηκών (θερμοκρασία, πίεση, καταλύτης κλπ.). Δεδομένου ότι στη μέθοδο CVD πραγματοποιείται αντίδραση στην αέρια φάση, η πίεση ατμών των πρώτων υλών είναι αυτή που καθορίζει τις συνθήκες απόθεσης, οι οποίες πρέπει να βελτιστοποιηθούν [38-40].

3.2 Θερμοκρασία

Στη θερμική χημική απόθεση ατμών, οι νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα μπορεί να αναπτυχθούν σε ένα περιορισμένο εύρος θερμοκρασίας. Γενικότερα, η θερμοκρασία ανάπτυξης κυμαίνεται μεταξύ 550 °C και 1200 °C, και η θερμοκρασία που πραγματοποιείται η αντίδραση μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τον καταλύτη και το υλικό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χαμηλή θερμοκρασία (600-900 °C) ευνοεί την ανάπτυξη MWNTs, ενώ η υψηλότερη θερμοκρασία (900-1200 °C) ευνοεί την ανάπτυξη SWNT, το οποίο δείχνει ότι το τελευταίο έχει μεγαλύτερη ενέργεια σχηματισμού. Η θερμοκρασία που πραγματοποιείται η αντίδραση παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στον προσανατολισμό και τη διάμετρο των νανοσωλήνων που θα συντεθούν. Μεταξύ του θερμοκρασιακού εύρους 600-900 °C, η κατανομή της διαμέτρου των MWNTs αυξάνεται με την αυξανόμενη θερμοκρασίας, με τη μείωση της θερμοκρασίας η κατανομή διαμέτρου γίνεται στενότερη.

Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες έχει επίσης ως αποτέλεσμα την χαμηλότερη απόδοση (carbon yield) των νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης, μόνο ένα στρώμα άνθρακα σχηματίζεται επί της επιφανείας της ίνας γραφίτη ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός

διάχυσης των σωματιδίων καταλύτη στις ίνες άνθρακα ενισχύεται και η δυνατότητα ανάπτυξης νανοσωλήνων μειώνεται [41-43].

3.3 Καταλύτης

Οι περισσότερες τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα απαιτούν την εισαγωγή του καταλύτη υπό την μορφή σωματιδίων ή ως ένα στερεό υλικό υπόστρωμα. Η επιλογή ενός μετάλλου-καταλύτη μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη και τη μορφολογία των νανοσωλήνων. Γενικά, τα μέταλλα μετάπτωσης (transition metals) είναι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα για την ανάπτυξη νανοδομών. Από το διάγραμμα φάσης του άνθρακα και μέταλλα γίνεται φανερό η μεγάλη διαλυτότητα του άνθρακα στα μέταλλα μεταπτώσεως σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα στερεά οργανο-μεταλλοκένια (organometallobenes) χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατάλυση επειδή απελευθερώνουν σωματίδια μετάλλων *in situ*, τα οποία καταλύουν αποτελεσματικά την ανάπτυξη νανοδομών. Το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου καθορίζει τη διάμετρο του τελικού προϊόντος.

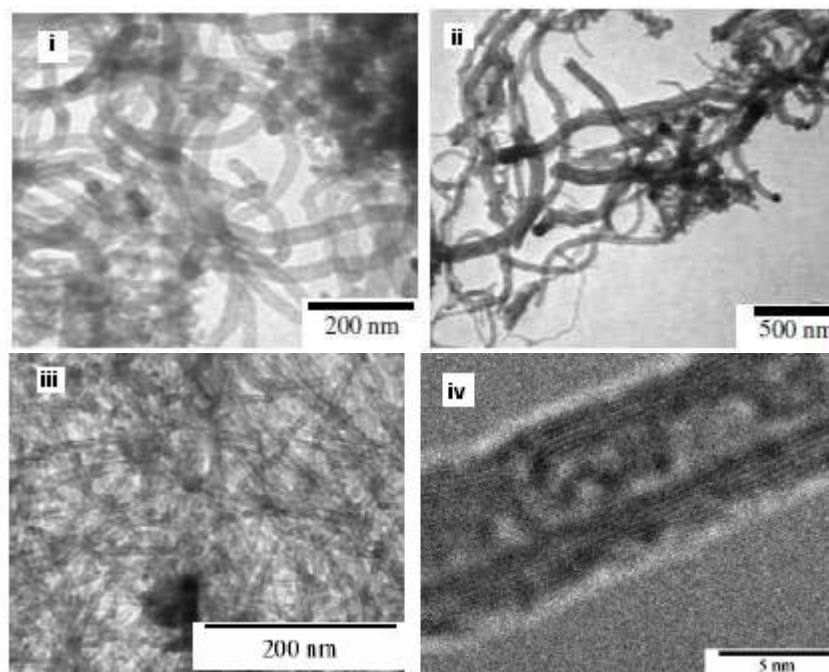
Οι μελέτες σχετικά με την καταλυτική ικανότητα αρκετών επικαλύψεων (coatings) με $M(NO_3)_n \cdot mH_2O$, όπου $M = Al, Mg, Mn, Cu, Zn, Fe, Co$, και Ni , έδειξαν ότι η απόδοση εξαρτάται σημαντικά από το μέταλλο M και αυτό μπορεί να είναι εξηγηθεί το μέγεθος των σωματιδίων τους. Οι επιστημονικές έρευνες σχετικά με την επίδραση των καταλυτών (νικελίου, σιδήρου και κοβαλτίου) στην απόδοση των νανοσωλήνων έδειξε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης εξαρτάται από τον τύπο του καταλύτη με τη σειρά: $Ni > Co > Fe$. Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα ως καταλύτες είναι το κοβάλτιο, ο σίδηρος, το τιτάνιο, το νικέλιο, κάποιοι ζεόλιθοι και συνδυασμούς αυτών των μετάλλων ή/και οξειδία. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια δεδομένου μεγέθους χρησιμοποιούνται επίσης για την ανάπτυξη νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα κατάλληλης διαμέτρου [44-46].

3.4 Υλικό υπόστρωμα

Οξειδία, άργιλοι ή ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά-υποστρώματα ενός μετάλλου και μίγματος μετάλλων, έχοντας μεγάλη συμβολή στην καταλυτική δράση για τη σύνθεση νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα. Οι καταλυτικές ιδιότητες του καταλύτη και του υλικού υποστρώματος εξαρτώνται σημαντικά από την αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και του υλικού υποστρώματος. Άλατα του σιδήρου και του κοβαλτίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτης στη μεσοπορώδη πυριτία (SiO_2) και αλούμινα (Al_2O_3). Η μεσοπορώδης αλούμινα παίζει ρόλο στην αρχική ανάπτυξη του νανοσωλήνα. Η αντοχή του καταλύτη-υλικού υποστρώματος και το είδος του υλικού υποστρώματος μπορεί να καθορίσει τις συνθήκες για τη σύνθεση νανοδομών απαλλαγμένων ή όχι από το μέταλλο-καταλύτη. Συνεπώς, η επιλογή του κατάλληλου καταλυτικού υλικού αλλά και υποστρώματος αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τις ιδιότητες του τελικού υλικού της απόθεσης.

Μία μικρή αλλαγή των πειραματικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, ο καταλύτης και το υπόστρωμα, αλλά με ίδια πηγή άνθρακα, οδηγεί στη σύνθεση νανοδομών διαφορετικών ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, το μεθάνιο που χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα στη χημική απόθεση ατμών στους 550 °C παρουσία καταλύτη NiO σε υπόστρωμα SiO_2 έχει ως αποτέλεσμα τη σύνθεση νανοϊνών, των οποίων η εξωτερική διάμετρος κυμαίνεται σε ευρύ φάσμα από 10-100 nm και παρατηρείται επίσης πως είναι γεμάτες δομές και όχι κούφιας. Αντίθετα, οι νανοσωλήνες που αναπτύχθηκαν σε CoO/SiO_2 εμφανίζουν αρκετά ομοιόμορφη διασπορά διαμέτρων, με εξωτερικές διαμέτρους 10-45 nm. Η διάμετρος των νανοσωλήνων μειώθηκε περαιτέρω σχετικά με την αλλαγή

του υποστρώματος του καταλύτη και της θερμοκρασίας πραγματοποίησης της αντιδράσεως. Το Co σε υπόστρωμα Al_2O_3 και με προσθήκη μολυβδαινίου σε θερμοκρασία $700\text{ }^\circ C$ ευνοεί τη σύνθεση πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα, των οποίων οι διάμετροι κυμαίνονται μεταξύ 6-12 nm [39].



Εικόνα 16. Εικόνες TEM από (i) SWCNTs πάνω σε CoO/SiO_2 , (ii) SWCNT σε NiO/SiO_2 , (iii) MWCNTs (μικρή μεγέθυνση), (iv) MWCNT (μεγάλη μεγέθυνση) [39]

3.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

3.5.1 Καταλυτικά συστήματα (υπόστρωμα – μέταλλο)

Οι σκόρες αλούμινας χαρακτηρίζονται γενικά από αυξημένη επιφανειακή οξύτητα, καλή μηχανική αντοχή, μεγάλη ειδική επιφάνεια, σταθερότητα στην πυρωσυσσωμάτωση (sintering), μονωτικές και διαμαγνητικές ιδιότητες. Οι σκόρες του οξειδίου του σιδήρου παρουσιάζουν οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, μέτρια ως χαμηλή ειδική επιφάνεια, ευκολία στην πυρωσυσσωμάτωση και μαγνητικές ιδιότητες. Η χημική ανάμειξη του Fe_2O_3 και της Al_2O_3 συνήθως δημιουργεί καταλυτικά υλικά που διακρίνονται για την αυξημένη θερμική και μηχανική σταθερότητά τους [47]. Η πρωταρχική δράση του καταλύτη, όπως αναφέρθηκε, είναι να προσροφάει τα μόρια της αέριας πηγής του άνθρακα στην επιφάνειά του, τα οποία έπειτα αλληλεπιδρούν με τον καταλύτη μεταφέροντας ένα ποσό της ηλεκτρονιακής τους κατάστασης σε εκείνον. Για αυτό το λόγο ευνοείται η χρήση των στοιχείων μετάπτωσης, (ένα από τα οποία είναι και ο Fe) των οποίων η στοιβάδα d δεν είναι συμπληρωμένη, γεγονός που τα καθιστά ικανά να αλληλεπιδρούν με αέριες ανθρακούχες ενώσεις και να επιδεικνύουν καταλυτική ενεργότητα [48].

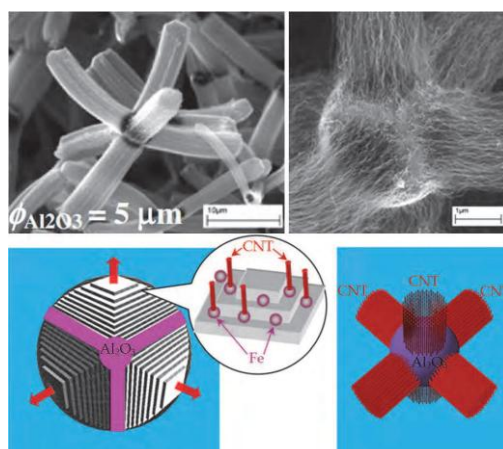
Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου – υποστρώματος θα πρέπει να ερευνηθούν με μεγάλη προσοχή, ώστε να επιτευχθεί αποδοτική ανάπτυξη νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα. Η πραγματοποίηση χημικής αντίδρασης μεταξύ μετάλλου – υποστρώματος (δηλαδή η δημιουργία χημικού δεσμού) θα μπορούσε να αναστείλει την καταλυτική συμπεριφορά του μετάλλου. Το υλικό

του υποστρώματος, η μορφολογία της επιφάνειας και οι ιδιότητες υφής επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση και την ποιότητα των παραγόμενων δομών. Το υπόστρωμα ζεόλιθου, που στους νανοπόρους του έχει καταλύτη, αποδείχθηκε ότι έχει υψηλές αποδόσεις σε νανοσωλήνες άνθρακα με στενή κατανομή διαμέτρου [49]. Η αλούμινα αναφέρεται ως καλύτερο υλικό υπόστρωμα σε σύγκριση με το διοξείδιο του πυριτίου, λόγω ισχυρότερης αλληλεπίδρασης μεταξύ μετάλλου – υποστρώματος, η οποία με τη σειρά της επιτρέπει υψηλή διασπορά του μετάλλου και επομένως υψηλή πυκνότητα καταλυτικών θέσεων [50].



Εικόνα 17. «Αλληλεπιδράσεις» μεταξύ υποστρώματος και καταλυτικών σωματιδίων

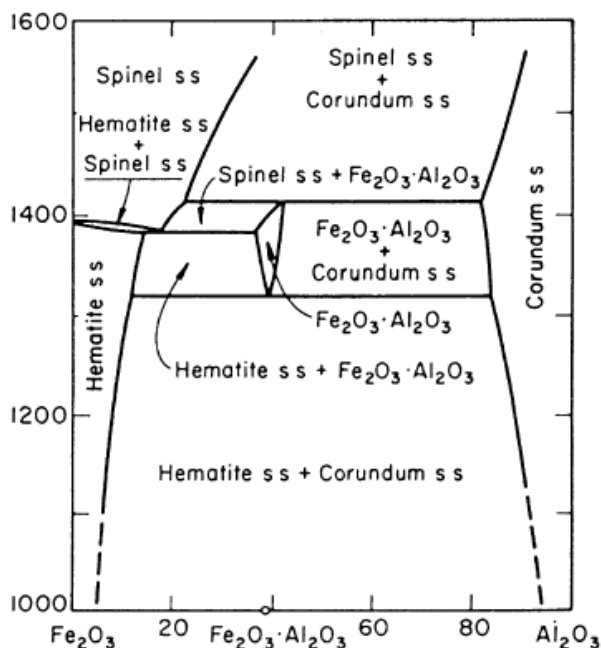
Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις εμποδίζουν τα μεταλλικά σωματίδια να σχηματίσουν συσσωματώματα και επομένως να δημιουργήσουν ανεπιθύμητες μεγάλες συστάδες που με τη σειρά τους καταλήγουν στην παραγωγή γραφιτικών σωματιδίων ή πολυφλοϊικών νανοδομών με ελαττώματα. Διαφορετικές πρόδρομες ουσίες χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές άνθρακα και επίσης αναπτύχθηκαν σε διαφορετικό υπόστρωμα (αλούμινα και σίλικα) με καταλύτη σίδηρο. Τα αποτελέσματα της *in-situ* XPS ανάλυσης στους νανοσωλήνες που συντέθηκαν επαληθεύουν τις θεωρητικές αυτές υποθέσεις [51]. Λεπτοί κόκκοι (flakes) αλούμινας (0,04 έως 4 μm πάχος) «φορτωμένοι» (loaded) με νανοσωματίδια σιδήρου έχουν δείξει υψηλές αποδόσεις προσανατολισμένων νανοσωλήνων άνθρακα. Οι τελευταίες εκτιμήσεις υποστηρίζουν ότι τα υποστρώματα οξειδίου, που βασικά χρησιμοποιούνται ως φυσικό υπόστρωμα για τον μεταλλικό καταλύτη, ίσως αναπτύσσουν κάποιου είδους «χημεία» με την ανάπτυξη των νανοσωλήνων/νανοϊών άνθρακα [52]. Κατά συνέπεια, η χημική κατάσταση και η δομή του υποστρώματος είναι πιο σημαντικές από του μετάλλου. Πολύ πρόσφατα, είχε παρατηρηθεί ορθογωνική ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα από σωματίδια αλούμινας πάχους στη μικρο-κλίμακα χρησιμοποιώντας μείγμα φερροσίνης-ξυλένιου στους 600 °C. Η παρατήρηση αυτή αποδεικνύει ότι τα όρια των κόκκων ή η κρυσταλλική δομή του υλικού υποστρώματος αποτελεί κρίσιμη παράμετρο τόσο στην ανάπτυξη όσο και στον προσανατολισμό των νανοδομών [53].



Εικόνα 18. Ορθογωνική ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα από υπόστρωμα Al_2O_3 . Η κρυσταλλική δομή της Al_2O_3 καθορίζει τον προσανατολισμό των νανοσωλήνων άνθρακα με τη βοήθεια των καταλυτικών νανοσωματιδίων Fe που βρίσκονται στην επιφάνεια της Al_2O_3 [53]

Τα τελευταία χρόνια, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί έντονα στην παρασκευή τέτοιων καταλυτών και στην επίδρασή τους στον ρυθμό ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και στην ποιότητα (προσανατολισμός, διάμετρο, μέγεθος) του τελικού προϊόντος. Κατέχουν κυρίαρχη θέση λόγω της δυνατότητας που δίνουν για μεγάλης κλίμακας παραγωγή νανοσωλήνων/νανοϊνών. Οι συνηθέστερες μέθοδοι για την παρασκευή αυτών των καταλυτών είναι η **συγκαταβύθιση** (co-precipitation) και η **εμβάπτιση** (impregnation). Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο, καθορισμένη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του φορέα σε μορφή άλατος, π.χ. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε διαλύτη (π.χ. νερό, μεθανόλη κτλ) και συγκεκριμένη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου σε μορφή άλατος, π.χ. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλύεται στον ίδιο διαλύτη. Ακολουθεί ανάμειξη των διαλυμάτων και θέρμανση του τελικού διαλύματος μέχρι την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη. Στη συνέχεια, το στερεό υπόλειμμα πυρώνεται (calcination process) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία με σκοπό την ενεργοποίηση του καταλύτη και κονιοροποιείται. Στην μέθοδο της εμβάπτισης, ως φορέας χρησιμοποιείται απευθείας το οξείδιό του (και όχι το άλας του). Συγκεκριμένα, η πρόδρομος ένωση του μετάλλου, π.χ. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε συγκεκριμένο διαλύτη και στη συνέχεια προστίθεται καθορισμένη ποσότητα του φορέα. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η διαδικασία της πύρωσης όπως και στη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Τέλος, η μέθοδος της **καύσης** (combustion method) έχει αναφερθεί, σύμφωνα με την οποία καθορισμένες ποσότητες των πρόδρομων ουσιών του μετάλλου και του φορέα τοποθετούνται σε πυρίμαχο σωλήνα και θερμαίνονται απότομα σε υψηλές θερμοκρασίες.

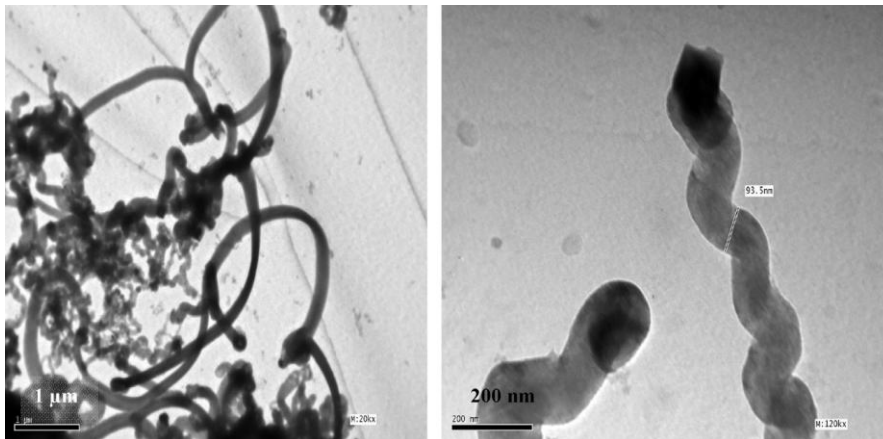
Τα μεταλλικά οξείδια είναι σταθερές δομές και μπορούν να βελτιώσουν σε υψηλές θερμοκρασίες την αλληλεπίδραση μεταξύ καταλύτη και υποστρώματος – σε μερικές περιπτώσεις δρουν αποτελεσματικά και ως καταλύτες. Η πυκνότητα των νανοσωλήνων/νανοϊνών καθορίζεται από τη συγκέντρωση του καταλύτη στο διάλυμα [54].



Εικόνα 19. Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Fe_2O_3 - Al_2O_3 [55]

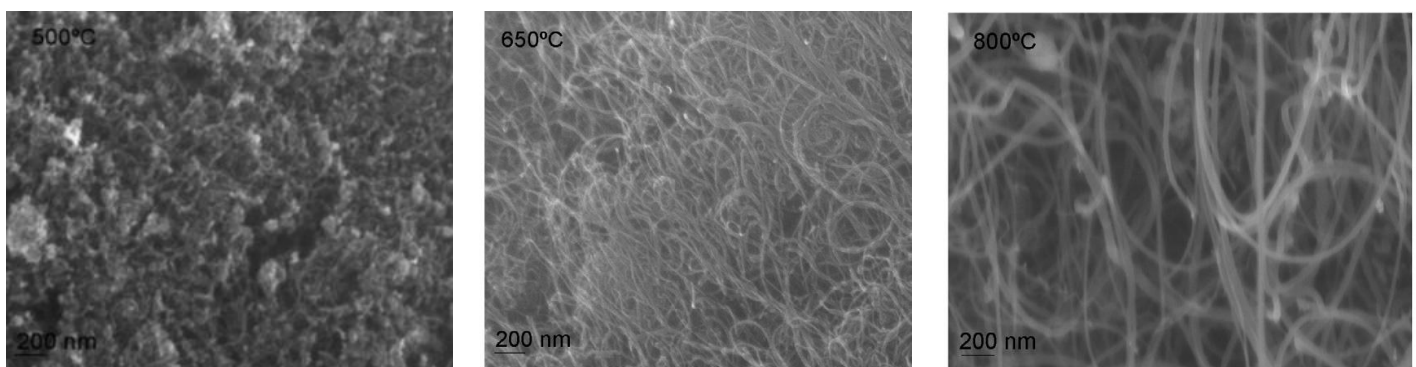
3.5.2 Σύνθεση νανοσωλήνων/νανοδομών άνθρακα

Οι Khedr et al. παρασκεύασαν καταλύτη μέσω των μεθόδων συγκαταβύθισης και καύσης με σύσταση: 40% Fe_2O_3 :60% Al_2O_3 (επιλέχθηκε υψηλή σύσταση μετάλλου με σκοπό να επιτευχθεί μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα) και μελέτησαν την επίδρασή του σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες κατά την καταλυτική αποσύνθεση του ακετυλενίου. Η θερμοκρασία πύρωσης του καταλύτη ήταν σταθερή στους 500 °C για 30 λεπτά. Παρατήρησαν ότι η μεγαλύτερη απόδοση σε νανοσωλήνες πραγματοποιήθηκε σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (600-700 °C) και όταν το μέγεθος της νανοδομημένης σκόνης Fe_2O_3 ήταν 35 nm [56].



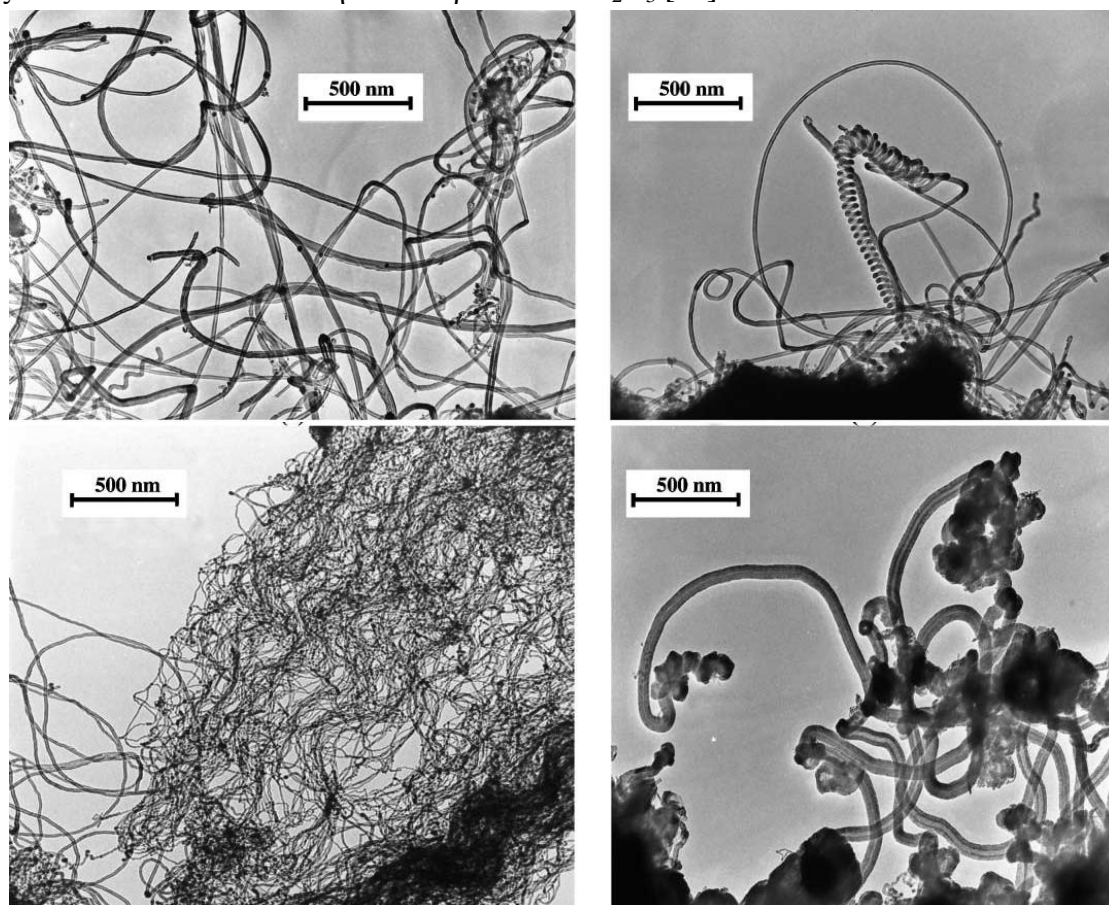
Εικόνα 20. Εικόνες TEM των νανοσωλήνων άνθρακα που παρήχθησαν από την αποσύνθεση ακετυλενίου με Fe_2O_3 καταλύτη 35 nm στους 500 °C [56]

Οι Alexiadis et al., παρασκεύασαν καταλύτη μέσω της μεθόδου καύσης με σύσταση: 75% Fe_2O_3 / Al_2O_3 και πραγματοποίησαν πείραμα CVD σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες: 500, 650 και 800 °C χρησιμοποιώντας αιθυλένιο ως πηγή άνθρακα. Παρατήρησαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας υπήρχε μεγαλύτερη τάση σχηματισμού δομών νανοσωλήνων μεγαλύτερης διαμέτρου. Αυτό αποδίδεται στα συσσωματώματα των κρυσταλλιτών του σιδήρου που σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων και μη ομοιόμορφων μεταλλικών συστάδων (clusters), που είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία μεγαλύτερης διαμέτρου νανοσωλήνων. Στην περίπτωση των 500 °C, η παρουσία άμορφου άνθρακα (flakes of amorphous carbon) είναι εμφανής. Γενικότερα, σε χαμηλές θερμοκρασίες απόθεσης, τα άτομα άνθρακα που βρίσκονται στην αέρια φάση σχηματίζουν συστάδες, οι οποίες δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια για να διαταχθούν στον χώρο σαν σωληνοειδείς δομές και επομένως διατηρούν την άμορφη τους δομή [57].



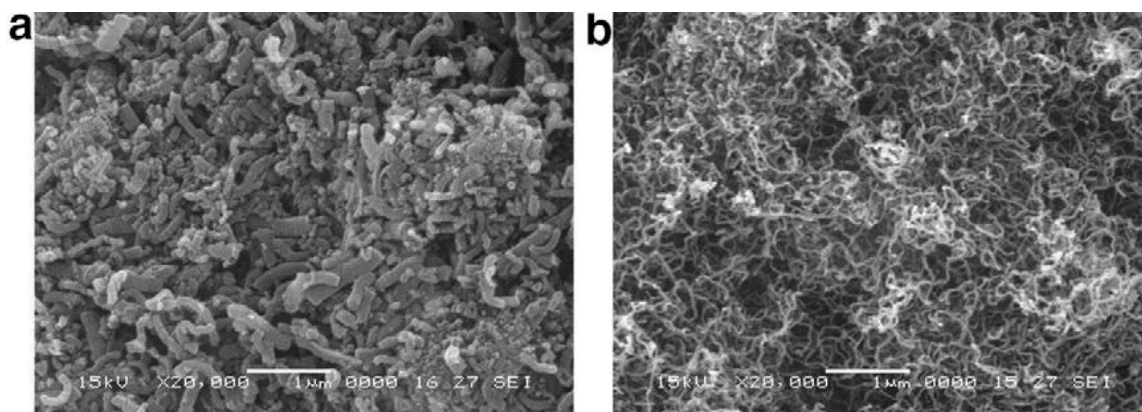
Εικόνα 21. Εικόνες SEM πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα που συντέθηκαν από καταλύτη 75% Fe_2O_3 / Al_2O_3 σε θερμοκρασίες: 500, 650 και 800 °C [57]

Οι Nagaraju et al. συνέθεσαν με πηγή άνθρακα το ακετυλένιο νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιώντας καταλύτη 2.5% κ.β. Fe-Al₂O₃, 2.5% κ.β. Co-Al₂O₃ αλλά και μείγμα Fe/Co, ώστε η τελική σύσταση να είναι πάλι 2.5% κ.β. Παρατήρησαν ότι καλύτερη απόθεση πραγματοποιήθηκε στους 700 °C από τον καταλύτη 2.5% κ.β. Fe/Co-Al₂O₃ [58].



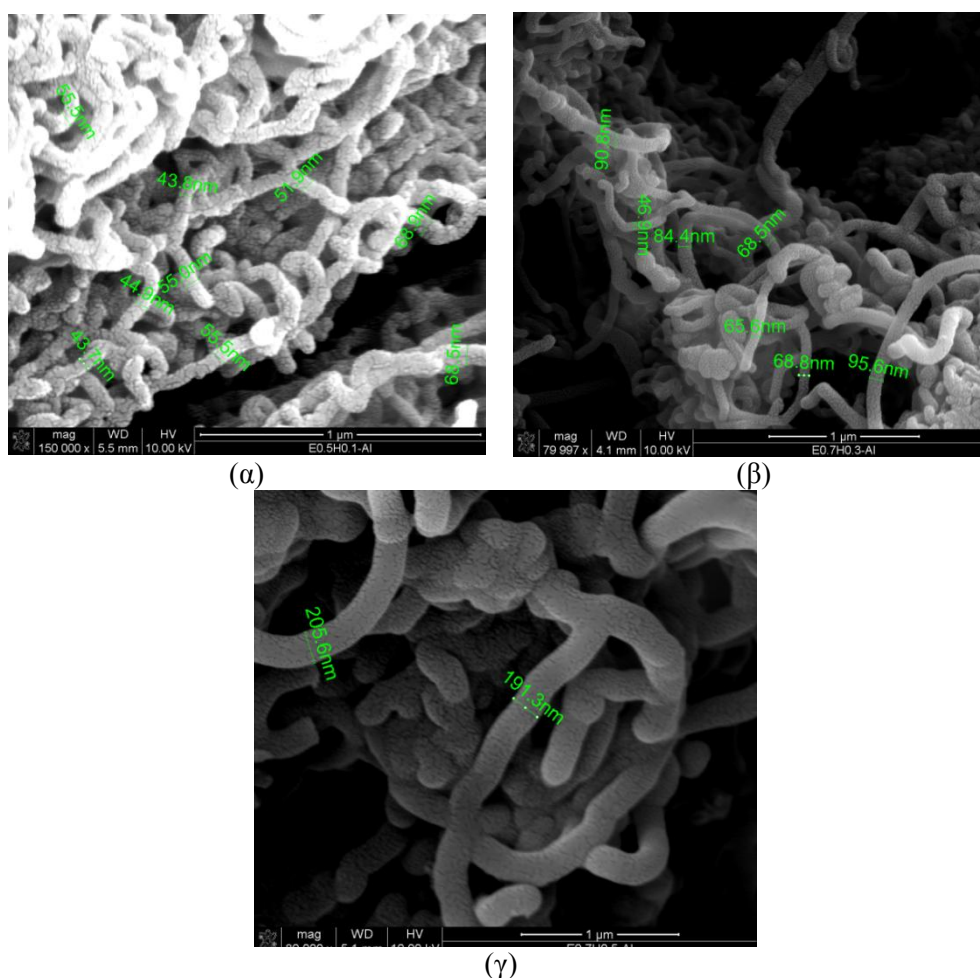
Εικόνα 22. Εικόνες TEM νανοσωλήνων άνθρακα που συντέθηκαν από διαφορετικούς καταλύτες: (α) 2.5% κ.β. Co-Al₂O₃-στους 700 °C, (β) 2.5% κ.β. Fe-Al₂O₃ στους 700 °C, (γ) 2.5% κ.β. Fe/Co-Al₂O₃ στους 600 °C και (δ) 2.5% κ.β. Fe/Co-Al₂O₃ στους 700 °C [58]

Οι Zhou et al. χρησιμοποιώντας διάφορες πηγές άνθρακα (CO, CH₄, C₂H₄) και καταλύτες (Fe, Ni και μείγματα αυτών) σε υπόστρωμα Al₂O₃ κατέληξαν στη σύνθεση νανοϊνών άνθρακα διαφόρων μικροδομών: τύπου “platelet” (από Fe-CO), τύπου «ψαροκόκκαλου» (από Ni/Fe) και σωληνοειδών (από Ni-CO) νανοϊνών άνθρακα με διαμέτρους 20 – 200nm [59].



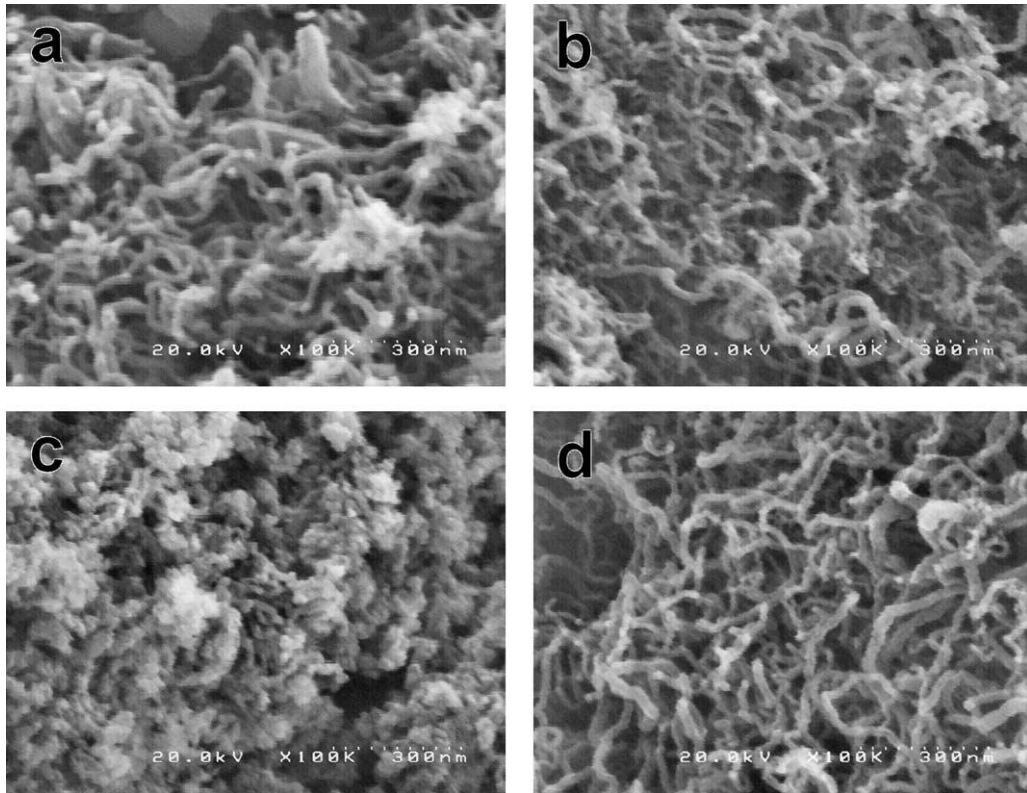
Εικόνα 23. Εικόνες SEM νανοϊνών άνθρακα που συντέθηκαν από: (α) Fe σκόνη-CO και (β) Ni/Al₂O₃-CO/H₂ [59]

Οι Al-Kasmoul et al. με τη μέθοδο της εμβάπτισης παρασκεύασαν Fe/Al₂O₃ καταλύτη και παρατήρησαν την επίδραση της ροής του ακετυλενίου (από 0.5 έως 0.7 L/min) και του υδρογόνου (από 0.1 έως 0.5 L/min) στην μορφολογία των παραγόμενων νανοϊνών άνθρακα. Η θερμοκρασία του φούρνου ήταν σταθερή στους 800 °C και η διάρκεια της αντίδρασης 30 λεπτά. Παρατήρησαν ότι η διάμετρος των ινών αυξάνεται με την αύξηση της ροής του ακετυλενίου, ενώ η δομή τους ποικίλει, τραχιές και πιο ομαλές επιφάνειες παρατηρήθηκαν. Επίσης, η μορφή του τελικού προϊόντος διέφερε, άλλοτε είχε τη μορφή δεσμίδων (bundles) και άλλοτε ήταν συμπαγείς (bulk). Επίσης, η επίδραση της χρήσης του υδρογόνου έγκειται στην ικανότητα να μετατρέπει τα «ανενεργά» μεταλλικά καρβίδια σε καταλυτικά ενεργά και στην αποτροπή του σχηματισμού γραφιτικών στρωμάτων στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου [60].



Εικόνα 24. Εικόνες SEM νανοϊνών άνθρακα από: (α) 0.5 L/min ακετυλένιο και 0.1 L/min υδρογόνο, (β) 0.7 L/min ακετυλένιο και 0.3 L/min υδρογόνο και (γ) 0.7 L/min ακετυλένιο και 0.5 L/min υδρογόνο [60]

Οι Lee et al. ερεύνησαν την επίδραση διαφορετικών υποστρωμάτων (Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂ και ζεόλιθο Y) με καταλύτη Pd στην μορφολογία των τελικού ανθρακούχου υλικού, χρησιμοποιώντας το ακετυλένιο ως πηγή άνθρακα. Παρατήρησαν ότι στους 700 °C ευνοείται περισσότερο η σύνθεση νανοϊνών άνθρακα από Pd/Al₂O₃ με διάμετρο 9 – 26nm, ενώ στους 800 °C οι παραγόμενες δομές ήταν περισσότερο σωληνοειδείς. Επίσης, τα υπόλοιπα υποστρώματα SiO₂-Al₂O₃, SiO₂ και ζεόλιθος Y έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά παράγοντας νανοδομές άνθρακα με διαμέτρους: 13.4±4 nm, 13.8±4nm και 12.2±3nm, αντίστοιχα [61].



Εικόνα 25. Εικόνες SEM νανοδομών άνθρακα από ακετυλένιο στους 700 °C χρησιμοποιώντας καταλύτη: (α) Pd/Al₂O₃, (β) Pd/SiO₂-Al₂O₃, (γ) Pd/SiO₂ και (δ) Pd/ ζεόλιθος Y. Η περιεκτικότητα του Pd είναι 0.5 κ.β.% [61]

Κεφάλαιο 4^ο: Πειραματική διαδικασία και οργανολογία

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται οι πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν και περιλαμβάνουν τη σύνθεση των καταλυτών με τη μέθοδο της εμβάπτισης και των νανοδομών άνθρακα με τη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών. Στη συνέχεια, αναφέρονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της ποιότητας των συντεθειμένων δειγμάτων.

4.1 Πειραματική διαδικασία

4.1.1 Σύνθεση καταλυτών

(α) Σύνθεση καταλύτη 2.5% κ.β. σε Fe (CAF_A2.5)

Ζυγίστηκαν 2 g FeCl_3 και διαλύθηκαν σε 20 mL ακετόνης (5 λεπτά sonication). Στη συνέχεια, το διάλυμα αυτό προστέθηκαν 10 g Al_2O_3 (Fluka) (5 λεπτά sonication). Το μείγμα αφέθηκε στην ανάδευση για μία ώρα, στη συνέχεια σε θερμοκρασία δωματίου μέχρις ότου εξατμιστεί η μεγαλύτερη ποσότητα ακετόνης και τέλος τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 120 °C για 4 ώρες. Το στερεό τελικό προϊόν τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 800 °C για μία ώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα.

(β) Σύνθεση καταλύτη 20% κ.β. σε Fe (CAF_A20)

Με σκοπό την σύνθεση καταλύτη $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ με περιεκτικότητα 20% wt. σε Fe, 9g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκαν σε 50 mL διαλύματος ακετόνης με τη βοήθεια υπερήχων για 10λεπτά. Στη συνέχεια, 5 g Al_2O_3 (Fluka) προστέθηκαν στο παραπάνω διάλυμα. Το τελικό μείγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 10 λεπτά και ακολούθησε ανάδευσή του σε θερμοκρασία δωματίου έως ότου η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη να εξατμιστεί. Το προϊόν τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 120 °C για 4h και τέλος ακολούθησε έψηση στους 800 °C για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα.

(γ) Σύνθεση καταλύτη 50% κ.β. σε Fe (CAF_A50)

Με σκοπό την σύνθεση καταλύτη $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ με περιεκτικότητα 50% wt. σε Fe, 14.4g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκαν σε 50 mL διαλύματος ακετόνης με τη βοήθεια υπερήχων για 10λεπτά. Στη συνέχεια, 2 g Al_2O_3 (Fluka) προστέθηκαν στο παραπάνω διάλυμα. Το τελικό μείγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 30 λεπτά και ακολούθησε ανάδευσή του σε θερμοκρασία δωματίου έως ότου η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη να εξατμιστεί. Το προϊόν τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 120 °C για 4h και τέλος ακολούθησε έψηση στους 800 °C για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα.

(δ) Σύνθεση καταλύτη 20% κ.β. σε Fe (CZA_A20)

Με σκοπό την σύνθεση καταλύτη $\text{Fe}/\text{zeolite}$ με περιεκτικότητα 20% wt. σε Fe, 9g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκαν σε 50 mL διαλύματος ακετόνης με τη βοήθεια υπερήχων για 10 λεπτά. Στη συνέχεια, 5 g zeolite Y, ammonium ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 925 m^2/g) προστέθηκαν στο παραπάνω διάλυμα. Το τελικό μείγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 10 λεπτά και ακολούθησε ανάδευσή του σε θερμοκρασία δωματίου έως ότου η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη να εξατμιστεί. Το προϊόν τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 120 °C για 4h και τέλος ακολούθησε έψηση στους 800 °C για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Πίνακας 1. Χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Al_2O_3 (Neutral)	Fluka
Zeolite Y, ammonium	Alfa Aesar

4.1.2 Σύνθεση νανοδομών άνθρακα

Η σύνθεση των νανοδομών άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών (Chemical Vapour Deposition – CVD). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από έναν οριζόντιο σωλήνα χαλαζία (quartz tube), μήκους 1 m και εσωτερικής διαμέτρου 36 cm, ο οποίος είναι τοποθετημένος σε κυλινδρικό φούρνο τριών ζωνών. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ακετυλένιο (C_2H_2) και ως καταλύτης σίδηρος (Fe) υποστηριγμένος σε διάφορους φορείς (Al_2O_3 , ζεόλιθος). Τα καταλυτικά σωματίδια τοποθετήθηκαν πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (silicon wafer) στο κέντρο του φούρνου. Αρχικά, παροχή αδρανούς αερίου (N_2) διέρχεται διαμέσου του σωλήνα χαλαζία, με σκοπό τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και ο φούρνος θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία. Εν συνεχεία, η ροή του αερίου αζώτου αντικαταστάθηκε με μείγμα C_2H_2/N_2 και η σύνθεση διήρκησε 1h. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το σύστημα αφέθηκε μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι σε όλα τα silicon wafers τοποθετήθηκε ίδια ποσότητα καταλύτη σε όλα τα πειράματα και ίση με 0.215 gr (ώστε εν συνεχεία να εκτιμηθεί η ποσότητα του ανθρακούχου υλικού που συντέθηκε).



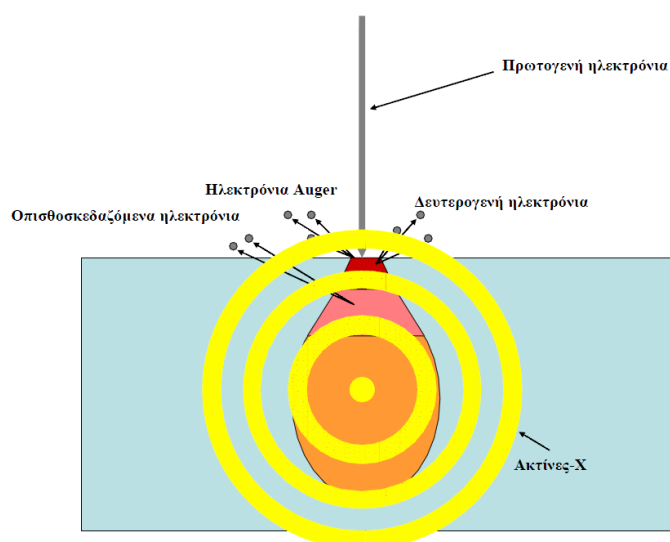
Εικόνα 26. Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική χημική εναπόθεση ατμών (TCVD) υδρογονανθράκων προς παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα

4.2 Οργανολογία

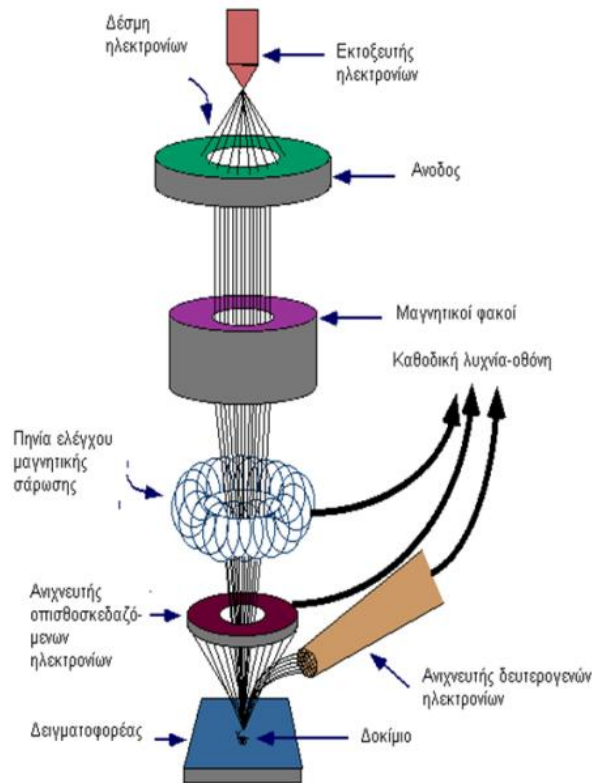
4.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων λειτουργεί σε μια τάση από 0 – 30 kV και υπό κενό ($<10^{-3}$ Pa). Η πηγή δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διέρχεται μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Το υπό εξέταση δείγμα σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα. Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού και μπορεί να είναι:

- **Ηλεκτρόνια Auger.** Προέρχονται από αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τις υποστοιβάδες των επιφανειακών ατόμων. Η μέτρηση τους δίνει πληροφορίες για τη χημική σύσταση της επιφάνειας του υλικού.
- **Δευτερογενή ηλεκτρόνια.** Προέρχονται από ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια αφορούν κυρίως την τοπογραφία της επιφάνειας.
- **Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.** Προέρχονται από ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με άτομα των επιφανειακών στρωμάτων (μέχρι και 100 nm). Η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν τη χημική σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της παρατηρούμενης επιφάνειας.
- **Ακτίνες-X.** Παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου μέχρι βάθους έως 1 μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Η ανάλυση τους οδηγεί σε χημική ανάλυση της επιφάνειας.



Εικόνα 27. Περιοχή αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με το υπό μελέτη δείγμα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι τα κυρίως κατάλληλα για την μελέτη της τοπογραφίας των δειγμάτων



Εικόνα 28. Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

Στην εικόνα 28 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και τα επιμέρους κομμάτια από τα οποία αποτελείται. Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με το συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό που διαθέτει, χρησιμεύει για τη σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5-200 nm πάνω στο δείγμα. Κάθε φακός έχει κυλινδρικό σχήμα ύψους 10-15 cm. Ο συγκεντρωτικός φακός, ο οποίος μπορεί να αποτελείται από έναν ή περισσότερους φακούς, ρυθμίζει τη διάδοση της ηλεκτρονικής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονικής δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα.

Τα δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό, χρησιμεύουν για τη σάρωση. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος και το άλλο κάθετα σε αυτό. Για να επιτευχθεί η σάρωση πρέπει να εφαρμοστεί ηλεκτρικό σήμα στο ένα από τα δύο ζεύγη των πηνίων. Με αυτόν τον τρόπο η ηλεκτρονική δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Στη συνέχεια κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος, με χρονική μεταβολή του σήματος στο παραπάνω ζεύγος πηνίων, και μετά επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά από τη συμπλήρωση αυτής της γραμμής σάρωσης, το άλλο ζεύγος πηνίων εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και έτσι επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με το πρώτο ζεύγος πηνίων. Με αυτόν τον τρόπο πετυχαίνεται η ακτινοβολήση όλης της επιφάνειας του δείγματος με τη δέσμη ηλεκτρονίων.

Τα ίδια σήματα που περιγράφηκαν παραπάνω, χρησιμοποιούνται και για να οδηγήσουν τις οριζόντιες και κάθετες σαρώσεις ενός σωλήνα καθοδικών ακτινών. Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός αιχνευτή για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτινών. Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος στον οποίο υπάρχει ένα-προς-ένα συσχέτιση μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μια

συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτινών.

Οι θάλαμοι δείγματος είναι έτσι σχεδιασμένοι ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Επειδή τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα, το όλο σύστημα, πηγή ηλεκτρονίων, φακοί, παρασκευάσμα, οθόνη και σύστημα φωτογράφισης πρέπει να βρίσκονται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-4} Torr τουλάχιστον. Η υποδοχή του δείγματος ονομάζεται έδρανο και στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών.

Ένα δείγμα για να παρατηρηθεί με το κλασσικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης θα πρέπει να έχει ορισμένες ιδιότητες που είναι: α) να αντέχει στο υψηλό κενό, β) να αντέχει στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων και γ) να είναι αγωγίμο. Το ολοκληρωμένο σύστημα αναλυτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης περιλαμβάνει: α) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με δυνατότητα μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300.000 φορές, που επιτρέπει εργασίες μορφολογικής παρατήρησης σε ποικιλία υλικών, τόσο αγωγίμων όσο και μη αγωγίμων (γεωλογικών, μεταλλουργικών, κεραμικών, πολυμερών, χάρτου, βιολογικών, πορωδών δειγμάτων κλπ.) και β) σύστημα για στοιχειακή μικροανάλυση με φασματόμετρο ακτινών X διασπειρόμενης ενέργειας (Energy Dispersive X-ray, EDX), το οποίο μπορεί να πραγματοποιήσει ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση και να δημιουργήσει στοιχειακή χαρτογράφηση (element mapping) σε λειασμένες και μη επιφάνειες [62]. Για την ανάλυση των δειγμάτων και τη λήψη φωτογραφιών, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Nova NanoSEM 230 (FEI, USA).

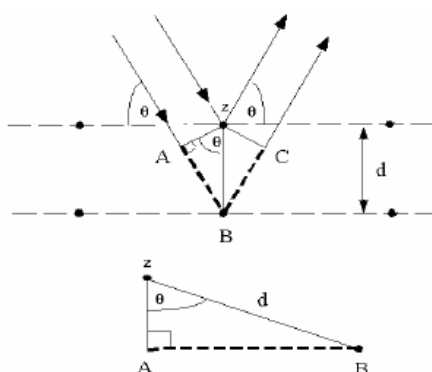
4.2.2 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την μελέτη της θερμικής σταθερότητας των υλικών μέσω της ελεγχόμενης απώλειας βάρους η οποία συμβαίνει καθώς το υλικό θερμαίνεται. Οι μετρήσεις συνήθως πραγματοποιούνται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα ή σε αδρανή ατμόσφαιρα (π.χ. N_2 , Ar, He κλπ.) ενώ η μάζα του δείγματος καταγράφεται συνεχώς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή και του χρόνου καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται (συνήθως γραμμικά με τον χρόνο). Μία τυπική διάταξη θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης αποτελείται από (1) έναν ευαίσθητο θερμοζυγό, (2) έναν φούρνο, (3) ένα σύστημα διαβίβασης αερίου, ώστε να εξασφαλίζεται η επιθυμητή ατμόσφαιρα και (4) μία μονάδα H/Y με το κατάλληλο λογισμικό.

Όλα τα πειράματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με χρήση της διάταξης DTA/TGA, Netzsch 409EP σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (ροή 110ml/min). Το εκάστοτε δείγμα θερμάνθηκε από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους $1000^{\circ}C$ με ρυθμό $5^{\circ}C/min$.

4.2.3 Περιθλασιμετρία ακτινών X

Οι ακτίνες X αποτελούν μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στην τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτινών X, εκμεταλλευόμαστε την ελαστική σκέδαση των ακτινών X από τα ηλεκτρόνια των ατόμων σε ένα κρύσταλλο, δηλαδή την σκέδαση κατά την οποία το μήκος κύματος των ακτινών X δεν μεταβάλλεται, αλλά μόνο η διεύθυνσή τους. Όταν μια ακτίνα X χτυπήσει ένα άτομο, τότε τα ηλεκτρόνια γύρω από αυτό αρχίζουν να ταλαντώνονται με συχνότητα ίδια με εκείνη της προσπίπτουσας ακτίνας. Έπειτα, σχεδόν σε όλες τις κατευθύνσεις, παρατηρείται το φαινόμενο της καταστροφικής παρεμβολής, δηλαδή οι σκεδαζόμενες ακτίνες είναι εκτός φάσης και αλληλοεξουδετερώνονται. Στην περίπτωση όμως των κρυστάλλων, όπως φαίνεται στην εικόνα 28, τα άτομα διατάσσονται συμμετρικά και οι ανακλώμενες ακτίνες είναι συνήθως σε φάση εγκαταλείποντας τον κρύσταλλο σε διάφορες διευθύνσεις. Αξίζει να σημειωθεί πως το μήκος κύματος των ακτινών X είναι παραπλήσιο με την ενδοατομική απόσταση στους κρυστάλλους (0.1 - 100 Å) [63, 64].



Εικόνα 29. Περίθλαση ακτινών X από κρυσταλλικά επίπεδα

Όπως φαίνεται στην εικόνα 28, οι ακτίνες της προσπίπτουσας δέσμης είναι πάντα σε φάση και παράλληλες, μέχρι το σημείο που η άνω ακτίνα βρίσκει το άνω επίπεδο στο άτομο z. Η δεύτερη ακτίνα συνεχίζει μέχρι τη δεύτερη στοιβάδα, όπου σκεδάζεται από το άτομο B. Για να συνεχίσουν οι δυο ακτίνες να είναι παράλληλες μετά τον σκεδασμό τους, η δεύτερη ακτίνα θα πρέπει να διανύσει την επιπλέον απόσταση AB+BC. Αυτή η απόσταση πρέπει να ισούται με το γινόμενο ενός ακεραίου αριθμού (n) με το μήκος κύματος της δέσμης (λ), δηλαδή $AB + BC = n\lambda$. Από την τριγωνομετρία προκύπτει όμως ότι $AB + BC = 2d \sin\theta$. Από τις δυο παραπάνω σχέσεις, εξάγεται η παρακάτω συνθήκη (4.1) για να είναι οι ανακλώμενες ακτίνες σε φάση (Νόμος Bragg) [63-65]:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

όπου:

d: η απόσταση των επιπέδων που προσδιορίζεται από τους δείκτες h,k,l

θ : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο ανακλαστικό επίπεδο (γωνία Bragg)

n : ακεραίος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας

λ: το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης

Το περιθλασίμετρο ακτινών X που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των φασμάτων είναι το Bruker D8 Advance, γεωμετρίας Bragg – Brantano, με εύρος γωνίας σάρωσης από 0 μέχρι 180ο, με ταυτόχρονη κίνηση των ακτινών και του ανιχνευτή. Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με λάμπα Cu,

φίλτρο Ni και χρησιμοποιείται η ακτινοβολία K α του Cu με μήκος κύματος $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι η παρακάτω:

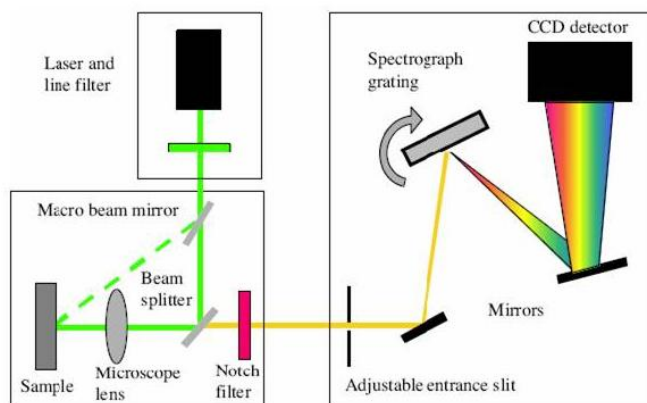
Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε ειδικό πλαστικό υποδοχέα και έπειτα πιέζεται από μια γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία ομαλής και επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται στην προκαθορισμένη θέση της συσκευής για τη λήψη του φάσματος και ο θάλαμος όπου πραγματοποιείται η ανάλυση κλείνει ερμητικά. Με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, ρυθμίζεται τόσο το εύρος της γωνίας σάρωσης (συνήθως $10 - 90^\circ$), όσο και η ταχύτητα σάρωσης (περίπου $0.05 \text{ }^\circ/\text{s}$). Η εύρεση και η ταυτοποίηση των ενώσεων-φάσεων που υπάρχουν στην εξεταζόμενη ουσία γίνεται με τη βοήθεια μιας βιβλιογραφικής ηλεκτρονικής βάσης δεδομένων.



Εικόνα 30. Περιθλασίμετρο XRD Bruker D8 Advance

4.2.4 Φασματοσκοπία Raman

Η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία Raman παρουσιάζεται στην εικόνα 31.



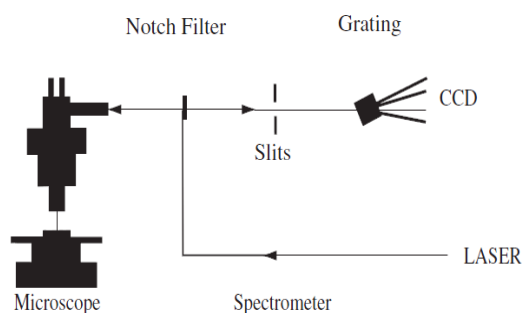
Εικόνα 31. Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman [66]

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται μια πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman είναι η πηγή διέγερσης (laser), ο μονοχρωμάτορας και το ανιχνευτικό σύστημα.

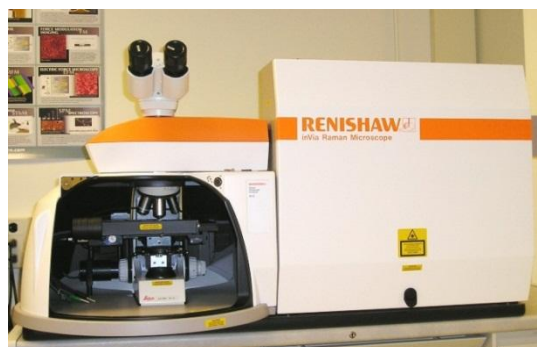
Ως πηγές διέγερσης χρησιμοποιούνται laser αερίων ιόντων συνεχούς εκπομπής (continuous wave-CW), όπως Ar⁺ (514.5 nm) αλλά και φωτοδιόδοι (diode laser), όπως αυτή που εκπέμπει στα 785 nm. Το μονοχρωματικό φως που παράγεται από το laser με τη βοήθεια ενός φίλτρου (line filter) περιορίζεται σε ένα πολύ στενό φασματικό εύρος. Στη συνέχεια, η δέσμη οδηγείται σε ένα σύστημα

οπτικών (microscope lens), όπου διαχωρίζεται (beam splitter), με την βοήθεια ενός δεύτερου φίλτρου (notch filter). Ουσιαστικά, αποκόπτεται η κύρια συχνότητα που αντιστοιχεί στην σκέδαση Rayleigh, ώστε να γίνουν εμφανείς οι γραμμές Stokes και anti-Stokes της σκέδασης Raman που είναι πιο ασθενείς. Τα σκεδαζόμενα φωτόνια διέρχονται από μια οπή ρυθμιζόμενης διαμέτρου (adjustable entrance slit), ώστε να περιοριστούν χωρικά. Όσο μεγαλύτερη διάμετρο έχει η οπή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η περιοχή που ανιχνεύεται, ταυτόχρονα όμως μειώνεται η διακριτική ικανότητα (resolution). Η γεωμετρία διέγερσης-συλλογής αλλά και η πόλωση της διεγείρουσας δέσμης, είναι σημαντικοί παράμετροι για τη διέγερση του υλικού. Η διέγερση-συλλογή σε γωνία 180° είναι η πιο συνηθισμένη γεωμετρία που απαντάται, ενώ αρκετά συχνά απαντάται επίσης και αυτή των 90° . Τέλος, τα φωτόνια κατευθύνονται προς το φράγμα περίθλασης (spectrograph grating), διαχωρίζονται στα επιμέρους μήκη κύματος που τα αποτελούν και προσπίπτουν στον ανιχνευτή διάταξης συζευγμένου φορτίου (Charge Coupled device-CCD), στον οποίο μετράται η έντασή τους, πληροφορία τελικά που θα δώσει το φάσμα Raman [67, 68]. Ο ανιχνευτής CCD αποτελείται από χιλιάδες μικροσκοπικές φωτοδιόδους πυριτίου διατεταγμένες σε δισδιάστατο πλέγμα. Κάθε φωτοδίοδος συσσωρεύει φορτίο ανάλογο με τον αριθμό φωτονίων που έχουν προσπέσει πάνω της κατά το χρόνο έκθεσης. Τα φορτία από όλες τις φωτοδιόδους σαρώνονται και διαβάζονται σε όλο το μήκος και πλάτος της κάμερας CCD. Συνήθως χρησιμοποιείται ο μέσος όρος του σήματος εξόδου από τις φωτοδιόδους κάθε στήλης για να αποδώσει την ένταση του σήματος Raman ανά μήκος κύματος.

Η εισαγωγή του μικροσκοπίου ως βελτίωση της βασικής διάταξης της φασματοσκοπίας Raman αποτελεί σημαντικό στοιχείο στην περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνικής αυτής. Στη φασματοσκοπία micro-Raman τόσο για τη διέγερση όσο και για τη συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας χρησιμοποιείται ο αντικειμενικός φακός μικροσκοπίου και γεωμετρία διέγερσης-συλλογής είναι κατά συνέπεια αυτή των 180° . Το μικροσκόπιο επιτρέπει την οπτική εξέταση του δείγματος υπό μεγέθυνση και στη συνέχεια την επιλεκτική ανάλυση πολύ μικρών περιοχών του, της τάξης του $1\mu\text{m}$. Έτσι, υπάρχει η δυνατότητα της λήψης φάσματος από διάφορες περιοχές του δείγματος, αλλά σε ένα σημείο κάθε φορά. Η συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μέσω του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την κλασσική διάταξη φασματοσκοπίας Raman και σε συνδυασμό με τη χρήση της κάμερας CCD επιτρέπεται η λήψη αξιόπιστων φασμάτων Raman σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.



Εικόνα 32. Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας micro-Raman [69]



Εικόνα 33. inVia Raman Microscope της εταιρείας Renishaw που χρησιμοποιείται κατά την πειραματική διαδικασία

Κεφάλαιο 5^ο: Πειραματικό Μέρος

Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η επίδραση της περιεκτικότητας καταλύτη (κ.β. % Fe) σε υπόστρωμα Al_2O_3 και η επιρροή του διαφορετικού υποστρώματος (Al_2O_3 και ζεόλιθος) στην ποσότητα αλλά και στην ποιότητα του τελικού ανθρακούχου υλικού. Η ποσότητα του ανθρακούχου υλικού (carbon yield) υπολογίζεται με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$Carbon_yield(C.Y.) = 100 \frac{m_{tot.} - m_{cat.}}{m_{cat.}}$$

όπου:

$m_{tot.}$: η συνολική μάζα (καταλύτη και ανθρακούχου υλικού) μετά το πέρας του πειράματος, και

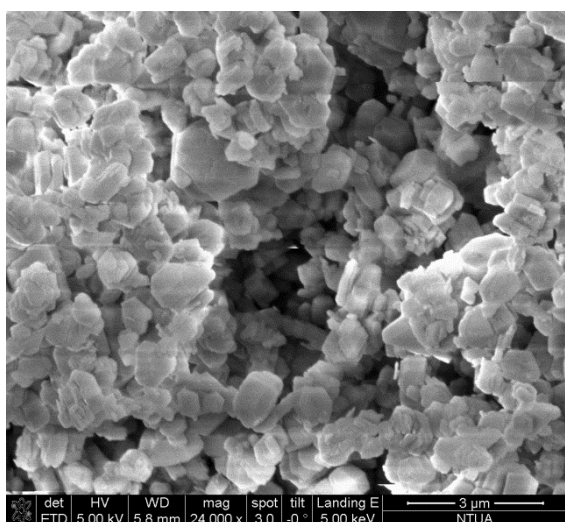
$m_{cat.}$: η μάζα καταλύτη που ζυγίστηκε πριν το πείραμα

Η ποιότητα του συλλεχθέν κάθε φορά ανθρακούχου υλικού εκτιμάται με τη βοήθεια των διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται, όπως SEM, XRD, TGA και Raman. Πριν τη μελέτη του ανθρακούχου υλικού, παρατίθενται εικόνες SEM των καταλυτών που συντέθηκαν.

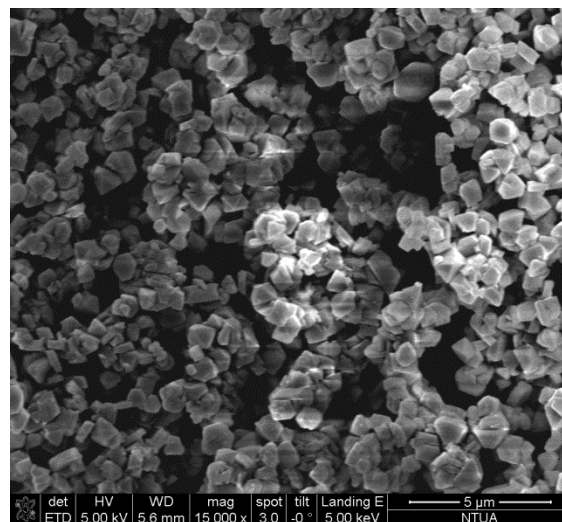
5.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με βάση την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

5.1.1 Καταλύτες

Αρχικά, στην εικόνα 34 εμφανίζονται οι εικόνες SEM των υλικών υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των καταλυτών. Είναι φανερό ότι οι κόκκοι και των δύο υποστρωμάτων είναι της τάξης του 1 μm .



(α)

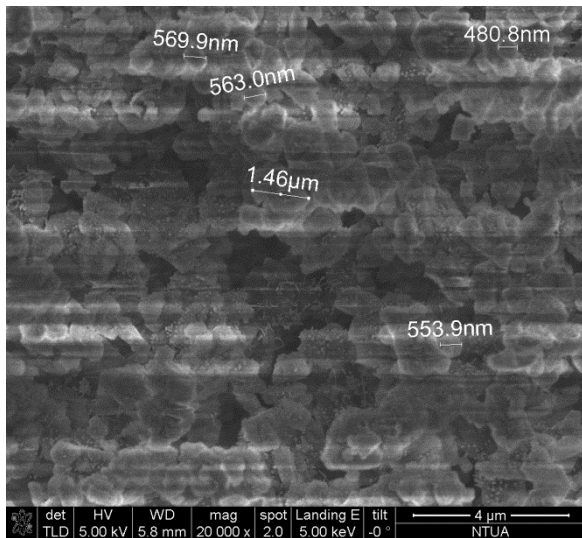


(β)

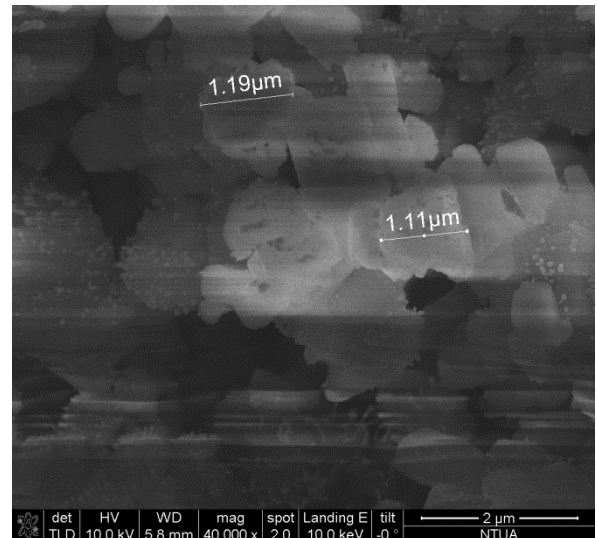
Εικόνα 34. Εικονογραφήματα SEM (α) της Al_2O_3 και (β) του ζεόλιθου

Στις εικόνες 35 (α-η) παρουσιάζονται τα εικονογραφήματα SEM των καταλυτών που συντέθηκαν. Παρατηρείται ότι οι κόκκοι του καταλύτη CAF_A2.5 είναι της τάξεως του 0.5 – 1 μm περίου. Στον καταλύτη CAF_A20 το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται στα 30 – 100 nm. Στον καταλύτη CAF_A50

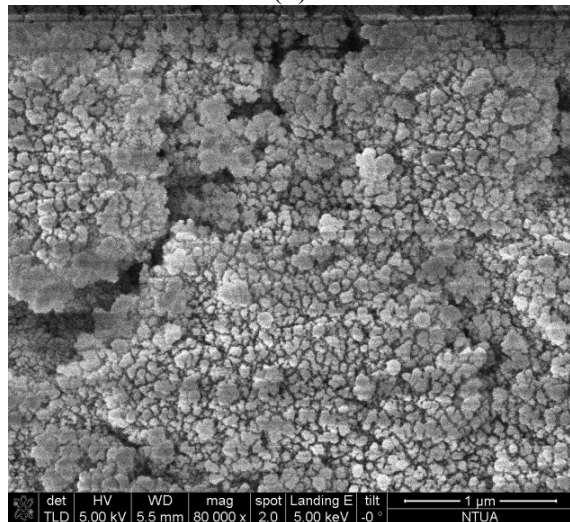
το μέγεθος των κόκκων επίσης κυμαίνεται στα 30 – 100 nm. Τέλος, οι κόκκοι του καταλύτη CZA_A20 είναι της τάξης του 1 μm .



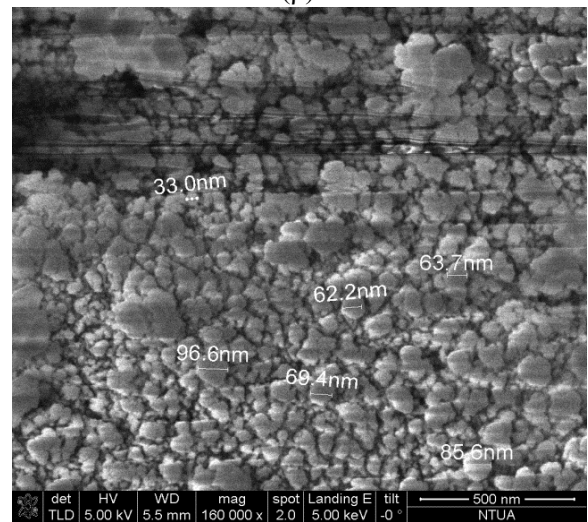
(α)



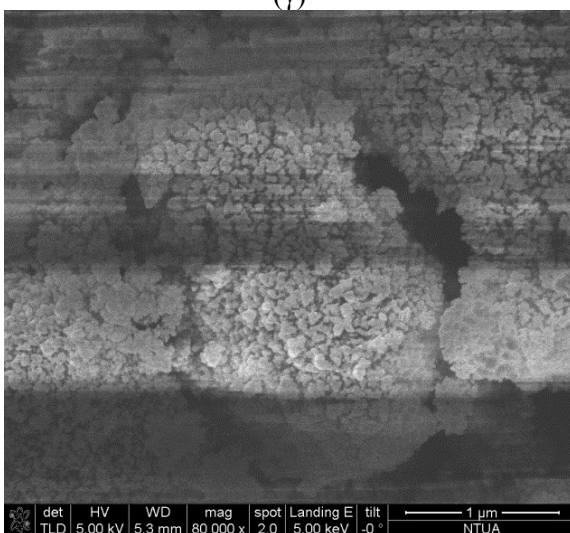
(β)



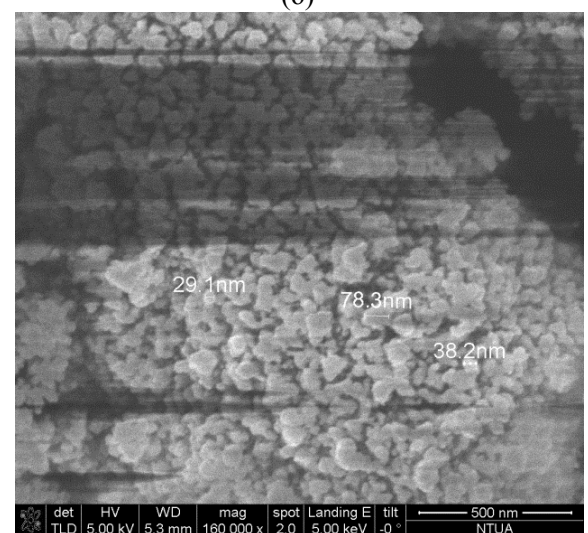
(γ)



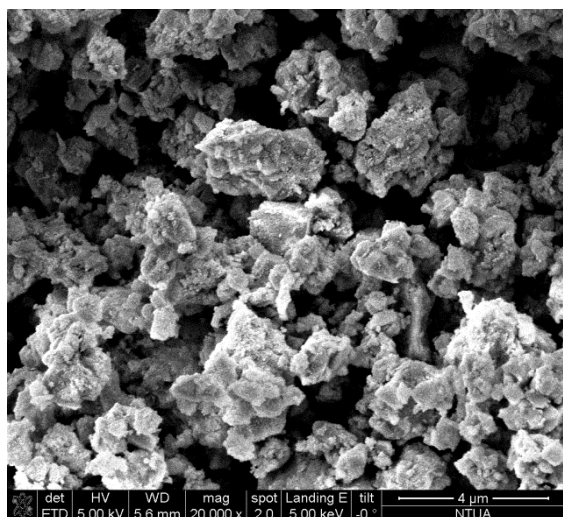
(δ)



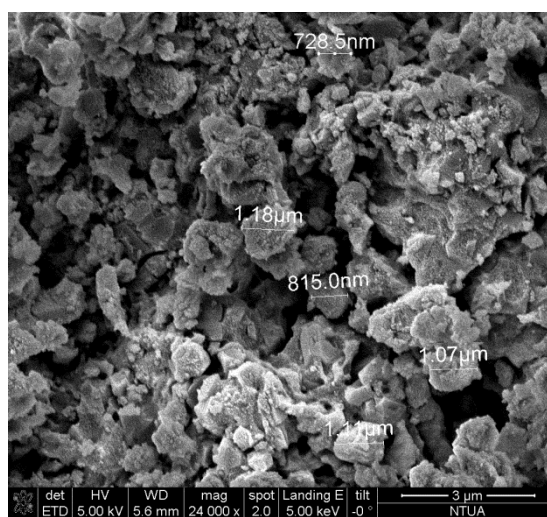
(ε)



(στ)



(ζ)



(η)

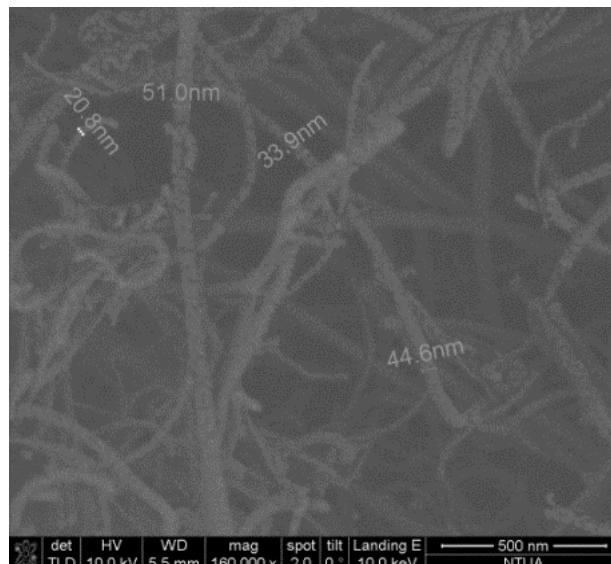
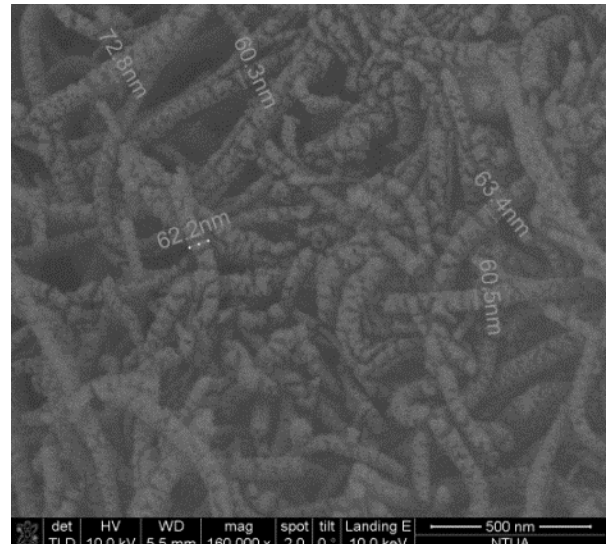
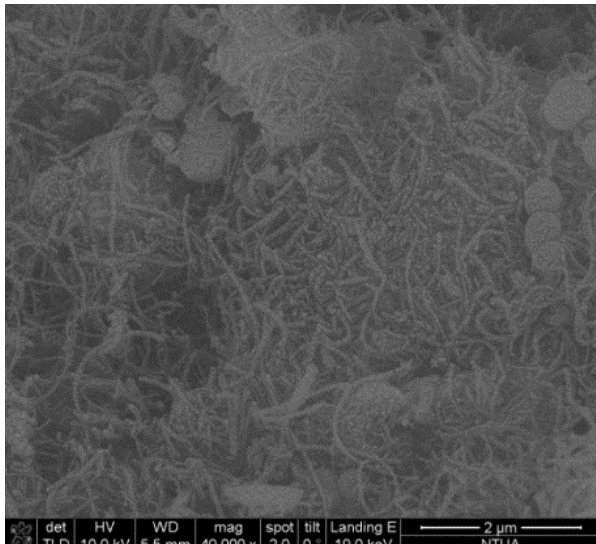
Εικόνα 35. Εικονογραφήματα SEM των καταλυτών που συντέθηκαν, (α,β) CAF_A2.5, (γ,δ) CAF_A20, (ε, στ) CAF_A50, (ζ,η) CZA_A20

5.1.2 Μελέτη επίδρασης της περιεκτικότητας καταλύτη

Η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα της παρούσας παραγράφου είναι το ακετυλένιο (C_2H_2) και η ροή του ρυθμίστηκε σταθερή στα 130mL/min. Επίσης, η ροή του αζώτου παρέμεινε σταθερή στα 200 mL/min, η θερμοκρασία σταθερή (και στις τρεις ζώνες) στους 800 °C και η διάρκεια του κάθε πειράματος ήταν 60 λεπτά. Η παράμετρος που μεταβαλλόταν σε κάθε ένα από τα τρία πειράματα ήταν η περιεκτικότητα κ.β. % του Fe στο υπόστρωμα της Al_2O_3 .

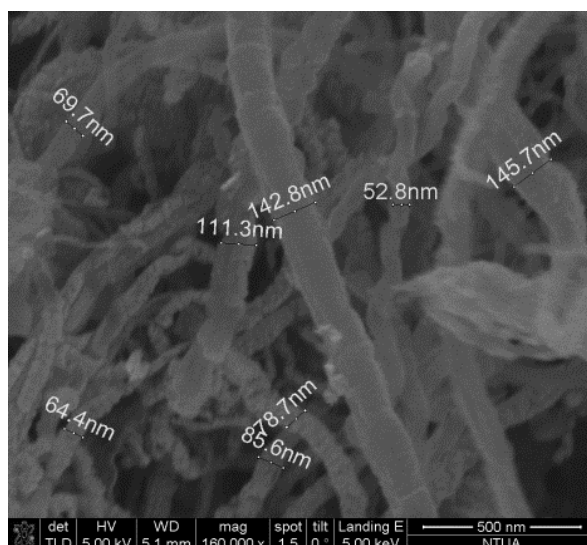
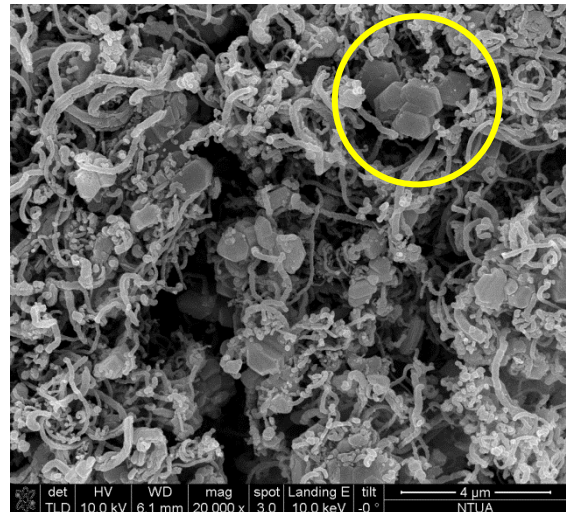
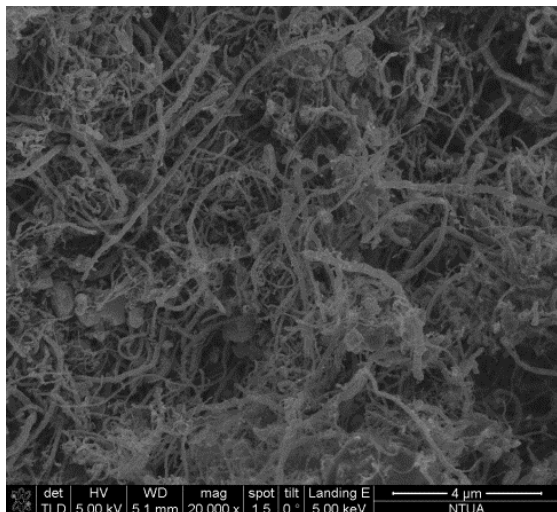
a/a	Είδος καταλύτη	Θερμοκρασία Φούρνου	Ροή αερίων	Διάρκεια	Σχολιασμός
Sample1	CAF_A2.5	800 °C	N_2 : 200mL/min C_2H_2 : 130mL/min	60 min	C.Y.=279.1%
Sample2	CAF_A20	800 °C	N_2 : 200mL/min C_2H_2 : 130mL/min	60 min	C.Y.= 574.4%
Sample3	CAF_A50	800 °C	N_2 : 200mL/min C_2H_2 : 130mL/min	60 min	C.Y.= 448.8%

Στην εικόνα 36 απεικονίζονται εικόνες SEM του δείγματος Sample1. Παρατηρούνται μεγάλες νιφάδες ακανόνιστου σχήματος που προέρχονται είτε από συσσωματώματα των κρυσταλλιτών του σιδήρου είτε αποτελούν μπάλες άμορφου άνθρακα (carbon balls). Το δείγμα δεν χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια και υψηλή καθαρότητα, ωστόσο υπάρχουν δομημένες περιοχές κυλινδρικής μορφής με μικρό μήκος. Οι δομές αυτές πιθανότατα αποτελούν νανοϊνες άνθρακα με ευρεία κατανομή διαμέτρου 20 – 70 nm.



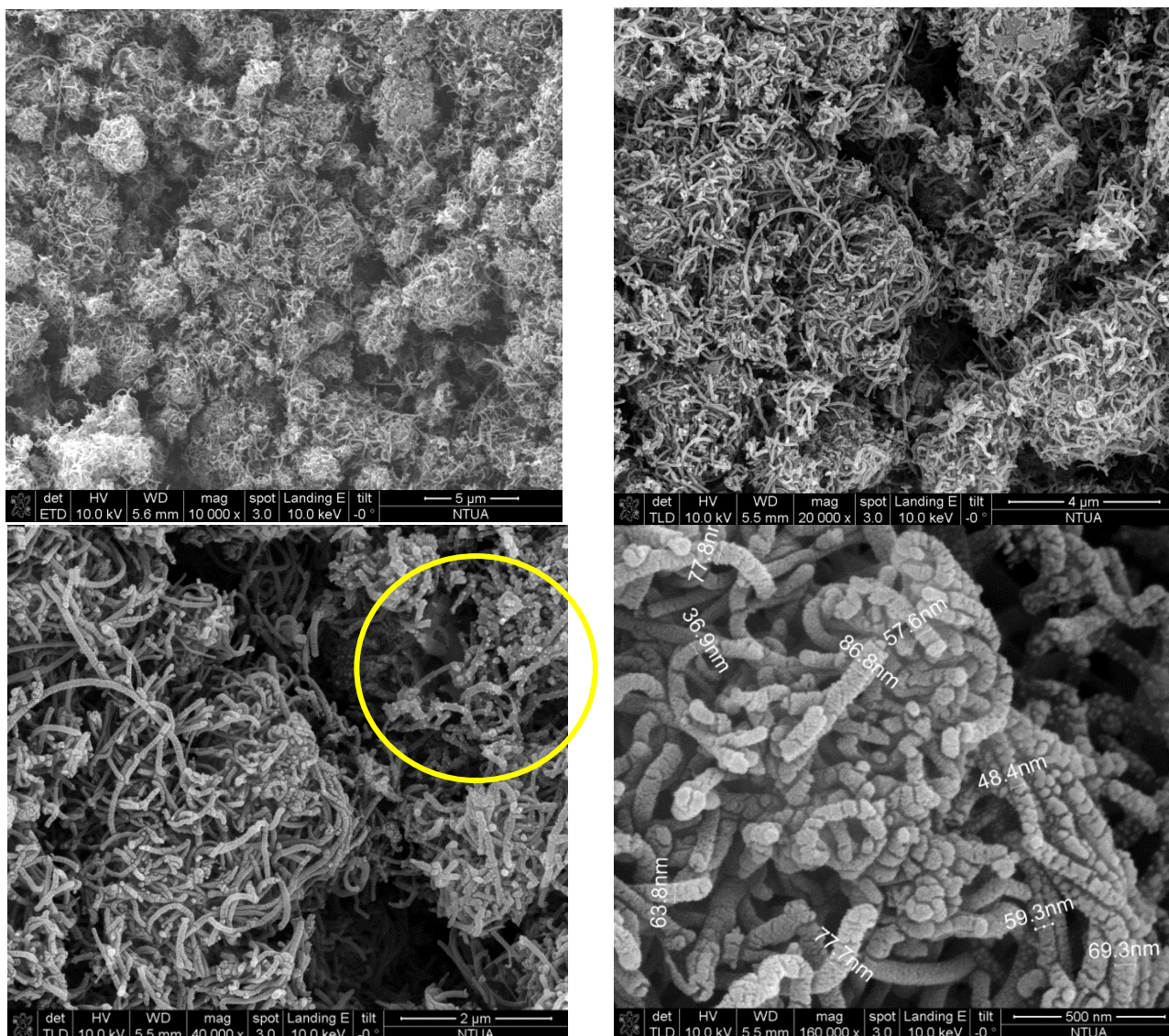
Εικόνα 36. Εικονογραφήματα SEM του Sample1

Στην εικόνα 37 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του δείγματος Sample2. Παρατηρούνται και εδώ περιοχές με συσσωματώματα που μπορεί να αποτελούν μπάλες άμορφου άνθρακα (carbon balls) αλλά και συσσωματώματα του καταλύτη μαζί με το υλικό υπόστρωμα (περιοχή επισημασμένη στον κίτρινο κύκλο). Το δείγμα δεν χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια αλλά έχει μεγαλύτερο ποσοστό καθαρότητας σε σχέση με το προηγούμενο (δεν υπάρχουν περιοχές διακριτές σε νιφάδες/συστάδες). Όσον αφορά την ποιότητα του ανθρακούχου υλικού, πιθανότατα αποτελούν ίνες άνθρακα με μεγάλη διασπορά στη διάμετρο. Υπάρχουν περιοχές με διάμετρο 50 – 70 nm (νανοϊνες άνθρακα), αλλά και περιοχές με πολύ μεγαλύτερη διάμετρο που μπορεί να φτάσει και τα 150 nm. Η αύξηση της διαμέτρου των παραγόμενων δομών άνθρακα μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση περιεκτικότητας του σιδήρου. Αναλυτικότερα, η αυξημένη περιεκτικότητα οδηγεί στη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μεταλλικού σιδήρου που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγαλύτερων και ανομοιομορφων μεταλλικών συμπλεγμάτων, τα οποία εμποδίζουν την ανάπτυξη δομών μικρής διαμέτρου. Στο δείγμα αυτό υπάρχουν δομές με μεγάλο μήκος που το μήκος τους μπορεί να ξεπεράσει τα 8 μm.



Εικόνα 37. Εικονογραφήματα SEM του Sample2

Στην εικόνα 38 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του δείγματος Sample3. Είναι φανερό πως υπάρχουν συστάδες ακανόνιστου σχήματος, στις οποίες έχει αποθεθεί ανθρακούχο υλικό. Πιθανότατα όλο το δείγμα να αποτελείται από τέτοιες συστάδες, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε σχηματισμό πιο μεγάλων και ανομοιομόρφων (σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα) συμπλεγμάτων καταλύτη πάνω στα οποία έχει αρχίσει η ανάπτυξη των δομών. Επίσης, υπάρχουν περιοχές (όπως αυτή που επισημαίνεται με κίτρινο χρώμα) που πάνω στις κυλινδρικές δομές υπάρχουν εναποθετημένα μικρά σωματίδια, μάλλον άμορφου άνθρακα. Οι δομές που παρήχθησαν αποτελούν νανοϊνες άνθρακα με κατανομή διαμέτρου 35 – 75 nm, κατά κύριο λόγο μικρού μήκους. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις εικόνες δεν υπάρχουν εμφανείς περιοχές με άμορφο άνθρακα. Σε αυτό το δείγμα δεν παρατηρούνται νανοϊνες με μεγάλη διασπορά διαμέτρων, όπως στην προηγούμενη περίπτωση. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις καλύτερες συνθήκες κατά τη διάρκεια παρασκευής του καταλύτη, όπως π.χ. καλύτερη ανάδευση, οπότε καλύτερη διασπορά του σιδήρου στα ενεργά κέντρα του υλικού υποστρώματος.



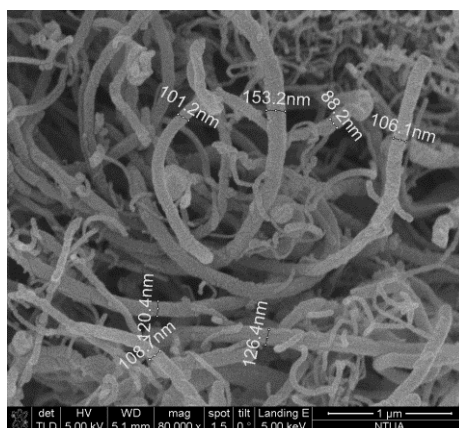
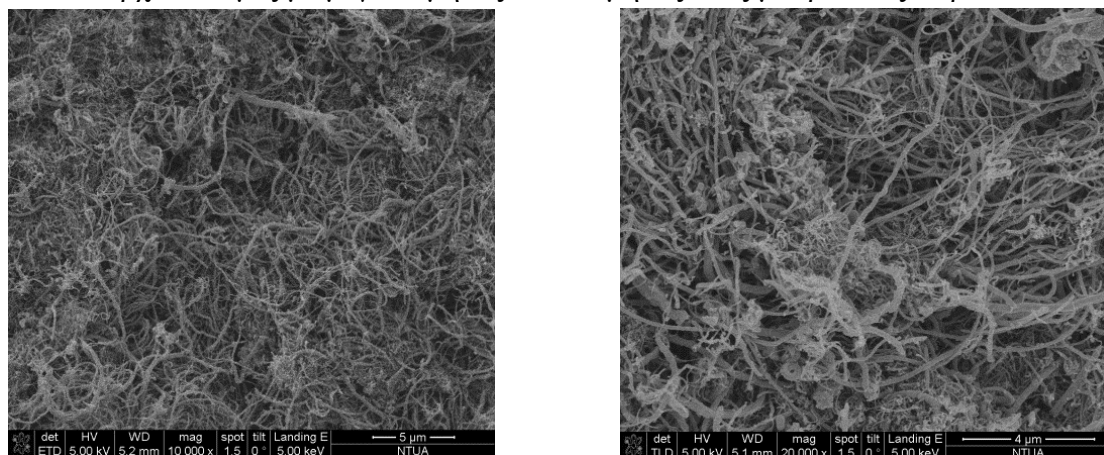
Εικόνα 38. Εικονογραφήματα SEM του Sample3

5.1.3 Μελέτη επίδρασης του υλικού υποστρώματος

Η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα της παρούσας παραγράφου είναι το ακετυλένιο (C_2H_2). Η μελέτη αυτή αφορά την επίδραση του διαφορετικού υλικού υποστρώματος στην ποιότητα του τελικού ανθρακούχου υλικού, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του φούρνου, τη ροή του C_2H_2 και τη ροή του αζώτου. Αρχικά, στα πρώτα τρία πειράματα διατηρήθηκε σταθερή η ροή των αερίων (C_2H_2 : 130 mL/min και N_2 : 200 mL/min) και μεταβλήθηκε η θερμοκρασία του φούρνου (800 και 700 °C). Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, μειώθηκε η περιεκτικότητα της ροής των αερίων (C_2H_2 : 30 mL/min και N_2 : 70 mL/min) και μεταβλήθηκε η θερμοκρασία του φούρνου (800 και 700 °C). Και στις δύο σειρές πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε και η Al_2O_3 και ο ζεόλιθος (zeolite) και η περιεκτικότητα του καταλύτη ήταν σταθερή και ίση με 20 κ.β. %. Η διάρκεια του κάθε πειράματος ήταν 60 λεπτά.

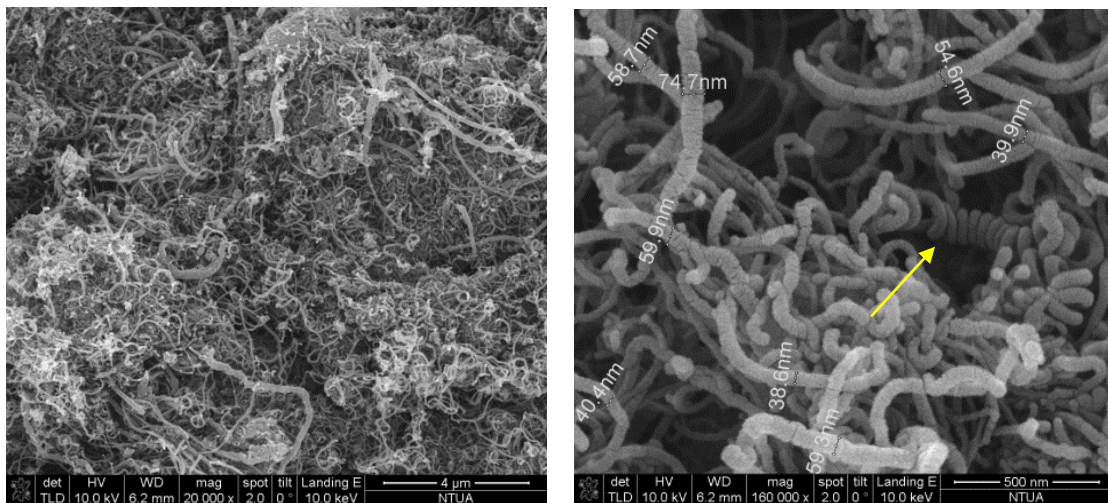
α/α	Είδος καταλύτη	Θερμοκρασία φούρνου	Ροή αερίων	Διάρκεια	Σχολιασμός
Sample2	CAF_A20	800 °C	N ₂ : 200 mL/min C ₂ H ₂ : 130 mL/min	60 min	C.Y.= 574.4%
Sample4	CZA_A20	800 °C	N ₂ : 200 mL/min C ₂ H ₂ : 130 mL/min	60 min	C.Y. = 616.3%
Sample5	CZA_A20	700 °C	N ₂ : 200 mL/min C ₂ H ₂ : 130 mL/min	60 min	C.Y. = 965.6%
Sample6	CAF_A20	700 °C	N ₂ : 70 mL/min C ₂ H ₂ : 30 mL/min	60 min	C.Y. = 393%
Sample7	CZA_A20	800 °C	N ₂ : 70 mL/min C ₂ H ₂ : 30 mL/min	60 min	C.Y. = 343.7%

Στην εικόνα 39 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του δείγματος Sample4. Παρατηρείται ότι υπάρχουν περιοχές με συστάδες, αλλά υπάρχει ομοιογένεια και υψηλότερη καθαρότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Δεν παρατηρούνται περιοχές με μπάλες άμορφου άνθρακα (carbon balls). Όσον αφορά την ποιότητα του ανθρακούχου υλικού, πιθανότατα αποτελούν ίνες άνθρακα με μεγάλη διασπορά στη διάμετρο. Υπάρχουν περιοχές με μικρή διάμετρο 50 – 60 nm (νανοϊνες άνθρακα), αλλά και περιοχές με πολύ μεγαλύτερη διάμετρο που μπορεί να φτάσει και τα 150 nm ή παραπάνω. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αύξηση της διαμέτρου των παραγόμενων δομών άνθρακα μπορεί να αποδοθεί στη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μεταλλικού σιδήρου που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγαλύτερων και ανομοιόμορφων μεταλλικών συμπλεγμάτων, τα οποία εμποδίζουν την ανάπτυξη δομών μικρής διαμέτρου. Στο δείγμα αυτό υπάρχουν δομές με μεγάλο μήκος που το μήκος τους μπορεί να ξεπεράσει τα 12 μm.



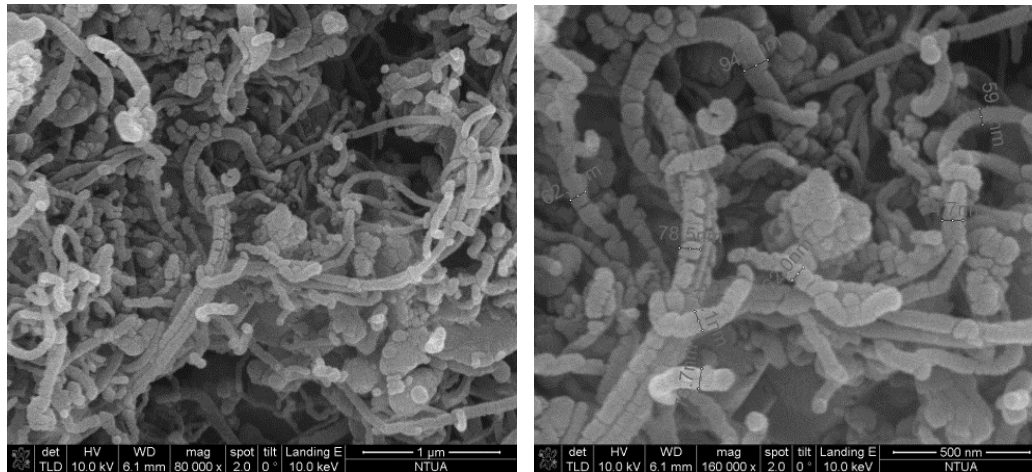
Εικόνα 39. Εικονογραφήματα SEM του Sample4

Στην εικόνα 40 απεικονίζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες του Sample5. Και σε αυτό το δείγμα παρατηρούνται περιοχές (λίγες) με νιφάδες ακανόνιστου σχήματος. Ωστόσο, είναι φανερό ότι χαρακτηρίζεται από ομοιομορφία και υψηλή καθαρότητα. Σχετικά με την ποιότητα του ανθρακούχου υλικού που συντέθηκε, είναι φανερό ότι υπάρχει ομοιομορφία στην κατανομή της διαμέτρου των νανοϊνών άνθρακα, η διάμετρός τους περιορίζεται μεταξύ των 40 – 70 nm. Η περιοχή που επισημαίνεται με κίτρινο χρώμα πιθανώς να πρόκειται για νανοίνα άνθρακα τύπου σπирάλ (βλέπε Κεφάλαιο 1^ο). Η σταθερή αυτή διασπορά της διαμέτρου πιθανότατα οφείλεται στη χρησιμοποίηση του ζεόλιθου ως υλικό υπόστρωμα, ο οποίος προσφέρει αρκετά ενεργά κέντρα στα οποία τα σωματίδια του καταλύτη τοποθετούνται επιφανειακά και ευνοείται η ανάπτυξη νανοϊνών με ομοιόμορφη κατανομή διαμέτρου. Τέλος, το μήκος των νανοϊνών άνθρακα που συντέθηκαν ποικίλει από περιοχή σε περιοχή, από λίγα έως αρκετά μm.



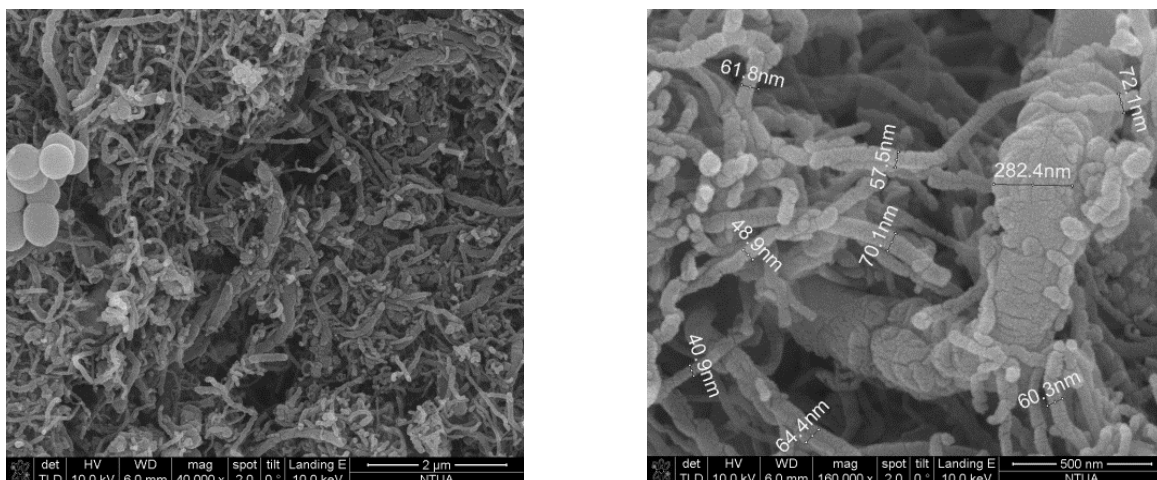
Εικόνα 40. Εικονογραφήματα SEM του Sample5

Στην εικόνα 41 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες του Sample6. Παρατηρούνται και εδώ περιοχές με νιφάδες ακανόνιστου σχήματος που μπορεί να αποτελούν είτε μπάλες άμορφου άνθρακα (carbon balls) είτε συσσωματώματα των κρυσταλλιτών του καταλύτη σιδήρου. Το δείγμα δεν χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια ούτε υψηλή καθαρότητα. Η μείωση της ροής των αερίων και συγκεκριμένα η μείωση της πηγής άνθρακα του ακετυλενίου πιθανότατα οφείλεται για αυτή τη μορφολογία του δείγματος. Όσον αφορά την ποιότητα του ανθρακούχου υλικού, πιθανότατα αποτελούν νανοίνες άνθρακα με διασπορά διαμέτρου 60 – 90 nm. Το μήκος των νανοϊνών ποικίλει, δεν είναι σταθερό και γενικότερα παρατηρούνται μικρού μήκους νανοδομές και όχι πλήρως ανεπτυγμένες και σχηματισμένες. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην αρχιτεκτονική του τελικού υλικού. Συμπερασματικά, η μειωμένη ροή αερίου, η μειωμένη θερμοκρασία του φούρνου και ο σχηματισμός συμπλεγμάτων καταλύτη ανέστειλαν την ανάπτυξη των νανοϊνών.



Εικόνα 41. Εικονογραφήματα SEM του Sample6

Στην εικόνα 42 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες του Sample7. Παρατηρούνται και εδώ περιοχές με σφαιρικά συσσωματώματα της τάξης του 1 μm. Πιθανότατα αποτελούν μπάλες άμορφου άνθρακα (carbon balls). Όπως και προηγουμένως, το δείγμα δεν χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια ούτε υψηλή καθαρότητα. Η μείωση της ροής των αερίων και συγκεκριμένα η μείωση της πηγής άνθρακα του ακετυλενίου πιθανότατα οφείλεται για αυτή τη μορφολογία του δείγματος. Όσον αφορά την ποιότητα του ανθρακούχου υλικού, πιθανώς υπάρχουν περιοχές ανάπτυξης νανοϊνών άνθρακα με διαμέτρου 40 – 70 nm, αλλά υπάρχουν ανεπτυγμένες και άλλες δομές με μεγαλύτερη διάμετρο, π.χ. 250 nm, οι οποίες επαναλαμβάνονται συχνά στην εικόνα. Το μήκος των νανοϊνών ποικίλει, δεν είναι σταθερό και γενικότερα παρατηρούνται μικρού μήκους νανοδομές και όχι πλήρως ανεπτυγμένες και σχηματισμένες. Ωστόσο, οι δομές με τη μεγάλη διάμετρο είναι μεγάλου μήκους, π.χ. 3μm. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην αρχιτεκτονική του τελικού υλικού. Συμπερασματικά, η μειωμένη ροή αερίου και ο σχηματισμός συμπλεγμάτων καταλύτη ανέστειλαν και σε αυτή τη περίπτωση την ανάπτυξη των νανοϊνών άνθρακα, παρά τη χρησιμοποίηση ζεόλιθου, ο οποίος είχε παρουσιάσει πολύ καλύτερη συμπεριφορά όταν η ροή των αερίων ήταν αυξημένη.

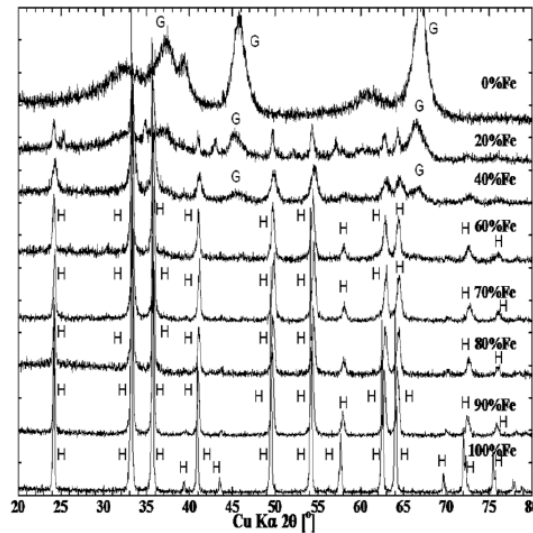


Εικόνα 42. Εικονογραφήματα SEM του Sample7

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι και τα δύο υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν (Al_2O_3 και ζεόλιθος) με 20 κ.β. % Fe παρουσίασαν καλή συμπεριφορά, ως προς την ποιότητα του τελικού ανθρακούχου υλικού. Είναι φανερό ότι θα πρέπει να ρυθμιστούν αρκετοί παράγοντες για την επίτευξη ενός υλικού με καλές ιδιότητες. Όπως έγινε κατανοητό και από τις δύο σειρές πειραμάτων, τα περισσότερα δείγματα δεν είχαν ομοιογένεια και υψηλή καθαρότητα όπως επίσης παρουσιάστηκε ευρεία κατανομή της διαμέτρου (που μερικές φορές μπορεί να ξεπερνούσε και τα 100 – 150 nm). Επίσης, το μήκος του τελικού ανθρακούχου υλικού ποικίλει, άλλες φορές οι ινώδεις αυτές μορφές ήταν μικρού μήκους και άλλες παρουσίαζαν μήκος που μπορεί να ξεπερνούσε και τα 12 μm . Όλες αυτές οι ανομοιογένειες των δειγμάτων μπορούν να αποδοθούν στις **συνθήκες** και τις **παραμέτρους** που επιλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του κάθε πειράματος (περιεκτικότητα του καταλύτη, περιεκτικότητα ακετυλενίου ως πηγή άνθρακα, ρυθμιζόμενη θερμοκρασία φούρνου). Παρατηρήθηκε πως το **μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη** παίζει σημαντικό ρόλο στην αρχιτεκτονική του τελικού υλικού. Αναλυτικότερα, η αύξηση της διαμέτρου των παραγόμενων δομών άνθρακα μπορεί να αποδοθεί στη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μεταλλικού σιδήρου που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγαλύτερων και ανομοιόμορφων μεταλλικών συμπλεγμάτων, τα οποία εμποδίζουν την ανάπτυξη δομών μικρής διαμέτρου. Επίσης, σε πολλά δείγματα εμφανίστηκαν περιοχές με μπάλες άμορφου άνθρακα. Όσον αφορά την Al_2O_3 , η ανάπτυξη νανοϊνών άνθρακα ευνοείται στους 800 °C, με υψηλή ροή αερίων και με περιεκτικότητα 20 κ.β. % Fe (παρατηρήθηκε το μεγαλύτερο carbon yield 574.4% σε συνάρτηση με τα υπόλοιπα δείγματα). Σχετικά, με το **ζεόλιθο**, η ανάπτυξη νανοϊνών άνθρακα ευνοήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία, στους 700 °C, με υψηλή ροή αερίων και με περιεκτικότητα 20 κ.β. % Fe. Στο δείγμα αυτό παρατηρήθηκε το μεγαλύτερο carbon yield σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα, 965.6%. Για αυτούς τους λόγους τα Sample2 και Sample5 διερευνήθηκαν περαιτέρω με τη βοήθεια και άλλων τεχνικών, της περιθλασιμετρίας ακτινών X, της φασματοσκοπίας Raman και της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Η πρώτη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των κρυσταλλικών φάσεων των δειγμάτων των νανοϊνών αλλά και του καταλύτη με 20 κ.β. % Fe. Η φασματοσκοπία Raman συνεισφέρει στο δομικό χαρακτηρισμό, ενώ μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης μελετώνται οι θερμικές ιδιότητες.

5.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με βάση την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτινών X

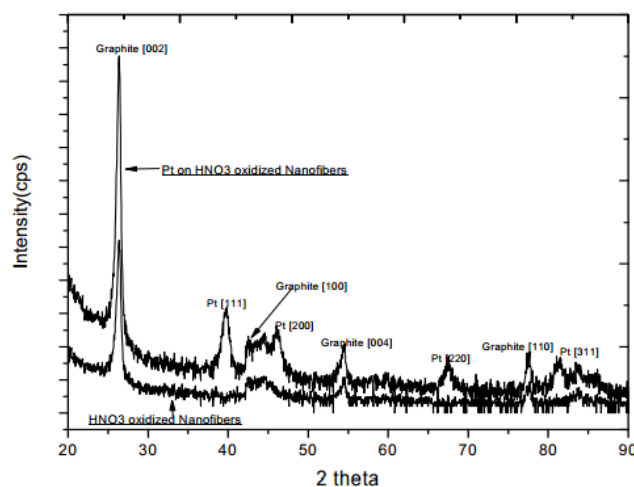
Η τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτινών X χρησιμοποιείται ευρύτατα για την εύρεση των κρυσταλλικών φάσεων διαφόρων υλικών. Τυπικά XRD διαγράμματα καταλυτών Fe/Al₂O₃ σε διάφορες συγκεντρώσεις σιδήρου, οι οποίοι έχουν πυρωθεί στους 800 °C παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα [1].



Εικόνα 43. XRD διάγραμμα δειγμάτων που έχουν πυρωθεί στους 800 °C για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe/(Fe+Al) (G: γ -Al₂O₃, H: α -Fe₂O₃) [70]

Σε όλα τα δείγματα που περιέχουν σίδηρο, η παρουσία του αιματίτη (α -Fe₂O₃) επαληθεύεται στις $2\theta = 24.15, 33.25, 35.72, 49.65, 54.30, 62.68$ και 64.28° . Η γ φάση της Al₂O₃ (γ -Al₂O₃) εντοπίζεται στις $2\theta = 36.95, 45.46$ και 66.36° .

Στην εικόνα 44 απεικονίζεται το XRD διαγράμματα νανοϊνών άνθρακα που έχουν συντεθεί με τη μέθοδο CVD και καταλύτη Pd. Είναι φανερό ότι υπάρχει η έντονη κορυφή στις $2\theta = 25.9^\circ$ και αντιπροσωπεύει την (002) περίθλαση του γραφίτη. Οι υπόλοιπες κορυφές που παρατηρούνται στις $2\theta = 42.7, 43.9, 53.5$ και 77.5° είναι χαρακτηριστικές των περιθλάσεων (100), (101), (004) και (110) του γραφίτη, αντίστοιχα [71].



Εικόνα 44. XRD διάγραμμα νανοϊνών άνθρακα που έχουν συντεθεί με τη μέθοδο CVD και καταλύτη Pd [71]

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών μιας φάσης μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer, σύμφωνα με την οποία:

$$d_c = \frac{0.91 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

όπου:

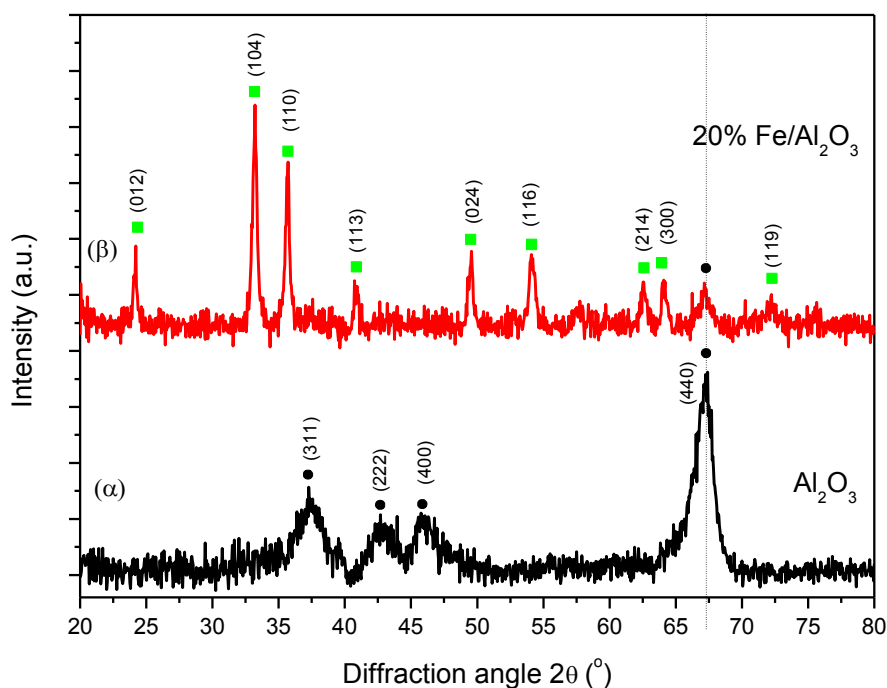
d_c : η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του καταλύτη (Å)

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

FWHM : το εύρος της κορυφής περίθλασης στο μισό της ύψος (rad)

θ : η γωνία Bragg (rad)

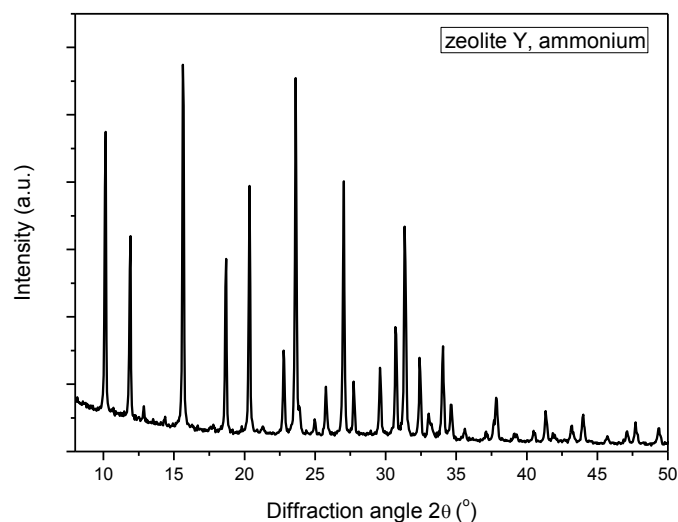
Η εικόνα 45 απεικονίζει τα XRD διαγράμματα της καθαρής Al_2O_3 και του καταλύτη 20% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ο οποίος παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε παραπάνω. Το XRD διάγραμμα της καθαρής Al_2O_3 παρουσιάζεται ως αναφορά.



Εικόνα 45. XRD διαγράμματα (α) της καθαρής Al_2O_3 και (β) του καταλύτη $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. (■: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και ●: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Είναι φανερό ότι στο XRD διάγραμμα του καταλύτη 20% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι παρούσα η κρυσταλλική φάση του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Η παρουσία του αιματίτη επαληθεύεται από τις κορυφές που βρίσκονται στις $2\theta = 24.23, 33.15, 35.67, 40.69, 49.56, 54.15, 62.48, 64.11$ και 72.24° (Εικόνα 45β). Η κορυφή που εμφανίζεται στις $2\theta = 67.15^\circ$ είναι αντιπροσωπευτική της φάσης της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Και οι κορυφές στα $2\theta = 37.23, 42.7$ και 45.8° είναι αντιπροσωπευτικές της φάσης της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Εικόνα 45α). Επίσης, παρατηρείται ότι οι κορυφές του αιματίτη είναι οξείες, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυτής της φάσης είναι υψηλός. Από την εξίσωση Scherrer (σχέση 5.1) υπολογίζεται ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Fe_2O_3 είναι περίπου 25 nm.

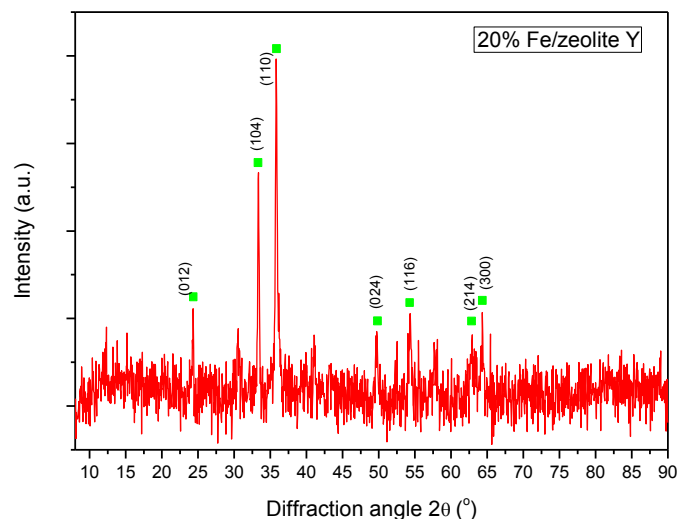
Η εικόνα 46 απεικονίζει το διάγραμμα XRD ενός καθαρού ζεόλιθου τύπου Y (zeolite Y).



Εικόνα 46. XRD διάγραμμα του καθαρού ζεόλιθου τύπου Y

Είναι φανερό πως το διάγραμμα XRD αποτελεί ένα τυπικό διάγραμμα XRD ενός καθαρού ζεόλιθου τύπου Y. Οι πολλές οξείες κορυφές που εμφανίζονται οδηγούν στο συμπέρασμα ότι έχει πολύ μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας. Επίσης, οι κορυφές αυτές έχουν ταυτοποιηθεί και με τη χρήση της βιβλιοθήκης του οργάνου XRD, και συγκεκριμένα με το αρχείο: PDF 88-2290 Zeolite Y, Aluminium Silicate.

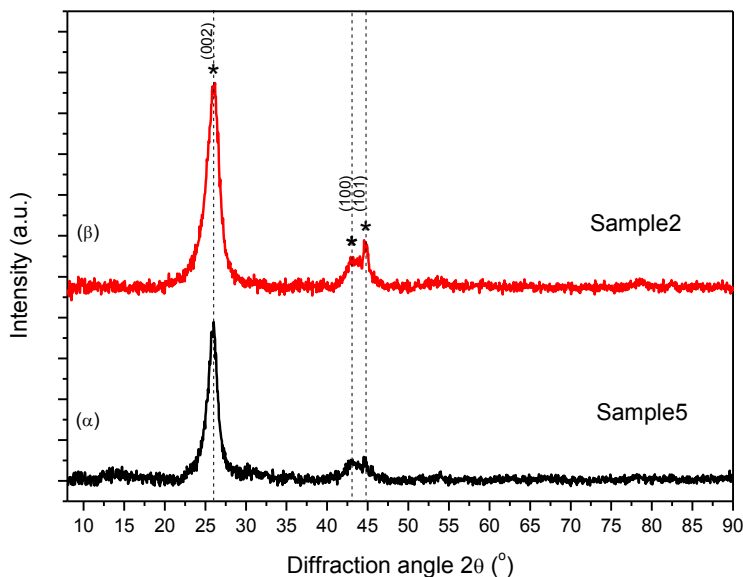
Η εικόνα 47 απεικονίζει το διάγραμμα XRD του καταλύτη 20% Fe/zeolite Y.



Εικόνα 47. XRD διάγραμμα του καταλύτη 20% Fe/zeolite Y (■: α -Fe₂O₃)

Παρατηρείται ότι και σε αυτό το XRD διάγραμμα υπάρχει η κρυσταλλική φάση του αιματίτη, η οποία επαληθεύεται στις $2\theta = 24.3, 33.42, 35.81, 49.72, 54.24, 62.97$ και 64.33° . Και σε αυτή τη περίπτωση οι κορυφές του αιματίτη είναι οξείες, όπως και στο προηγούμενο φάσμα. Από την εξίσωση Scherrer (σχέση 5.1) υπολογίζεται ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Fe₂O₃ είναι περίπου 33 nm.

Η εικόνα 48 απεικονίζει τα XRD διαγράμματα των συντεθειμένων νανοϊνών άνθρακα.



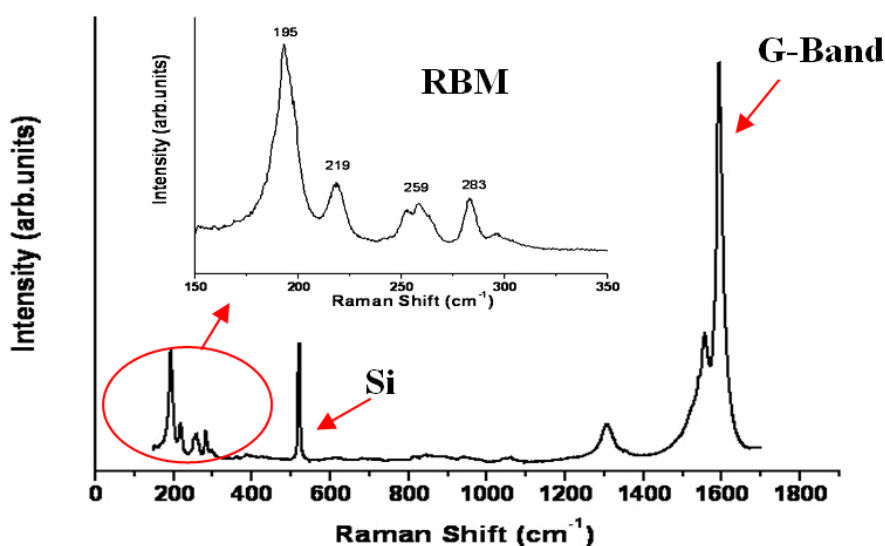
Εικόνα 48. XRD διαγράμματα των νανοϊνών άνθρακα που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας ως υλικό υπόστρωμα (α) Al_2O_3 και (β) ζεόλιθο (*: γραφίτης)

Τα XRD διαγράμματα των παραγόμενων δειγμάτων Sample2 και Sample5 αποδεικνύουν τη γραφιτική τους δομή λόγω των δύο κύριων κορυφών που εμφανίζονται. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται στις $2\theta \approx 26^\circ$ και αποδίδεται στην (002) περίθλαση του γραφίτη. Η δεύτερη κορυφή είναι ασύμμετρη και εμφανίζεται γύρω στις $2\theta = 43.5^\circ$ (η πρώτη κορυφή στις $2\theta = 43.15^\circ$ αντιστοιχεί στην (100) περίθλαση του γραφίτη και η δεύτερη στις $2\theta = 44.57^\circ$ αντιστοιχεί στην (101) περίθλαση του γραφίτη). Επιπλέον, σημειώνεται ότι στην περιοχή αυτή ($40 - 45^\circ$) πιθανώς να εμφανίζονται και κορυφές που αποδίδονται στον σεμεντίτη (Fe_3C) [71]. Ακόμα, αξίζει να αναφερθεί ότι η ένταση της (002) κορυφής είναι μεγαλύτερη στο δείγμα Sample5 σε σχέση με το δείγμα Sample2. Έχει αναφερθεί ότι η ένταση της (002) κορυφής μειώνεται με την αύξηση των δομικών ατελειών στα κυλινδρικά γραφιτικά τοιχώματα ενός νανοσωλήνα. Η απόσταση μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων, d_{002} , των CNFs μπορεί να ληφθεί από την εξίσωση Bragg (σχέση 4.1). Οι τιμές του d_{002} για τα δείγματα Sample2 και Sample5 υπολογίζονται σε 3.444 \AA και 3.431 \AA , αντίστοιχα.

5.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με βάση τη φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών ενός δείγματος. Σε ένα τυπικό φάσμα Raman ενός δείγματος νανοσωλήνων/νανοϊνών δύο κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή των κυματαριθμών $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Είναι χαρακτηριστικές της συγκεκριμένης μορφής άνθρακα και δεν εξαρτώνται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Αναλυτικότερα, η G κορυφή (G-band) εντοπίζεται περίπου στα 1588 cm^{-1} , κοντά στην συχνότητα της εφαιπτομενικής ελαστικής δόνησης των ατόμων του άνθρακα (C – C) στον γραφίτη (graphite) και δηλώνει την παρουσία κρυσταλλικού γραφιτικού άνθρακα. Η D κορυφή

(D-band), που εμφανίζεται περίπου στα 1347 cm^{-1} , είναι γνωστή ως διαταραχή στα sp^2 -υβριδισμένα άτομα άνθρακα, η οποία προκαλείται από αταξίες/ελαττώματα (disorders) στα τοιχώματα των νανοσωλήνων. Επίσης μπορεί να ενεργοποιηθεί από την παρουσία άμορφου άνθρακα, εναποτιθέμενου στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Η κορυφή D συναντάται σε όλες τις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα συμπεριλαμβανομένου και του άμορφου άνθρακα. Θεωρητικά, όμως, σε ένα τέλειο γραφιτικό κρύσταλλο δεν υφίσταται [72-74].



Εικόνα 49. Τυπικό φάσμα Raman δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα

Ο λόγος I_D / I_G των εντάσεων της D και G κορυφής θεωρείται ως δείκτης για την κρυσταλλική τάξη των νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα. Ο λόγος μειώνεται όταν το πλέγμα των νανοσωλήνων/νανοϊνών παρουσιάζει λίγες ατέλειες και η ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα είναι αμελητέα. Όταν στο δείγμα υπάρχουν μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες ή πολυφλοιϊκοί με μικρή εσωτερική διάμετρο ή νανοϊνες μικρής διαμέτρου εμφανίζονται σε μικρούς κυματαριθμούς οι κορυφές RBM (Radial Breathing Mode), συνήθως στα $200 - 300\text{ cm}^{-1}$. Το RBM είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των SWCNTs αλλά και όχι μόνο. Η διάμετρος των νανοσωλήνων/νανοϊνών μπορεί να εκτιμηθεί από την εμπειρική εξίσωση [74]:

$$d = \frac{248}{\omega}$$

όπου: d: η διάμετρος, nm

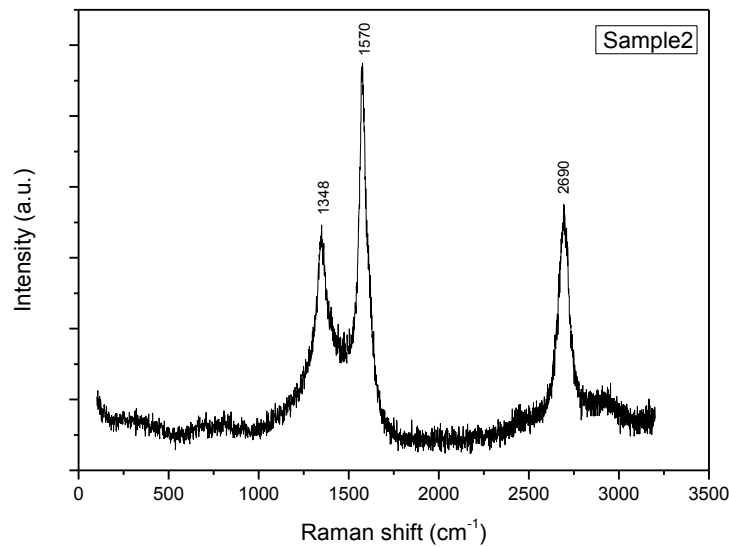
ω : ο κυματαριθμός εμφάνισης της κορυφής, cm^{-1}

Οι εικόνες 50 και 51 παρουσιάζουν τα φάσματα Raman (χρήση laser που εκπέμπει στα 785 nm) των νανοϊνών άνθρακα που παρήχθησαν χρησιμοποιώντας τους καταλύτες: 20% Fe/ Al_2O_3 (Sample2) και 20% Fe/zeolite (Sample5). Αρχικά, παρατηρείται ότι και στα δύο φάσματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των νανοϊνών άνθρακα (D και G κορυφές). Η G' κορυφή που εντοπίζεται περίπου στους $\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ αποτελεί υπέρτονο κορυφή της D. Στο δείγμα όμως των νανοϊνών, υπάρχουν και οι RBM κορυφές, οι οποίες δικαιολογούνται λόγω περιοχών του δείγματος με μικρότερη διάμετρο νανοϊνών. Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, συμπεραίνεται ότι υπάρχουν νανοϊνες άνθρακα με διάμετρο περίπου 1 nm. Η διάμετρος αυτή μπορεί να είναι είτε εσωτερική είτε η πραγματική κάποιων ινών στο δείγμα.

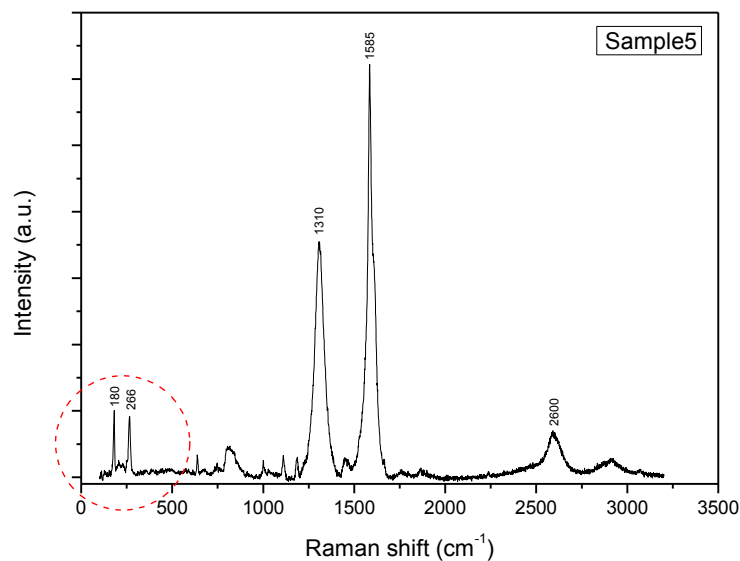
Επίσης, υπολογίστηκε ο λόγος I_D / I_G των εντάσεων της D και G κορυφής για τα δύο δείγματα:

<i>Δείγμα</i>	I_D / I_G
Sample2	0.61
Sample5	0.58

Παρατηρείται ότι ο λόγος I_D / I_G είναι ελάχιστα μεγαλύτερος στο πρώτο δείγμα, γεγονός που δεν σημαίνει απαραίτητα ότι δεν υπάρχει κρυσταλλική τάξη στο δείγμα. Αντιθέτως, συμπεραίνεται ότι και τα δύο δείγματα έχουν πολύ καλή ποιότητα και ανεπτυγμένη κρυσταλλικότητα (και οι δύο λόγοι είναι μικρότεροι της μονάδας).



Εικόνα 50. Φάσμα Raman του δείγματος Sample2



Εικόνα 51. Φάσμα Raman του δείγματος Sample5

5.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με βάση την τεχνική της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης

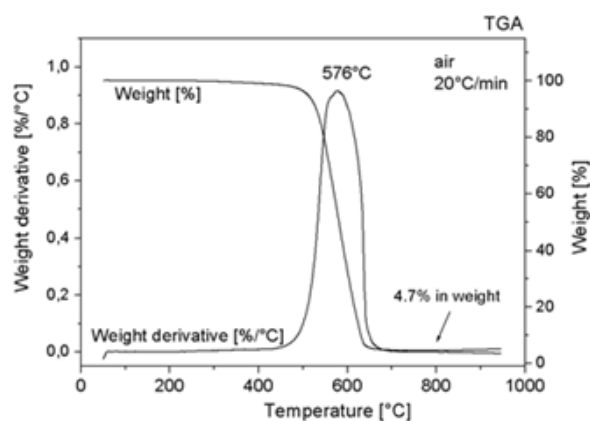
Η τεχνική αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε περιβάλλον αζώτου είτε σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, αν και οι μετρήσεις σε αδρανή ατμόσφαιρα παρέχουν σχετικά λίγες πληροφορίες, αφού η απώλεια μάζας που παρατηρείται είναι αμελητέα λόγω της υψηλής τους θερμικής σταθερότητας. Αντίθετα, TGA μετρήσεις σε οξειδωτικό περιβάλλον (π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας) μπορεί να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες όπως [72]:

- Την καθαρότητα του δείγματος η οποία μπορεί να εκτιμηθεί από την μάζα του υλικού που έχει παραμείνει μετά την καύση και η οποία αντιστοιχεί στον αρχικό καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε (σωματίδια μετάλλου ή/και φορέα).
- Η θερμοκρασία έναρξης της διαδικασίας της οξείδωσης, η οποία είναι μπορεί να συσχετιστεί με την παρουσία ατελειών του γραφιτικού πλέγματος (ποιότητα ανθρακούχου υλικού)
- Από την καμπύλη της παραγώγου της καμπύλης του βάρους (DTG καμπύλη) ως προς την θερμοκρασία ή τον χρόνο μπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τα υπόλοιπα συστατικά του προς ανάλυση δείγματος, όπως για παράδειγμα ο άμορφος άνθρακας, ο γραφίτης και τα φουλερένια. Αυτές οι προσμίξεις οξειδώνονται συνήθως σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με διαφορετικό ρυθμό σε σύγκριση με τους νανοσωλήνες.

Έτσι, ως παράδειγμα, αναφέρεται ότι ο άμορφος άνθρακας καίγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με μεγαλύτερο ρυθμό σε σύγκριση με τον κρυσταλλικό άνθρακα.

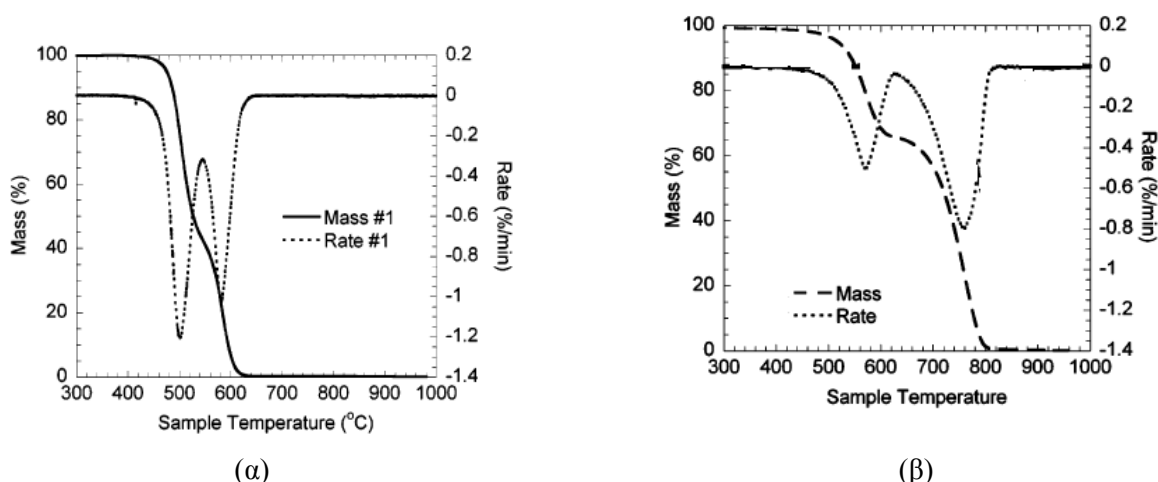
Σε ένα τυπικό πείραμα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα, οι προτιμώμενοι ρυθμοί θέρμανσης κυμαίνονται από 1-20 °C/min και η παροχή αέρα 60 – 120 mL/min. Ως θερμοκρασία οξείδωσης των νανοσωλήνων άνθρακα συνήθως θεωρείται η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός της σχετικής απώλειας βάρους (θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού οξείδωσης) και όχι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η έναρξη της οξείδωσης καθώς αυτή τις περισσότερες φορές είναι ιδιαίτερα δύσκολο να καθοριστεί. Η θερμοκρασία οξείδωσης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως ο ρυθμός της θέρμανσης και η καθαρότητα των υλικών (το ποσοστό προσμίξεων και καταλύτη, η ύπαρξη ατελειών και η διάμετρος των νανοδομών).

Στην εικόνα 52 παρουσιάζεται μία τυπική TGA/DTG καμπύλη δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα. Η θερμοκρασία οξείδωσης των νανοσωλήνων άνθρακα προσδιορίζεται στους 576 °C, ενώ το υπόλειμμα μετά την καύση αντιστοιχεί στο 4.7% της αρχικής μάζας του δείγματος. Παρουσία άμορφου άνθρακα ή άλλων δομών άνθρακα δεν παρατηρείται.



Εικόνα 52. Τυπική TGA/DTG καμπύλη δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα [72]

Στην εικόνα 53α παρουσιάζεται μία τυπική TGA/DTG καμπύλη μίγματος νανοσωλήνων άνθρακα και άμορφου άνθρακα. Παρατηρούνται δύο κορυφές οξείδωσης στους 500 και 581°C με την πρώτη να αντιστοιχεί στην οξείδωση του άμορφου άνθρακα (~55% κ.β.) και η δεύτερη στην οξείδωση των CNTs (~45% κ.β.). Στην εικόνα 2β παρουσιάζεται μία τυπική TGA/DTG καμπύλη μίγματος νανοσωλήνων άνθρακα και γραφίτη. Παρατηρούνται δύο κορυφές οξείδωσης στους 570 και 760°C με την πρώτη να αντιστοιχεί στην οξείδωση των CNTs και η δεύτερη στην οξείδωση του γραφίτη [75].



Εικόνα 53. Τυπική TGA/DTG καμπύλη: (α) μείγματος άμορφου άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα και (β) μείγματος νανοσωλήνων άνθρακα και γραφίτη [75]

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η θερμοκρασία οξείδωσης των CNTs εξαρτάται από παραμέτρους όπως ο ρυθμός της θέρμανσης και η καθαρότητα των υλικών. Έτσι αναφέρεται ότι μία μεταβολή στον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας από 1 σε 20 °C/min οδήγησε σε ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης από τους 444 στους 600 °C [76].

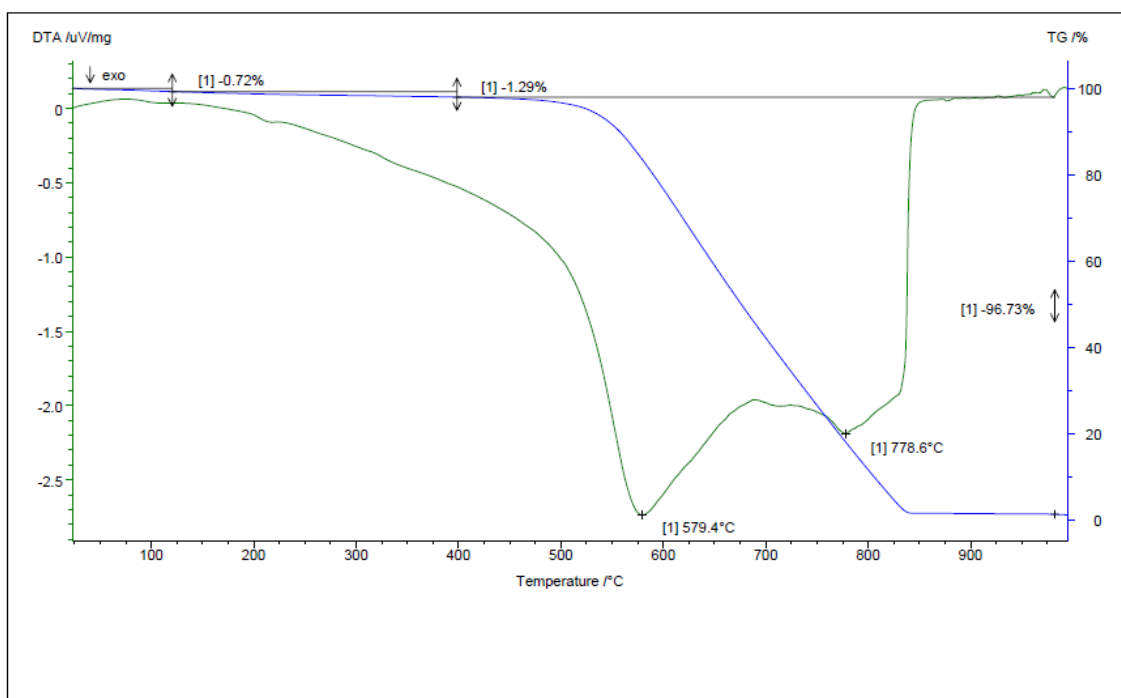
Συνοψίζοντας, είναι φανερό πως ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες και την φύση του εκάστοτε δείγματος, ο άμορφος άνθρακας καίγεται πρώτος σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 300 και 500° C, οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες συνήθως μεταξύ 500 και 600° C, ενώ οι πολυφλοιϊκοί σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες (600-700 °C) [72].

Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε δείγμα εμπορικών νανοσωλήνων άνθρακα. Στον πίνακα 1 που ακολουθεί συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των CNTs που χρησιμοποιήθηκαν (προϊόν NTX-1 της NanoThinx).

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά των εμπορικών CNTs που χρησιμοποιήθηκαν

Χαρακτηριστικά	NTX-1
Τύπος	MWCNTs
Μορφή	Σκόνη
Καθαρότητα %	97
Εξωτερική διάμετρος (nm)	15 – 35
Μήκος (μm)	≥10

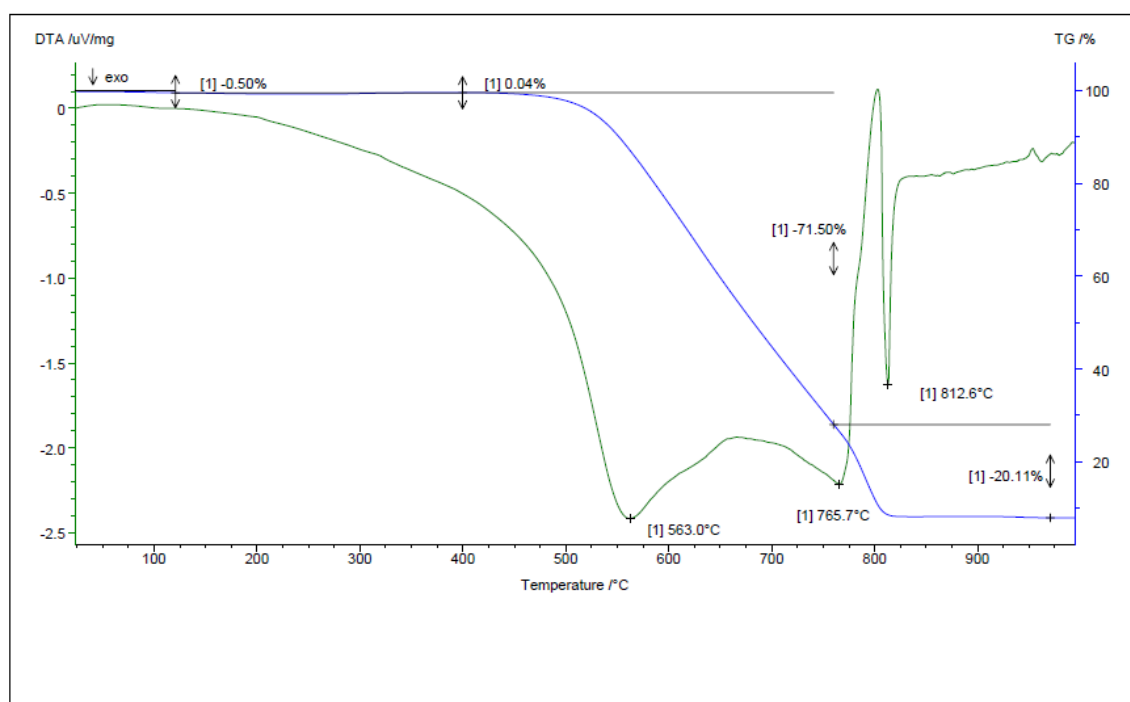
Στην εικόνα 54 παρουσιάζεται το θερμογράφημα DTA/TGA των εμπορικών νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 54. Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος εμπορικών νανοσωλήνων άνθρακα (NTX-1)

Παρατηρείται ότι πρόκειται για MWCNTs υψηλής θερμικής σταθερότητας, με καθαρότητα η οποία αγγίζει το 97 %. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του υπολείμματος στο τέλος της καύσης, το οποίο αντιστοιχεί στο ποσοστό του καταλύτη στο δείγμα, αντιστοιχεί στο 3.27% της μάζας του δείγματος ενώ η απουσία κορυφών στο διάγραμμα της DTG ανάλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες υποδηλώνει ότι στο δείγμα εμπεριέχεται ελάχιστη ή καθόλου ποσότητα άμορφου ανθρακούχου υλικού. Επίσης, από την οξεία και στενή κορυφή της καμπύλης της DTG στους 579.4 °C, διαπιστώνεται ότι το δείγμα παρουσιάζει έντονη ομοιομορφία ως προς τη διάμετρο και την κρυσταλλικότητα των MWCNTs. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με τις προδιαγραφές του εμπορικού προϊόντος (Πίνακας 2).

Στην εικόνα 55 παρουσιάζεται το θερμογράφημα DTA/TGA των νανοϊνών άνθρακα του Sample5.



Εικόνα 55. Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος νανοϊνών άνθρακα του Sample5

Όπως παρατηρείται τόσο από την TGA όσο και από την DTG καμπύλη, η απώλεια της μάζας του δείγματος συμβαίνει σε δύο στάδια. Η πρώτη μετάπτωση, η οποία αντιστοιχεί σε απώλεια του 71.5% της μάζας του δείγματος συμβαίνει στους 563.0 °C (με βάση την κορυφή του DTG διαγράμματος), ενώ η δεύτερη, η οποία αντιστοιχεί σε απώλεια του 20.11% της μάζας του δείγματος συμβαίνει στους 812.6 °C. Θερμοκρασίες οξείδωσης στο εύρος των 500 – 700° C (ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες) είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας CNFs ή/και CNTs. Η σχετικά ευρεία κορυφή της καμπύλης της DTG στους 563.0 °C, είναι ενδεικτική ότι το δείγμα παρουσιάζει σχετική ανομοιομορφία ως προς τη διάμετρο και την κρυσταλλικότητα των παραγόμενων CNFs (επιβεβαίωση από SEM). Το γεγονός της ύπαρξης κορυφής σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 700.0 °C, υποδηλώνει την παρουσία γραφιτικών δομών στο δείγμα (σε ποσοστό ~20%). Η απουσία κορυφών στο διάγραμμα της DTG ανάλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες υποδηλώνει ότι στο δείγμα εμπεριέχεται ελάχιστη ή καθόλου ποσότητα άμορφου ανθρακούχου υλικού. Το ποσοστό του καταλύτη (Fe/zeolite) που εμπεριέχεται στο δείγμα, προσδιορίζεται από το ποσοστό του υπολείμματος στο τέλος της καύσης, και είναι ίσο με το 8.39% της αρχικής μάζας του δείγματος. Συμπερασματικά, το δείγμα αποτελείται από νανοϊνες άνθρακα καθαρότητας ~71.5% με σχετική ανομοιομορφία ως προς την διάμετρο, ενώ οι κυριότερες προσμίξεις είναι γραφιτικές δομές (20.11%) και σωματίδια καταλύτη (8.39%).

5.5 Συμπεράσματα

Η ανάπτυξη των νανοδομών άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της **χημικής απόθεσης ατμών** χρησιμοποιώντας καταλύτες με διάφορες περιεκτικότητες σιδήρου και δύο τύπους υλικού-υποστρώματος (**Al₂O₃ και ζεόλιθος**). Οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι η επίδραση της περιεκτικότητας καταλύτη (κ.β. % Fe) σε υπόστρωμα Al₂O₃ και η επιρροή του διαφορετικού υποστρώματος (Al₂O₃ και ζεόλιθος) στην ποσότητα αλλά και στην ποιότητα του τελικού ανθρακούχου υλικού. Παρατηρήθηκε ότι η **περιεκτικότητα του καταλύτη**, η **περιεκτικότητα ακετυλενίου** ως πηγή άνθρακα και η ρυθμιζόμενη **θερμοκρασία του φούρνου** παίζουν σημαντικό ρόλο στην μορφολογία του τελικού ανθρακούχου υλικού. Εικονογραφήματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης μετά το πέρας κάθε πειράματος έδειξαν ότι όσον αφορά την Al₂O₃, η ανάπτυξη νανοϊνών άνθρακα ευνοείται στους 800 °C, με υψηλή ροή αερίων (N₂: 200 mL/min και C₂H₂: 130 mL/min) και με περιεκτικότητα 20 κ.β. % Fe (Sample2). Συγκεκριμένα, αν και στο δείγμα παρατηρήθηκαν συσσωματώματα των κρυσταλλιτών του σιδήρου και περιοχές άμορφου άνθρακα, ωστόσο οι νανοΐνες άνθρακα που συντέθηκαν είχαν διάμετρο 50 – 70 nm. Σχετικά, με τον ζεόλιθο, η ανάπτυξη νανοϊνών άνθρακα ευνοείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, στους 700 °C, με υψηλή ροή αερίων (N₂: 200 mL/min και C₂H₂: 130 mL/min) και με περιεκτικότητα 20 κ.β. % Fe (Sample5). Αναλυτικότερα, έγινε φανερό ότι το δείγμα αυτό χαρακτηρίζεται από ομοιομορφία και υψηλή καθαρότητα, ενώ συγχρόνως η διάμετρος των νανοϊνών περιορίζεται μεταξύ των 40 – 70 nm. Ακόμα, το carbon yield και των δύο δειγμάτων ήταν αρκετά υψηλό (στο Sample5 ήταν περίπου 970 %). Για όλους του προαναφερθέντες λόγους, τα **Sample2** και **Sample5** διερευνήθηκαν περαιτέρω με τη βοήθεια και άλλων τεχνικών, της περιθλασιμετρίας ακτινών X, της φασματοσκοπίας Raman και της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα από την **περιθλασιμετρία ακτινών X**, έδειξαν ότι και τα δύο δείγματα έχουν αναπτύξει γραφιτικές δομές, λόγω της εμφάνισης γωνιών που αντιστοιχούν στην περίθλαση του γραφίτη. Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτινών X επαληθεύονται πλήρως από την τεχνική της **φασματοσκοπίας Raman**. Και στα δύο δείγματα, εμφανίστηκαν οι χαρακτηριστικές D και G κορυφές και σε συνδυασμό με τον λόγο I_D /I_G των κορυφών αυτών διαπιστώθηκε ο **υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητάς** τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα Sample5 εμφάνισε RBM κορυφές, οι οποίες δικαιολογούνται λόγω περιοχών του δείγματος με μικρότερη διάμετρο νανοϊνών. Τέλος, με τη μέθοδο της **θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης**, πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ εμπορικών νανοσωλήνων άνθρακα και του Sample5. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε ότι το Sample5 αποτελείται από νανοΐνες άνθρακα καθαρότητας ~71.5% με σχετική ανομοιομορφία ως προς την διάμετρο, ενώ οι κυριότερες προσμίξεις είναι γραφιτικές δομές (20.11%) και σωματίδια καταλύτη (8.39%).

Η **βελτιστοποίηση** της επιλογής των κατάλληλων παραμέτρων στη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών αλλά και της πειραματικής διαδικασίας παρασκευής των καταλυτών διερευνηθεί εκτενώς στο μέλλον με σκοπό τη σύνθεση νανοϊνών άνθρακα που θα χαρακτηρίζονται από ομοιομορφία, υψηλή κρυσταλλικότητα και καθαρότητα και στενή κατανομή διαμέτρου. Η χρησιμοποίηση άλλου μετάλλου ως καταλύτη, όπως νικέλιο, κοβάλτιο και μολυβδένιο, καθώς επίσης και η χρήση του υδρογόνου θα οδηγήσει στη σύνθεση νανοϊνών άνθρακα με επιθυμητές ιδιότητες.

Βιβλιογραφία 1^{ου} Μέρους

1. T. W. Ebbesen, “Carbon nanotubes”, *Physics Today*, Vol. 381, pp. 678-684, 1996.
2. T. D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Elsevier, 1999.
3. H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, R.E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene”, *Nature*, Vol. 318, pp. 162–164, 1985.
4. T. Tsuzuki, “Properties of Nanoparticulate Materials”, in *Nanotechnology Commercialisation*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2013, pp. 1-37.
5. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, “Solid C60: a new form of carbon”, *Nature*, Vol. 347, pp. 354 - 358, 1990.
6. K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto, Y. Achiba, “Isolation and identification of fullerene family: C76, C78, C82, C84, C90 and C96”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 188, No. 3-4, pp. 177-180, 1992.
7. S. Iijima, “Helical microtubes of graphitic carbon”, *Nature*, No. 354, pp. 56-58, 1991.
8. A. R. Murray, E. R. Kisin, A. V. Tkach, N. Yanamala, R. Mercer, S. H. Young, B. Fadeel, V. E. Kagan, A. A. Shvedova, “Factoring-in agglomeration of carbon nanotubes and nanofibers for better prediction of their toxicity versus asbestos”, *Particle and Fibre Toxicology*, Vol. 9, No. 10, pp. 1-19, 2012.
9. N. Tagmatarchis, M. Prato, “Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, pp. 437-439, 2004.
10. K. P. De Jong, J. W. Geus, “Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications”, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, Vol. 42, No. 4, pp. 481-510, 2000.
11. Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M. S. Dresselhaus, “Carbon nanofibers”, σε *Handbook of Nanomaterials*, Springer, 2011.
12. P. J. F. Harris, “Fullerene-related structure of commercial glassy carbons”, *Philosophical Magazine*, Vol. 84, No. 29, pp. 3159–3167, 2004.
13. S. Aisenberg, R. Chabot, “Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 42, pp. 2953–2958, 1971.
14. A. Zeng, V. F. Neto, J. J. Gracio, Q. H. Fan, “Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes”, *Diamond and Related Materials*, Vol. 43, pp. 12–22, 2014.

15. M. T. Swihart, "Current Opinion in Colloid and Interface Science", Vol. 8, No. 127, 2003.
16. G. Skandan , A. Singhal, "Nanomaterials Handbook", Y.Gogotsi, FL: Taylor & Francis Group, 2006.
17. P. Sudarsanam , B. M. Reddy, "Nanotechnology Commercialization", T.Tsuzuki, Singapore: Pan Stanford Publishing, 2013.
18. Y. Xu , Y. Xiu-Tian, "Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials Series", Springer, 2010.
19. M. Kumar and Y. Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10, pp. 3739–3758, 2010.
20. A. E. Awadallah, S. M. Abdel-Hamid, D. S. El-Desouki, A. A. Aboul-Enein, A. K. Aboul-Gheit, "Synthesis of carbon nanotubes by CCVD of natural gas using hydrotreating catalysts", *Egyptian Journal of Petroleum*, Vol. 21, No. 2, pp. 101–107, 2012.
21. L. Wolfgang, "Industrial application of nanomaterials-chances and risks", Future Technologies Division, Dusseldorf, 2004.
22. S. M. Watson, K. S. Coleman, A. K. Chakraborty, "A new route to the production and nanoscale patterning of highly smooth, ultrathin zirconium oxide films", *ACS Nano*, Vol. 2, No. 4, pp. 643-650, 2008.
23. S. E. Iyuke, T. A. Mamvura, K. Liu, V. Sibanda, M. Meyyappan, V. K. Varadan, "Process synthesis and optimization for the production of carbon nanostructures", *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 375602, 2009.
24. T. W. Ebbsen, "Carbon nanotubes", *Annual Review of Materials Science*, Vol. 24, pp. 235-264, 1994.
25. P. J. F. Harris, "Carbon nanotubes and Related structures: new materials for the twenty-first century", Cambridge: Cambridge University Press , 1999.
26. R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates , R. J. Waite, "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene", *Journal of Catalysis*, Vol. 26, No. 1, pp. 51–62, 1972.
27. R. T. K. Baker, R. J. Waite, "Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene", *Journal of Catalysis*, Vol. 37, No. 1, p. 101–105, 1975.
28. N. Rodriguez, A. Chambers, R. Baker, "Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures", *Langmuir*, Vol. 11, No. 10, pp. 3862–3866, 1995.

29. N. Rodriguez, "A review of catalytically grown carbon nanofibers", *Journal of Materials Research*, Vol. 8, No. 12, pp. 3233-3250, 1993.
30. E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki, "High-resolution electron microscopy study of the carbon deposit morphology on nickel catalysts", *Applied Catalysis*, Vol. 66, No. 1, pp. 133–147, 1990.
31. N. Krishnankutty, N. Rodriguez, R. Baker, "Effect of Copper on the Decomposition of Ethylene over an Iron Catalyst", *Journal of Catalysis*, Vol. 158, No. 1, pp. 217–227, 1996.
32. A. Chambers, R. Baker, "Influence of Chlorine on the Decomposition of Ethylene over Iron and Cobalt Particles", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, No. 9, pp. 1621–1630, 1997.
33. C. Singh, T. Quested, C. Boothroyd, P. Thomas, I. Kinloch, A. Abou-Kandil, A. H. Windle, "Synthesis and characterization of carbon nanofibers produced by the floating catalyst method", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, pp. 10915-10922, 2002.
34. H. Terrones, T. Hayashi, M. Munoz-Navia, M. Terrones, Y. Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Davila, R. Escudero, M. Dresselhaus, M. Endo, "Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres", *Chemical Physics Letters*, Vol. 343, pp. 241-250, 2002.
35. P. Nolan, D. Lynch, A. Cutler, "Carbon Deposition and Hydrocarbon Formation on Group VIII Metal Catalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, No. 21, pp. 4165–4175, 1998.
36. L. Delzeit, I. McAninch, B. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, M. Meyyappan, "Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor", *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, pp. 6027-6033, 2002.
37. "Synthesis, Properties and Applications of Graphite Nanofibers", [Ηλεκτρονικό] Available: http://www.wtec.org/loyola/nano/us_r_n_d/09_03.htm.
38. A. Darabont, P. Nemes-Incze, L. Kertesza, A. Tapasztoa, A. Koosa, Z. Osvátha, Z. Sarkozi, Z. Vertesy, "Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their investigation by electron microscopy", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 2, pp. 631 - 636, 2005.
39. C. Oncel, Y. Yurum, "Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters", *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 14, no. 1, pp. 17–37, 2006.
40. M. Sharon, M. Sharon, "Nano forms of Carbon and its application", Mumbai, India: Monad Nanotech Pvt. Ltd., 2007.

41. C. Klinke, J. M. Bonard, K. Kern, "Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films", *Surface Science*, Vol. 492, pp. 195-201, 2001.
42. K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. Nagy, "Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method", *Chemical Physics Letters*, Vol. 303, No. 1-2, pp. 117-124, 1999.
43. X. Wang, Z. Hu, X. Chen, Y. Chen, "Preparation of carbon nanotubes and nano-particles by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Scripta Materialia*, Vol. 44, No. 8, pp. 1567-1570, 2001.
44. D. Kshirsagar, V. Puri, M. Sharon, M. Sharon, "Microwave Absorption Study of Carbon Nano Materials Synthesized from Natural Oils", *Carbon Science*, Vol. 7, No. 4, pp. 245-248, 2006.
45. M. Sharon, S. Datta, S. Shah, M. Sharon, T. Soga, R. Afre, "Photocatalytic Degradation of E. coli and S. aureus by Multi Walled Carbon Nanotubes", *Carbon Letters*, Vol. 8, No. 3, pp. 184-190, 2007.
46. S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen, K. L. Tan, "Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts", *Chemical Physics Letters*, Vol. 350, No. 1-2, pp. 19-26, 2001.
47. A. K. Ladavos, T. V. Bakas, "The Al₂O₃-Fe₂O₃ Mixed Oxidic System, I. Preparation and Characterization", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 73, No. 2, pp. 223-228, 2001.
48. S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire, "Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition", *Chemical Physics Letters*, Vol. 315, No. 1-2, pp. 25-30, 1999.
49. M. Kumar, Y. Ando, "Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support", *Carbon*, Vol. 43, No. 3, pp. 533-540, 2005.
50. M. Kumar, "Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism," in *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, InTech, 2011, pp. 147-170.
51. C. Mattevi, C. T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, C. Ducati, K.-G. A. Cepek et al., "In-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Catalyst-Support Interactions and Growth of Carbon Nanotube Forests", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 32, p. 12207-12213, 2008.
52. S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, "Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden Role of Catalyst Support", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 17-19, pp. L399-L401,

2007.

53. D. He, H. Li, L. W., P. Haghi-Ashtiani, P. Lejay, J. Bai, "Growth of carbon nanotubes in six orthogonal directions on spherical alumina microparticles," *Carbon*, Vol. 49, No. 7, pp. 2273-2286, 2011.
54. B. K. T. Kenneth, C. Singh, M. Chhowalla, "Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers", *Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology*, pp. 1-22, 2003.
55. M. Muran, "On the stability of the phase $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *American Journal of Science*, Vol. 256, pp. 413-422, 1958.
56. M. H. Khedr, K. S. Abdel Halim, N. K. Soliman, "Effect of temperature on the kinetics of acetylene decomposition over reduced iron oxide catalyst for the production of carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, Vol. 255, p. 2375-2381, 2008.
57. V. I. Alexiadis, X. E. Verykios, "Influence of structural and preparation parameters of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 117, pp. 528-535, 2009.
58. N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya, J. B. Nagy, "Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 181, No. 1-2, pp. 57-62, 2002.
59. M. Maruyama, T. Fukasawa, S. Suenaga, Y. Goto, "Vapor-grown carbon nanofibers synthesized from a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite catalyst", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, No. 2, pp. 463-468, 2004.
60. F. S. Al-Kasmoul, M. A. Atieh, N. M. Al-Abadi, S. I. Al-Mayman, B. A. Al-Shehri, "Effect of hydrogen flow rate on the production of carbon nanofibers by using catalytic cracking chemical vapor deposition method (CC-CVD)".
61. S.-Y. Lee, M. Yamada, M. Miyake, "Synthesis of carbon nanotubes and carbon nanofilaments over palladium supported catalysts", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, pp. 420-426, 2005.
62. Skoog, Holler, Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, 2002.
63. "Basics of X-Ray Diffraction", Scintag, USA, 1999,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf>.
64. "Bragg's Law and Diffraction", [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg>.
65. "Bruker D8 Advance, Bragg – Brantano, Manual".

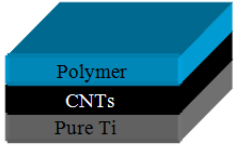
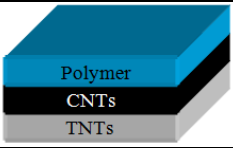
66. K. Umbach, “Raman: theory and Raman: theory and instrumentation”.
67. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, “Introductory Raman Spectroscopy”, Elsevier, 2003.
68. R. L. McCreery, “Raman Spectroscopy for Chemical Analysis”, John Wiley & Sons , 2000.
69. E. Smith, G. Dent, “Modern Raman spectroscopy—a practical approach”, John Wiley & Sons, 2005.
70. F. Gulshan και K. Okada, “Preparation of Alumina-Iron Oxide Compounds by Coprecipitation Method and Its Characterization”, *American Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 1, No. 1, pp. 6-11, 2013.
71. A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski, D. A. Schiraldi, “Synthesis of novel Platinum/Carbon nanofiber electrodes for Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells”.
72. “Polytechnic of Turin, Physics Department”, [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www2.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_xrd.html.
73. Y. Li, X. B. Zhang, X. Y. Tao, J. M. Xu, W. Z. Huang, J. H. Luo, Z. Q. Luo, T. Li, F. Liu, Y. Bao, H. J. Geise, “Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst”, *Carbon*, Vol. 43, No. 2, pp. 295-301, 2005.
74. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes”, *Physics Reports*, Vol. 409, No. 2, pp. 47–99, 2005.
75. G. S. B. McKee, K. S. Vecchio, “Thermogravimetric Analysis of Synthesis Variation Effects on CVD Generated Multiwalled Carbon Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 3, pp. 1179–1186, 2006.
76. J. D. Saxby, S. P. Chatfield, A. J. Palmisano, A. M. Vassallo, M. A. Wilson, L. S. K. Pang, “Thermogravimetric analysis of buckminsterfullerene and related materials in air” *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, No. 1, pp. 17–18, 1992.

Μέρος 2^ο: «Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων νανοςύνθετων υλικών με βάση τον άνθρακα»

Κεφάλαιο 6: Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών

6.1 Εισαγωγή – περιγραφή δειγμάτων

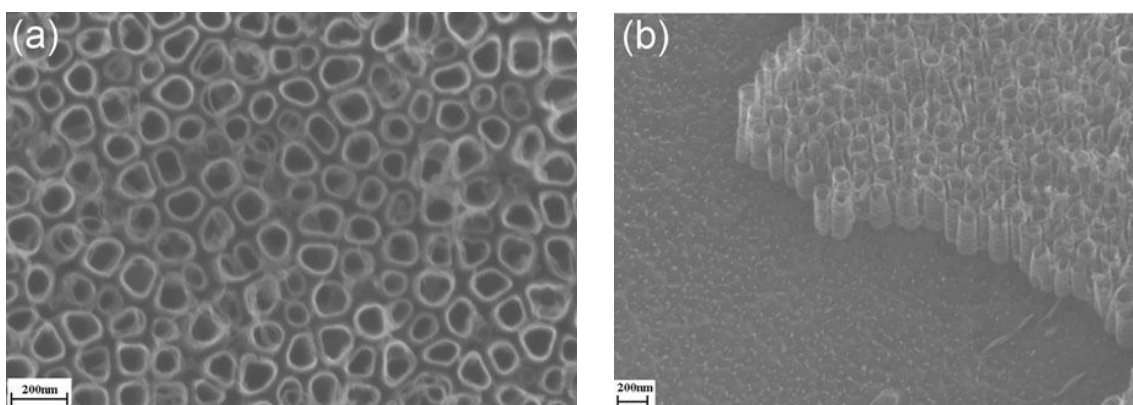
Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκαν οι νανομηχανικές ιδιότητες πολυστρωματικών υβριδικών νανοσύνθετων υλικών. Συγκεκριμένα, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν αποτελούνται από τρία στρώματα το εξωτερικό (external), το ενδιάμεσο (intermediate) και το αρχικό (primer). Αναλυτική περιγραφή των δοκιμίων παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα.

Δείγμα	Περιγραφή	
A	Pure Ti_CNTs_Polymer	
B	TNTs_CNTs_Polymer	

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, στα δείγματα A και B, CNTs και πολυμερές χρησιμοποιήθηκαν σαν ενδιάμεσο και εξωτερικό στρώμα αντίστοιχα, ενώ καθαρό τιτάνιο (pure Ti) ή νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου (TNTs) ως αρχικό. Το συνολικό πάχος των δειγμάτων εκτιμάται σε 1 ± 0.02 mm.

6.2 Πειραματική διαδικασία

Το τιτάνιο επιλέχθηκε ως αρχικό στρώμα λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του, καθώς και λόγω των πολλών εφαρμογών του. Καθαρό τιτάνιο και ανοδιωμένο τιτάνιο στο οποίο ένα εξωτερικό στρώμα νανοσωλήνων οξειδίου του τιτανίου (TNTs) έχει συντεθεί (εικόνα 56) χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα στην παρούσα μελέτη [1].



Εικόνα 56. Νανοσωλήνες τιτανίου συντεθειμένοι με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής ανοδίωσης (α) πανοραμική άποψη και (β) πλάγια όψη [1]

Τα νανοσύνθετα παρασκευάστηκαν με τον συνδυασμό των εξής υλικών: καθαρό τιτάνιο, ανοδιωμένο τιτάνιο (TNTs), συσσωματωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και εποξειδική ρητίνη. Στρώματα από τα παραπάνω υλικά συνδυάστηκαν χρησιμοποιώντας απλές και οικονομικές μεθόδους – χωρίς την χρήση οποιουδήποτε χημικού αντιδραστηρίου– με σκοπό την παρασκευή των

πολυστρωματικών υβριδικών νανοσυνθέτων. Τα στρώματα συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές φυσικές δυνάμεις αλληλοσύνδεσης. Η επίδραση αυτών των δυνάμεων στις νανομηχανικές ιδιότητες του συνθέτου είναι σκοπός της παρούσας εργασίας.

Για την παρασκευή του στρώματος των νανοσωλήνων άνθρακα, διεσπαρμένοι σε αιθανόλη CNTs (με περιεκτικότητα 5% κ.β.) απλώθηκαν πάνω στο εκάστοτε υπόστρωμα με έγχυση και αφέθηκαν σε συνθήκες δωματίου μέχρις της πλήρους απομάκρυνσης της αιθανόλης. Μετά την εξάτμιση της αιθανόλης, ένα συμπαγές στρώμα CNTs συγκρατούμενο με ισχυρές φυσικές δυνάμεις σχηματίστηκε.

Τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν με την διάταξη HysitronTribolab. Η διάταξη αυτή επιτρέπει την εφαρμογή φορτίων από 1 μέχρι 30.000,00 μN ενώ βασικό χαρακτηριστικό της είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα στην καταγραφή της μετατόπισης της ακίδας (0.04nm) και του εφαρμοζόμενου φορτίου (1nN). Επιπλέον, η συγκεκριμένη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι εξοπλισμένη με ένα μικροσκόπιο σάρωσης ακίδας (Scanning Probe Microscope, SPM), με το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί το αποτύπωμα του διεισδύτη στο υλικό. Σε όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις σε περιβάλλον με 45% υγρασία και θερμοκρασία 23°C, ώστε να προσδιοριστεί, για στατιστικούς λόγους, η μέση τιμή της σκληρότητας, H, και του μέτρου ελαστικότητας, E.

Κατά την διάρκεια των δοκιμών νανοσκληρομέτρησης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ελέγχου κάθετης μετατόπισης (displacement control) για διάφορα βάθη διεיסδυσής 200-2000 nm, χρησιμοποιώντας ακίδα διαμαντιού Berkovich (ακτίνα ~100nm). Ακολουθήθηκε μια τραπεζοειδής καμπύλη επιβολής φορτίου, η οποία χωρίζεται σε 3 στάδια. Στο πρώτο στάδιο η ακίδα διεισδύει στο δείγμα μέχρι ότου φτάσει στο επιθυμητό βάθος διεισδυσής, στη συνέχεια παραμένει στο μέγιστο βάθος για ορισμένο χρονικό διάστημα και τέλος επιστρέφει στην επιφάνεια. Το διάστημα κάθε σταδίου ήταν αντίστοιχα 40, 3 και 40 s. Πριν από τις μετρήσεις πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση σε πρότυπο υλικό, ώστε να προσδιοριστεί η συνάρτηση της επιφάνειας επαφής.

6.3 Ανάλυση νανοδιείσδυσης

Με βάση τη θεωρία παραμόρφωσης ελαστικού ημιχώρου, οι τιμές H και E μπορούν να εξαχθούν από πειράματα νανοδιείσδυσης (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης) εφαρμόζοντας τη μέθοδο Oliver–Pharr [3]. Οι αναλυτικές σχέσεις για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας από πειράματα διεισδυσής αποδείχθηκαν από τον Sneddon [17]. Συγκεκριμένα, το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (Reduced elastic modulus), E_r , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (6.1)$$

όπου S είναι η ακαμψία κατά την αποφόρτιση (αρχική κλίση της καμπύλης αποφόρτισης σε σχήμα φορτίου-βάθους διεισδυσής στο σημείο της μέγιστης εφαρμοζόμενης δύναμης) A_c , είναι η επιφάνεια επαφής μεταξύ της ακίδας και του υποστρώματος και, β , είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας ($\beta = 1,034$) [4-5]. Το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος (Young's modulus of the specimen), E, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (6.2)$$

Όπου, E είναι ο λόγος Poisson και το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος και ν_i , E_i είναι ο λόγος Poisson και το μέτρο ελαστικότητας του εντυπωτή (για εντυπωτή από διαμάντι, $E_i = 1140$ GPa και $\nu_i = 0.07$). Στη μέθοδο Oliver-Pharr η επιφάνεια επαφής υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 + a_1h_c + a_{1/2}h_c^{1/2} + \dots + a_{1/16}h_c^{1/16} \quad (6.3)$$

όπου

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P_m}{S_m} \quad (6.4)$$

όπου, h_m , είναι το συνολικό βάθος διείσδυσης της ακίδας στο μέγιστο φορτίο, P_m , και ε είναι μια σταθερά, ίση με 0.75 για ακίδα Berkovich [4].

Η ναοσκληρότητα αντιστοιχεί στη μέση τάση στην επιφάνεια επαφής, συμβολίζεται με H , και εξαρτάται από τη γεωμετρία του εντυπωτή:

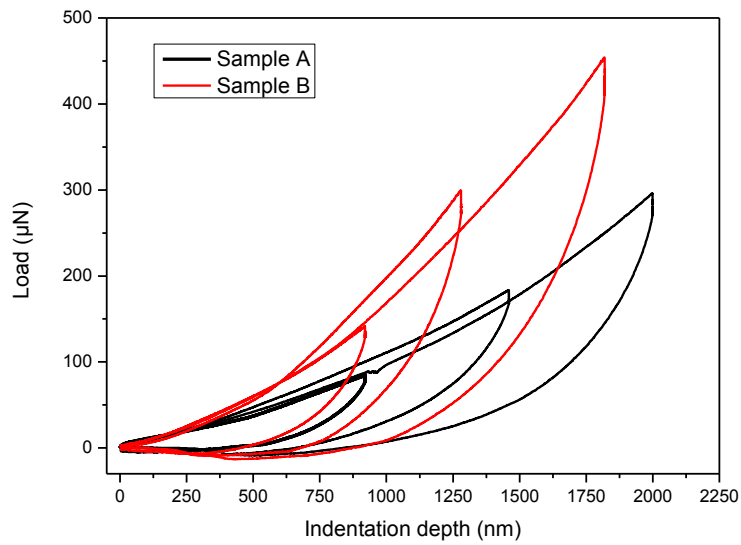
$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (6.5)$$

6.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων

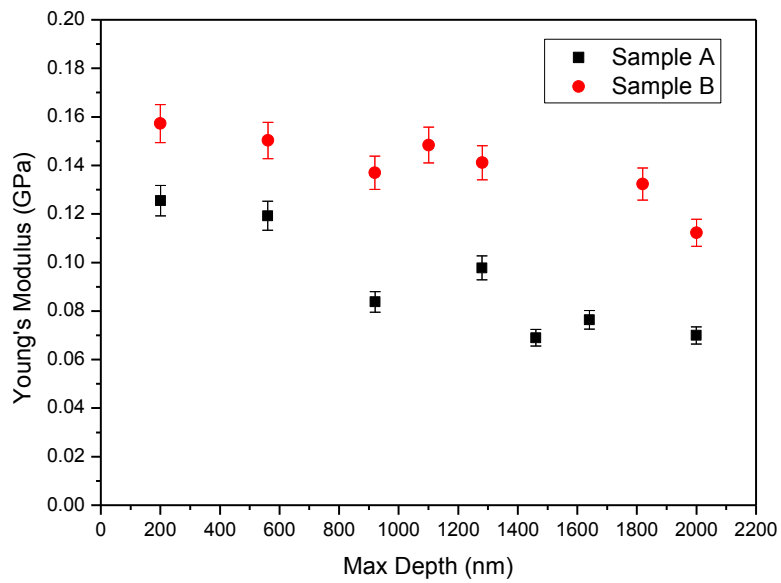
Είναι γνωστό ότι οι μηχανικές ιδιότητες των διάφορων επιστρώσεων και των λεπτών υμενίων είναι δύσκολο να μετρηθούν λόγω της επίδρασης των ιδιοτήτων του εκάστοτε κάθε φορά υποστρώματος σε αυτές [2]. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να διερευνηθούν οι πιθανές επιδράσεις των εσωτερικών στρωμάτων στις ναομηχανικές ιδιότητες του εξωτερικού.

Δείγματα A και B

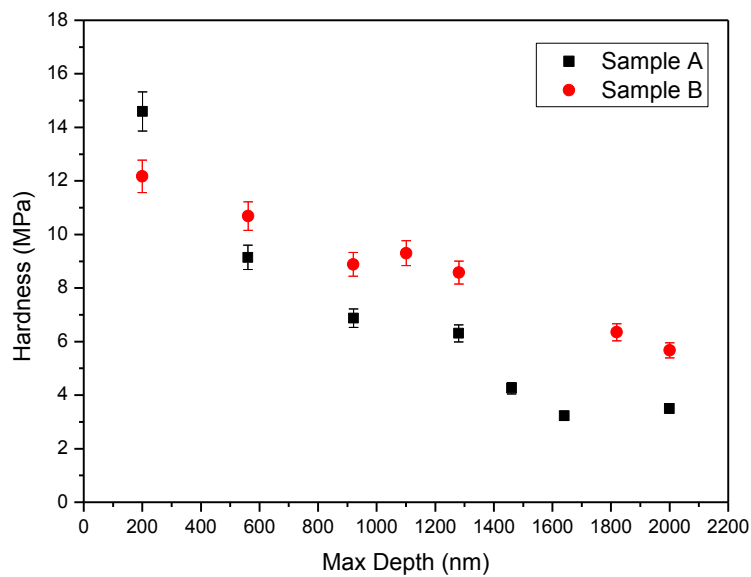
Τα αποτελέσματα των δοκιμών ναοδιείσδυσης για τα δείγματα A και B παρουσιάζονται στις εικόνες 57, 58 και 59. Και για τα δύο δείγματα αυτά το εξωτερικό στρώμα στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις ναοσκληρομέτρησης είναι το πολυμερές. Στην εικόνα 57 παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τα δείγματα A (PureTi_CNTs_Polymer) και B (TNTs_CNTs_Polymer) σε διάφορα βάθη διείσδυσης. Οι υψηλότερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων που καταγράφονται στα μικρότερα βάθη διείσδυσης μπορούν να αποδοθούν στο φαινόμενο μεγέθους κατά την ναοδιείσδυση (Indentation Size Effect, ISE) [6]. Η μίας τάξης μεγέθους μικρότερες τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων που παρατηρούνται οφείλονται αφενός στην πολυμερική φύση του εξωτερικού στρώματος που πραγματοποιείται η διείσδυση αλλά και αφετέρου στην μειωμένη πρόσφυση μεταξύ των στρωμάτων. Μάλιστα η παρουσία του στρώματος TNTs ως αρχικού στρώματος δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην τελική απόκριση του συνθέτου.



Εικόνα 57. Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τα δείγματα A (Pure Ti_CNTs_Polymer) και B (TNTs_CNTs_Polymer) σε διάφορα βάθη διείσδυσης

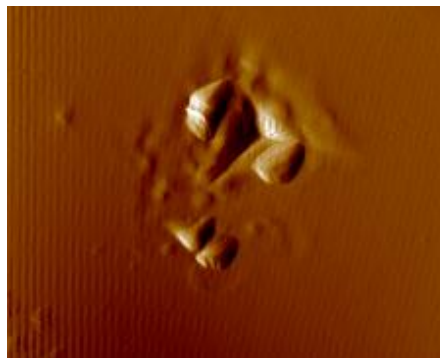


Εικόνα 58. Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης για τα δείγματα A (Pure Ti_CNTs_Polymer) και B (TNTs_CNTs_Polymer)



Εικόνα 59. Σκληρότητα (Hardness) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης τα δείγματα A (Pure Ti_ CNTs_ Polymer) και B (TNTs_ CNTs_ Polymer)

Το αποτύπωμα της ακίδας μετά την διείσδυση στο δείγμα A παρουσιάζεται στην εικόνα SPM η οποία λήφθηκε αμέσως μετά από διείσδυση σε βάθος 2000nm (Εικ. 61).



Εικόνα 60. Εικόνα SPM για το δείγμα A (εξωτερικό στρώμα πολυμερές) μετά από διείσδυση στα 2000nm.

Όπως παρατηρείται από την εικόνα 61 παρατηρείται σημαντικό pile – up λόγω της πολυμερικής φύσης του υλικού, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μη ικανοποιητική πρόσφυση μεταξύ των στρωμάτων του υλικού.

Η επιλογή του ενδιάμεσου στρώματος είναι κρίσιμη για την τελική απόκριση του συνθέτου. Είναι γενικός κανόνας ότι ο συνδυασμός δύο υλικών που παρουσιάζουν υψηλές τιμές ακαμψίας οδηγεί στον σχηματισμό μη κατάλληλης διεπιφάνειας η οποία δεν είναι ικανή για αποδοτική μεταφορά φορτίων. Συμπερασματικά, η επιλογή του πολυμερούς σαν ενδιάμεσο στρώμα δημιουργεί τις κατάλληλες διεπιφάνειες μειώνοντας τις ασυνέχειες, διασφαλίζοντας την αποδοτική μεταφορά φορτίων από το ένα στρώμα στο άλλο.

Βιβλιογραφία 2^ο Μέρους

1. D.V. Portan, G.C. Papanicolaou, G. Jiga, M. Caposi, “A novel experimental method for obtaining multi-layered TiO₂ nanotubes through electrochemical anodizing”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 42, pp. 1013–1024, 2012.
2. J.-K. Kim, D.-H. Kim, P. Hwang, “Hardness of bi-layer films on a lead frame”, Springer, New York, 2000.
3. W. C. Oliver, G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, *Journal of Materials Research*, Vol. 7, No. 6, 1992.
4. I. N. Sneddon, “Boussinesq's problem for a flat-ended cylinder”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 44, No. 04, 1948.
5. R. B. King, “Elastic analysis of some punch problems for a layered medium”, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 23, No. 12, pp. 1657–1664, 1987.
6. E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, N. M. Daniolos, D. I. Pantelis, “Nanomechanical properties of friction stir welded AA6082-T6 aluminum alloy”, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 176, pp. 1585– 1589, 2011.

Βιογραφικό Σημείωμα

Curriculum Vitae

Personal Information

Surname:	Koklioti
Name:	Malamatenia
Middle Name:	Anastasios
E-mail:	mkoklioti@chemeng.ntua.gr
Nationality:	Greek
Date of Birth:	21/12/1989

Working experience

- **10.2011 to 11.2011**

Internship at the Institute of Materials Science of National Centre for Scientific Research (NCSR) "Demokritos"

Title: "**Structural characterization of biomaterials using Raman spectroscopy**"

Supervisor: G. Kordas

Education

- **09.2012-07.2014**

Student, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, MSc in "Materials Science and Technology"

Thesis: "**Synthesis and characterization of structural and mechanical properties of micro and nano carbon-based structures**"

Supervisor: C.A. Charitidis

- **09.2011 to 09.2012**

Preparation and presentation of thesis

Title: "**Raman spectroscopy in polymeric drug-delivery systems**"

Supervisor: C.A. Charitidis

- **09.2007 to 06.2012**

Student, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens

Degree: 8.15

- **09.2004 to 06.2007**

Graduate, 1st High School of Salamis, Degree: Excellent

Research activity

1) Microspheres as therapeutic delivery agents: synthesis and biological evaluation of pH responsiveness

C. Tapeinos, E. Efthimiadou, N. Boukos, C.A. Charitidis, M. Koklioti, G. Kordas
Journal of Materials Chemistry B, (2013), **1**, 194-203

2) Mechanical Nanometrology: Challenges and Future Perspectives (poster)

M.A. Koklioti, D.K. Perivoliotis, A. Skarmoutsou, E.P. Koumoulos, D.A. Dragatogiannis, C.A. Charitidis
9th Panhellenic Conference on Chemical Engineering (2013)

3) Investigation of nanomechanical properties of multilayered hybrid nanocomposites

G. C. Papanicolaou, C. A. Charitidis, D. V. Portan, D. K. Perivoliotis, M. A. Koklioti
Meccanica, (2014)

4) Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3

I.A. Kartsonakis, E. Athanasopoulou, D. Snihirova, B. Martins, M.A. Koklioti, M.F. Montemor, G. Kordas, C.A. Charitidis
Corrosion Science, (2014), **85**, 147-159

5) Manufacturing Nanomaterials: From research to industry

C.A. Charitidis, P.Chr. Georgiou, M.A. Koklioti, A.F. Trompeta, V. Markakis
Manufacturing Review, (2014), accepted

Skills

- Mother tongue: Greek
 - Languages:
 - English: University of Cambridge - First Certificate in English (2005)
 - French: DELF1 - Unités A1,A2,A3,A4 (2004)
-
- Operation of:
 - Raman spectroscopy,
 - Nanoindentation-Nanoscratch,
 - Scanning Probe Microscopy (SPM),
 - Thermal Chemical Vapor Deposition (T-CVD)
 - Laboratory experience: FTIR, UV-Vis, SEM-EDX, TEM, DLS
 - MS Office (Word, Excel, Powerpoint), Origin
 - Fortran 90/95, Mathcad, Matlab, Comsol Multiphysics, Phoenix
 - Autocad 2D, Autocad 3D

Interests

- Piano, Ballet

Investigation of nanomechanical properties of multilayered hybrid nanocomposites

G. C. Papanicolaou · C. A. Charitidis ·
D. V. Portan · D. K. Perivoliotis · M. A. Koklioti

Received: 8 November 2013 / Accepted: 23 December 2013
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2014

Abstract Nanocomposites manufactured by combining two nano-structured phases are quite rare. While industry is seeking materials to meet difficult challenges with unique properties, there is no “rule of mixtures” to identify how to mix multiple nanomaterials in a composite structure and make available all required properties. Filler–matrix adhesion and its relation to materials’ properties have been the subject of continuing study due to composites advanced applications. Further on, studies at the interphase created in the area between the constituent materials can provide important information concerning materials interaction and composites behavior; this issue becomes even more interesting when discussing about nano-interphases. In the present investigation, a study of multi-layered nanocomposites is conducted. More precisely, the following four different types of multilayered hybrid nanocomposites were manufactured and tested: Pure titanium–carbon nanotubes–epoxy; pure titanium–epoxy–carbon nanotubes; titanium dioxide nanotubes–carbon nanotubes–epoxy and

titanium dioxide nanotubes–epoxy–carbon nanotubes. The nano-mechanical properties of the above-mentioned nanocomposites were investigated using nanoindentation technique. The main conclusion of the present work is that in the case of multilayered nanocomposites, even if nanoindentation is executed on the surface of the same material, results greatly depend on the underlying substrates’ nature and their stacking sequence. Also, nano-interphases created at the contact surfaces between different layers affect the experimentally measured values of the nanomechanical properties (Young’s modulus and hardness) of multilayered nanocomposites.

Keywords Layered nanocomposites · Carbon nanotubes layers · Nanoindentation

1 Introduction

Nanomaterials and nanotechnologies attract tremendous attention in recent investigations. New physical properties and technologies both in sample preparation and device fabrication or characterization evoke on account of the development of nanoscience. Various research fields including physics, chemistry, material science, and mechanical and electrical engineering are involved in nanomaterials studying [1]. Application areas of nanomaterials vary widely from the nanoelectronic devices (nanoscaled transistors, etc.) and “tips” for scanning probe microscopes

G. C. Papanicolaou (✉) · D. V. Portan
Composite Materials Group, Department of Mechanical
and Aeronautical Engineering, University of Patras,
265 00 Patras, GR, Greece
e-mail: gpapan@mech.upatras.gr

C. A. Charitidis · D. K. Perivoliotis · M. A. Koklioti
School of Chemical Engineering, National Technical
University of Athens, 9 Heroon, Polytechniou St.,
Zografos, 157 73 Athens, GR, Greece

Manufacturing Nanomaterials: From research to industry

C.A. Charitidis^{*}, P.Chr. Georgiou, M.A. Koklioti, A.F. Trompeta, V. Markakis

National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering,
Department III: Materials Science and Engineering,
Research Unit of Advanced, Composite, Nano-Materials and Nanotechnology
9 Heroon Polytechniou St., Zografos, Athens, GR-157 73, Greece

*Author's e-mail: charitidis@chemeng.ntua.gr

ABSTRACT

Manufacturing of nanomaterials is an interdisciplinary field covering physics, chemistry, biology, materials and engineering. The interaction between scientists with different disciplines will undoubtedly lead to the production of new materials with tailored properties. The success of nanomanufacturing depends on the strong cooperation between academia and industry sectors in order both to be informed about current needs and future challenges, to design products directly transferred into the industrial sector. It is of paramount importance the selection of the appropriate method combining synthesis of nanomaterials with required properties and limited impurities as well as scalability of the technique. Their industrial use faces many obstacles originated by the absence of suitable regulatory framework and guidance on safety requirements; specific provisions have yet to be established in EU legislation. Moreover, regulations related to the right of intellectual properties as well as the absence of an appropriate framework for patent registration are issues that delay the process of products' industrial application. The utilization of high-quality nanomaterials is now growing and coming to the industrial arena rendering them as the next generation attractive resources with promising applications. Undoubtedly, the existing gap between basic research relating nanomaterials and their application in real life will be overcome in the coming decade.