



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Παραμετρική ανάλυση ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών

Διπλωματική εργασία

Μαργαρίτα Μποσμή

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. Α. Χαριτίδης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Παραμετρική ανάλυση ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών

Διπλωματική εργασία

Μαργαρίτα Μποσμή

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. Α. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Χ. Αργυρούσης, Αναπληρωτής καθηγητής ΕΜΠ

Σ. Βουγιούκα, Επίκουρη καθηγήτρια ΕΜΠ

Στη γιαγιά μου....

Ευχαριστίες

Η διπλωματική εργασία με τίτλο «Παραμετρική ανάλυση ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας» του Τομέα III: «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών».

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την ανάθεση του θέματος και την δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την παρούσα εργασία καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου «Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας» για την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές και τις υποδείξεις που μου παρείχαν.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Dr. Pravin Jagdale του τμήματος Εφαρμοσμένων επιστημών και Τεχνολογίας του Πολυτεχνείου του Τορίνο για τις μετρήσεις ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET, τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), καθώς και τις μετρήσεις θερμοβαρυστρικής ανάλυσης (TGA).

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Χρήστο Αργυρούση και την επίκουρη καθηγήτρια κ. Σταματίνα Βουγιούκα που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εργασία μου ως μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την στήριξη που μου παρείχε κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας αλλά και καθόλη τη φοίτησή μου στη σχολή.

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος Functionalised Innovative Carbon Fibres Developed from Novel Precursors With Cost Efficiency and Tailored Properties “FIBRALSPEC” με Α.Σ. (604248).

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί μία παραμετρική ανάλυση της ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η θερμοκρασία αντίδρασης, η ογκομετρική παροχή των αερίων (αδρανούς αερίου και πηγής άνθρακα), η πρόδρομη ένωση του άνθρακα και ο καταλύτης. Αρχικά απαραίτητη ήταν η σύνθεση των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν ήταν σε στερεή κατάσταση σε μορφή σκόνης και η σύνθεσή τους έγινε με την μέθοδο της εμβάπτισης. Συντέθηκαν τέσσερις καταλύτες με διαφορετικές περιεκτικότητες σε σίδηρο και μολυβδένιο. Ως υπόστρωμα των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε ο ζεόλιθος. Οι ιδιότητες των καταλυτών διερευνήθηκαν χρησιμοποιώντας τις εξής τεχνικές: ρόφηση-εκρόφηση αερίου με την χρήση της εξίσωσης BET με σκοπό τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων, περίθλαση ακτινών X με σκοπό την ανίχνευση των Fe και Mo λόγω της κρυσταλλικότητας τους και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με σκοπό την μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των καταλυτών. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σε διαφορετικές συνθήκες ροής των αερίων και θερμοκρασίας του αντιδραστήρα, ενώ ως πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε το ακετυλένιο και ως καταλύτης υπόστρωμα ζεολίθου με περιεκτικότητα σε σίδηρο 20% κατά βάρος. Από την διεξαγωγή των παραπάνω πειραμάτων προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα αντιστοιχούν στη θερμοκρασία των 750 °C με ροή αερίων 300 ml/min. Τα δώδεκα δείγματα που συντέθηκαν στην πρώτη αυτή σειρά πειραμάτων χαρακτηρίστηκαν πλήρως με τις μεθόδους ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM), περίθλασης ακτινών X (XRD), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και μέσω της φασματοσκοπίας Raman, προκειμένου να ταυτοποιηθεί το είδος των δομών που αποκτήθηκαν και η καθαρότητά τους. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα στις προαναφερθείσες βέλτιστες συνθήκες, χρησιμοποιώντας τους υπόλοιπους καταλύτες που είχαν παρασκευαστεί. Συγκεκριμένα, ο πρώτος καταλύτης περιείχε 20% Fe και 4% Mo, ο δεύτερος καταλύτης περιείχε 67% Fe και ο τρίτος 67% Fe και 13 Mo. Ακολούθησε επίσης χαρακτηρισμός με SEM και XRD. Από τα παραπάνω πειράματα προέκυψε ότι ο καταλύτης με 20% Fe και 4% Mo παρουσίασε υψηλή καθαρότητα ως προς νανοσωλήνες και ο καταλύτης με 20% περιεκτικότητα σε σίδηρο οδήγησε στην υψηλότερη απόδοση σε άνθρακα και ενώ συγκεκριμένο δείγμα παρουσίασε τα καλύτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά.

Abstract

This diploma thesis concerns a parametric analysis of CNT growth by the chemical vapor deposition method. The studied parameters are the reaction temperature, the flow rate of gases (inert gas and carbon source) and the carbon precursor and catalysts that are used. First of all, it was necessary to synthesize the appropriate catalysts for the conduction of the experiments. The catalysts were synthesized using the impregnation method in solid phase, in powder form; four catalysts were prepared using different contents of iron and molybdenum. Zeolite was used as the catalysts' support. The characteristics of the catalysts were studied using Brunauer, Emmett and Teller (BET) method to determine their specific area and pore volume, X-ray diffractometry (XRD) to identify the Fe and Mo through their crystallized phase and Scanning Electron Microscopy (SEM) to study the surface morphology. Then, a series of twelve experiments were conducted in different temperatures and flow rates of the inlet. For the case of these experiments, a catalyst with 20% wt. Fe content absorbed in zeolite was used. From this series, the optimum conditions for CNT synthesis were proven to be 750°C and 300ml/min flow rate. The obtained samples were fully characterized using SEM, TEM, XRD and Raman spectrometry, in order to identify the structure of the produced carbon nanomaterials, as well as their purity. Furthermore, three more experiments were conducted in the optimum conditions, using three different catalysts. Specifically, the first catalyst contained 20% Fe and 4% Mo, the second catalyst 67% Fe and the third one 67% Fe and 13 Mo. These samples were characterized using SEM and XRD and it was found that the catalyst with 20% Fe and 4% Mo led to CNTs with high purity and the catalyst with 20% Fe content led to the higher carbon yield and the best morphological characteristics of the obtained carbon nanostructures.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	iv
Περίληψη.....	v
Abstract	vi
Συνοτομογραφίες.....	ix
Λίστα εικόνων	x
Λίστα πινάκων.....	xii
Κεφάλαιο 1 ^ο : Νανοσωλήνες άνθρακα: δομή, ιδιότητες και μέθοδοι σύνθεσης.....	1
1.1 Μορφές άνθρακα	1
1.2 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	5
1.3 Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα	6
1.3.1 Μέθοδος εκκένωσης τόξου	6
1.3.2 Μέθοδος εξάχνωσης με λέιζερ	6
1.3.3 Χημική εναπόθεση ατμών	6
Κεφάλαιο 2 ^ο : Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική εναπόθεση ατμών.....	11
2.1 Πηγή άνθρακα.....	11
2.2 Καταλύτες και υποστρώματα	11
2.2.1 Τεχνικές σύνθεσης καταλυτών	13
2.3 Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα	14
Κεφάλαιο 3 ^ο : Βιβλιογραφική ανασκόπηση	15
Κεφάλαιο 4 ^ο : Πειραματικό μέρος.....	21
4.1. Σχεδιασμός πειραμάτων	21
4.2. Σύνθεση καταλυτών	23
4.3. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα.....	24
4.3.1. Περιγραφή διάταξης.....	24
4.3.2. Πειραματική διαδικασία.....	25

Κεφάλαιο 5 ^ο : Παρουσίαση και συζήτηση αποτελεσμάτων	26
5.1 Μορφολογία, σύσταση και ειδική επιφάνεια καταλυτών	26
5.1.1 Μελέτη μορφολογίας καταλυτών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	26
5.1.2 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας καταλυτών με την μέθοδο BET	29
5.1.3 Μελέτη κρυσταλλικότητας και σύστασης καταλυτών με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD).....	33
5.2 Επίδραση θερμοκρασίας και ροής.....	36
5.2.1 Αξιολόγηση παραγωγικότητας, μορφολογίας και δομής	36
5.2.2 Αξιολόγηση δομής και καθαρότητας.....	43
5.2.3. Συμπληρωματική ανάλυση της μορφολογίας και δομής	49
5.3 Επίδραση καταλύτη	56
5.3.1 Μελέτη μορφολογίας με χρήση SEM.....	56
5.3.2 Επαλήθευση της γραφικής φύσης του δείγματος μέσω διαγραμμάτων XRD	58
Κεφάλαιο 6 ^ο : Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	61
Βιβλιογραφία.....	63

Συντομογραφίες

BET	Brunauer, Emmett and Teller	
C _h	Chiral vector	Χειραλικό διάνυσμα
CCD	Charge Coupled Device	Ανιχνευτής διάταξης συζευγμένου φορτίου
CNFs	Carbon nanofibres	Νανοΐνες άνθρακα
CNSs	Carbon nanospheres	Νανοςφαίρες άνθρακα
CNTs	Carbon nanotubes	Νανοςωλήνες άνθρακα
CVD	Chemical Vapor Deposition	Χημική εναπόθεση ατμών
DWCNTs	Double-walled carbon nanotubes	Νανοςωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφίτικα φύλλα
EDX	Energy Dispersive X-ray	Φασματόμετρο ακτινών X διασπειρόμενης ενέργειας
HCFs	Helical Carbon Fibers	Ελικοειδείς ίνες άνθρακα
HR-TEM	High-resolution transmission electron microscope	Υψηλής ανάλυσης μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης
MWCNTs	Multi-walled carbon nanotubes	Νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων
RBM	Radial Breathing Mode	Ακτινική αναπνευστική λειτουργία
SEM	Scanning Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
SWCNTs	Single-walled carbon nanotubes	Νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος
TEM	Transmission electron microscopy	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχομένης δέσμης
TGA	Thermogravimetric Analysis	Θερμοβαρυμετρική (Θερμοσταθμική) ανάλυση
XRD	X-ray diffractometry	Περίθλαση ακτινών X

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1. Εικόνες HR-TEM των πολυφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα.....	2
Εικόνα 2. Γραφικό πλέγμα και απεικόνιση χειλαρικού διανύσματος.....	2
Εικόνα 3. Οι διάφορες μορφές νανοϊνών άνθρακα: (α) platelet, (β) platelet (spiral), (γ,δ) fishbone, (ε) ribbon και (στ) stacked cup	3
Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση (α) κοίλης (β) πυρήνα-κελύφους (γ) συμπαγούς νανοσφαίρας.....	4
Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου εκκένωσης τόξου.....	6
Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών.....	7
Εικόνα 7. «Αλληλεπιδράσεις» μεταξύ υποστρώματος και καταλυτικών σωματιδίων	12
Εικόνα 8. 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	13
Εικόνα 9. Αντιπροσωπευτική εικόνα TEM CNTs. Το ιστόγραμμα δείχνει την κατανομή των διαμέτρων.....	15
Εικόνα 10. Ακτινογράφημα περίθλασης των παραχθέντων CNTs.....	15
Εικόνα 11. Χαρακτηριστική εικόνα πορώδους δομής (sponge) CNTs τμημάτων αυτών.....	16
Εικόνα 12. (α) Υπερυδρόφοβη επιφάνεια από CNTs και (β) προφίλ σταγόνας νερού	16
Εικόνα 13. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που δείχνουν την πεπλεγμένη δομή του δικτύου CNTs σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις (α,β). Τα κόκκινα βέλη στην εικόνα (β) δείχνουν τις συνδέσεις μεταξύ των CNTs.....	16
Εικόνα 14. Εικονογραφήματα (α) TEM και (β) SEM χαρακτηριστικών δειγμάτων νανοσωλήνων σε τρισδιάστατες μακροπορώδεις δομές.....	17
Εικόνα 15. Εικόνα SEM δείγματος CNTs παραχθέντων με καταλύτη Co/Mo (1:30)	17
Εικόνα 16. (α) SEM και (β) TEM εικόνες των ταινιών άνθρακα παραχθέντων με καταλύτη Fe, συγκέντρωσης 0.05M, για χρόνο αντίδρασης 120 min	18
Εικόνα 17. Χαρακτηριστικό διάγραμμα Raman CNTs, στο οποίο φαίνονται οι χαρακτηριστικές G και D κορυφές	18
Εικόνα 18. Ελικοειδούς τύπου CNTs	19
Εικόνα 19. (α) MWCNT που παρήχθησαν από πυρόλυση ακετυλενίου με καταλύτη κοβάλτιο, (β) κυρτοί νανοσωλήνες με ελικοειδή δομή.....	19
Εικόνα 20. Αντιπροσωπευτική εικόνα SEM νανοδομών άνθρακα τύπου σπείρας (carbon coil) κάθετα ανεπτυγμένων πάνω στο υπόστρωμα.....	19
Εικόνα 21. (α) Διαφορετικές μορφολογίες νανοϊνών άνθρακα και (β) σωληνοειδούς (tubular) τύπου νανοϊνες άνθρακα.....	20
Εικόνα 22. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.....	22
Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου υποστηριγμένου καταλύτη.....	24
Εικόνα 24. Διάταξη συστήματος υποστηριγμένου καταλύτη.....	24
Εικόνα 25. Εικόνες του πρόδρομης ένωσης, καταλύτη και του τελικού παραγόμενου υλικού αντίστοιχα.....	25
Εικόνα 26. Περιοχή αλληλεπίδρασης των πρωτογενών ηλεκτρονίων με το υπό μελέτη δείγμα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι τα κυρίως κατάλληλα για την μελέτη της τοπογραφίας των δειγμάτων	27

Εικόνα 27. Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)	27
Εικόνα 28. Εικονογραφήματα SEM των καταλυτών (α) CAZ_20Fe (β) CAZ_20Fe_4Mo (γ) CAZ_67Fe (δ) CAZ_67Fe_13Mo	28
Εικόνα 29. Διαφορετικού τύπου ισόθερμες που προκύπτουν από την ανάλυση BET	31
Εικόνα 30. Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης αερίου για τον ζεολίθο (α), για τον καταλύτη με υπόστρωμα ζεολίθου και περιεκτικότητα 20% σε Fe και (γ) για τον καταλύτη με υπόστρωμα ζεολίθου και περιεκτικότητα 20% σε Fe και 4% Mo.	32
Εικόνα 31. Περιθλαση ακτινών X από κρυσταλλικά επίπεδα	34
Εικόνα 32. Περιθλασίμετρο XRD Bruker D8 Advance	35
Εικόνα 33. Διαγράμματα XRD για τους 4 διαφορετικούς καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν	35
Εικόνα 34. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_L700	36
Εικόνα 35. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_M700	36
Εικόνα 36. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_H700	37
Εικόνα 37. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_L750	37
Εικόνα 38. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_M750	38
Εικόνα 39. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_H750	38
Εικόνα 40. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_L800	39
Εικόνα 41. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_M800	39
Εικόνα 42. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_H800	40
Εικόνα 43. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_L850	40
Εικόνα 44. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_M850	41
Εικόνα 45. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_H850	41
Εικόνα 46. Τρισδιάστατη απεικόνιση της απόδοσης σε άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ροής	48
Εικόνα 47. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης και πορεία ηλεκτρονίων	50
Εικόνα 48. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα TEM του δείγματος CNT_M750	51
Εικόνα 49. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα TEM του δείγματος CNT_M700	51
Εικόνα 50. Διαγράμματα XRD για 5 διαφορετικά δείγματα και χαρακτηριστικές κορυφές	52
Εικόνα 51. Διάταξη φασματοσκοπίας Raman	53
Εικόνα 52. Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας micro-Raman	53
Εικόνα 53. Φάσμα Raman δείγματος CNTs	54
Εικόνα 54. Διαγράμματα Raman για 4 διαφορετικά δείγματα	55
Εικόνα 55. Κορυφές RBM όπως φαίνονται στο διάγραμμα Raman του δείγματος CNT_M700	56
Εικόνα 56. Εικονογραφήματα SEM δείγματος CNT_M750_20Fe_4Mo	57
Εικόνα 57. Εικονογραφήματα SEM δείγματος CNT_M750_67Fe	57
Εικόνα 58. Εικονογραφήματα SEM δείγματος CNT_M750_67Fe_13Mo	58
Εικόνα 59. Διαγράμματα XRD για τα 4 διαφορετικά δείγματα και χαρακτηριστικές κορυφές	58

Λίστα πινάκων

Πίνακας 1. Επιλεγμένα πειράματα CVD που απεικονίζουν το εύρος της παραγωγικότητας για προσανατολισμένους και πεπλεγμένους CNTs.....	10
Πίνακας 2: Σειρά πειραμάτων για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σύνθεσης και της συνολικής ογκομετρικής παροχής αντιδρώντος μίγματος αερίων (20% ακετυλένιο, καταλύτης: CZA, 20Fe)	21
Πίνακας 3: Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης του καταλύτη ($T=750^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{tot}}=300\text{ml/min}$, 20% ακετυλένιο κ.ο.)	22
Πίνακας 4. Χρησιμοποιούμενοι καταλύτες.....	23
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά μεγέθη ανάλυσης BET καταλυτών	33
Πίνακας 6. Κορυφές που αντιστοιχούν στις περιθλάσεις του σιδήρου	35
Πίνακας 7. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα SEM των δώδεκα πειραμάτων	42
Πίνακας 8. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα TGA των δώδεκα πειραμάτων	44
Πίνακας 9. Αριθμητικά αποτελέσματα TGA.....	45
Πίνακας 10. Κυματοριθμοί εμφάνισης D και G κορυφών.....	55
Πίνακας 11. Εκτίμηση διαμέτρου με βάση τις RBM κορυφές	56
Πίνακας 12. Συγκεντρωτική παρουσίαση δεδομένων και αποτελεσμάτων (Υπόστρωμα: Ζεόλιθος, 20% άνθρακας στην τροφοδοσία).....	59

Κεφάλαιο 1^ο: Νανοσωλήνες άνθρακα: δομή, ιδιότητες και μέθοδοι σύνθεσης

1.1 Μορφές άνθρακα

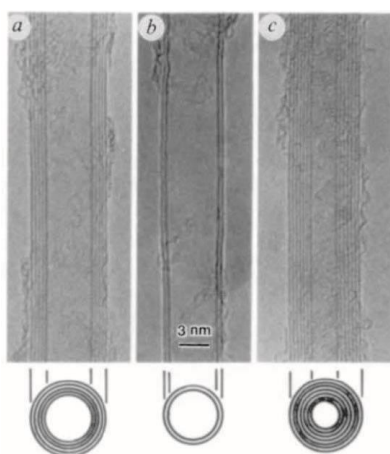
Ο άνθρακας, έχοντας ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^2$, σχηματίζει ποικιλία κρυσταλλικών (διαμάντι, γραφίτης) και άμορφων (γαιάνθρακες) δομών, διότι μπορεί να υπάρξει με τρεις διαφορετικούς υβριδισμούς: sp^3 , sp^2 και sp^1 . Στον sp^3 υβριδισμό, κάθε άτομο άνθρακα βρίσκεται ενωμένο τετραεδρικά 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 [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 [2]. 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. Το 1985, μία τρίτη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, το **φουλερένιο** (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 φουλερένιο. Η διαφορά των φουλερενίων είναι ότι δεν είναι περιοδικά επαναλαμβανόμενες κρυσταλλικές δομές αλλά καλώς καθορισμένα ξεχωριστά μόρια. Λόγω των χημικών-φυσικών ιδιοτήτων τους, τα φουλερένια είχαν ευρέως αξιοποιηθεί για τις ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές, χημικές, βιολογικές, και ιατρικές εφαρμογές τους.

Ο Iijima [5] 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 φουλερενίου, καθώς τα φουλερένια είναι σφαιρικού σχήματος και οι νανοσωλήνες είναι κυλινδρικού, με τουλάχιστον ένα άκρο τυπικώς καλυμμένο με ένα ημισφαίριο της δομής φουλερενίου.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των ξεχωριστών μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, καθιστώντας τους πολλά υποσχόμενους υποψήφιους για βιομηχανικές εφαρμογές [6]. Το 2011, οι νανοσωλήνες άνθρακα κατείχαν ένα μερίδιο της τάξης του 28% της συνολικής ζήτησης των νανοϋλικών με την αγορά των νανοσωλήνων να ανέρχεται στα \$668.3

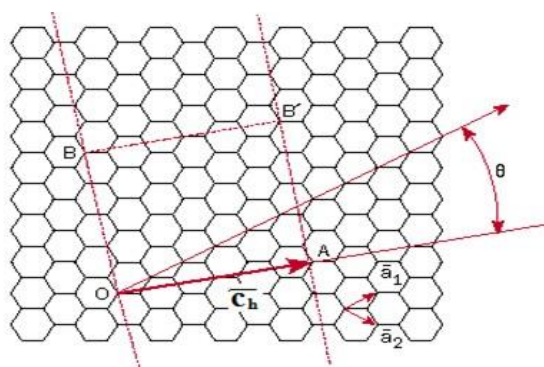
εκ. το 2010 (περίπου 25% της συνολικής δυναμικότητας της παραγωγής), ενώ αναμένεται να αυξηθεί στα \$1.1 δις μέχρι το 2016 με ετήσιο ρυθμό αύξησης 10.5% (40-50% της δυναμικότητας).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα φύλλο γραφίτη κυλινδρικής δομής, όταν πρόκειται για τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) και από πολλά φύλλα γραφίτη (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) όταν πρόκειται για νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων [7]. Συγκεκριμένα, οι διάμετροί τους κυμαίνονται συνήθως από 0,4 με 2 nm και μέχρι 200 nm για τους SWCNTs και MWCNTs, αντίστοιχα. [8]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια οι διπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφιτικά φύλλα (double-walled carbon nanotubes, DWCNTs).



Εικόνα 1. Εικόνες HR-TEM των πολυφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα [5]

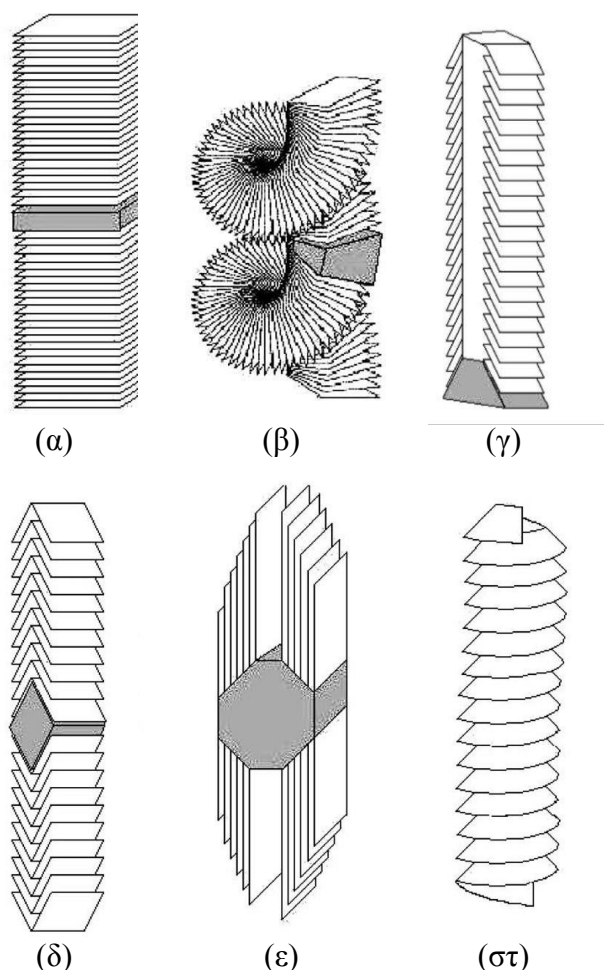
Οι SWCNTs μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτουν από ένα φύλλο γραφίτη αν αυτό διπλωθεί έτσι ώστε η αρχή και το τέλος του χειραλικού διανύσματος (chiral vector, C_h) να συμπέσουν. Προκειμένου λοιπόν να περιγραφεί η δομή ενός νανοσωλήνα αρκεί να οριστεί το διάνυσμα chiral. Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το διάνυσμα C_h , το οποίο καθορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του δισδιάστατου γραφιτικού πλέγματος, a_1 και a_2 , ως $C_h = na_1 + ma_2 = (n, m)$, όπου n και m ακέραιοι [9].



Εικόνα 2. Γραφιτικό πλέγμα και απεικόνιση χειραλικού διανύσματος [9]

Οι **νανοΐνες 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. Αποτελούνται από στρώματα γραφίτη τοποθετημένα με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον άξονα της ίνας. Συγκεκριμένα, οι νανοΐνες άνθρακα σχηματίζονται από «νανοκόνους 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 νανοΐνας άνθρακα και τον τρόπο σύνθεσής της [8]. Υπάρχουν πολλές μορφές νανοϊνών άνθρακα, οι οποίες αναλύονται ως εξής [10]:

- Νανοΐνες άνθρακα τύπου «αιμοπετάλιο» (**platelet carbon nanofibers**)
- Νανοΐνες άνθρακα τύπου «ψαροκόκκαλο» (**fishbone carbon nanofibers**)
- Νανοΐνες άνθρακα τύπου «κορδέλλα» (**ribbon carbon nanofibers**)
- Νανοΐνες άνθρακα τύπου «στοιβαγμένοι κώνοι» (**stacked-cup carbon nanofibers**)
- «Συμπυκνωμένες νανοΐνες άνθρακα» (**thickened carbon nanofibers**)

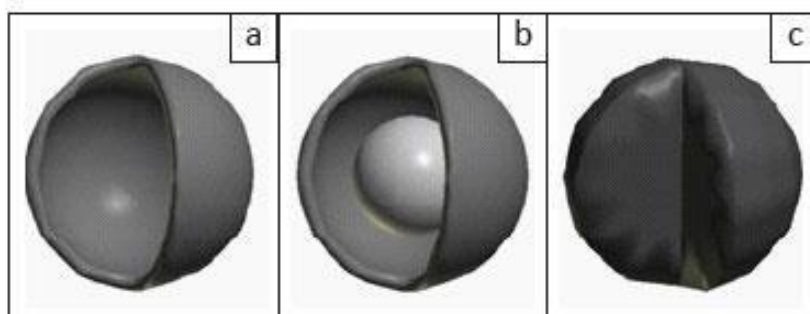


Εικόνα 3. Οι διάφορες μορφές νανοϊνών άνθρακα: (α) platelet, (β) platelet (spiral), (γ,δ) fishbone, (ε) ribbon και (στ) stacked cup [10]

Οι **νανοσφαίρες άνθρακα (carbon nanospheres (CNSs))** είναι μια άλλη δομή που έχει παρατηρηθεί και συνδέεται επίσης με τους νανοσωλήνες. Τα άτομα του άνθρακα έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύνθετα δίκτυα και δομές που συντίθενται από εξαγωνικά καμπυλωμένα και κλειστά δίκτυα άνθρακα που σχηματίζουν νανοδομές με μεγάλο αριθμό μοναδικών ιδιοτήτων που δικαιολογούν το ενδιαφέρον σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Πέρα από τις συνηθισμένες δομές που αναφέρθηκαν παραπάνω μπορούν να μελετηθούν και οι νανοσφαίρες άνθρακα οι οποίες χωρίζονται σε τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιγράφει τις σφαίρες ως συμπαγείς, πυρήνα-κελύφους ή κοίλες, η δεύτερη κατηγοριοποίηση αφορά την ‘νανομετρική τους υφή’ (‘nanometric texture’) και η τρίτη κατηγορία αφορά το μέγεθός τους. Τέλος, η τελευταία κατάταξη γίνεται με βάση των τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την σύνθεσή τους [11].

Η σφαίρα άνθρακα (carbon sphere) (CS)) αναφέρεται γενικά σε μια σφαιρική δομή του άνθρακα που μπορεί να είναι είτε ημικρυσταλλική είτε κρυσταλλική (γραφιτική) και μπορεί να έχει συμπαγή, κοίλη ή μορφολογία κελύφους-πυρήνα. Η σφαίρα άνθρακα διαφέρει από το φουλλερένιο στο ότι το εξωτερικό στρώμα άνθρακα έχει πάχος μεγαλύτερο από μια μόνο στρώση άνθρακα. Οι συμπαγείς σφαίρες άνθρακα, ειδικότερα με διάμετρο μικρότερη από 100 nm τείνουν να αναπτύσσονται η μια δίπλα στην άλλη και να σχηματίζουν δομές που μοιάζουν με στεφάνη (bead) ή περιδέραιο (necklace). Οι σφαιρικοί άνθρακες περιλαμβάνουν την αιθάλη, τα ‘κρεμμύδια’ άνθρακα (carbon onions), τα μικρο-beads άνθρακα και τα μεσοπορώδη μικρο-beads άνθρακα.

Ιστορικά, η αιθάλη είναι μια από τις πρώτες μορφές σφαιρικού άνθρακα που παρατηρήθηκαν. Υπάρχουν καταγραφές που αποκαλύπτουν ότι χρησιμοποιούνταν για να γράψουν σε πάπυρο στην αρχαία Αίγυπτο και σε λωρίδες μπαμπού στην αρχαία Κίνα. Η αιθάλη παράγεται κυρίως από μερική συμπίκνωση και θερμική αποσύνθεση υδρογονανθράκων. Χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές όπως μαύρο χρώμα για το μελάνι των εφημερίδων μέχρι ηλεκτρικά αγωγίμο μέσο σε υλικά υψηλής τεχνολογίας [12].



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση (α) κοίλης (β) πυρήνα-κελύφους (γ) συμπαγούς νανοσφαίρας [12]

1.2 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Μηχανικές ιδιότητες: Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τα πιο σκληρά και πιο δύσκαμπτα υλικά που υπάρχουν αυτή τη στιγμή, όσον αφορά την αντοχή σε θραύση και το μέτρο ελαστικότητας. Αυτό απορρέει από τους σ δεσμούς (οι οποίοι είναι οι ισχυρότεροι στη φύση) μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Το μέτρο ελαστικότητας είναι ανεξάρτητο από την χειραλικότητα του νανοσωλήνα αλλά εξαρτάται από την διάμετρό του. Πιο συγκεκριμένα εμφανίζει την μέγιστη τιμή του για νανοσωλήνες με διάμετρο μεταξύ 1 και 2 nm, η οποία είναι περίπου 1TPa. Μεγαλύτερης διαμέτρου νανοσωλήνες προσεγγίζουν τον γραφίτη, ενώ μικρότερης διαμέτρου εμφανίζουν μικρότερη μηχανική σταθερότητα [9].

Ηλεκτρονικές ιδιότητες: Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον κυρίως λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών τους. Ανάλογα με την δομή τους (χειραλικότητα) οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τόσο μεταλλική (metallic) όσο και ημιαγώγιμη (semiconducting) συμπεριφορά. Η ηλεκτρική τους αντίσταση, η οποία καθορίζεται από κβαντομηχανική προσέγγιση, είναι ελάχιστη και είναι ανεξάρτητη του μήκους του νανοσωλήνα [13, 14].

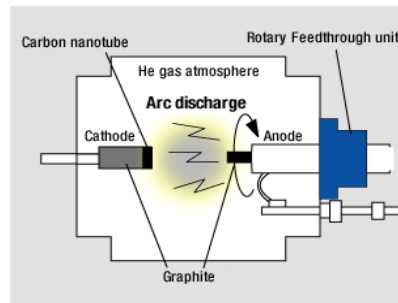
Θερμικές ιδιότητες: Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν επίσης εντυπωσιακές θερμικές ιδιότητες. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η θερμική τους αγωγιμότητα μπορεί να υπολογισθεί στα 1750-5800 W/mK την στιγμή που στο χαλκό υπολογίζεται στα 385W/mK. Συγκεκριμένα για τους SWCNTs η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με την μείωση της διαμέτρου, ενώ ανάλογα είναι τα συμπεράσματα που προκύπτουν και για τους MWCNTs. Όσον αφορά την εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από το μήκος του νανοσωλήνα, φαίνεται ότι οι νανοσωλήνες με μεγαλύτερο μήκος παρουσιάζουν και μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα [15, 16].

Χημική ενεργότητα: Η χημική ενεργότητα των νανοσωλήνων είναι υψηλότερη από αυτήν ενός γραφιτικού πλέγματος και αυξάνεται με την καμπυλότητά του. Συνεπώς, ένας μικρής διαμέτρου νανοσωλήνας έχει μεγαλύτερη χημική ενεργότητα. Ομοιοπολική χημική τροποποίηση είτε στα πλευρικά τοιχώματα, είτε στα 'καπάκια' του νανοσωλήνα είναι δυνατή. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα των νανοσωλήνων σε διάφορους διαλύτες μπορεί να ελεγχθεί με αυτόν τον τρόπο [9].

1.3 Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα

1.3.1 Μέθοδος εκκένωσης τόξου

Η μέθοδος της εκκένωσης τόξου αποτελεί την πρώτη μέθοδο που χρησιμοποίησε ο Iijima [5] 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. Εφαρμόζοντας μια μεγάλη τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου, δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τη διάβρωση της ανόδου και την εναπόθεση νανοδομών άνθρακα στην κάθοδο. Αυτή η μέθοδος παράγει πολύ μικρές ποσότητες νανοδομών, αλλά χαρακτηρίζεται από μέτρια παραγωγικότητα [17]. Παρότι η εκκένωση τόξου είναι μια πολύ γνωστή μέθοδος, ο έλεγχος παραγωγής σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες είναι δύσκολος, οδηγεί σε υψηλές ροές πηγής άνθρακα στο φέρον αέριο, γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή σωματιδίων με μεγάλη διάμετρο [18].



Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου εκκένωσης τόξου

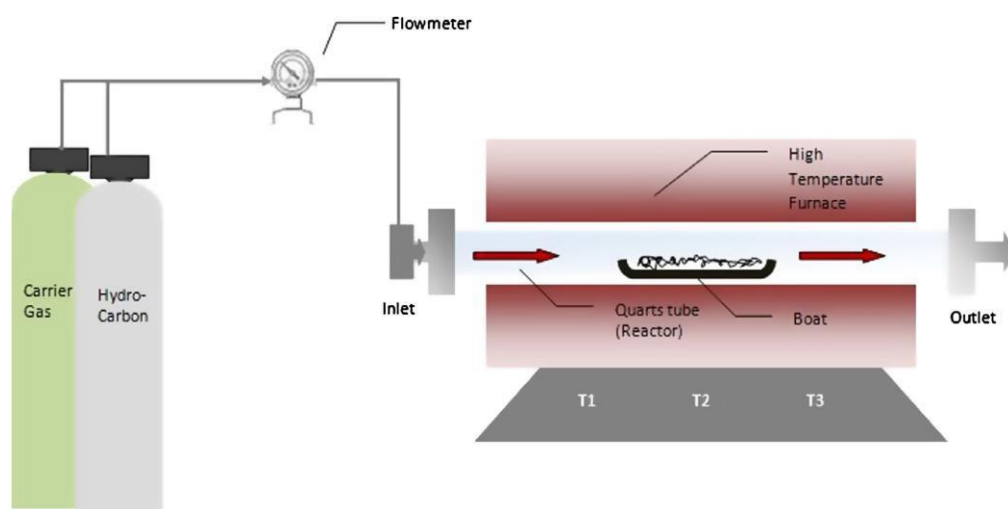
1.3.2 Μέθοδος εξάχνωσης με λέιζερ

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 την περίπτωση γραφιτικού). Η δέσμη λέιζερ εστιάζεται στην επιφάνεια του στόχου και ένας υπερηχητικός πίδακας εξαχνούμενου υλικού (γνωστό ως νέφος, plume) εκτοξεύεται κάθετα προς την επιφάνεια του στόχου. Τα σωματίδια που σχηματίζονται μεταφέρονται μέσω του φέροντος αερίου προς το συλλέκτη του προϊόντος. Μετάλλα και μεταλλικά οξείδια μπορούν να τοποθετηθούν επίσης στον γραφιτικό στόχο ως καταλύτες 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 [18, 19].

1.3.3 Χημική εναπόθεση ατμών

Η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) είναι η πλέον δημοφιλής λόγω του χαμηλού κόστους εγκατάστασης, της υψηλής παραγωγικότητας και της εύκολης μεταφοράς της σε βιομηχανική κλίμακα. Κατά τη συγκεκριμένη διεργασία, η θερμική αποσύνθεση μίας πηγής άνθρακα που βρίσκεται στην στερεή, υγρή ή αέρια φάση οδηγεί στην εναπόθεση ατόμων άνθρακα επάνω σε ένα

υπόστρωμα παρουσία ενός μεταλλικού καταλύτη. Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μία ευέλικτη μέθοδος παραγωγής CNTs καθώς προσφέρει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης ενός μεγάλου εύρους πηγών άνθρακα (σε αέρια, στερεή ή υγρή φάση), καθώς και υποστρωμάτων ανάπτυξης και επιτρέπει την ανάπτυξη CNTs σε διάφορες μορφές, όπως για παράδειγμα σε σκόνη ή υμένιο. Επιπλέον, η συγκεκριμένη μέθοδος προσφέρει τον καλύτερο έλεγχο των παραμέτρων ανάπτυξης των CNTs. Μία τυπική CVD διεργασία, περιλαμβάνει την ροή ατμών της πηγής άνθρακα (συνήθως για 15 – 60 min) εντός ενός κυλινδρικού αντιδραστήρα, παρουσία καταλύτη (Fe, Co, Ni) σε υψηλές θερμοκρασίες (600 – 1200 °C) και την αποικοδόμηση με διάσπαση του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου προς καθαρό άνθρακα, οδηγώντας στο σχηματισμό νανοσωλήνων [19].



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών [20]

Μάλιστα, τις τελευταίες δύο δεκαετίες, έχει πραγματοποιηθεί πληθώρα μελετών στη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα που είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφορετικών πειραματικών τροποποιήσεων [21]. Στερεές (π.χ. καμφορά), υγρές (π.χ. αλκοόλες) ή αέριες (π.χ. υδρογονάνθρακες) πρόδρομες ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγές άνθρακα και μεταλλικά νανοσωματίδια ως καταλύτες [22].

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο ο καταλύτης εισάγεται στον αντιδραστήρα, μπορούν να διακριθούν δύο διαφορετικές τροποποιήσεις της χημικής εναπόθεσης ατμών: α) αιωρούμενου καταλύτη (floating catalyst) και β) υποστηριζόμενου καταλύτη (supported catalyst) [23, 24]. Στην πρώτη περίπτωση, ο καταλύτης εισάγεται σε αέρια φάση με την εξάτμιση της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης του καταλύτη και τα καταλυτικά σωματίδια σχηματίζονται *in situ*, ενώ στην δεύτερη μέθοδο ο καταλύτης χρειάζεται να φορτωθεί (loaded) πάνω στο κατάλληλο υπόστρωμα πριν τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα των δύο προαναφερθέντων μεθόδων είναι η σύνθεση από καμφορά-φεροκένιο (floating catalyst) και ακετυλένιο-ζεόλιθος/σωματίδια σιδήρου (supported catalyst) από τις οποίες η τελευταία θα μελετηθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Συνήθως οι εμπορικά διαθέσιμοι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκονται σε μορφή σκόνης αποτελούμενη από δίκτυα νανοσωλήνων άνθρακα με τυχαίους προσανατολισμούς. Τέτοιου είδους νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αναπτυχθούν με το σύστημα ακετυλένιου-ζεολίθου/σωματιδίων σιδήρου και το φάσμα των εφαρμογών τους είναι ευρύ, αποτελούμενο από σύνθετα υλικά ως μέσα ενίσχυσης [25-27] μέχρι επικαλύψεις και μεμβράνες, αποθήκευση ενέργειας και εφαρμογές στη βιοτεχνολογία [28, 29]. Παρόλα αυτά, οι πρόσφατες τεχνολογίες αιχμής, όπως οθόνες field emission, μικρο και νανο ηλεκτρονικές συσκευές [30], αποθήκευση ενέργειας [31] και χημικοί ή βιολογικοί αισθητήρες [32-33] απαιτούν προσανατολισμένες δομές νανοσωλήνων άνθρακα, όπως κάθετα προσανατολισμένες συστοιχίες νανοσωλήνων (vertically aligned CNTs). Μέσω της τεχνικής καμφοράς-φεροκενίου [34], μεγάλου μήκους υψηλής καθαρότητας, ομοιόμορφοι και προσανατολισμένοι CNTs με υψηλή κρυσταλλικότητα αποτιθέμενοι σε υψηλές πυκνότητες μπορούν να παραχθούν. Τα κύρια πλεονεκτήματα της παραπάνω προσέγγισης είναι ο κάθετος προσανατολισμός των νανοσωλήνων και το ομοιόμορφο μήκος που οδηγεί σε άριστη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα [35].

Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί με στόχο την αξιολόγηση της δυνατότητας για μαζική παραγωγή υψηλής ποιότητας νανοσωλήνων άνθρακα σε διαφορετικές μορφές [36 -38]. Η απόδοση σε άνθρακα (carbon yield) και η μετατροπή σε άνθρακα (carbon conversion) χρησιμοποιούνται για να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα των τεχνικών σύνθεσης [39]. Επίσης, στην περίπτωση των συστοιχιών (CNT forests) το πάχος τους χρησιμοποιείται ευρέως για την αξιολόγηση της παραγωγικότητας της διαδικασίας. Η απόδοση σε άνθρακα μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση [37]:

$$Carbon_yield = \frac{(m_{carbon_product} - m_{catalyst})}{m_{catalyst}} \quad (1)$$

Όπου:

$m_{carbon_product}$ είναι η μάζα του ανθρακούχου υλικού που παρήχθηκε

$m_{catalyst}$ είναι η μάζα του καταλύτη, που χρησιμοποιήθηκε για να καταλύσει την αντίδραση.

Η μετατροπή σε άνθρακα υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$Carbon_conversion\ (%) = \frac{m_{carbon_product}}{m_{carbon_feedstock}} \times 100\% \quad (2)$$

όπου $m_{carbon_feedstock}$ δίνεται από τον τύπο:

$$m_{carbon_feedstock} = \frac{N_C \times Ar(C)}{Mr(source)} \times m_{source} \quad (3)$$

Όπου: N_C είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που περιέχονται στην πηγή άνθρακα

$A_r(C)$ είναι το ατομικό βάρος του άνθρακα και

$M_r(\text{source})$ είναι το μοριακό βάρος της πηγής άνθρακα.

Κατά την μετάβαση στην βιομηχανική κλίμακα (scale-up), τόσο η απόδοση σε άνθρακα όσο και η μετατροπή πρέπει να ληφθούν υπόψη για την αξιολόγηση της διαδικασίας, αφού η πρώτη συνδέεται με την αποτελεσματικότητα του καταλύτη, ενώ η δεύτερη με την κατανάλωση των πρώτων υλών, και συνεπώς είναι ενδεικτική της εκροής των αποβλήτων.

Οι Louis et al. (2005) [37] ερεύνησαν την επίδραση των πειραματικών παραμέτρων στην απόδοση και την ποιότητα των προϊόντων. Συγκεκριμένα παρήγαγαν MWCNTs με απόδοση $20 \text{ g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{cat}}$ στις βέλτιστες συνθήκες χρησιμοποιώντας καταλυτικά σωματίδια 20% Fe- Al_2O_3 . Σημαντικά υψηλότερη ήταν η απόδοση που λήφθηκε από τους Li et al. (2005) [40] οι οποίοι παρουσίασαν περισσότερα από 80 g υψηλής ποιότητας MWCNTs ανά γραμμάριο καταλυτικών σωματιδίων Ni/Mo/MgO. Επίσης, οι Kumar and Ando (2007) [41] ανέφεραν μετατροπή της πηγής άνθρακα προς νανοσωλήνες περίπου 40% και απόδοση σε άνθρακα $4.4 \text{ g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{cat}}$ για νανοσωλήνες σε μορφή σκόνης που παρήχθησαν από καμφορά και Fe/ζεόλιθο, ενώ οι Das et al. (2006) [39] βρήκαν μετατροπή σε άνθρακα μέχρι και 30% ανάλογα με την πηγή άνθρακα (βενζένιο, ξυλένιο, τολουόλιο).

Από την άλλη πλευρά η απόδοση των CNT forests πάνω σε επίπεδο υπόστρωμα (π.χ. υπόστρωμα πυριτίου) είναι περιορισμένη. Οι Zhang et al. (2010) [42] ανέφεραν ότι η απόδοση κυμαίνεται από 0.355 σε $1.167 \text{ g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{cat}}$. Ο πίνακας 1 περιλαμβάνει επιλεγμένα βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με την παραγωγικότητα της μεθόδου CVD (τόσο για κάθετα προσανατολισμένους (VA) όσο και για νανοσωλήνες σε μορφή σκόνης).

Πίνακας 1. Επιλεγμένα πειράματα CVD που απεικονίζουν το εύρος της παραγωγικότητας για προσανατολισμένους και πεπλεγμένους CNTs

Κάθετα προσανατολισμένοι (VA) CNTs			
Μέθοδος	Πειραματικές λεπτομέρειες	Πάχος συστοιχίας	Αναφορά
T-CVD	Καταλύτης/υπόστρωμα: Fe/Al ₂ O ₃ Τροφοδοσία: C ₂ H ₂ /H ₂ /Ar Συνθήκες: T = 770 °C, t = 30 – 135min	2 – 5mm	[43]
T-CVD	Καταλύτης/υπόστρωμα: SS καλυμμένο με διαφορετικές μεμβράνες (Al, Al ₂ O ₃ , Si and SiO _x) Τροφοδοσία: C ₂ H ₄ or C ₂ H ₂ και H ₂ /Ar Συνθήκες: T = 700 – 760 °C, t = 10 – 30min	0.01 – 1mm	[44]
T-CVD	Καταλύτης/υπόστρωμα: Fe/Al ₂ O ₃ /MgO σε Si wafer Τροφοδοσία: C ₂ H ₂ /CO ₂ /H ₂ /Ar Συνθήκες: T = 750 °C, t = 60min	0.4 – 1.1mm	[45]
T-CVD	Καταλύτης/υπόστρωμα: Fe-Co/Al ₂ O ₃ σε Si wafer Τροφοδοσία: C ₂ H ₄ /H ₂ /N ₂ Συνθήκες: T = 750 °C, t = 30min	1-1.5mm	[46]
T-CVD	Καταλύτης/υπόστρωμα: Fe-Co/Al ₂ O ₃ σε Si wafer Τροφοδοσία: C ₄ H ₂ /H ₂ Συνθήκες: T = 750 °C, t = 30min	4mm	[47]
Τυχαία προσανατολισμένοι CNTs			
Μέθοδος	Πειραματικές λεπτομέρειες	Παραγωγικότητα (gC/g _{catalyst})	Αναφορά
T-CVD	Καταλύτης: Ni/Mo/MgO Τροφοδοσία: CH ₄ /H ₂ T = 1000 °C, t = 2 h	80	[40]
T-CVD	Καταλύτης: Ni Τροφοδοσία: C ₂ H ₂ /H ₂ T = 600 °C, t = 5.3h	50	[48]
T-CVD	Καταλύτης: 20%Fe-Al ₂ O ₃ Τροφοδοσία: C ₂ H ₄ /H ₂ T = 750 °C, t = 2h	20	[37]
T-CVD	Καταλύτης: 29%Fe-Al ₂ O ₃ Τροφοδοσία: i-C ₄ H ₁₀ /H ₂ T = 700 °C, t = 2h	14.34	[49]
T-CVD	Καταλύτης: Fe-Co/ζεόλιθος Τροφοδοσία: καμφορά T = 650 °C, t = 1h	4.4	[41]

Κεφάλαιο 2^ο: Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική εναπόθεση ατμών

2.1 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 οξείδωση του άνθρακα, ο θάλαμος διατηρείται απουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης. Γενικά, συνεχής ροή αερίου, κατά προτίμηση αδρανούς, τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα. Το αέριο αυτό έχει σαν σκοπό την ξέπλυση του οξυγόνου από τον θάλαμο και την μεταφορά (carrier gas) των ατμών της πρόδρομης ουσίας στην περιοχή πυρόλυσης/εναπόθεσης. Το άζωτο και το αργό είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αδρανή αέρια μεταφοράς. Μερικές φορές χρησιμοποιείται και το υδρογόνο ως αέριο μεταφοράς, 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, μία διαδικασία που συντελεί στη σύνθεση νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα. Μεγάλη ποικιλία υδρογονανθράκων (μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, βενζόλιο, ξυλόλιο, κλπ.) έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγές 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 των 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 εναπόθεσης, οι οποίες πρέπει να βελτιστοποιηθούν [50-52].

2.2 Καταλύτες και υποστρώματα

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 (νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα). Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα ως καταλύτες είναι το κοβάλτιο, ο σίδηρος, το μολυβδαίνιο, το τιτάνιο και το νικέλιο. Οι καταλύτες συχνά χρησιμοποιούνται πάνω σε διάφορα υποστρώματα όπως ο γραφίτης, ο χαλαζίας, η αλούμινα και ο ζεόλιθος. Η αλούμινα έχει αναφερθεί ως αποτελεσματικό υπόστρωμα καθώς προσφέρει υψηλή πυκνότητα καταλυτικών

κέντρων [53]. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια δεδομένου μεγέθους χρησιμοποιούνται επίσης για την ανάπτυξη νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα κατάλληλης διαμέτρου [54] [55]. Εναλλακτικά, στερεά οργανομεταλλοκένια (organometallocenes) όπως το φερροκένιο (ferrocene), το νικελοκένιο (nickelocene) και το κοβαλτοκένιο (cobaltocene) χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως καταλύτες καθώς αυτά απελευθερώνουν μεταλλικά νανοσωματίδια *in situ*. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων του καταλύτη καθορίζει την διάμετρο του σωλήνα, ως εκ τούτου μεταλλικά νανοσωματίδια ελεγχόμενου μεγέθους, τα οποία προ-συντίθενται με άλλες μεθόδους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα ελεγχόμενης διαμέτρου [56].

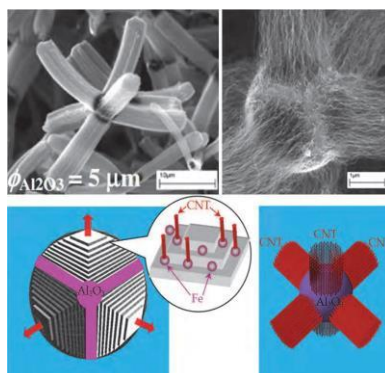
Οι σκόρες αλούμινας χαρακτηρίζονται γενικά από αυξημένη επιφανειακή οξύτητα, καλή μηχανική αντοχή, μεγάλη ειδική επιφάνεια, σταθερότητα στην πυροσυσσωμάτωση (sintering), μονωτικές και διαμαγνητικές ιδιότητες. Οι σκόρες του οξειδίου του σιδήρου παρουσιάζουν οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, μέτρια ως χαμηλή ειδική επιφάνεια, ευκολία στην πυροσυσσωμάτωση 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 [57]. Η πρωταρχική δράση του καταλύτη, όπως αναφέρθηκε, είναι να προσροφά τα μόρια της αέριας πηγής του άνθρακα στην επιφάνειά του, τα οποία έπειτα αλληλεπιδρούν με τον καταλύτη μεταφέροντας ένα ποσό της ηλεκτρονιακής τους κατάσταση 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 [58].

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 υψής 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 [59]. 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 [60].



Εικόνα 7. «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 (defects). 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 [61]. 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/νανοϊνών άνθρακα [62]. 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 φεροκένιου-ξυλένιου στους 600 °C. Η παρατήρηση αυτή αποδεικνύει ότι τα όρια των κόκκων και η κρυσταλλική δομή του υλικού υποστρώματος αποτελεί κρίσιμη παράμετρο τόσο στην ανάπτυξη όσο και στον προσανατολισμό των νανοδομών [63].



Εικόνα 8. 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 [63]

2.2.1 Τεχνικές σύνθεσης καταλυτών

Οι συνηθέστερες μέθοδοι για την παρασκευή 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 κονιορτοποιείται. 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 [64].

2.3 Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα

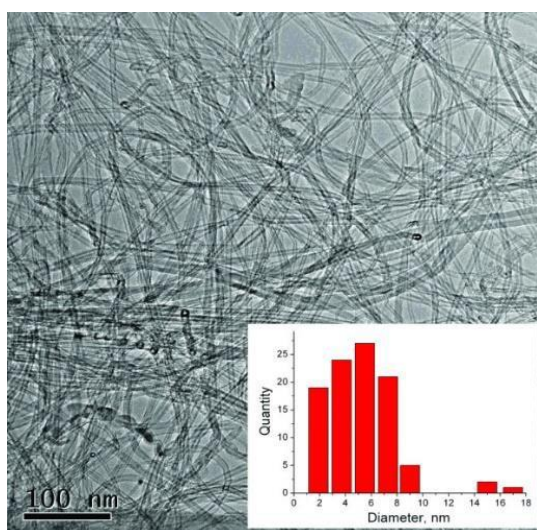
Ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών είναι και οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία αντίδρασης, ο ρυθμός ροής των αερίων (αδρανούς αερίου και πρόδρομης ένωσης άνθρακα) καθώς και ο χρόνος της αντίδρασης παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην μορφολογία του τελικού υλικού όσο και στον τρόπο ανάπτυξης του [65].

Πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία επηρεάζει την μικροδομή και την απόδοση των νανοσωλήνων διότι η καταλυτική ενεργότητα και ο ρυθμός διάσπασης των μορίων που περιέχουν άνθρακα επηρεάζονται σημαντικά από την θερμοκρασία. Η ανάπτυξη των νανοσωλήνων αρχίζει σε θερμοκρασίες στην περιοχή των 500 °C στις οποίες υπάρχει αρκετή κινητικότητα των ατόμων του καταλύτη για να κάνουν εφικτή την διάχυση του άνθρακα δια μέσω σωματιδίων και να ξεκινήσουν την σύνθεση των νανοσωλήνων. Η κινητικότητα του άνθρακα στο σίδηρο, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης, αυξάνει με την θερμοκρασία αφού ο συντελεστής διάχυσης είναι ισχυρά εξαρτώμενος από την θερμοκρασία. Αυτό εξηγεί γιατί η ανάπτυξη νανοσωλήνων είναι θερμικά ενεργοποιημένη διαδικασία [66].

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή των νανοσωλήνων είναι η πίεση του αντιδραστήρα, η ενεργός επιφάνεια ανάπτυξης, τα χημικά χαρακτηριστικά της πηγής άνθρακα, οι οποίοι όμως δεν μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

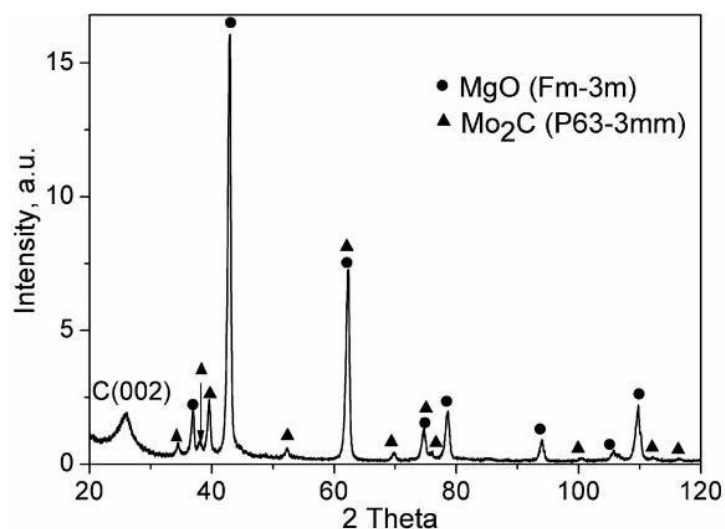
Κεφάλαιο 3^ο: Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Οι Labunov et al. συνέθεσαν νανოსωλήνες άνθρακα με ομοιόμορφη κατανομή διαμέτρου χρησιμοποιώντας καταλύτη Fe-Mo-MgO με μοριακή αναλογία 1:8:40 ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της εμβάπτισης. Τα αποτελέσματα από TEM, φασματοσκοπία Raman αλλά της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης έδειξαν ότι η αποσύνθεση (decomposition) μίγματος μεθανίου /ακετυλενίου στους 900 °C πάνω από τον καταλύτη οδήγησε σε σύνθεση CNTs με διάμετρο που κυμαίνονταν από 2 μέχρι 10 nm [67].



Εικόνα 9. Αντιπροσωπευτική εικόνα TEM CNTs. Το ιστόγραμμα δείχνει την κατανομή των διαμέτρων [67]

Η μελέτη των παραχθέντων νανοςωλήνων στο XRD έδωσε την κορυφή της εξαγωνικής γραφιτικής δομής, ενώ φαίνονται επίσης κορυφές για τις φάσεις του MgO και του Mo₂C. Η απουσία κορυφών των φάσεων του σιδήρου μπορεί να δικαιολογηθεί από την μικρή του παρουσία στους παραχθέντες CNTs.



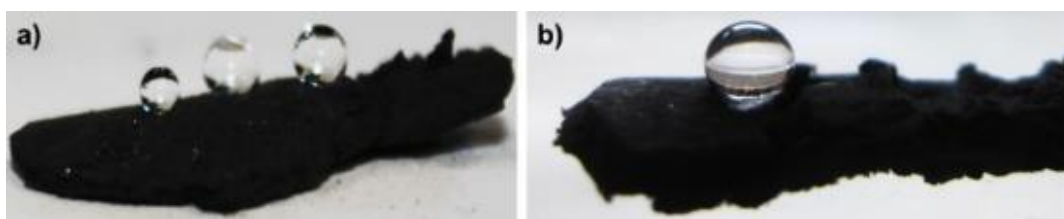
Εικόνα 10. Ακτινογράφημα περίθλασης των παραχθέντων CNTs [67]

Οι Scarselli et al. δοκίμασαν διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις με την μέθοδο CVD, ώστε να συνθέσουν τρισδιάστατα δίκτυα (3D networks) νανοσωλήνων άνθρακα αποτελούμενα από τυχαία ενωμένες μεταξύ τους νανοδομές. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το αργό, ενώ ως καταλύτης μίγμα φεροκενίου-θειοφαινίου ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{-C}_4\text{H}_4\text{S}$). Η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ακετυλένιο. Οι δομές που συλλέχθηκαν εμφάνισαν μεγάλη ευκαμψία, η οποία δεν παρατηρείται συνήθως σε πορώδη υλικά. Επίσης, το υλικό που παράχθηκε ήταν πολύ ελαφρύ και μπορεί να κοπεί σε κομμάτια επιθυμητού μεγέθους όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα.

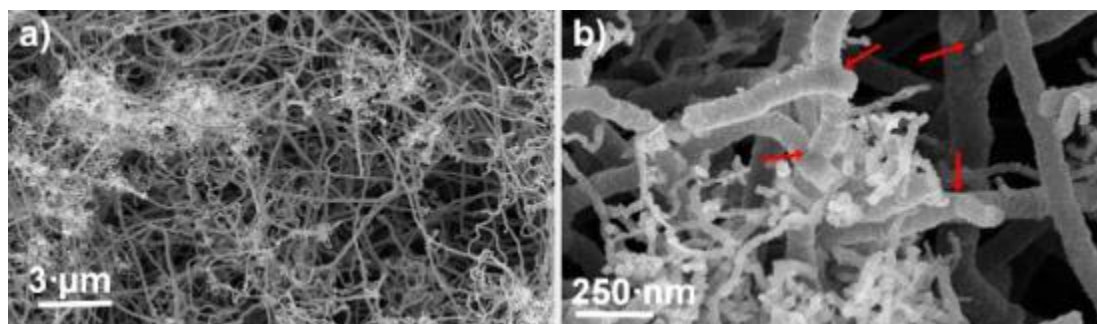


Εικόνα 11. Χαρακτηριστική εικόνα πορώδους δομής (sponge) CNTs τμημάτων αυτών [68]

Οι νανοσωλήνες που παρήχθησαν είχαν υδροφοβική και λιποφιλική συμπεριφορά κάτι που οφείλεται στα δομικά χαρακτηριστικά και τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, όπως προέκυψε από την ανάλογη μελέτη. Η ικανότητα τους να απορροφήσουν συγκεκριμένους τύπους ελαίων μπορεί να βρει εφαρμογή για περιβαλλοντικούς σκοπούς [68].

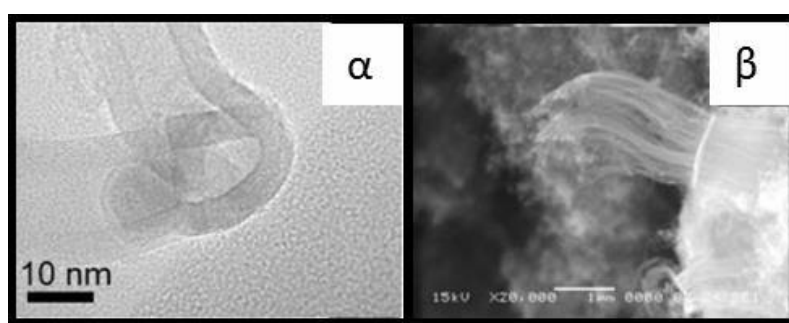


Εικόνα 12. (a) Υπερυδρόφοβη επιφάνεια από CNTs και (b) προφίλ σταγόνας νερού [68]



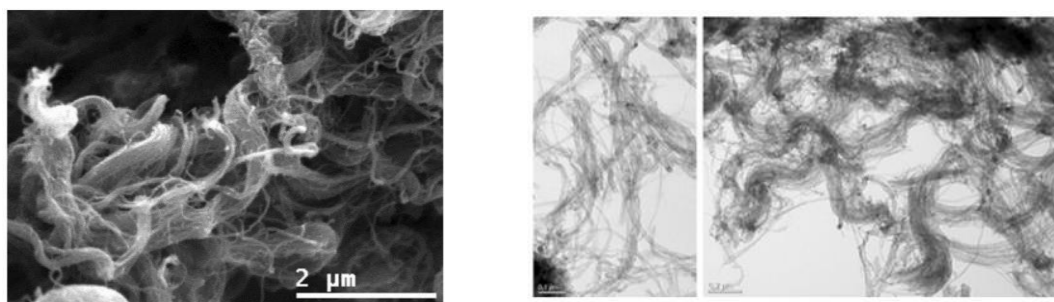
Εικόνα 13. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που δείχνουν την πεπλεγμένη δομή του δικτύου CNTs σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις (a,b). Τα κόκκινα βέλη στην εικόνα (b) δείχνουν τις συνδέσεις μεταξύ των CNTs [68]

Οι Santangelo et al. συνέθεσαν νανοσωλήνες άνθρακα σε τρισδιάστατες μακροπορώδεις δομές (3D microporous structures) με την μέθοδο CVD χρησιμοποιώντας μεθάνιο στους 900 °C σε ατμοσφαιρική πίεση και με καταλύτη Co/Mo/Mg, ο οποίος παρασκευάστηκε με την τεχνική του sol-gel. Μελέτησαν την επίδραση της μερικής πίεσης του μεθανίου (0.32-1 atm) στην απόδοση σε άνθρακα (carbon yield) αλλά και στην μορφολογία των τελικών προϊόντων. Η διάσπαση του μεθανίου απελευθερώνει H₂ και οδηγεί στη διάχυση των ατόμων του άνθρακα πάνω και μέσα στον καταλύτη. Σε χαμηλότερες P_{CH₄} ο ρυθμός διάχυσης των ατόμων του άνθρακα είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό της διασποράς των σωματιδίων Co/Mo κάτι που οδηγεί σε σχηματισμό δεσμίδων (bundles) CNTs. Σε μεγαλύτερες πιέσεις, η κατάσταση αντιστρέφεται και οι συνθήκες ευνοούν τον σχηματισμό μη ομαδοποιημένων CNTs έναντι των bundles [69].



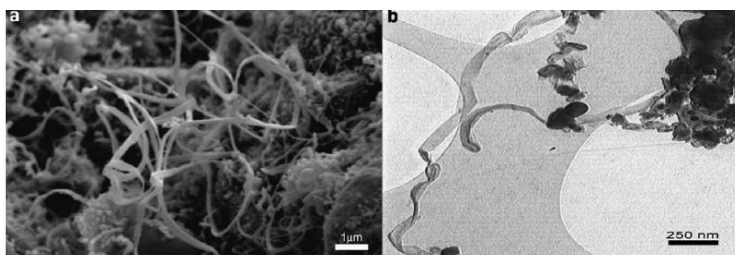
Εικόνα 14. Εικονογραφήματα (α) TEM και (β) SEM χαρακτηριστικών δειγμάτων νανοσωλήνων σε τρισδιάστατες μακροπορώδεις δομές [69]

Επίσης, οι Perez-Mendoza et al. μελέτησαν την επίδραση του μολυβδενίου (Mo) στην παραγωγή CNTs με CVD. Έδειξαν ότι στα δείγματα που χρησιμοποίησαν καταλύτη Co χωρίς την προσθήκη Mo, έδωσαν δομές ινών άνθρακα, αλλά τα περισσότερα δείγματα αποτελούνταν από άμορφο άνθρακα και μεταλλικά σωματίδια ενσωματωμένα σε άνθρακα, ενώ με την προσθήκη του Mo η παραγωγή CNTs ήταν εμφανής σε όλα τα δείγματα. Έδειξαν επίσης ότι η προσθήκη σκόνης Mo, αντί για αμμωνιακό άλας του μολύβδου κατά την προετοιμασία του καταλύτη οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης σε άνθρακα (carbon yield) από 1700% σε 4000%, η οποία βελτιώθηκε επίσης αυξάνοντας την αναλογία Mo/Co και συνεπώς την αναλογία Mo/Mg. Το καλύτερο αποτέλεσμα επιτεύχθηκε για αναλογία 1:11:30 Co:Mg:Mo. [70].

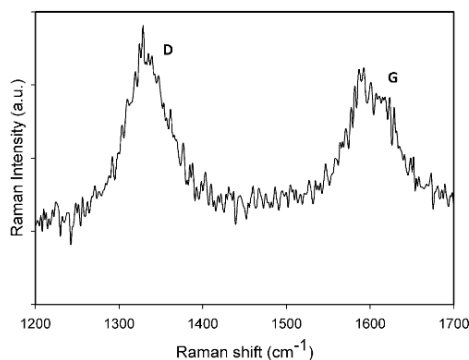


Εικόνα 15. Εικόνα SEM δείγματος CNTs παραχθέντων με καταλύτη Co/Mo (1:30) [70]

Οι Zarabadi-Poor et al. μελέτησαν την καταλυτική αποσύνθεση του μεθανίου με καταλύτη αλούμινας εμποτισμένο με Fe σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe στους 1000 °C με σκοπό τη σύνθεση CNTs. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με την μέθοδο ρόφησης-εκρόφησης N₂ αλλά και XRD. Ο χαρακτηρισμός των CNTs έγινε με χρήση των μεθόδων SEM, TEM, Raman και TGA. Τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού έδειξαν πως η χαμηλή συγκέντρωση Fe στον καταλύτη μπορεί να παράξει MWCNTs με μικρή διάμετρο. Πέρα από το επιθυμητό μήκος και την διάμετρο, η συγκέντρωση του Fe επηρέασε και την μορφολογία των CNTs. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σιδήρου τείνουν να σχηματίζονται νανοδομές του άνθρακα σε μορφή ταινιών (nanoribbons), ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σχηματίζονται σωληνοειδείς νανοδομές (nanotubular structures) [71].

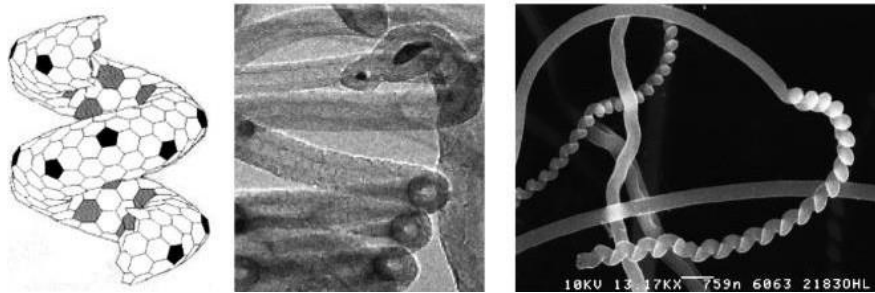


Εικόνα 16. (a) SEM και (b) TEM εικόνες των ταινιών άνθρακα παραχθέντων με καταλύτη Fe, συγκέντρωσης 0.05M, για χρόνο αντίδρασης 120 min [71]

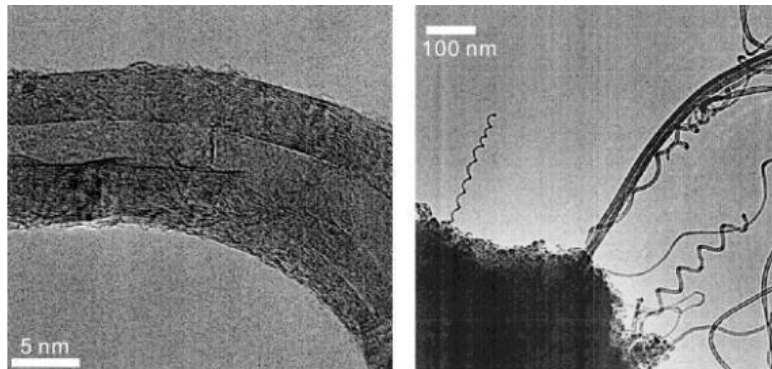


Εικόνα 17. Χαρακτηριστικό διάγραμμα Raman CNTs, στο οποίο φαίνονται οι χαρακτηριστικές G και D κορυφές [71]

Η Anke Kruger [72] αναφέρει την ανάπτυξη ελικοειδών (helical) CNTs με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιώντας ακετυλένιο ως πρόδρομη ένωση πάνω σε καταλύτη σιδήρου και υπόστρωμα SiO₂. Το ακετυλένιο αποσυντίθεται οδηγούμενο πάνω σε ένα στρώμα καταλύτη μέσα σε σωλήνα χαλαζία στους 700 °C. Εκτός από τους επιθυμητούς MWCNTs, εντοπίστηκαν περιοχές με ινώδεις (fibrous) δομές και με άμορφο γραφένιο (amorphous graphene), οι οποίες τείνουν να καλύπτουν τα καταλυτικά σωματίδια. Με τη μέθοδο αυτή παρατηρήθηκαν διαφορετικές δομές, όπως νανοσωλήνες τύπου μπαμπού (bamboo-like) και σπειροειδείς δομές (spiral) ή ελικοειδείς (helical). Οι bamboo-like δομές συνήθως καλύπτονται από άμορφο άνθρακα και είναι αρκετά κυρτές. Οι helical δομές περιλαμβάνουν πλατιές κυλινδρικές κοιλότητες ενώ η διάμετρος τους ήταν περίπου 10 nm με καταλύτη κοβάλτιο σε υπόστρωμα γραφίτη. Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM που δείχνουν αναλυτικά τις προαναφερθείσες δομές.

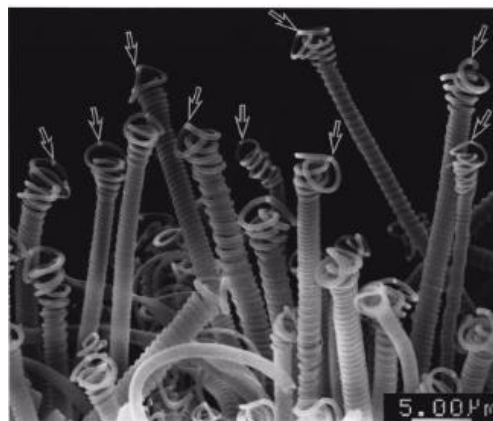


Εικόνα 18. Ελικοειδούς τύπου CNTs [72]

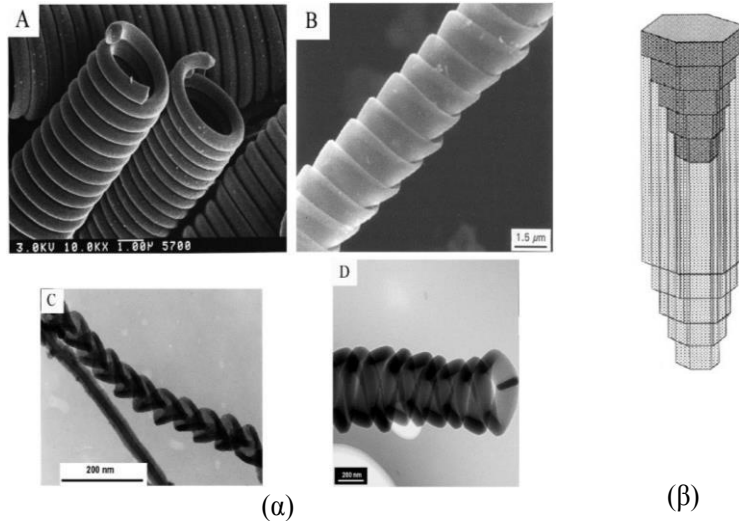


Εικόνα 19. (α) MWCNT που παρήχθησαν από πυρόλυση ακετυλενίου με καταλύτη κοβάλτιο, (β) κυρτοί νανοσωλήνες με ελικοειδή δομή [72]

Οι ελικοειδείς ίνες άνθρακα (Helical Carbon Fibers – HCFs) είναι ένα πολύ ενδιαφέρον νέο υλικό του άνθρακα, που αποτελείται από ίνες με ελικοειδή μορφολογία. Η τρισδιάστατη ελικοειδής/σπειροειδής δομή είναι κυρίαρχη δομή στη φύση όπως οι δίνες του σύμπαντος, η α-έλικα των πρωτεϊνών, η διπλή έλικα του δεοξυριβονουκλεϊκού οξέος (DNA), τα ηλεκτρικά κύματα, η ανάπτυξη των αναρριχητικών φυτών κτλ. Οι ελικοειδείς δομές στις CFs ονομάζονται διπλής/ μονής έλικας CFs, μικρο/νανο σπειροειδής CFs κτλ από διαφορετικούς ερευνητές. Οι Kuzuya et al. κατηγοριοποίησαν τις HCFs σε ελικοειδείς CNFs (HCNFs) και ελικοειδείς CMFs (HCMFs) ανάλογα με την διάμετρο της σπείρας. Τυπικές διαμέτροι τις ίνας, της σπείρας και μήκος της σπείρας είναι στις HCNFs στα 50–200 nm, 50–1000 nm και 0.3–3 μm , αντίστοιχα και στις HCMFs στα 0.3–1 μm , 1–10 μm και 1–10 mm αντίστοιχα. Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι διάφορες δομές [73].



Εικόνα 20. Αντιπροσωπευτική εικόνα SEM νανοδομών άνθρακα τύπου σπείρας (carbon coil) κάθετα ανεπτυγμένων πάνω στο υπόστρωμα [73]



Εικόνα 21. (α) Διαφορετικές μορφολογίες νανοϊνών άνθρακα και (β) σωληνοειδούς (tubular) τύπου νανοϊνες άνθρακα [73]

Κεφάλαιο 4^ο: Πειραματικό μέρος

4.1. Σχεδιασμός πειραμάτων

Στόχοι:

1. Μελέτη παραμέτρων σύνθεσης (Μέθοδος υποστηριγμένου καταλύτη)
2. Μελέτη επίδρασης καταλυτών (στις βέλτιστες συνθήκες από 1)

Η CVD περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό παραμέτρων οι οποίες επιδρούν στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τέτοιες παράμετροι είναι η **θερμοκρασία σύνθεσης**, το είδος και η **ογκομετρική παροχή του φέροντος αερίου**, το **υπόστρωμα ανάπτυξης**, ο **χρόνος εναπόθεσης** και η **συγκέντρωση του καταλύτη**. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή των νανοσωλήνων είναι η πίεση του αντιδραστήρα, η ενεργός επιφάνεια ανάπτυξης, τα χημικά χαρακτηριστικά της πηγής άνθρακα, οι οποίοι όμως δεν μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

1. Μελέτη παραμέτρων σύνθεσης (Μέθοδος υποστηριγμένου καταλύτη)

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας ανάπτυξης (700-850 °C) και της ογκομετρικής παροχής των αερίων (200-500 mL/min) στην παραγωγικότητα της διεργασίας και στην ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μία σειρά 12 πειραμάτων (πίνακας 2). Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν κοινός σε όλα τα πειράματα και ήταν 20% κ.β. Fe σε υπόστρωμα ζεόλιθου (CZA_20Fe). Η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα της παρούσας παραγράφου είναι το ακετυλένιο (C₂H₂). Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν ίση με 4 ώρες. Οι παράμετροι που μεταβαλλόταν σε κάθε πείραμα ήταν η θερμοκρασία και η ροή των δυο αερίων, αζώτου και ακετυλενίου.

Πίνακας 2: Σειρά πειραμάτων για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σύνθεσης και της συνολικής ογκομετρικής παροχής αντιδρώντος μίγματος αερίων (20% ακετυλένιο, καταλύτης: CZA_20Fe)

Δείγμα	Θερμοκρασία σύνθεσης (°C)	Συνολική ογκομετρική παροχή αερίων (ml/min)
CNT_L700	700	200
CNT_M700	700	300
CNT_H700	700	500
CNT_L750	750	200
CNT_M750	750	300
CNT_H750	750	500
CNT_L800	800	200
CNT_M800	800	300
CNT_H800	800	500
CNT_L850	850	200
CNT_M850	850	300
CNT_H850	850	500

Τα υλικά που παρήχθησαν από τα παραπάνω πειράματα χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια των ακόλουθων τεχνικών: (1) ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), (2) μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM), (3) περίθλαση ακτίνων X (XRD), (4) θερμοσταθμικής ανάλυσης, (5) φασματοσκοπίας Raman, προκειμένου να ταυτοποιηθεί το είδος του άνθρακα που αποτέθηκε, αλλά και η καθαρότητα των δειγμάτων ως προς την αρχική ποσότητα του καταλύτη.

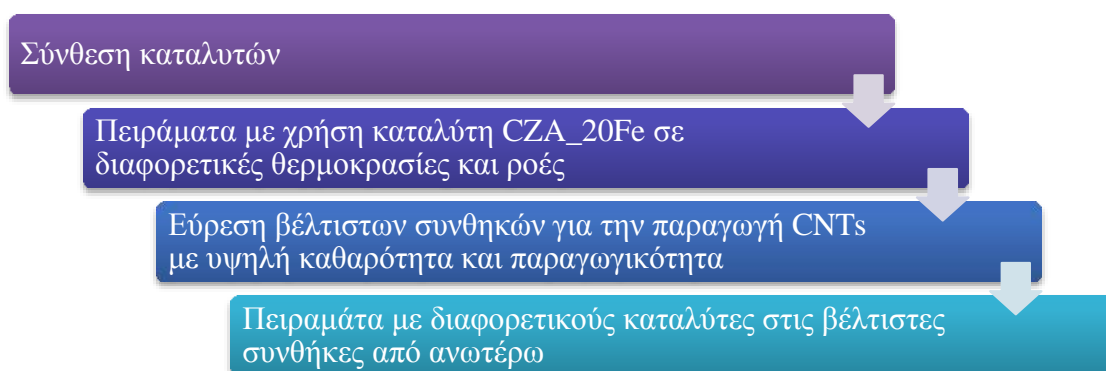
2. Μελέτη επίδρασης καταλυτών (στις βέλτιστες συνθήκες από 1)

Στην παράγραφο αυτή μελετήθηκε η επίδραση του καταλύτη στην παραγωγικότητα και την ποιότητα του τελικού υλικού. Παρασκευάστηκαν τέσσερις καταλύτες με υπόστρωμα ζεολίθου και διαφορετικές περιεκτικότητες σε σίδηρο και μολυβδένιο (Πίνακας 3). Στην συνέχεια εκτελέστηκαν πειράματα για τον κάθε καταλύτη στις βέλτιστες συνθήκες που βρέθηκαν στην παράγραφο 1.

Επίσης πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων, οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις παρακάτω τεχνικές: (1) ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), (2) περίθλαση ακτίνων X (XRD) και (3) μέτρηση ειδικής επιφάνειας με φυσική ρόφηση αερίου (BET). Τα υλικά που παρήχθησαν από τα παραπάνω πειράματα χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια των ακόλουθων τεχνικών: (1) ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), (2) περίθλαση ακτίνων X (XRD), προκειμένου να ταυτοποιηθεί το είδος του άνθρακα που αποτέθηκε, αλλά και η καθαρότητα των δειγμάτων ως προς την αρχική ποσότητα του καταλύτη.

Πίνακας 3: Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης του καταλύτη (T=750 °C, \dot{V}_{tot} =300ml/min, 20% ακετυλένιο κ.ο.)

Δείγμα CNTs	Καταλύτης
CNT_M750	CZA_20Fe
CNT_M750_20Fe_4Mo	CZA_20Fe_4Mo
CNT_M750_67Fe	CZA_67Fe
CNT_M750_67Fe_13Mo	CZA_67Fe_13Mo



Εικόνα 22. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

4.2.Σύνθεση καταλυτών

Οι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν (Πίνακας 4) παρασκευάστηκαν με την μέθοδο εμβάπτισης. Στην περίπτωση αυτή ως φορέας χρησιμοποιήθηκε σκόνη εμπορικού ζεόλιθου (zeolite Y, ammonium ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $925 \text{ m}^2/\text{g}$)). Συγκεκριμένα συντέθηκαν καταλύτες τόσο με διαφορετική περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe) όσο και διμεταλλικοί καταλύτες (Fe/Mo).

Για την περίπτωση των καταλυτών που βασίζονται στο σίδηρο κατάλληλη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) διαλύθηκε σε νερό. Στη συνέχεια, 5 g zeolite Y, ammonium ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $925 \text{ m}^2/\text{g}$) προστέθηκαν στο 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 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ για 4h και τέλος ακολούθησε έψηση στους $550 \text{ }^\circ\text{C}$ για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Στην περίπτωση των διμεταλλικών καταλυτών ακολουθήθηκε η αντίστοιχη πειραματική διαδικασία με την διαφορά ότι στο διάλυμα του νιτρικού σιδήρου προστέθηκε η κατάλληλη κάθε φορά ποσότητα υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του μολυβδαινίου ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

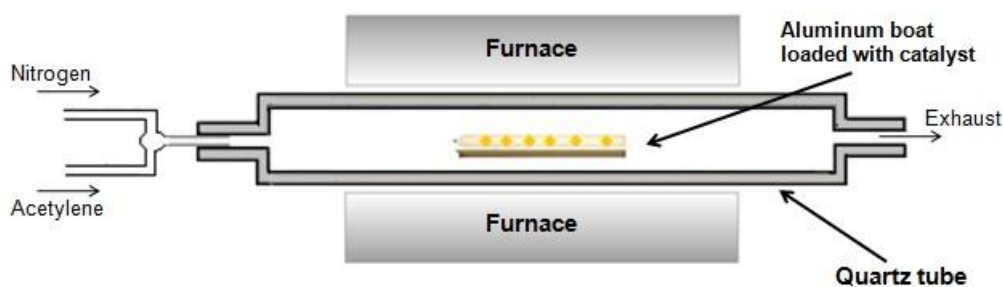
Πίνακας 4. Χρησιμοποιούμενοι καταλύτες

a/a	Κωδικός	Μέθοδος σύνθεσης	Υλικό υπόστρωμα	Fe (% κ.β.)	Mo (% κ.β.)
1	CZA_20Fe	Εμβάπτιση	Zeolite	20	-
2	CZA_67Fe	Εμβάπτιση	Zeolite	67	
3	CZA_20Fe_4Mo	Εμβάπτιση	Zeolite	20	4
4	CZA_67Fe_13Mo	Εμβάπτιση	Zeolite	67	13

4.3.Σύνθεση νανοςωλήνων άνθρακα

4.3.1. Περιγραφή διάταξης

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση νανοςωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων MWCNTs αποτελείται από έναν οριζόντιο σωλήνα χαλαζία (με εσωτερική διάμετρο 3.4 cm και μήκος 100 cm) τοποθετημένο μέσα σε κυλινδρικό φούρνο τριών ζωνών μήκους 80 cm, όπως φαίνεται στην εικόνα 23. Η σύνθεση των CNTs πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη. Η πηγή του άνθρακα ήταν σε αέρια φάση και ο καταλύτης σε στερεή. Χρησιμοποιήθηκε ακετυλένιο και σωματίδια σιδήρου (υποστηριγμένα σε ζεόλιθο) ως πηγή άνθρακα και καταλύτης αντίστοιχα. Η πειραματική διάταξη μπορεί να τροποποιηθεί αναλόγως της φυσικής κατάστασης των αντιδρώντων (στερεά, υγρά, αέρια). Στην εικόνα 23 παρουσιάζεται η τροποποίηση της διάταξης για τη μέθοδο υποστηριζόμενου καταλύτη (αέρια αντιδρώντα).



Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου υποστηριγμένου καταλύτη



Εικόνα 24. Διάταξη συστήματος υποστηριγμένου καταλύτη

4.3.2. Πειραματική διαδικασία

Μέθοδος υποστηριγμένου καταλύτη (supported catalyst method)

Στην μέθοδο υποστηριγμένου καταλύτη χρησιμοποιήθηκε ακετυλένιο ως πηγή άνθρακα (C_2H_2) και σίδηρος (Fe) υποστηριγμένος σε υπόστρωμα ζεολίθου ως καταλύτης. Υπήρξε επίσης και η χρήση καταλύτη σιδήρου με προσθήκη διαφορετικών περιεκτικοτήτων μολυβδενίου σε υπόστρωμα ζεολίθου. Στη συνέχεια τα καταλυτικά σωματίδια τοποθετήθηκαν πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (silicon wafer) στο κέντρο του φούρνου. 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). Για την προετοιμασία του φούρνου, χρειάστηκε η διέλευση παροχής αδρανούς αερίου (N_2) διαμέσου του σωλήνα χαλαζία, με σκοπό τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας καθώς και η θέρμανση του φούρνου στην επιθυμητή θερμοκρασία. Για την έναρξη του πειράματος, η ροή του αερίου αζώτου αντικαταστάθηκε με μείγμα C_2H_2/N_2 και η σύνθεση διήρκησε 4h. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το σύστημα παρέμεινε σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας μέχρι να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, το υλικό που είχε παραχθεί συλλέχθηκε από το silicon wafer όπου στη συνέχεια ζυγίστηκε, ελαιοτριβήθηκε και αποθηκεύτηκε κατάλληλα.

Το ακετυλένιο επιλέχθηκε ως πηγή άνθρακα λόγω των πλεοκτενημάτων που παρουσιάζει. Είναι γνωστό για τη διάσταση του σε Fe (1 0 0) ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, και επιταχύνει σημαντικά την σύνθεση CVD, ακόμη και σε μικρές ποσότητες, ενώ η ενισχυμένη δραστηριότητα του πρωτογενούς προϊόντος αποσύνθεσης του, δηλαδή η αιθυλική ρίζα C_2H , μπορεί να προκαλέσει παθητικοποίηση του καταλύτη [74]. Μια μελέτη μοριακής δέσμης που διεξήχθη (για την καταστολή των αντιδράσεων στη δευτερογενή αέρια φάση) απέδειξε ότι μόνο οι ετερογενείς αντιδράσεις στην επιφάνεια συμβάλλουν στην εναπόθεση άνθρακα και στην ανάπτυξη CNTs. Έχει επιβεβαιωθεί ότι το C_2H_2 είναι μακράν η πιο αποτελεσματική πηγή άνθρακα. Άλλα μόρια που περιέχουν άνθρακα, μικροί υδρογονάνθρακες, αρωματικά μόρια με δακτύλιους και CO δεν οδήγησαν σε ανάπτυξη νανοσωλήνων, που σημαίνει ότι δεν αλληλεπιδρούν ισχυρά με την επιφάνεια [75]. Επίσης το μόριο του ακετελνίου αποτελείται από 2 άτομα άνθρακα και 2 υδρογόνου κάτι που καθιστά το ποσοστό του άνθρακα σε αυτό μεγάλο σε σχέση με άλλους υδρογονάνθρακες.



Εικόνα 25. Εικόνες του πρόδρομης ένωσης, καταλύτη και του τελικού παραγόμενου υλικού αντίστοιχα

Κεφάλαιο 5^ο: Παρουσίαση και συζήτηση αποτελεσμάτων

5.1 Μορφολογία, σύσταση και ειδική επιφάνεια καταλυτών

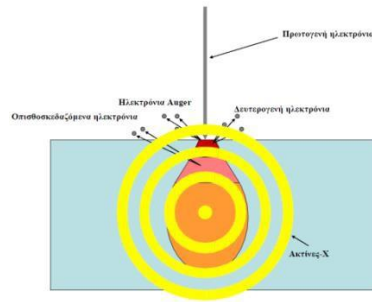
5.1.1 Μελέτη μορφολογίας καταλυτών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η μορφολογία των καταλυτών εξετάστηκε αρχικά μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Μέσω των εικόνων του SEM δίνεται η δυνατότητα να προσδιοριστεί η δομή των σωματιδίων του καταλυτη καθώς και το μέγεθος των κόκκων του. Σκοπός είναι η μελέτη της διαφορετικής μορφολογίας που παρουσιάζουν οι καταλύτες ανάλογα με την περιεκτικότητα τους σε σίδηρο και μολυβδένιο. Τέλος, σημαντική είναι και η σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτινών X αλλά και της μέτρησης ειδικής επιφάνειας των καταλυτών που έλαβε χώρα στη συνέχεια.

Αρχή λειτουργίας

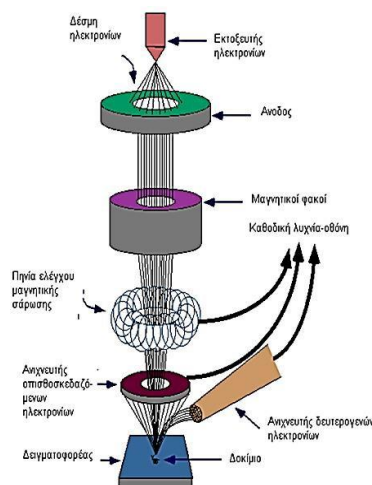
Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων λειτουργεί σε μια τάση από 3 – 30 kV και υπό κενό ($<9,87 \cdot 10^{-9}$ atm). Η πηγή δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διερχόμενη μέσω μιας σειράς 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 26. Περιοχή αλληλεπίδρασης των πρωτογενών ηλεκτρονίων με το υπό μελέτη δείγμα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι τα κυρίως κατάλληλα για την μελέτη της τοπογραφίας των δειγμάτων

Στην εικόνα 27 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 ακτινοβολή ολής της επιφάνειας του δείγματος με τη δέσμη ηλεκτρονίων.

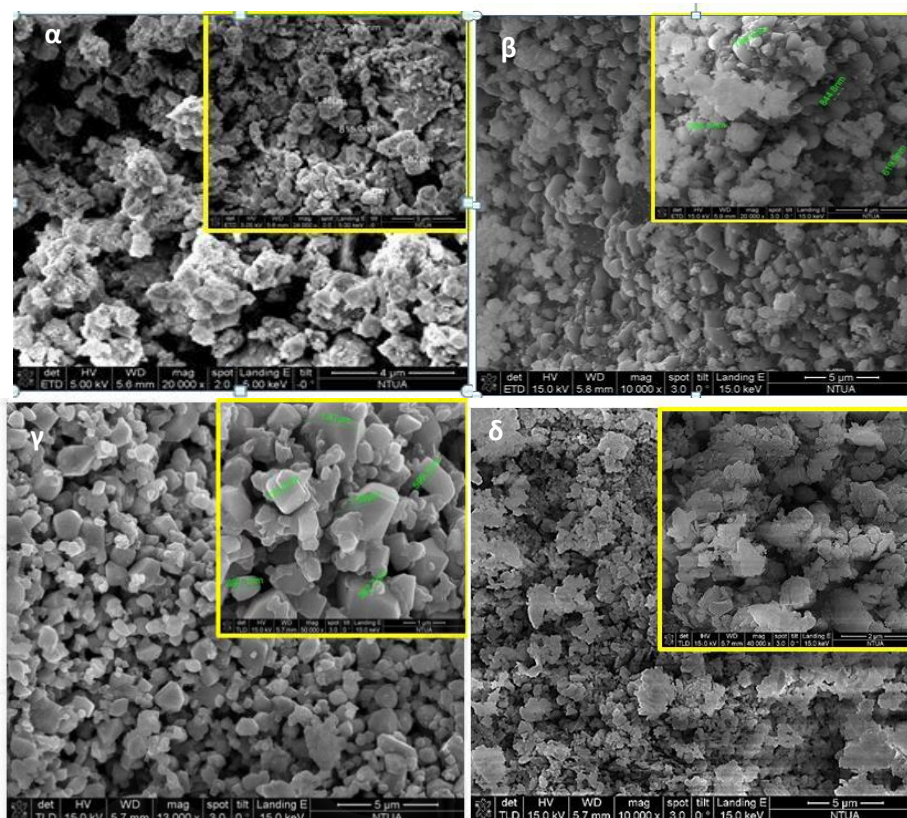


Εικόνα 27. Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

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 ανιχνευτή 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 φωτογράφησης πρέπει να βρίσκονται σε υψηλό κενό της τάξης των $0,00131579 \cdot 10^{-4}$ atm τουλάχιστον. Η υποδοχή του δείγματος ονομάζεται έδρανο και στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών [76].

Αποτελέσματα

Στην εικόνα 28 παρουσιάζονται τα εικονογραφήματα SEM των καταλυτών που συντέθηκαν. Παρατηρείται ότι οι κόκκοι του καταλύτη CAZ_20Fe είναι της τάξεως του 0.5 – 1 μm περίπου. Στον καταλύτη CAZ_20Fe_4Mo το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται στα 300 – 800 nm. Στον καταλύτη CAZ_67Fe το μέγεθος των κόκκων επίσης κυμαίνεται στα 0.3 – 1.5 μm. Τέλος, οι κόκκοι του καταλύτη CAZ_67Fe_13Mo είναι της τάξης του 0.5-1 μm.



Εικόνα 28. Εικονογραφήματα SEM των καταλυτών (α) CAZ_20Fe (β) CAZ_20Fe_4Mo (γ) CAZ_67Fe (δ) CAZ_67Fe_13Mo

5.1.2 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας καταλυτών με την μέθοδο BET

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών έγινε με την τεχνική ρόφησης-εκρόφησης αερίου (αζώτου). Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με την μέθοδο των Brunauer, Emmett και Teller (BET).

Η ανάλυση ρόφησης-εκρόφησης αερίου χρησιμοποιείται ευρέως για την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους του υλικού. Η τεχνική περιλαμβάνει την έκθεση στερεών υλικών σε αέρια ή ατμούς σε διαφορετικές συνθήκες και την μέτρηση είτε της αύξησης του βάρους είτε του όγκου του δείγματος. Η ανάλυση των παραπάνω δεδομένων παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών όπως πυκνότητα, πορώδες, συνολικός όγκος των πόρων και κατανομή του μεγέθους των πόρων.

Αρχή λειτουργίας

Η μέθοδος των Brunauer, Emmett και Teller (BET) είναι η πιο συνηθισμένη τεχνική για τον καθορισμό της ειδικής επιφάνειας πορώδων υλικών και υλικών σε μορφή σκόνης. Αέριο άζωτο χρησιμοποιείται κυρίως ως μόριο ανιχνευτής και το στερεό υλικό εκτείθεται σε συνθήκες υγρού αζώτου (350 °C). Η επιφάνεια του στερεού εκτιμάται από την μετρούμενη χωρητικότητα της μονοστοιβάδας και την γνώση της επιφάνειας της διατομής του μορίου που χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής. Για την περίπτωση του αζώτου, η επιφάνεια της διατομής λαμβάνεται ίση με 16.2 \AA^2 [77].

Οι ισόθερμες τύπου I χαρακτηρίζονται από μία αρχικά γρήγορη αύξηση του ποσού του αερίου που προσροφάται και μια σχεδόν επίπεδη γραμμή στις υψηλότερες πιέσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αντιστρεπτές και ο όγκος του προσροφουμένου αερίου φθάνει την οριακή του τιμή V_s καθώς και η σχετική πίεση τείνει προς τη μονάδα. Οι ισόθερμες τύπου I εμφανίζονται αρκετά συχνά, ιδίως σε συστήματα ενεργών ανθράκων, silica gels και ζεολίθων. Για πολλά χρόνια η ερμηνεία αυτής της ισόθερμης βασιζόταν στη θεωρία του Langmuir περί μονομοριακής ρόφησης (ενώ ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ο όρος «ισόθερμη του Langmuir»). Θεωρούταν ότι η ρόφηση περιοριζόταν σε ένα μονομοριακό στρώμα που αναλογούσε σε όγκο V_s . Σήμερα όμως αναγνωρίζεται ότι το μοντέλο του Langmuir, που περιλαμβάνει μονομοριακή προσρόφηση σε ομοιογενείς επιφάνειες, είναι ιδεατό. Είναι μάλιστα γνωστή και μια σειρά πειραματικών αποδείξεων που υποστηρίζει ότι οι ισόθερμες τύπου I που δίνονται από άζωτο και άλλα προσροφούμενα αέρια, είναι χαρακτηριστικές ρόφησης σε μικροπόρους ενώ ο μηχανισμός που προωθεί τη ρόφηση είναι περισσότερο αυτός του γεμίσματος των μικροπόρων και λιγότερο αυτός της μονομοριακής κάλυψης. Εάν βέβαια η ερμηνεία αυτή είναι σωστή, τότε το οριακό ποσό V_s ελέγχεται κατά κύριο λόγο από τον όγκο των μικροπόρων και δευτερευόντως από την επιφάνεια του προσροφουμένου αερίου, με συνέπεια η επιφάνεια που υπολογίζεται να είναι μικρότερη της κανονικής.

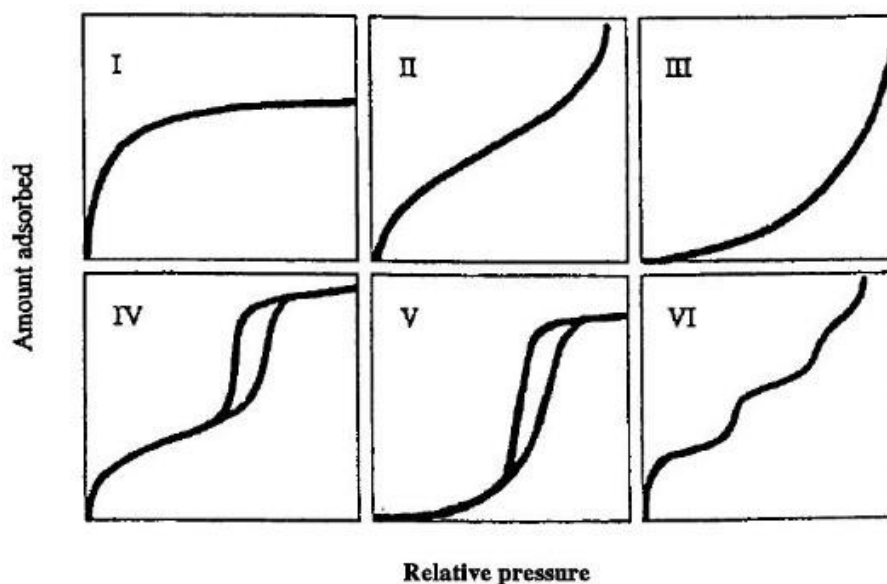
Οι ισόθερμες τύπου II συναντώνται πιο συχνά όταν η ρόφηση λαμβάνει χώρα σε μη πορώδη στερεά ή σε στερεά με μακροπόρους. Οι ισόθερμες αυτές αντιπροσωπεύουν μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση χωρίς διάκριση. Το σημείο καμψής B αναγνωρίστηκε από τους Emmett και Brunauer (1937) ως το πέρας του σχηματισμού του μονομοριακού στρώματος και η αρχή της δημιουργίας του πολυμοριακού. Με την αύξηση της σχετικής πίεσης ολοκληρώνονται το δεύτερο και τα επόμενα στρώματα μέχρι τον κορεσμό, όπου ο αριθμός των στρωμάτων γίνεται άπειρος. Η θεωρία των τους Emmett Brunauer και Teller (B.E.T) που προτάθηκε το 1938 παρέχει ένα μοντέλο μελέτης πολυμοριακής ρόφησης και μια διαδικασία εντοπισμού του σημείου σχηματισμού του μονομοριακού στρώματος. Η θεωρία B.E.T αποτελεί τη βάση μιας εκ των πιο διαδεδομένων μεθόδων προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού.

Οι ισόθερμες τύπου III είναι κυρτές σε όλο το μήκος του άξονα των πιέσεων και έτσι δεν μπορεί να προσδιοριστεί κάποιο σημείο καμψής B. Ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σχετικά σπάνιες (για παράδειγμα η ρόφηση υδρατμών σε γραφίτες ή σε πολυαιθυλένιο) και χαρακτηρίζονται από ενέργειες ρόφησης μικρότερες των ενεργειών υγροποίησης των προσροφούμενων αερίων, δηλαδή από ασθενείς αλληλεπιδράσεις προσροφητών και προσροφούμενων στρωμάτων.

Οι ισόθερμες τύπου IV λαμβάνονται από πολλούς μεσοπορώδεις βιομηχανικούς ροφητές. Η αύξηση της κλίσης σε υψηλότερες σχετικά πιέσεις δείχνει μια αυξημένη λήψη προσροφημένης ουσίας καθώς οι πόροι γεμίζουν. Όπως και στις ισόθερμες τύπου II, η καμπή στις ισόθερμες τύπου IV δημιουργείται κοντά στην ολοκλήρωση της πρώτης μονοστοιβάδας. Ιδιαίτερα γνωρίσματα του τύπου IV είναι οι βρόγχοι υστέρησης που εμφανίζονται όταν ο κλάδος της ισόθερμης προσρόφησης δε συμπίπτει με τον κλάδο της ισόθερμης εκρόφησης. Αυτοί οι βρόγχοι σχετίζονται με την τριχοειδή συμπίκνωση που λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους πόρων.

Οι ισόθερμες τύπου V είναι πολύ σπάνιες και ταυτόχρονα οι πιο δύσκολες να ερμηνευτούν. Η έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και το αέριο είναι ασθενής και η υστέρηση συνδέεται με το γέμισμα των μικροπόρων. Έτσι σε μια τέτοια ισόθερμη δεν μπορεί να υπολογιστεί με εμπιστοσύνη ούτε η ειδική επιφάνεια ούτε η κατανομή των πόρων του στερεού.

Τέλος οι ισόθερμες τύπου VI είναι το αποτέλεσμα μιας πολυμοριακής βηματικής ρόφησης ενός ευγενούς αερίου σε μια ομοιόμορφη επιφάνεια (π.χ. γραφίτη). Η βηματική αυτή ισόθερμη είναι αρκετά σπάνια καθώς οι επιφάνειες των στερεών που έχουν πρακτική σημασία είναι συνήθως ανομοιόμορφες [78].

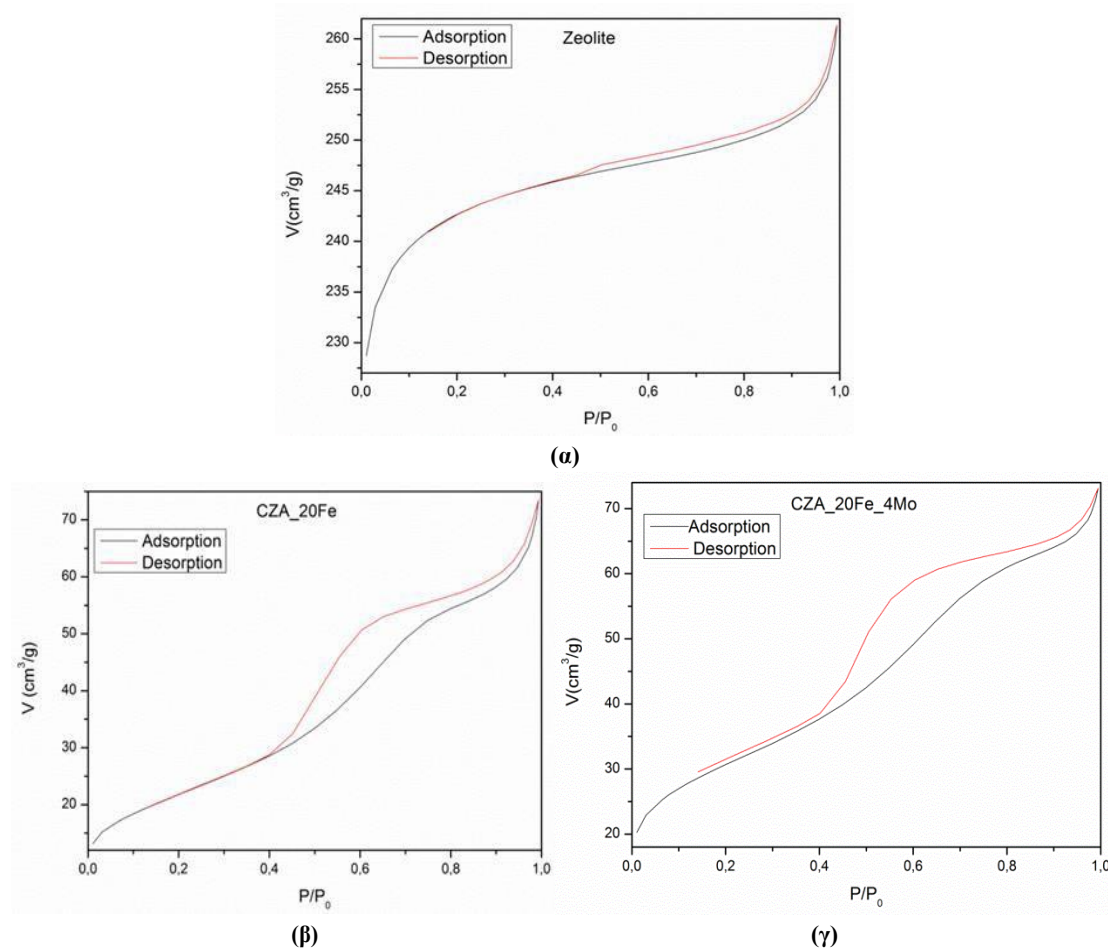


Εικόνα 29. Διαφορετικού τύπου ισόθερμες που προκύπτουν από την ανάλυση BET [78]

Αποτελέσματα

Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν για τον ζεόλιθο, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την σύνθεση των καταλυτών, για τον καταλύτη με 20% περιεκτικότητα σε Fe και για τον καταλύτη με 20% περιεκτικότητα σε Fe και 4% σε Mo. Οι ισόθερμες που παρατηρήθηκαν είναι τύπου IV, και συμφωνούν με την βιβλιογραφία σχετική με τον ζεόλιθο. Σύμφωνα με την κατάταξη της IUPAC οι ισόθερμες τύπου IV παρουσιάζουν βρόγχο υστέρησης, ο οποίος συνδέεται με τα μεσόμορφα υλικά (τα οποία παρουσιάζουν πορώδες περίπου 6.13 nm). Το δείγμα παρουσιάζει μεγάλη δομική τάξη κάτι που συμπεραίνεται από το καθοδικό τμήμα που παρουσιάζει το διάγραμμα της ισόθερμης της ρόφησης στο βήμα της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Οι βρόγχοι υστέρησης είναι τύπου H3 και δίνονται συνήθως από την ρόφηση μη πολικών αερίων, όπως το άζωτο στην συγκεκριμένη ανάλυση BET, από αργίλους μοντμοριλλονίτη [79] και τα συσσωματώματα άλλων πλατιών σωματιδίων. Είναι εμφανές ότι αυτοί οι H3 βρόγχοι παρουσιάζουν χαρακτηριστικούς ώμους εκρόφησης και χαμηλά σημεία κλεισίματος που στην περίπτωση ρόφησης του αζώτου στους 350⁰C παρουσιάζονται στην περιοχή με πίεση 0.42P⁰. Από αυτήν την άποψη, οι βρόγχοι υστέρησης H3, H2 και H4 είναι αρκετά όμοιοι. Παρόλα αυτά, ο βρόγχος H3 δεν παρουσιάζει πλατώ στις υψηλές τιμές P/P₀ και γιαυτό το λόγο η ισόθερμη δεν μπορεί να θεωρηθεί τύπου IV. Αφού δεν υπάρχει πλήρως καθορισμένος μεσοπορώδης όγκος, θα πρέπει να δίνεται προσοχή στην ερμηνεία της ρόφησης σε υψηλές τιμές του λόγου P/P₀ [80]. Παρότι το αρχικό τμήμα της ισόθερμης είναι αντιστρεπτό, ολόκληρο το κομμάτι του βρόγχου υστέρησης H3 φαίνεται να παρουσιάζει το ίδιο σχήμα με την ισόθερμη τύπου II [81]. Οποιαδήποτε απόκλιση από από μια πραγματική καμπύλη τύπου II μπορεί να εντοπιστεί από την κατασκευή ως σύγκριση του γραφήματος a_s-plot [80].

Αυτή η ψευδο-τύπου II συμπεριφορά συνδέεται με την σταθερότητα της απορροφημένης πολυστοιβάδας και της καθυστερημένης τριχοειδούς συμπύκνωσης και οφείλεται στον χαμηλό βαθμό καμπυλότητας των πόρων και στην έλλειψη στοιβαρότητας της συσσωματωμένης δομής. Το σχήμα του βρόγχου H3 συνδέεται επίσης με την μη άκαμπτη φύση του ροφητικού μέσου και η περιοχή του χαρακτηριστικού γονάτου και συσχετίζεται με την αποσταθεροποίηση του συμπυκνώματος στο όριο της τιμής της P/P_0 [82].



Εικόνα 30. Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης αερίου για τον ζεόλιθο (α), για τον καταλύτη με υπόστρωμα ζεολίθου και περιεκτικότητα 20% σε Fe και (γ) για τον καταλύτη με υπόστρωμα ζεολίθου και περιεκτικότητα 20% σε Fe και 4% Mo.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης BET για τον ζεόλιθο και για δύο από τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν. Παρατίθεται ανάλυση μόνο για δύο καταλύτες ενδεικτικά αφού και στους άλλους δύο χρησιμοποιήθηκε επίσης σίδηρος και μολυβδένιο σε υπόστρωμα ζεολίθου με διαφορετικές περιεκτικότητες και δεν αναμένεται κάποια διαφορετική πληροφορία από τα αποτελέσματα.

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά μεγέθη ανάλυσης BET καταλυτών

a/a	Κωδικός	BET (m ² /g)	Langmuir (m ² /g)	Pore volume (m ³ /g)	Pore size(Å)	%Fe	%Mo
Zeolite Y ammonium	Zeolite	810.0718	1068.2010	0.396134	19.5604	-	-
C1	CZA_20Fe	78.9411	110.1157	0.100788	51.0701	20	-
C3	CZA_20Fe_4Mo	108.6472	148.6972	0.105537	38.8548	20	4

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων ειδικής επιφάνειας προκύπτει μεγαλύτερο πορώδες για τον καταλύτη CZA_20Fe_4Mo (C3) από τον καταλύτη CZA_20Fe (C1). Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις εικόνες SEM των καταλυτών αφού στον καταλύτη C1 παρατηρείται μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με τον καταλύτη C3. Επίσης από τα αποτελέσματα του BET παρατηρείται μεγαλύτερο μέγεθος πόρων για τον καταλύτη C1 σε σχέση με τον C3 καταλύτη που όπως φαίνεται από τον πίνακα είναι περίπου 39 Å για τον καταλύτη C3 και 51 Å για τον καταλύτη C1. Αυτό εξηγείται και από το μεγαλύτερο μέγεθος των κόκκων του καταλύτη. Γενικότερα, η προσθήκη μολυβδενίου φαίνεται να αυξάνει την ειδική επιφάνεια του καταλύτη και να μειώνει το μέγεθος των πόρων. Για τον ζεόλιθο μετρήθηκε μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρό μέγεθος πόρων κάτι που δείχνει την καταλληλότητα του για υπόστρωμα καταλυτικών σωματιδίων.

5.1.3 Μελέτη κρυσταλλικότητας και σύστασης καταλυτών με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD)

Αρχή λειτουργίας

Οι ακτίνες X αποτελούν μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στην τεχνική της περιθλαση ακτινών X (X-ray diffractometry, XRD), 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 31, 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) [83, 84].

Όπως φαίνεται στην εικόνα 31, 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 το δεύτερο επίπεδο, όπου σκεδάζεται από το άτομο B. Για να συνεχίσουν οι δυο ακτίνες να είναι στην ίδια φάση 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) [83-85]:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

όπου:

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

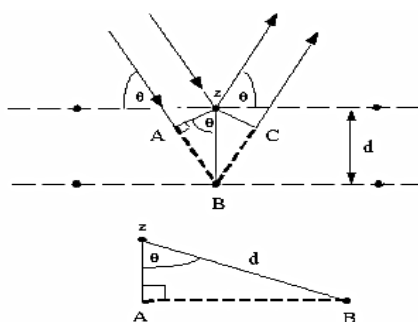
θ : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο ανακλαστικό επίπεδο (γωνία Bragg)

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 180°, με ταυτόχρονη κίνηση των ακτινών και του ανιχνευτή. Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με λάμπα Cu, φίλτρο Ni και χρησιμοποιείται η ακτινοβολία Kα 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°), όσο και η ταχύτητα σάρωσης (περίπου 0.05 °/s). Η εύρεση και η ταυτοποίηση των ενώσεων-φάσεων που υπάρχουν στην εξεταζόμενη ουσία γίνεται με τη βοήθεια μιας βιβλιογραφικής ηλεκτρονικής βάσης δεδομένων.



Εικόνα 31. Περίθλαση ακτινών X από κρυσταλλικά επίπεδα [84]



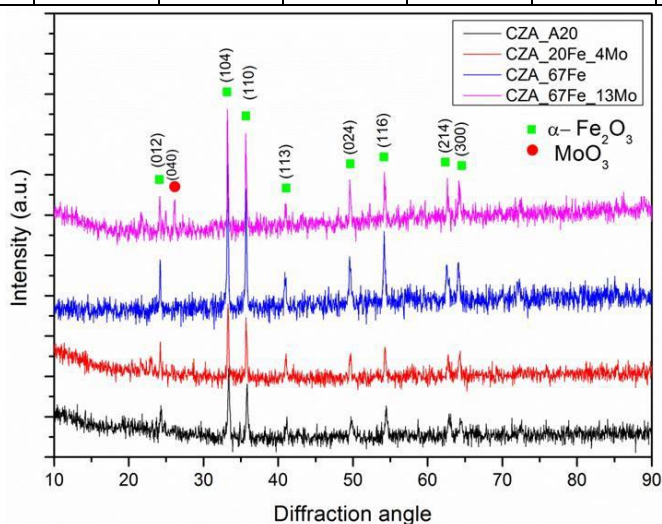
Εικόνα 32. Περιθλασίμετρο XRD Bruker D8 Advance

Αποτελέσματα

Για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν παραπάνω όπως αναφέρθηκε με την μέθοδο της εμβάπτισης για διαφορετικές συγκεντρώσεις σιδήρου και μολυβδενίου πραγματοποιήθηκε μελέτη με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD), με στόχο την επαλήθευση της παρασκευής καταλυτών που περιέχουν σίδηρο και μολυβδένιο και μάλιστα με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας. Στα διαγράμματα που προέκυψαν από την ανάλυση XRD των καταλυτών παρατηρείται ότι σε όλους τους καταλύτες παρουσιάστηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Οι κορυφές που αντιστοιχούν στις περιθλάσεις του σιδήρου είναι οι (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) και (300). Η γωνία στην οποία εντοπίζεται η κάθε κορυφή φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Επίσης, παρατηρείται ότι οι κορυφές του αιματίτη είναι οξείες, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυτής της φάσης είναι υψηλός. Ακόμη, στον καταλύτη CZA_67Fe_13Mo εντοπίζεται κορυφή που αντιστοιχεί στην περίθλαση του οξειδίου του μολυβδενίου και είναι η κορυφή (040) στις 26° περίπου [86]. Παρατηρείται από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω ότι όλοι οι καταλύτες περιέχουν οξείδιο του σιδήρου ενώ σε έναν μόνο καταλύτη μπόρεσε να ταυτοποιηθεί το οξείδιο του μολυβδενίου.

Πίνακας 6. Κορυφές που αντιστοιχούν στις περιθλάσεις του σιδήρου

Κορυφή	(012)	(104)	(110)	(113)	(024)	(116)	(214)	(300)
2θ (°)	24	33	36	41	50	54	63	64



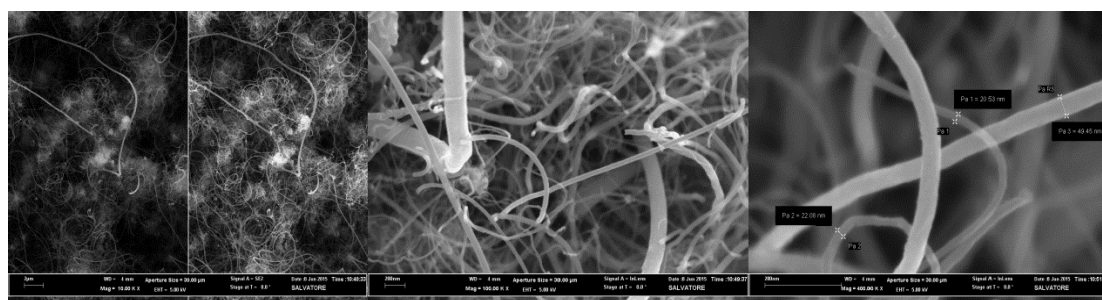
Εικόνα 33. Διαγράμματα XRD για τους 4 διαφορετικούς καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

5.2 Επίδραση θερμοκρασίας και ροής

5.2.1 Αξιολόγηση παραγωγικότητας, μορφολογίας και δομής

Δείγμα CNT_L700

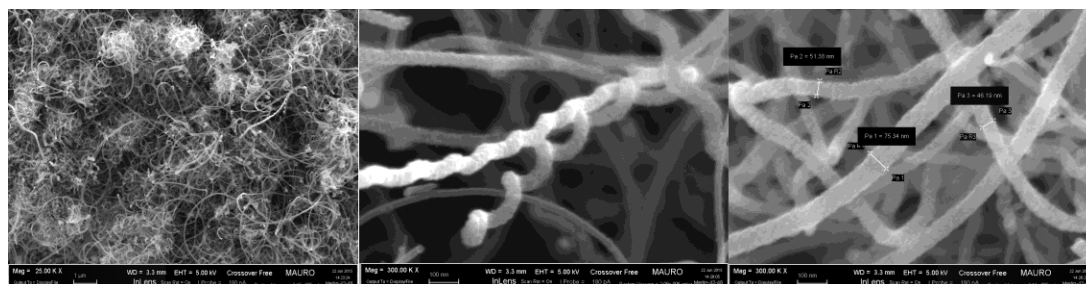
Με βάση τις εικόνες SEM (εικόνα 34), παρατηρείται ότι το δείγμα **CNT_L700** αποτελείται από ινώδεις νανοδομές άνθρακα (νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα) με σημαντική διακύμανση στην διάμετρο. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με διάμετρο που κυμαίνεται από 40 έως 70 nm καθώς και νανοϊνών με διάμετρο από 100 μέχρι 200 nm. Σχετικά με τον διαχωρισμό σε νανοσωλήνες και νανοϊνες αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι για διάμετρο μεγαλύτερη από 100 nm οι δομές χαρακτηρίζονται ως νανοϊνες ενώ για μικρότερες διαμέτρους χαρακτηρίζονται ως νανοσωλήνες [87]. Η απόδοση σε άνθρακα (carbon yield) για το πείραμα αυτό υπολογίστηκε ίση με 16.2gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 34. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_L700

Δείγμα CNT_M700

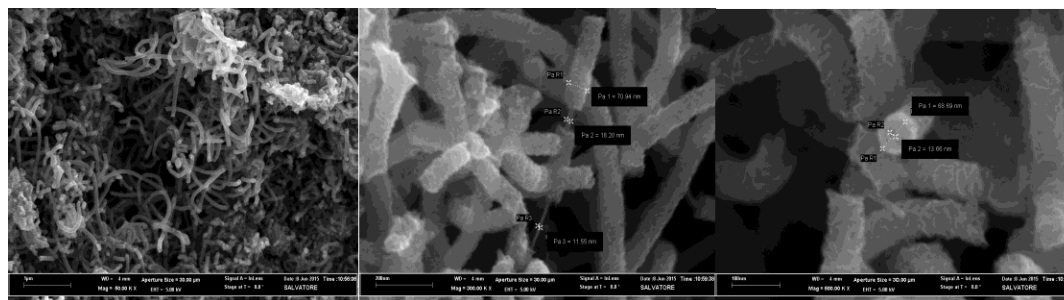
Όπως προκύπτει από τις εικόνες SEM (εικόνα 35), το δείγμα **CNT_M700** αποτελείται από νανοσωλήνες άνθρακα και χαρακτηρίζεται από υψηλή καθαρότητα και ομοιογένεια ως προς την διάμετρο συγκρινόμενο με το προηγούμενο δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, η διάμετρος των νανοσωλήνων κυμαίνεται από 30 έως 75 nm. Η απόδοση σε άνθρακα (carbon yield) είναι 24gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 35. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_M700

Δείγμα CNT_H700

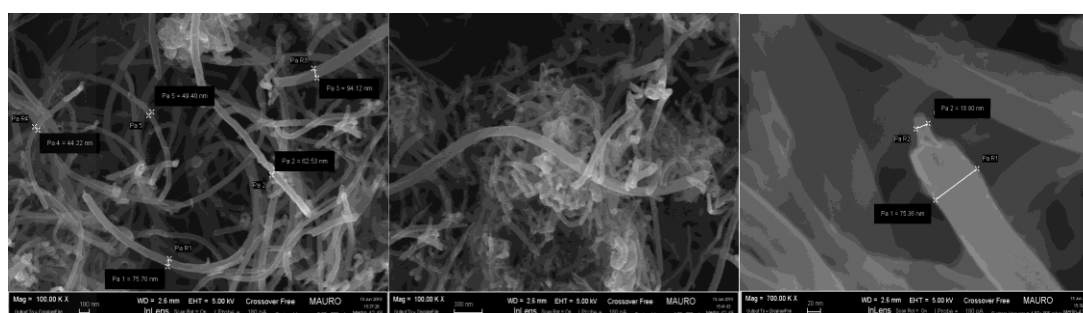
Στο δείγμα **CNT_H700** όπως φαίνεται από το SEM, αναπτύχθηκαν νανοσωλήνες με υψηλή καθαρότητα. Όπως φαίνεται και από τις εικόνες SEM (εικόνα 36) η εσωτερική διάμετρος των νανοσωλήνων είναι περίπου 10nm ενώ η εξωτερική δεν ξεπερνά τα 70nm. Παρατηρείται ακόμη ότι η επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι αρκετά τραχιά. Η παραγωγικότητα του δείγματος βρέθηκε ίση με 29.1gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 36. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_H700

Δείγμα CNT_L750

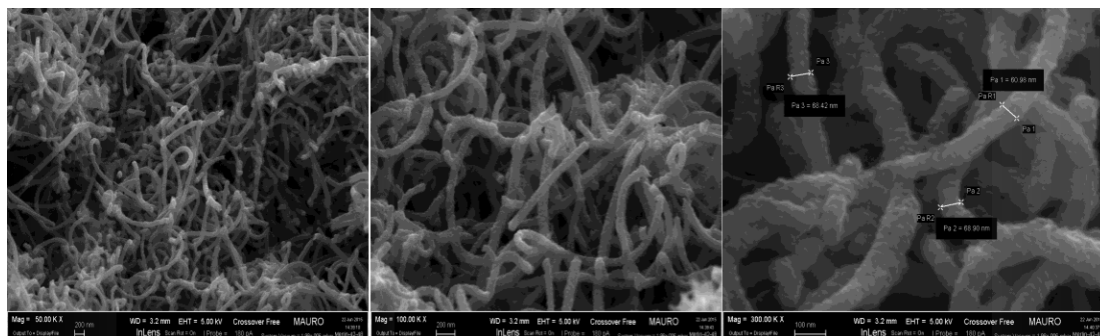
Στο δείγμα **CNT_L750** όπως φαίνεται στις εικόνες του SEM (εικόνα 37) παρατηρείται υψηλή καθαρότητα και ανάπτυξη νανοσωλήνων με ομοιόμορφη διάμετρο η οποία είναι μεταξύ των 40 και 70 nm. Η επιφάνειά τους είναι αρκετά λεία. Η τρίτη εικόνα δείχνει σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (X 70000) περιοχή του δείγματος, στην οποία εντοπίστηκε σωληνοειδής δομή (tubular) άνθρακα στην οποία παρατηρείται η ανάπτυξη CNT μικρότερης διαμέτρου στο εσωτερικό (18 nm). Παρόμοιες δομές είχαν παρατηρηθεί από τους Rodriguez et al [88].



Εικόνα 37. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_L750

Δείγμα CNT_M750

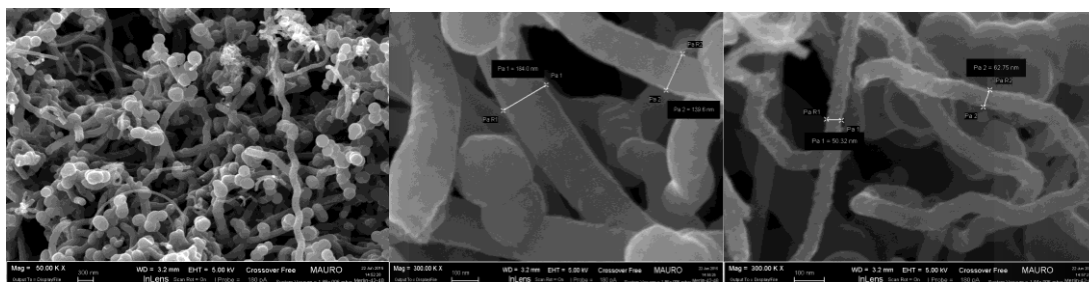
Στις εικόνες SEM (εικόνα 38) του δείγματος **CNT_M750** παρατηρείται ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με υψηλή καθαρότητα. Επίσης, η κατανομή της διαμέτρου είναι ομοιόμορφη και κυμαίνεται από 60 μέχρι 70 nm. Η επιφάνεια τους είναι αρκετά τραχιά. Στο δείγμα αυτό υπολογίστηκε carbon yield 33.5 gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 38. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_M750

Δείγμα CNT_H750

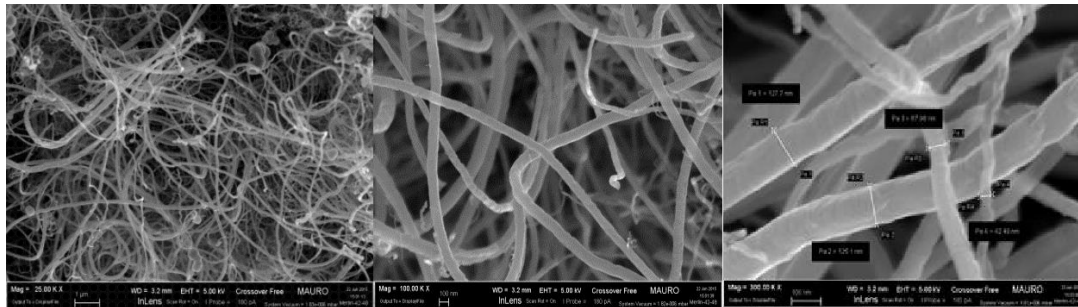
Στο δείγμα **CNT_H750** από τις εικόνες του SEM (εικόνα 39) παρατηρείται ανάπτυξη νανοϊνών και ινωδών δομών γενικότερα. Η διάμετρός τους ξεπερνά τα 140 nm και φτάνει μέχρι τα 180 nm, γεγονός που παραπέμπει στην ύπαρξη νανοϊνών παρά νανοσωλήνων άνθρακα. Το δείγμα παρουσιάζει μεγάλο ποσοστό ακαθαρσιών και επίσης παρατηρείται ανάπτυξη σφαιρικών γραφιτικών σωματιδίων (spherical graphitic particles) διαμέτρου που κυμαίνεται περίπου στα 200 nm. Η επιφάνεια των νανοϊνών και των σφαιρικών σωματιδίων είναι σχετικά λεία. Η παραγωγικότητα του δείγματος ήταν 31.4 gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 39. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_H750

Δείγμα CNT_L800

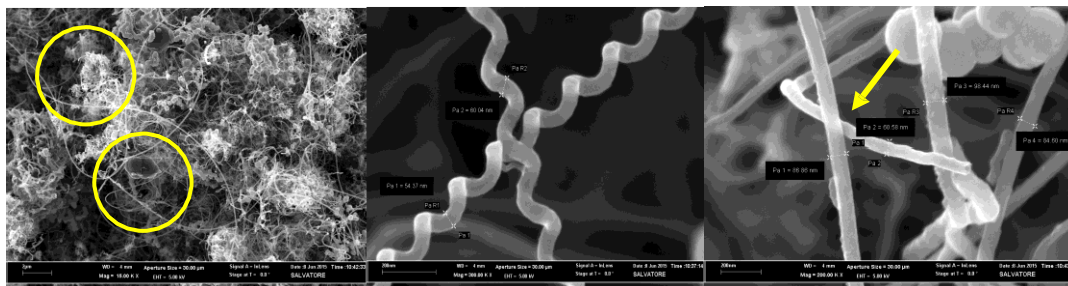
Όπως φαίνεται στις εικόνες SEM (εικόνα 40), το δείγμα αποτελείται από μείγμα νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα με υψηλή καθαρότητα. Η επιφάνεια των νανοδομών είναι λεία και η διάμετρός τους κυμαίνεται από 40nm για τους νανοσωλήνες μέχρι 150nm για τις νανοϊνες. Η παραγωγικότητα στο δείγμα αυτό ήταν αρκετά χαμηλή στα 8 gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 40. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_L800

Δείγμα CNT_M800

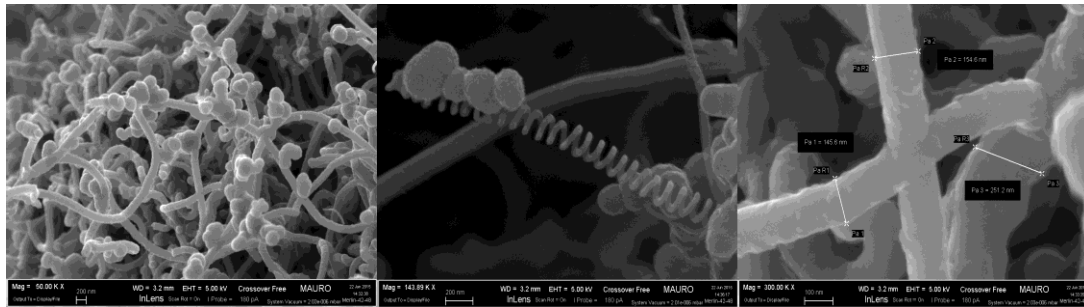
Στο δείγμα **CNT_M800**, παρατηρούνται στις εικόνες SEM (εικόνα 41) περιοχές με συσσωματώματα που μπορεί να αποτελούν μπάλες άμορφου άνθρακα (carbonballs) αλλά και συσσωματώματα του καταλύτη μαζί με το υλικό υπόστρωμα (περιοχές επισημασμένες στον κίτρινο κύκλο). Το δείγμα δεν χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια και υψηλή καθαρότητα. Στο δείγμα επίσης εμφανίζονται και σπирάλ δομές νανοσωλήνων με ομοιόμορφη κατανομή διαμέτρου περίπου στα 60nm. Γενικότερα, η διάμετρος των νανοσωλήνων στο δείγμα κυμαίνεται από 60 μέχρι 100nm. Το γεγονός πως στο δείγμα υπάρχουν CNTs επαληθεύεται από την τρίτη εικόνα του SEM, στην οποία φαίνεται πως η συγκεκριμένη δομή είναι κούφια (hollow) στο εσωτερικό της. Τέλος, η επιφάνεια των νανοδομών είναι αρκετά λεία. Η απόδοση σε άνθρακα ήταν ίση με 31.4 gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 41. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_M800

Δείγμα CNT_H800

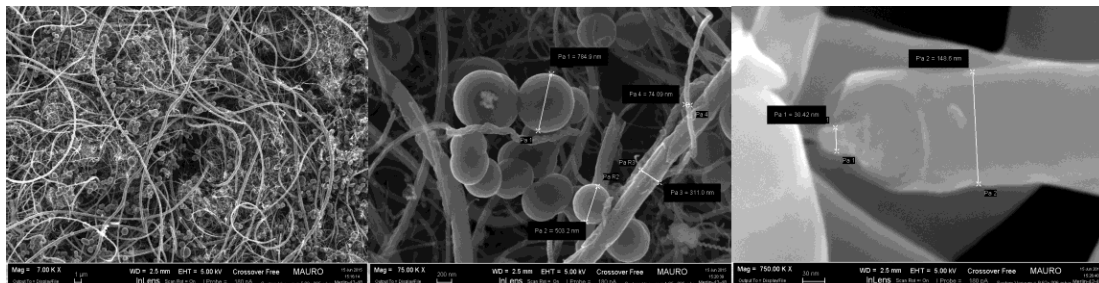
Στο δείγμα **CNT_H800** αναπτύχθηκε ένα μείγμα δομών άνθρακα αποτελούμενο από νανοϊνες και σφαιρικά γραφίτικά σωματίδια όπως φαίνεται στις εικόνες SEM (εικόνα 42). Όσον αφορά την διάμετρο των ινώδων δομών, αυτή κυμαίνεται από 140 μέχρι 250nm. Στο δείγμα αυτό όπως παρατηρείται αναπτύσσονται παράλληλα και άλλες ινώδεις νανοδομές με μορφολογία σπирάλ ή σταυρού (junction). Η επιφάνεια των παραγόμενων νανοδομών είναι σχετικά λεία. Στο δείγμα αυτό είχαμε την υψηλότερη απόδοση η οποία υπολογίστηκε ίση με 36.7 gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 42. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_H800

Δείγμα CNT_L850

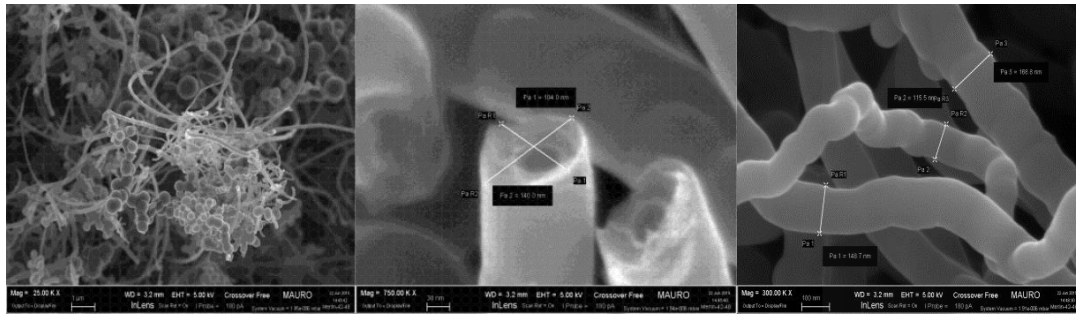
Από τις εικόνες SEM (εικόνα 43) φαίνεται πως το δείγμα **CNT_L850** παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια αποτελούμενο από ένα μίγμα δομών. Συγκεκριμένα, στις εικόνες SEM παρατηρείται ανάπτυξη τόσο νανοσωλήνων όσο και άλλων δομών άνθρακα όπως νανοϊνών και μικρο-σφαιρών (micro-spheres). Η επιφάνειά τους είναι λεία και η διάμετρος κυμαίνεται από 30 μέχρι 150 nm. Οι μικρο-σφαίρες έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 200 έως 800 nm. Επιπλέον, φαίνεται η ανάπτυξη ινώδους σωληνοειδούς (tubular) δομής εσωτερικής διαμέτρου 30 nm και εξωτερικής 145 nm (παρόμοιες δομές αναφέρθηκαν από την Anke Krueger στο Carbon nanomaterials and nanotechnology) [72]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το carbon yield που ήταν το μικρότερο από όλα τα πειράματα και ίσο με 4 γάνθρακα/γκαταλύτη.



Εικόνα 43. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_L850

Δείγμα CNT_M850

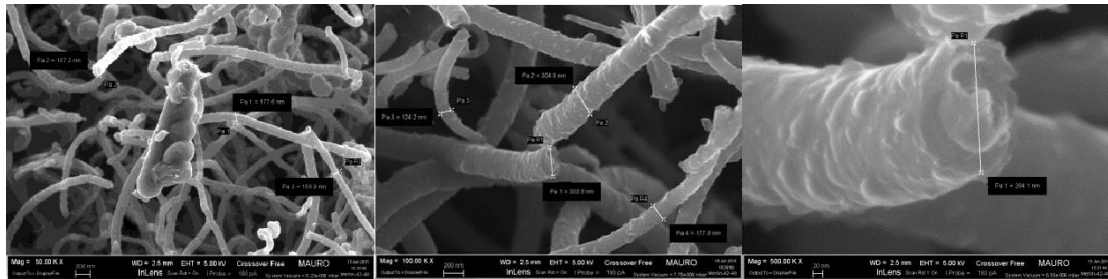
Από τις εικόνες SEM του δείγματος (εικόνα 44) φαίνεται πως το δείγμα **CNT_M850** χαρακτηρίζεται από υψηλή ανομοιογένεια, καθώς παρατηρείται η ανάπτυξη μείγματος νανοϊνών και μικρο-σφαιρών άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, η διάμετρος των νανοϊνών κυμαίνεται από 100 μέχρι 190nm, ενώ η επιφάνεια τους είναι λεία. Η διάμετρος των μικροσφαιρών κυμαίνεται μεταξύ 200 και 300 nm. Στο δείγμα η παραγωγικότητα ήταν στα 18.3 γάνθρακα/γκαταλύτη.



Εικόνα 44. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_M850

Δείγμα CNT_H850

Το δείγμα CNT_H850 όπως φαίνεται στις εικόνες του SEM (εικόνα 45) αποτελείται από μείγμα με νανοϊνες και μικρο-σφαίρες άνθρακα. Επίσης, οι νανοϊνες αναπτύχθηκαν σε μεγάλο εύρος διαμέτρων από 100 μέχρι 300nm, ενώ οι σφαίρες είναι της τάξης των μικρομέτρων ανεπτυγμένες σε συστάδες. Το carbon yield ήταν αρκετά υψηλό και υπολογίστηκε ίσο με 29.3 g άνθρακα/gκαταλύτη.

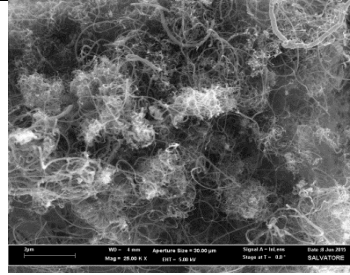
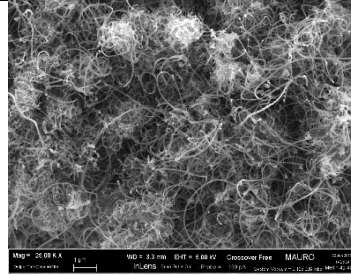
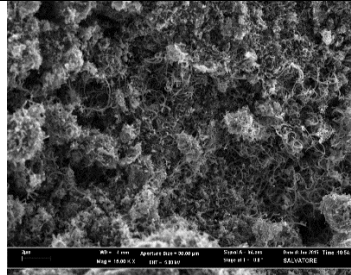
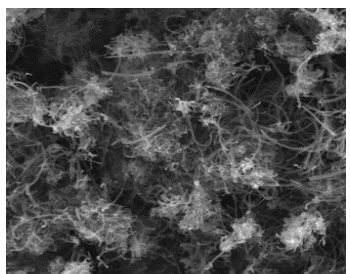
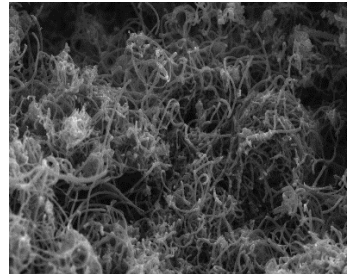
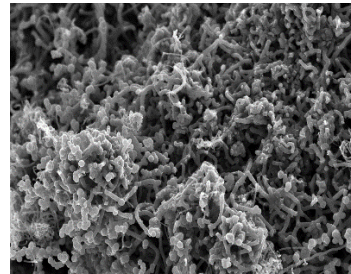
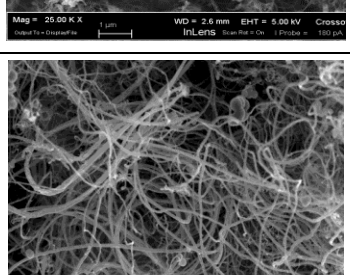
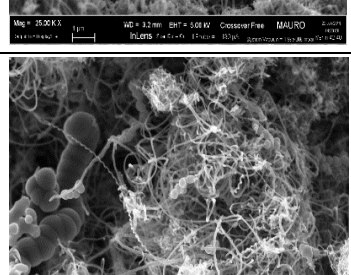
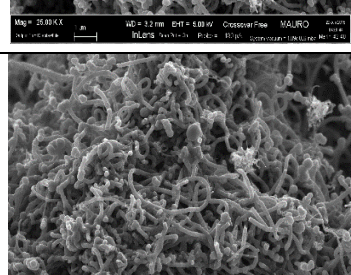
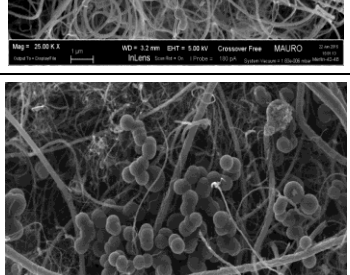
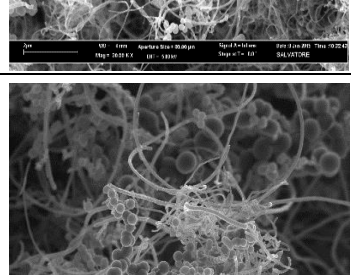
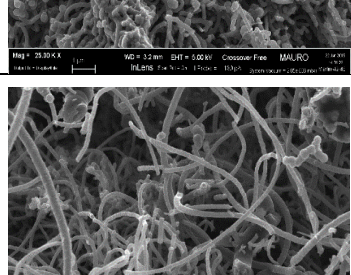


Εικόνα 45. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα SEM του δείγματος CNT_H850

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται συνοπτικά μέσω εικόνων SEM τα αποτελέσματα των δώδεκα πειραμάτων. Παρατηρείται γενικά ότι η ροή του αερίου που θα επιλεγεί επηρεάζει την μορφολογία, τη διάμετρο και το είδος των νανοδομών που παράγονται. Για τα πρώτα τρία πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία (700°C) και σε διαφορετικές ροές προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα: για την χαμηλή ροή (200 ml/min) αναπτύχθηκαν νανοσωλήνες με μεγαλύτερη καθαρότητα ως προς άλλες δομές σε σχέση με τις δυο άλλες ροές (300 ml/min, 500 ml/min). Ειδικότερα για ροή 500 ml/min παρατηρείται ότι το μήκος των νανοσωλήνων ήταν ιδιαίτερα μικρό λόγω του μικρού χρόνου παραμονής των αερίων στον αντιδραστήρα. Δοκιμάζοντας πειράματα σε υψηλότερη θερμοκρασία (750°C) παρατηρείται μεγαλύτερη καθαρότητα στους νανοσωλήνες που παρήχθησαν αλλά και μεγαλύτερη απόδοση σε άνθρακα. Συγκεκριμένα, η ροή 300ml/min παρουσίασε την μεγαλύτερη απόδοση σε άνθρακα ίση με 33.5. Σε αυτή τη θερμοκρασία και ροή παρατηρήθηκαν επίσης και νανοσωλήνες με ομοιόμορφη διάμετρο (60-70 nm). Στα πειράματα που έγιναν στους 800°C εμφανίστηκε αύξηση του ποσοστού των ακαθαρσιών καθώς

αναπτύχθηκαν και σφαιρικές δομές άνθρακα. Και στις τρεις περιπτώσεις ροών αναπτύχθηκαν CNTs με μεγάλα μήκη, ειδικά για τα 200ml/min και 300ml/min. Στα 500ml/min παρουσιάστηκαν και άλλες νανοδομές όπως spiral αλλά και διασταυρωμένα. Τέλος, αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 850°C υπήρξε κυρίως ανάπτυξη νανοϊνών και όχι νανοσωλήνων. Ειδικότερα για ροές 300 ml/min και 500 ml/min παρήχθησαν μόνο νανοϊνες με μεγάλη διάμετρο και μήκος. Συμπερασματικά, προκύπτει ότι οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάπτυξη νανοσωλήνων είναι οι 750°C και ροή 300 ml/min.

Πίνακας 7. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα SEM των δώδεκα πειραμάτων

T(°C)/ V(ml/ min)	200	300	500
700			
750			
800			
850			

5.2.2 Αξιολόγηση δομής και καθαρότητας

Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

Αρχή λειτουργίας

Η θερμοβαρουμετρική 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. N₂, 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 θερμοβαρουμετρικής 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.

Στην περίπτωση των CNTs 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 [9]:

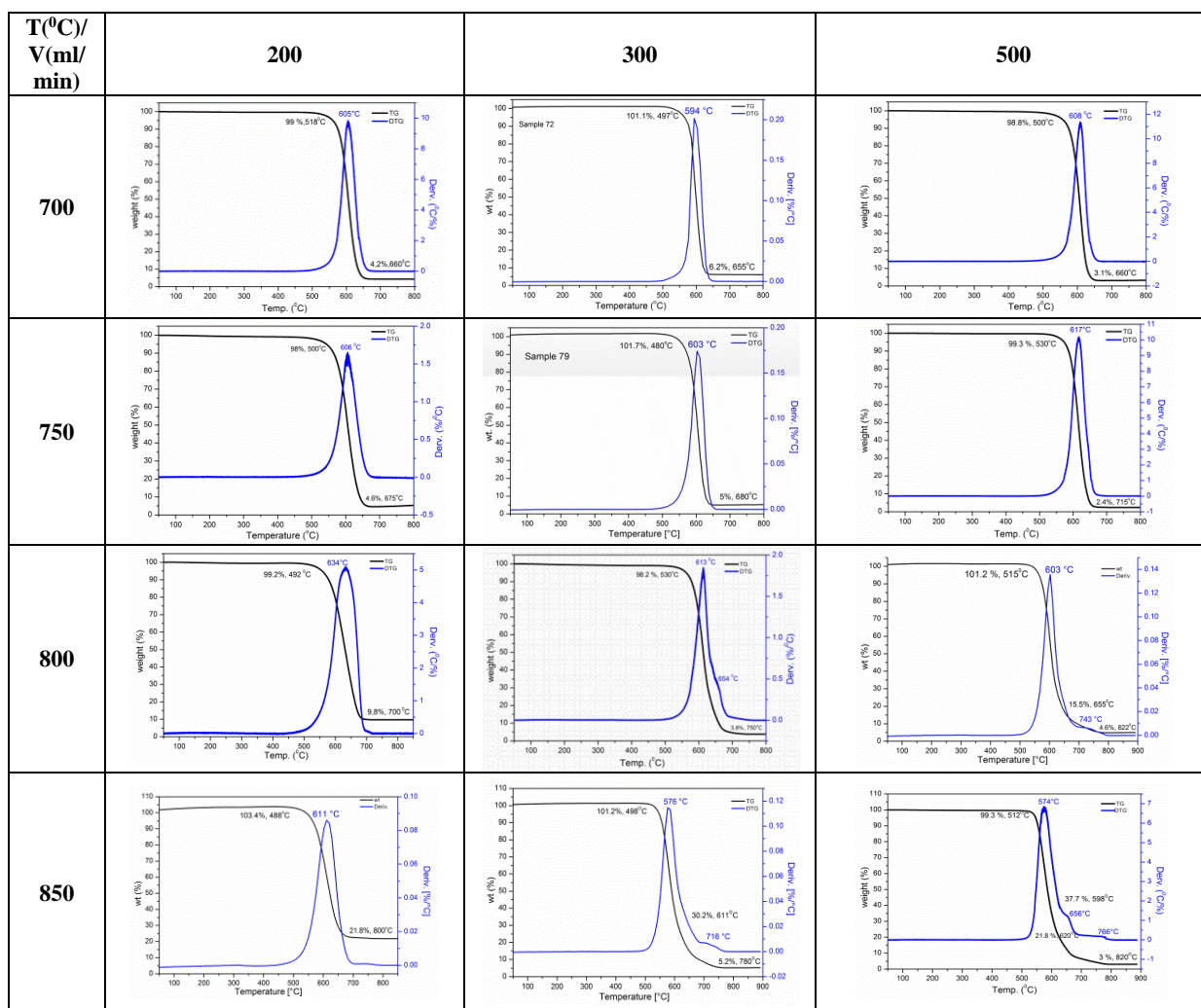
- Την καθαρότητα του δείγματος η οποία μπορεί να εκτιμηθεί από την μάζα του υλικού που έχει παραμείνει μετά την καύση και η οποία αντιστοιχεί στον αρχικό καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε (σωματίδια μετάλλου ή/και φορέα).
- Η θερμοκρασία έναρξης της διαδικασίας της οξείδωσης, η οποία είναι μπορεί να συσχετιστεί με την παρουσία ατελειών του γραφιτικού πλέγματος (ποιότητα CNTs).
- 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 σε σχέση με 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 θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης δείγματος CNTs, οι προτιμώμενοι ρυθμοί θέρμανσης κυμαίνονται από 1-20 °C/min και η παροχή αέρα 60 – 120 mL/min.

Ως θερμοκρασία οξείδωσης των CNTs 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 καθορισθεί. 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 νανοσωλήνων) [89].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA μέσω των αντίστοιχων διαγραμμάτων για κάθε δείγμα. Παρατηρείται ότι αρχικά σε κάποια δείγματα υπάρχει απώλεια μάζας, η οποία οφείλεται στην καύση του άμορφου άνθρακα ενώ σε άλλα υπάρχει αύξηση η οποία οφείλεται στην οξείδωση μεταλλικών σωματιδίων που είχαν παραμείνει στο δείγμα. Στη συνέχεια για κάθε δείγμα μπορεί να έχουμε ένα ή και περισσότερα μέγιστα που οφείλονται στην καύση διαφορετικών νανοδομών του άνθρακα.

Πίνακας 8. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα TGA των δώδεκα πειραμάτων



Πίνακας 9. Αριθμητικά αποτελέσματα TGA

Δείγμα	T ₀	T _{max,1}	T ₁	T _{max,2}	T ₂	T _{max,3}	T _f	% άμορφο	% νανο-σφαίρες κλπ.	% υπόλειμμα
CNT_L700	500	606					675	2	-	4.6
CNT_M700	497	594					655	-	-	5.1
CNT_H700	500	608					660	1.2	-	3.1
CNT_L750	518	605					660	1	-	4.2
CNT_M750	480	603					680	-	-	5
CNT_H750	530	617					715	0.7	-	2.4
CNT_L800	530	613	622	654			750	1.8	32.2	3.8
CNT_M800	515	630	655	743			822	-	10.9	4.6
CNT_H800	492	634					700	0.8		9.8
CNT_L850	488	611					800	-		21.8
CNT_M850	498	576	611	716			780	-	25	5.2
CNT_H850	512	574	598	656	620	766	820	0.7	34.7	3

Η θερμοβαρυσμική ανάλυση (TGA) στο δείγμα **CNT_L700** έδειξε μία αρχικά μικρή απώλεια μάζας της τάξης του 2% για θερμοκρασίες μέχρι 500°C (αποδίδεται στην παρουσία άμορφου άνθρακα) καθώς και υπόλειμμα στους 700 °C ίσο με 4.6% (αποδίδεται στα καταλυτικά σωματίδια). Η οξείδωση των ινωδών δομών άνθρακα ξεκινάει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 500 °C και παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό στους 606 °C (καμπύλη DTG), υποδεικνύοντας την υψηλή θερμική σταθερότητα του δείγματος. Η κορυφή οξείδωσης είναι ευρεία γεγονός που αποδίδεται στην μεγάλη διασπορά στη διάμετρο των παραχθέντων νανοδομών. Με βάση τα παραπάνω, η συνολική καθαρότητα του δείγματος είναι ίση με 94.4% (δεν μπορεί να γίνει εκτίμηση της καθαρότητας ως προς νανοσωλήνες).

Στο δείγμα **CNT_M700** διακρίνεται αρχικά μια αύξηση της μάζας 1.1% που αποδίδεται στην οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη [90]. Στην συνέχεια και στο εύρος των 500 – 650 °C παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας της τάξης του 94.9% που αποδίδεται στην καύση των νανοσωλήνων άνθρακα. Ο μέγιστος ρυθμός καύσης παρατηρείται στους 594 °C (καμπύλη DTG), θερμοκρασία ενδεικτική της υψηλής θερμικής σταθερότητας του δείγματος. Επιπλέον, η στενή κορυφή οξείδωσης επαληθεύει την ομοιόμορφη κατανομή της διαμέτρου που παρατηρήθηκε στις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Για το δείγμα **CNT_H700** παρατηρήθηκε αρχικά απώλεια μάζας ίση με 1.2% λόγω της καύσης του άμορφου άνθρακα στο δείγμα. Η καμπύλη DTG παρουσιάζει κορυφή στους 608 °C και αντιστοιχεί στον μέγιστο ρυθμό οξείδωσης του δείγματος. Η υψηλή αυτή τιμή δείχνει ότι το δείγμα παρουσιάζει αυξημένη θερμική σταθερότητα αφού στο δείγμα έχουν αναπτυχθεί σχεδόν αποκλειστικά νανοσωλήνες με μικρό ποσοστό από ακαθαρσίες. Το δείγμα αυτό παρουσίασε ακόμη μεγαλύτερη

καθαρότητα από τα προηγούμενα και ίση με 95.7%, ενώ το υπόλειμμα μετρήθηκε στους 660 °C και υπολογίστηκε ίσο με 3.1%.

Στο δείγμα **CNT_L750** από το διάγραμμα TGA παρατηρείται αρχικά απώλεια μάζας ίση με περίπου 1% που οφείλεται στην καύση του άμορφου άνθρακα στο δείγμα. Η κορυφή της καμπύλης DTG παρατηρήθηκε στους 605 °C όπου αντιστοιχεί ο μέγιστος ρυθμός οξειδωσης. Συνεπώς το δείγμα παρουσιάζει υψηλή θερμική σταθερότητα. Η κορυφή μάλιστα έχει μικρό πλάτος κάτι που δικαιολογείται από την ομοιομορφή κατανομή της διαμέτρου. Το υπόλειμμα που παρατηρείται στους 700 °C περίπου είναι ίσο με 5%, ενώ η καθαρότητα είναι υψηλή και ίση με 94.8% όπως προκύπτει από το διάγραμμα. Η απόδοση σε άνθρακα του δείγματος (carbon yield) υπολογίστηκε ίση με 14.9 gάνθρακα/gκαταλύτη.

Στο δείγμα **CNT_M750** αρχικά παρατηρείται αύξηση της μάζας κατά 1.7% που οφείλεται στην οξειδωση των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη στο δείγμα όπως φαίνεται στο διάγραμμα TGA. Στην καμπύλη DTG παρατηρείται στενή κορυφή στους 603 °C η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό οξειδωσης και το μικρό της πλάτος σημαίνει ότι το δείγμα παρουσιάζει υψηλή ομοιομορφία διαμέτρου. Το υπόλειμμα όπως μετρήθηκε στους 680 °C βρέθηκε ίσο με 5%. Η καθαρότητα του δείγματος ήταν ίση με 96.7% και αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες καθαρότητες όλων των μελετώμενων δειγμάτων .

Στο δείγμα **CNT_H750** αρχικά παρατηρήθηκε απώλεια μάζας λόγω της παρουσίας μικρής ποσότητας άμορφου άνθρακα που ήταν ίση με 0.7%. Η καθαρότητα του δείγματος ήταν η υψηλότερη που μετρήθηκε και ίση με 96.9% (αποδίδεται στο μείγμα των ινωδών δομών και των σφαιρικών σωματιδίων). Η κορυφή του μέγιστου ρυθμού οξειδωσης παρατηρήθηκε στους 617 °C.

Για το δείγμα **CNT_L800** αρχικά προέκυψε μείωση του βάρους κατά 0.8% που οφείλεται πιθανώς στην καύση του άμορφου άνθρακα στο δείγμα. Από την καμπύλη DTG φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική σταθερότητα με τον μέγιστο ρυθμό οξειδωσης να παρατηρείται στους 634 °C όπου υπάρχει και η αντίστοιχη κορυφή. Το πλάτος της κορυφής οξειδωσης είναι μεγάλο λόγω του μεγάλης διασποράς διαμέτρου των παραχθέντων δομών. Το ποσοστό του καταλύτη στο δείγμα προσδιορίστηκε από το υπόλειμμα στους 700 °C ίσο με 9.8%. Συνεπώς, η συνολική καθαρότητα είναι μικρότερη από 89.4%.

Στο δείγμα **CNT_M800** κατά την θερμοβαρυσμετρική ανάλυση παρατηρήθηκε στο διάγραμμα TGA αρχικά απώλεια μάζας (1.8%) που οφείλονταν στο άμορφο άνθρακα που περιείχε. Η καύση του δείγματος έγινε σε δύο στάδια όπως προκύπτει από τα δύο μέγιστα που παρατηρήθηκαν στην καμπύλη DTG. Το πρώτο στάδιο (απώλεια μάζας 62.2%) αντιστοιχεί στην οξειδωση των CNTs και ο μέγιστος ρυθμός παρατηρείται στους 613 °C. Το δεύτερο στάδιο (απώλεια μάζας 32.2%) πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία με μέγιστο στους 654 °C. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκε η καύση των spherical graphitic particles, οι οποίες έχουν

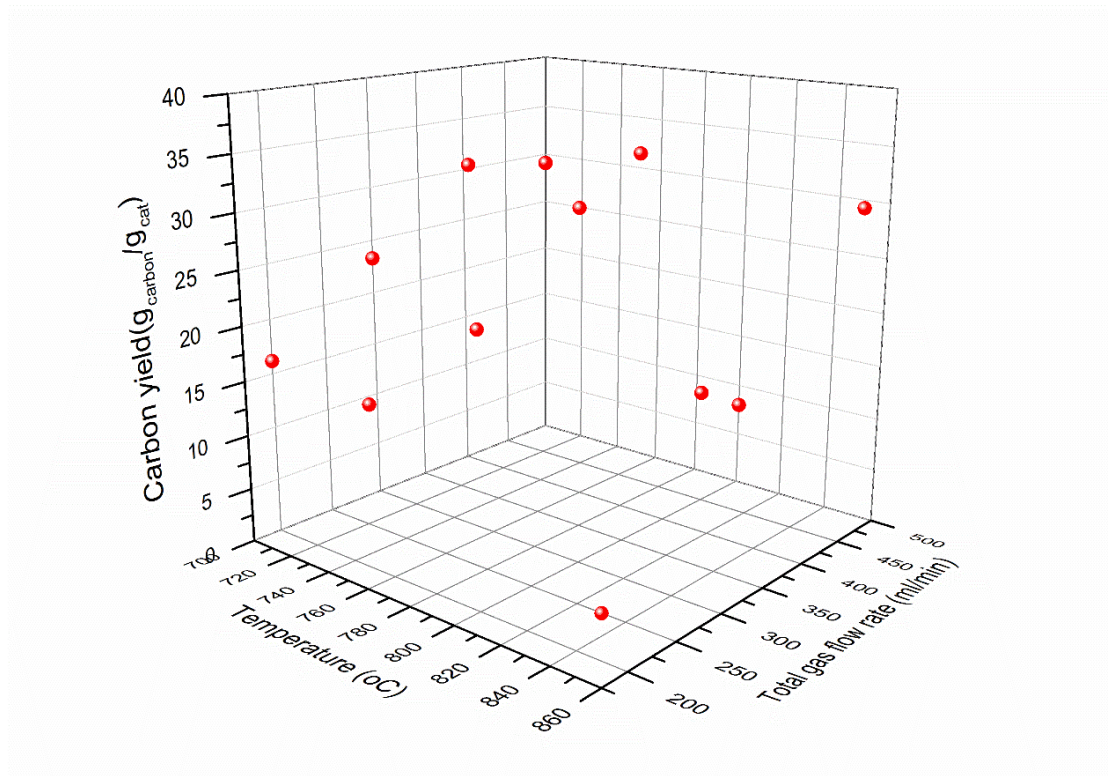
υψηλότερη θερμική σταθερότητα από τους CNTs λόγω της δομής τους και της εμφάνισης μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας. Το δείγμα εμφάνισε υπόλειμμα στους 750 °C ίσο με 3.8%, ενώ οι νανοσωλήνες αποτελούν το 62.2% του δείγματος. Η καθαρότητα του δείγματος υπολογίστηκε ίση με 85.7%.

Στο δείγμα **CNT_H800** από το διάγραμμα που προέκυψε από την θερμοβαρυμετρική ανάλυση αρχικά παρατηρήθηκε αύξηση του βάρους του κατά 1.2% η οποία οφείλεται στην οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη. Στο διάγραμμα DTG παρουσιάζονται δύο κορυφές που σημαίνει ότι η καύση έγινε σε δύο στάδια. Ο πιθανός μηχανισμός της καύσης είναι πρώτα να έγινε η καύση των νανοσωλήνων με μέγιστο ρυθμό οξείδωσης στους 630 °C και στη συνέχεια η καύση πιο σύνθετων δομών όπως οι νανοσφαίρες στους 743 °C που εμφάνισαν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Το υπόλειμμα βρέθηκε στους 820 °C περίπου ίσο με 4.6% ενώ το ποσοστό των νανοσφαιρών στο δείγμα ήταν ίσο με 10.9%. Η συνολική καθαρότητα ως προς τους παραθθέντες CNTs του δείγματος ήταν 85.7%.

Στο δείγμα **CNT_L850** παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του βάρους μέχρι την θερμοκρασία των ~500°C, ίση με 3.4% η οποία αποδίδεται στην οξείδωση του καταλύτη στο δείγμα. Στη συνέχεια μελετήθηκε η καμπύλη DTG όπου παρατηρήθηκε μια ευρεία κορυφή (λόγω της ανομοιογένειας του δείγματος) με το μέγιστό της στους 611 °C, η οποία αντιστοιχεί στον μέγιστο ρυθμό οξείδωσης και είναι χαρακτηριστική της υψηλής θερμικής σταθερότητας του δείγματος. Το υπόλειμμα που βρέθηκε στους 800 °C ήταν αρκετά υψηλό και ίσο με 21.8% που αντιστοιχεί στον εναπομείναντα οξειδωμένο καταλύτη. Συνεπώς η καθαρότητα του δείγματος ως προς τους νανοσωλήνες (δεν μπορεί να προσδιοριστεί ακρίβεια καθώς δεν διακρίνονται διαφορετικές κορυφές οξείδωσης στην καμπύλη DTG) μπορεί να θεωρηθεί μικρότερη από 81.6%.

Για το δείγμα **CNT_M850** παρατηρήθηκε αρχικά μια αύξηση του βάρους του δείγματος κατά 1.2% στους 498 °C που οφείλεται στην οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη στο δείγμα. Στην καμπύλη DTG παρατηρήθηκαν δύο κορυφές μέγιστου ρυθμού οξείδωσης που σημαίνει ότι η καύση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια, πρώτα για τις νανοϊνες στους 576 °C και στις συνέχεια για τις μικροσφαίρες στους 716 °C. Το υπόλειμμα που παρατηρήθηκε στους 780 °C αντιστοιχεί σε 5.2% και αποτελεί το ποσοστό του καταλύτη στο δείγμα ενώ οι μικροσφαίρες άνθρακα αντιστοιχούν σε ποσοστό 30.2% όπως παρατηρήθηκε στους 611 °C.

Στο δείγμα **CNT_H850** παρατηρείται αρχικά μια μικρή απώλεια μάζας 0.7% στην έναρξη της καύσης. Στη συνέχεια παρατηρούνται τρεις διαφορετικές κορυφές μέγιστου ρυθμού οξείδωσης στους 574 °C, 656 °C και 766 °C που αντιστοιχούν σε διαφορετικές νανοδομές. Η χαμηλότερη θερμοκρασία οξείδωσης (574 °C) προέρχεται από την καύση των δομών με τη μικρότερη διάμετρο, ενώ η μεγαλύτερη θερμοκρασία οφείλεται στην καύση των μεγαλύτερων ανεπτυγμένων δομών. Συνεπώς, η καθαρότητα του δείγματος υπολογίζεται στο 61.6%.



Εικόνα 46. Τρισδιάστατη απεικόνιση της απόδοσης σε άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ροής

Στο παραπάνω τρισδιάστατο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την απόδοση σε άνθρακα (carbon yield) συναρτήσει της ροής των αερίων και της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα, δηλαδή των παραμέτρων που μελετήθηκαν στην παραπάνω σειρά πειραμάτων. Φαίνεται ότι υψηλότερο (carbon yield) παρουσίασαν τα δείγματα CNT_M750, CNT_H800.

Το δείγμα CNT_H800 που παρουσίασε το υψηλότερο carbon yield δεν αποτελείται από νανοσωλήνες αλλά από νανοϊνες και σφαιρικά γραφιτικά σωματίδια. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί η υψηλή απόδοση σε άνθρακα να συσχετιστεί και με υψηλή καθαρότητα σε νανοσωλήνες. Βέβαια το δείγμα CNT_M750 που παρουσίασε αμέσως μεγαλύτερο carbon yield χαρακτηρίστηκε από υψηλή καθαρότητα σε νανοσωλήνες και ομοιόμορφη κατανομή της διαμέτρου. Συνεπώς το carbon yield αποτελεί μια ένδειξη για ανάπτυξη νανοσωλήνων αλλά δεν δίνει στοιχεία για την διάμετρο.

Το μικρότερο carbon yield παρουσίασε το δείγμα CNT_L850 και το δείγμα CNT_L800. Το δείγμα CNT_L800 παρουσίασε ανάπτυξη νανοσωλήνων με ευρεία κατανομή διαμέτρου ενώ το δείγμα CNT_L850 ήταν ένα μείγμα νανοσωλήνων, νανοσφαιρικών και νανοϊνών. Συνεπώς το χαμηλό carbon yield δείχνει να συνοδεύεται και από ποικιλία νανοδομών.

5.2.3. Συμπληρωματική ανάλυση της μορφολογίας και δομής

Μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission electron microscopy (TEM))

Αρχή λειτουργίας

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) είναι το μοναδικό εργαλείο της σύγχρονης επιστήμης με το οποίο μπορεί κανείς να “δει” την εικόνα ενός δείγματος και να μελετήσει τη δομή και τις ατέλειες της δομής της ύλης σε μεσοσκοπική και μικροσκοπική κλίμακα.

Τα βασικά στοιχεία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι τρία: το σύστημα φωτισμού, ο αντικειμενικός φακός και το σύστημα μεγέθυνσης. Το σύστημα φωτισμού αποτελείται από την πηγή των ηλεκτρονίων και τους συμπυκνωτές φακούς που χρησιμοποιούνται για την εστίαση της δέσμης επάνω στο δείγμα. Ο αντικειμενικός φακός είναι το βασικό τμήμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Σχηματίζει την εικόνα ενός δείγματος με μεγέθυνση 50x μέχρι 100x. Το σύστημα μεγέθυνσης αποτελείται συνήθως από τρεις φακούς : τον 1^ο ενδιάμεσο, τον 2^ο ενδιάμεσο και τον προβάλλοντα φακό αντίστοιχα. Στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλονται και διάφορα διαφράγματα. Δια του συστήματος μεγέθυνσης επιτυγχάνεται η τελική μεγέθυνση, που στην TEM μπορεί να φτάσει το 1,5 εκατομμύριο φορές. Η ολική μεγέθυνση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου υπολογίζεται από τη σχέση

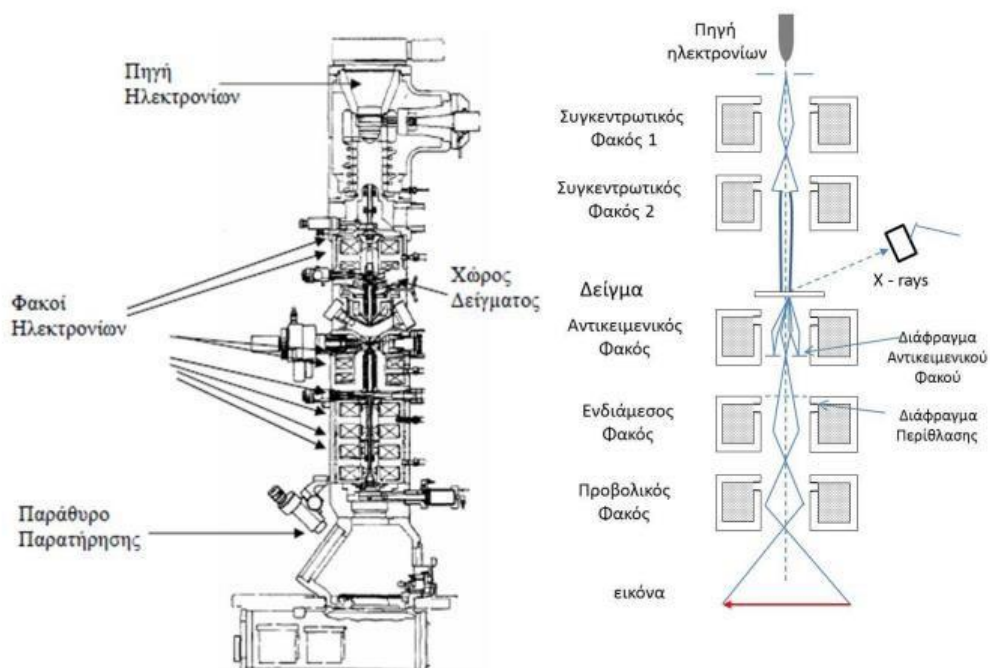
$$M_{ολ} = M_{αντ} \times M_{Iενδ} \times M_{IIενδ} \times M_{προβ}$$

Ο χρήστης τοποθετεί ή αφαιρεί διαφράγματα για τον καθορισμό των συνθηκών παρατήρησης και ρυθμίζει την εστιακή απόσταση των φακών [91].

Σε ένα συμβατικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscope – TEM), ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό TEM είναι 80-200 kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200 – 500 kV ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 5MeV.

Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με θερμοϊονική εκπομπή είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στην συνέχεια, με την βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης. Μετά το δείγμα τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με την βοήθεια συγκεντρωτικών φακών (μαγνητικού τύπου), σε μία φθορίζουσα οθόνη. Λόγω της ελαστικής και μη ελαστικής σκέδασης που υφίστανται τα ηλεκτρόνια κατά την αλληλεπίδρασή τους με το δείγμα, θα πρέπει να έχουμε πολύ λεπτό δείγμα (50-100nm για δέσμη ηλεκτρονίων έως 100kV). Στην εικόνα 47 φαίνεται η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, στο οποίο διακρίνονται τα βασικά του μέρη, η πορεία των ηλεκτρονίων και η λειτουργία των διαδοχικών μαγνητικών φακών.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 47, στο πάνω μέρος της στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων, (ηλεκτρονικό πυροβόλο / electron gun) το οποίο είναι είτε ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (θερμιονική εκπομπή), είτε μία λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (εκπομπή πεδίου). Για την αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή ηλεκτρονίων, η πρώτη βαθμίδα βρίσκεται σε υπερυψηλό κενό (10^{-10} mbar). Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με την βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση (kV-MV). Στην συνέχεια ακολουθούν, δύο συγκεντρωτικοί φακοί μαγνητικού τύπου, με την βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονά τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξεως του 10^{-7} έως 10^{-4} mbar, με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με μόρια του αέρα. Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, σε μία περιοχή ελάχιστων τετραγωνικών μικρομέτρων (μm^2) στο επίπεδο του αντικειμένου. Ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος βρίσκεται ακριβώς μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος η οποία αποτελεί τον μετασχηματισμό Fourier (σε αντίστροφο χώρο) των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Αυτό επιτρέπει την μελέτη της κρυσταλλικής δομής του αντικειμένου. Στην συνέχεια τα ηλεκτρόνια διέρχονται από έναν ενδιάμεσο φακό, με την βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο αποτελεί μεγεθυμένη απεικόνιση του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (προβολικός φακός), προβάλλεται, μετά από μία τελευταία μεγέθυνση, σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση [92, 93].

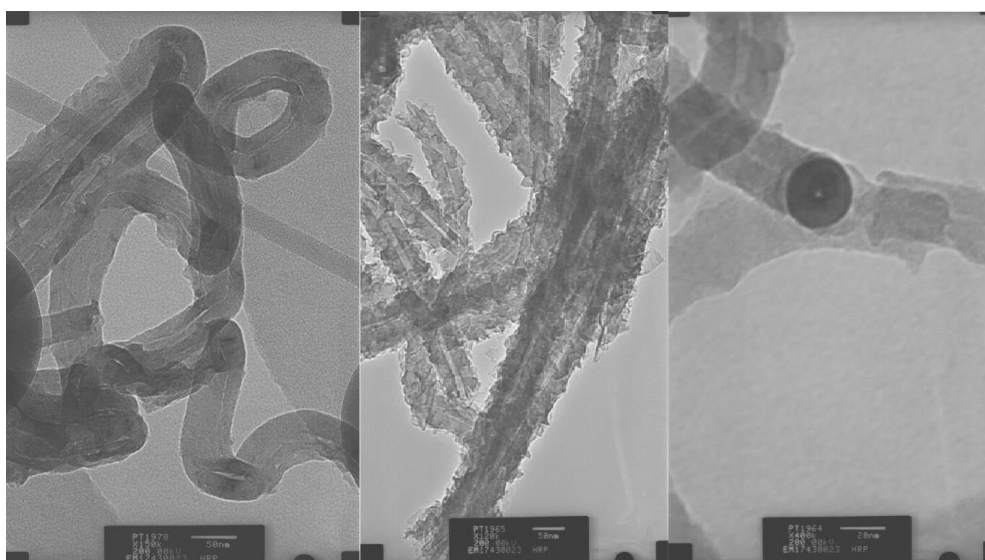


Εικόνα 47. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης και πορεία ηλεκτρονίων [92]

Αποτελέσματα

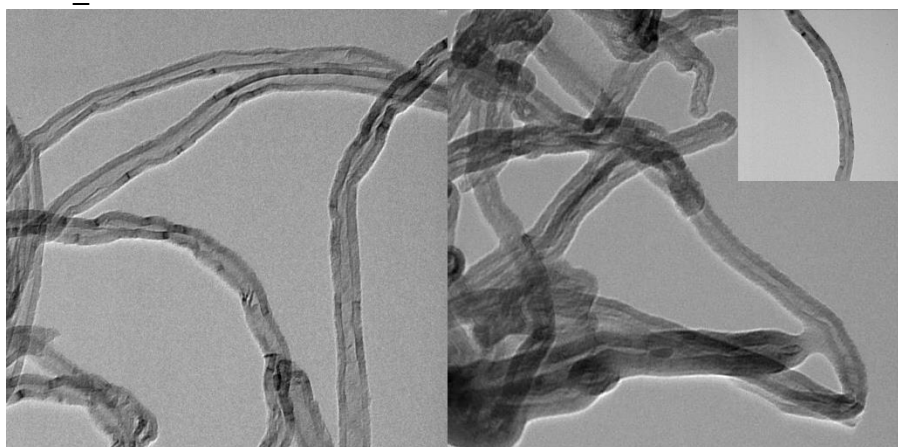
Από την σειρά των δώδεκα πειραμάτων που εξετάστηκαν για 2 από αυτά επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί ανάλυση με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν ήταν το CNT_M700 και το CNT_M750. Και στα δύο δείγματα παρατηρείται η ύπαρξη νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι έχουν σχηματιστεί γύρω από τα καταλυτικά σωματίδια. Οι δομές που παρατηρήθηκαν ήταν κοίλες και λόγω της μεγάλης διαμέτρου τους θεωρούμε ότι οι νανοσωλήνες είναι πολυφλοιϊκοί χωρίς να είναι όμως δυνατή η απαρίθμηση των τοιχωμάτων τους. Στο δείγμα CNT_M750 παρατηρείται μεγαλύτερη τραχύτητα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τις εικόνες του SEM.

Δείγμα CNT_M750



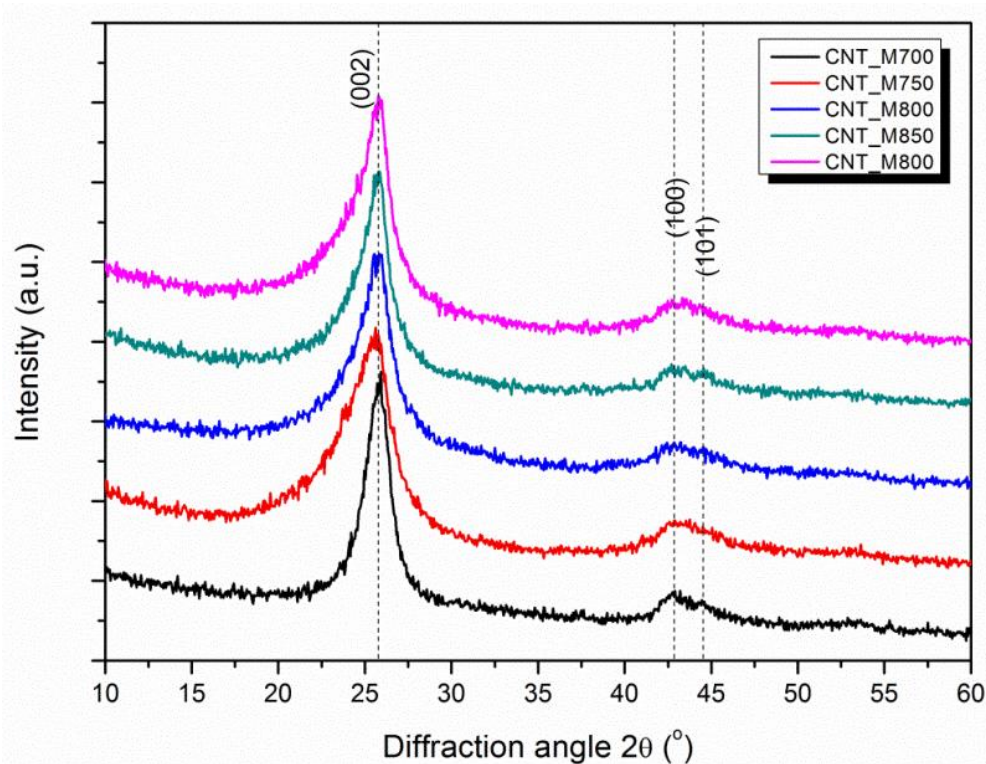
Εικόνα 48. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα TEM του δείγματος CNT_M750

Δείγμα CNT_M700



Εικόνα 49. Αντιπροσωπευτικά εικονογραφήματα TEM του δείγματος CNT_M700

Περιθλασιμετρία ακτίνων X

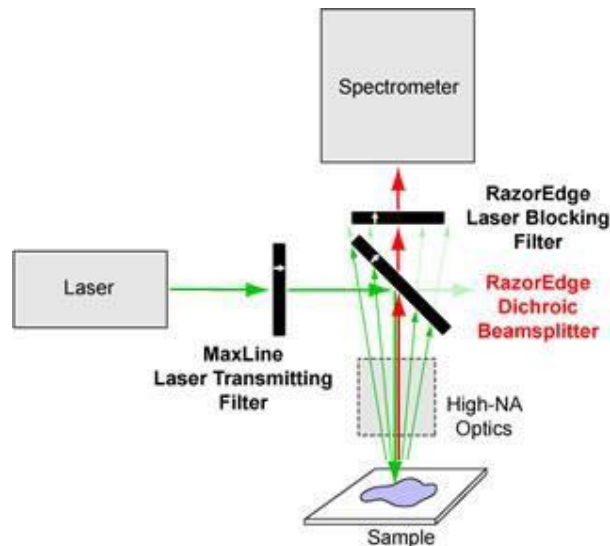


Εικόνα 50. Διαγράμματα XRD για 5 διαφορετικά δείγματα και χαρακτηριστικές κορυφές

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για 5 διαφορετικά δείγματα. Τα πρώτα τέσσερα δείγματα αντιστοιχούν σε πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες (700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C) για την ίδια ροή (300 mL/min), ενώ το τελευταίο αφορά διαφορετική ροή (500 mL/min) στους 800 °C. Η έντονη κορυφή που παρατηρείται σε κάθε δείγμα περίπου στις $2\theta=25.7^\circ$ αντιστοιχεί στην περίθλαση (002) του γραφίτη. Στο δείγμα CNT_M700 παρατηρείται στενότερη κορυφή (002) σε σχέση με τα άλλα δείγματα, χαρακτηριστικό της υψηλής κρυσταλλικότητας του δείγματος (με βάση την εικόνα SEM παρατηρήθηκε σχεδόν αποκλειστικά ανάπτυξη νανοσωλήνων). Στα υπόλοιπα διαγράμματα, η αντίστοιχη κορυφή γίνεται πιο ευρεία (broad) και δικαιολογείται με βάση τις συνθήκες του κάθε πειράματος και από τη δομή που παρατηρήθηκε και σχολιάστηκε προηγουμένως στο SEM. Ακόμα στις $2\theta\approx 43^\circ$ και $2\theta\approx 45^\circ$ παρατηρούνται άλλες δυο κορυφές και αποδίδονται στις περιθλάσεις (100) και (101) του γραφίτη, επιβεβαιώνοντας την γραφιτική φύση του δείγματος. Επίσης είναι πιθανό η κορυφή στις $2\theta\approx 43^\circ$ μπορεί να οφείλεται και στην παρουσία σιδήρου και να εμφανίζεται με την μορφή του σεμεντίτη (Fe_3C).

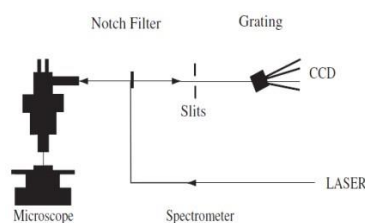
Φασματοσκοπία Raman

Η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία Raman παρουσιάζεται στην εικόνα 51.



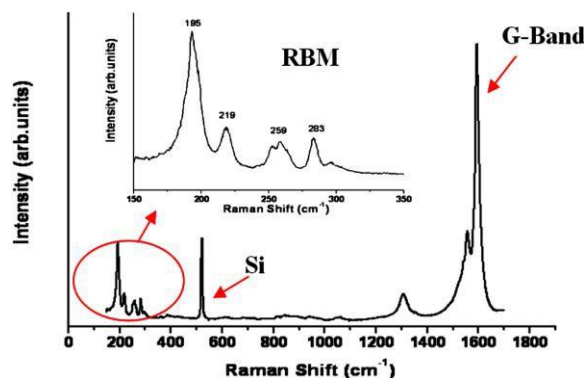
Εικόνα 51. Διάταξη φασματοσκοπίας Raman [94]

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 φακών (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). 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 [95, 96]. 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 [97].



Εικόνα 52. Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας micro-Raman

Σε ένα τυπικό φάσμα Raman ενός δείγματος νανοσωλήνων/νανοϊνών εμφανίζονται δύο κορυφές στην περιοχή των κυματαριθμών 1000 – 2000 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 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 [98].



Εικόνα 53. Φάσμα Raman δείγματος CNTs

Όταν στο δείγμα υπάρχουν νανοσωλήνες μονού τοιχώματος ή πολλαπλών τοιχωμάτων με μικρή εσωτερική διάμετρο ή νανοϊνες μικρής διαμέτρου εμφανίζονται σε μικρούς κυματαριθμούς οι κορυφές RBM (Radial Breathing Mode), συνήθως στα 200 – 300 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 [99]:

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

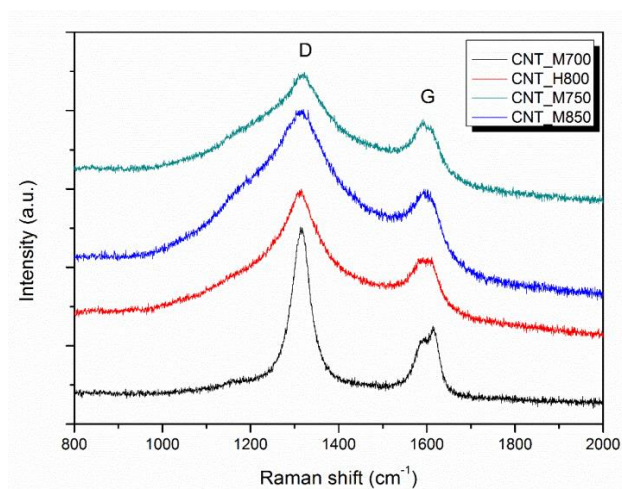
όπου: d: η διάμετρος, nm και ω : ο κυματαριθμός εμφάνισης της κορυφής, cm^{-1}

Αποτελέσματα

Τα φάσματα Raman των δειγμάτων CNT_M700, CNT_H800, CNT_M750, CNT_M850 φαίνονται στην εικόνα 54 στην περιοχή των κυματαριθμών 1000 – 2000 cm^{-1} . Η μορφή των φασμάτων είναι χαρακτηριστική των υλικών με βάση τον άνθρακα. Αναλυτικότερα, η G κορυφή (G-band) εντοπίζεται περίπου στα 1600 cm^{-1} , κοντά στην συχνότητα της 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 1320 cm^{-1} , είναι γνωστή ως διαταραχή στα sp^2 -υβριδισμένα άτομα άνθρακα, η οποία προκαλείται από αταξίες/ελαττώματα (disorders) στα τοιχώματα των νανοσωλήνων.

Επίσης, παρατηρείται πως τα δείγματα **CNT_H800**, **CNT_M750** και **CNT_M850** παρουσιάζουν πιο ευρείες (broad) κορυφές D και G σε σύγκριση με το **CNT_M700**. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός πως στο δείγμα **CNT_M700** η ανάπτυξη CNTs ήταν ομοιόμορφης διαμέτρου, ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες στα δείγματα εμφανίζονταν (αντίστοιχες εικόνες SEM που σχολιάστηκαν προηγουμένως) εκτός από ινώδεις δομές και άλλες σφαιρικές δομές άνθρακα, οι οποίες προκαλούν διαπλάτωση των χαρακτηριστικών D και G κορυφών.



Εικόνα 54. Διαγράμματα Raman για 4 διαφορετικά δείγματα

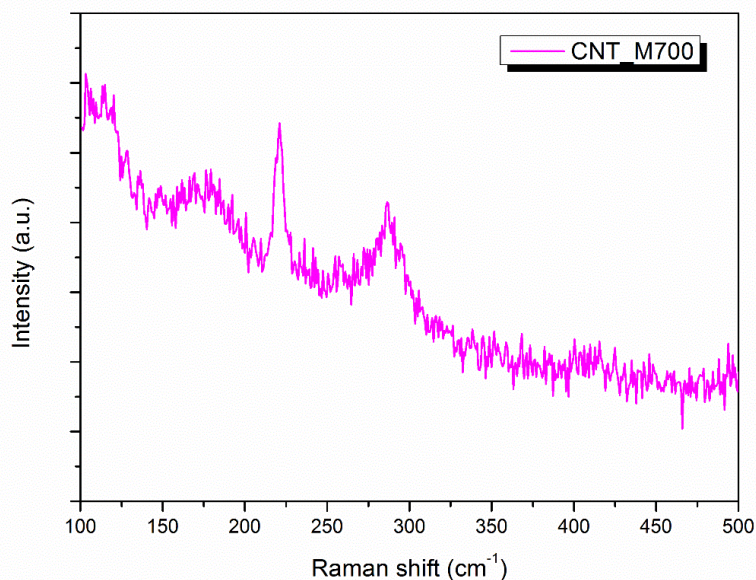
Πίνακας 10. Κυματριθμοί εμφάνισης D και G κορυφών

	Κορυφή D (cm^{-1})	Κορυφή G (cm^{-1})
Δείγμα	1315.7	1609.49
CNT_H800	1315.11	1598.31
CNT_M750	1322.04	1591.91
CNT_M850	1317.43	1601.51

Στο δείγμα **CNT_M700** όμως, υπάρχουν και οι RBM κορυφές, οι οποίες δικαιολογούνται λόγω περιοχών του δείγματος με μικρότερη διάμετρο CNTs. Σύμφωνα με την εξίσωση που αναγράφεται παραπάνω, συμπεραίνεται ότι υπάρχουν CNTs με διάμετρο περίπου 1 nm. Η διάμετρος αυτή μπορεί να είναι είτε εσωτερική είτε η πραγματική κάποιων ινών στο δείγμα. Πρέπει να τονιστεί ότι ο τύπος δεν εκφράζει ποτέ διάμετρο σαν απόλυτη τιμή αλλά την εκτίμηση της διαμέτρου και είναι ένας επιπλέον τρόπος να διαπιστωθεί πως στο δείγμα υπάρχουν και περιοχές με πολύ μικρή διάμετρο CNTs. Επίσης, ο τύπος αυτός καθώς και ο παραπάνω σχολιασμός, στηρίχτηκε στο Raman spectroscopy of CNTs που παρουσιάζει τις ιδιαιτερότητες της μελέτης των CNTs με την συγκεκριμένη μέθοδο [99].

Πίνακας 11. Εκτίμηση διαμέτρου με βάση τις RBM κορυφές

Κυματαριθμός εμφάνισης της κορυφής, cm^{-1}	Διάμετρος, nm
221	1.12
287	0.86



Εικόνα 55. Κορυφές RBM όπως φαίνονται στο διάγραμμα Raman του δείγματος CNT_M700

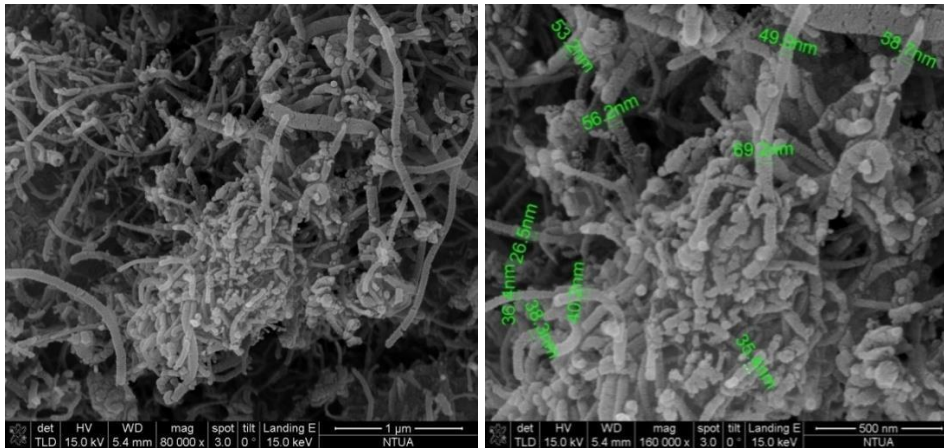
5.3 Επίδραση καταλύτη

Τα κάτωθι δείγματα παρασκευάστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας (750 $^{\circ}\text{C}$) και ροής (300ml/min) όπως αυτές μελετήθηκαν ανωτέρω και χρησιμοποιώντας διαφορετική σύσταση μεταλλικών καταλυτών στο υπόστρωμα ζεολίθου. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με καταλύτες CZA_20Fe (το οποίο παρουσιάστηκε παραπάνω), CZA_20Fe_4Mo, CZA_67Fe και CZA_67Fe_13Mo.

5.3.1 Μελέτη μορφολογίας με χρήση SEM

Δείγμα CNT_M750_20Fe_4Mo

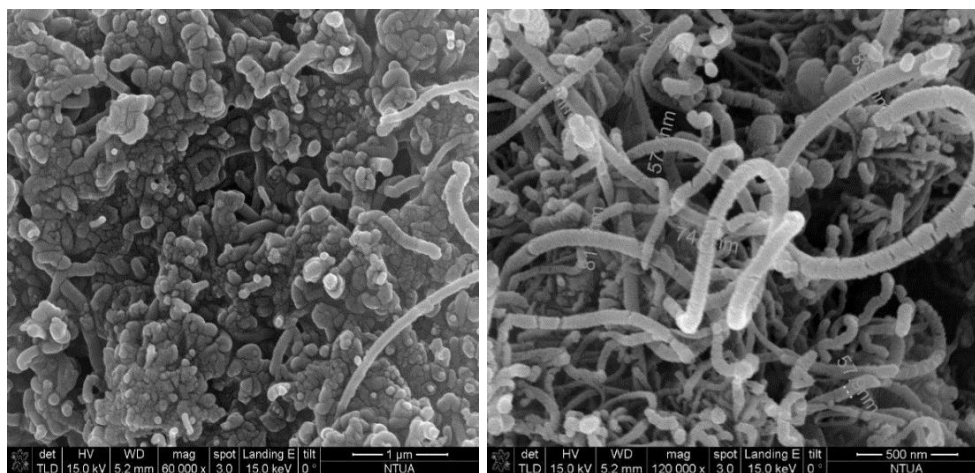
Το δείγμα CNT_M750_20Fe_4Mo παρασκευάστηκε με χρήση καταλύτη περιεκτικότητας 20% σε σίδηρο και 4% σε μολυβδένιο σε υπόστρωμα ζεολίθου. Στο δείγμα αυτό παρατηρείται από τις εικόνες SEM ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με υψηλή καθαρότητα. Επίσης, η κατανομή της διαμέτρου παρουσιάζει διακυμάνσεις και υπάρχουν περιοχές που η διάμετρος κυμαίνεται από 35 μέχρι 70 nm ενώ σε άλλες περιοχές η διάμετρος ξεπερνά τα 100 nm. Η επιφάνεια τους εμφανίζει τραχύτητα και ατέλειες. Στο δείγμα αυτό υπολογίστηκε η απόδοση σε άνθρακα ίση με 17.8 $\text{g}\text{άνθρακα}/\text{g}\text{καταλύτη}$.



Εικόνα 56. Εικονογραφήματα SEM δείγματος CNT_M750_20Fe_4Mo

Δείγμα CNT_M750_67Fe

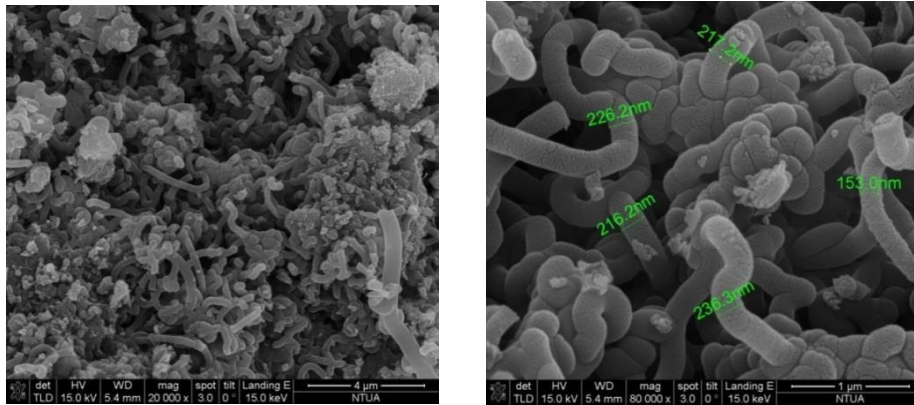
Το δείγμα CNT_M750_67Fe παρασκευάστηκε με χρήση καταλύτη περιεκτικότητας 67% σε σίδηρο σε υπόστρωμα ζεολίθου. Στο δείγμα αυτό παρατηρείται από τις εικόνες SEM ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα. Το δείγμα παρουσιάζει ανομοιομορφία και σε πολλές περιοχές παρατηρείται συσσωμάτωση. Επίσης, η διάμετρος κυμαίνεται από 40 μέχρι 90 nm, ενώ η κατανομή του μήκους των νανοσωλήνων είναι ευρεία. Η επιφάνεια τους εμφανίζει τραχύτητα και ατέλειες. Στο δείγμα αυτό υπολογίστηκε η απόδοση σε άνθρακα ίση με 22.1 gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 57. Εικονογραφήματα SEM δείγματος CNT_M750_67Fe

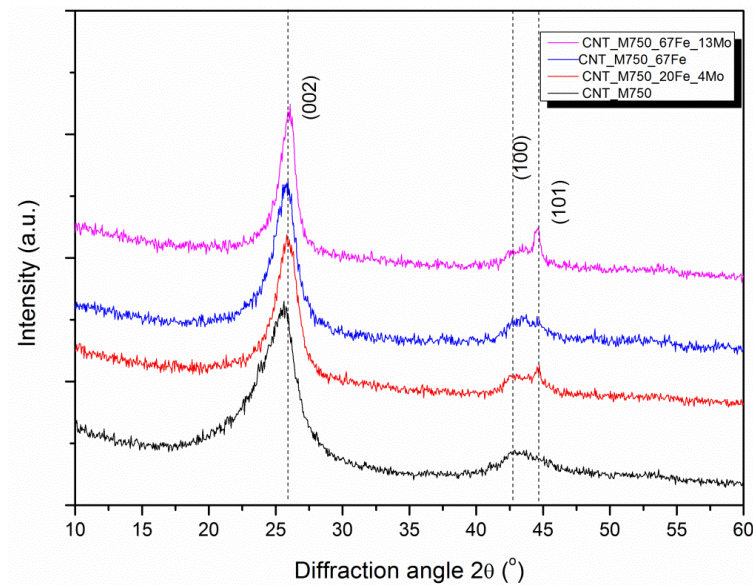
Δείγμα CNT_M750_67Fe_13Mo

Το δείγμα CNT_M750_67Fe_13Mo παρασκευάστηκε με χρήση καταλύτη περιεκτικότητας 67% σίδηρο και 13% μολυβδένιο σε υπόστρωμα ζεολίθου. Στο δείγμα αυτό παρατηρείται από τις εικόνες SEM ανάπτυξη νανοϊνών άνθρακα. Το δείγμα παρουσιάζει ανομοιομορφία και σε πολλές περιοχές παρατηρείται συσσωμάτωση. Επίσης, η διάμετρος ξεπερνά τα 100 nm, ενώ η κατανομή του μήκους των νανοσωλήνων είναι ευρεία. Η επιφάνεια τους εμφανίζει τραχύτητα και ατέλειες. Στο δείγμα αυτό υπολογίστηκε carbon yield 13.7 gάνθρακα/gκαταλύτη.



Εικόνα 58. Εικονογραφήματα SEM δείγματος CNT_M750_67Fe_13Mo

5.3.2 Επαλήθευση της γραφιτικής φύσης του δείγματος μέσω διαγραμμάτων XRD



Εικόνα 59. Διαγράμματα XRD για τα 4 διαφορετικά δείγματα και χαρακτηριστικές κορυφές

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για τέσσερα διαφορετικά δείγματα. Τα τέσσερα δείγματα αντιστοιχούν σε πειράματα που έγιναν στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και ροής (750 °C, 300 mL/min) με χρήση τεσσάρων διαφορετικών καταλυτών. Η έντονη κορυφή που παρατηρείται σε κάθε δείγμα περίπου στις $2\theta=26^\circ$ αντιστοιχεί στην περίθλαση (002) του γραφίτη. Ακόμα στις $2\theta\approx 43^\circ$ και $2\theta\approx 45^\circ$ παρατηρούνται άλλες δυο κορυφές και αποδίδονται στις περιθλάσεις (100) και (101) του γραφίτη, επιβεβαιώνοντας την γραφιτική φύση του δείγματος. Επίσης είναι πιθανό η κορυφή στις $2\theta\approx 43^\circ$ να οφείλεται και στην παρουσία σιδήρου και να εμφανίζεται με την μορφή του σεμεντίτη (Fe_3C).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά την παρούσα διπλωματική.

Πίνακας 12. Συγκεντρωτική παρουσίαση δεδομένων και αποτελεσμάτων (Υπόστρωμα: Ζεόλιθος, 20% άνθρακας στην τροφοδοσία)

Δεδομένα					Αποτελέσματα			
Δείγματα	%Fe περιεκτικότητα (καταλύτης)	%Mo περιεκτικότητα (καταλύτης)	Θερμοκρασία (°C)	Συνολική ροή αερίου (ml/min)	Σχόλια	Ελάχιστη διάμετρος	Μέγιστη διάμετρος	Απόδοση σε άνθρακα
CNT_L700	20	0	700	200	CNTs/CNFs με χαμηλό ποσοστό ατελειών	50	200	16,2
CNT_M700	20	0	700	300	CNTs υψηλή καθαρότητα, ομοιόμορφη διάμετρος	30	75	24
CNT_H700	20	0	700	500	CNTs υψηλή καθαρότητα, ομοιόμορφη διάμετρος, εσωτερική διάμετρος 10nm, τραχιά επιφάνεια	70	90	29,1
CNT_L750	20	0	750	200	CNTs υψηλή καθαρότητα, ομοιόμορφη διάμετρος, λεία επιφάνεια	40	70	14,9
CNT_M750	20	0	750	300	CNTs υψηλή καθαρότητα, ομοιόμορφη διάμετρος, τραχιά επιφάνεια	60	70	33,5
CNT_H750	20	0	750	500	CNFs/σφαιρικές δομές άνθρακα, υψηλό ποσοστό ατελειών, λεία επιφάνεια	140	180	31,4
CNT_L800	20	0	800	200	CNTs/CNFs με χαμηλό ποσοστό ατελειών, λεία επιφάνεια	40	130	8

CNT_M800	20	0	800	300	CNTs/ σφαιρικές δομές άνθρακα, ατέλειες, σπειροειδείς δομές, λεία επιφάνεια	60	100	31,4
CNT_H800	20	0	800	500	CNTs/CNFs/σφαιρικές δομές άνθρακα, υψηλό ποσοστό ατελειών, λεία επιφάνεια, σπειροειδείς δομές	140	250	36,7
CNT_L850	20	0	850	200	CNTs/CNFs/σφαιρικές δομές άνθρακα, υψηλό ποσοστό ατελειών, λεία επιφάνεια	30	150	4
CNT_M850	20	0	850	300	CNFs χαμηλή καθαρότητα, εσωτερική διάμετρος 60nm, λεία επιφάνεια	100	190	18,3
CNT_H850	20	0	850	500	CNFs/σφαιρικές δομές άνθρακα, καθαρότητα	100	300	29,3
CNT_M750_20Fe_4Mo	20	4	750	300	CNTs υψηλή καθαρότητα, τραχιά επιφάνεια	35	70	17,8
CNT_M750_67Fe	67	0	750	300	CNTs, μεγάλο ποσοστό ατελειών, τραχιά επιφάνεια	40	90	22,1
CNT_M750_67Fe_13Mo	67	13	750	300	CNFs, μεγάλο ποσοστό ατελειών, τραχιά επιφάνεια	100	200	13,7

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών. Αρχικά, διεξήχθη σειρά πειραμάτων με τον ίδιο καταλύτη (20% Fe με υπόστρωμα ζεόλιθο) σε διαφορετικές συνθήκες ροής και θερμοκρασίας. Παρατηρείται γενικά ότι η ροή του αερίου που θα επιλεγεί επηρεάζει το μήκος, τη διάμετρο και το είδος των νανοδομών που παράγονται. Συγκρίνοντας πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία και σε διαφορετικές ροές προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα: για την χαμηλή ροή (200ml/min) αναπτύχθηκαν νανοσωλήνες με μεγαλύτερο μήκος σε σχέση με τις δυο άλλες ροές (300ml/min, 500 ml/min). Ειδικότερα για ροή 500ml/min το μήκος των νανοσωλήνων ήταν ιδιαίτερα μικρό λόγω του μικρού χρόνου παραμονής των αερίων στον αντιδραστήρα. Διεξάγοντας επίσης πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες προέκυψαν αποτελέσματα που είχαν αρκετό ενδιαφέρον. Για θερμοκρασία 750⁰C παρατηρείται η μεγαλύτερη καθαρότητα στους νανοσωλήνες που παρήχθησαν αλλά και η μεγαλύτερη απόδοση σε άνθρακα. Αυτό συνέβη σε όλες τις ροές αλλά τα βέλτιστα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν για ροή 300 ml/min. Επίσης η κατανομή της διαμέτρου σε αυτές τις συνθήκες οι οποίες χαρακτηρίστηκαν και βέλτιστες η κατανομή της διαμέτρου ήταν ομοιόμορφη και ίση με 60-70 nm. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες τα δείγματα παρουσίασαν μικρότερη καθαρότητα και σχηματίστηκαν και σφαιρικές δομές άνθρακα. Μάλιστα στην μέγιστη θερμοκρασία (850⁰C) και για τις μεγαλύτερες ροές (300 ml/min, 500 ml/min) υπήρξε ανάπτυξη μόνο νανοϊνών και όχι νανοσωλήνων.

Στη συνέχεια έγινε μελέτη ως προς την χρήση διαφορετικών καταλυτών με τις βέλτιστες συνθήκες. Παρατηρήθηκε ότι με τους καταλύτες CZA_20Fe_4Mo υπήρξε ανάπτυξη νανοσωλήνων με μέτριο carbon yield σε σχέση με τα άλλα πειράματα αλλά με ομοιόμορφη κατανομή στην διάμετρο. Το ίδιο συνέβη και με τον καταλύτη CZA_67Fe, ενώ ο καταλύτης CZA_67Fe_13Mo είχε μόνο νανοϊνες. Ο καλύτερος καταλύτης για τις παρούσες συνθήκες μπορεί να κριθεί ο CZA_20Fe ενώ δεύτερος έρχεται ο CZA_20Fe_4Mo που μπορεί να μην είχε μεγάλη παραγωγικότητα αλλά έδωσε υλικό με μορφολογικό ενδιαφέρον. Συμπερασματικά, αλλάζοντας καταλύτη οι βέλτιστες συνθήκες μπορούν να αλλάζουν και να μην ικανοποιούν πλέον τις απαραίτητες προϋποθέσεις για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα. Μια άλλη περίπτωση είναι ο ζεόλιθος να μην είναι το κατάλληλο υπόστρωμα για το μολυβδένιο και με κάποιο άλλο π.χ. αλούμινα να έδινε καλύτερα αποτελέσματα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία δίνει το έναυσμα για περαιτέρω διερεύνηση γύρω από την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα. Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία και μπορούν να μελετηθούν.

Αρχικά θα μπορούσε να γίνει μελέτη και των υπόλοιπων συνθηκών του αντιδραστήρα πέραν της θερμοκρασίας και της ροής του αερίου, όπως είναι η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Επίσης, ο χρόνος της αντίδρασης είναι μια ακόμη παράμετρος που θα μπορούσε να μελετηθεί. Η χρήση διαφορετικού φέροντος αερίου π.χ. αργό ή η χρήση υδρογόνου σε συνδυασμό με την πρόδρομη ένωση θα μπορούσε να δοκιμαστεί.

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει και η εύρεση διαφορετικού καταλύτη σε συνδυασμό με διαφορετικό υπόστρωμα και διαφορετικής πρόδρομης ένωσης του άνθρακα. Η αλούμινα είναι ένα υπόστρωμα που θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί χρησιμοποιώντας τους ήδη εξεταζόμενους μεταλλικούς καταλύτες, δηλαδή το σίδηρο και το μολυβδένιο αλλά και με άλλα μέταλλα όπως το κοβάλτιο και το νικέλιο. Οι ίνες άνθρακα αποτελούν επίσης ένα πολλά υποσχόμενο υπόστρωμα για την ανάπτυξη νανοσωλήνων. Όσον αφορά την πρόδρομη ένωση του άνθρακα μπορούν να αξιοποιηθούν όλες οι πηγές του (στερεές, υγρές και αέριες) τροποποιώντας βέβαια σχετικά και την πειραματική διάταξη.

Η αύξηση της παραγωγικότητας είναι επίσης μεγάλης σημασίας. Μελετώντας διαφορετικές συνθήκες θα μπορούσαν να βγουν συμπεράσματα για την αύξηση της ποσότητας του υλικού που μπορεί να παραχθεί σε μια παρτίδα. Θα μπορούσε ακόμα να χρησιμοποιηθεί αντιδραστήρας συνεχούς έργου ή ρευστοστερεάς κλίνης για μεγαλύτερη παραγωγή αλλά και εξοικονόμηση ενέργειας.

Σε ένα επόμενο βήμα θα μπορούσε να μελετηθεί η περιβαλλοντική επίδραση της διεργασίας. Τα απόβλητα που βγαίνουν από την έξοδο μπορούν να αναλυθούν ως προς την σύστασή τους και κριθεί με ποιον τρόπο μπορεί να γίνει η διαχείρισή τους που θα οδηγήσει και στη βελτίωση της διεργασίας και τη βιωσιμότητά της.

Όσον αφορά τις βιομηχανικές εφαρμογές, όπως σύνθετα, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νανοσωλήνων για την παρασκευή τους. Φαίνεται ότι η καλύτερη μέθοδος για την υψηλή παραγωγικότητα και το χαμηλό κόστος παραγωγής των νανοσωλήνων παρέχεται μέσω της μεθόδου CVD. Παράγοντες κόστους οδηγούν επίσης περισσότερο προς τη χρήση των πολλαπλών τοιχωμάτων νανοσωλήνων μάλλον παρά σε νανοσωλήνες μονού τοιχώματος. Η ενσωμάτωση νανοσωλήνων σε πλαστικά μπορεί να οδηγήσει σε δραματική αύξηση της ελαστικότητας και της αντοχής σε δομικά υλικά. Το κύριο πρόβλημα εξακολουθεί να έγκειται στην παραγωγή των νανοσωλήνων, ώστε να κατανεμηθούν ομοιόμορφα, επιτυγχάνοντας την πρόσφυση τους στο υλικό.

Το πεδίο χρήσης των νανοσωλήνων συνεχώς αυξάνεται με εφαρμογές στον τομέα των σύνθετων υλικών, της ιατρικής και της υγείας, της ηλεκτρονικής με τη δημιουργία νανο κυκλωμάτων και σε τόσους άλλους τομείς. Οι εξελίξεις αυτές επιτάσσουν τη βιομηχανική παραγωγή νανοσωλήνων και δεν μπορούμε να τις αγνοήσουμε.

Βιβλιογραφία

- [1] T. Ebbesen, «Carbon nanotubes,» *Physics Today*, τόμ. 381, pp. 678-684, 1996.
- [2] T. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Elsevier Science, 1999.
- [3] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl και R. Smalley, «C60: Buckminsterfullerene,» *Nature*, τόμ. 318, pp. 162 - 163, 1985.
- [4] T. T., *Nanotechnology Commercialisation*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2013, pp. 1-37.
- [5] S. Iijima, «Helical microtubes of graphitic carbon,» *Nature*, αρ. 354, pp. 56-58, 1991.
- [6] M. De Volder, S. Tawfick, R. Baughman και A. J. Hart, « Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications,» *Science*, τόμ. 339 (6119), p. 535–539, 2013.
- [7] A. R. Murray, E. R. Kisin, A. V. . Tkach, N. Yanamala, R. Mercer, S. H. Young, B. Fadeel, V. E. Kagan και A. Shvedova, «Factoring-in agglomeration of carbon nanotubes and nanofibers for better prediction of their toxicity versus asbestos,» *Particle and Fibre Toxicology*, τόμ. 9, αρ. 10, pp. 1-19, 2012.
- [8] N. Tagmatarchis και M. Prato, «Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions,» *Journal of Materials Chemistry*, τόμ. 14, pp. 437-439, 2004.
- [9] S. Musso, *Grown and analysis on carbon nanomaterials*, Turin.
- [10] Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo και D. M. S., «Carbon nanofibers,» σε *Handbook of Nanomaterials*, Springer, 2011.
- [11] J. Hernandez, C. M. R. San German, L. Arceo, L. Villalobosa και M. Flores, «Synthesis and characterization of carbon nanospheres obtained by microwave radiation,» *Carbon*, τόμ. 54, pp. 168-173, 2013.
- [12] J. Coville N., S. Mhlanga, E. Nxumalo και A. Shaikjee, « A review of shaped carbon nanomaterials,» *S Afr J Sci.*, τόμ. 107(3/4), αρ. 418, p. 15, 2011.
- [13] K.-t. Lau, C. Gu και H. D., «A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials,» *Composites*, τόμ. PART B, αρ. 37, p. 425–436, 2006.

- [14] S. Frank, P. I. Ponchara, Z. Wang και W. de Heer, «Carbon Nanotube Quantum Resistors,» *Science*, τόμ. 280, αρ. 1744, 1998.
- [15] S. Narasimhadevara, D. Hurd, G. R. Kirikera, V. Shanov και M. J. Schluz, «Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials,» *Composites: Part B*, τόμ. 37, pp. 382-394, 2006.
- [16] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti και A. Zettl, «Thermal conductivity of singlewalled carbon nanotubes,» *Physical Review B*, τόμ. 59, 1999.
- [17] M. T. Swihart, «Current Opinion in Colloid and Interface Science,» τόμ. 8, αρ. 127, 2003.
- [18] A. Singhal και G. Skandan, *Nanomaterials Handbook*, Y. Gogotsi, Επιμ., FL: Taylor & Francis Group, 2006.
- [19] K. Muku και A. Yoshinori, «Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, τόμ. 10, p. 3739–3758, 2010.
- [20] K. Charitidis, A. Pantelitsa, M. Koklioti και A. Trompeta, «Manufacturing nanomaterials: from research to industry,» *Manufacturing review*, 2014.
- [21] M. Rafique και J. Iqbal, «Production of Carbon Nanotubes by Different Routes - A Review,» *JEAS*, τόμ. 1, p. 29–34, 2011.
- [22] Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-Z. Qian και F. Wei, «Carbon Nanotube Mass Production: Principles and Processes,» *Chem. Sus. Chem.*, τόμ. 4, pp. 864-889, 2011.
- [23] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam και R. Kizek, «Methods for carbon nanotubes synthesis—review,» *J. Mater. Chem.*, τόμ. 21, p. 15872–15884, 2011.
- [24] M. Rafique και J. Iqbal, «Production of Carbon Nanotubes by Different Routes - A Review,» *JEAS*, τόμ. 1, p. 29–34, 2011.
- [25] B. Arash, Q. Wang και V. Varadan, «Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites,» *Sci. Rep.*, τόμ. 6479, p. 1–8, 2014.
- [26] C. Charitidis, E. Koumoulos, M. Giorcelli, S. Musso, P. Jagadale και A. Tagliaferro, «Nanomechanical and tribological properties of carbon nanotube/polyvinyl butyral composites,» *Polym. Composite*, τόμ. 34, αρ. 11, p. 1950–1960, 2013.

- [27] G. Papanicolaou, C. Charitidis, D. Portan, D. Perivoliotis και M. Koklioti, «Investigation of nanomechanical properties of multilayered hybrid nanocomposites,» *Meccanica*, τόμ. 49, p. 2645–2655, 2014.
- [28] M. De Volder, S. Tawfick, R. Baughman και A. J. Hart, «Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications,» *Science*, τόμ. 339, αρ. 6119, p. 535–539, 2013.
- [29] Q. Zhang, J. Huang, W. Qian, Y. Zhang και F. Wei, «The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage,» *Small*, τόμ. 9, αρ. 8, pp. 1237–65, 2013.
- [30] X. Sun, T. Chen, Z. Yang και H. Peng, «The Alignment of Carbon Nanotubes: An Effective Route To Extend Their Excellent Properties to Macroscopic Scale,» *Acc. Chem. Res.*, τόμ. 46, αρ. 2, p. 539–549, 2013.
- [31] H. Sun, X. Sun, Z. Yang και H. Peng, «Aligned Carbon Nanotubes and Their Hybrids for Supercapacitors,» σε *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*, τόμ. 1, X. Feng, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [32] V. Bajpai, L. Dai και T. Ohashi, «Large-scale synthesis of perpendicularly aligned helical carbon nanotubes,» *J. Am. Chem. Soc.*, τόμ. 126, αρ. 16, p. 5070–1, 2004.
- [33] S. Patton, Q. Zhang, L. Qu, L. Dai, A. Voevodin και J. Baur, «Electromechanical characterization of carbon nanotube grown on carbon fibers,» *J. Appl. Phys.*, τόμ. 106, p. 104313, 2009.
- [34] L. Ge, J. Chen, J. Chen, Z. Zhu και V. Rudolph, «Study on the Controllable Scale – Up Growth of Vertically – Aligned Carbon Nanotube Arrays,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, τόμ. 12, αρ. 3, p. 2722–2732, 2012.
- [35] H. Chen, J. Baek, A. Roy, L. Zhu, J. Qu και L. Dai, «Controlled growth and modification of vertically–aligned carbon nanotubes for multifunctional applications,» *Mater. Sci. Eng. R.*, τόμ. 70, p. 63–91, 2010.
- [36] M. Ermakova, D. Ermakov, A. Chuvilin και G. Kuvshinov, «Decomposition of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Temperatures: The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and morphology of Carbon Filaments,» *J. Catal.*, τόμ. 201, pp. 183–197, 2001.

- [37] B. Louis, G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, T. Dintzer, S. Galvagno, G. Centi, M. Ledoux και Pham-Huu, «High yield synthesis of mutli-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst,» *Catal. Today.*, Τόμ. %1 από %2102-103, p. 23–28, 2005.
- [38] Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-Z. Qian και F. Wei, «Carbon Nanotube Mass Production: Principles and Processes,» *Chem. Sus. Chem.*, τόμ. 4, pp. 864-889, 2011.
- [39] N. Das, A. Dalai, J. S. S. Mohammadzadeh και J. Adjaye, «The effect of feedstock and process conditions on the synthesis of high purity CNTs from aromatic hydrocarbons,» *Carbon*, τόμ. 44, αρ. 11, p. 2236–2245, 2006.
- [40] 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 και H. J. Geise, «Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst,» *Carbon*, τόμ. 43, αρ. 2, pp. 295-301, 2005.
- [41] M. Kumar και Y. Ando, «Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology,» *JPCS*, τόμ. 61, p. 643–646, 2007.
- [42] Q. Zhang, M.-Q. Zhao, J.-Q. Huang, J.-Q. Nie και F. Wei, «Mass production of aligned carbon nanotube arrays by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition,» *Carbon*, τόμ. 48, αρ. 4, pp. 1196-1209, 2010.
- [43] G. Nessim, A. Al-Obeidi, H. Grisaru, E. Polsen, C. Oliver, T. Zimrin, A. Hart και T. C. Aurbach, «Synthesis of tall carpets of vertically aligned carbon nanotubes by in situ generation of water vapor through preheating of added oxygen,» *Carbon*, τόμ. 50, αρ. 11, pp. 4002-4009, 2012.
- [44] X. Lepró, M. Lima και R. Baughman, «Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates,» *Carbon*, τόμ. 48, αρ. 12, p. 3621–3627, 2010.
- [45] J. Huang, Q. Zhang, M. Zhao και F. Wei, «Process Intensification by CO₂ for High Quality Carbon Nanotube Forest Growth: Double-Walled Carbon Nanotube Convexity or Single-Walled Carbon Nanotube Bowls?,» *Nano Res.*, pp. 872-881, 2009.
- [46] D. Fejes, Z. Papa, E. Kecsenovity, B. Reti, Z. Toth και K. Hernadi, «Super growth of vertically aligned carbon nanotubes on pulsed laser deposited catalytic thin films,» *Appl. Phys. A*, τόμ. 118, p. 855–861, 2015.

- [47] Y. Luo, X. Wang, M. He, X. Li και H. Chen, «Synthesis of High-Quality Carbon Nanotube Arrays without the Assistance of Water,» *J. Nanomater.*, 2012.
- [48] Z. Yu, D. Chena, M. Rønning, B. Tøtdal, T. Vrålstad, E. Ochoa-Fernández και A. Holmen, «Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni-Fe-Al hydrotalcite derived catalysts: II: Effect of Ni/Fe composition on CNF synthesis from ethylene and carbon monoxide,» *Appl. Catal.*, τόμ. A 338, αρ. 1-2, pp. 147-158, 2008.
- [49] M. Donato, S. Galvagno, M. Lanza, G. Messina, C. Milone, E. Piperopoulos, A. Pistone και S. Santangelo, «Influence of carbon source and Fe catalyst support on the growth of multi-walled carbon nanotubes,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, τόμ. 9, p. 3815–3823, 2009.
- [50] A. Darabont, P. Nemes-Incze, L. Kertesza, A. Tapasztoa, A. Koosa, Z. Osvátha, Z. Sarkozi and 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.
- [51] C. Oncel and 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, p. 17–37, 2006.
- [52] M. Sharon και M. Sharon, Nano forms of Carbon and its application, Mumbai, India: Monad Nanotech Pvt. Ltd., 2007.
- [53] D. Kshirsagar, V. Puri, M. Sharon και M. Sharon, «Microwave Absorption Study of Carbon Nano Materials Synthesized from Natural Oils,» *Carbon Science*, τόμ. 7, αρ. 4, pp. 245-248, 2006.
- [54] M. Sharon, S. Datta, S. Shah, M. Sharon, T. Soga και R. Afre, «Photocatalytic Degradation of E. coli and S. aureus by Multi Walled Carbon Nanotubes,» *Carbon Letters*, τόμ. 8, αρ. 3, pp. 184-190, 2007.
- [55] S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen και K. L. Tan, «Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts,» *Chemical Physics Letters*, τόμ. 350, αρ. 1–2, pp. 19-26, 2001.
- [56] M. Kumar and Y. Ando, “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Grown Mechanism and Mass Production,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, p. 3739–3758, 2010.

- [57] A. K. Ladavos και T. V. Bakas, «The Al₂O₃-Fe₂O₃ Mixed Oxidic System, I. Preparation and Characterization,» *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, τόμ. 73, αρ. 2, pp. 223-228, 2001.
- [58] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey και F. Derbyshire, «Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition,» *Chemical Physics Letters*, τόμ. 315, αρ. 1-2, pp. 25-30, 1999.
- [59] M. Kumar και Y. Ando, «Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support,» *Carbon*, τόμ. 43, αρ. 3, pp. 533-540, 2005.
- [60] M. Kumar, “Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism,” in *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, InTech, 2011, pp. 147-170.
- [61] C. Mattevi, C. T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, C. Ducati, K.-G. A. Cepek C. και e. al., «In-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Catalyst-Support Interactions and Growth of Carbon Nanotube Forests,» *Journal of Physical Chemistry C*, τόμ. 112, αρ. 32, p. 12207-12213, 2008.
- [62] S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. K., Z. Zhang, S. Maruyama και Y. Yamaguchi, «Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden Role of Catalyst Support,» *Japanese Journal of Applied Physics*, τόμ. 46, αρ. 17-19, pp. L399-L401, 2007.
- [63] D. He, H. Li, W. Li, P. Haghi-Ashtiani, P. Lejay and J. Bai, “Growth of carbon nanotubes in six orthogonal directions on spherical alumina microparticles,” *Carbon*, vol. 49, no. 7, pp. 2273-2286, 2011.
- [64] B. K. T. Kenneth, C. Singh και M. Chhowalla, «Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers,» *Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology*, pp. 1-22, 2003.
- [65] W. Shuai, L. Ping, C. Xiaohong, L. Xinkuan και L. Wei, «Effects of Growth Parameters on the Morphology of CNTs/Cu Composite Powder Prepared Using Cr/Cu Catalyst by Chemical Vapor Deposition,» *Rare Metal Materials and Engineering*, τόμ. 44, αρ. 8, pp. 1832-1837, 2015.
- [66] Β. Αλεξιάδης, «Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα ως καταλυτικών υποστρωμάτων : βελτιστοποίηση της παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών,» 2010.

- [67] V. Labunov, A. Basaev και B. Shulitski, «Growth of few-wall carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe-Mo-MgO catalyst by methane/acetylene decomposition,» *Nanoscale Research Letters*, τόμ. 7, αρ. 102, 2012.
- [68] M. Scarcelli, P. Castrucci και F. De Nicola, «Applications of three-dimensional carbon nanotube networks,» *Beilstein J. Nanotechnol.*, τόμ. 6, p. 792–798, 2015.
- [69] S. Santangelo, E. Piperopoulos και M. Lanzac, «Synthesis of three-dimensional macro-porous networks of carbonnanotubes by chemical vapor deposition of methane on Co/Mo/Mgcatalyst,» *Applied Catalysis A: General*, 2015.
- [70] M. Perez-Mendoza, C. Valles και M. W.K., «Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes,» *Nanotechnology*, τόμ. 16, pp. 222-229, 2005.
- [71] P. Zarabadi-Poor, A. Badiei και A. Yousefi, «Catalytic chemical vapour deposition of carbon nanotubes using Fe-doped alumina catalysts,» *Catalysis Today*, τόμ. 150, pp. 100-106, 2010.
- [72] A. Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [73] H. Raghubanshi και E. Dikio, «Synthesis of Helical Carbon Fibers and Related Materials: A Review on the Past and Recent Developments,» *Nanomaterials*, τόμ. 5, pp. 937-968, 2015.
- [74] G. Zhong, S. Hofmann, F. Yan και H. Telg, «Acetylene: A Key Growth Precursor for Single-Walled Carbon Nanotube Forests,» *J. Phys. Chem. C*, τόμ. 113, p. 17321–17325, 2009.
- [75] Y. Wanga, X. Gaoc και H. Qiand, «Quantum chemical simulations reveal acetylene-based growth mechanisms in the chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes,» *Carbon*, τόμ. 72, pp. 22-37, June 2014.
- [76] D. Skoog, F. Holler και T. Nieman, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, Αθήνα: Κωσταράκης, 2002.
- [77] J. Zielinski και L. Kettle, «Pharmaceutical Physical Characterization: Surface Area and Porosity,» Intertek, 2013.
- [78] Ι. Χανδρινός, «Μέτρηση ειδικής επιφάνειας,» σε *Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας*, Αθήνα, 2003, pp. 31-39.

- [79] R. M. Barrer, «Clay minerals as selective and shape-selective sorbents,» *Pure Appl. Chem.*, τόμ. 61, αρ. 11, pp. 1903-1912, 1989.
- [80] F. Rouquerol, J. Rouquerol και K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, London: Academic Press, 1999.
- [81] K. S. Sing και S. H. Everett, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,» *Pure Appl. Chem.*, τόμ. 57, pp. 603-619, 1985.
- [82] K. Sing και R. T. Williams, «Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials,» *Adsorption Science and Technology*, τόμ. 22, αρ. 10, 2004.
- [83] «Basics of X-Ray Diffraction [Ηλεκτρονικό]. Available:<http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf>,» Scintag, USA, 1999.
- [84] «“Bragg’s Law and Diffraction”, [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg>.».
- [85] *Bruker D8 Advance, Bragg – Brantano, Manual*.
- [86] P. Dubey, S. Choi, B. Kim και C. Lee, «Synthesis of thin-multiwalled carbon nanotubes by Fe-Mo/MgO catalyst using sol-gel method,» *Carbon Letters*, τόμ. 13, αρ. 2, pp. 99-108, 2012.
- [87] Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo και M. Dresselhaus, «Carbon nanofibers,» σε *Springer Handbook of Nanomaterials*, Vajtai, R., 2013, pp. 233-262.
- [88] N. Rodriguez, A. Chambers και R. Baker, «Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures,» *Langmuir*, τόμ. 11, αρ. 10, p. 3862–3866, 1995.
- [89] Α. Κουραβέλου, *Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης ατμών*, Πάτρα, 2007.
- [90] G. S. B. McKee και K. S. Vecchio, «Thermogravimetric Analysis of Synthesis Variation Effects on CVD Generated Multiwalled Carbon Nanotubes,» *The Journal of Physical Chemistry B*, τόμ. 110, αρ. 3, p. 1179–1186, 2006.
- [91] Κ. Χαριτίδης, «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοϋλικών,» σε *Νανοδομές & Νανοϋλικά*, Αθήνα, 2007, pp. 293-294.
- [92] Γ. Κυριακίδης, «Εισαγωγή στην ηλεκτρονική μικροσκοπία,» Ηράκλειο, 2014.

- [93] Γ. Φούρλαρης, «Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης,» σε *Μεταλλογνωσία*, ΕΜΠ, 2014.
- [94] G. Chryssikos, J. A. Kapoutsis, A. P. Patsis και E. I. Kamitsos, «A Classification of Metaborate Crystals Based on Raman-Spectroscopy,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, τόμ. 47, αρ. 8, pp. 1117-1126, 1991.
- [95] J. R. Ferraro, K. Nakamoto και C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2003.
- [96] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, 2000.
- [97] E. Smith και G. Dent, *Modern Raman spectroscopy—a practical approach*, John Wiley & Sons, 2005.
- [98] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik και V. G. Hadjiev, «Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality,» *Carbon*, τόμ. 42, p. 1783–1791, 2004.
- [99] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito και A. Jorio, «Raman spectroscopy of carbon nanotubes,» *Physics Reports*, τόμ. 409, αρ. 2, p. 47–99, 2005.