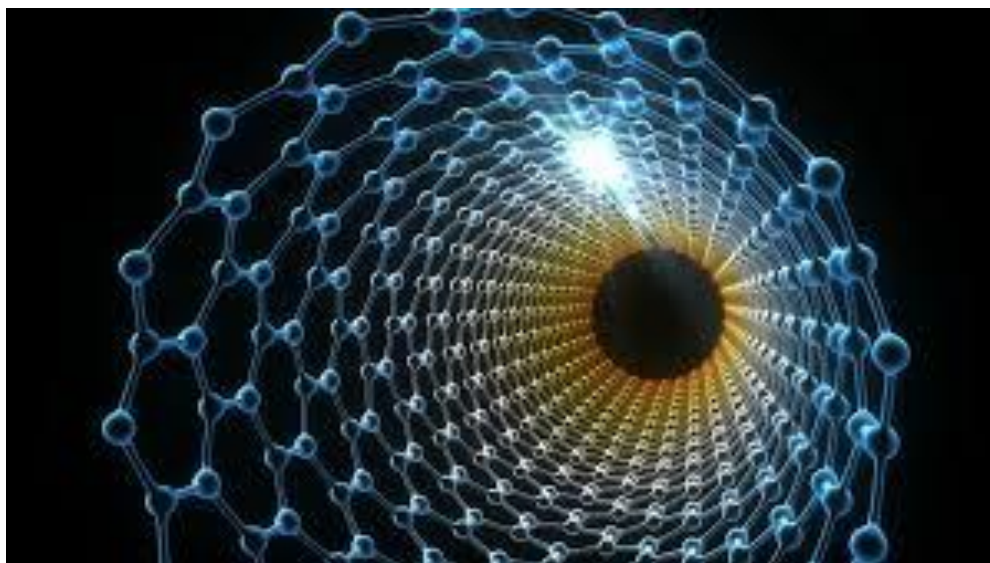




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**Διπλωματική εργασία**

**«Ατταπουλγίτης Βεντζίων Γρεβενών,  
ως υπόστρωμα στη σύνθεση άμορφων  
νανοσωλήνων άνθρακα»**



**Διπλωματική Εργασία**

**Παναγιώτης Κουκάκης**

**Επίβλεψη: Μαρία Περράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**Σεπτέμβριος, 2016**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Διπλωματική εργασία**  
**«Ατταπουλγίτης Βεντζίων Γρεβενών,**  
**ως υπόστρωμα στη σύνθεση άμορφων**  
**νανοσωλήνων άνθρακα»**

**Διπλωματική εργασία**  
**Παναγιώτης Κουκάκης**

**Επίβλεψη: Μαρία Περράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή 19/10/2016**

**Τριμελής επιτροπή**

**Περράκη Μαρία, Επικ. Καθηγήτρια.....(Υπογραφή)**

**Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής.....(Υπογραφή)**

**Κορδάτος Κωνσταντίνος, Αν. Καθηγητής.....(Υπογραφή)**

**Σεπτέμβριος, 2016**

## Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο «Ατταπουλγίτης Βεντζίων Γρεβενών, ως υπόστρωμα στη σύνθεση άμορφων νανοσωλήνων άνθρακα», εκπονήθηκε στο πλαίσιο του μαθήματος 'Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα', στο εργαστήριο Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό που ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών και ειδικότερα στην κατηγορία των αργιλικών ορυκτών, δομής 2:1. Οι ιδιότητές του σε μεγάλο βαθμό οφείλονται στη χαρακτηριστική ινώδη δομή του και στα ελεύθερα κανάλια στο πλέγμα του. Για πολλά χρόνια χρησιμοποιείτο στη βιομηχανία χωρίς να έχει αναλυθεί πλήρως, κυρίως λόγω της ομοιότητας των ιδιοτήτων του με άλλα ορυκτά και ιδιαίτερα με του μοντμοριλλονίτη. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικά άλματα στη μελέτη των ιδιοτήτων και την ανάλυση της δομής του ατταπουλγίτη ξεκινώντας από τον Grim το 1940.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα(carbon nanotubes – CNTs) είναι ένα σύγχρονο νανοϋλικό το οποίο ανακαλύφθηκε μόλις το 1991 στην Ιαπωνία από τον S.Iijima και την ομάδα του. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα πάνω στους νανοσωλήνες άνθρακα έχει αυξηθεί λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του και των ποικίλων εφαρμογών του όπως σε νανο-καλώδια, ηλεκτρικές διατάξεις, αποθήκευση αερίων κ.α.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος σύνθεσής τους με χρήση ορυκτού υποστρώματος. Το ορυκτό που χρησιμοποιείται συχνότερα ως υπόστρωμα για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα είναι ο ζεόλιθος. Κίνητρο για την χρήση του ατταπουλγίτη στην παρούσα διπλωματική εργασία υπήρξε η πρόσφατη εργασία των Sun et al. (2012) με τίτλο «Preparation of amorphous carbon nanotubes using attapulgite as template and furfuryl alcohol as carbon source».

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του ελληνικού ατταπουλγίτη από τη λεκάνη των Βεντζίων στα Γρεβενά, και η δυναμική του χρήση του ως υποστρώματος για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα.

## Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους που βοήθησαν άμεσα ή έμμεσα στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Καταρχάς, την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής μου, κα Μ. Περράκη, η οποία ήταν εκείνη που με οδήγησε στο “δρόμο” των βιομηχανικών ορυκτών και των αμέτρητων εφαρμογών τους, μεταξύ των οποίων και η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα, στο 8<sup>ο</sup> εξάμηνο των σπουδών μου στη Σχολή ΜΜΜ και στο πλαίσιο του μαθήματος «Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα». Επίσης, η υποστήριξή της και η επιστημονική βοήθειά της καθώς και η επιμονή της, ήταν πολύτιμα για την εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ πάρα πολύ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής

- κ. Κ. Κορδάτο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, ο οποίος με τις γνώσεις του πάνω στους νανοσωλήνες άνθρακα βοήθησε τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας και την εκπόνηση των πειραμάτων σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα και
- κ. Δ. Πάνια, Καθηγητή της Σχολής ΜΜΜ ΕΜΠ, για τις παρατηρήσεις του επί του τελικού κειμένου.

Θέλω να ευχαριστήσω επίσης τον υποψήφιο διδάκτορα ΕΜΠ Βασίλη Σκληρό για τη βοήθειά του στην ανάλυση του ορυκτού υποστρώματος με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), την υποψήφια διδάκτορα ΕΜΠ Ντζιούνη Αφροδίτη για τη βοήθειά της στην εργαστηριακή σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα και το Δρ. Πέτρο Τσακίριδη, ΕΔΙΠ ΕΜΠ για τη βοήθεια του στην ανάλυση των νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM).

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους και συγγενείς για την κυρίως ψυχολογική τους υποστήριξη.

**Κουκάκης Παναγιώτης**

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με τη χρήση ατταπουλγίτη από τη λεκάνη των Βεντζίων στα Γρεβενά, ως ορυκτό υπόστρωμα και δύο διαφορετικές αλκοόλες, φουρφουριλική αλκοόλη και αιθυλενογλυκόλη, ως πηγές άνθρακα.

Αρχικά, αναλύθηκε το ορυκτό υπόστρωμα, ο ατταπουλγίτης, με περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), φασματοσκοπία σκέδασης Raman και θερμική μέθοδο ανάλυσης (DTA-TGA).

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα, στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε το ίδιο δείγμα ατταπουλγίτη. Στα τρία πρώτα χρησιμοποιήθηκε φουρφουριλική αλκοόλη ως πηγή άνθρακα και στα υπόλοιπα τρία αιθυλενογλυκόλη.

Ακολούθησε η ανάλυση των νανοσωλήνων άνθρακα με σκοπό τη μελέτη της δομής τους και της μορφολογίας τους. Η ανάλυση των νανοσωλήνων έγινε με περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM) και φασματοσκοπία σκέδασης Raman.

Τέλος, έγινε αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και σύγκριση τους με τη βιβλιογραφία.

## Abstract

The purpose of this Diploma Thesis is the synthesis of carbon nanotubes using attapulgite of the Ventzia basin in Grevena, Greece as template and two alcohols, furfuryl alcohol and ethylene glycol, as carbon sources.

Initially, the mineral template was analyzed by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis (DTA-TGA).

Subsequently, the experimental procedure was held. Six experiments were conducted, in the laboratory of inorganic chemistry in the faculty of Chemical Engineering in the National Technical University of Athens (NTUA). The same attapulgite sample was used for all the experiments. Three experiments were conducted with the use of furfuryl alcohol as carbon source and three with the use of ethylene glycol.

The morphology and structure of the carbon nanotubes were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy.

Eventually, the results were evaluated and compared with existent literature data.



## Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	3
Ευχαριστίες .....	5
Περίληψη .....	7
1 Θεωρητικό μέρος.....	17
1.1 Αργιλικά ορυκτά.....	17
1.2 Ατταπουλγίτης .....	21
1.2.1 Γενικά.....	21
1.2.2 Γένεση.....	23
1.2.3 Κοιτάσματα .....	24
1.2.3.1 Παγκόσμια κοιτάσματα ατταπουλγίτη .....	24
1.2.3.2 Κοιτάσματα ατταπουλγίτη στην Ελλάδα .....	25
1.2.3.3 Εμπόριο-Οικονομικά Στοιχεία .....	26
1.2.4 Δομή .....	26
1.2.5 Ιδιότητες-Εφαρμογές.....	30
1.3 Νανοσωλήνες Άνθρακα .....	31
1.3.1 Γενικά.....	31
1.3.2 Είδη νανοσωλήνων άνθρακα .....	34
1.3.3 Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα .....	37
1.3.3.1 Ηλεκτρονικές .....	37

1.3.3.2 Υπεραγωγιμότητα.....	37
1.3.3.3 Μηχανικές.....	38
1.3.3.4 Θερμικές.....	39
1.3.3.5 Εκπομπή πεδίου .....	40
1.3.3.6 Φωτοβολταϊκές.....	40
1.3.4 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα .....	40
1.3.4.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) .....	40
1.3.4.2 Ηλεκτρικές διατάξεις .....	41
1.3.4.3 Νανο-καλώδια .....	41
1.3.4.4. Αποθήκευση H <sub>2</sub> και άλλων αερίων .....	42
1.3.4.5 Μοριακοί αισθητήρες .....	42
1.3.4.6 Ενισχυτικό υλικό σε σύνθετα υλικά.....	43
1.3.4.7 Υλικά εκπομπής ηλεκτρονίων με επίδραση πεδίου .....	44
1.3.5 Τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα .....	45
1.3.5.1 Εκφόρτιση ηλεκτρικού τόξου .....	45
1.3.5.2 Με χρήση λέιζερ .....	45
1.3.5.3 Εναπόθεση χημικών ατμών.....	46
1.3.5.4 Ηλεκτρόλυση .....	46
1.3.5.5 Με χρήση ηλιακής ενέργειας.....	47
2 Πειραματικό μέρος.....	48
2.1 Ανάλυση ορυκτού υποστρώματος.....	49

2.1.1 XRD .....	49
2.1.2 SEM .....	51
2.1.3 Φασματοσκοπία υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	56
2.1.4 Φασματοσκοπία σκέδασης Raman.....	62
2.1.5 Θερμική Μέθοδος Ανάλυσης.....	66
2.2 Πειραματική διάταξη .....	70
2.3 Πειραματική διαδικασία.....	72
2.4 Ανάλυση προϊόντων .....	76
2.4.1 XRD .....	76
2.4.2 SEM .....	77
2.4.3 TEM .....	79
2.4.4 Φασματοσκοπία Raman .....	82
2.5 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων.....	84
2.6 Συμπεράσματα .....	87
3 Βιβλιογραφία .....	88
Παράρτημα .....	93

ΕΙΚΟΝΑ 1 ΤΕΤΡΑΔΡΟ ΠΥΡΙΤΙΟΥ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .....	18
ΕΙΚΟΝΑ 2 ΟΚΤΑΕΔΡΟ ΑΡΓΙΛΙΟΥ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΕΞΑΓΩΝΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΟΚΤΑΕΔΡΩΝ ΣΤΟ ΧΩΡΟ (ΔΕΞΙΑ) .....	19
ΕΙΚΟΝΑ 3 ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΔΟΜΗΣ 1:1 .....	19
ΕΙΚΟΝΑ 4 ΔΙΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟ ΟΡΥΚΤΟ ΔΟΜΗΣ 1:1 .....	20
ΕΙΚΟΝΑ 5 ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΔΟΜΗΣ 2:1 .....	21
ΕΙΚΟΝΑ 6 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΤΟΜΗ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΟΥΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΝΙΔΗΣ ΓΡΕΒΕΝΩΝ, ΟΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΤΟ ΣΤΡΩΜΑ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ (ΚΑΣΤΡΙΤΙΣ ΕΤ Α.Λ, 2003) .....	25
ΕΙΚΟΝΑ 7 ΟΡΘΟΡΟΜΒΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΟΜΗΣ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΜΕ ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΕΣΜΩΝ (ΒΛΑΜΙΔΗΣ, 2009).....	27
ΕΙΚΟΝΑ 8 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΚΑΘΕΤΑ ΣΤΟ ΕΠΙΠΕΔΟ Α, Β. ΑΠΟΤΕΛΕΙΤΑΙ ΑΠΟ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΔΕΣ ΚΑΙ ΚΑΝΑΛΙΑ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ 6.5 Χ 8.9. ΟΙ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΕΣ ΣΤΟΙΒΑΔΕΣ (ΜΠΛΕ) ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΥΝ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΑΝΑ ΔΥΟ ΠΥΡΙΤΙΚΕΣ ΑΛΥΣΙΔΕΣ ΚΑΙ Η ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΗ ΣΤΟΙΒΑΔΑ (ΠΡΑΣΙΝΟ) ΕΙΝΑΙ ΑΣΥΝΕΧΗΣ. ΟΙ ΚΟΥΚΙΔΕΣ ΜΕΣΑ ΣΤΑ ΚΑΝΑΛΙΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΖΕΟΛΙΘΙΚΑ ΝΕΡΑ (ΒΛΑΜΙΔΗΣ,2009) .....	28
ΕΙΚΟΝΑ 9 "ΔΙΠΛΩΜΑ" ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΤΩΝ ΝΕΡΩΝ ΣΤΑ ΚΑΝΑΛΙΑ .....	29
<i>ΕΙΚΟΝΑ 10 ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ Α) ΔΙΑΜΑΝΤΙ Β) ΓΡΑΦΙΤΗΣ Γ) ΧΑΟΙΤΗΣ Δ) ΥΑΛΩΔΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ .....</i>	<i>32</i>
ΕΙΚΟΝΑ 11 ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ. ΠΑΝΩ ΑΡΙΣΤΕΡΑ: ΓΡΑΦΕΝΙΟ. ΠΑΝΩ ΔΕΞΙΑ: ΓΡΑΦΙΤΗΣ. ΚΑΤΩ ΑΡΙΣΤΕΡΑ: ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΑΣ ΜΟΝΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ. ΚΑΤΩ ΔΕΞΙΑ: ΦΟΥΛΛΕΡΕΝΙΟ $\text{C}_{60}$ (SUSI ET AL. 2015) .....	33
ΕΙΚΟΝΑ 12 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΟΝΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΤΟΙΧΩΜΑΤΩΝ .....	34

ΕΙΚΟΝΑ 13 ΟΙ ΤΡΕΙΣ ΔΥΝΑΤΕΣ ΔΟΜΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΟΝΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ .....	36
ΕΙΚΟΝΑ 14 ΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΕΧΟΥΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΕΣ ΑΝΤΟΧΕΣ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ.....	38
ΕΙΚΟΝΑ 15 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΠΟΥ ΑΚΟΛΟΥΘΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟ-ΚΑΛΩΔΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (MIGUEL ET AL. 2005).....	42
ΕΙΚΟΝΑ 16 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΑΠΟ ΤΗ ΛΕΚΑΝΗ ΤΩΝ ΒΕΝΤΖΙΩΝ ΣΤΑ ΓΡΕΒΕΝΑ (ΑΤ: ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ, Q: ΧΑΛΑΖΙΑΣ) .....	51
ΕΙΚΟΝΑ 17 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΝΟΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) .....	54
ΕΙΚΟΝΑ 18 ΣΥΓΧΡΟΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) .....	55
ΕΙΚΟΝΑ 19 ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM). ΣΤΙΣ ΕΙΚΟΝΕΣ 1Α, 1Β ΚΑΙ 2 ΦΑΙΝΟΝΤΑΙ ΤΑ ΣΗΜΕΙΑ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΟΥ ΕΓΙΝΕ ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, ΕΝΩ ΣΤΗΝ ΕΙΚΟΝΑ 3 ΑΠΕΙΚΟΝΙΖΟΝΤΑΙ ΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΗΚΟΥΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΟΡΥΚΤΟΥ.....	55
ΕΙΚΟΝΑ 20 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ ΥΠΕΡΥΘΡΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER .....	58
ΕΙΚΟΝΑ 21 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ (Α,Β) FTIR ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΒΕΝΤΖΙΩΝ .....	60
ΕΙΚΟΝΑ 22 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΕΣΜΩΝ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ .....	61
ΕΙΚΟΝΑ 23 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΤΜΗΜΑΤΩΝ ΕΝΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ RAMAN..	63
ΕΙΚΟΝΑ 24 ΦΑΣΜΑ RAMAN ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΑΠΟ ΤΗ ΛΕΚΑΝΗ ΒΕΝΤΖΙΩΝ. ΠΑΡΑΤΗΡΕΙΤΑΙ ΕΝΤΟΝΟΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΛΟΓΩ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΛΕΙΖΕΡ .....	64

ΕΙΚΟΝΑ 25 ΦΑΣΜΑ FT-RAMAN ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΡΤΖΙΝΙΑ, ΗΠΑ ΜΕ ΠΑΡΑΛΛΗΛΗ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΠΟΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΣ .....	65
ΕΙΚΟΝΑ 26 ΦΑΣΜΑ FT-RAMAN ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΡΤΖΙΝΙΑ, ΗΠΑ ΜΕ ΚΑΘΕΤΗ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΠΟΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΣ .....	66
ΕΙΚΟΝΑ 27 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΤΜΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΘΑΛΑΜΟΥ ΕΝΟΣ ΘΕΡΜΟΖΥΓΟΥ .....	68
ΕΙΚΟΝΑ 28 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΒΕΝΤΖΙΩΝ, ΓΡΕΒΕΝΩΝ .....	69
ΕΙΚΟΝΑ 29 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ. 1) ΦΙΑΛΕΣ ΕΥΓΕΝΟΥΣ ΑΕΡΙΟΥ 2) ΡΥΘΜΙΣΤΗΣ ΡΟΗΣ ΑΕΡΙΟΥ 3) ΟΡΙΖΟΝΤΙΟΣ ΣΩΛΗΝΑΣ ΑΠΟ ΧΑΛΑΖΙΑ 4) ΣΚΑΦΙΔΙΟ 5) ΡΥΘΜΙΣΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ 6,7,8) ΣΥΣΤΗΜΑ ΨΥΞΗΣ.....	71
ΕΙΚΟΝΑ 30 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ (REFLUX) ΤΟΥ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ, ΥΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ.....	73
ΕΙΚΟΝΑ 31 ΑΥΤΟΚΛΕΙΣΤΟ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ 2,0G ΟΞΥΝΙΣΜΕΝΟΥ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΜΑΖΙ ΜΕ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΩΣ ΠΗΓΗ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	73
ΕΙΚΟΝΑ 32 ΚΕΡΑΜΙΚΟ ΣΚΑΦΙΔΙΟ ΚΑΙ ΣΩΛΗΝΑΣ ΧΑΛΑΖΙΑ .....	74
ΕΙΚΟΝΑ 33 Ο ΦΟΥΡΝΟΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΤΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ-ΑΛΚΟΟΛΗ. ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΨΥΞΗΣ ΕΝΩ ΔΕΞΙΑ Ο ΚΟΚΚΙΝΟΣ ΣΩΛΗΝΑΣ ΕΙΝΑΙ Ο ΠΑΡΟΧΗ ΑΡΓΟΥ(Ar2). ΠΙΣΩ ΑΠΟ ΤΟ ΦΟΥΡΝΟ ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ Ο ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΡΥΘΜΙΣΤΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ .....	75
ΕΙΚΟΝΑ 34 ΦΑΣΜΑΤΑ XRD A) ΑΜΟΡΦΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ Β) ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟΣ ΜΕ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ 0.5M ΓΙΑ 120 ΛΕΠΤΑ C) ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟΣ ΜΕ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ 0.5M ΓΙΑ 60 ΛΕΠΤΑ D) ΚΑΘΑΡΟΣ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ .....	77

ΕΙΚΟΝΑ 35 ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΠΗΓΗ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΗ ΦΟΥΡΦΟΥΡΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ.....	78
ΕΙΚΟΝΑ 36 ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΠΗΓΗ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΗΝ ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ .....	78
ΕΙΚΟΝΑ 37 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΝΟΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM).....	79
ΕΙΚΟΝΑ 38 SAED ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΦΟΥΡΦΟΥΡΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ.....	80
ΕΙΚΟΝΑ 39 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΠΟ ΦΟΥΡΦΟΥΡΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ.....	81
ΕΙΚΟΝΑ 40 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΠΟ ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ.....	82
ΕΙΚΟΝΑ 41 SAED ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ .....	82
ΕΙΚΟΝΑ 42 ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ. ΠΑΝΩ ΑΡΙΣΤΕΡΑ: ΔΙΑΜΑΝΤΙ, ΚΑΤΩ ΑΡΙΣΤΕΡΑ: ΓΡΑΦΙΤΗΣ ΚΑΙ ΔΕΞΙΑ: ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΑΣ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	83
ΕΙΚΟΝΑ 43 ΦΑΣΜΑ RAMAN ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	84
ΕΙΚΟΝΑ 44 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ. (SUN ET AL. 2013) .....	84
ΕΙΚΟΝΑ 45 ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΜΕ ΜΑΥΡΟ ΧΡΩΜΑ: ΦΑΣΜΑ XRD ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΧΘΗΚΑΝ. ΔΕΞΙΑ: ΤΟ ΦΑΣΜΑ C ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ SUN ET AL. ....	85
ΕΙΚΟΝΑ 46 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΙΚΟΝΩΝ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ SEM ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΕΡΕΥΝΗΤΩΝ SUN ET AL (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ (ΔΕΞΙΑ) .....	86

ΕΙΚΟΝΑ 47 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΙΚΟΝΩΝ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΤΕΜ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ  
(ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΕΡΕΥΝΗΤΩΝ SUN ET AL (ΔΕΞΙΑ). ..... 87



# 1 Θεωρητικό μέρος

## 1.1 Αργιλικά ορυκτά

Τα αργιλικά ορυκτά αντιπροσωπεύουν περίπου το 50% της ιζηματογενούς λιθόσφαιρας, συμπεριλαμβανομένης και της ζώνης αποσάθρωσης του φλοιού της Γης. Η ηπειρωτική χλωρίδα και κυρίως τα καλλιεργούμενα φυτά δεν μπορούν να υπάρξουν χωρίς το έδαφος όπου τα αργιλικά ορυκτά μαζί με το humus αποτελούν αφενός μεν την κυριότερη δεξαμενή τροφής αφετέρου δε το ρυθμιστή του υδατικού συστήματος. Στη γεωλογική ιστορία της Γης τα αργιλικά ορυκτά έχουν σχηματιστεί και εξακολουθούν να σχηματίζονται ως τα πιο κοινά προϊόντα από την αλληλεπίδραση μεταξύ της λιθόσφαιρας, υδρόσφαιρας και της ατμόσφαιρας με τη συμμετοχή πολλές φορές της βιόσφαιρας.

Τα αργιλικά ορυκτά υποδιαιρούνται σε τρεις ομάδες:

- Την ομάδα του *καολινίτη*, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον καολινίτη  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  ή  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ .

- Την ομάδα του *ιλλίτη*, με κύριο ορυκτό τον ιλλίτη  $[K_yAl_4(Si_{8-y})O_{20}(OH)_4]$  ή  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ .

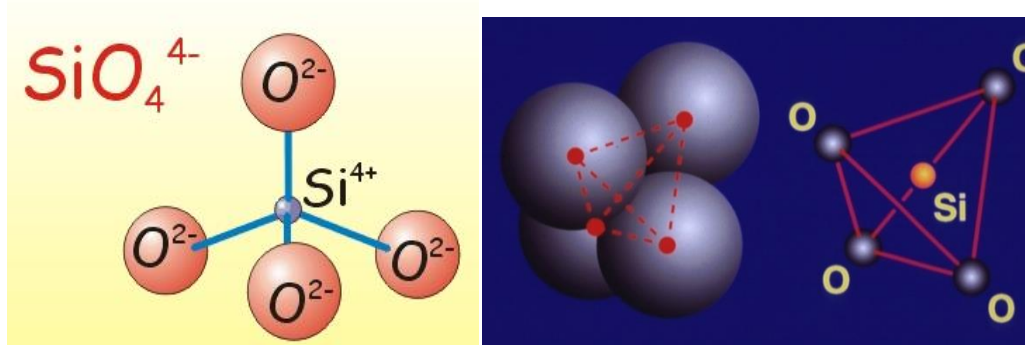
- Την ομάδα του *μοντμοριλλονίτη* ή των *σμεκτιτών*, με κύριο ορυκτό τον μοντμοριλλονίτη  $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O]$  ή  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ .

Η προέλευση των αργιλικών ορυκτών είναι ένα θέμα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν 92 δευτερογενή προϊόντα της χημικής αποσάθρωσης και σχηματίζονται από την εξαλλοίωση πρωτογενών πετρογενετικών ορυκτών: αστρίων, μαρμαρυγιών, αμφιβόλων, πυρόξενων και ολιβίνη σε κατάλληλες κλιματικές συνθήκες και σε χρονική διάρκεια.

Τα κύρια περιβάλλοντα στα οποία υπάρχουν ή μπορούν να σχηματιστούν τα αργιλικά ορυκτά είναι: α) Το περιβάλλον αποσάθρωσης μεταξύ της επιφάνειας της γης και της ατμόσφαιρας β) Το περιβάλλον ιζηματογένεσης επί

ή κοντά στον πυθμένα των δέλτα ποταμών, στους κόλπους, τις λίμνες ή τους ωκεανούς γ) Τα περιβάλλοντα διαγένεσης/ υδροθερμικά που χαρακτηρίζονται από κάπως υψηλότερες θερμοκρασίες και/ ή πιέσεις από ιζηματογενή ή περιβάλλοντα αποσάθρωσης.

Οι πιθανοί μηχανισμοί για το σχηματισμό αργιλικών ορυκτών συνοψίζονται ως εξής: α) Νεοσχηματισμός λόγω καθίζησης από διάλυμα, β) Νεοσχηματισμός λόγω κρυστάλλωσης από άμορφο κολλοειδές υλικό, γ) Μετασχηματισμός από ένα προϋπάρχον μη αργιλικό ορυκτό, δ) Μετασχηματισμός των φύλλων (layers) από ένα προϋπάρχον αργιλικό ορυκτό (ή συγγενές φυλλοπυριτικό, πχ μαρμαρυγίας) κατά το οποίο διατηρείται σημαντικό μέρος της τάξης της δομής (Τσώλη-Καταγά, 1990).

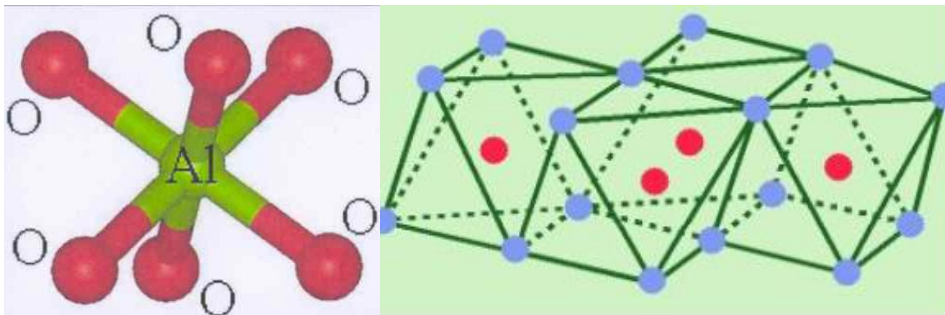


Εικόνα 1 Τετράεδρο πυριτίου  $[SiO_4]^{4-}$

Οι βασικές μονάδες που περιέχονται στην ατομική δομή των αργιλικών ορυκτών είναι δύο. Η πρώτη αποτελείται από στοιβάδες πυριτικών τετραέδρων, όπου τα τετράεδρα  $SiO_4$  μοιράζονται τρία από τα οξυγόνα τους με τα γειτονικά τετράεδρα και διευθετούνται έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα εξαγωνικό δίκτυο το οποίο επαναλαμβάνεται επ' άπειρον για να σχηματίσει ένα στρώμα με σύσταση  $Si_2nO_{5n}$ . Στις στοιβάδες αυτές τα τετράεδρα διευθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε οι κορυφές τους να είναι στραμμένες προς την ίδια διεύθυνση και οι βάσεις τους να είναι στο ίδιο επίπεδο.

Η δεύτερη βασική μονάδα αποτελείται από δύο στρώματα πυκνά στοιβαγμένων οξυγόνων ή υδροξυλίων στα οποία είναι ένθετα άτομα

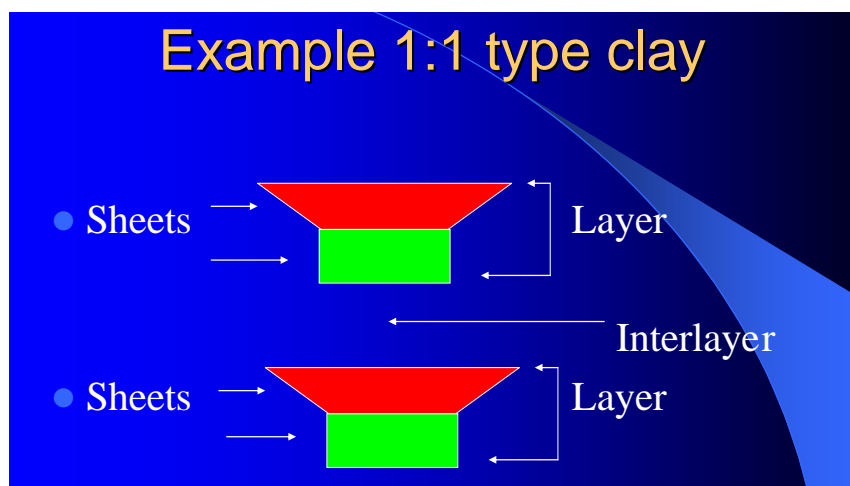
αργιλίου, σιδήρου ή μαγνησίου σε οκταεδρική διάταξη έτσι ώστε να ισαπέχουν από τα έξι οξυγόνα ή υδροξύλια.



Εικόνα 2 Οκτάεδρο αργιλίου (αριστερά) και εξαγωνική διάταξη οκταέδρων στο χώρο (δεξιά)

Τα αργιλικά ορυκτά, ανάλογα με τη διάταξη των τετραεδρικών και των οκταεδρικών φύλλων στο πλέγμα τους, υποδιαιρούνται σε ορυκτά δομής 1:1 και ορυκτά δομής 2:1.

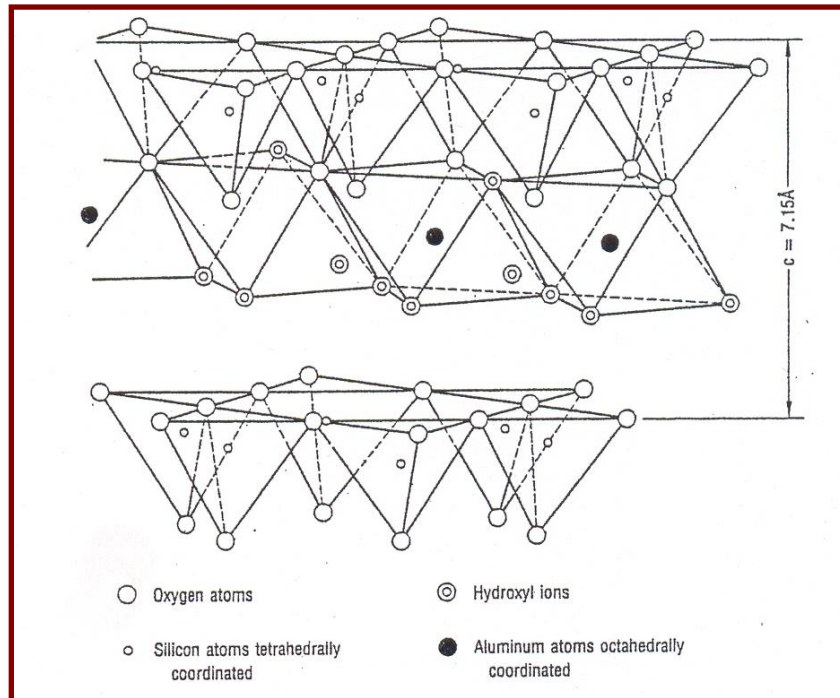
Τα ορυκτά δομής 1:1 σχηματίζονται από την εναλλαγή ενός φύλλου τετραέδρων και ενός φύλλου οκταέδρων, τα οποία εκτείνονται στο επίπεδο που ορίζεται από τις διευθύνσεις των κρυσταλλικών αξόνων a και b και εναλλάσσονται το ένα του άλλου κατά τη διεύθυνση του άξονα c.



Εικόνα 3 Διάταξη των ορυκτών δομής 1:1

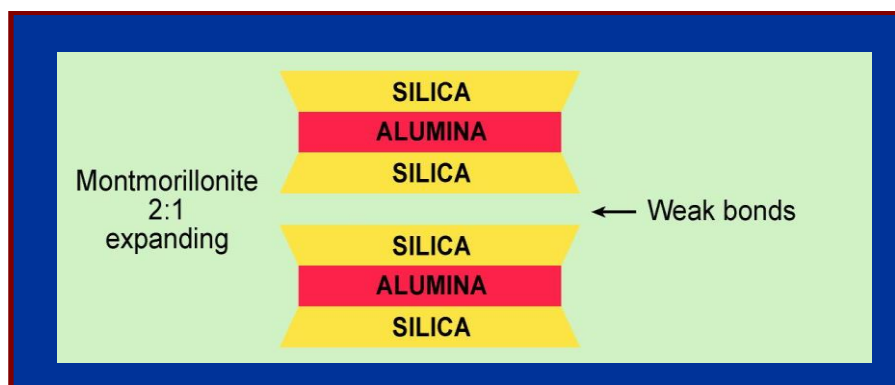
Τα ορυκτά της δομής 1:1 διακρίνονται σε διοκταεδρικά ορυκτά και τριοκταεδρικά ορυκτά. Εάν όλα τα οκτάεδρα είναι καλυμμένα όπου το ιόν που βρίσκεται στο οκτάεδρο είναι το Mg, τότε το φύλλο ονομάζεται τριοκταεδρικό.

Ενώ, εάν τα 2/3 των οκταέδρων είναι κατειλημμένα και το τρίτο είναι διαθέσιμο όπου το ιόν που βρίσκεται στο οκταέδρο είναι το Al, τότε το φύλλο ονομάζεται διοκταεδρικό (Brown, 1984).



Εικόνα 4 Διοκταεδρικό ορυκτό δομής 1:1

Τα ορυκτά δομής 2:1 αποτελούνται από ένα φύλλο οκταέδρων που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο φύλλα τετραέδρων. Διακρίνονται σε διοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1 και τριοκταεδρικά ορυκτά δομής 2:1. Αντιπροσωπευτικό διοκταεδρικό ορυκτό της δομής 2:1, είναι ο πυροφυλλίτης  $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ , από τον οποίο, προκύπτουν τόσο τα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη, όσο και τα ορυκτά της ομάδας των διοκταεδρικών σμεκτιτών έπειτα από τις κατάλληλες υποκαταστάσεις.



Εικόνα 5 Διάταξη των ορυκτών δομής 2:1

## 1.2 Ατταπουλγίτης

### 1.2.1 Γενικά

Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό που ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών και ειδικότερα στην κατηγορία των αργιλικών ορυκτών, δομής 2:1. Είναι ένα ορυκτό πλούσιο σε μαγνήσιο με χαρακτηριστικό ινώδη ιστό. Ο γενικός χημικός του τύπος είναι  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$ . Οι δυσκολίες ταυτοποίησής του, ιδίως κατά τη διάρκεια ορυκτολογικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών-Χ (XRD), εμπόδισαν τη συλλογή γενικών πληροφοριών για το ορυκτό αυτό, το οποίο ωστόσο έγινε γνωστό λόγω των πολλών και χρήσιμων ιδιοτήτων του (Βλαμίδης, 2009). Ιστορικές αναφορές δείχνουν ότι ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιούταν από φυλή Ινδιάνων με την ονομασία λευκή γη (white earth) για την παρασκευή κεραμικών, περίπου 800 χρόνια πριν. Στη σύγχρονη εποχή συνεχίστηκε να χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χωρίς να έχει μελετηθεί, κυρίως λόγω της ομοιότητας των ιδιοτήτων του με τον μοντμοριλλονίτη. Μεγάλο άλμα στην ανάλυση και τον χαρακτηρισμό του ως ενός πολύ σημαντικού βιομηχανικού ορυκτού έγινε το 1940 από τον Bradley, και η χαρακτηριστική ινώδης μορφή των κρυστάλλων του ανακαλύφθηκε αργότερα με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Grim, 1953). Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες, κυρίως από βιομηχανίες, ώστε να αξιοποιηθούν τις ποικίλες ιδιότητες του ατταπουλγίτη και να ανακαλυφθούν νέες, πιο σύγχρονες χρήσεις.

Ο ατταπουλγίτης μαζί με το σεπιόλιθο ανήκουν στην ομάδα των χορμιτών και εμφανίζονται μαζί στη φύση. Είναι αρκετά ελαφρύς (ειδικό βάρος 2,4 gr/cm<sup>3</sup>) και μαλακός (σκληρότητα 2 στην κλίμακα του Mohs) και έχει καλό σχισμό (110). Το χρώμα του ποικίλει από λευκό, υπόλευκο-κίτρινο έως γκρίζο ή γκριζοπράσινο. Ο ινώδης ιστός του ορυκτού εξασφαλίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδες.

*Πίνακας 1 Χημικός τύπος και σύσταση ατταπουλγίτη και σεπιόλιθου*

<b>Ορυκτό</b>	<b>Χημικός τύπος/Χημική σύσταση</b>
Ατταπουλγίτης	$(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)\cdot 4(H_2O)$ <u>Χημική σύσταση του ατταπουλγίτη της Γεωργίας, Η.Π.Α.</u> SiO <sub>2</sub> = 58,43% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 6,20% MgO = 14,70% H <sub>2</sub> O = 19,71%
Σεπιόλιθος	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2\cdot 6(H_2O)$ <u>Χημική σύσταση Σεπιόλιθου</u> SiO <sub>2</sub> = 58,73% MgO = 26,26% H <sub>2</sub> O = 17,61%

Η ονομασία ατταπουλγίτης προέρχεται από την περιοχή Ατταπούλγκους της Γεωργίας των Η.Π.Α. όπου και βρέθηκαν τα μεγαλύτερα κοιτάσματά του, ενώ η ονομασία παλυγκορσκήτης προέρχεται από την περιοχή Πάλυγκορ της Ρωσίας όπου επίσης βρέθηκαν πολύ μεγάλα κοιτάσματα.

### 1.2.2 Γένεση

Τα περιβάλλοντα σχηματισμού του ατταπουλγίτη ποικίλλουν. Αυτά μπορεί να είναι θαλάσσια ή ηπειρωτικά κοντά σε λίμνες, ενώ μπορεί να σχηματίζεται και σε περιβάλλον πυριγενών πετρωμάτων έπειτα από εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού ή ηφαιστειακών ιζημάτων. Η γένεση του ατταπουλγίτη σχετίζεται άμεσα με κλίματα Μεσογειακού τύπου, δηλαδή ξηρό και θερμό καλοκαίρι και ήπιος και υγρός χειμώνας.

Σε θαλάσσιο περιβάλλον δεν ευνοείται ο σχηματισμός μεγάλων κοιτασμάτων με εξαίρεση τα κοιτάσματα της Γεωργίας-Φλόριντας των Η.Π.Α. Θεωρούνται ότι δημιουργούνται από αντίδραση μεταξύ σμεκτίτη και διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), το οποίο συνήθως προέρχεται από πυριτικούς σχηματισμούς. Κατά τη διαδικασία αυτή τα ιόντα αργιλίου ( $\text{Al}^{3+}$ ) και σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+,3+}$ ) καθώς και το διοξείδιο του πυριτίου προέρχονται από τη ξηρά ενώ θαλάσσια προέλευση έχουν το μαγνήσιο και η αλκαλικότητα.

Σε ηπειρωτικό περιβάλλον, κοντά σε λίμνες, παρατηρείται ζωνώδης κατανομή των διάφορων ορυκτολογικών τύπων, ανάλογα με τη θέση στη λεκάνη ιζηματογένεσης. Συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των μαγνησιοπυριτικών ορυκτών και ελάττωση των κλαστικών ορυκτών προς το κέντρο της λεκάνης. Καθώς ελαττώνεται η προσφορά των κλαστικών ιζημάτων, παρατηρείται η ακόλουθη ορυκτολογική ακολουθία: καολίνης + σμεκτίτης + ιλλίτης + χλωρίτης + ατταπουλγίτης + σεπιόλιθος. Κατά τον τρόπο αυτό η προσέγγιση από τη ζώνη του καολίνη προς τη ζώνη του σεπιόλιθου αντιστοιχεί σε ελάττωση της κλαστικής ιζηματογένεσης και αντίστοιχα αύξηση της καθίζησης ορυκτών, όπως ο ατταπουλγίτης από το διάλυμα. Συμπεριλαμβάνεται και η περίπτωση όπου ο ατταπουλγίτης αναπτύσσεται σε βάρος του μαγνησίτη. Ο μαγνησίτης, προέρχεται από οφιολίθους και εμφανίζεται με την μορφή κροκάλων. Η αντικατάσταση είναι πιο έντονη στα όρια της λιμναίας λεκάνης, ενώ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ανάμειξη του νερού της λίμνης με εδαφικό νερό που προέρχεται από τους οφιολίθους. Σε αυτό το γεγονός σημαντικός είναι ο ρόλος διακύμανσης της

στάθμης της λίμνης, που επιτρέπει ακριβώς την ανάμειξη των δύο τύπων υδάτων, σε περιόδους ανόδου της στάθμης της επιφάνειας της λίμνης.

Σε εδάφη πλούσια σε μαγνήσιο και σε αλλούβια, το ορυκτό απαντά σε ημίξηρα ή ξηρά κλιματικά περιβάλλοντα. Γενικά τα ινώδη αργιλικά ορυκτά είναι ασταθή σε κλίμακα με ετήσια βροχόπτωση που δεν υπερβαίνει τα 300 mm. Οι πιο χαρακτηριστικές εμφανίσεις βρίσκονται σε ασβεστούχα εδάφη. Ο ατταπουλγίτης μπορεί να καθιζάνει απευθείας από το υγρό των πόρων, είτε να αντικαθιστά σμεκτίτη, καολίνη ή μαρμαρυγίες. Το μαγνήσιο που απαιτείται για το σχηματισμό των ινωδών ορυκτών προέρχεται από την μετατροπή του ασβεστίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, σε καθαρό ασβεστίτη. Τα ανθρακικά ορυκτά θεωρείται ότι δημιουργούνται μέσω κατακόρυφης κίνησης του εδαφικού νερού λόγω έντονης εξάτμισης. Η ύπαρξη ασβεστίτη προϋποθέτει pH τουλάχιστον 7,8 για το εδαφικό νερό. Αρχικά το νερό διεισδύει αρκετά σε βαθύτερους εδαφικούς ορίζοντες, διαλύοντας άλατα και πυριτικά ορυκτά. Στη συνέχεια τα διαλυμένα συστατικά καθιζάνουν όταν ελαττωθεί ο όγκος του εδαφικού νερού λόγω εξάτμισης, οπότε το νερό ανέρχεται σε μικρότερα βάθη διαμέσου τριχοειδών.

### 1.2.3 Κοιτάσματα

#### 1.2.3.1 Παγκόσμια κοιτάσματα ατταπουλγίτη

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται κοιτάσματα ατταπουλγίτη σε όλο τον κόσμο. Ωστόσο στην παγκόσμια αγορά ο ατταπουλγίτης παράγεται από περιορισμένο αριθμό κρατών με σημαντικότερα εκείνα των Η.Π.Α. , της Ισπανίας, της Σενεγάλης, της Τουρκίας, της Ν. Αφρικής και της Αυστραλίας. Τα κοιτάσματα της Ισπανίας είναι πολύ φτωχά σε ατταπουλγίτη αλλά παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον λόγω των μεγάλων ποσοτήτων σεπιόλιθου.

Οι Η.Π.Α. ελέγχουν περίπου το 75% της παγκόσμιας παραγωγής ατταπουλγίτη με τα κυριότερα κοιτάσματα να εντοπίζονται στη περιοχή



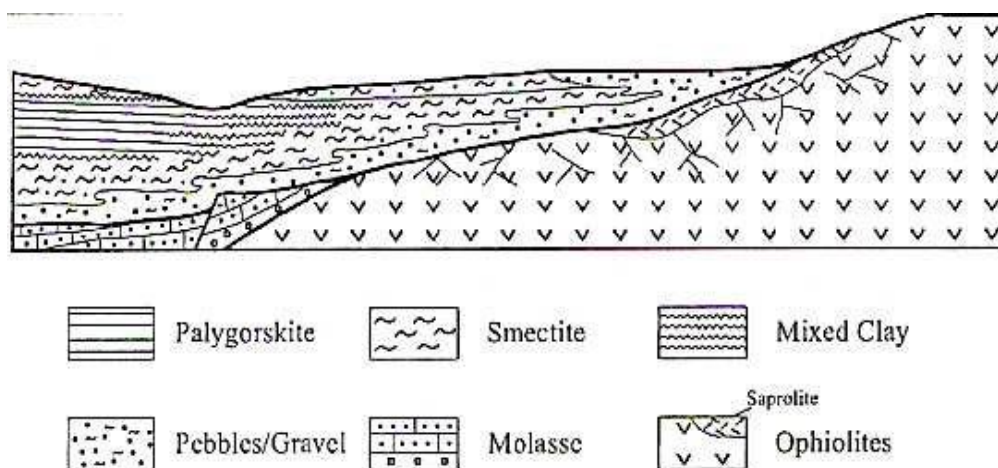
βόρεια της Φλόριντα και της Γεωργίας, ανάμεσα στον κόλπο του Μεξικού και τον ατλαντικό ωκεανό.

### 1.2.3.2 Κοιτάσματα ατταπουλγίτη στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα ανακαλύφθηκαν πρόσφατα μεγάλα κοιτάσματα ατταπουλγίτη μαζί με σμεκτιτική άργιλο, ή αλλιώς σαπωνίτη, στη βορειοδυτική Μακεδονία και συγκεκριμένα στη λεκάνη των Βεντζίων βορειοανατολικά της πόλης των Γρεβενών.

Ο ατταπουλγίτης Βεντζίων σχηματίστηκε στην περιοχή από την αντίδραση σμεκτίτη με διαλύματα πλούσια σε πυρίτιο, ενώ ο σαπωνίτης από τη μετατροπή σμεκτιτικού υλικού το οποίο μεταφέρθηκε στη λεκάνη από τα πετρώματα του υποβάθρου (Kastritis et al., 2003).

Η λεκάνη των Βεντζίων καλύπτει μια έκταση περίπου 70Km<sup>2</sup> με μέγιστο μήκος που ανέρχεται στα 22km και πλάτος 6km και αποτελεί τμήμα μιας μεγαλύτερης λεκάνης η οποία αναπτύχθηκε στη Δυτική Μακεδονία κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο-Κατώτερο Πλειστόκαινο. Ωστόσο η λεκάνη των Βεντζίων διαφέρει από την υπόλοιπη λεκάνη λόγω του ότι σε αυτήν απαντώνται κοιτάσματα ατταπουλγίτη και σαπωνίτη.



Εικόνα 6 Σχηματική τομή ιζηματογενούς ορυκτών στην περιοχή Κνίδης Γρεβενών, όπου φαίνεται το στρώμα ατταπουλγίτη (Kastritis et al., 2003)

Στα κοιτάσματα αταππουλγίτη-σαπωνίτη της λεκάνης των Βενζίων παρατηρείται μια ζωνώδης κατανομή των διαφόρων τύπων αργίλων με τις σαπωνιτικές αργίλους στην περιφέρεια της λεκάνης, τις μεικτές αμέσως μετά και τις αργίλους του αταππουλγίτη στο κέντρο (Kastritis et al., 2003).

Το χρώμα σε στρώματα που επικρατεί ο αταππουλγίτης είναι γκρίζο, πράσινο ή καστανό. Μετά από ξήρανση το χρώμα του γίνεται πιο ανοιχτό προς το άσπρο. Η υφή των αργίλων του είναι κατά κανόνα ψευδοαμμούχος.

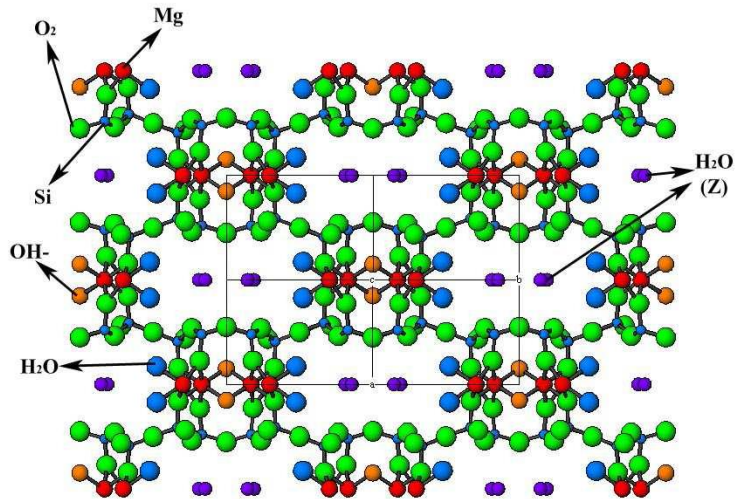
### 1.2.3.3 Εμπόριο-Οικονομικά Στοιχεία

Ο κύριος εξαγωγέας αταππουλγίτη παγκοσμίως είναι οι Η.Π.Α με περίπου 120-150 χιλιάδες τόνους ετησίως ενώ αρκετά μικρότερες ποσότητες εξάγονται από τη Σενεγάλη και την Αυστραλία, με κύριους εισαγωγείς τον Καναδά και την Ολλανδία (περίπου 20 χιλιάδες τόνους), η Αγγλία (10-50 χιλιάδες τόνους), η Ιταλία (12 χιλιάδες τόνους), η Γερμανία (10 χιλιάδες τόνους) και η Ιαπωνία (8-10 χιλιάδες τόνους).

Στην Ελλάδα η εκμετάλλευση του αταππουλγίτη Βενζίων ξεκίνησε μόλις το 2005 και η παραγωγή είναι ακόμη χαμηλή και δεν ξεπερνά τους 3-4 χιλιάδες τόνους ετησίως.

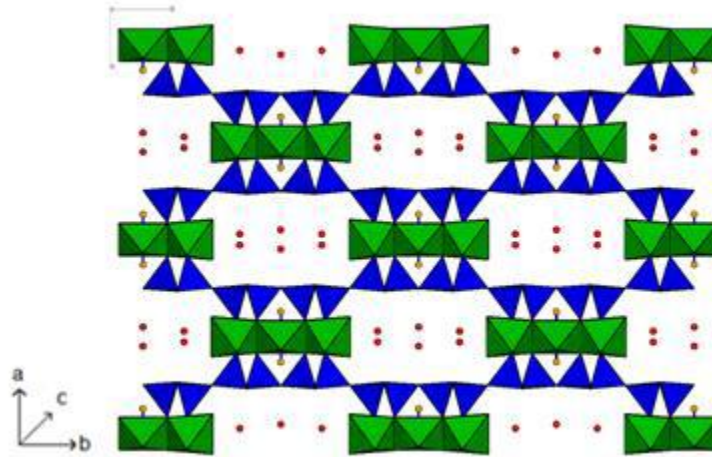
### 1.2.4 Δομή

Ο αταππουλγίτης είναι ένα φυλλοπυριτικό ορυκτό με γενικό τύπο  $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . Το πλέγμα του αποτελείται από συνεχείς αλυσίδες τετραέδρων πυριτίου που εκτείνονται κατά μήκος του άξονα X και ενώνονται με ανεστραμμένους δεσμούς Si-O-Si, δημιουργώντας ένα συνεχές φύλλο τετραέδρων και ένα ασυνεχές φύλλο οκταέδρων. Οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από ιόντα  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Al}^{3+}$  και σπανιότερα από  $\text{Fe}^{3+}$ . Η ασυνεχής οκταεδρική δομή, δημιουργεί ελεύθερα κανάλια που πληρώνονται με μόρια ζεολιθικού νερού.



Εικόνα 7 Ορθορομβικό μοντέλο δομής ατταπουλγίτη με διάταξη δεσμών (Βλαμίδης, 2009)

Ο ατταπουλγίτης έχει ινώδη δομή παρόμοια με αυτή των ορυκτών της ομάδας των αμφιβόλων, και με πολύ μικρές διαφορές από εκείνη του σεπιόλιθου. Αποτελείται από εναλλασσόμενες δοκίδες και ενυδατωμένα κανάλια που εκτείνονται κατά τον c άξονα (Singer 1989). Ανά δυο τετραεδρικές αλυσίδες στον b άξονα (στο σεπιόλιθο ανά τρεις), παρατηρείται μια αναστροφή του προσανατολισμού του οξυγόνου σύνδεσης στην τετραεδρική στοιβάδα. Αυτή η αναστροφή οδηγεί σε περιοδική διακοπή της οκταεδρικής στοιβάδας και έχει ως συνέπεια την παρεμβολή καναλιών ανάμεσα στις δοκίδες (μεγαλύτερη διάσταση στον άξονα b έχουν τα κανάλια του σεπιόλιθου) (Chisholm 1992; Chiari *et al.*, 2003; Giustetto *et al.*, 2004). Η σύνδεση μεταξύ των δοκίδων γίνεται μέσω δεσμών Si-O-Si (Farmer, 1974).



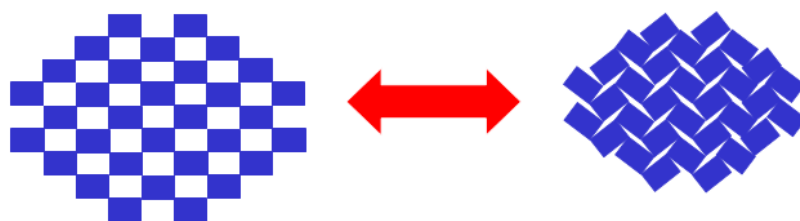
Εικόνα 8 Δομή του ατταπουλγίτη κάθετα στο επίπεδο *a, b*. Αποτελείται από εναλλασσόμενες δοκίδες και κανάλια διαστάσεων 6.5 X 8.9. Οι τετραεδρικές στοιβάδες (μπλε) παρουσιάζουν αναστροφή ανά δύο πυριτικές αλυσίδες και η οκταεδρική στοιβάδα (πράσινο) είναι ασυνεχής. Οι κουκίδες μέσα στα κανάλια αντιστοιχούν σε ζεολιθικά νερά (Βλαμίδης, 2009)

Για τον λεπτομερέστερο χαρακτηρισμό της δομής του ατταπουλγίτη χρησιμοποιούνται ευρέως τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM, TEM), περίθλασης ακτίνων X (XRD), θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA) και δονητικής φασματοσκοπίας (FT-IR, RAMAN). Σε μελέτες, στα μέσα του περασμένου αιώνα, ο ατταπουλγίτης περιγραφόταν ως μαγνησιούχος με μονοκλινή δομή ( $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2$  κατά τον Bradley, (1940) και  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4$  κατά τους Brauner & Preisinger, (1956)). Αργότερα, εντοπίστηκαν ατταπουλγίτες που θεωρήθηκαν μίγματα μονοκλινούς και ορθορομβικής φάσης (Preisinger, 1963; Christ *et al.*, 1969; Chisholm, 1992; Artioli *et al.*, 1994).

Η παρατήρηση μερικών υποκαταστάσεων των ιόντων  $Mg^{+2}$  με  $Al^{+3}$  ή  $Fe^{+3}$ , στις οκταεδρικές θέσεις οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η δομή του ατταπουλγίτη παρουσιάζει διοκταεδρικό και όχι τριοκταεδρικό χαρακτήρα (με χημικό τύπο  $Mg_2(Al,Fe)_2Si_8O_{20}(OH)_2$  (Drits & Sokolova, 1971; Serna, 1975), παρατήρηση η οποία επιβεβαιώθηκε από πρόσφατες μελέτες XRD (Chiari, 2003; Post & Heaney, 2008). Ωστόσο, μετά από μελέτες αναλυτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (AEM) (Paquet *et al.*, 1987; Galan & Carretero, 1999; Chahi *et al.*, 2002; Suarez M. *et al.*, 2009) δείχτηκε ότι ο αριθμός των

οκταεδρικών ιόντων ανά 8 Si κυμαίνεται μεταξύ 4 και 5 δηλαδή η δομή του ατταπουλγίτη χαρακτηρίζεται από διοκταεδρικό και τριοκταεδρικό μέρος (Chahi *et al.*, 2002; Garcia-Romero *et al.*, 2004; Cai *et al.*, 2007; Chryssikos *et al.*, 2009).

Στο εσωτερικό των καναλιών του ατταπουλγίτη υπάρχουν δυο είδη νερού, το ζεολιθικό και το κρυσταλλικό. Σε συνθήκες περιβάλλοντος το ζεολιθικό νερό βρίσκεται ελεύθερο ενώ το κρυσταλλικό βρίσκεται προσδεμένο στο οκταεδρικό μέρος της δοκίδας. Σε συνθήκες περιβάλλοντος υπάρχει επίσης απορροφημένο νερό σε ποικίλες ποσότητες. Όταν το ορυκτό υποβληθεί σε κατάλληλες συνθήκες (θερμοκρασίας, κενού κ.α.) που μπορούν να προκαλέσουν την εξάτμιση των διάφορων ειδών νερού, προκαλούνται μεταβολές στη δομή του (Hayashi *et al.* 1969; VanScoyoc *et al.* 1979; Singer 1989). Αρχικά εξατμίζεται το απορροφημένο και το ζεολιθικό νερό, και γίνεται ανακατανομή του κρυσταλλικού. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν υπάρχουν πλέον αλληλεπιδράσεις με το ζεολιθικό νερό στα κανάλια. Σε εντονότερες συνθήκες ( $\approx 200$  °C) μπορεί να απομακρυνθεί μέχρι και το μισό κρυσταλλικό νερό έτσι ώστε η δομή να «διπλώσει» και να οδηγήσει σε «κατάρρευση» των καναλιών (Kuang *et al.*, 2004).



*Εικόνα 9 "Δίπλωμα" της δομής του ατταπουλγίτη μετά από την εξάτμιση των νερών στα κανάλια*

Ο συνδυασμός ινώδους δομής, καναλιών, μικροπόρων (διαμέτρου 200 Å) και χαμηλής κοκκομετρίας εξασφαλίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια στο ορυκτό, καθιστώντας τον ισχυρά προσροφητικό υλικό ακόμα και στη φυσική του μορφή.

### 1.2.5 Ιδιότητες-Εφαρμογές

Ο ατταπουλγίτης έχει ποικίλες εφαρμογές σε διαφορετικούς τομείς λόγω της ιδιαίτερης δομής του και των προσροφητικών, ρεολογικών και καταλυτικών ιδιοτήτων του. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να τροποποιηθούν με κατάλληλη επεξεργασία με οξέα, με επίδραση με οργανικές ενώσεις και με θέρμανση.

Χρησιμοποιείται ευρέως σε πολφούς γεωτρήσεων για σταθεροποίηση του σώματος της γεώτρησης, για ενίσχυση του ιζώδους του πολφού και ως φορέας καταλυτών. Ο ατταπουλγίτης, σε αντίθεση με τον μοντμοριλλονίτη (κύριο ορυκτό του μπεντονίτη), έχει την ιδιότητα να μην κροκιδώνεται από ηλεκτρολύτες, δηλαδή να μην προκαλεί προβλήματα στην διόγκωση του πολφού, και ταυτόχρονα να είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες, καθιστώντας τον έτσι ιδανικό για θαλάσσιες γεωτρήσεις καθώς και για γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών.

Επίσης, ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται εκτενέστατα ως άμμος υγιεινής για κατοικίδια. Ακόμα χρησιμοποιείται σε χρώματα και ελαστικά ως αποχρωστικό υλικό, στην παρασκευή χημικών προϊόντων, στην επεξεργασία τροφίμων καθώς βοηθά στην πέψη, ως φίλτρο καθαρισμού λαδιών, ως προσθετικό σε λιπάσματα, στα φυτοφάρμακα σε συνδυασμό με μπεντονίτη, και στη φαρμακοβιομηχανία όπου χρησιμοποιείται ευρύτατα επειδή απορροφά τοξίνες, βακτήρια και αλκαλοειδή. Στη τσιμεντοβιομηχανία βρίσκει εφαρμογές λόγω της απορροφητικότητάς του, συμβάλλοντας στην στερεοποίηση του τσιμέντου.

Οι εφαρμογές του ατταπουλγίτη είναι ποικίλες και συνεχώς αυξάνονται. Η χρήση του ατταπουλγίτη σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές έχει ως αποτέλεσμα το ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τους ερευνητές για τη εκτενέστερη μελέτη των ιδιοτήτων του, οι οποίες κατά κύριο λόγο οφείλονται στη σύσταση και τη δομή του. Ο ατταπουλγίτης αποτελεί αντικείμενο έρευνας τόσο για τη βελτίωση των ήδη γνωστών εφαρμογών του, αλλά και για τη

χρήση του σε νέες, πιο σύγχρονες εφαρμογές. Μία από αυτές τις εφαρμογές, η οποία παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια μεγάλο ενδιαφέρον, είναι η χρήση του ατταπουλγίτη ως υπόστρωμα για τη σύνθεση νανοϋλικών.

## 1.3 Νανοσωλήνες Άνθρακα

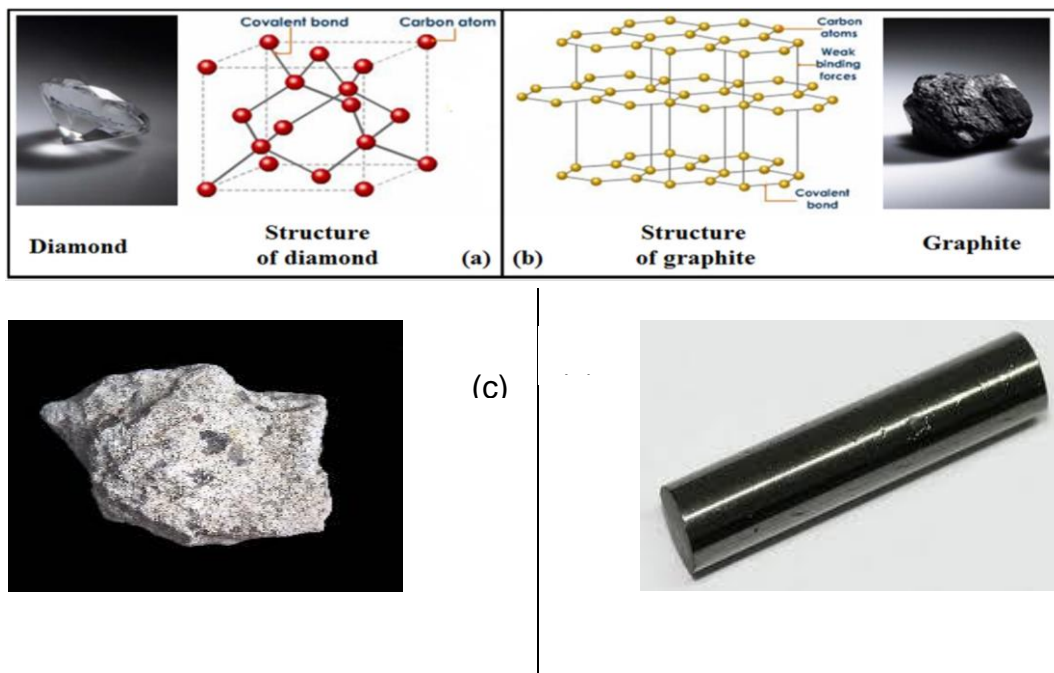
### 1.3.1 Γενικά

Ο άνθρακας είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Σε σύγκριση με άλλα στοιχεία δεν απαντά σε μεγάλη αφθονία στη φύση, για παράδειγμα, το βάριο και το θείο βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία ενώ το πυρίτιο είναι 1300 φορές πιο άφθονο από τον άνθρακα. Παρόλ' αυτά ο άνθρακας είναι σημαντικότερο στοιχείο για τη σύνθεση των οργανικών ενώσεων.

Ο άνθρακας, στις διάφορες μορφές του, είναι γνωστός από την αρχαιότητα. Το **διαμάντι**, ο **γραφίτης** και το κάρβουνο χρησιμοποιούνταν και χρησιμοποιούνται κατά κόρων μέχρι και σήμερα. Εκτός από τις πιο γνωστές μορφές του, υπάρχουν και άλλες όπως ο **χαιοίτης** ή λευκός άνθρακας, η **αιθάλη**, τα **ανθρακονήματα**, και ο **υαλώδης άνθρακας**.

Τα τελευταία χρόνια, με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, η έρευνα για νέα υλικά ή δομές έχει περάσει στη **νανοκλίμακα**. Τα συνήθη υλικά, όπως το διαμάντι και ο γραφίτης, δε μπορούν να ανταποκριθούν πλέον στις απαιτήσεις των επιστημόνων για ακαδημαϊκή έρευνα και για εν δυνάμει εφαρμογές. Αυτή η έρευνα πάνω στα υλικά από οδήγησε στην ανακάλυψη πρωτοφανών μικροδομών με ποικίλες ιδιότητες και εφαρμογές όπως το **φουλλερένιο**, το **γραφένιο** και οι **νανοσωλήνες**.

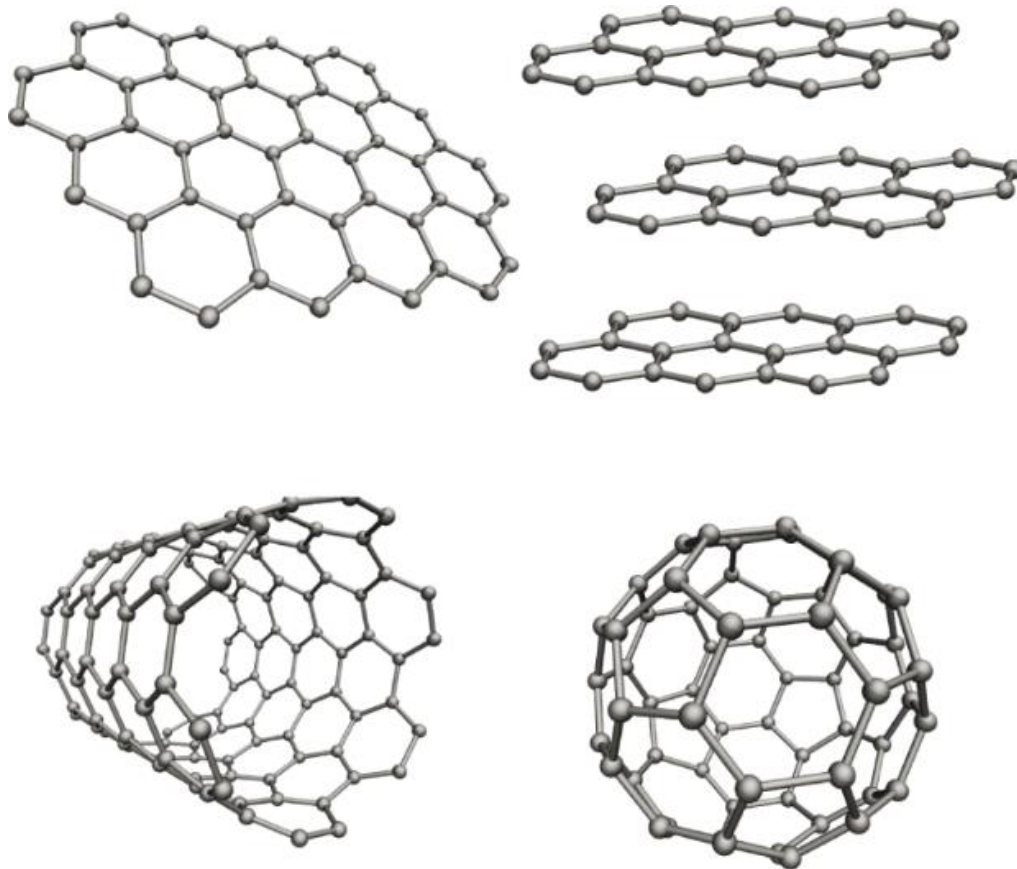




Εικόνα 10 Μορφές του άνθρακα α) Διαμάντι β) Γραφίτης γ) Χαοίτης δ) Γαλώδης άνθρακας

Πιο συγκεκριμένα το 1991 παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά νανοσωλήνες άνθρακα στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία από τον S.Iijima. Για να το πετύχει αυτό χρησιμοποίησε μια πειραματική διαδικασία που ήταν ήδη γνωστή για τη μαζική παραγωγή του  $C_{60}$ , δηλαδή εξάτμιση ηλεκτροδίων γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου σε μερική ατμόσφαιρα ηλίου. Έτσι, παρατηρώντας το υλικό εναπόθεσης που δημιουργούνται πάνω στην κάθοδο, διαπίστωσε τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, το μήκος των οποίων έφτανε το ένα μικρόμετρο και η μικρότερη διάμετρος τα 2,2 νανόμετρα. Αυτό οδήγησε σε εκτενέστατη έρευνα πάνω στους νανοσωλήνες άνθρακα και έπειτα από λιγότερο από δύο χρόνια στην ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, πάλι από τον Iijima και την ομάδα του αλλά και από την ομάδα του Bethune στο εργαστήριο της IBM στο Almaden (Κορδάτος, 2006).



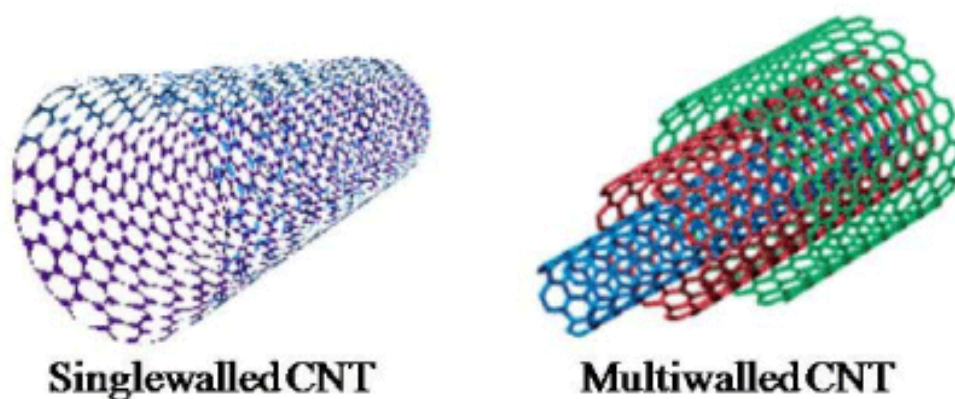


*Εικόνα 11 Νανοδομές άνθρακα. Πάνω αριστερά: γραφένιο. Πάνω δεξιά: γραφίτης. Κάτω αριστερά: νανοσωλήνας μονού τοιχώματος. Κάτω δεξιά: φουλλερένιο C<sub>60</sub> (Susi et al. 2015)*

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος είναι θεμελιώδους σημασίας. Ακόμα και πριν από την πειραματική παρατήρησή τους, υπήρξαν η βάση για μεγάλο αριθμό θεωρητικών μελετών. Η πιο χαρακτηριστική από αυτές ήταν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να έχουν συμπεριφορά είτε μεταλλική είτε ημιαγώγιμη, ανάλογα των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών, δηλαδή τη διάμετρο και τον προσανατολισμό των εξάγωνων τους σε σχέση με τον άξονα του νανοσωλήνα. Οι θεωρητικές προβλέψεις για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων επιβεβαιώθηκαν το 1998 όταν και παρατηρήθηκε ότι η ημιαγώγιμες ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πολύ καλύτερες από τις αντίστοιχες του πυριτίου.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αυξανόμενο ενδιαφέρον για τους νανοσωλήνες άνθρακα με αποτέλεσμα να εντείνεται η έρευνα γύρω τους, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε τεχνολογικό επίπεδο. Οι εφαρμογές του στηρίζονται τόσο στις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες όσο και στις εξαιρετικές τους μηχανικές ιδιότητες. Μετρήσεις του μέτρου Young έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων είναι πολύ πιο ισχυροί από συμβατικές ίνες άνθρακα και πολύ πιο ευλύγιστοι σε μεγάλες τάσεις.

Ωστόσο, για την αξιοποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα αλλά και των σύνθετων υλικών τους σε μια εμπορική βάση, είναι αναγκαίος ο έλεγχος της ανάπτυξής τους, το μήκος τους, η διάμετρος και η κρυσταλλικότητά τους σε επίπεδο αποδεκτού κόστους.



*Εικόνα 12 Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και πολλαπλών τοιχωμάτων*

### 1.3.2 Είδη νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι ουσιαστικά απλά φύλλα γραφίτη αναδιπλωμένα κυλινδρικός. Τα άκρα έχουν συνήθως επίπεδη μορφή, με ένα δακτύλιο από πεντάγωνα στο όριο μετάβασης προς το κυλινδρικό τμήμα του μορίου, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχουν ημισφαιρική μορφή σαν το μισό μόριο φουλερένιου.

Διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες: στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) και στους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs). Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται και οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος (double-walled CNTs – DWCNTs).

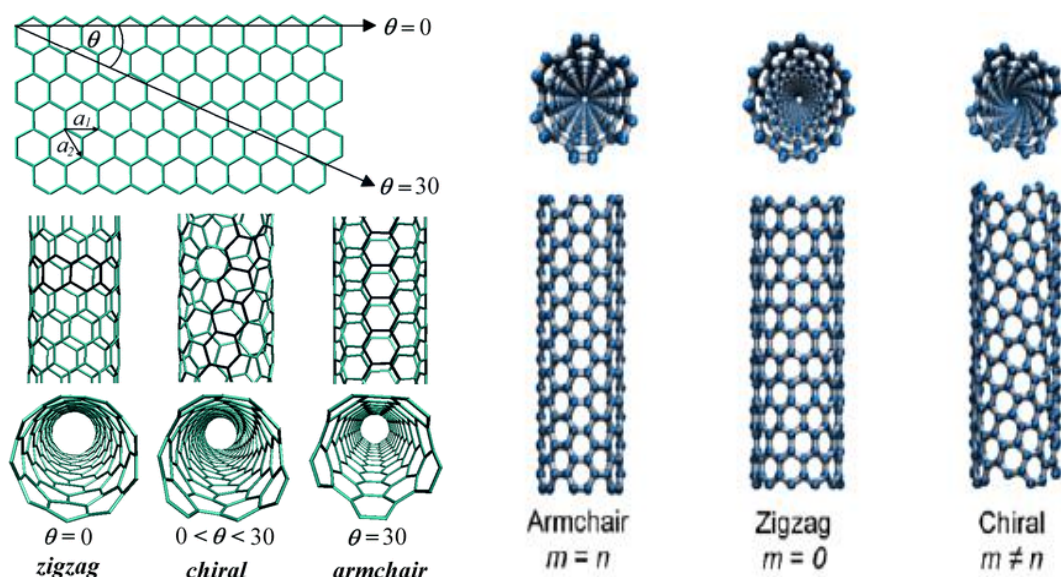
Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος μπορούν να θεωρηθούν σαν θεμελιώδη δομική μονάδα. Είναι μικρής διαμέτρου, περίπου 0.6nm-2nm, και παρουσιάζουν είτε μεταλλικές είτε ημιαγώγιμες ιδιότητες. Κατά μέσο όρο, χωρίς έλεγχο της ασυμμετρίας, το ένα τρίτο από τους νανοσωλήνες που λαμβάνονται είναι μεταλλικοί και τα δύο τρίτα ημιαγώγιμοι. Ένας νανοσωλήνας μονού τοιχώματος θεωρείται τέλεια κρυσταλλικός αν δεν υπάρχει καμία παραλλαγή στους εξαγωνικούς δακτυλίους άνθρακα.

Οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων είναι στην ουσία ομοαξονικοί νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με τον αριθμό των τοιχωμάτων τους να είναι από δύο έως λιγότερο από εκατό. Η διάμετρος τους ποικίλει από 2nm έως 100nm, σπανίως παραπάνω, και το μήκος τους είναι της τάξης των δέκατων του μικρομέτρου. Η απόσταση των τοιχωμάτων είναι 0.34nm, τιμή η οποία είναι σχεδόν ίδια με την απόσταση των φύλλων γραφενίου στον κρύσταλλο του γραφίτη (0,335nm). Η αγωγιμότητά τους εξαρτάται από την αγωγιμότητα των τοιχωμάτων τους. Όταν μόνο ένα τοίχωμα παρουσιάζει μεταλλικές ιδιότητες τότε ολόκληρος ο σωλήνας πολλαπλών τοιχωμάτων έχει μεταλλικές ιδιότητες. Τα τελευταία χρόνια, κάποιες ερευνητικές ομάδες, έχουν καταφέρει να αναπτύξουν νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων μονής ασυμμετρίας, δηλαδή όλα τα τοιχώματα του νανοσωλήνα έχουν την ίδια ασυμμετρία.

Οι ιδανικοί, κρυσταλλικοί νανοσωλήνες μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων έχουν τοιχώματα και καλύμματα χωρίς καμία ατέλεια, κάτι που είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί με τις μεθόδους σύνθεσης που είναι γνωστές σήμερα. Όσο αναφορά δομές νανοσωλήνων πιο σύνθετες πλεγμένοι σαν πλεξούδα, μήκους μερικών εκατοστών, ενώ “χαλιά” από κάθετα πλεγμένους νανοσωλήνες δεν ξεπερνάνε τα 2 εκατοστά.

Οι πολλαπλοί τρόποι αναδίπλωσης του γραφιτικού φύλλου προς το σχηματισμό του κυλινδρικού τμήματος του σωλήνα, δίνουν διαφορετικές δομές σωλήνων. Η δομή ενός νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος κατανοείται ευκολότερα με τη χρήση του χειρικού διανύσματος  $C_h = na_1 + ma_2$  το οποίο ορίζει τα δύο σημεία ένωσης κατά την αναδίπλωση του γραφιτικού φύλλου για τον σχηματισμό του κυλίνδρου (όπου  $a_1, a_2$  τα διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφιτικού φύλλου και  $n, m$  οι δείκτες ασυμμετρίας του) (Κορδάτος, 2006). Το χειρικό διάνυσμα  $C_h$  σχηματίζει γωνία  $\theta$  με τον zig zag άξονα του γραφιτικού φύλλου. Διαφορετικές τιμές της χειρικής γωνίας  $\theta$  ορίζουν και διαφορετικές δομές (εικόνα 13).

Οι παράγοντες δομής των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως είναι η χειρική γωνία  $\theta$ , επηρεάζουν και τις ιδιότητές τους. Για παράδειγμα, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων επηρεάζονται πολύ από τους παράγοντες δομής. Οι νανοσωλήνες δομής armchair επιδεικνύουν πάντα αγωγή συμπεριφορά. Για τους νανοσωλήνες zig zag και chiral χρησιμοποιείται ο λόγος  $(n - m)/3$ . Όταν ο λόγος αυτός είναι ακέραιος, τότε οι νανοσωλήνες επιδεικνύουν αγωγή (μεταλλική) συμπεριφορά. Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση οι νανοσωλήνες zig zag και chiral είναι ημιαγωγοί.



Εικόνα 13 Οι τρεις δυνατές δομές νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος

### 1.3.3 Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολύ απλή χημική σύνθεση και ατομική δομή. Παρόλ' αυτά παρουσιάζουν εξαιρετική ποικιλία ιδιοτήτων, οι οποίες έχουν σχέση με τη διάμετρο και την ασυμμετρία τους. Έχει αποδειχθεί ότι έχουν μοναδικές ηλεκτρικές, μηχανικές, φωτονικές, μαγνητικές και θερμικές ιδιότητες. Λόγω των μοναδικών αυτών ιδιοτήτων τους, παρουσιάζουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές σε πολλούς διαφορετικούς τομείς.

#### 1.3.3.1 Ηλεκτρονικές

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος έχουν μελετηθεί εκτενώς. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρονική τους συμπεριφορά είναι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (ατέλειες, χειρικότητα, διάμετρος κ.α.) και ο βαθμός κρυσταλλικότητας της δομής.

Σε αντίθεση οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων δεν έχουν μελετηθεί σε βάθος εξαιτίας της πολυπλοκότητας της δομής τους καθώς, όπως αναφέρθηκε, κάθε τοίχωμα μπορεί να έχει τις δικές του ιδιότητες. Ωστόσο από θεωρητικά μοντέλα και πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ο σημαντικός ρόλος της αλληλεπίδρασης των τοιχωμάτων στη μείωση της αντίστασης των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων με μεγάλο αριθμό τοιχωμάτων.

#### 1.3.3.2 Υπεραγωγιμότητα

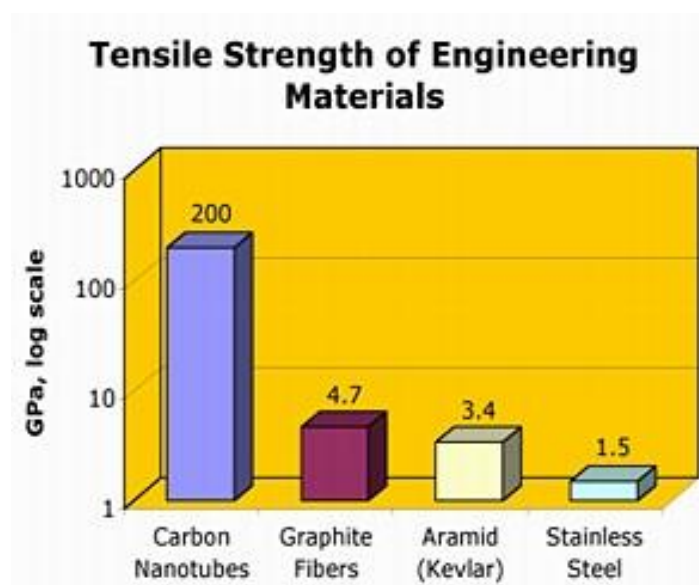
Στα τέλη της δεκαετίας του '90 αναφέρθηκαν από την ομάδα του ερευνητή Kasumov, φαινόμενα υπεραγωγιμότητας σε «σχοινιά» νανοσωλήνων μονού τοιχώματος σε θερμοκρασία κάτω του 1 K. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η παρουσία μαγνητικού πεδίου και η θερμοκρασία μπορούν να επηρεάσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Άλλες μελέτες αναφέρουν ότι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος διαμέτρου 4Å εγκλεισμένοι σε

ζεολιθική μήτρα εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα κάτω από τους 20 K (Tang et al., 2001).

### 1.3.3.3 Μηχανικές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα από τα πιο σκληρά υλικά που έχουν συντεθεί. Αυτό οφείλεται κυρίως στους πολύ ισχυρούς σ δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα που επικρατούν στα γραφίτικά φύλλα οι οποίοι είναι από τους πιο ισχυρούς στη φύση. Θεωρητικές μελέτες και πειραματικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν ένα εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας, που μπορεί να ξεπεράσει το 1TPa. Συγκρινόμενοι με τους χάλυβες, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν 10-1000 φορές μεγαλύτεροι αντοχή στον εφελκυσμό, ανά μονάδα βάρους.

Πιο συγκεκριμένα, οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων έχει υπολογιστεί θεωρητικά ότι έχουν μέτρο ελαστικότητας 1,2 TPa και οι μονού τοιχώματος 1,054 TPa ενώ το αντίστοιχο του χάλυβα είναι 0,208 TPa. Όσο αναφορά την αντοχή σε εφελκυσμό, η τιμή για τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων φτάνει έως και τα 150 GPa και για τους μονού τοιχώματος τα 75 GPa, ενώ για το χάλυβα η αντίστοιχη τιμή είναι μόλις 0,4 GPa



Εικόνα 14 Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν από τις μεγαλύτερες αντοχές σε εφελκυσμό

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη μηχανική συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα. Το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από τη διάμετρο αλλά είναι ανεξάρτητο από τη χειρικήτητα του νανοσωλήνα. Νανοσωλήνες με μικρή διάμετρο έχουν μεγαλύτερη αντοχή και ελαστικότητα στην επιβολή τάσεων. Επίσης, η διαφορά στις τιμές του μέτρου ελαστικότητας αλλά και της αντοχής, που παρατηρείται μεταξύ νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και μονού τοιχώματος, οφείλεται στο ότι υπάρχει επιπλέον η δυναμική σύζευξη ανάμεσα στους ομοαξονικούς νανοσωλήνες. Αντίθετα, συστοιχίες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος εμφανίζουν τιμές μικρότερες καθώς οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωλήνων είναι δυνάμεις Van der Waals οι οποίες είναι ασθενείς. Ενδεικτικά αποδεικνύεται πειραματικά ότι το μέτρο ελαστικότητας ελαττώνεται από 1 TPa σε 100 GPa όταν η διάμετρος συστοιχίας αυξάνεται από 3 σε 20 nm (Salvetat, 1999).

Οι θεωρητικές τιμές, αποκλίνουν κατά πολύ από τις πειραματικές μετρήσεις κυρίως στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων οι οποίοι περιέχουν αρκετές ατέλειες. Γενικά η ανθεκτικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα και το πλήθος των ατελειών μέσα στη δομή τους.

#### 1.3.3.4 Θερμικές

Το διαμάντι και ο γραφίτης παρουσιάζουν εξαιρετικά μικρή θερμοχωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα, καθιστώντας αναμενόμενο τις ίδιες ή παρόμοιες τιμές να παρουσιάζουν και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Αντιθέτως, οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, κυρίως οι μεταλλικοί, έχει μετρηθεί πειραματικά ότι παρουσιάζουν θερμική αγωγιμότητα της τάξης των 3500W/m\*K σε θερμοκρασία δωματίου και διαστάσεις 2.6nm και 1.7nm. Για νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων η τιμή αυτή είναι 3000W/m\*K.



#### 1.3.3.5 Εκπομπή πεδίου

Η εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια ενός στερεού υλικού με τη χρήση ηλεκτρικού πεδίου, καλείται εκπομπή πεδίου. Δεδομένου ότι το σχήμα του “εκπομπέα” επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη ροή των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων, καθιστούν τους επιμήκεις μικρής διαμέτρου νανοσωλήνες άνθρακα ιδανικούς για εφαρμογές σε αυτόν τον τεχνολογικό τομέα.

#### 1.3.3.6 Φωτοβολταϊκές

Ένας άλλος κλάδος που βρίσκουν εφαρμογή οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ο κλάδος των φωτοβολταϊκών. Η διασπορά νανοσωλήνων μέσα σε ηλεκτρονιοδότη-πολυμερές είναι αρκετά κοινή στρατηγική που εφαρμόζεται για αύξηση της αποδοτικότητας των φωτοβολταϊκών συσκευών. Η δομή των νανοσωλήνων σε συνδυασμό με την μεγάλη ειδική τους επιφάνεια αυξάνει αρκετές φορές την αγωγιμότητα σε σχέση με αυτή των αγωγίμων πολυμερών. Τέλος, οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων έχουν καλύτερες φωτοβολταϊκές ιδιότητες σε σχέση με τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, ωστόσο οι μονού τοιχώματος προτιμώνται λόγω των ημιαγώγιμης φύσης τους.

### 1.3.4 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

#### 1.3.4.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

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



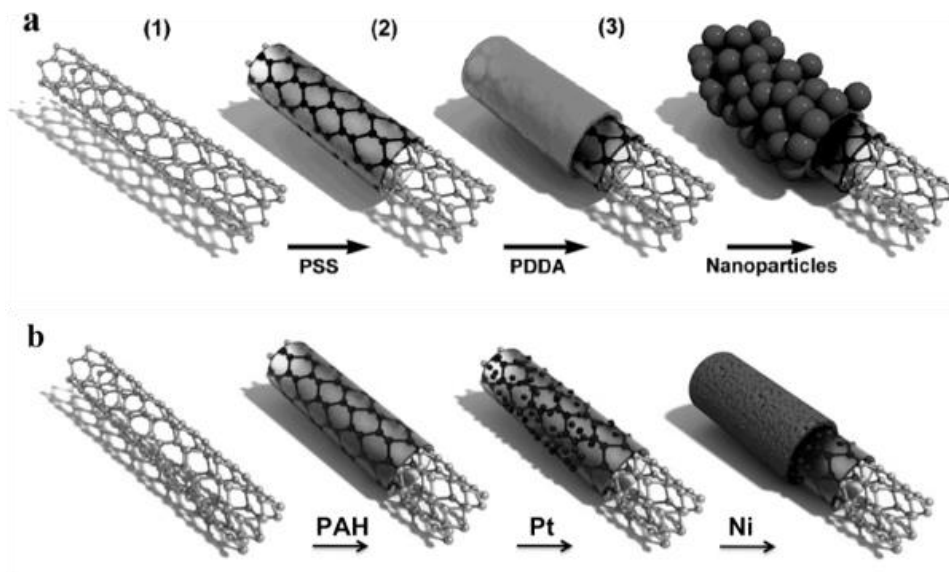
Οι συνήθεις ακίδες κατασκευάζονται από πυρίτιο ή νιτρίδιο του πυριτίου και έχουν σχήμα πυραμίδας. Οι πιο οξείες ακίδες παρουσιάζουν προβλήματα φθοράς. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν τις κατάλληλες φυσικές διαστάσεις για να αποτελέσουν ακίδες στην μικροσκοπία ατομικής δύναμης, οι μηχανικές τους ιδιότητες όμως είναι που τους κάνουν να ξεχωρίζουν από τα άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό.

#### 1.3.4.2 Ηλεκτρικές διατάξεις

Ηλεκτρονικές διατάξεις βασισμένες σε νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να κατασκευαστούν εάν γίνει δυνατός ο έλεγχος των διαστάσεων και άρα των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων. Νανοσωλήνες χωρισμένοι σε κατάλληλου μήκους τμήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ηλεκτρονικών κυκλωμάτων νανο-κλίμακας. Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor, FET) έχουν κατασκευαστεί με βάση ημιαγωγίμο νανοσωλήνα μονού τοιχώματος με υψηλή απόδοση και με λειτουργία σε θερμοκρασία δωματίου. Με βάση τα FET νανοσωλήνων μπορούν να κατασκευαστούν πολύ καλής απόδοσης λογικές πύλες οι οποίες είναι πολύ σημαντικές στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών υπολογιστών.

#### 1.3.4.3 Νανο-καλώδια

Στον εσωτερικό, κενό χώρο των νανοσωλήνων υπάρχει δυνατότητα να εισαχθούν διάφορα υλικά, από μέταλλα, οξειδία και καρβίδια μέχρι πρωτεΐνες, με κατάλληλες θερμικές και χημικές μεθόδους. Στην περίπτωση στην οποία το υλικό που εισαχθεί είναι σιδηρομαγνητικό, τότε το νανοκαλώδιο που δημιουργείται μπορεί να αποτελέσει ένα εναλλακτικό τρόπο αποθήκευσης μαγνητικών δεδομένων. Διατάξεις από τέτοια νανοκαλώδια έχουν μεγάλη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές υψηλής πυκνότητας αποθήκευσης μαγνητικών.



Εικόνα 15 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας που ακολουθείται για την κατασκευή νανο-καλωδίων με τη βοήθεια νανοσωλήνων άνθρακα (Miguel et al. 2005)

#### 1.3.4.4. Αποθήκευση H<sub>2</sub> και άλλων αερίων

Λόγω των μικρών τους διαστάσεων και του κυλινδρικού σχήματός τους, οι νανοσωλήνες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην αποθήκευση αερίων. Αν αποδειχθεί ότι όχι μόνο μπορούν να αποθηκεύσουν H<sub>2</sub>, αλλά και με αντιστρεπτό τρόπο να το απεγκλωβίζουν από το εσωτερικό τους, η εφαρμογή τους στην κατασκευή κυψελίδων καυσίμων για την παροχή ενέργειας σε ηλεκτροκίνητα οχήματα θα είναι τεράστια.

Οι τιμές για την χωρητικότητα αποθήκευσης H<sub>2</sub> σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος κυμαίνονται από 4-10% κ.β. κάτω από κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

#### 1.3.4.5 Μοριακοί αισθητήρες

Οι νανοσωλήνες έχουν την τάση να προσροφούν μόρια αερίων. Η οποία τους οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να εφαρμοστεί στην ανίχνευση αερίων πολύ μικρών συγκεντρώσεων της τάξης των ppm, με την κατασκευή μοριακών αισθητήρων. Τοξικά αέρια όπως NO<sub>2</sub> και NH<sub>3</sub> μπορούν να ανιχνευθούν από αισθητήρες

νανοσωλήνων με μεγάλη ευαισθησία, με μικρό χρόνο απόκρισης και σε θερμοκρασία δωματίου. Οι χρόνοι απόκρισης είναι μια τάξη μεγέθους γρηγορότεροι από εκείνους των συμβατικών αισθητήρων στερεάς κατάστασης.

#### 1.3.4.6 Ενισχυτικό υλικό σε σύνθετα υλικά

Η πιο σημαντική εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα η οποία βασίζεται στις εξαιρετικές τους μηχανικές ιδιότητες είναι η χρησιμοποίησή τους ως ενισχυτικό υλικό σε σύνθετα υλικά.

Για να είναι αποτελεσματικά τα σύνθετα υλικά θα πρέπει να υπάρχει καλή συνοχή ανάμεσα στην μήτρα και στο ενισχυτικό υλικό και καλή μεταφορά φορτίου ανάμεσα τους. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αν και θα ήταν αναμενόμενο να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικό υλικό σε πολυμερείς μήτρες αντικαθιστώντας τις ίνες άνθρακα, δεν έχουν εμφανίσει μέχρι τώρα σημαντικά πλεονεκτήματα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι νανοσωλήνες εμφανίζουν τον ίδιο λόγο μήκος προς διάμετρο με τις πολυμερικές αλυσίδες. Ένας άλλος λόγος είναι ότι οι νανοσωλήνες εμφανίζονται συναθροισμένοι μέσα στην πολυμερική μήτρα έχοντας μια τελείως διαφορετική μηχανική συμπεριφορά από αυτή που θα εμφάνιζαν αν ήταν απομονωμένοι μεταξύ τους. Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των νανοσωλήνων άνθρακα ως ενισχυτικό υλικό θα πρέπει να απομονωθούν και να κατανεμηθούν ομοιόμορφα μέσα στην μήτρα αλλά και να τροποποιηθούν χημικά στην επιφάνειά τους ώστε να αυξηθεί η συνοχή τους με τις πολυμερικές αλυσίδες.

Η ελαστική συμπεριφορά των νανοσωλήνων αυξάνει σημαντικά την αντοχή των σύνθετων υλικών απορροφώντας την ενέργεια κατά την επιβολή εξωτερικών φορτίων. Μήτρα νανοκρυσταλλικής αλουμίνας ενισχυμένη με νανοσωλήνες άνθρακα έχει εμφανίσει αύξηση στην αντοχή σε ρηγμάτωση της τάξης του 25% χωρίς να μεταβληθεί η σκληρότητα της [81].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά κάτω από θλιπτικά φορτία σε σχέση με τις συμβατικές ίνες άνθρακα που

χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό υλικό καθώς έχουν χαμηλή τάση για ρηγμάτωση κάτω από τέτοιου είδους φορτία. Ένα ακόμα πλεονέκτημα τους είναι ότι προσδίδουν στο σύνθετο υλικό αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης μήτρες από πολυμερή με ιδιότητες φωτοφωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας ενισχυμένες με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αυξημένη ανθεκτικότητα και αντιστέκονται στην κατάρρευση της πολυμερικής δομής λόγω θερμικών φαινομένων. Οι νανοσωλήνες απορροφούν την θερμότητα αναστέλλοντας την ανάπτυξη σημαντικών τοπικών θερμικών φαινομένων στην πολυμερική μήτρα

#### 1.3.4.7 Υλικά εκπομπής ηλεκτρονίων με επίδραση πεδίου

Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται υλικά τα οποία μπορούν και εκπέμπουν ηλεκτρόνια κάτω από την επίδραση μικρών ηλεκτρικών πεδίων. Τα υλικά αυτά θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από μικρό κατώφλι ηλεκτρικού πεδίου εκπομπής και να είναι σταθερά κάτω από μεγάλες πυκνότητες ρεύματος.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εκείνες τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα καλά υλικά για εκπομπή ηλεκτρονίων δηλαδή διάμετρο στην νάνο-κλίμακα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χημική σταθερότητα. Σε σχέση με άλλα υλικά όπως το Mo και το Si, τα οποία χρησιμοποιούνται στις συμβατικές ακίδες εκπομπής ηλεκτρονίων, εμφανίζουν πολύ πιο χαμηλές τιμές κατωφλίου πεδίου εκπομπής και μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Η σταθερότητα τους όμως καθώς και η ικανότητα μεταφοράς ρεύματος εξαρτώνται από τις τεχνικές παραγωγής και σύνθεσης τους.

Καθοδικές διατάξεις εκπομπής φωτός μεγάλης έντασης ακτινοβολίας έχουν κατασκευαστεί στις οποίες η εκπομπή ηλεκτρονίων γίνεται από υλικό νανοσωλήνων άνθρακα. Άλλες αξιόλογες διατάξεις στις οποίες βρίσκει εφαρμογή η ιδιότητα της εκπομπής ηλεκτρονίων από τους νανοσωλήνες άνθρακα κάτω από επίδραση πεδίου, είναι οι επίπεδες οθόνες και οι ασφάλειες στα δίκτυα επικοινωνιών.

### 1.3.5 Τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα

Οι ασυνήθιστες ιδιότητες και οι ποικίλες εφαρμογές τους, καθιστά τους νανοσωλήνες πόλο έλξης όχι μόνο σε επιστημονικό επίπεδο αλλά και εμπορικό. Γι' αυτόν τον λόγο έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι σύνθεσης τους

#### 1.3.5.1 Εκφόρτιση ηλεκτρικού τόξου

Η εκφόρτιση ηλεκτρικού τόξου ήταν η πρώτη τεχνική που αναπτύχθηκε για σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα, μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε για σύνθεση ανθρακονημάτων και φουλερίνιων. Με αυτή την τεχνική οι νανοσωλήνες συνθέτονται ύστερα από εκφόρτιση και δημιουργία ηλεκτρικού τόξου μεταξύ δύο ηλεκτροδίων από γραφίτη, μέσα σε ατμόσφαιρα από αργό ή ήλιο. Αν μπει και καταλύτης πάνω σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, οι νανοσωλήνες μπορούν εύκολα να εξαχθούν.

Το μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι δυνατόν να συντεθούν νανοσωλήνες με αρκετά καλή κρυσταλλικότητα ρυθμίζοντας σωστά τις παραμέτρους. Αυτό οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται λόγω του ηλεκτρικού τόξου. Το κύριο μειονέκτημα της είναι ότι οι παραγόμενοι νανοσωλήνες πρέπει να αποχωριστούν από άλλα ανθρακικά υλικά ή από καταλύτες.

#### 1.3.5.2 Με χρήση λέιζερ

Η τεχνική σύνθεσης με χρήση λέιζερ είναι παρόμοια με εκείνη της εκφόρτισης τόξου. Η διαφορά είναι ότι η πηγή ενέργειας είναι μια ακτίνα λέιζερ, και όχι ηλεκτρικό τόξο, η οποία προσκρούει πάνω σε πέλλετ από γραφίτη το οποίο περιέχει κάποιον καταλύτη, νικέλιο ή κοβάλτιο. Η ακτίνα λέιζερ, που μπορεί να είναι παλμική ή συνεχής, εξατμίζει τον άνθρακα και τον καταλύτη, οι οποίοι οδηγούνται από ρεύμα φυσικού αερίου σε έναν υδρόψυκτο χάλκινο συλλέκτη όπου και συμπυκνώνονται.

Η τεχνική αυτή δεν είναι παραγωγική διότι η διαδικασία απαιτεί υψηλής καθαρότητας γραφίτη, οι απαιτήσεις ενέργειας από το λέιζερ είναι αρκετά υψηλές και ο αριθμός των νανοσωλήνων που συντίθεντο δεν είναι μεγάλος για να θεωρηθεί η τεχνική, οικονομική.

#### 1.3.5.3 Εναπόθεση χημικών ατμών

Η εναπόθεση χημικών ατμών (**Chemical Vapor Deposition – CVD**) είναι από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους εναπόθεσης και διαφέρει πάρα πολύ από τις προαναφερθείσες τεχνικές. Η τεχνική αυτή επιτρέπει τη σύνθεση νανοσωλήνων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά το κυριότερο πλεονέκτημα είναι ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να συντεθούν πάνω σε υποστρώματα.

Η μέθοδος είναι απλή και αποτελείται από θερμική εναπόθεση ενώσεων του άνθρακα πάνω σε υπόστρωμα το οποίο περιέχει σωματίδια από κάποιον καταλύτη. Το υπόστρωμα βρίσκεται μέσα σε σωλήνα από χαλαζία. Η αντίδραση γίνεται σε θερμοκρασίες 500-1000°C. Είναι η πιο δημοφιλής και ευρέως χρησιμοποιημένη τεχνική λόγω του χαμηλού κόστους εξοπλισμού, των απλών συνθηκών, τού εύκολου ελέγχου των παραμέτρων και του υψηλού αριθμού παραγωγής.

#### 1.3.5.4 Ηλεκτρόλυση

Με τη μέθοδο αυτή παράγονται νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων. Είναι μια μέθοδος υγρής φάσης κατά την οποία εμβαπτίζεται ηλεκτρόδιο από γραφίτη σε τήγμα LiCl το οποίο περιέχεται σε ένα γραφικό χωνευτήρι σε ατμόσφαιρα Ar. Το εμβαπτισμένο ηλεκτρόδιο αποτελεί την κάθοδο, το γραφικό χωνευτήρι την άνοδο ενώ ανάμεσά τους εφαρμόζεται μια κατάλληλη συνεχής τάση.

Το παραγόμενο υλικό αποτελείται από νανοσωλήνες σε ποσοστό 30-40%. Το μήκος τους είναι 2-4μm, η διάμετρος κυμαίνεται στα 5-20nm ενώ ο

αριθμός των ομοαξονικών τοιχωμάτων στα 3-25. Εκτός από νανοσωλήνες, το παραγόμενο υλικό περιέχει εγκλωβισμένα σωματίδια, άμορφο άνθρακα, ενδιάμεσες δομές και φουλερένια. Το υλικό που παράγεται εξαρτάται από την θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, το ρεύμα ηλεκτρόλυσης, από το βαθμό βύθισης της καθόδου μέσα στο τήγμα του άλατος και από το είδος του άλατος. Άλλα άλατα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρολυτική μέθοδο είναι KCl, NaCl, LiBr κ.α.

Αν και αποτελεί μια τεχνική χαμηλού κόστους, θα πρέπει να βελτιωθεί ώστε να γίνει πιο δυνατός ο έλεγχος της απόδοσης του υλικού. Ένα επιπλέον μειονέκτημα είναι το ότι δεν παράγει νανοσωλήνες μονού τοιχώματος.

#### 1.3.5.5 Με χρήση ηλιακής ενέργειας

Τα τελευταία χρόνια, ερευνητικές ομάδες έχουν καταφέρει να συνθέσουν νανοσωλήνες με τη χρήση ηλιακής ενέργειας. Αρχικά, ο Laplaze και οι συνεργάτες του, μπόρεσαν να εστιάσουν ηλιακή ενέργεια σε ένα στόχο γραφίτη-μετάλλου μέσα σε μια αδρανή ατμόσφαιρα, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο νανοσωλήνες μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων. Ο Guillard και οι συνεργάτες του κατάφεραν να αναβαθμίσουν αυτήν τη διεργασία χρησιμοποιώντας πυκνότητες ροής ηλεκτρικής ενέργειας, καταλήγοντας έτσι στην παραγωγή μιας αιθάλης πλούσιας σε νανοσωλήνες. Είναι επίσης δυνατόν να πραγματοποιηθούν πυρολυτικές διεργασίες με χρήση ηλιακού κλιβάνου που αποσκοπούν στην παραγωγή νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων.

Η μέθοδος αυτή είναι εν δυνάμει επωφελής, όμως περαιτέρω έρευνα είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί γιατί η ποιότητα των προϊόντων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη ως προς την πίεση, το φέρον αέριο και την αναλογία άνθρακα-μετάλλου.

## 2 Πειραματικό μέρος

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εφαρμόστηκε η μέθοδος εναπόθεσης χημικών ατμών (CVD, Chemical Vapor Deposition) για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με υπόστρωμα ατταπουλγίτη από τη λεκάνη των Βεντζίων στα Γρεβενά. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε λόγω του χαμηλού κόστους εξοπλισμού, των απλών συνθηκών και του εύκολου ελέγχου των παραμέτρων. Επίσης, με αυτή τη μέθοδο η σύνθεση των νανοσωλήνων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Το πειραματικό μέρος χωρίζεται σε τρία μέρη, την ανάλυση του ορυκτού υποστρώματος (ατταπουλγίτης), την πειραματική διαδικασία και την ανάλυση των προϊόντων (νανοσωλήνες άνθρακα)

Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον ατταπουλγίτη ήταν οι εξής:

- i. Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD)
- ii. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- iii. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
- iv. Φασματοσκοπία σκέδασης Raman
- v. Θερμική Μέθοδος Ανάλυσης (DTA-TGA)

Ενώ για τους νανοσωλήνες άνθρακα οι παρακάτω:

- i. Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD)
- ii. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- iii. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM)
- iv. Φασματοσκοπία σκέδασης Raman



## 2.1 Ανάλυση ορυκτού υποστρώματος

### 2.1.1 XRD

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που αποτελεί τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι ενεργειακή μορφή, η οποία διαδίδεται στο χώρο και μπορεί να αλληλεπιδράσει με άτομα και να μεταβάλλει την ενεργειακή τους κατάσταση. Οι ακτίνες-Χ σε εργαστηριακές συσκευές παράγονται κατά τον ιονισμό των ατόμων από τη μετάπτωση ηλεκτρονίων σε χαμηλότερες ενεργειακές στοιβάδες. Ο ιονισμός των ατόμων επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό τους με ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας και εκδίωξη ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες.

Τα μήκη κύματος των ακτινών-Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα υλικά, κυρίως τα κρυσταλλικά. Κατά την πρόσπτωση δέσμης ακτινών-Χ στην κρυσταλλική επιφάνεια, αυτή σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα του πρώτου επιπέδου, ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο επίπεδο και η διαδικασία συνεχίζεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής. Η γεωμετρική θέση της περιθλώμενης δέσμης σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη καθορίζεται από το νόμο του Bragg, ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση:

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

όπου:

$n$  = η τάξη της αρμονικής,

$\lambda$  = το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

$d$  = η απόσταση δύο διαδοχικών επιπέδων μιας οικογένειας

κρυσταλλογραφικών επιπέδων και

$\theta$  = η γωνία πρόσπτωσης (ή ανάκλασης) στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο

Η τεχνική περίθλασης ακτινών-Χ αξιοποιείται στην ταυτοποίηση ενώσεων και στο χαρακτηρισμό της δομής κρυσταλλικών υλικών.

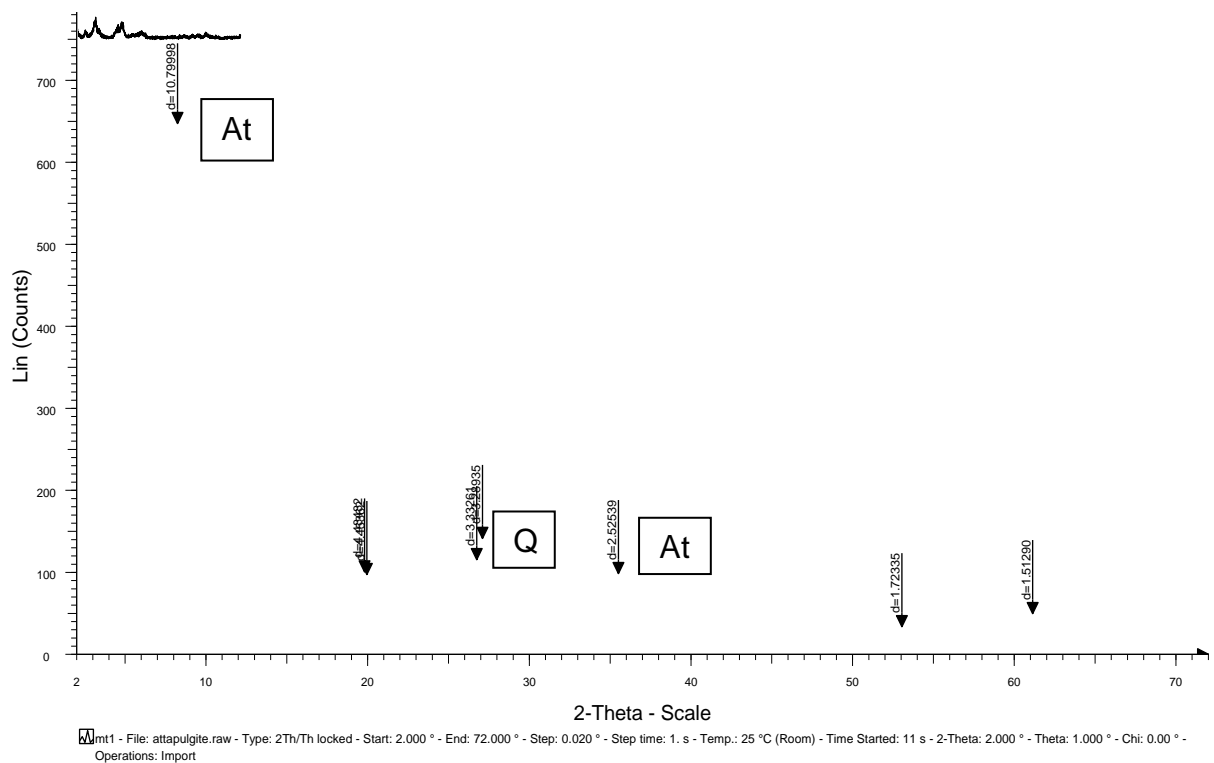
Η περιθλασιμετρία ακτινών Χ (X-ray diffraction – XRD) χρησιμοποιείται για την αναγνώριση των κρυσταλλικών φάσεων, τον προσδιορισμό των αργιλικών ορυκτών και ενδοστρωματωμένων αργιλικών ορυκτών, αλλά και για ημιποσοτικό ορυκτολογικό προσδιορισμό. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτινών Χ, μέσα από ένα δίκτυο επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων.

### Ανάλυση και αποτελέσματα

Το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο του αναλυτικού οργάνου XRD αφού πρώτα έχει κονιοτοποιηθεί, με αποτέλεσμα η διάταξη των κρυστάλλων να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζονται όλοι οι δυνατοί προσανατολισμοί, ανεξάρτητα από τη διεύθυνση πρόσπτωσης των ακτινών- Χ. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζεται ένα μη προσανατολισμένο δείγμα, οπότε σε κάθε περίπτωση θα εμφανίζεται ένας τουλάχιστον κρύσταλλος σε κατάλληλο προσανατολισμό για να συμβεί η περίθλαση (Skoog *et al.*, 2002).

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκε όργανο XRD τύπου Bruker D-8 Focus, με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία Cu K $\alpha$ , φίλτρο Ni, ένταση 30 mA, τάση 40 kV και ταχύτητα γωνιόμετρου 1°/min. Η ταυτοποίηση των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων και των προϊόντων που προέκυψαν έπειτα από τις προαναφερθείσες κατεργασίες, πραγματοποιήθηκε με βάση τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις τους.

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται καθαρά οι χαρακτηριστικές κορυφές του απταπουλγίτη  $d=10.79 \text{ \AA}$ ,  $hkl (110)$ ,  $d=4.4 \text{ \AA}$ ,  $hkl (040)$  και  $d=3.5 \text{ \AA}$ ,  $hkl (400)$ . Οι υπόλοιπες μικρές ανακλάσεις στα  $d=6.4 \text{ \AA}$ ,  $hkl (200)$ ,  $d=5.4 \text{ \AA}$ ,  $hkl (130)$ ,  $d\sim 4.4 \text{ \AA}$ ,  $hkl (040)$  και  $d\sim 3.5 \text{ \AA}$ ,  $hkl (061)$  ανήκουν, επίσης, στον απταπουλγίτη. Η οξεία και συμμετρική κορυφή  $d=10.7 \text{ \AA}$ ,  $hkl (110)$  υποδηλώνει απταπουλγίτη υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας (Yan *et al.*, 2013).



Εικόνα 16 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών Χ αταπουλίτη από τη λεκάνη των Βεντζίων στα Γρεβενά (At: αταπουλίτης, Q: χαλαζίας)

Αντίστοιχα, ο χαλαζίας προσδιορίστηκε με βάση τις χαρακτηριστικές του ανακλάσεις  $d=3,34 \text{ \AA}$ ,  $hkl (101)$  και  $d \sim 4.25 \text{ \AA}$ ,  $hkl (100)$ .

### 2.1.2 SEM

Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς το δείγμα σαρώνεται το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής όπου σαρώνεται.

Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

- 1) Ηλεκτρονιοβόλο (electrongun).

Ένα νήμα βολφραμίου στο ρόλο της καθόδου θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 2500K και 2700 K με αποτέλεσμα να εκπέμπονται από αυτό ηλεκτρόνια, ενώ παράλληλα τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν το έργο εξόδου από αυτές.

Αυτό ο τύπος ονομάζεται θερμιονικός πομπός (thermionic emitter). Το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού όπου αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια του διαφράγματος παράγεται τελικά μία αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται Wehnelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού  $V$  μεταξύ καθόδου και ανόδου.

## 2) Σύστημα κενού και μαγνητικού πεδίου.

Το σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Τυπικές τιμές για το κενό είναι τα  $10^{-6}$  mmHg. Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων εξέρχεται από τον πομπό ηλεκτρονίων δεν είναι παράλληλη. Ένα μαγνητικό πεδίο αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη πάνω στο τελικό διάφραγμα.

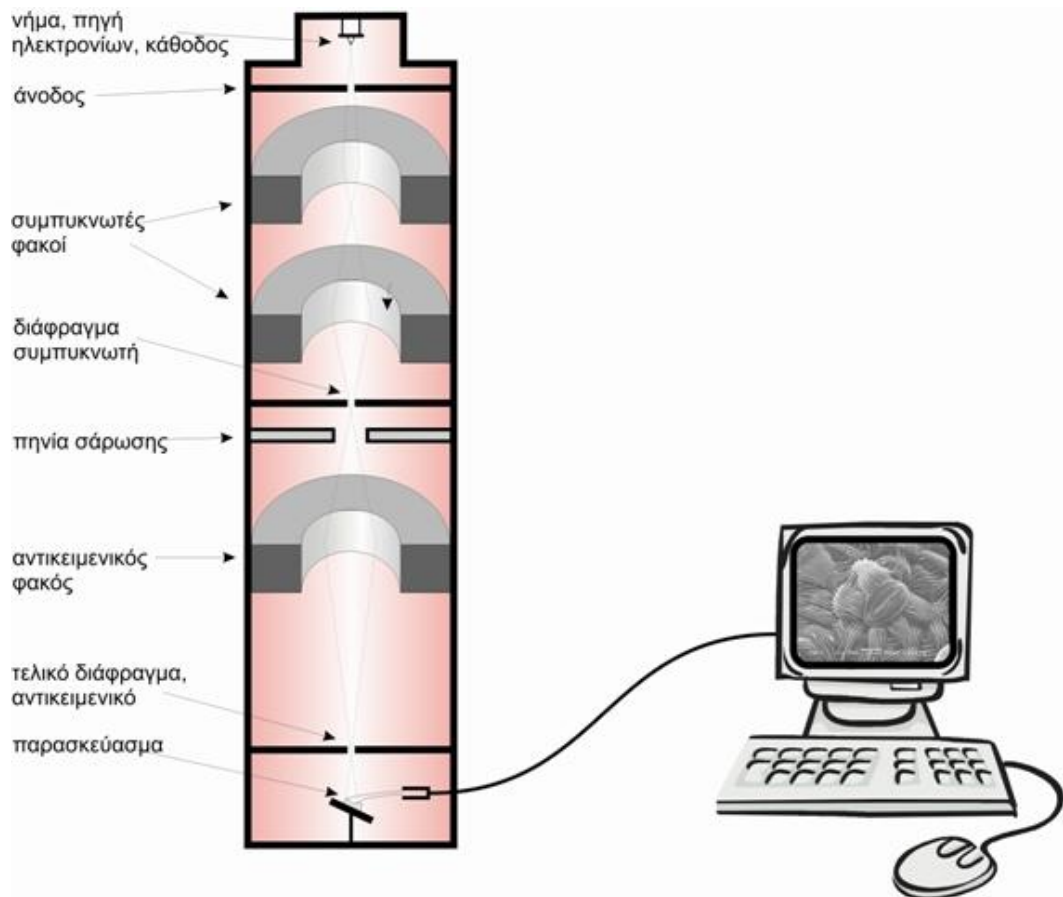
Το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία και δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων τους συμπυκνωτές φακούς (condenser lens). Καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το μαγνητικό φακό αναγκάζονται να διαγράψουν ελικοειδή τροχιά. Ωστόσο η σύγκλιση δεν είναι τέλεια καθώς τέτοιου είδους φακοί ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται από σφάλματα, όπως εξάλλου και οι οπτικοί φακοί.

### 3) Μονάδα ανίχνευσης ηλεκτρονίων και απεικόνισης.

Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε μόνο ηλεκτρόνια από το δείγμα να ανιχνεύονται. Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνονται συγχρονισμένα καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, το οποίο παράγεται από κοινή πηγή, τη γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος.

### 4) Συλλέκτης και ενισχυτής δευτερευόντων ηλεκτρονίων.

Καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα ένα πλήθος διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, όπου παράγονται, είναι σχετικά λίγα σε αριθμό κι επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος. Επιπλέον, επειδή οι διευθύνσεις που παράγονται είναι τυχαίες, πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια πλάκα υψηλού θετικού δυναμικού όπου έλκει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωσή τους σε αυτή παράγονται φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά προσπίπτουν σε μια άλλη επιφάνεια και παράγονται εκ νέου ηλεκτρόνια. Με αυτήν την εναλλασσόμενη παραγωγή φωτονίων και ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται η ενίσχυση του σήματος των δευτερευόντων ηλεκτρονίων.



*Εικόνα 17 Σχηματική διάταξη ενός μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)*

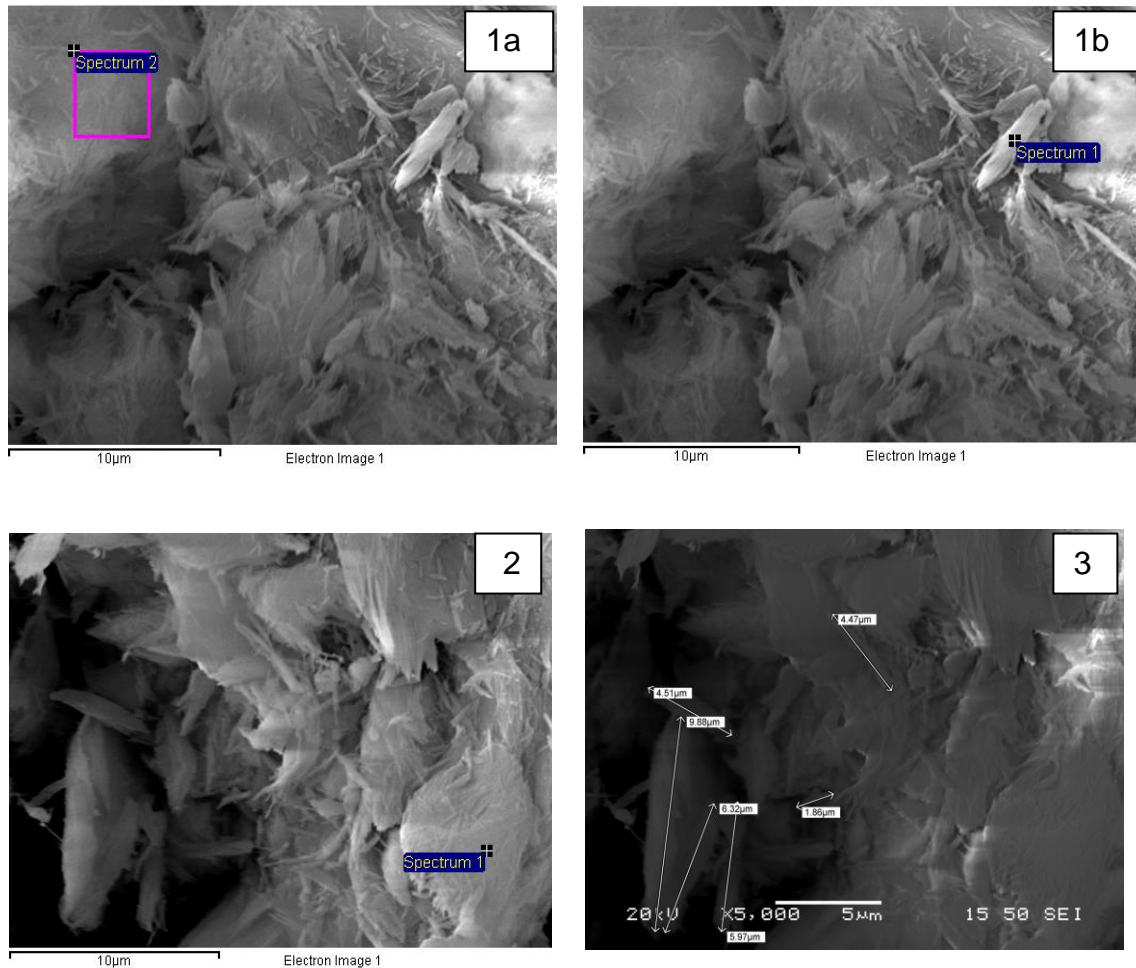
## Ανάλυση και αποτελέσματα

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL JSM-6380LV. Η τάση επιτάχυνσης ρυθμίστηκε στα 20 kV και η ένταση ρεύματος στα 80 – 82  $\mu\text{A}$ . Το δείγμα, πριν την ανάλυσή του στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, επιχρυσώθηκε για αύξηση της αγωγιμότητάς του.



Εικόνα 18 Σύγχρονο σύστημα μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

Στην εικόνα 19 απεικονίζονται διάφορες περιοχές από το δείγμα του



Εικόνα 19 Εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Στις εικόνες 1a,1b και 2 φαίνονται τα σημεία και η περιοχή που έγινε ημποσοτική ανάλυση, ενώ στην εικόνα 3 απεικονίζονται οι μετρήσεις του μήκους διαφόρων κρυστάλλων του ορυκτού

Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται ότι οι κρύσταλλοι του ατταπουλιγίτη έχουν βελονοειδή, και σε κάποιες περιπτώσεις φυλλοειδή, μορφή. Η ανάπτυξή τους είναι πρισματική και το μήκος του κυμαίνεται από 1-10 $\mu$ m. Επίσης έγινε ημιποσοτική ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 2 Ημιποσοτική ανάλυση των εξετασθέντων δειγμάτων ατταπουλιγίτη*

	σημείο 1	σημείο 2-α	σημείο 2-β	Μέσος Όρος
MgO	26,48	26,55	19,38	23,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,32	1,54	1,38	1,49
SiO <sub>2</sub>	69,60	68,46	71,38	70,21
FeO	2,60	3,45	7,86	4,72
Σύνολο	100,00	100,00	100,00	100,00

### 2.1.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy), βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν οι δεσμοί μιας κρυσταλλικής φάσης εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία, θα απορροφήσουν από το φάσμα, εκείνες τις συχνότητες, τις οποίες εκπέμπουν και οι ίδιοι δονούμενοι και θα αφήσουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφούμενη (absorbed) ή η διερχόμενη (transmitted) ακτινοβολία είναι, επομένως, χαρακτηριστική των δεσμών που την προκαλούν. Έτσι, ένα διάγραμμα FT-IR είναι δυνατό να



δώσει πληροφορίες αφ' ενός μεν για το είδος ενός ορυκτού και αφ' ετέρου για τους χαρακτηριστικούς δεσμούς στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy), χρησιμοποιείται στη μελέτη του απταπουλίτη προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες, όσον αφορά τη δομή του, όπως επίσης και τους διάφορους τύπους  $H_2O$  που περιέχει (προσοροφημένο, ζεολιθικό και κρυσταλλικό νερό).

Στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 20) απεικονίζονται τα μέρη και η λειτουργία ενός φασματόμετρου υπέρυθρων με μετασχηματισμό Fourier. Το laser He-Ne χρησιμοποιείται για τη μέτρηση, με μεγάλη ακρίβεια, της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου και κατά συνέπεια της συχνότητας της ακτινοβολίας. Σημαντικό μέρος ενός φασματόμετρου είναι το συμβολόμετρο Michelson το οποίο απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, το ένα σταθερό και το άλλο κινητό, και έναν διαιρέτη δέσμης (beamsplitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο κάθετων κατόπτρων σε γωνία  $45^\circ$ .

Εάν δεν υπάρχει δείγμα, το φάσμα που λαμβάνεται είναι η εκπομπή ενός μέλανος σώματος τροποποιημένου από τα χαρακτηριστικά μετάδοσης των μερών του συμβολόμετρου. Εάν ο θάλαμος του συμβολόμετρου δεν εκκενώνεται ή δεν παροχετεύεται με ξηρό αέριο, τότε παρατηρείται κάποια απορρόφηση από  $CO_2$  και  $H_2O$  της ατμόσφαιρας. Αυτό ονομάζεται φάσμα υπόβαθρου. Όταν το δείγμα εισάγεται το φάσμα που παρουσιάζεται τώρα είναι μια υπερκάλυψη των ζωνών απορρόφησης του δείγματος με το άνισο φάσμα υπόβαθρου. Η μετάδοση %T, είναι ο λόγος του μονοχρωματικού φάσματος του δείγματος προς το φάσμα υπόβαθρου.

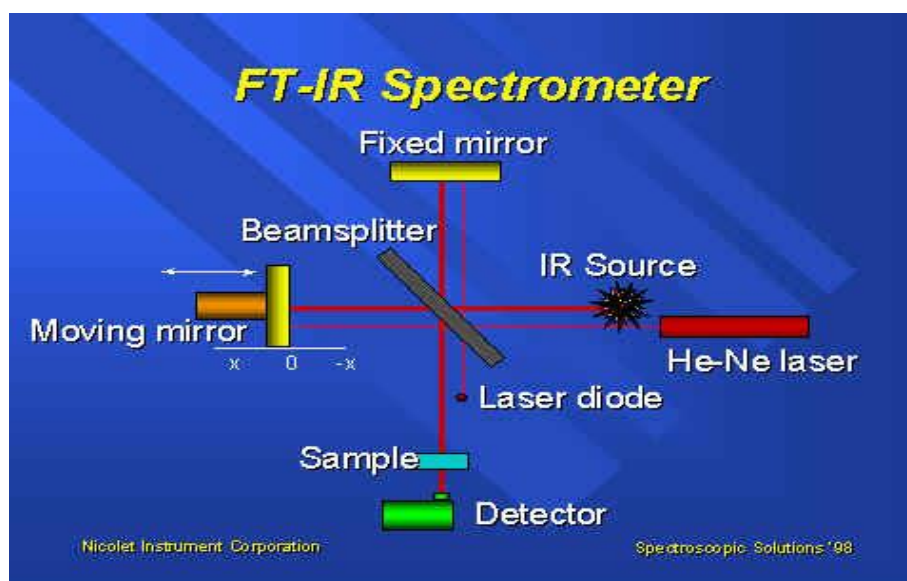
Κατά την διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FTIR, τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολόμετρου Michelson που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωριστού δέσμης, την σχεδίαση της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών κ.λπ.

Η χρήση των υπολογιστών στη φασματοσκοπία FTIR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου

όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στη μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στη μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη “βιβλιοθήκης” φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως τη δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στη συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FTIR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub> του χώρου του φωτομέτρου.



Εικόνα 20 Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας φασματομέτρου υπερύθρων με μετασχηματισμό Fourier

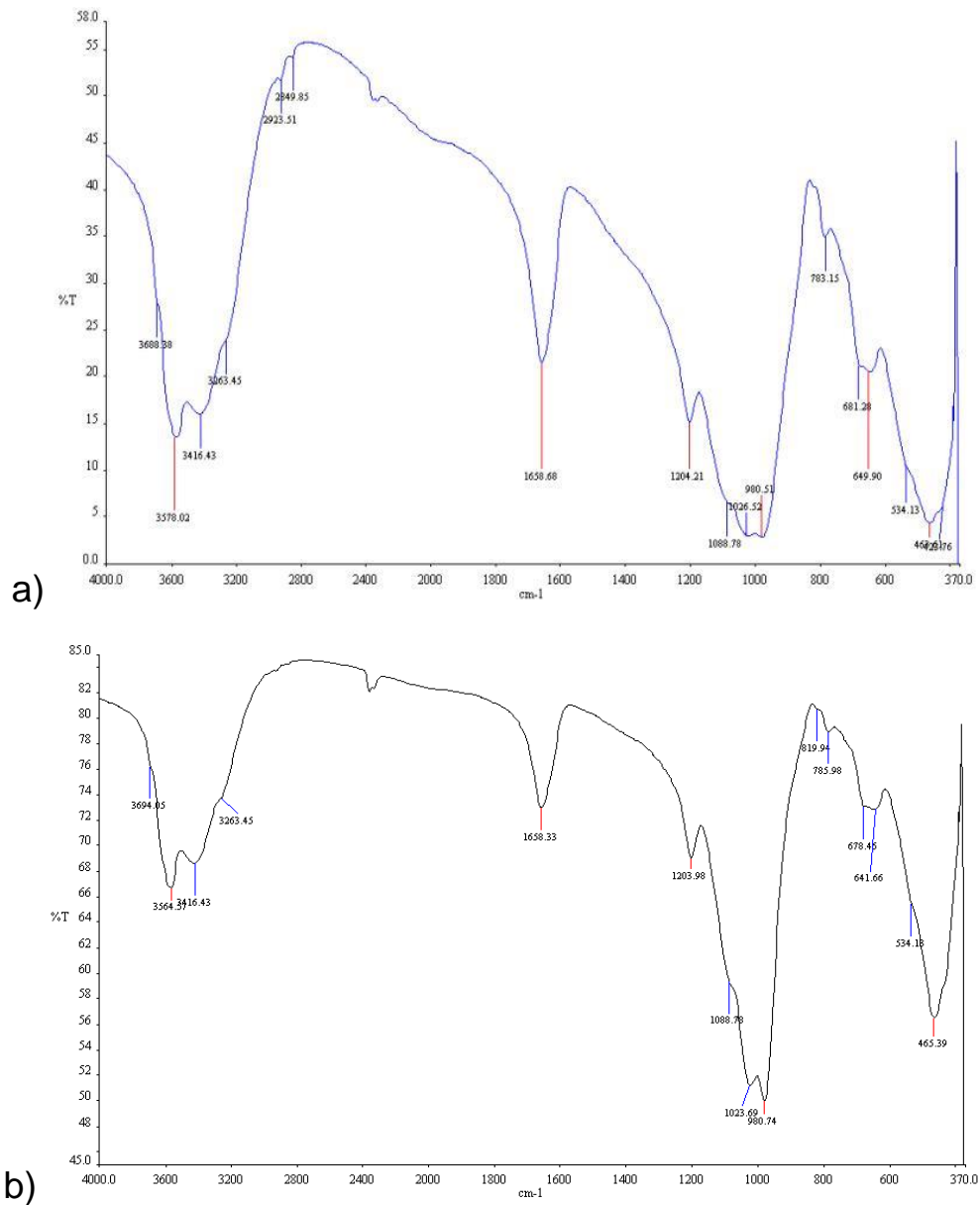
## Ανάλυση και αποτελέσματα

Η φασματοσκοπική ανάλυση έγινε με φασματοφωτόμετρο τύπου PerkinElmer, Spectrum GX. Για την ανάλυση παρασκευάστηκαν δοκίμια (παστίλιες), με ανάμειξη κονιοποιημένου δείγματος και KBr (αναλογία 1:200) και εφαρμογή πίεσης ( $8 \text{ tN/cm}^2$ ) σε κατάλληλη πρέσα.

Στα δείγματα ατταπουλγίτη που αναλύθηκαν, διακρίνονται οι κυριότερες κορυφές απορρόφησης στη μέση φασματική κλίμακα υπερύθρου ακτινοβολίας (Εικόνα 21).

Η αξιολόγηση των φασμάτων του δείγματος ατταπουλγίτη έδειξε τα ακόλουθα:

- Η απορρόφηση στα  $3688 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις ( $\nu\text{OH}$ ) δονήσεις τάσης (stretching) of  $\text{Mg}_3\text{O-H}$ , δηλαδή στις δονήσεις των υδροξυλιο-ομάδων των συνδεδεμένων με τα ιόντα Mg που καταλαμβάνουν τα οκταεδρικά κενά στο πλέγμα του ατταπουλγίτη. Η συγκεκριμένη απορρόφηση χαρακτηρίζει τον τριοκταεδρικό ατταπουλγίτη. Δεδομένου ότι στα εξετασθέντα δείγματα το ίχνος αυτής της απορρόφησης είναι πολύ ασθενές μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ατταπουλγίτες με πολλές υποκαταστάσεις του Mg από τρισθενή ιόντα ( $\text{Al}^{3+}$ , ή  $\text{Fe}^{3+}$ ).
- Οι απορροφήσεις στα  $\sim 3579 \text{ cm}^{-1}$  και  $3416 \text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις τάσης (stretching) των συντονισμένων μορίων νερού (Εικόνα 33: μπλέ σφαιρίδια) (Belaruietal., 2014). Συγκεκριμένα, η απορρόφηση στα  $\sim 3579 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις τάσης των μορίων νερού των συντονισμένων με οκταεδρικά ιόντα  $\text{Fe}^3$  ή  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Al-OH-Fe}^{3+}$ ) και ( $\text{Al-OH-Mg}$ ), (Suárez & García-Romero, 2006 και Yan et al, 2012).

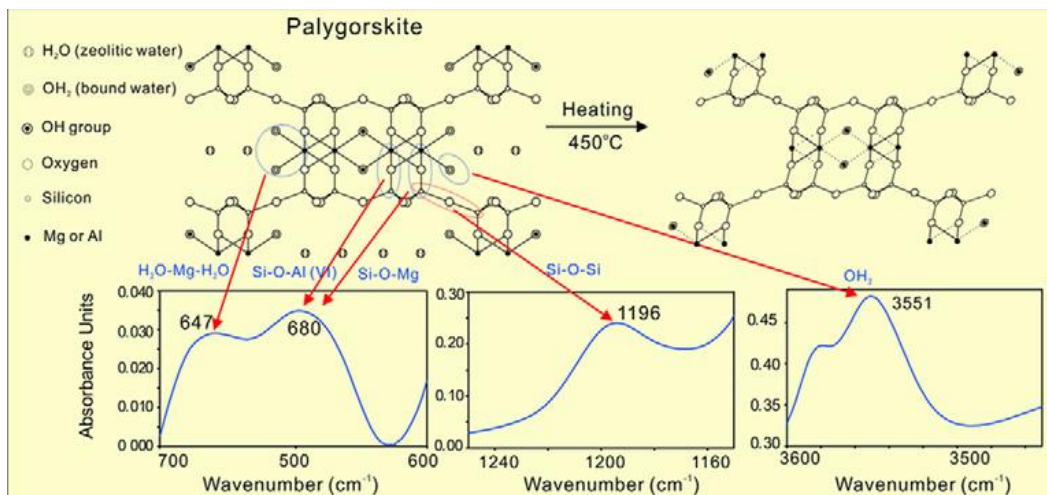


Εικόνα 21 Φασματογραφήματα (a,b) FTIR απαπουλιγίτη της λεκάνης Βεντζίων

- Το ίχνος στα  $\sim 3416 \text{ cm}^{-1}$ , όπως επίσης και το οξύτερο ίχνος στα  $\sim 1659 \text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης, αντίστοιχα, των OH του επιφανειακά προσροφημένου και του ζεολιθικού νερού, (Εικόνα 45:γαλάζια σφαιρίδια) (Belarui et al., 2014). Η ασθενής δόνηση στα  $\sim 3263 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στους δεσμούς (Fe-Mg-OH) και (Al-

Mg-OH) του ζεολιθικού νερού με τα υπάρχοντα οκταεδρικά κατιόντα (Chen et al, 2011).

- Η ασθενής δόνηση στα  $\sim 3263 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στους δεσμούς (Fe-Mg-OH) και (Al-Mg-OH) του ζεολιθικού νερού με τα υπάρχοντα οκταεδρικά κατιόντα (Cheng, et al, 2011).
- Η κορυφή  $1204 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις των ομάδων Si-O-Si (Si-bridging oxygen-Si), δηλαδή τις δονήσεις, οι οποίες οφείλονται στους δεσμούς που δημιουργούνται μεταξύ των Si, δύο εναλλασσόμενων τετραέδρων με ένα κοινό οξυγόνο (Yariv, 1986, Cheng et al., 2011, Gonzalez et al,1990).
- Οι απορροφήσεις στα  $\sim 649 \text{ cm}^{-1}$  (Mg-Mg-O) και  $783 \text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στους δεσμούς Mg-Mg-O και Mg-Mg-OH ή Mg-(Al,Fe)-OH, αντίστοιχα και αποδίδονται σε υψηλό ποσοστό Mg (Augsburger et al., 1989).



Εικόνα 22 Κρυσταλλική δομή αταπουλιγίτη και χαρακτηριστικές δονήσεις των δεσμών του κρυστάλλου

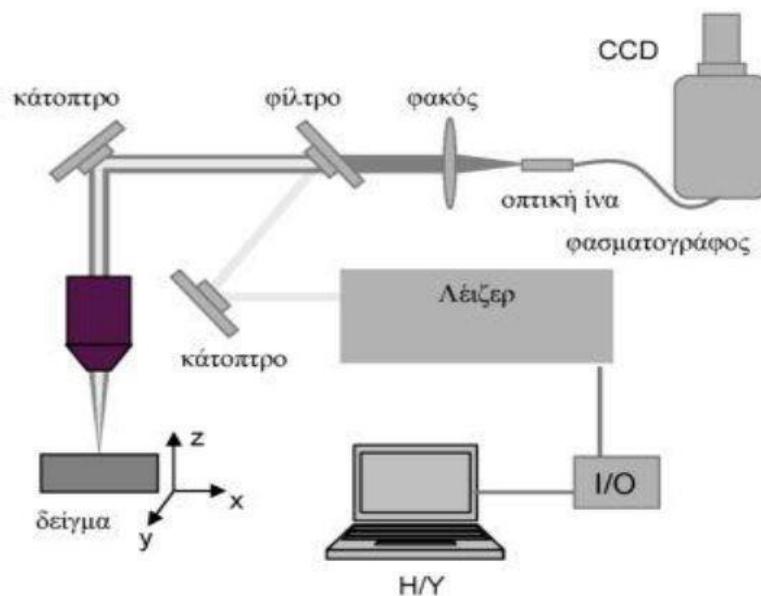
### 2.1.4 Φασματοσκοπία σκέδασης Raman

Η φασματοσκοπία Raman ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας, όταν το φως σκεδάζεται από μόρια. Το μέγεθος της μεταβολής αυτής αναφέρεται ως συχνότητα Raman και το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ενός σκεδάζοντος είδους αποτελούν το φάσμα Raman του είδους αυτού. Μια μεταβολή συχνότητας  $\Delta\nu$  είναι ισοδύναμη με μια ενεργειακή μεταβολή  $\Delta\nu/h$ . Για καθαρά πρακτικούς λόγους συνηθίζεται τα παρατηρούμενα αποτελέσματα να εκφράζονται σε μήκος κύματος αντί συχνοτήτων. Η συχνότητα  $\nu$  εκφράζει τον αριθμό των δονήσεων ενός είδους στη μονάδα χρόνου. Η αντίστοιχη ποσότητα σε μήκη κύματος εκφράζει τον αριθμό των κυμάτων ανά cm και σχετίζεται με τη συχνότητα μέσω της εξίσωσης  $\nu/c$ , όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός.

Σε παλαιότερες εποχές χρησιμοποιούνταν λάμπες υδραργύρου, αλλά σήμερα το χαμηλό κόστος των πηγών ακτινών λέιζερ προκάλεσε ριζικές αλλαγές στη μέθοδο Raman. Οι πηγές ακτινών λέιζερ δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό δείγμα (π.χ. 1 ml) και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων. Παλαιότερα απαιτούνταν 10 - 20 ml δείγματος και η μέθοδος καταγραφής του φάσματος διαρκούσε αρκετό χρόνο. Η λάμπα υδραργύρου χρησιμοποιείται μόνο για αέρια δείγματα ουσιών. Το δείγμα της ουσίας διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και τοποθετείται σε λεπτούς δειγματοληπτικούς σωλήνες που είναι σφραγισμένοι στο ένα άκρο. Η ακτινοβολία των ακτινών λέιζερ προσπίπτει κατά μήκος του σωλήνα. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια είναι επίσης κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες λέιζερ. Επίσης υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα των ακτινών λέιζερ, όπως ότι λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος.

Με το φάσμα Raman λαμβάνονται σχεδόν οι ίδιες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων όπως και στις φασματοσκοπικές μεθόδους IR και μικροκυμάτων, με μόνο μειονέκτημα τη φτωχή διακριτική ικανότητα των φασματικών γραμμών. Τα φασματόμετρα Raman έχουν πολλές πρακτικές

εφαρμογές σε τεχνολογικά εργαστήρια (πολυμερή, αρχαιολογία κ.λπ). Τα νεότερα φασματοόμετρα Raman είναι υψηλής διακριτικής ικανότητας, με αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια η τεχνική να έχει βελτιωθεί σημαντικά. (Skoog, et al., 2002)



Εικόνα 23 Σχηματική διάταξη των τμημάτων ενός φασματοόμετρου Raman

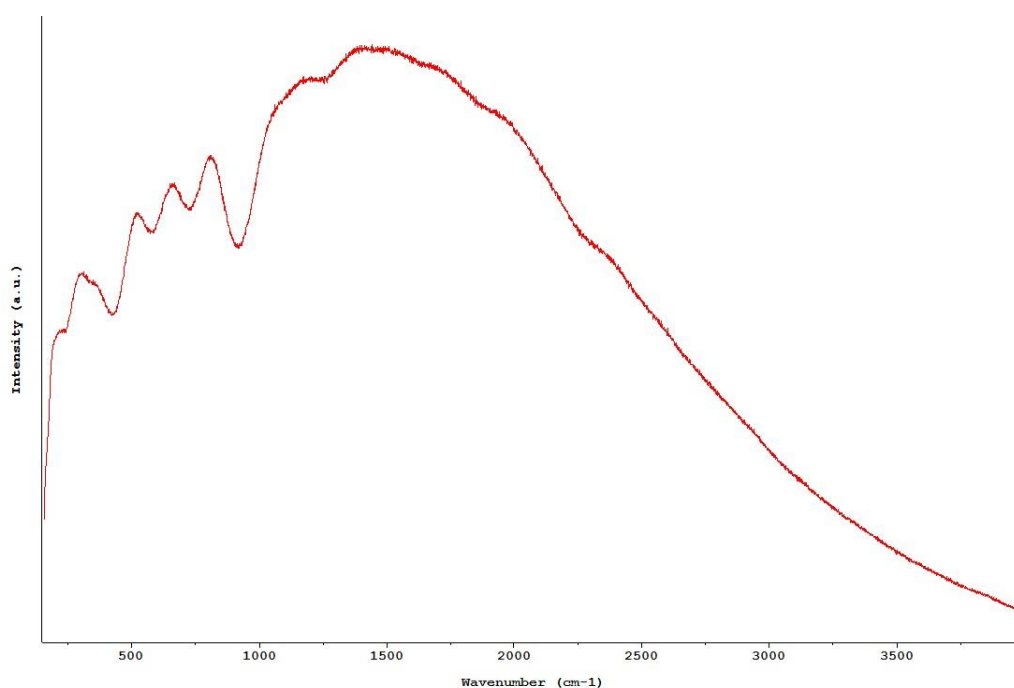
Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματοόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας.

### Ανάλυση και αποτελέσματα

Το φάσμα Raman χαρακτηρίζεται από κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε ενέργειες δεσμών. Για την αποφυγή του φαινομένου του φθορισμού, ο οποίος «καλύπτει» τις κορυφές Raman και γι αυτό είναι επιθυμητό, όταν είναι εφικτό, να χρησιμοποιούνται τουλάχιστον 2 laser με διαφορετικά μήκη κύματος.

Το φασματοόμετρο Raman που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Renishaw Ramascope 1.000, με πηγή διέγερσης laser κόκκινου χρώματος He-Ne, μήκους κύματος 632,8 nm και φέρει λογισμικό (software) επεξεργασίας δεδομένων τύπου Grams 32.

Στην Εικόνα 24 δίνεται το φάσμα Raman του ατταπουλγίτη που μελετήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στο φάσμα αυτό δεν διακρίνονται χαρακτηριστικές κορυφές, διότι λόγω του μήκους κύματος του λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε δημιουργείται έντονος φθορισμός. Εξαιτίας του έντονου φθορισμού υπάρχει έντονος θόρυβος υπόβαθρου και κάλυψη (masking) των κορυφών του φάσματος.



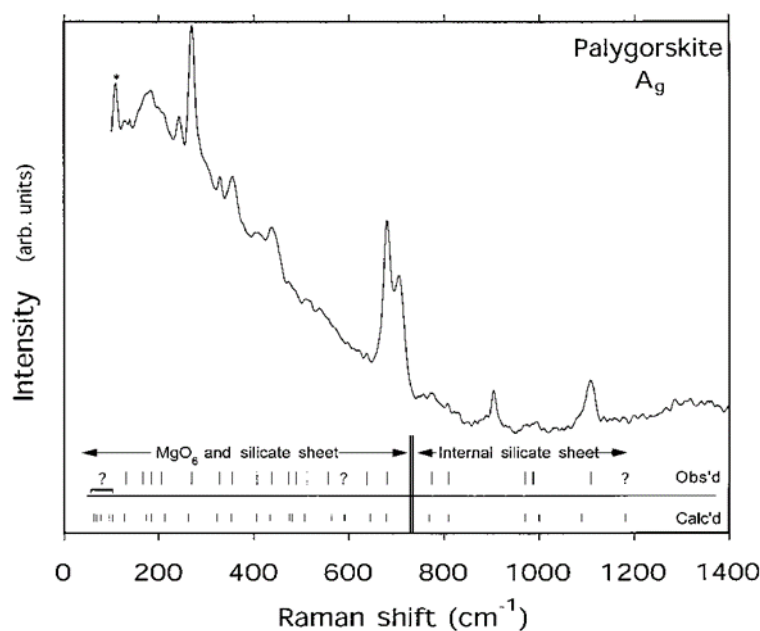
*Εικόνα 24 Φάσμα Raman ατταπουλγίτη από τη λεκάνη Βεντζίων. Παρατηρείται έντονος φθορισμός λόγω μήκους κύματος του λέιζερ*

Έντονος φθορισμός παρατηρήθηκε όμως και με ανάλυση του δείγματος με λέιζερ χρώματος πρασίνου (πηγή λέιζερ  $\text{Ar}^+$ ). Γι' αυτόν το λόγο δεν ήταν δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς τη δομή του εξεταζόμενου ατταπουλγίτη από τα φάσματα Raman.

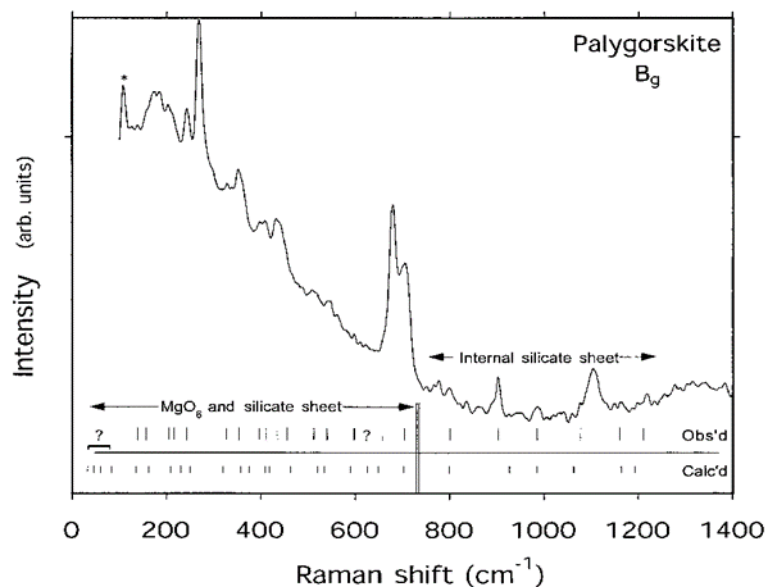
Ωστόσο στη βιβλιογραφία υπάρχουν εργασίες με καθαρά φάσματα Raman από ατταπουλγίτη. Στην εργασία τους, οι McKeown et al (2002), πέτυχαν πολωμένα φάσματα με γεωμετρία οπισθοσκέδασης, χρησιμοποιώντας συσκευή FT-Raman με πηγή λέιζερ για διέγερση σε μήκος



κύματος 1.064 nm στα 900 mW. Οι δονήσεις που σημειώνονται πάνω από τους 750 κυματαριθμούς ( $\text{cm}^{-1}$ ) σε φάσματα Raman αταπουλίτη, αντιστοιχούν στις δονήσεις μεταξύ των ατόμων των τετραέδρων πυριτίου. Κάτω από τους 700 κυματαριθμούς ( $\text{cm}^{-1}$ ), οι δονήσεις συνδυάζονται με τις δονήσεις των οκταέδρων μαγνησίου ( $\text{MgO}_6$ )<sub>n</sub> και των φύλλων τετραέδρων πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ )<sub>n</sub>. Το τελευταίο συμβαίνει στις κυρίαρχες κορυφές του φάσματος Raman (κοντά στα  $700 \text{ cm}^{-1}$ ). Όσο χαμηλώνουν οι συχνότητες, τόσο οι αντίστοιχες μετατοπίσεις εξελίσσονται από περισσότερο τοπικές ταλαντώσεις (τάσης Mg-O, κάμψης O-Mg-O και O-Si-O), σε μεγαλύτερου εύρους κινήσεις, όπως οι παραμορφώσεις του πυριτικού φύλλου που προκαλούνται από την περιστροφή των πυριτικών τετραέδρων ( $\text{SiO}_4$ )<sub>n</sub> και η διάτμηση του πυριτικού φύλλου ( $\text{SiO}_4$ )<sub>n</sub> γύρω από τα φύλλα οκταέδρων μαγνησίου ( $\text{MgO}_6$ )<sub>n</sub>.



Εικόνα 25 Φάσμα FT-Raman αταπουλίτη από τη Βιρτζίνια, ΗΠΑ με παράλληλη κατεύθυνση πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός



Εικόνα 26 Φάσμα FT-Raman αταπουλγίτη από τη Βιρτζίνια, ΗΠΑ με κάθετη κατεύθυνση πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός

### 2.1.5 Θερμική Μέθοδος Ανάλυσης

Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης είναι τεχνικές που μετρούν φυσικές ή χημικές ιδιότητες μιας ουσίας ή μίγματος ουσιών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η μετρούμενη ιδιότητα συγκρίνεται με την αντίστοιχη ενός υλικού αναφοράς. Το υλικό αναφοράς μπορεί να είναι οξείδιο του αργιλίου, καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά γυάλινα σφαιρίδια.

Υπάρχουν περισσότερες από δώδεκα θερμικές μέθοδοι ανάλυσης, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις παραμέτρους που μετρούνται και τον τρόπο προγραμματισμού της θερμοκρασίας. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται ευρύτατα τόσο στον ποιοτικό έλεγχο, όσο και σε ερευνητικές εφαρμογές σε βιομηχανικά προϊόντα, όπως φάρμακα, ορυκτά, μέταλλα και κράματα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας είναι η θερμοσταθμική ανάλυση (TG) και η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA).

- Θερμοσταθμική ανάλυση (TG): είναι η μέτρηση της μάζας ενός δείγματος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για να καθορίσει

την καθαρότητα, το νερό, τον άνθρακα και την οργανική περιεκτικότητα του υλικού και για την μελέτη της αντίδρασης της διάσπασης. Οι μετρήσεις των υλικών χρησιμοποιούνται πρωταρχικά για να καθορίσουν την σύνθεση των υλικών και να προβλέψουν την θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες έως και 1000 °C. Αυτή η τεχνική μπορεί να χαρακτηρίσει υλικά τα οποία παρουσιάζουν απώλεια ή ωφέλεια βάρους λόγω της διάσπασης, οξειδωσης ή της αφυδάτωσης.

- Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA): Η θερμική ανάλυση χρησιμοποιεί μία αναφορά. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς (δείγμα υλικού ) θερμαίνονται σε έναν φούρνο. Η διαφορές των θερμοκρασιών του δείγματος και του υλικού αναφοράς καταγράφονται κατά την διάρκεια των κύκλων θέρμανσης και ψύξης.

Ένα σύστημα θερμοβαρυτικής ανάλυσης απαρτίζεται από τα εξής μέρη:

*1. Το θάλαμο δείγματος που αποτελείται από:*

- Θερμοθώρακα από συμπαγές σώμα που διασφαλίζει την ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας.
- Δύο θερμοηλεκτρικά ζεύγη, ένα για το δείγμα και ένα για την ουσία αναφοράς. Τα θερμοηλεκτρικά ζεύγη δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το δείγμα και την ουσία αναφοράς, για την αποφυγή επιμόλυνσης και φθοράς.
- Την κυψελίδα δείγματος με δύο μικρά χωνευτήρια, που βρίσκονται σε επαφή με τα θερμοηλεκτρικά ζεύγη,για την τοποθέτηση δείγματος και ουσίας αναφοράς. Τα χωνευτήρια είναι κατασκευασμένα από υλικό όπως Pyrex, διοξείδιο του πυριτίου, νικέλιο ή πλατίνα, ανάλογα με το ύψος της θερμοκρασίας και τη φύση των δειγμάτων του πειράματος.

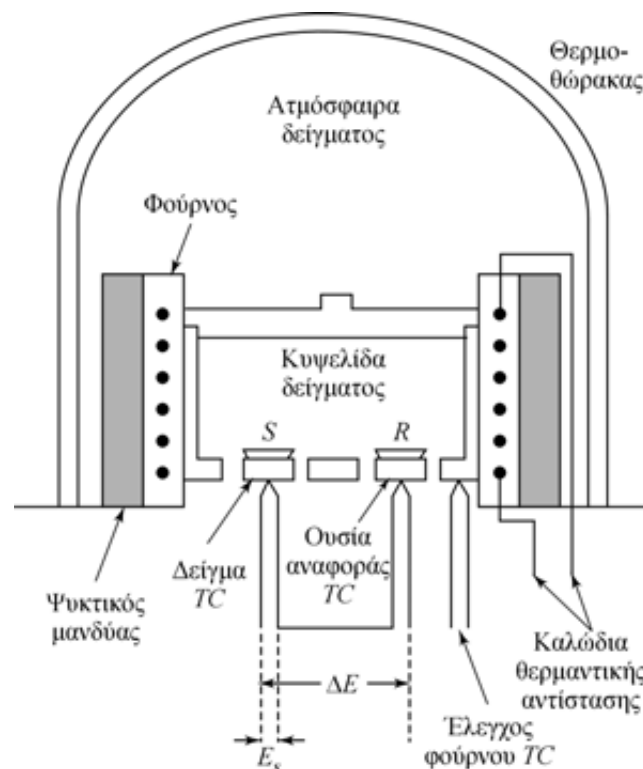
- Το φούρνο που πρέπει απαραίτητα να λειτουργεί σε σταθερή και αρκετά μεγάλη ζώνη υψηλών θερμοκρασιών, καθώς και να έχει άμεση ανταπόκριση των εντολών που θα λαμβάνει από τη συσκευή προγραμματισμού θερμοκρασίας.

### 2. Τη συσκευή προγραμματισμού θερμοκρασίας

Η συσκευή προγραμματισμού θερμοκρασίας πρέπει να εξασφαλίζει σταθερές ταχύτητες θέρμανσης.

### 3. Τη συσκευή καταγραφής θερμομέτρησης

Η συσκευή καταγραφής θερμομέτρησης, πρέπει να έχει χαμηλή αδράνεια, ώστε να αναπαράγει επακριβώς τις όποιες μεταβολές προκύπτουν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.



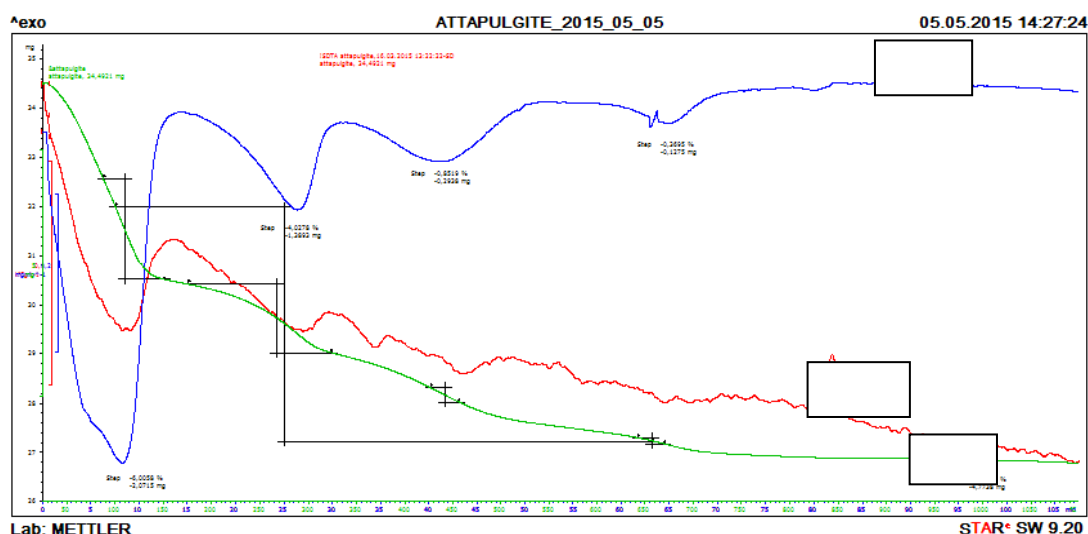
Εικόνα 27 Σχηματική απεικόνιση των επιμέρους τμημάτων του θαλάμου ενός θερμοζυγού

## Ανάλυση και αποτελέσματα

Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του αταπουλγίτη, μέχρι τους 1100°C, συμβαίνουν διάφορες μεταβολές που μπορεί να οφείλονται σε αφυδάτωση, αφυδροξυλίωση ή σε σχηματισμό νέων φάσεων. Οι αντιδράσεις αυτές καταγράφονται σε μια καμπύλη από την ανάλυση της οποίας εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα.

Για την εφαρμογή της μεθόδου DTA-TGA χρησιμοποιήθηκε όργανο της Mettler, μοντέλο Toledo 851. Τα δείγματα θερμάνθηκαν έως τους 1200 °C, με ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Η αξιολόγηση των καμπυλών έγινε με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας (Mackenzie, 1970),(Smykatz-Kloss, 1974).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στο διάγραμμα της εικόνας 29. Η πράσινη καμπύλη (TG, Thermogravimetric) εκφράζει την απώλεια μάζας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, η κόκκινη καμπύλη (DTA, Differential Thermal Analysis) εκφράζει τη μεταβολή της ενθαλπίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και η μπλε καμπύλη (DTG, Differential Thermogravimetric) είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης TG. Η καμπύλη DTG είναι πιο ευαίσθητη στις αλλαγές της θερμοκρασίας σε σχέση με την καμπύλη TG και χρησιμοποιείται για την καλύτερη ερμηνεία της συμπεριφοράς του δείγματος.



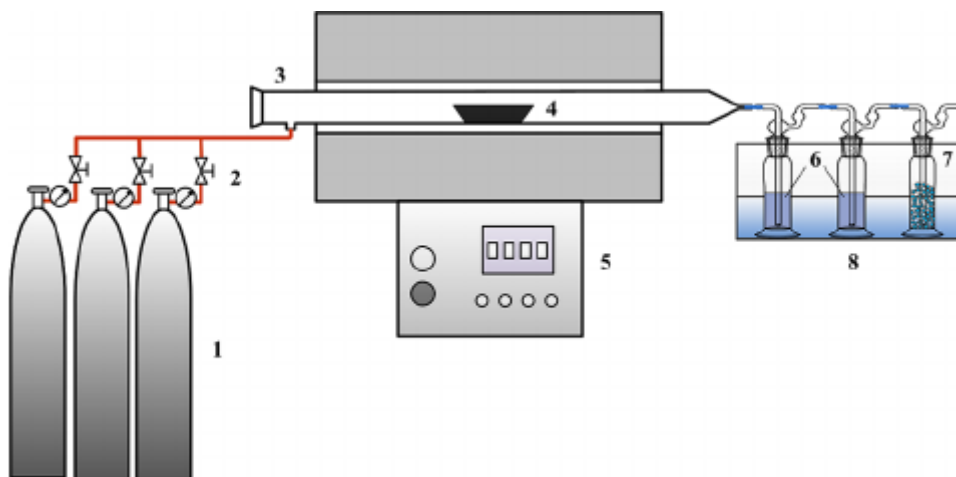
Εικόνα 28 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης αταπουλγίτη Βεντζίων, Γρεβενών

- Η πρώτη πιο έντονη ενδόθερμη κορυφή, μέχρι τους  $\sim 120^{\circ}\text{C}$ , οφείλεται, κυρίως στην αποβολή του επιφανειακά προσροφημένου νερού και μέρους του ζεολιθικού νερού που βρίσκεται μέσα στα κανάλια του κρυστάλλου του ατταπουλγίτη
- Η δεύτερη ενδόθερμη κορυφή, στους  $\sim 300^{\circ}\text{C}$ , αντιστοιχεί στην αποβολή όλου του ζεολιθικού νερού και μέρους του δεσμευμένου νερού
- Η τρίτη κορυφή, η οποία είναι πιο πλατιά, με εύρος  $\sim 420^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ , υποδηλώνει την αποβολή όλου του δεσμευμένου νερού και το σχηματισμό μιας νέας φάσης, του ανυδρίτη.
- Σε θερμοκρασία περίπου  $\sim 800^{\circ}\text{C} - 870^{\circ}\text{C}$  η δομή του ατταπουλγίτη καταρρέει πλήρως.
- Σε θερμοκρασία  $\sim 845^{\circ}\text{C}$  φαίνεται μια εξώθερμη κορυφή η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό του ενστατίτη ( $\text{MgSiO}_3$ ) (Che *et al.*, 2011).

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης επιβεβαίωσαν αντίστοιχες αναλύσεις που έχουν γίνει στο παρελθόν, τόσο σε ατταπουλγίτη από τη λεκάνη των Βεντζίων, όσο και σε δείγματα ατταπουλγίτη άλλων περιοχών.

## 2.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση του μίγματος ατταπουλγίτης-αλκοόλη αποτελείται από έναν οριζόντιο φούρνο, το σύστημα παροχής του ευγενούς αερίου και το σύστημα ψύξης.



*Εικόνα 29 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. 1) φιάλες ευγενούς αερίου 2) ρυθμιστής ροής αερίου 3) οριζόντιος σωλήνας από χαλαζία 4) σκαφίδιο 5) ρυθμιστής θερμοκρασίας του φούρνου 6,7,8) σύστημα ψύξης*

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αλλάζει αυτόματα με τη βοήθεια του ρυθμιστή θερμοκρασίας του φούρνου.

Το μίγμα ατταπουλγίτης-αλκοόλη που πυρολύεται τοποθετείται σε σκαφίδιο στο εσωτερικό του φούρνου περίπου στη μέση του σωλήνα χαλαζία.

Στην είσοδο του συστήματος διοχετεύεται αργό (Ar) το οποίο χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο. Η ροή του αερίου στο σύστημα μπορεί και ελέγχεται με ρυθμιστή ροής. Με την είσοδο του Ar στο σύστημα πριν ξεκινήσει η διαδικασία της πυρόλυσης απομακρύνεται ο αέρας που υπάρχει στον σωλήνα ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του υλικού με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στην έξοδο του συστήματος τοποθετείται δοχείο φυσαλίδων για την παρακολούθηση της ροής του Ar ενώ υπάρχει και κατάλληλο σύστημα ψύξης των θερμών αερίων που παράγονται κατά την πυρόλυση.

## 2.3 Πειραματική διαδικασία

Η εναπόθεση χημικών ατμών (CVD, Chemical Vapor Deposition) είναι μια απλή διαδικασία που μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα απλό αλλά εξοπλισμένο χημικό εργαστήριο.

Σε γενικές γραμμές η διαδικασία αυτή είναι απλή. Αρχικά, χρειάζεται να γίνει οξύνιση του ορυκτού υποστρώματος, δηλαδή κατεργασία με οξύ (reflux). Το reflux είναι μια διαδικασία χημικής κατεργασίας με θέρμανση κατά την οποία οι ατμοί που παράγονται ψύχονται, υγροποιούνται και ξανά εισέρχονται στο σύστημα. Έτσι, επιτυγχάνεται μηδενική απώλεια υλικού μέσω ατμών. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του υποστρώματος και ενεργοποιούνται οι δεσμοί σιλανόλης, οι δεσμοί δηλαδή μεταξύ πυριτίου και υδροξυλίου (Si-OH) και έτσι το ορυκτό υπόστρωμα μπορεί να δεχτεί μεγαλύτερη ποσότητα ατόμων άνθρακα. Στη συνέχεια το οξυνισμένο υπόστρωμα τοποθετείται μέσα σε αυτόκλειστο μαζί με την πηγή άνθρακα και θερμαίνεται μέχρι μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται ανάλογα την πηγή άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε. Έπειτα, το προϊόν του αυτοκλείστου τοποθετείται μέσα σε χαλαζιακό σωλήνα, τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό ενός οριζόντιου φούρνου. Μέσα στον σωλήνα δημιουργείται ουδέτερο περιβάλλον με τη χρήση κάποιου ευγενούς αερίου, συνήθως ηλίου (He) ή αργού (Ar). Για να διαχωριστούν οι σχηματισμένοι νανοσωλήνες από το υπόστρωμα, το προϊόν του φούρνου υπόκεινται σε κατεργασία με υδροφθορικό οξύ, το οποίο διαλύει τελείως το ορυκτό υπόστρωμα. Τέλος, οι νανοσωλήνες καθαρίζονται με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας η μέθοδος αυτή ακολουθήθηκε με ελάχιστες παραλλαγές. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές αλκοόλες ως πηγές άνθρακα, η φουρφουριλική αλκοόλη ( $C_5H_6O_2$ ) και η αιθυλενογλυκόλη ( $C_2H_6O_2$ ).

Η ακριβής διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Αρχικά, ο ατταπουλγίτης υπέστη θερμική κατεργασία με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 0,5M για 120 λεπτά υπό ανάδευση.



Στη συνέχεια εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι  $\text{pH}=7$  και αποξηράθηκε στους  $105^{\circ}\text{C}$  για μία νύχτα. Δύο γραμμάρια (2,0g) από τον οξυνισμένο αταπουλγίτη τοποθετήθηκαν μέσα σε αυτόκλειστο μαζί με 3mL φουρφουριλικής αλκοόλης (furfuryl alcohol).



*Εικόνα 30 Θερμική κατεργασία (reflux) του αταπουλγίτη με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, υπό ανάδευση*



*Εικόνα 31 Αυτόκλειστο που περιέχει 2,0g οξυνισμένου αταπουλγίτη μαζί με την κατάλληλη ποσότητα αλκοόλης ως πηγή άνθρακα*

Το αυτόκλειστο τοποθετήθηκε σε πυραντήριο στους  $180^{\circ}\text{C}$  (πάνω από τη θερμοκρασία βρασμού της φουρφουριλικής αλκοόλης που είναι  $170^{\circ}\text{C}$ ).

Έπειτα, το μίγμα ατταπουλγίτη-φουρφουριλική αλκοόλη τοποθετήθηκε σε κεραμικό σκαφίδιο μέσα σε σωλήνα από χαλαζία, σε οριζόντιο φούρνο υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar). Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν: θέρμανση από θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 300°C σε 60 λεπτά, θέρμανση από τους 300°C στους 600°C σε 60 λεπτά, στάση στους 600°C για 2 ώρες, θέρμανση από του 600°C στους 800°C σε 40 λεπτά, στάση στους 800°C για 2 ώρες και τέλος αφήνεται να ψυχθεί μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου.



*Εικόνα 32 Κεραμικό σκαφίδιο και σωλήνας χαλαζία*

Στη συνέχεια το μίγμα νανοσωλήνες-ορυκτό υπόστρωμα υπέστη κατεργασία μέσα σε υδροφθορικό οξύ (HF) (40 wt.%) υπό ανάδευση για 15 ώρες για να διαλυθεί το υπόστρωμα ατταπουλγίτη. Ύστερα, οι νανοσωλήνες καθαρίστηκαν με απιονισμένο νερό πριν υποστούν επεξεργασία για 2 ώρες με υδροχλωρικό οξύ (HCl) (37wt.%) υπό ανάδευση. Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα εκ νέου εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και ξηράθηκαν στους 105°C για μία νύχτα.

Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωλήνων χρησιμοποιώντας αιθυλενογλυκόλη ως πηγή άνθρακα ήταν ως επί τω πλείστων η ίδια με μόνο δύο διαφορές. Μέσα στο αυτόκλειστο τοποθετήθηκαν 5mL αιθυλενογλυκόλης και όχι 3mL και το αυτόκλειστο θερμάνθηκε στους 200°C καθώς η θερμοκρασία βρασμού της αιθυλενογλυκόλης είναι 197°C.



*Εικόνα 33 Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση του μίγματος ατταπουλγίτη-αλκοόλη. Αριστερά φαίνεται το σύστημα ψύξης ενώ δεξιά ο κόκκινος σωλήνας είναι ο παροχή αργού(Ar<sub>2</sub>). Πίσω από το φούρνο διακρίνεται ο αυτόματος ρυθμιστής της θερμοκρασίας*

Στα πρώτα στάδια της πειραματικής διαδικασίας γίνεται η οξύνιση του ορυκτού υποστρώματος (ατταπουλγίτης) με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Μετά την οξύνιση δε θα πρέπει να αλλοιωθεί η κρυσταλλική δομή του ορυκτού.

Στην αρχή των πειραμάτων στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εμφανίστηκε ένα πρόβλημα με τη συγκέντρωση του οξέος που θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση οξέος 5M. Η ανάλυση του οξυνισμένου ατταπουλγίτη στο XRD έδειξε ότι η κρυσταλλική δομή του ορυκτού είχε καταστραφεί τελείως. Οπότε έπρεπε να γίνει οξύνιση νέου δείγματος ατταπουλγίτη με οξύ μικρότερης συγκέντρωσης. Δοκιμάστηκαν διαλύματα υδροχλωρικού οξέος 2M, 1M για 120 λεπτά και 1M για 60 λεπτά. Στις πρώτες δύο περιπτώσεις τα αποτελέσματα ήταν ίδια με τη συγκέντρωση 5M. Παρατηρήθηκε όμως ότι όταν χρησιμοποιήθηκε οξύ με συγκέντρωση 1M αλλά για 60 λεπτά υπό ανάδευση, η κρυσταλλική δομή του ατταπουλγίτη δεν καταστράφηκε τελείως. Παρόλ' αυτά, και πάλι η κρυσταλλική δομή του οξυνισμένου ατταπουλγίτη δεν ήταν η επιθυμητή για τη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας. Έγιναν άλλες δύο προσπάθειες, μία

με οξύ συγκέντρωσης 0.5M για δύο ώρες υπό ανάδευση και μία με ίδια συγκέντρωση για μία ώρα υπό ανάδευση. Και στις δύο τελευταίες προσπάθειες η κρυσταλλική δομή του οξυνισμένου ατταπουλγίτη ήταν η επιθυμητή. Τελικά, ακολουθήθηκε η διαδικασία οξύνισης του ορυκτού με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 0.5M για 120 λεπτά υπό ανάδευση.

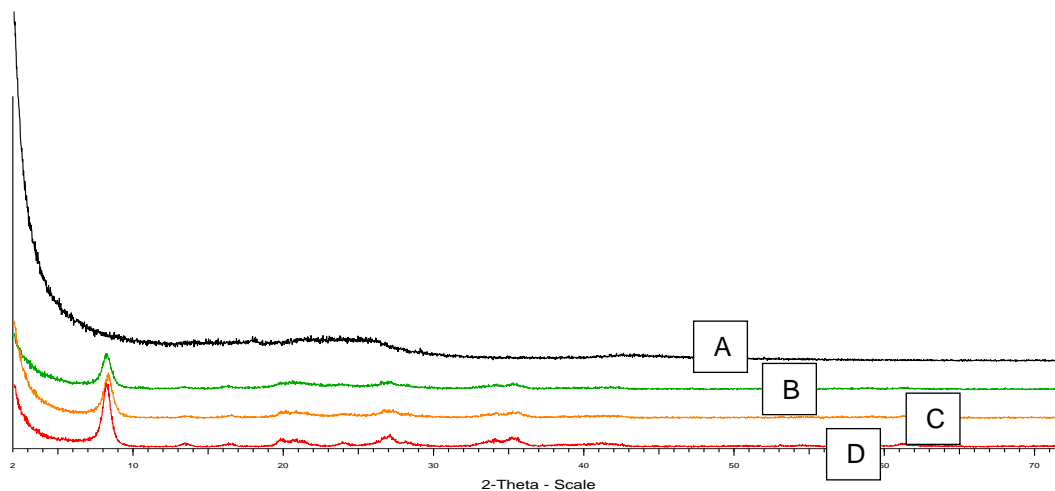
Στα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας δεν εμφανίστηκε καμία επιπλοκή.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 6 πειράματα, 3 με τη φουρφουριλική αλκοόλη ως πηγή άνθρακα και 3 με την αιθυλενογλυκόλη ως πηγή άνθρακα. Σε όλα τα πειράματα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τις διαφορές που αναφέρθηκαν ανάλογα με την αλκοόλη που χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα.

## 2.4 Ανάλυση προϊόντων

### 2.4.1 XRD

Στην εικόνα 23 δίνονται τα φάσματα XRD του καθαρού ατταπουλγίτη(κόκκινο), του ατταπουλγίτη έπειτα από τη θερμική κατεργασία με το υδροχλωρικό οξύ για 60 (πορτοκαλί) και για 120 λεπτά(πράσινο) και των άμορφων νανοσωλήνων άνθρακα που συν ετέθησαν(μαύρο). Παρατηρούνται κορυφές στον επεξεργασμένο ατταπουλγίτη παρόμοιες με τις χαρακτηριστικές κορυφές του καθαρού ατταπουλγίτη, οι οποίες ωστόσο απουσιάζουν από το φάσμα των νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτό υποδεικνύει ότι το ορυκτό υπόστρωμα έχει διαλυθεί τελείως. Η τελευταία παρατήρηση έγινε στους παραγόμενους νανοσωλήνες και των δύο αλκοολών που χρησιμοποιήθηκαν. Παρατηρείται επίσης μια πολύ ασθενής και φαρδιά κορυφή που υποδηλώνει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα που συντέθηκαν είναι άμορφοι.

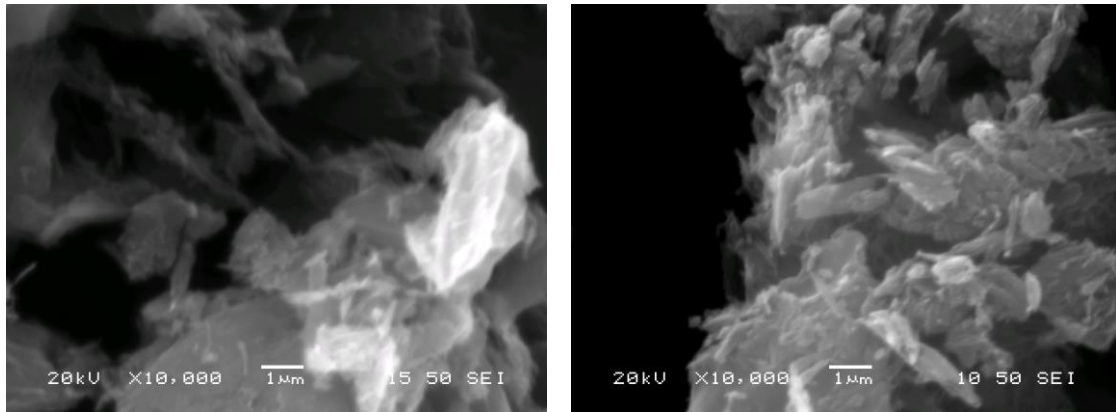


*Εικόνα 34 Φάσματα XRD A) άμορφοι νανοσωλήνες άνθρακα B) αταπουλγίτης επεξεργασμένος με υδροχλωρικό οξύ 0.5M για 120 λεπτά C) αταπουλγίτης επεξεργασμένος με υδροχλωρικό οξύ 0.5M για 60 λεπτά D) καθαρός αταπουλγίτης*

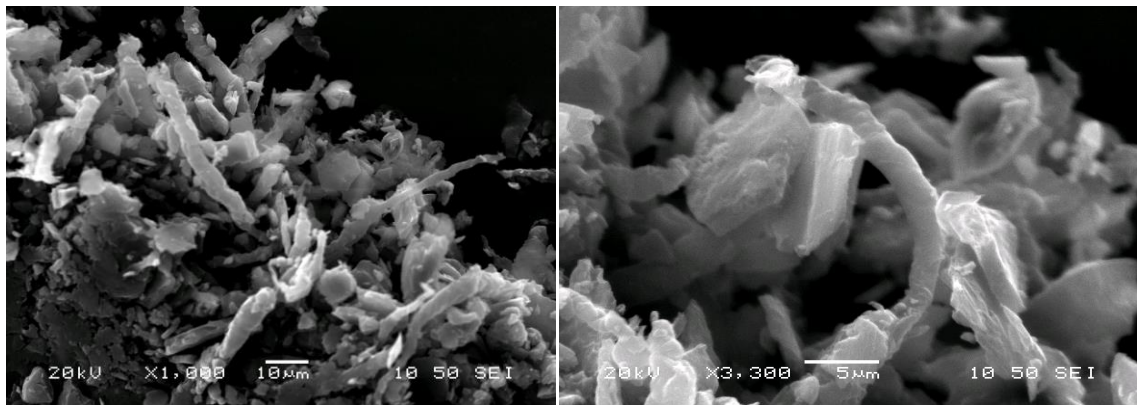
#### 2.4.2 SEM

Στις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης φαίνεται ότι η μορφολογία των νανοσωλήνων άνθρακα είναι σωληνοειδής, παρόμοια με τη μορφολογία του υποστρώματος αταπουλγίτη. Αυτό υποδεικνύει ότι τα περισσότερα άτομα άνθρακα εναποτέθηκαν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε η αιθυλενογλυκόλη ως πηγή άνθρακα, παρατηρήθηκαν ότι ο αριθμός των φυλλωδών νανοδομών άνθρακα ήταν αυξημένος σε σχέση με τους νανοσωλήνες.





Εικόνα 35 Εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα με πηγή άνθρακα τη φουρφουριλική αλκοόλη

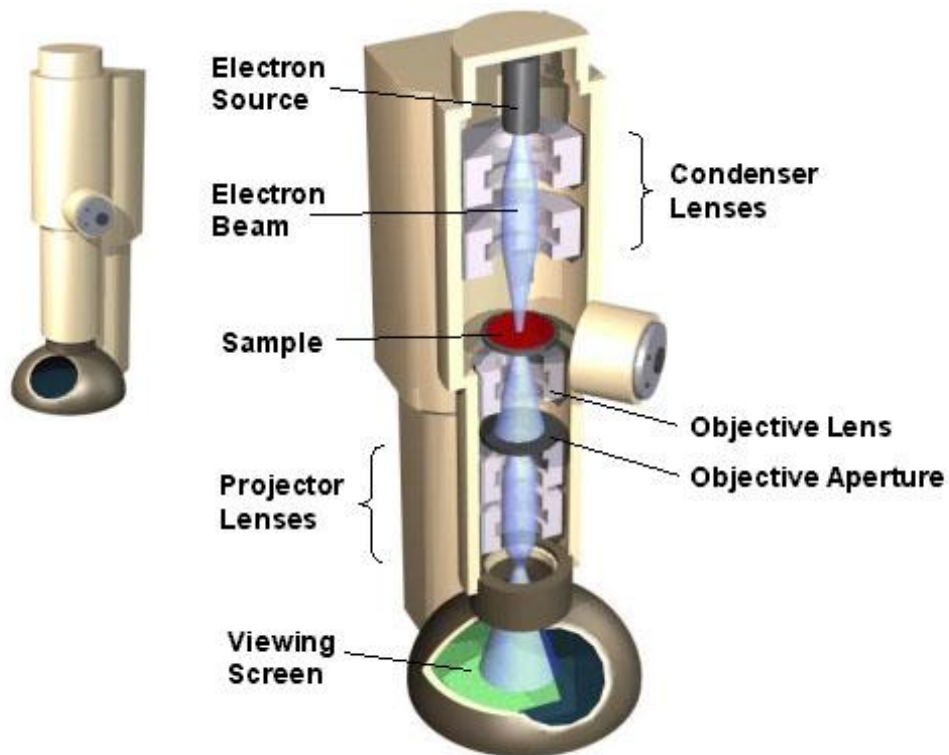


Εικόνα 36 Εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα με πηγή άνθρακα την αιθυλενογλυκόλη

Παρά τις πολύτιμες πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από το μικροσκόπιο SEM, για τη δομή και τη μορφολογία των νανοσωλήνων άνθρακα, δεν είναι επαρκείς ώστε να δώσουν μια συνολική εικόνα της φύσης των νανοσωλήνων. Για αυτόν τον λόγο, εφαρμόζεται και η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM) για μια πιο λεπτομερή ανάλυση των νανοσωλήνων άνθρακα.

### 2.4.3 TEM

Η μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy-TEM) είναι μια τεχνική στην οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από ένα πολύ λεπτό δείγμα, αλληλεπιδρώντας με αυτό. Από την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το δείγμα, δημιουργείται μια εικόνα η οποία μεγεθύνεται και εστιάζεται πάνω σε συσκευή απεικόνισης, όπως μια φθορίζουσα οθόνη, σε στρώμα φωτογραφικού φιλμ. Τα μικροσκόπια TEM προσφέρουν αισθητά μεγαλύτερη μεγέθυνση σε σύγκριση με άλλες τεχνικές μικροσκοπίας(π.χ. SEM). Χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές όπως σε ιατρικές έρευνες, στην επιστήμη υλικών και τη νανοτεχνολογία.



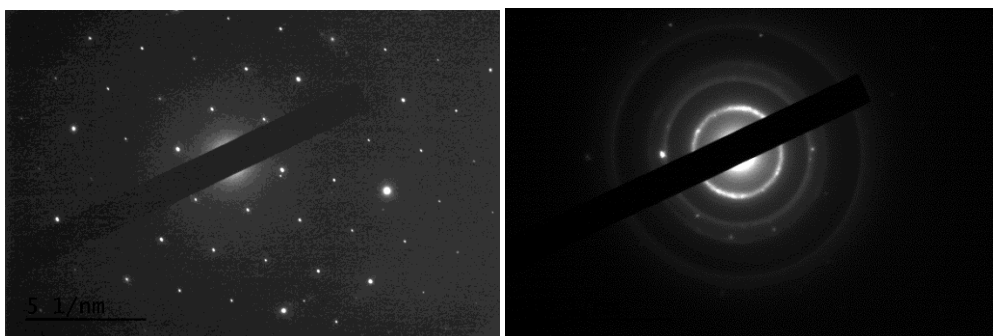
Εικόνα 37 Σχηματική απεικόνιση ενός μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM)

## Ανάλυση και αποτελέσματα

Η μορφολογία των νανοσωλήνων άνθρακα μελετήθηκε εκτενέστερα με το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης. Στα φάσματα SAED (Selected Area Electron Diffraction), φαίνεται η άμορφη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα που παράχθηκαν. Επίσης στις αντίστοιχες εικόνες από το TEM φαίνεται ότι το σχήμα και η μορφολογία των νανοσωλήνων είναι παρόμοια με εκείνη του υποστρώματος αταπουλγίτη. Ακόμα από τις εικόνες, μπορεί να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια η διάμετρος τους. Η εξωτερική διάμετρος των νανοσωλήνων είναι περίπου 20-30nm και η εσωτερική 10-20nm. Αντίθετα, από τις εικόνες δε μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια το μήκος τους. Παρόλ' αυτά, σε συνδυασμό με τη βιβλιογραφία εκτιμάται το μήκος σε εύρος από 100nm έως μερικά μικρόμετρα.

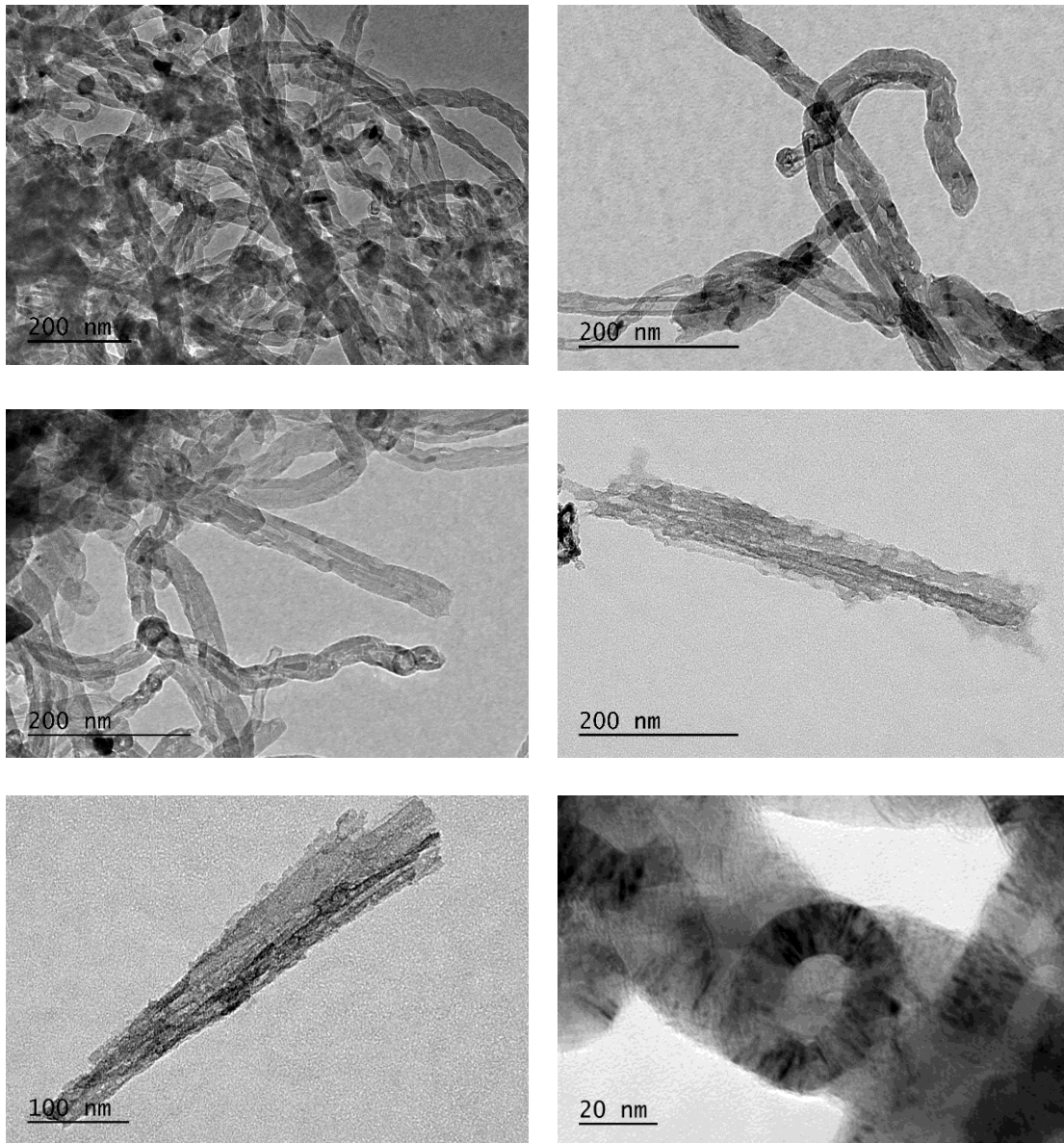
Οι ατέλειες που παρατηρούνται πάνω στη δομή των νανοσωλήνων οφείλονται στην άμορφη δομή τους και όχι σε εγκλείσματα άλλων ουσιών (π.χ. υπόλειμμα του υποστρώματος). Οι ατέλειες αυτές είναι σημαντικές καθώς μπορεί να τροποποιήσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων και ως εκ τούτου μπορεί να θεωρηθούν ως μέσο στο να τροποποιηθούν οι εφαρμογές του νανοϋλικού.

Στα φάσματα SAED φαίνεται ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι άμορφοι, επιβεβαιώνοντας τις παρατηρήσεις από τη μελέτη των φασμάτων XRD.

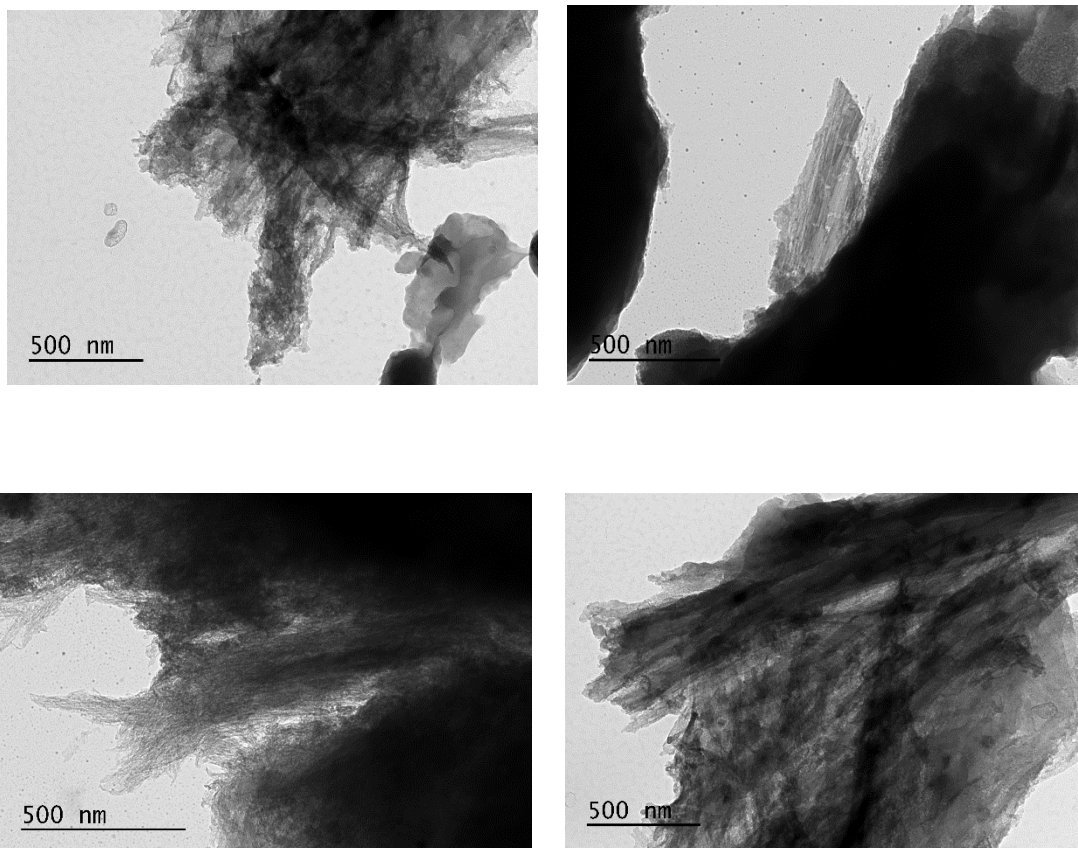


*Εικόνα 38 SAED φάσματα των νανοσωλήνων άνθρακα από φουρφουριλική αλκοόλη*

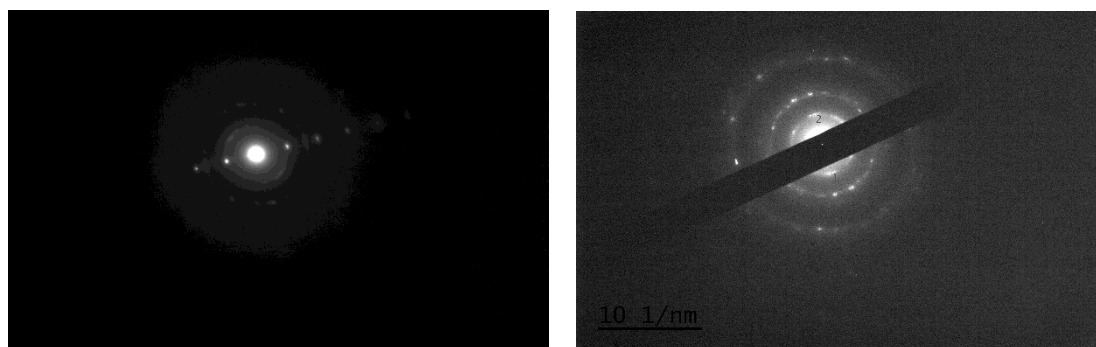




Εικόνα 39 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης. Νανოსωλήνες από φουρφουριλική αλκοόλη



Εικόνα 40 Φωτογραφίες από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης. Νανოსωλήνες από αιθυλενογλυκόλη

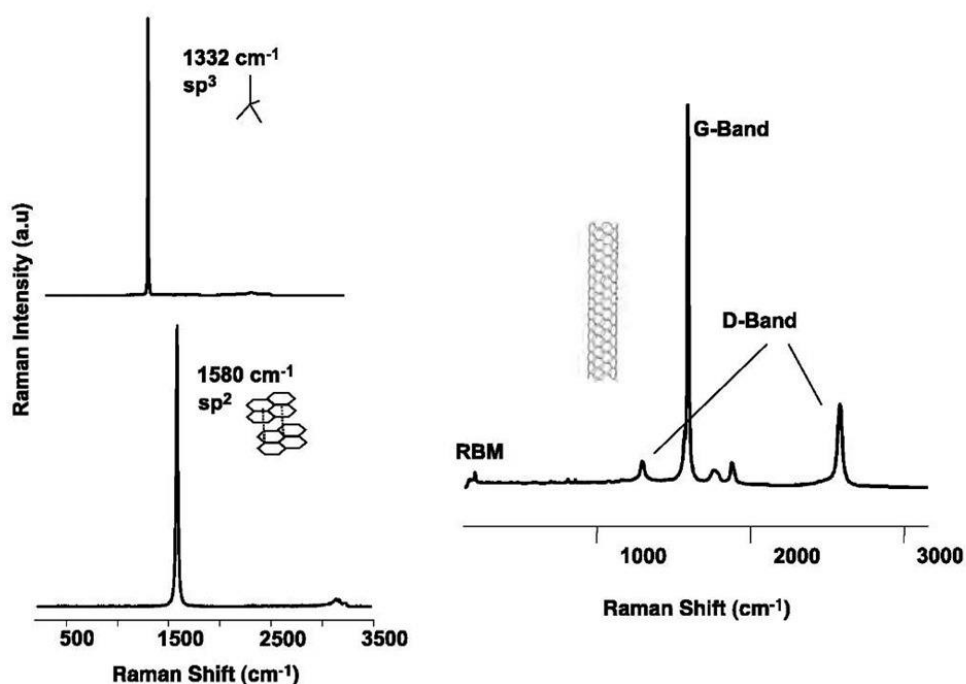


Εικόνα 41 SAED φάσματα των νανοςωλήνων άνθρακα από αιθυλενογλυκόλη

#### 2.4.4 Φασματοσκοπία Raman

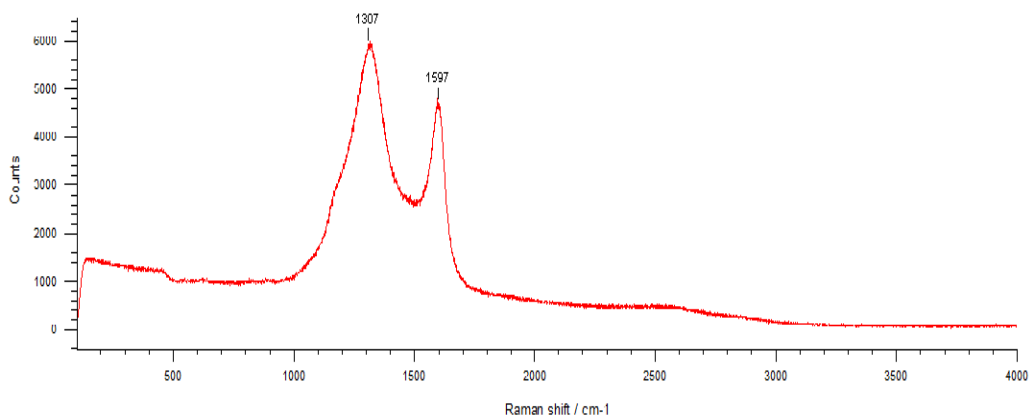
Στην Εικόνα 44 δίνεται χαρακτηριστικό φάσμα Raman των εξεταζόμενων νανοςωλήνων. Παρατηρούνται δύο κύριες κορυφές, η D κορυφή στα  $1307\text{cm}^{-1}$  και η G κορυφή στα  $1597\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή G είναι χαρακτηριστική στα

φάσματα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα και σχετίζεται με τις δονήσεις των  $sp^2$  τροχιακών στα υλικά άνθρακα. Η κορυφή G είναι η χαρακτηριστική κορυφή στα φάσματα Raman του καθαρού γραφίτη. Η κορυφή D Band σχετίζεται με τις δονήσεις των  $sp^3$  τροχιακών στα υλικά άνθρακα και είναι η χαρακτηριστική κορυφή στα φάσματα Raman του καθαρού διαμαντιού. Στην Εικόνα 43 δίνονται φάσματα Raman από τη βιβλιογραφία, χαρακτηριστικά των διαφόρων δομών άνθρακα (διαμάντι, γραφίτης, νανοσωλήνες άνθρακα).



Εικόνα 42 Φάσματα Raman χαρακτηριστικών δομών άνθρακα. Πάνω αριστερά: διαμάντι, κάτω αριστερά: γραφίτης και δεξιά: νανοσωλήνας άνθρακα

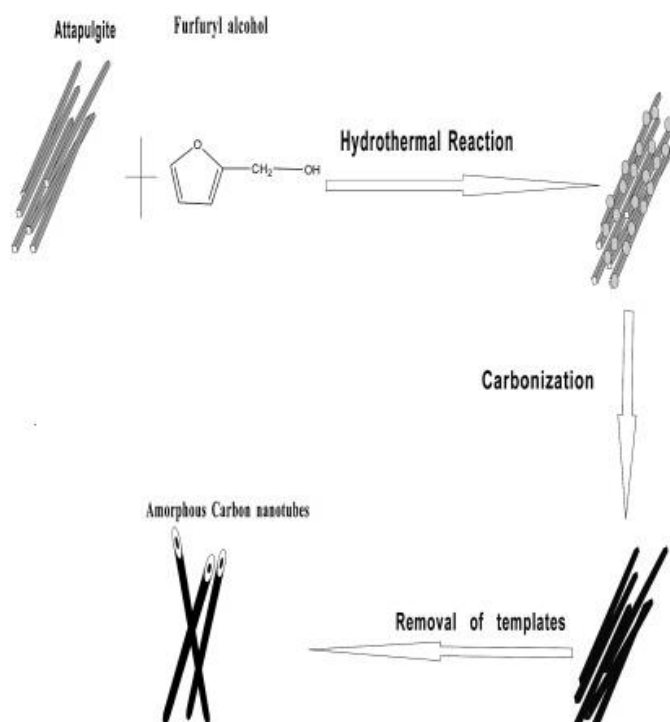
Το πλάτος των δύο κορυφών της εικόνας 44 υποδεικνύει ότι οι παραγόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν  $sp^2$  και  $sp^3$  τροχιακά. Από την παραπάνω παρατήρηση υποδεικνύεται ότι είναι άμορφοι (Chen, 2008).



Εικόνα 43 Φάσμα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα

## 2.5 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

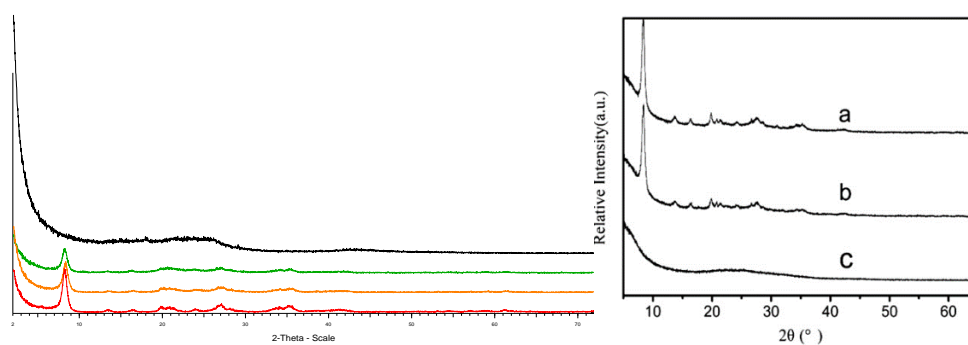
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στηρίζεται κατά βάση στην πειραματική εργασία των Sun et al, (2012), με ορισμένες διαφοροποιήσεις. Είναι απλή και αποτελεσματική, διότι δεν απαιτεί σύνθετο εξοπλισμό αλλά ταυτόχρονα ικανή να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.



Εικόνα 44 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας. (Sun et al. 2013)

Βασικό ερώτημα της παρούσας διπλωματικής ήταν αν ο ελληνικός ατταπουλιγίτης από τη λεκάνη των Βεντζίων στα Γρεβενά, είναι ορυκτό κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα. Μετά το πέρας των πειραμάτων, η λεπτομερής μελέτη, με τις κατάλληλες αναλυτικές μεθόδους, των νανοϋλικών που είχαν παραχθεί, έδειξε ότι τα προϊόντα είναι νανοσωλήνες άνθρακα.

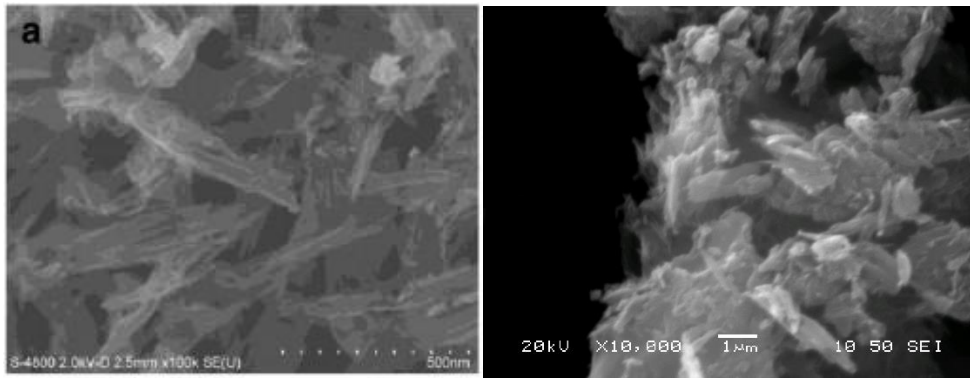
Τα αποτελέσματα της μελέτης των νανοσωλήνων άνθρακα με περιθλασιμετρία ακτινών Χ ήταν παρόμοια με τα αντίστοιχα των Sun et al, (2012). Όπως φαίνεται και στην εικόνα 44, τα αντίστοιχα φάσματα XRD υποδηλώνουν την άμορφη δομή των παραχθέντων νανοσωλήνων άνθρακα.



*Εικόνα 45 Αριστερά με μαύρο χρώμα: φάσμα XRD των νανοσωλήνων άνθρακα που παράχθηκαν. Δεξιά: το φάσμα C είναι το φάσμα των νανοσωλήνων της εργασίας των Sun et al.*

Η μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), έδειξε ότι το μεγαλύτερο μέρος του άνθρακα, εναποτέθηκε στη επιφάνεια του ατταπουλιγίτη με αποτέλεσμα οι νανοσωλήνες που παράχθηκαν να έχουν παρόμοια μορφολογία με το ορυκτό υπόστρωμα.





*Εικόνα 46 Σύγκριση εικόνων απο μικροσκόπιο SEM της εργασίας των ερευνητών Sun et al (αριστερά) και της παρούσας εργασίας (δεξιά)*

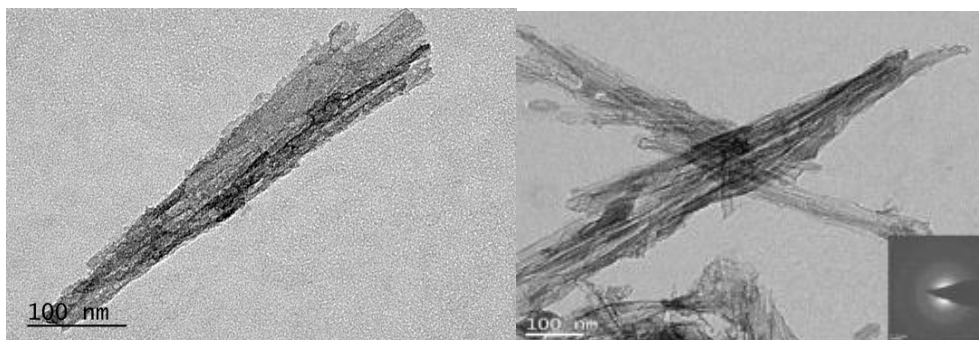
Η μελέτη των νανοσωλήνων με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM), συνέβαλε στην πιο λεπτομερή αποτύπωση της μορφολογίας των νανοσωλήνων. Σε σύγκριση με τις εικόνες TEM από την εργασία των Sun et al,(2012) τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια.

Όσον αφορά τις διαφορετικές αλκοόλες που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή άνθρακα, παρατηρήθηκε ότι η φουρφουριλική αλκοόλη παρήγαγε 3 φορές μεγαλύτερη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα σε σχέση με την αιθυλενογλυκόλη. Εντούτοις, η μορφολογία και η δομή των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα είναι παρεμφερής και με τις δύο αλκοόλες.

Οι παραγόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα είναι άμορφοι και όχι κρυσταλλικοί, γεγονός που ερμηνεύεται ως εξής: κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης στο φούρνο, η θερμοκρασία ανεβαίνει λίγο πιο πάνω από τους 800 °C. Όπως φάνηκε από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του ατταπουλγίτη, σε θερμοκρασίες 800-870 °C η κρυσταλλική του δομή καταρρέει τελείως. Καθώς όμως η δομή του ορυκτού υποστρώματος καταρρέει, οι νανοσωλήνες άνθρακα συνεχίζουν να αναπτύσσονται στην επιφάνειά του.

Τέλος, όσον αναφορά στη δομή των προϊόντων, ο λόγος της ανάπτυξης αρκετών φυλλώδων νανοδομών άνθρακα μπορεί να ερμηνευθεί ως εξής: κατά την κατεργασία του μίγματος ατταπουλγίτη-αλκοόλη με υδροφθόριο (HF), απελευθερώθηκε ποσότητα θερμότητας και αέριου SiF<sub>4</sub> σε μικρό χρονικό

διάστημα, με αποτέλεσμα να ασκηθεί μία δύναμη πάνω στα τοιχώματα των νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια του ατταπουλγίτη που άλλαξε τη δομή τους.



*Εικόνα 47 Σύγκριση εικόνων από μικροσκόπιο TEM της παρούσας εργασίας (αριστερά) και της εργασίας των ερευνητών Sun et al (δεξιά).*

## 2.6 Συμπεράσματα

Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι ο ελληνικός ατταπουλγίτης από τη λεκάνη των Βεντζίων στα Γρεβενά, είναι ορυκτό κατάλληλο για χρήση ως υπόστρωμα στη σύνθεση άμορφων νανοσωλήνων άνθρακα. Από την άποψη της καταλληλότητας της πηγής άνθρακα, και οι δύο αλκοόλες που χρησιμοποιήθηκαν (φουρφουριλική και αιθυλενογλυκόλη) έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα όσο αφορά τη δομή των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε διαφορά στην ποσότητα των προϊόντων της κάθε αλκοόλης. Πιο συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τις μέγιστες ποσότητες νανοσωλήνων άνθρακα που παρήχθησαν, η φουρφουριλική αλκοόλη παρήγαγε 3 φορές μεγαλύτερη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα από την αιθυλενογλυκόλη, με τη μέγιστη ποσότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων από φουρφουριλική αλκοόλη να είναι 1,2gr ενώ η μέγιστη ποσότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων από αιθυλενογλυκόλη, 0,4gr. Οι παραγόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα είναι άμορφοι.

## 3 Βιβλιογραφία

### Ελληνική

Αλεξάκης Ε. (2010), «Δομικός χαρακτηρισμός παλυγορσκιτικών αργίλων με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών.

Βλαμίδης Α.Δ. (2009), «Γεωχημική - Ορυκτοχημική μελέτη του παλυγορσκή της περιοχής Βεντζίων Γρεβενών», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. και Τσιραμπίδης Α. (2005), «Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του ατταπουλίτη των Γρεβενών», 2<sup>ο</sup> Συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας, ορυκτολογίας και γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, σ.σ. 105-112.

Καταγά-Τσώλη Π. (1990): Άργιλοι - Ιδιότητες και εφαρμογές, *Πανεπιστημιακές σημειώσεις του τμήματος Γεωλογίας*, Πάτρα.

Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ. (2006), «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, σελ. 269-275.

Σαρακινίδου Σ. Π. (2012), «Αργιλώδεις αποθέσεις Νομού Γρεβενών, χρήση τους στην παραγωγή συνθετικών ελαφροβαρών αδρανών», Πτυχιακή Εργασία, Παν/ου Αθηνών.

Τσιραμπίδης Ε. Α. (2004), «Η χρήση επεξεργασμένων ή συνθετικών ορυκτών στην παρασκευή τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και άλλων προϊόντων», Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI,



Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας,  
Θεσσαλονίκη 2004.

Τσιραμπίδης Ε. Α. & Φιλιππίδης Α. (2013), «Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος:  
Αποθέματα και Αξία», Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας,  
Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σ. 46.

### Ξενόγλωσση

Augsburger, M.S., Strasser, E., Perino, E., Mercader, R.C., and Pedregosa,  
J.C., (1998), «FTIR and Massbauer investigation of a substituted palygorskite:  
Silicate with a channel structure», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,  
59, 175 – 180

Barrer, R.M. and Mackenzie, N., (1954). Sorption by attapulgite. Part 1.  
Availability of intracrystalline channels, *The Journal of Physical Chemistry*, 58,  
560-568.

Bish D.L. and Guthrie G.D., Jr (1993), Mineralogy of clay and zeolite dusts  
(exclusive of 1: 1 layer silicates). In: Guthrie, G.D., Jr & Mossman, B.T., eds,  
*Reviews in Mineralogy*, Vol. 28, Realth Effects of Mineral Dusts, Chelsea, MI,  
Book Crafters, 139-184.

Bradley W.F. (1940), «The structural scheme of attapulgite», *American  
Mineral*, 25, 405-413.

Brown G. and Nadeau P. (1984), Crystal Structure of Clay Minerals and  
Related Phyllosilicates, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*,  
Volume 311, Issue 1517.

- Chahi A., Petit S. and Decarreau A. (2002), «Infrared evidence of dioctahedral – trioctahedral site occupancy in palygorskite», *The Clay Minerals Society*, 50, No. 3, 306-313.
- Che, C., Glotch, D.T., Bish, L.D., Michalski, R.J. and Xu, W., (2011). Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals, *Journal of Geophysical research: Planets*, 116, Issue E5.
- Chen, Y-c., (2008). Raman spectroscopic studies on single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and SWNT/Ag nanostructure, *PHD thesis submitted to the University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences*, 205pp.
- Cheng H., Yang J., Frost R.L., Wu Z., (2011), « Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskites», *Spectrochim. Acta*, A 83 (2011) 518.
- Christidis G. E., Katsiki P., Pratikakis A. and Kacandes A.(2010), «Rheological properties of palygorskite-smectite suspensions from the Ventzia basin, W. Macedonia, Greece», *Bulletin of the geological Society of Greece. Proceedings of the 12th International Congress, Patras*.
- Egerton, R. F. (2005),«Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM». Springer, New York.
- Frost R.L.,Ding Z. (2003), «Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites», *Thermochimica Acta*, 397, 119–128.
- Galan E. (1996), “Properties and applications of Palygorsite – Sepiolite Clays”, *Clay minerals*, 31, 443-453.
- Galan E. and Singer A., (ed.) (2011) «Developments in Palygorskite Sepiolite Research: A new outlook on these Nanomaterials», *Developments in Clay Science*, 3, p. 411, Elsevier U.K., Netherlands.

Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D. and Chryssikos G.D.(2006), «On the structure of palygorskite by mid- and near- infrared spectroscopy», *American Mineralogist*, 91, 1125 – 1133.

Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D., Chryssikos G.D. (2007), «Combined near-infrared and x-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite» *Clays and Clay Minerals*, 55 (6), 543–553.

Golden D.C., Dixon J.B., Shadfan H., Kippenberger L.A. (1985), «Palygorskite and Sepiolite alteration to Smectite under alkaline conditions», *Clays and Clay minerals*, 33, No. 1, 44-50.

Haden, W.L. Jr., 1963. Attapulgite: properties and uses: in *Clays and Clay Minerals*, IOth Conf., Pergamon Press, New York, 284-290.

Kastritis I.D., Kacandes G.H. and Mposkos E. (2003), «The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece», *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Eliopoulos et al. (eds), Millpress, Rotterdam.

Mackenzie, R. C. (1970) Simple phyllosilicates based on gibbsite-like and brucite-like sheets: in *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1, R. C. Mackenzie, ed., Academic Press, London, pp. 775

O' Driscoll Mike (April 2004), «Geohellas enters attapulgite market» *Industrial Minerals magazine publishers*, U.K.

Papoulis D., Komarneni S., Panagiotaras D., Nikolopoulou A., Li Huihui, Yin Shu, Tsugio Sato, Katsuki H. (2013), « Palygorskite–TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Part 1. Synthesis and characterization » *Applied Clay Science*, 83–84, 191–197.

Preisinger, A. (1963), «Sepiolite and related compounds: its stability and application», *Clays and Clay Minerals*, 10, 365-371.

Singer, A. and Galan, E. (Eds.) (1984), «Developments in Sedimentology, Palygorskite,

Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses». *Developments in Sedimentology*, vol. 37., Elsevier publishers.

Sun, L., Yan, C., Chen, Y., Wang, H. and Wang, Q., 2012. Preparation of amorphous carbon nanotubes using attapulgite as template and furfuryl alcohol as carbon source, *Journal of Non-crystalline Solids*, 358, 2723-2736.

Yan, W., Yuana, P., Chena, M., Wang, L. and Liu, D., 2013. Infrared spectroscopic evidence of a direct addition reaction between palygorskite and pyrometallitic dianhydride, *Applied Surface Science*, 265, 585-590.

## Παράρτημα

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε η παρακάτω εργασία, η οποία παρουσιάστηκε στη Θεσσαλονίκη στο πλαίσιο του διεθνούς συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας στις 25-27 Μαΐου 2016.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος L, 2016	Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. L, 2016
Πρακτικά 14 <sup>ου</sup> Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, Μάιος 2016	Proceedings of the 14 <sup>th</sup> Intern. Conference, Thessaloniki, May 2016

### ATTAPULGITE CLAY OF THE VENTZIA BASIN, WESTERN MACEDONIA, GREECE, AS TEMPLATE IN SYNTHESIZING AMORPHOUS CARBON NANOTUBES

**Koukakis P.<sup>1</sup>, Tsakiridis P.<sup>1</sup>, Ntziouni A.<sup>2</sup>, Kordatos K.<sup>2</sup>, and Perraki M.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> National Technical University of Athens, School of Mining and Metallurgical Engineering, 15780, Athens, Greece, [koukakispanos@gmail.com](mailto:koukakispanos@gmail.com), [ptsakiri@central.ntua.gr](mailto:ptsakiri@central.ntua.gr), [maria@metal.ntua.gr](mailto:maria@metal.ntua.gr)

<sup>2</sup> National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, 15780, Athens, Greece, [kordatos@central.ntua.gr](mailto:kordatos@central.ntua.gr), [ntziouni@central.ntua.gr](mailto:ntziouni@central.ntua.gr)

#### Abstract

*Attapulgite from the Ventzia Basin, Western Macedonia, Greece, was used as a template for preparing amorphous carbon nanotubes by vapor deposition polymerization (VDP) method and two different alcohols, furfuryl alcohol and ethylene glycol, as carbon source. The morphology and structure of the as-prepared carbon nanotubes were investigated by means of scanning electron microscopy and a transmission electron microscopy. X-ray diffraction and Raman spectroscopy were additionally employed. The amorphous nature of the carbon nanotubes has been confirmed by the XRD and the SAED pattern, as well as the Raman spectrum. No noticeable difference was observed in the morphology and structure of the as-prepared carbon nanotubes regarding the type of alcohol used as carbon source. However, a difference in the quantity of the produced carbon nanotubes was noticed, with the furfuryl alcohol, as carbon source, producing a larger amount of carbon nanotubes than the ethylene glycol*

**Key words:** attapulgite, clay mineral, carbon nanotubes, Ventzia basin

#### Περίληψη

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ατταπουλγίτης από τη λεκάνη των Βεντζίων, στη Δυτική Μακεδονία, Ελλάδα, ως υπόστρωμα για τη σύνθεση άμορφων νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο πολυμερισμού εναπόθεσης ατμών (VDP) και με τη χρήση δύο διαφορετικών αλκοολών, της φουρφουρυλικής αλκοόλης και της αιθυλενογλυκόλης, ως πηγές άνθρακα. Η μορφολογία και η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM). Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων X (XRD) και φασματοσκοπία σκέδασης Raman. Η άμορφη δομή των νανοσωλήνων επιβεβαιώθηκε από τα φάσματα του XRD και του SAED, όπως επίσης και από το φάσμα Raman. Δεν παρατηρήθηκε καμία αξιοσημείωτη διαφορά στη μορφολογία και τη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα όσον αφορά τον τύπο της αλκοόλης που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή άνθρακα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε διαφορά στην ποσότητα των νανοσωλήνων που συντέθηκαν, με τη φουρφουρυλική αλκοόλη, ως πηγή άνθρακα, να συνθέτει μεγαλύτερη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα από την αιθυλενογλυκόλη.

**Λέξεις κλειδιά:** ατταπουλγίτης, αργιλικό ορυκτό, νανοσωλήνες άνθρακα. Λεκάνη Βεντζίων

## 1. Introduction

Attapulgite is a hydrated magnesium phyllosilicate ( $[\text{Mg}(\text{Al}_{0.5-1}\text{Fe}_{0-0.5})]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) with magnesium partially replaced by aluminium or, to a lesser extent, iron (Bish and Guthrie, 1993), named after the U.S. town of Attapulgus, in southwest Georgia, where the mineral is abundant. The synonym palygorskite is derived from a deposit found at Palygorskaya on the Popovka River, Middle Urals, Russia. The attapulgite used in this paper, provided by GEOHELLAS S.A., is a commercial product and therefore the attapulgite is used instead of the synonym palygorskite. Its structure consists of long double chains of silica tetrahedra which run parallel to the fiber axis. These chains are joined by magnesium and aluminum octahedra to produce strips similar in structures to the three-layer minerals. These three-layer strips are joined at the corners by Si-O-Si bonds into a structure resembling a checkerboard in cross-section, with free channels of about 3.7 by 6.0 Å in cross-section running the length of the needles (Haden, 1963). These channels can collapse when attapulgite is dehydrated. The reason being the open-channel structure is stabilized by the water of composition which completes the edges of the octahedral strips (Preisinger, 1963). This collapse of the channels during dehydration is the probable cause of the abrupt decrease of the mineral's surface area from about 190 to 125 m<sup>2</sup>/g (Barrer and Mackenzie, 1954). Suitable acidification treatment or heat treatment of attapulgite could increase its surface area, pore volume and amount of active Si-OH bonds (Sun *et al.*, 2012).

The important applied properties of attapulgite are a direct result of its needle-like structure. The attapulgite needle is commonly about 1 μm in length and approximately 10 nm across. The properties of attapulgite are rarely determined by these tiny channels. The external surface of the needles and the arrangement of the needles in gross particles are of primary importance (Haden, 1963).

Attapulgite is being used in a wide variety of applications, both in heavy industry and in every-day life. Recent studies have shown that attapulgite can be used to synthesize carbon nanotubes, taking advantage of its fibrous morphology and diameter in nanoscale.

Recently, amorphous carbon nanotubes (ACNTs) have become a core research because of their low temperature synthesis process and large production yield. The walls of the ACNTs are composed of many carbon clusters featuring short-distance order and long-distance disorder. Amorphous carbon has both sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> bonding and contains parts of the properties of both diamond and graphite, which distinguish their properties from crystalline single-walled and multi-walled carbon nanotubes (Sun *et al.*, 2012).

In this paper, a template synthesis technique was utilized to prepare ACNTs, using attapulgite as template and both furfuryl alcohol and ethylene glycol as carbon sources. This technique features the virtue of low cost and wide source of raw materials, its simple and easily reached process conditions, which may redeem some drawbacks of the commonly-used methods.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Analytical Methods

X-Ray Diffraction patterns were obtained with a Bruker D8 Focus diffractometer in a  $\theta$ - $\theta$  configuration employing  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) with a fixed divergence slit size of  $0.5^\circ$  and a rotating sample stage. The samples were scanned between  $4$  and  $70^\circ 2\theta$ . The step size and time per step were set to  $0.017^\circ 2\theta$  and  $80 \text{ s}$ , respectively. Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed using a JEOL 6380LV-SEM equipped with an Oxford EDS-WDS. Transmission Electron Microscopy was performed with a JEOL 2100 HR-TEM at  $200\text{kV}$ . A Renishaw's inVia-micro-RAMAN ( $532 \text{ nm}$  excitation laser wavelength) was also employed to study the carbon products.

### 2.2. Raw Attapulgite

Attapulgite from the Ventzia basin, Western Macedonia, Greece, was provided by GEOHELLAS S.A. which has exploited the attapulgite deposit since 2003.

### 2.3. Synthesis Process

The raw attapulgite was treated in  $0.5 \text{ M HCl}$  solution for  $120\text{min}$  under refluxing and magnetic stirring, then washed with distilled water to  $\text{pH}=7$  and dried at  $105^\circ\text{C}$  overnight.

The carbon nanotubes were synthesized through a vapor deposition polymerization (VDP) method.  $2.0\text{g}$  of acid-attapulgite were placed in a Teflon container, and then placed into a stainless steel autoclave.  $3\text{mL}$  of furfuryl alcohol were additionally added into the Teflon container. The high pressure autoclave was sealed and transferred into a homogeneous reactor at  $180^\circ\text{C}$  for  $6\text{h}$  (over the boiling point of furfuryl alcohol which is  $170^\circ\text{C}$ ). Thereafter, the furfuryl alcohol-attapulgite mixture was carbonized in a horizontal furnace under  $\text{Ar}_2$  atmosphere. The heating protocol rate was  $60 \text{ min}$  from room temperature to  $300^\circ\text{C}$ ,  $60 \text{ min}$  from  $300^\circ\text{C}$  to  $600^\circ\text{C}$ , held at  $600^\circ\text{C}$  for  $2\text{h}$ ,  $40 \text{ min}$  from  $600^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  and held at  $800^\circ\text{C}$  for  $2\text{h}$  to get the carbon-attapulgite hybrid material. Then, the carbonized black powders were stirred in  $\text{HF}$  ( $40 \text{ wt.}\%$ ) solution for  $15\text{h}$  in a fume cupboard at room temperature to dissolve the mineral template completely. Next, the resulting insoluble carbon based materials were filtered and washed by distilled water several times. Finally, the carbon based materials were treated with  $\text{HCl}$  ( $37 \text{ wt.}\%$ ) solution under stirring at room temperature for  $2\text{h}$  to purify them, followed by filtering, washing with distilled water and drying in an oven at  $105^\circ\text{C}$  overnight (Sun *et al.*, 2012).

The synthesis process using ethylene glycol as carbon source was similar apart from the following points: a)  $5\text{mL}$  of ethylene glycol were added in the Teflon container and b) the high pressure autoclave was transferred in a homogeneous reactor at  $200^\circ\text{C}$  (over the boiling point of ethylene glycol which is  $197^\circ\text{C}$ ) for  $6\text{h}$ .

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Raw attapulgite

XRD pattern of the raw attapulgite can be seen in Figure 1. It exhibits the characteristic attapulgite diffraction peaks at  $d=10.79 \text{ \AA}$ ,  $hkl$  (110),  $d=4.4 \text{ \AA}$ ,  $hkl$  (040) and at  $d=3.5 \text{ \AA}$ ,  $hkl$  (400). The intense, sharp and symmetric peak at  $d=10.79 \text{ \AA}$  indicates highly-crystalline pure attapulgite (Yan *et al.*, 2013). The presence of quartz was verified in the studied samples by its typical diffraction peaks at  $d\sim 3.34 \text{ \AA}$   $hkl$  (101) and  $d\sim 4.25 \text{ \AA}$   $hkl$  (100).

Study by Scanning Electron Microscopy (SEM) showed a fibrous and sheet-like morphology for the attapulgite crystals whilst their length ranges from  $1\mu\text{m}$  to  $10\mu\text{m}$  (Figure 2). The EDS point analyses

revealed an average attapulgite chemical formula of  $(\text{Si}_{7.72}\text{Al}_{0.28})(\text{Al}_{0.77}\text{Fe}_{0.91}\text{Mg}_{2.52})_{4.20}\text{Ca}_{0.04}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.09}\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$  (Kastritis *et al.*, 2003).

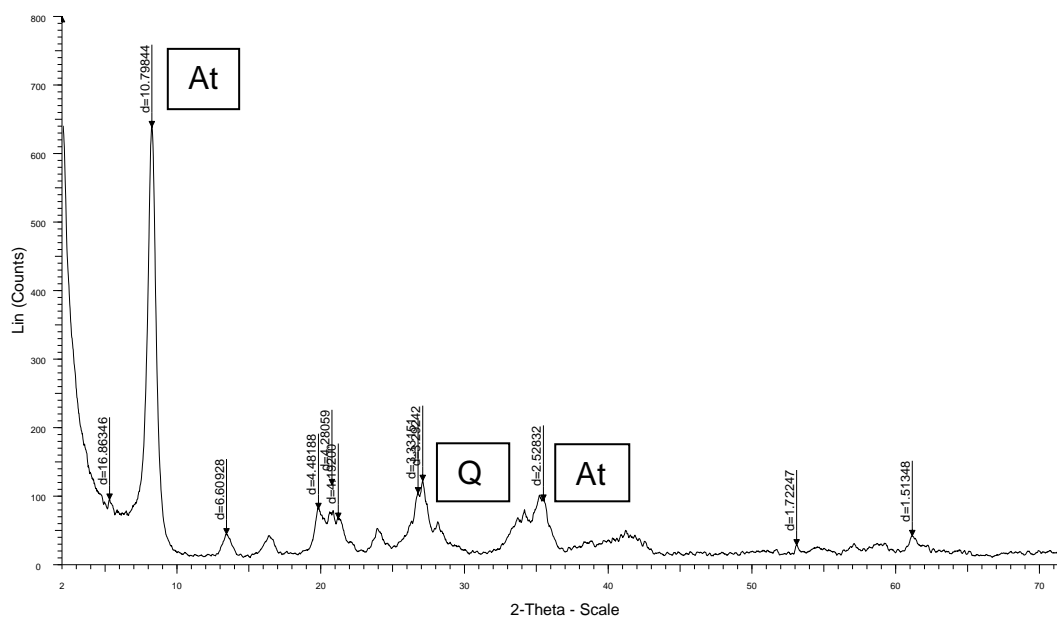


Figure 1 - A representative XRD pattern of the raw attapulgite studied herein.

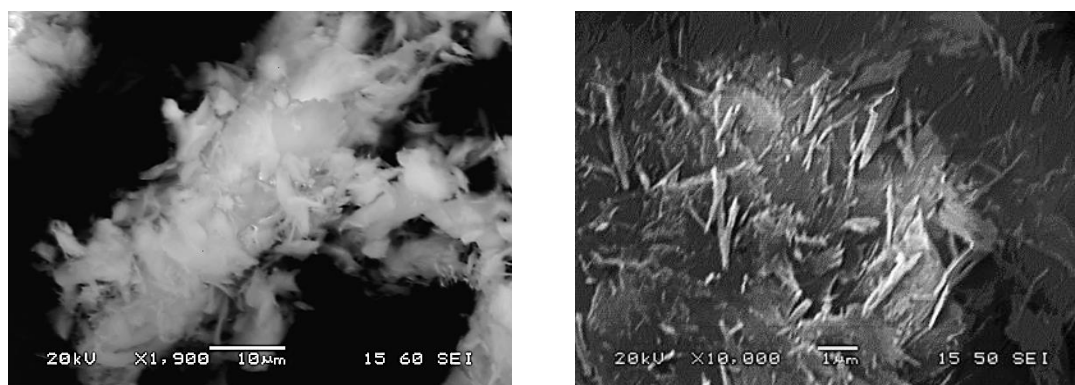


Figure 2 - SEM images of the attapulgite template.

Thermogravimetric (TG), Differential Thermal Gravimetric (DTG) and Differential Thermal analysis (DTA) curves of the raw attapulgite are given in Figure 3. As can be seen in the respective DTA curve attapulgite shows characteristic endothermic peaks. The first peak, at 120°C, is due to the abortion of the surface absorbed water and part of the zeolitic water which exists in the canals of the attapulgite crystal. The second peak, at 300°C, is due to the abortion of all the zeolitic water and part of the bound water. The third peak is wider, from 420°C to 600°C, and indicates that all the water has been aborted and also the formation of anhydride. Around the temperature of 800-870°C the structure of the attapulgite completely collapses. The exothermic peak at ~845°C is attributed to the formation of enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) (Che *et al.*, 2011).



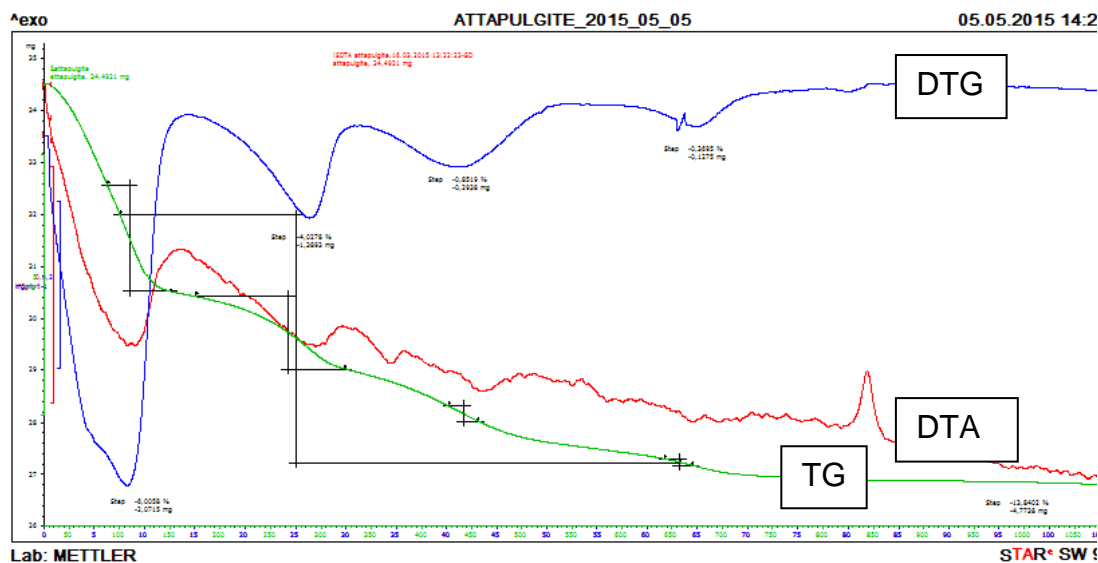


Figure 3 - TG/DTG/DTA curves of the studied raw attapulgite.

### 3.2. Products

As can be seen, in the respective XRD patterns of the final product (Figure 4), the characteristic XRD peaks of the attapulgite have been disappeared, indicating that the mineral template has been completely removed. At around  $2\theta=26.3^\circ$  a very weak and wide peak is observed, possibly corresponding to the (002) plane of the carbon (Sun *et al.*, 2012). The low intensity and width of the peak show that the as-prepared carbon nanotubes are amorphous.

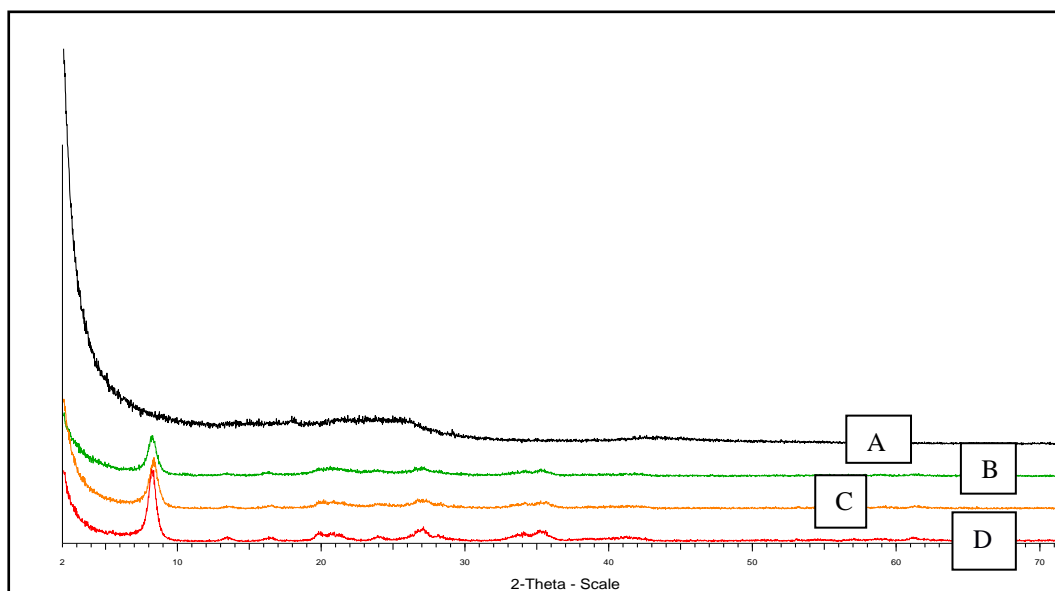
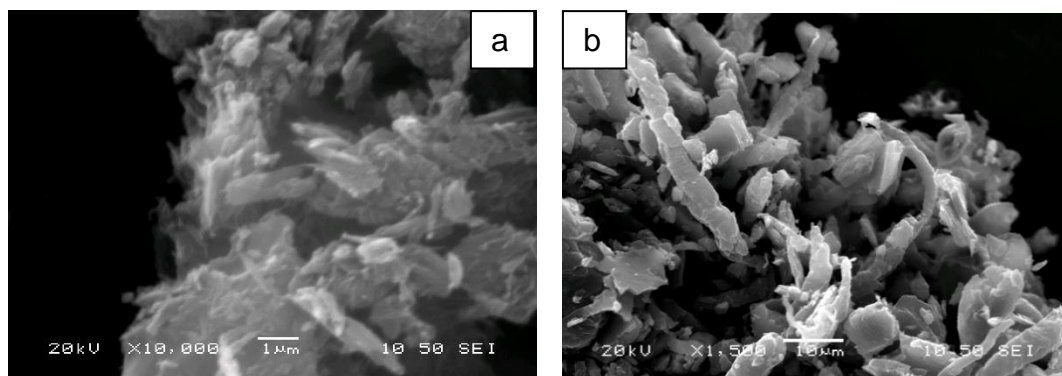


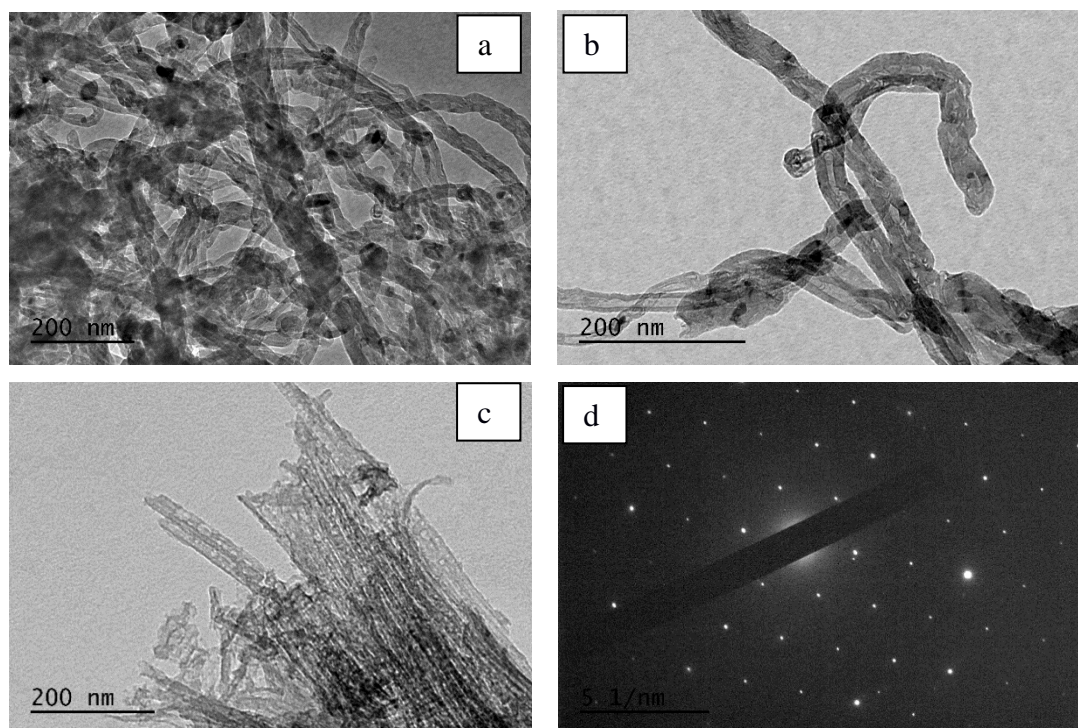
Figure 4 - XRD patterns of A) the as-prepared carbon nanotubes B) attapulgite treated with 0.5M HCl for 2h C) attapulgite treated with 0.5M HCl for 1h and D) raw attapulgite.

In the SEM images of the as-prepared carbon nanotubes (Figure 5), it can be seen that the morphology is fibrous and sheet-like, similar to that of the attapulgite template, indicating that most of the carbon

was deposited onto the surface of the template. In the case of the carbon nanotubes which were synthesized with ethylene glycol as carbon source, their morphology is more sheet-like.



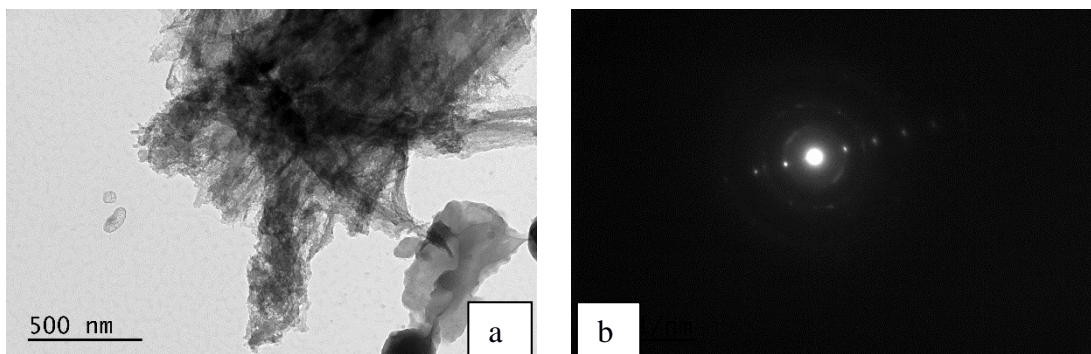
**Figure 5 - SEM images of the as-prepared carbon nanotubes using a) furfuryl alcohol and b) ethylene glycol as carbon sources, respectively.**



**Figure 6 - TEM images (a,b,c) and SAED (d) pattern of the as-prepared carbon nanotubes using furfuryl alcohol as carbon source.**

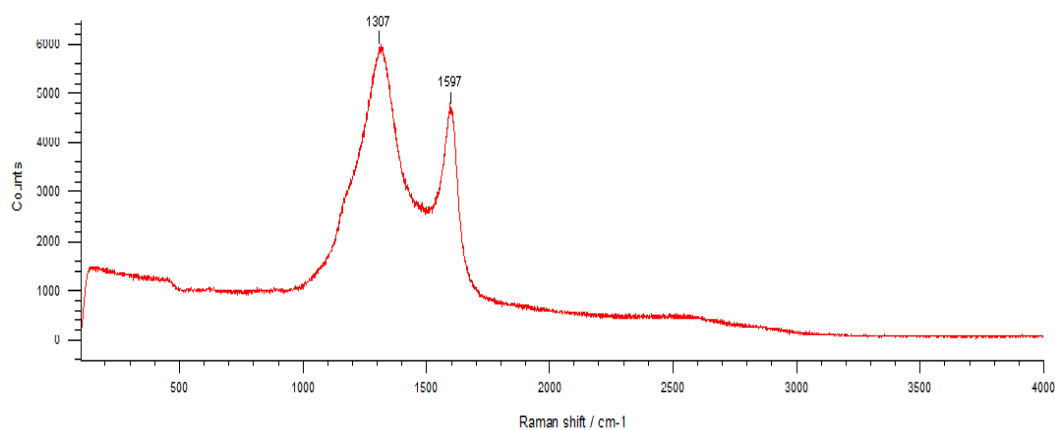
The morphology of the as-prepared carbon nanotubes was observed with Transmission Electron

Microscopy (TEM) (Figures 6,7). The ACNTs are similar in shape and diameter to the attapulgite template. The Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern, in agreement with the XRD study, shows a featureless pattern which is indicative of the amorphous structure of the as-prepared carbon nanotubes.



**Figure 7 - TEM image (a) and SAED pattern (b) of the as-prepared carbon nanotubes using ethylene glycol as carbon source.**

In Figure 8 a representative Raman spectrum of the carbon nanotubes is given. As can be seen the Raman features confirmed that the as-prepared carbon nanotubes are highly amorphous, as indicated by the two wide peaks at  $1307\text{ cm}^{-1}$  and  $1597\text{ cm}^{-1}$  (Chen, 2008).



**Figure 8 - Raman spectrum of the as-prepared carbon nanotubes.**

#### 4. Conclusions

Attapulgite from the Ventzia Basin, Western Macedonia, Greece, proved to be a suitable template for preparing amorphous carbon nanotubes by vapor deposition polymerization (VDP) method and furfuryl alcohol or ethylene glycol as carbon sources. The as-prepared carbon nanotubes were investigated by means of a scanning electron microscope and a transmission electron microscope to obtain information

on their morphology and structure. X-ray diffraction and Raman spectroscopy were additionally employed. The amorphous nature of the carbon nanotubes has been confirmed by the XRD and the SAED pattern, as well as the Raman spectrum. No noticeable difference was observed in the morphology and structure of the as-prepared carbon nanotubes regarding the type of alcohol used as carbon source. However, a difference in the quantity was noticed as the furfuryl alcohol, as carbon source, produced a larger amount of carbon nanotubes than the ethylene glycol.

## 5. Acknowledgments

GEOHELLAS S.A. is thanked for providing the attapulgite sample. Vasilis Skliros is cordially thanked for his support in the Raman analysis of the samples.

## 6. References

- Barrer, R.M. and Mackenzie, N., 1954. Sorption by attapulgite. Part 1. Availability of intracrystalline channels, *The Journal of Physical Chemistry*, 58, 560-568.
- Bish, D.L. and Guthrie, G.D. Jr., 1993. Mineralogy of clay and zeolite dusts (exclusive of 1:1 layer silicates). In: Guthrie, G.D. Jr and Mossman, B.T., eds., *Reviews in Mineralogy, Health Effects of Mineral Dusts*, Chelsea, MI, Book Crafters, 28, 139-184.
- Che, C., Glotch, D.T., Bish, L.D., Michalski, R.J. and Xu, W., 2011. Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals, *Journal of Geophysical research: Planets*, 116, Issue E5.
- Chen, Y.-c., 2008. Raman spectroscopic studies on single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and SWNT/Ag nanostructure, *PHD thesis submitted to the University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences*, 205pp.
- Christidis, G.E., Katsiki, P., Pratikakis, A. and Kacandes, A., 2010. Rheological properties of palygorskite-smectite suspensions from the Ventzia basin, W. Macedonia, Greece, *Bulletin of the geological Society of Greece*, Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress, Patras, 2562-2569.
- Haden, W.L. Jr., 1963. Attapulgite: properties and uses: in *Clays and Clay Minerals*, 10th Conf., Pergamon Press, New York, 284-290.
- Kaстрitis, I.D., Kacandes, G.H. and Mposkos, E., 2003. The palygorskite and Mg-Fe smectite clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece, *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Eliopoulos et al., eds., Millpress, Rotterdam, 891-894.
- Preisinger, A., 1963. Sepiolite and related compounds: its stability and application, *Clay and Clay Minerals*, 10, 365-371
- Sun, L., Yan, C., Chen, Y., Wang, H. and Wang, Q., 2012. Preparation of amorphous carbon nanotubes using attapulgite as template and furfuryl alcohol as carbon source, *Journal of Non-crystalline Solids*, 358, 2723-2736.
- Yan, W., Yuana, P., Chena, M., Wang, L. and Liu, D., 2013. Infrared spectroscopic evidence of a direct addition reaction between palygorskite and pyrometallitic dianhydride, *Applied Surface Science*, 265, 585-590.

