



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι «Χημικών Επιστημών»

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός
νανοϋβριδικών υλικών
Fe@νανοσωλήνων άνθρακα-
μαγνητίτη**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Κουρούσια Γεώργιου

Επιβλέπων καθηγητής:
Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

Πρόλογος

Βρίσκομαι στην ευχάριστη θέση να προλογίζω την διπλωματική μου εργασία η οποία πραγματοποιήθηκε στον τομέα Χημικών Επιστημών, στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Εκφράζεται βαθιά ευγνωμοσύνη και θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Συγκεκριμένα, στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, το ενδιαφέρον που υπέδειξε και την ουσιαστική υποστήριξή του κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Πολλές ευχαριστίες ακόμη οφείλω στην διδάκτορα και συνεργάτη κ. Αφροδίτη Ντζιούνη, γιατί η συμβολή της τόσο κατά το πειραματικό, όσο και κατά το συγγραφικό στάδιο αυτής της εργασίας ήταν καταλυτική. Με τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις της, με βοήθησε να ξεπεράσω τις δυσκολίες, που αντιμετώπισα και να διευρύνω το επιστημονικό μου πεδίο. Επίσης ευχαριστώ θερμά τον συνεργάτη κ. Νίκο Αδαμόπουλο για το κλίμα συνεργασίας σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, για την ηθική συμπαράσταση και υποστήριξη τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ABSTRACT.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	
1.1 Γενικά για τον άνθρακα.....	7
1.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα	8
1.3 Νανοςωλήνες Άνθρακα.....	9
1.3.1 Ιστορική αναδρομή	9
1.3.2 Δομή νανοςωλήνων άνθρακα.....	10
1.3.3 Ιδιότητες νανοςωλήνων άνθρακα.....	12
1.3.4 Μέθοδοι παραγωγής νανοςωλήνων άνθρακα	14
1.3.5 Εφαρμογές νανοςωλήνων άνθρακα	15
1.3.6 Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 –ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	
2.1 Μαγνητικά νανοςωματίδια.....	20
2.2 Μαγνητικά νανοςωματίδια οξειδίου του σιδήρου	20
2.2.1 Παραγωγή νανοςωματιδίων μαγνητίτη.....	21
2.2.2 Εφαρμογές νανοςωματιδίων μαγνητίτη.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ-ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ	
4.1 Περιγραφή της “διακόσμησης” των νανοςωλήνων	29
4.1.1 Αυτοσυναρμολόγηση	29
4.1.2 Διαλυτοθερμική Μέθοδος	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ.....	30
5.1 Ανάλυση με θερμοζυγό (TG)	32
5.1.1 Αποτελέσματα-Διαγράμματα.....	32
5.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	38
5.2.1 Αποτελέσματα-Διαγράμματα.....	38
5.3 Φασματοσκοπία υπεράθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	43
5.3.1 Αποτελέσματα-Διαγράμματα.....	43
5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	50
5.3.1 Αποτελέσματα	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΩΝ

6.1 Γενικά Συμπεράσματα.....	53
6.2 Προτάσεις.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	55

ABSTRACT

The aim of the present thesis was to study the conditions for the preparation of nanohybrid carbon nanotubes-magnetite materials in order to achieve the attachment of magnetite (Fe_3O_4) to them. The nanohybrid materials were made by multi-walled carbon nanotubes (MW CNTs) encapsulated with iron in their inner layer, which were initially oxidized for creating new carboxyl groups on the outer layer of the CNTs for magnetite adhesion. The attachment of magnetic magnetite nanoparticles to the CNTs was done by the electrostatic self-assembly method. The synthesis of the magnetic nanoparticles on the encapsulated Fe-CNTs was performed solvothermally using an autoclave. X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy analysis (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to estimate optimal oxidation conditions for the formation of Fe_3O_4 in the final products. In the course of the diploma thesis, the influence of the experimental conditions (amounts of oxidation reactants, reaction time of oxidation) on the composition and morphology of the final products was examined.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθούν οι συνθήκες παρασκευής νανοϋβριδικών υλικών νανοσωλήνων άνθρακα-μαγνητίτη ώστε να επιτευχθεί η προσάρτηση μαγνητίτη (Fe_3O_4) σε αυτά. Τα νανοϋβριδικά υλικά αποτελούνταν από πολυφλυϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (Multi-walled CNTs) με εγκλεισμένο σίδηρο στην εσωτερική τους στοιβάδα και αρχικά οξειδώθηκαν έτσι ώστε να δημιουργηθούν νέες καρβοξυλομάδες στην εξωτερική στοιβάδα των CNTs για την προσκόλληση μαγνητίτη. Η προσάρτηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων μαγνητίτη στους CNTs έγινε με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης. Η σύνθεση των μαγνητικών νανοσωματιδίων κατά μήκος των CNTs με εγκλεισμένο Fe πραγματοποιήθηκε διαλυτοθερμικά με τη χρήση αυτόκλειστου. Μία σειρά ενόργανων μεθόδων ανάλυσης, όπως η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD), η ανάλυση με θερμοζυγό (TG), η ηλεκτρονιοακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των ιδανικών συνθηκών οξείδωσης για το σχηματισμό Fe_3O_4 στα τελικά προϊόντα. Στην πορεία της διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η επίδραση των πειραματικών συνθηκών (ποσότητες αντιδρώντων οξείδωσης, χρόνος αντίδρασης της οξείδωσης) στη σύνθεση και τη μορφολογία των τελικών προϊόντων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

1.1 Γενικά για τον άνθρακα

Το στοιχείο άνθρακας (C) είναι ένα αμέταλλο στοιχείο, το οποίο είναι το 19ο σε σειρά αφθονίας, κατά βάρος, στο φλοιό της γης. Είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και έχει το μικρότερο ατομικό αριθμό από κάθε άλλο στοιχείο της στήλης IV του περιοδικού πίνακα. Είναι το προϊόν καύσης του ήλιου κατά την οποία τρεις πυρήνες He ενώνονται για να παραχθεί ένας πυρήνας άνθρακα. Κάθε άτομο άνθρακα έχει έξι ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$ και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιέχει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια. Τέσσερα λιγότερο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$ και $2p^2$ τροχιακά σθένους. Τα ηλεκτρόνια σθένους στην κρυσταλλική φάση καταλαμβάνουν τα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα διάφορα υλικά του άνθρακα. Εφόσον η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα $2p$ και τα κατώτερα $2s$ είναι μικρή σε σύγκριση με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς, οι κυματοσυναρτήσεις μπορούν να αναμειχθούν μεταξύ τους αλλάζοντας με τον τρόπο αυτό την κατανομή των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών για να αυξηθεί η ενέργεια δέσμευσης του ατόμου C με τα γειτονικά του άτομα. Η γενική ανάμειξη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός, ενώ η ανάμειξη ενός μονού $2s$ ηλεκτρονίου με ένα, δύο ή τρία $2p$ ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός, με $n=1,2,3$. [1]

Ειδικότερα, στην περίπτωση του sp^3 υβριδισμού, έχουμε την ύπαρξη τεσσάρων ισοδύναμων υβριδικών τροχιακών, τα οποία προσανατολίζονται τετραεδρικά γύρω από το άτομο του άνθρακα και σχηματίζουν τέσσερις ισοδύναμους τετραεδρικούς σ ομοιοπολικούς δεσμούς μέσω επικάλυψης με τροχιακά άλλων ατόμων. Αντίστοιχα, ο δεύτερος τύπος (sp^2) υβριδισμού των ηλεκτρονίων σθένους του άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών και ενός μη υβριδισμένου $2p$ τροχιακού. Τα sp^2 τροχιακά είναι ισοδύναμα, συνεπίπεδα, προσανατολισμένα σε γωνία 120° μεταξύ τους και σχηματίζουν σ δεσμούς μέσω επικάλυψης με τροχιακά άλλων ατόμων ενώ τα εναπομείναντα $2p$ τροχιακά σχηματίζουν π δεσμό σε επίπεδο κάθετο με τους σ δεσμούς. Τέλος, στον τρίτο τύπο (sp) υβριδισμού, σχηματίζονται δύο ισοδύναμα, γραμμικά τροχιακά, ενώ παραμένουν δύο μη υβριδικά p τροχιακά. Τα υβριδικά τροχιακά σχηματίζουν ομοίως σ δεσμούς με επικάλυψη, ενώ τα δύο p τροχιακά σχηματίζουν π δεσμούς σε επίπεδα κάθετα με τους σ.

Έτσι συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι διαφορετικοί τύποι δεσμών συνδέονται με ορισμένες δομικές διατάξεις, δηλαδή ο δεσμός sp προκαλεί δομές αλυσίδας, ο sp^2 δεσμός επίπεδες δομές και ο sp^3 τετραεδρικές δομές. [2]

1.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Η ικανότητα του άνθρακα να σχηματίζει δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα αλλά και με άλλα στοιχεία του δίνει την δυνατότητα να εμφανίζεται σε ποικίλες δομικές μορφές ανάλογα με την στερεή του κατάσταση. Αυτές οι δομικές μορφές ονομάζονται αλλοτροπικές μορφές άνθρακα και οι κυριότερες είναι το διαμάντι, τα φουλερένια, το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα.[1]

Διαμάντι

Το διαμάντι είναι ένα διαφανές ορυκτό και είναι εξαιρετικά σκληρό. Στο τέλος του δέκατου όγδοου αιώνα αναγνωρίστηκε ως μια κρυσταλλική μορφή άνθρακα από τον Lavoisier και τον Tennant. Στη δομή διαμαντιού, κάθε άτομο συνδέεται με τέσσερα γειτονικά άτομα διατεταγμένα στις κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου με υβριδικούς δεσμούς τύπου sp^3 . Η τετραεδρική συμμετρία σηματοδοτεί ένα πυκνό και ιστροπικό στερεό. Η απόσταση μεταξύ των γειτονικών ατόμων είναι 0,156 νανόμετρα. Επίσης το διαμάντι είναι μονωτής, έχει την μεγαλύτερη ατομική πυκνότητα και μαζί με τον γραφίτη έχουν την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα και το υψηλότερο σημείο τήξης.[1],[8]

Γραφίτης

Η δομή του γραφίτη αποτελείται από παράλληλα επίπεδα. Τα άτομα άνθρακα είναι διατεταγμένα στις κορυφές των εξαγώνων. Κάθε άτομο συνδέεται με τρία γειτονικά άτομα στο επίπεδο των εξαγώνων με υβριδικούς δεσμούς τύπου sp^2 , σχηματίζοντας γωνία 120° μεταξύ τους. Οι δεσμοί στο επίπεδο είναι ισχυροί και χαρακτηρίζονται από μία εσωτερική απόσταση 0,142 νανόμετρα. Ωστόσο, ένα άτομο είναι ασθενώς συνδεδεμένο μόνο με άτομα σε γειτονικά επίπεδα. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι 0,34 νανόμετρα. Αυτή η δομή έχει πυκνότητα ίση με το ένα τρίτο της πυκνότητας του διαμαντιού. Ο γραφίτης είναι επομένως ένα ιδιαίτερα ανισότροπο στερεό αφού τα ασθενώς συνδεδεμένα επίπεδα ολισθαίνουν πολύ εύκολα σε σχέση με το άλλο.[8]

Φουλερένια

Οι παρατηρήσεις του διαστημικού χώρου από τους ραδιοαστρονόμους αποκάλυψαν την ύπαρξη αλυσίδων ατόμων άνθρακα σε ορισμένα αστέρια, τους κόκκινους γίγαντες. Η παραγωγή συνθηκών παρόμοιων με αυτές που επιτυγχάνονται σε τέτοια αστέρια, προκειμένου να παραχθούν τα ίδια μόρια στο εργαστήριο, από τους H.W. Kroto, R.F. Curl and R.E. Smalley οδήγησαν στην ανακάλυψη των φουλερενίων. Κατά την εξέταση των συσσωματωμάτων άνθρακα που σχηματίστηκαν μέσα σε ένα πολύ ζεστό πλάσμα που αποκτήθηκε με εξάτμιση γραφίτη χρησιμοποιώντας λέιζερ, βρέθηκαν μόρια με δομή συμπλέγματος, που αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα: τα φουλερένια.[1],[8],[10]

1.3 Νανοσωλήνες άνθρακα

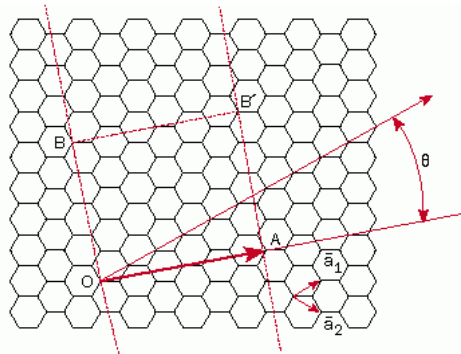
1.3.1 Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη ίνα άνθρακα παρασκευάστηκε από τον T.A.Edison για την χρησιμοποίησή της σε ηλεκτρικό λαμπτήρα τον 19^ο αιώνα. Η πρώτη νύξη για την κυλινδρική φύση των νανοϊνών του άνθρακα γίνεται από τους Radushkevich και Lukyanovich το 1952, δεκατρία χρόνια μετά την εμπορική παραγωγή ηλεκτρονιακών μικροσκοπίων διέλευσης δέσμης (Transmission Electron Microscopes, TEM), τα οποία επέτρεπαν την παρατήρηση της δομής και της μορφολογίας των νανοϊνών. Από τις TEM εικόνες της εργασίας τους, πιστοποιείται η παραγωγή πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου περίπου 50 νανόμετρων. Το 1953 η ομάδα του Davis δημοσίευσε στο περιοδικό Nature μια εργασία της που ανέφερε την παραγωγή δομών άνθρακα που έμοιαζαν με νανοσωλήνες άνθρακα και προήλθαν από την διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτη οξειδίου του σιδήρου. Ακολουθεί η δημοσίευση των Hillert και του Lange το 1958, που αναφέρουν την παραγωγή ομόκεντρων κυλίνδρων άνθρακα με διάφορες μορφολογίες, όπως οι σπειροειδείς και οι διακλαδώσεις. Τη δεκαετία του 1970 με τη βελτίωση της ανάλυσης των μικροσκοπίων, η ομάδα του Baker δημοσιεύει δύο εργασίες στις οποίες κάνουν λόγο για ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με διάσπαση του ακετυλενίου σε μεταλλικούς καταλύτες, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το χρώμιο και προτείνουν πιθανούς μηχανισμούς ανάπτυξης που είναι έως σήμερα οι δυο επικρατέστεροι. Η επανάσταση στο χώρο όμως προήλθε από τη δημοσίευση του Ιάπωνα Iijima το 1991 στο περιοδικό Nature. Παρατήρησε ότι ο νηματοειδής άνθρακας που παράγεται κατά την εξάχνωση των ηλεκτροδίων άνθρακα με τη μέθοδο εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου έχει σωληνοειδή μορφή διαμέτρου της τάξης του νανομέτρου και αποτελείται από δύο ή περισσότερα κυλινδρικά τοιχώματα (πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα). Η διάμετρος αυτής της νανοδομής κυμαινόταν από 4 ως 30 νανόμετρα και το μήκος της προσέγγιζε το 1 μικρόμετρο. Την περίοδο αυτή η επιστημονική κοινότητα είχε στραφεί προς την νανοτεχνολογία, αφού είχε προηγηθεί και η πολύ σημαντική ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985. Η δημοσίευση αυτής της εργασίας σε ένα τόσο διάσημο περιοδικό που είχαν πρόσβαση ακόμα και οι θεωρητικοί φυσικοί, προκάλεσε την στρόφη του ενδιαφέροντος προς τις νέες δομές του άνθρακα. Το 1993, ο Iijima και ο Ichihashi παράλληλα με την ομάδα του Bethune, δημοσιεύουν στο Nature σχεδόν ταυτόχρονα την ανάπτυξη μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα. Από τότε έχουν δημοσιευτεί πολλές μελέτες που στοχεύουν στην μαζική ανάπτυξη νανοσωλήνων με επιθυμητές φυσικές ιδιότητες.[4],[5],[10],[11]

1.3.2. Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (Νανοσωλήνες μονού τοιχώματος)

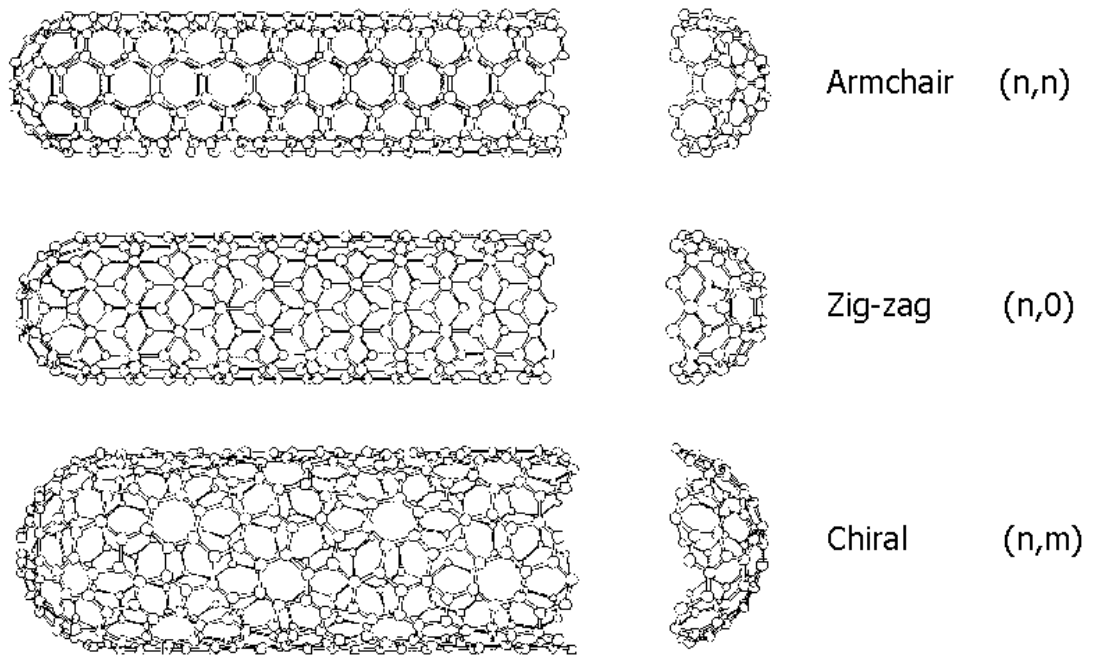
Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφικό φύλλο τυλιγμένο σε καθορισμένη διεύθυνση σε κυλινδρικό σχήμα. Οι SWCNTs είναι κλειστοί στα άκρα τους σε ημισφαιρική δομή, όπως αυτή των φουλερενίων. Έτσι περιέχουν και πεντάγωνα στα άκρα τους εκτός από εξάγωνα. Η διάμετρός τους δεν ξεπερνάει τα 2 νανόμετρα, ενώ το μήκος τους πολλές φορές φτάνει και τα 5 μικρόμετρα. Ο τρόπος και η διεύθυνση κατά την οποία τυλίγεται το εξαγωγικό γραφικό φύλλο καθορίζεται από το χειρικό διάνυσμα (chiral), όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.1 Γραφικό πλέγμα και απεικόνιση χειρικού διανύσματος (chiral) [21],[29]

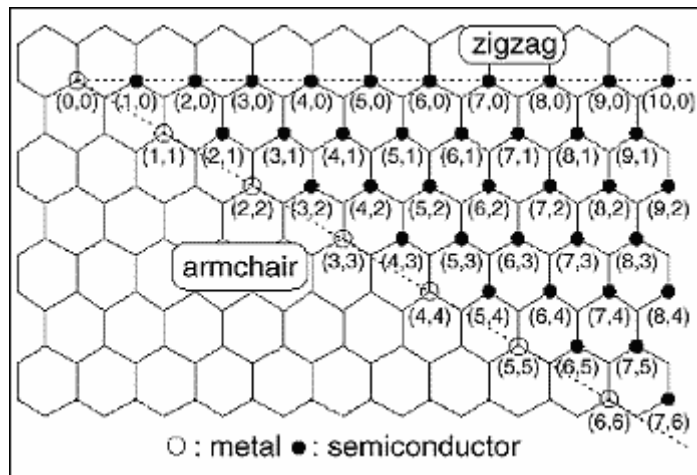
Επιλέγονται δύο άτομα στο γραφικό πλέγμα, O και A. Έπειτα τυλίγεται το φύλλο, ώστε το O να συμπίσει με το A και το B με το B'. Το διάνυσμα chiral έχει αρχή το O, πέρασ το A και το μήκος του ισούται με την περιφέρεια του νανοσωλήνα. Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το χειρικό διάνυσμα (Ch), το οποίο καθορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του δισδιάστατου γραφικού πλέγματος, a_1 και a_2 , ως $Ch = n a_1 + m a_2$, όπου n και m ακέραιοι. Η γωνία θ είναι η γωνία του διανύσματος Ch με το διάνυσμα a_1 . [5],[13]

Για $m=0$ ($\theta = 0^\circ$) ο αντίστοιχος νανοσωλήνας ονομάζεται 'zigzag'. Αν $m=n$ ($\theta=30^\circ$), τότε προκύπτει ο 'armchair' νανοσωλήνας, ενώ για $m \neq n$ ($0 < \theta < 30^\circ$) έχουμε τον 'chiral νανοσωλήνα'. Ένας από τους κύριους σκοπούς των ερευνητών είναι να συνθέσουν μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα με προκαθορισμένους δείκτες m και n. Στο σχήμα 1.2 φαίνονται οι τρεις δομές των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα. [4]



Σχήμα 1.2 Armchair, Zigzag και Chiral νανοσωλήνες άνθρακα [22]

Όλες οι πιθανές δομές των μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα απεικονίζονται στο σχήμα 1.3. Ο περιορισμός αφορά στη γωνία του διανύσματος chiral ($\theta \leq 30^\circ$ ή $m \leq n$).



Σχήμα 1.3 Πιθανές δομές μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα [23]

Οι ακέραιοι m και n εκτός από τη δομή και τη διάμετρο του νανοσωλήνα υποδηλώνουν και τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Όταν το πηλίκο $(n-m)/3$ είναι ακέραιος αριθμός, ο νανοσωλήνας παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση είναι ημιαγωγίμος, παρατηρούμε ότι όλοι οι armchair νανοσωλήνες είναι μεταλλικοί. [4],[7]

Πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα (Νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων)

Οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από μια σειρά από γραφίτικα φύλλα, τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 νανομέτρων. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφίτικών φύλλων (0,335 νανόμετρα).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφίτικά φύλλα (Double-Walled Carbon Nano-Tubes, DWCNTs). Οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές των μονοφλοιικών.

Παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι τροποποιούνται χημικά πιο εύκολα από τους μονοφλοιικούς, στους οποίους για να προστεθεί χημικά μια ομάδα χρειάζεται να σπάσουν ορισμένοι διπλοί δεσμοί. Με αυτόν τον τρόπο προκαλούνται κενά στη δομή των SWCNTs και συνεπώς μεταβάλλονται οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές τους ιδιότητες. Σε αντίθεση, στους DWCNTs τροποποιείται μόνο το εξωτερικό τοίχωμα [12].

1.3.3 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδεικνύουν μοναδικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε μια σειρά από εφαρμογές. Εκτός των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, παρουσιάζουν θερμικές και οπτικές ιδιότητες.

Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα πιο ελαφριά και ανθεκτικά υλικά. Η ειδική τους επιφάνεια αγγίζει τα 1000 m²/g, η πυκνότητά τους κυμαίνεται στα 1,3 g/cm³ και η αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό πηγάζει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα τους. Έχει αναφερθεί ότι ένας MWCNT παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 150 GPa. Αυτό μεταφράζεται στην ικανότητα ενός καλωδίου με διατομή 1 mm² να αντέχει βάρος 15000 Kg. Επίσης οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας Young κατά την αξονική διεύθυνση. Στο σύνολό τους, είναι πολύ ευλύγιστοι λόγω του μεγάλου τους μήκους. [14],[31]

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν είτε μεταλλική είτε ημιαγώγιμη συμπεριφορά, ανάλογα με το αντιπροσωπευτικό χημικό διάλυμα. Οι διαφορές στις ηλεκτρικές ιδιότητες προκαλούνται από την μοριακή δομή που οδηγεί σε διαφορετικό ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους. Επειδή μόνο ένα από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα είναι ελεύθερο να κινηθεί και η γεωμετρία του σωλήνα περιορίζει την κίνηση αυτή στην αξονική του διεύθυνση, ο νανοσωλήνας άνθρακα λειτουργεί σαν βαλλιστικός αγωγός με κβαντική συμπεριφορά. Άρα κάθε ηλεκτρόνιο που εισέρχεται από το ένα άκρο του, εξέρχεται από το άλλο άκρο του σωλήνα και η ροή των ηλεκτρονίων γίνεται μόνο σε αυτή την κατεύθυνση, χωρίς να παρατηρείται σκέδασή τους. Η ηλεκτρική τους αντίσταση καθορίζεται από κβαντομηχανική προσέγγιση, είναι ελάχιστη και είναι ανεξάρτητη του μήκους του νανοσωλήνα. Στους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, το ρεύμα ανακατανέμεται ανομοιόμορφα προς τους ξεχωριστούς σωλήνες που τους απαρτίζουν, λόγω αντιδράσεων ανάμεσα στα τοιχώματά τους. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι οι SWCNTs μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από 107 A/cm^2 και η ειδική τους αντίσταση είναι της τάξης του $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ στους 300 K. Οι μεταλλικοί νανοσωλήνες μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος της τάξης του $4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$, το οποίο είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από τα μέταλλα, όπως ο χαλκός. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων επηρεάζονται από την ύπαρξη ατελειών. Ένα σύνηθες αποτέλεσμα είναι η μειωμένη αγωγιμότητα δια μέσω της ελαττωματικής περιοχής του νανοσωλήνα. Στους armchair νανοσωλήνες που παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά, μια αταξία στη δομή, όπως η εισαγωγή πενταγώνων ή επταγώνων, μπορεί να προκαλέσει στην περιοχή αυτή ημιαγωγιμότητα. Εξαιτίας του μεγάλου λόγου του μήκους προς τη διάμετρό τους, (μεγαλύτερος από 1000:1) παρουσιάζουν μεγάλο συντελεστή εκπομπής ηλεκτρονίων, όταν βρεθούν σε ηλεκτρικό πεδίο. Οι DWCNTs επιδεικνύουν χαμηλή τάση πεδίου και υψηλότερη σταθερότητα εκπομπής από τους SWCNTs. Επίσης, η απόδοση των διπλοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα στην εκπομπή πεδίου εξαρτάται από την διάμετρο τους νανοσωλήνα.[3],[14],[15]

Θερμικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται πολύ καλοί αγωγοί θερμότητας κατά το μήκος τους και καλοί μονωτές πλευρικά του άξονά τους. Οι υψηλής συχνότητας δονήσεις του δεσμού C-C παρέχουν θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη και από αυτήν του διαμαντιού. Το 1999 βρέθηκε ότι η θερμική αγωγιμότητά τους

εξαρτάται από τη θερμοκρασία σχεδόν γραμμικά. Την ίδια χρονιά υπολογίστηκε η θερμική αγωγιμότητα ενός (10,10) νανοσωλήνα να αγγίζει τα 2980 W/mK. Ένα χρόνο αργότερα, η ομάδα του Berber υπολόγισε μια ασυνήθιστα υψηλή τιμή περίπου στα 6600 W/mK σε θερμοκρασία δωματίου για έναν μονοφλοιϊκό νανοσωλήνα άνθρακα. Ας σημειωθεί ότι ο χαλκός, που είναι ευρέως γνωστός για την πολύ καλή του θερμική αγωγιμότητα, μεταδίδει 385 W/mK. Επίσης, έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μειώνεται εκθετικά με τη συγκέντρωση των ατομικών κενών στο πλέγμα τους. Η μέγιστη θερμική τους ευστάθεια εκτιμάται περίπου στους 2800° C στο κενό και στους 750° C στον αέρα. Η θερμική τους σταθερότητα μειώνεται με την ύπαρξη ατελειών στη δομή τους, αλλά και με τη μείωση της διαμέτρου τους. [17],[30]

Οπτικές ιδιότητες

Το ενεργειακό χάσμα στους μεταλλικά αγωγίμους νανοσωλήνες άνθρακα είναι ίσο με 0.0 eV. Σε εκείνους όμως που εμφανίζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά η τιμή του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από τη διάμετρό τους. Έχει αναφερθεί ότι σε μεγαλύτερες διαμέτρους εξαφανίζεται η οπτική τους ενεργότητα. Ερευνητές έχουν υπολογίσει θεωρητικά ότι πρέπει να υπάρχει ένα μικρό χάσμα και στους μεταλλικά αγωγίμους νανοσωλήνες στο επίπεδο Fermi, λόγω της καμπυλότητάς τους και της αλληλεπικάλυψης των π/σ δεσμικών και π*/σ* αντιδεσμικών τροχιακών [18].

1.3.4 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα

Υπάρχουν τρεις θεμελιώδεις τρόποι για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι χρησιμοποιούν διάφορες ενώσεις άνθρακα, με θέρμανση και χρήση καταλυτών (κυρίως μέταλλα) και μέσα από μια σειρά διεργασιών επιτυγχάνεται η παραγωγή των νανοσωλήνων.

Οι SWCNTs και MWCNTs συντίθενται με τις μεθόδους :

- Τοξοειδής Ηλεκτρική εκκένωση (Arc Discharge Method)
- Εξάχνωση γραφίτη με υψηλής ισχύος λέιζερ (Laser Ablation)
- Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Κάθε μια από τις παραπάνω μεθόδους έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που λαμβάνονται υπόψη ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες. [16],[19]

1.3.5 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα παράδειγμα κλασικής νανοτεχνολογίας. Με διάμετρο λίγων νανομέτρων, αποτελούν μόρια που μπορούν να κατεργαστούν είτε με φυσικό ή με χημικό τρόπο. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές, όπως στα σύνθετα υλικά, στην ηλεκτρονική, στη διαχείριση ενέργειας και στην ιατρική. [5]

Στα σύνθετα υλικά

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε άλλα υλικά βελτιώνοντας την αντοχή τους και μειώνοντας παράλληλα το βάρος τους. Τα συναθροίσματα των νανοσωλήνων συμπεριφέρονται διαφορετικά σε φορτία από τους διακριτούς νανοσωλήνες, λόγω ολίσθησης των σωλήνων στους πολυφλοιϊκούς. Για αυτό το λόγο, θα πρέπει πρώτα να διαχωριστούν, ώστε να μην παρατηρείται διολίσθηση. Παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών είναι η ενσωμάτωσή τους σε στρατιωτικές στολές, σε αλεξίσφαιρα γιλέκα, στους προφυλακτήρες των οχημάτων, στους σκελετούς των ποδηλάτων, στις ρακέτες αντισφαίρισης κ.α. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά στην παραγωγή τσιμέντου, μειώνοντας τη θερμική αγωγιμότητά του έως 20 % και αυξάνοντας την αντοχή του περίπου κατά 70 %. [29]

Λόγω των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, η προσθήκη των νανοσωλήνων στα υλικά τα καθιστά αγωγίμα. Αυτό βρίσκει εφαρμογή στην δημιουργία υλικών που απορροφούν την ακτινοβολία ραντάρ και άλλων εφαρμογών που επιτρέπουν την ηλεκτροστατική βαφή τους, όπως στη βιομηχανία αυτοκινήτων. Επίσης, έχουν κατασκευαστεί υφάσματα που ελέγχουν ηλεκτρονικά την κατάσταση του ανθρώπου που τα φορά, όπως τη θερμοκρασία και τους παλμούς του. Έρευνες διεξάγονται και για κατασκευή τεχνητών μυών από νανοσωλήνες.[24]

Στα ηλεκτρικά κυκλώματα

Τα μικρότερα ολοκληρωμένα κυκλώματα οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες. Έτσι, οι επιστημονικές έρευνες στοχεύουν σε μικρότερης διάστασης κυκλώματα. Θέτοντας σε μη αγώγιμη κατάσταση τους ημιαγωγούς νανοσωλήνες και με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης καταστρέφονται μόνο οι μεταλλικούς CNTs, οπότε δημιουργείται δίκτυο από ημιαγωγίμους νανοσωλήνες που μετατρέπονται σε μονωτές και αντιστρόφως. Επίσης, λόγω του υψηλού λόγου του μήκους προς τη διάμετρό τους, της σταθερότητάς τους σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος και της χαμηλής τάσης εκπομπής ηλεκτρονίων, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι ιδανικοί υποψήφιοι για χρήση σε ηλεκτρονικά μικροσκοπία καθώς και στις διατάξεις σε οθόνες υγρών κρυστάλλων για μεγάλη απόδοση και μικρή κατανάλωση ρεύματος. [3],[29]

Για αποθήκευση ενέργειας

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εκείνα τα χαρακτηριστικά που είναι επιθυμητά σε ένα υλικό για να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες και πυκνωτές, δύο τεχνολογίες με διαρκώς αυξανόμενη σημασία. Οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως και 1000 m²/g), λεία επιφάνεια, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη χημική σταθερότητα και κυρίως η γραμμική τους γεωμετρία καθιστά την επιφάνειά τους προσιτή σε μεγάλο βαθμό στον ηλεκτρολύτη. Έχει αναφερθεί ότι οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν την υψηλότερη αντίστροφη χωρητικότητα από όλα τα είδη του άνθρακα για χρήση σε μπαταρίες λιθίου.[26]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εφαρμογές στα ηλεκτρόδια των κελιών καυσίμου, στα οποία γίνεται αξιοποίηση της μεγάλης θερμικής τους αγωγιμότητας και της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας. Η απόδοση ενός κελιού καυσίμου καθορίζεται από τον ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια άνθρακα, ο οποίος είναι ο υψηλότερος στους νανοσωλήνες, με βάση τη ιδανική Nernstian συμπεριφορά. Πρόσφατα, ερευνητές συνέθεσαν ηλεκτρόδια κελιών καυσίμων που αποτελούνται από υπόστρωμα μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα, με καταλύτη σωματίδια Pt μεγέθους 2-3 νανομέτρων και ηλεκτρολύτη H₃PO₄. Το συγκεκριμένο κελί συνδυάζει καλή απόδοση με μικρές διαστάσεις και βάρος. [27]

Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση αερίων και κυρίως υδρογόνου. Το πλεονέκτημα του υδρογόνου, ως πηγή ενέργειας, είναι ότι το προϊόν καύσης του είναι το νερό. Το υδρογόνο μπορεί εύκολα να ανακτηθεί. Έτσι χρειάζεται ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου, ικανοποιώντας τους περιορισμούς που αφορούν στον όγκο και το βάρος του. Οι δυο συχνότερες μέθοδοι για αποθήκευσή του στους νανοσωλήνες άνθρακα, είναι μέσω φυσικής προσρόφησης ή χημικής προσρόφησης. Στην πρώτη

περίπτωση αυτό γίνεται με το υδρογόνο να διατηρεί τη μοριακή του δομή και να συνδέεται στην επιφάνεια με δυνάμεις Van Der Waals. Στη δεύτερη γίνεται με το ατομικό υδρογόνο να δημιουργεί χημικούς δεσμούς με τους άνθρακες των νανοσωλήνων. Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί στους νανοσωλήνες με διάφορους τρόπους: στο εσωτερικό τους, στην επιφάνεια των μονοφλοιϊκών ή στην εξωτερική επιφάνεια των πολυφλοιϊκών, μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών των πολυφλοιϊκών, καθώς και μεταξύ των νανοσωλήνων όταν αυτοί βρίσκονται υπό τη μορφή συστοιχίας. Το μέγιστο ποσό του ροφημένου υδρογόνου που έχει αναφερθεί είναι περίπου ίσο με 3,3 % της μάζας του αντίστοιχου μονοφλοιϊκού νανοσωλήνα και ελαττώνεται συναρτήσει της διαμέτρου και του αριθμού των τοιχωμάτων του [28].

Βιολογικές - Ιατρικές εφαρμογές

Λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας και της δυνατότητας χημικής τροποποίησής με εισαγωγή διαφόρων λειτουργικών ομάδων, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοριακοί αισθητήρες ανίχνευσης με πιθανές εφαρμογές στη χημεία, τη βιολογία και την ιατρική. Η ειδική αντίσταση των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων έχει βρεθεί ότι μεταβάλλεται αισθητά με έκθεση τους σε αέριο περιβάλλον που περιέχει NO_2 , NH_3 , και O_2 . Ενδιαφέρουσα εφαρμογή επίσης αποτελεί η ηλεκτρική διέγερση μέσω μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα του εγκεφαλικού κυκλώματος και η αναγέννηση των νευρώνων για την επαναφορά λειτουργιών που έχουν χαθεί.[25]

Έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμα ως 'νανο-οχήματα' για τη χορήγηση αντικαρκινικών ουσιών σε κακοήθη κύτταρα. Οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες επιτρέπουν τη μείωση της δόσης του φαρμάκου με το να εντοπίζουν τη διανομή του και να την αποδεσμεύουν ελεγχόμενα. Έτσι, περιορίζονται τα έξοδα των φαρμακευτικών εταιρειών και των πελατών. Το φάρμακο μεταφέρεται είτε μέσα στον νανοσωλήνα είτε προσκολλημένο στα τοιχώματά του. Οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλη τάση στο να διασχίζουν τις μεμβράνες των κυττάρων και δεν έχει αναφερθεί να έχουν τοξική επίδραση πάνω τους.[24]

Άλλες εφαρμογές

Οι ναοσωλήνες άνθρακα, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας και της ικανότητάς τους να προσκολλούν σχεδόν κάθε χημικό είδος στα τοιχώματά τους, χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλυτικά υποστρώματα. Επίσης, χρησιμοποιούνται για την μεταφορά και την απαγωγή θερμότητας στην ηλεκτρονική και ειδικά στα μικροκυκλώματα. Άλλες εφαρμογές αφορούν στη χρήση τους στα φωτοβολταϊκά κελιά και την δημιουργία ναοπορώδων μεμβρανών.[24],[25]

1.3.6 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Για τον χαρακτηρισμό των ναοσωλήνων χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές ανάλυσης. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι τεχνικές ανάλυσης με θερμοζυγό, με περίθλαση ακτίνων X, με φασματοσκοπία υπεριώθρου και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Ανάλυση με θερμοζυγό (TG)

Η ανάλυση με θερμοζυγό είναι μια τεχνική η οποία μετρά το βάρος του δείγματος όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Ο θερμοζυγός αναπτύχθηκε το 1915 από τον K. Honda και αποτελείται από ένα αναλυτικό ζυγό μέσα σε ένα φούρνο. Η ανάλυση TG χρησιμοποιείται για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και θερμικής σταθερότητας των υλικών όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Επίσης, χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων που εμφανίζονται κατά τη θεμική καταπόνηση του δείγματος. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης με θερμοζυγό, το δείγμα που εξετάζεται θερμαίνεται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες όπως ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και η τελική θερμοκρασία και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Τέλος, από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη θερμοκρασία και το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση αλλά και για την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν.[20]

Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X με μήκος κύματος λ στα επίπεδα του κρυσταλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Με εφαρμογή του τύπου Bragg προσδιορίζεται η γωνία θ των εσωτερικών διαστημάτων d ($n\lambda = 2d \eta\mu\theta$). Τα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται η αναγνώριση των κρυσταλλικών ενώσεων της εξεταζόμενης ουσίας.[20]

Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Το κύριο όργανο σε ένα φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι το συμβολόμετρο Μίκελσον. Το φως χωρίζεται σε δύο δέσμες μέσω ενός σχάστη, όπου η πρώτη δέσμη πάει σε σταθερό κάτοπτρο και ανακλάται πίσω στον σχάστη, ενώ η άλλη δέσμη σε κινούμενο κάτοπτρο το οποίο κινείται συνεχώς σε ένα εύρος απόστασης 2,5 μικρόμετρων. Όταν οι δύο δέσμες συναντώνται στον σχάστη επανασυνδιάζονται με διαφορετικό μήκος διαδρομών δημιουργώντας διάφορες παρεμβολές που ονομάζονται συμβολογράμματα. Η επανασυνδιασμένη ακτίνα διαπερνά το δείγμα, το οποίο απορροφά όλα τα διαφορετικά μήκη κύματος του φάσματος του, τα οποία αφαιρούνται από το συμβολόγραμμα. Τέλος, ο ανιχνευτής μετρά τη διακύμανση ενέργειας ως προς το χρόνο για όλα τα μήκη κύματος ταυτόχρονα.[20]

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως ένα οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως για να εξετάσει υλικά σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια εξαιτίας της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιάσουν σε πολύ μικρή επιφάνεια. Η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με τον οποίο αλληλεπιδρά και έτσι προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων του εξεταζόμενου υλικού. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται δευτερογενή και υποσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Τέλος η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων με αποτέλεσμα εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης και δίνει πληροφορίες για τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας του δείγματος. [20]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1 Μαγνητικά νανოსωματίδια

Τα μαγνητικά νανოსωματίδια αποτελούν μία από τις σπουδαιότερες κατηγορίες υλικών λόγω των ποικίλων εφαρμογών τους στη σύγχρονη εποχή και έρευνα. Τα μαγνητικά νανοςωματίδια καθίστανται πολύ σημαντικά έναντι των καθαρών υλικών λόγω του αυξημένου μέρους επιφανειακών ατόμων. Τα επιφανειακά αυτά άτομα οδηγούν στη δημιουργία διαφόρων φαινομένων, όπως επιφανειακά φαινόμενα αλλά και φαινόμενα εξαρτώμενα από το μέγεθος τους, τα οποία αυξάνουν τα διάφορα χαρακτηριστικά τους γνωρίσματα, όπως είναι η υψηλή μαγνητική ανισοτροπία, η αυξημένη μαγνητική επιδεκτικότητα και τα μεγάλα συνεκτικά πεδία. Τα νανοςωματίδια τα οποία αποτελούν και προκαλούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι διμεταλλικά κράματα όπως τα κράματα σιδήρου πλατίνας (FePt) και κοβαλτίου-πλατίνας (CoPt) εξαιτίας της σημαντικής τους εφαρμογής στα συστήματα υπερύψηλης πυκνότητας μαγνητικής εγγραφής. [32]

2.2 Μαγνητικά νανοςωματίδια οξειδίου του σιδήρου

Μαγνητικά νανοςωματίδια οξειδίου του σιδήρου (SPIONs) με την κατάλληλη χημική επεξεργασία της επιφανείας τους, έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί πειραματικά για πολλές in vivo εφαρμογές, όπως στην ενίσχυση της αντίθεσης στην απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού (MRI), στην επισκευή των ιστών, στην ανοσοδοκιμασία, στην αποτοξίνωση από βιολογικά υγρά, στην υπερθερμία, στη χορήγηση φαρμάκων, στον διαχωρισμό των κυττάρων, κλπ. Όλες αυτές οι βιοϊατρικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές, απαιτούν αυτά τα νανοςωματίδια να έχουν υψηλές τιμές μαγνητισμού και το μέγεθός τους να είναι από περίπου 100 νανόμετρα και κάτω, με συνολικά περιορισμένη κατανομή μεγέθους σωματιδίων, έτσι ώστε, τα σωματίδια να έχουν ομοιόμορφη δομή και ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Επίσης αυτές οι εφαρμογές χρειάζονται ειδική επιφανειακή επικάλυψη των μαγνητικών σωματιδίων, τα οποία πρέπει να είναι όχι μόνο μη-τοξικά και βιοσυμβατά, αλλά επίσης να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστήματα στοχευμένης αποδέσμευσης, με τον εντοπισμό δηλαδή των σωματιδίων σε μια συγκεκριμένη περιοχή. Η φύση της επιφανειακής επικάλυψης και η γεωμετρική διευθέτηση των μακρομορίων αυτών στην επιφάνεια των νανοςωματιδίων, όχι μόνο καθορίζουν το συνολικό μέγεθος του κολλοειδούς, αλλά παίζουν επίσης ένα σημαντικό ρόλο στην βιοκινητική του και την κατανομή του στο σώμα. Οι τύποι των ειδικών επικαλύψεων, ή παραγωγοποίηση, όπως μπορεί να περιγραφεί αυτή η χημική διεργασία, εξαρτάται από την τελική εφαρμογή. Για παράδειγμα, είτε προορίζονται για την αντιμετώπιση μιας φλεγμονής, ή αν πρόκειται για αντικαρκινικούς παράγοντες, η επιφανειακή τροποποίηση τους θα πρέπει να επιλέγεται με βάση τη διατήρηση συγκεκριμένων ιδιοτήτων που αφορούν στην εφαρμογή αυτή. Μαγνητικά νανοςωματίδια μπορούν να συνδεθούν με φάρμακα, πρωτεΐνες, ένζυμα, αντισώματα και νουκλεοτίδια και μπορούν να κατευθύνονται σε ένα όργανο, ιστό ή όγκο χρησιμοποιώντας ένα εξωτερικό

μαγνητικό πεδίο ή τέλος μπορεί να θερμαίνονται με εφαρμογή εναλλασσόμενων μαγνητικών πεδίων για χρήση σε υπερθερμία. Απαραίτητη λοιπόν καθίσταται η χρήση της συνθετικής χημείας, για την επιφανειακή τροποποίηση των υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, και συνεπακόλουθα για τη χρήση τους για τις πιο πάνω βιοϊατρικές εφαρμογές. [33],[34]

2.2.1 Παραγωγή νανοσωματιδίων μαγνητίτη

Πολυάριθμες χημικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων: μικρογαλακτώματα, συνθέσεις διαλύματος-γέλης, χημικές αντιδράσεις με χρήση υπερήχων, υδροθερμικές αντιδράσεις, μέσω υδρόλυσης και θερμόλυσης πρόδρομων ουσιών, συνθέσεις μέσω ένεσης ροής και συνθέσεις ηλεκτροψεκασμού. Η σύνθεση των υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων είναι μια πολύπλοκη διαδικασία εξαιτίας της κολλοειδούς φύσης των σωματιδίων. Η πρώτη και κύρια χημική πρόκληση, συνίσταται στον ορισμό των πειραματικών συνθηκών, που οδηγεί σε ένα πληθυσμό μονοδιασπαρμένων μαγνητικών σωματιδίων, κατάλληλου μεγέθους. Το δεύτερο κρίσιμο σημείο, είναι να επιλεγεί μια διαδικασία που μπορεί να είναι επαναλήψιμη και μπορεί να αναπτυχθεί σε βιομηχανική κλίμακα, χωρίς πολύπλοκη διαδικασία καθαρισμού, αλλά με μεθόδους όπως η υπερφυγοκέντριση, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους, το φιλτράρισμα με μαγνήτες και η μέθοδος του βαθμιδωτού πεδίου ροής. Οι παραπάνω μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή σωματιδίων με ομογενή σύσταση και ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους. Ωστόσο, η πιο κοινή μέθοδος για την παραγωγή νανοσωματιδίων μαγνητίτη, είναι η τεχνική της χημικής συγκαταβύθισης αλάτων σιδήρου. [34]

2.2.2 Εφαρμογές νανοσωματιδίων μαγνητίτη

Τα τελευταία χρόνια, οι μαγνητικές ιδιότητες νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου έχουν μελετηθεί ευρέως και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον επειδή τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να βρουν ένα πλήθος βιοϊατρικών εφαρμογών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι η χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων συνδυαστικά για διάγνωση και θεραπεία (theragnostics). Theragnostics είναι μια κατηγορία νανοκολλοειδών τα οποία επιτρέπουν την ταυτόχρονη in-vivo απεικόνιση και διάγνωση και την ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων. Περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα θεμάτων, συμπεριλαμβανομένης της εξατομικευμένης ιατρικής, της φαρμακο-γονιδιωματικής, και της μοριακής απεικόνισης, με σκοπό την ανάπτυξη αποτελεσματικών νέων στοχευμένων θεραπειών με κατάλληλη αναλογία οφέλους/κινδύνου για τους ασθενείς και την παρακολούθηση της ανταπόκρισης στη θεραπεία, ώστε να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία επιλογής του φαρμάκου και να αυξηθεί η αποτελεσματικότητά του.[35]

Συστήματα στόχευσης και ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκου

Υπάρχει η δυνατότητα επιφανειακής τροποποίησης των μαγνητικών νανοσωματιδίων, με την πρόσδεση σε αυτά ειδικών ομάδων στόχευσης. Με αυτή τη μέθοδο τα μαγνητικά νανοσωματίδια, αποκτούν την ικανότητα να αναγνωρίσουν ένα βιολογικό στόχο. Για το σκοπό αυτό, θα πρέπει τα νανοσωματίδια να είναι εξαιρετικά σταθερά σε υδατικά ιοντικά διαλύματα, σε φυσιολογικό pH και να μην είναι τοξικά, αλλά και να μπορούν να παραμείνουν στην κυκλοφορία του αίματος για αρκετό χρονικό διάστημα ή όσο χρειάζεται για να προσεγγίσουν τον ιστό-στόχο. Βιολογικά μόρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτό το σκοπό, είναι τα αντισώματα ή θραύσματα αυτών, κάποιιοι ολιγοσακχαρίτες, πρωτεΐνες, πεπτιδία, μόρια που μιμούνται πεπτιδία καθώς και πολλοί άλλοι μικροί προσδέτες. Τα συστήματα στόχευσης, αποτελούνται από τη δραστική ουσία, που είναι κυρίως ισχυρά φάρμακα με αυξημένη τοξικότητα όπως τα αντικαρκινικά, από μία μη - ανοσολογική βιοδιασπώμενη πολυμερική αλυσίδα, στην οποία έχει προσδεθεί μια κατευθυντήρια ομάδα (targeting moiety), ένα διαλυτοποιητή (solubiliser), ο οποίος ενισχύει τη διαλυτότητα του συστήματος στα βιολογικά υγρά και τέλος, από ένα βραχίονα (spacer) που φέρει χημικούς δεσμούς με τους οποίους συνδέονται τα μόρια του φαρμάκου και μπορούν να διασπαστούν μόνο από ένζυμα τα οποία βρίσκονται στα κύτταρα στόχους [31]. Η εκλεκτική διάθεση του φαρμακοφόρου συστήματος στον ιστό-στόχο συμβαίνει είτε παθητικά είτε ενεργητικά. Για τη σύζευξη αυτών των βιολογικών μορίων στην επιφάνεια των μαγνητικών νανοσωματιδίων, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες διεργασίες κάποιες από αυτές αναφέρονται παρακάτω: (α) η τεχνική ηλεκτροστατικής χημικής προσρόφησης αντισώματος ή πρωτεΐνης στην επιφάνεια μαγνητικών νανοσωματιδίων. Ωστόσο, αυτή η μη-ομοιοπολική σύζευξη δεν είναι πολύ αποτελεσματική, γιατί είναι δύσκολο να ελεγχθούν διάφοροι παράγοντες όπως: η επαναληψιμότητα, η απόδοση της διαδικασίας, η σταθερότητα του προϊόντος σε βιολογικά μέσα και η προσρόφηση ικανοποιητικής ποσότητας φαρμακοφόρου. (β) η μη ομοιοπολική σύζευξη στρεπταβιδίνης-βιοτίνης. Μαγνητικά νανοσωματίδια με επικάλυψη στρεπταβιδίνης συζεύχθηκαν με βιοτινυλιωμένους προσδέτες ή βιοτυνιλιωμένα μαγνητικά νανοσωματίδια με την πρωτεΐνη στρεπταβιδίνη. (γ) η σύζευξη αντισωμάτων με μαγνητικά νανοσωματίδια που έχουν τροποποιηθεί στην επιφάνεια τους με PEG μέσω σχηματισμού βάσης Schiff (δ) η σύζευξη καρβοξυλομάδων μαγνητικών νανοσωματιδίων με γλουταραλδεϋδη ή μέσω σχηματισμού αμιδίου, με πεπτιδία και πρωτεΐνες (ε) η ομοιοπολική πρόσδεση πεπτιδίων, αντισωμάτων, πρωτεϊνών και ολιγονουκλεϊτιδίων, καταλυόμενη από πληθώρα αντιδραστηρίων σύζευξης, για παράδειγμα με την χρήση των αντιδραστηρίων καρβοδιϊμιδίου/ηλεκτριμιδίου (στ) η αντίδραση αζιδίου- αλκυλίου, που περιγράφεται με τον όρο ‘click chemistry’, κατά την οποία σταθερά μαγνητικά νανοσωματίδια που φέρουν αζιδικές ή αλκινικές ομάδες αντιδρούν με τα αντίστοιχα τροποποιημένα λειτουργικά μόρια (ζ) η χρήση μαγνητολιποσωμάτων στην επιφάνεια των οποίων ενσωματώνονται αντισώματα ή πεπτιδία.

Η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της θεραπευτικής αποτελεσματικότητας των δραστικών ουσιών και τη συμμόρφωση των ασθενών. Παράλληλα συντελεί στη μείωση της εμφάνισης των παρενεργειών, αφού ο στόχος αυτών των συστημάτων είναι η καταστροφή

των κυττάρων που βρίσκονται στον ιστό στόχο χωρίς να προκαλούν βλάβες στα υγιή κύτταρα. [36]

Μαγνητική τομογραφία (Magnetic Resonance Imaging, MRI)

Ως παράγοντες αντίθεσης στη μαγνητική τομογραφία (MRI), ονομάζεται μια ομάδα σκιαγραφικών μέσων που χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της ορατότητας των εσωτερικών δομών του σώματος και την απεικόνισή τους, καθώς και επιτρέποντας την έγκαιρη ανίχνευση διαφόρων παθολογιών. Ο σίδηρος, εμφανίζοντας πολύ μεγάλη μαγνήτιση κόρου, θα μπορούσε να αποτελέσει ένα από τα πιο σημαντικά σκιαγραφικά μέσα για την μαγνητική τομογραφία. Μάλιστα η μαγνήτιση κόρου που παρουσιάζει, είναι περίπου διπλάσια από το ισχυρότερο οξειδίο του. Παρόλα αυτά, τα υπερπαραμαγνητικά σωματίδια οξειδίου του σιδήρου διαδραματίζουν το πιο σημαντικό ρόλο ως σκιαγραφικοί παράγοντες, για την ενίσχυση της αντίθεσης του σήματος στην MRI. Αυτό συμβαίνει γιατί ο σίδηρος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι οξειδώνεται εύκολα, έτσι η χρήση του θα ήταν εφικτή μόνο αν επικαλυπτόταν με ένα υλικό που θα απέτρεπε την οξειδωσή του και θα εξασφάλιζε την παραμονή του, ως διασπαρμένες μεμονωμένες δομές στο αίμα. Τα κολλοειδή που χρησιμοποιούνται, αποτελούνται από στερεούς πυρήνες διαμέτρου 5-15 νανόμετρα και γενικά επικαλύπτονται συνήθως με ένα παχύ πολυσακχαριδικό ή πολυμερικό στρώμα, υδροδυναμικής διαμέτρου 60-200 νανόμετρα. Λόγω της πολύ μεγάλης εγκάρσιας χαλάρωσης πρωτονίων στο εσωτερικό τους, της υψηλής μαγνήτισης κόρου που εμφανίζουν και της αλληλεπίδρασης με συγκεκριμένο τρόπο με τους βιολογικούς οργανισμούς, οι κολλοειδής διασπορές των υπερπαραμαγνητικών νανοκρυστάλλων, είναι από τα πιο σημαντικά σκιαγραφικά μέσα. Η βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας αυτών των παραγόντων αντίθεσης, απαιτεί το συσχετισμό της χαλάρωσης των πρωτονίων και των μορφολογικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. [9]

Υπερθερμία

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια προσφέρουν ορισμένες ελκυστικές πιθανότητες στην βιοιατρική καθώς διαθέτουν συνδυασμό χρήσιμων ιδιοτήτων. Υπακούουν στο νόμο του Coulomb, και μπορούν να καθοδηγηθούν από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αυτή η εξ αποστάσεως δράση, συνδυασμένη με την εγγενή διαπερατότητα των μαγνητικών πεδίων στους ανθρώπινους ιστούς ανοίγει τον δρόμο για πολλές εφαρμογές, που βασίζονται στη μεταφορά και ακινητοποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν, επίσης, να ανταποκρίνονται συντονισμένα σε ένα χρόνομεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, με τα πλεονεκτικά αποτελέσματα, που σχετίζονται με την μεταφορά της ενέργειας από το εκπέμπον μαγνητικό πεδίο στο νανοσωματίδιο. Για παράδειγμα, το σωματίδιο μπορεί να θερμανθεί, το οποίο οδηγεί στην χρήση του για τοπική υπερθερμία, παραδίδοντας τοξικά ποσά θερμικής ενέργειας σε στοχευμένα σώματα, όπως οι όγκοι.

Η πιθανότητα να θεραπευτεί ο καρκίνος μέσω τεχνητά προκαλούμενης υπερθερμίας, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών διαφορετικών συσκευών, σχεδιασμένων έτσι ώστε να θερμαίνουν κακοήθη κύτταρα, ενώ διαφυλάσσουν τον περιβάλλοντα υγιή ιστό. Πειραματικές έρευνες πάνω στην εφαρμογή των μαγνητικών υλικών για υπερθερμία, χρονολογούνται πίσω στο 1957 όταν οι Gilchrist κ.α., θέρμαναν διάφορα δείγματα ιστών με σωματίδια γ - Fe_2O_3

μεγέθους 20–100 νανόμετρα, εκτεθειμένα σε μαγνητικό πεδίο 1,2 MHz. Από τότε έχουν υπάρξει πάρα πολλές δημοσιεύσεις, που περιγράφουν μια ποικιλία συνδυασμών, κάνοντας χρήση διαφορετικών τύπων μαγνητικών υλικών, διαφορετικές εντάσεις και συχνότητες πεδίου και διαφορετικές μεθόδους ενκαψακίωσης και μεταφοράς των σωματιδίων. Σε ευρείς όρους, η διαδικασία εμπιριέχει την διασπορά μαγνητικών σωματιδίων διαμέσου του ιστού-στόχου, και στην πορεία την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου επαρκούς έντασης και συχνότητας, ώστε να προκληθεί θέρμανση των σωματιδίων. Αυτή η θέρμανση του άμεσα περιβαλλόμενου ιστού του ασθενή, αν η θερμοκρασία μπορέσει να διατηρηθεί πάνω από το θεραπευτικό όριο των 42°C για 30 λεπτά ή περισσότερο, μπορεί να προκαλέσει την εξουδετέρωση του καρκίνου. Ενώ η πλειοψηφία των συσκευών υπερθερμίας είναι περιορισμένης ωφέλειας λόγω της συγκυριακής θέρμανσης και των υγιών ιστών, η υπερθερμία μέσω μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι ελκυστική, επειδή προσφέρει έναν τρόπο ώστε να σιγουρευτεί το ότι μόνο ο επιδιωκόμενος ιστός-στόχος θα θερμανθεί.

Η πρόκληση όμως βρίσκεται, στο να γίνει εφικτή η μεταφορά επαρκούς ποσότητας των μαγνητικών σωματιδίων, για να δημιουργηθεί μεγάλη θερμοκρασία στον ιστό, χρησιμοποιώντας ιδιότητες εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, που να είναι κλινικά αποδεκτές. Όσον αφορά την επιλογή μαγνητικών σωματιδίων, ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), είναι τα πιο μελετημένα έως σήμερα, [37] πέρα από τις ιδιότητες που τους προσδίδει το μικρό τους μέγεθος, η κολλοειδής τους φύση ή κρυσταλλικότητα τους και ο παραμαγνητισμός που εμφανίζουν, για επιπλέον δύο λόγους: (α) την αποδεδειγμένη βιοσυμβατότητά τους και (β) την ευκολία της σύνθεσής τους. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια θεωρούνται βιοσυμβατά και έχει αποδειχθεί ότι μεταβολίζονται από την αίμη οξυγενάση-1 προς σχηματισμό αιμοσφαιρίνης. Επιπλέον χημικές τροποποιήσεις των μαγνητικών νανοσωματιδίων, μπορούν να συμβάλλουν στη βελτίωση τις σταθερότητάς τους, σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές ενός οργανισμού και να επεκτείνουν το χρόνο παραμονής τους στην κυκλοφορία του αίματος. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την αποδοτικότητα της επαγόμενης αύξησης της θερμοκρασίας των μαγνητικών νανοσωματιδίων και αφορούν τόσο στις φυσικές, όσο και στις μαγνητικές τους ιδιότητες, αλλά και τη μαγνήτιση και την συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Επιγραμματικά, οι παράγοντες αυτοί είναι :

- τα χαρακτηριστικά του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου
- το μέγεθος και η συγκέντρωση των μαγνητικών νανοσωματιδίων
- η μαγνητική ανισοτροπία των μαγνητικών νανοσωματιδίων
- η συνεργική συμπεριφορά που μπορούν να εμφανίσουν τα μαγνητικά νανοσωματίδια, ως αποτέλεσμα των χαρακτηριστικών τους και της αλληλεπίδρασης υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες. [38]

Για την αποτελεσματική μεταφορά στην περιοχή του καρκίνου, πραγματοποιείται ενκαψακίωση σε ένα μεγαλύτερο συγκρότημα ή αιώρημα σε ένα τύπο υγρού φορέα. Τα νανοσωματίδια μπορούν να συνδεθούν με αντισώματα, για να διευκολυνθεί η στόχευση σε συγκεκριμένο τύπο κυττάρων. Τα υποψήφια υλικά για αυτές τις εφαρμογές χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: σιδηρομαγνητικά ή σιδηριμαγνητικά (FM) μονού ή πολλαπλού τομέα σωματίδια, και η παραγωγή θερμότητας που συνδέεται με την κάθε κατηγορία είναι διαφορετική, προσφέροντας συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. [37]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

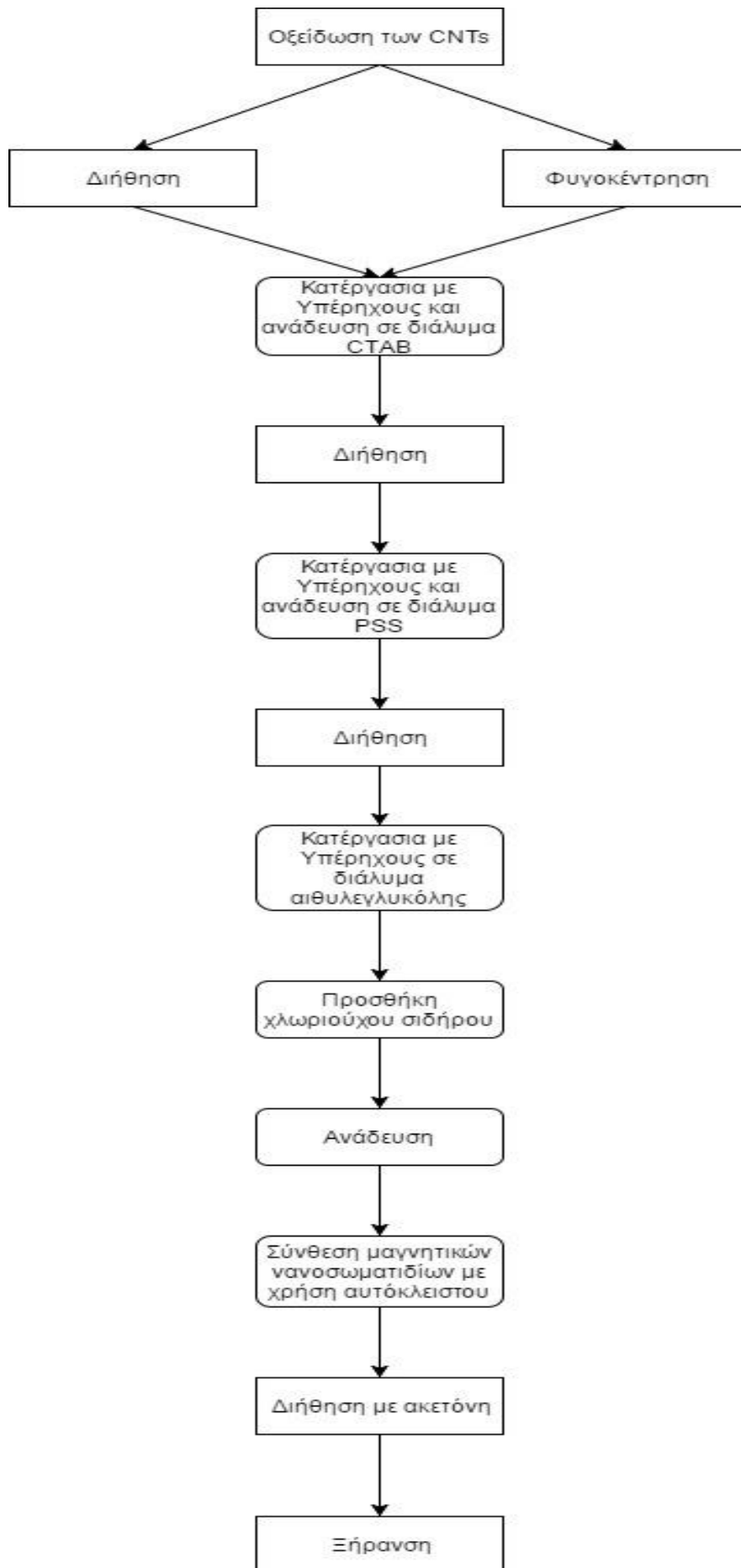
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι μαγνητικοί νανοσωλήνες άνθρακα λόγω του μεγάλου εύρους των εφαρμογών τους εξελίσσονται και βελτιώνονται συνεχώς. Οι δυναμικές εφαρμογές τους συνεχώς αυξάνονται, εξαιτίας των μεγάλων αντοχών τους σε συνδυασμό με το μικρό τους βάρος, ενώ λόγω της συμβατότητας τους με τον ανθρώπινο οργανισμό μπορούν να βρουν χρήση στην κατασκευή τεχνητών μελών για υποκατάσταση οστών και τεντώνων. Πρόκειται λοιπόν για υλικά υψηλής τεχνολογίας και απαιτείται εμβάθυνση στη σύνθεσή τους.

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της σύνθεσης και ο χαρακτηρισμός των μαγνητικών νανοσωλήνων άνθρακα. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακά παραγμένοι νανοσωλήνες με εγκλεισμένο σίδηρο σε διάφορα ποσοστά αλλά και διαφορετικό αριθμό καρβοξυλομάδων. Η δημιουργία των καρβοξυλομάδων επιτυγχάνεται με την οξείδωση των νανοσωλήνων άνθρακα και ο αριθμός τους αναμένεται να είναι διαφορετικός ανάλογα με τις συνθήκες οξείδωσης του κάθε δείγματος (ώρες οξείδωσης και αναλογία διαλύματος νιτρικού-θειϊκού). Η εξ' αρχής ύπαρξη και η δημιουργία νέων καρβοξυλομάδων ανάλογα με το δείγμα είναι απαραίτητη για τη δημιουργία περισσότερων θέσεων προσκόλλησης για το μαγνητίτη στην εξωτερική στοιβάδα των πολυφλοϊικών νανοσωλήνων. Μέθοδος προσάρτισης του μαγνητίτη είναι η ηλεκτροστατική αυτοσυναρμολόγηση και στη συνέχεια η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε διαλυτοθερμικά με την χρήση αυτόκλειστου. Από την εργασία αυτή προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών νανοσωλήνων άνθρακα-μαγνητίτη και το ρόλο που διαδραματίζουν οι συνθήκες αντίδρασης στην μορφολογία των τελικών προϊόντων.

Τέλος, ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων υλικών έγινε με χρήση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), ανάλυση με θερμοζυγό (TG), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Τα αποτελέσματα από τις διάφορες αναλύσεις θα σχολιαστούν εκτενώς στα επόμενα κεφάλαια.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών νανοσωλήνων άνθρακα-μαγνητίτη.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ-ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ

4.1 Περιγραφή διακόσμησης των νανόσωληνων

4.1.1 Αυτόσυναρμολόγηση

Οι νανოსωλήνες άνθρακα (CNTs) οξειδώθηκαν σε μικτό διάλυμα πυκνούθειϊκού και νιτρικού οξέος (1:3 και 3:1 αναλογία κατά όγκο) με συνεχή κατεργασία με υπέρηχους επί 6 ώρες ή 3 ώρες, αντίστοιχα και κατόπιν έγινε καθαρισμός των παραγόμενων υλικών με διήθηση υπό κενό ή φυγοκέντρηση. Στη συνέχεια, 30 mg οξειδωμένων CNTs διασκορπίστηκαν ομοιογενώς με κατεργασία σε υπέρηχους σε 40 mL υδατικού διαλύματος βρωμιούχου κετυλοτριμεθυλαμμωνίου 1% κατά βάρος για 30 λεπτά και ακολούθησε διήθηση και έκπλυση. Στη συνέχεια, οι CNTs διασκορπίστηκαν σε 40 mL υδατικού διαλύματος 4-πολυ-στυρενιοσουλφονικού νατρίου 1% κατά βάρος, ενός ανιονικού πολυηλεκτρολύτη, με ισχυρή ανάδευση και υπέρηχους για 30 λεπτά και αναδεύτηκαν για 12 ώρες. Η περίσσεια PSS απομακρύνθηκε με διήθηση και στη συνέχεια οι CNTs διασκορπίστηκαν σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης με υπέρηχους για 30 λεπτά.

4.1.2 Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η παρασκευή μαγνητικών CNTs διεξήχθη μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου. 0,2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκαν σε 40 mL ενεργοποιημένου διαλύματος CNTs-αιθυλενογλυκόλης για να σχηματιστεί ένα σταθερό διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 3,6 g οξικού νατρίου και 1,0 g πολυαιθυλενογλυκόλης με συνεχή ανάδευση επί 30 λεπτά. Ακολούθως, το διάλυμα σφραγίστηκε σε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα επενδυμένο με τεφλόν και διατηρήθηκε στους 200° C για 12 ώρες και στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί φυσιολογικά σε θερμοκρασία δωματίου. Ένα μαύρο ίζημα ελήφθη μετά από διήθηση με ακετόνη (ή με μείγμα ακετόνης-αιθανόλης) υπό κενό. Μετά από περαιτέρω ξήρανση και άλεση, ελήφθησαν τα μαγνητικά νανοσύνθετα CNTs (λόγος βάρους Fe_3O_4 :CNTs 2:1).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ-ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια παρατίθενται συνοπτικά η κωδικοποίηση των πρώτων υλών ανάλογα με την αρχική διαθέσιμη ποσότητα νανοσωλήνων, την αρχική ποσότητα του εγκλεισμένου σιδήρου και τον αρχικό αριθμό των καρβοξυλομάδων. Επίσης παρατίθεται η κωδικοποίηση των τελικών δειγμάτων ανάλογα με τις συνθήκες οξείδωσης και το ποσοστό του χλωριούχου σιδήρου που προστέθηκε.

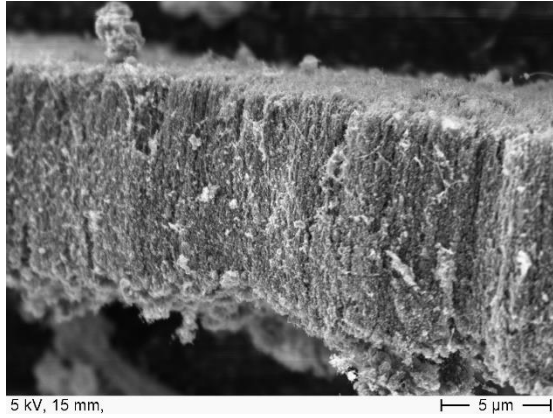
Ονομασία πρώτης ύλης	Αρχική διαθέσιμη ποσότητα νανοσωλήνων (mg)	Αρχική ποσότητα εγκλεισμένου Fe (ποσοστιαία)	Αριθμός αρχικών καρβοξυλομάδων (ποσοστιαία)
Glonatech COOH	150	0%	5,5%
BNC1541-BNC1649	90	35-50%	0%
BNC-1539	50	35-50%	0%
BNC-1315	50	35-50%	0%

Αρίθμηση τελικών δειγμάτων	Ποσότητα νανοσωλήνων που χρησιμοποιήθηκε (mg)	Ποσότητα χλωριούχου Fe που προστέθηκε (gr)	Συνθήκες Οξείδωσης (ώρες, αναλογία νιτρικού-θειικού διαλύματος)
1	30	0,2	Χωρίς περαιτέρω οξείδωση
2	30	0,2	3 ώρες, 3:1
3	30	0,2	6 ώρες, 3:1
4	15	0,05	3 ώρες, 3:1
5	15	0,1	3 ώρες, 3:1
6	15	0,05	6 ώρες, 3:1
7	15	0,1	6 ώρες, 3:1
8	15	0,05	3 ώρες, 1:3
9	13,8	0,092	3 ώρες, 1:3

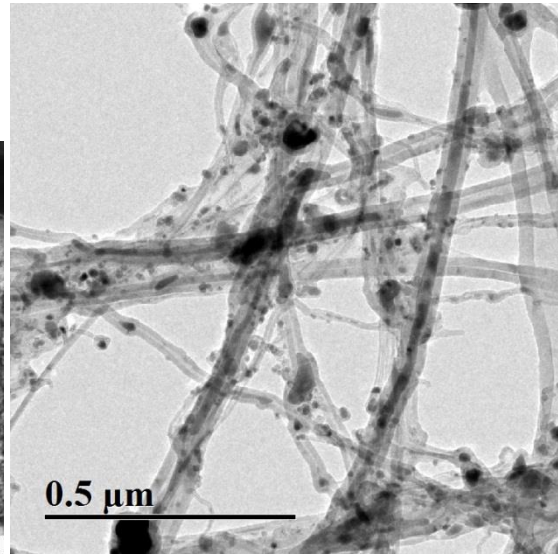
Για τα δείγματα 1, 2 και 3 χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη, οξειδωμένοι νανοσωλήνες της εταιρείας Glonatech, για τα δείγματα 4 και 5 χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη το μίγμα των νανοσωλήνων με κωδική ονομασία BNC1541-BNC1649, για τα δείγματα 6 και 7 χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη οι νανοσωλήνες με κωδική ονομασία BNC-1539 και για τα δείγματα 8 και 9 χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη οι νανοσωλήνες με κωδική ονομασία BNC-1315.

Η μελέτη των νανοσωλήνων έγινε στο μεγαλύτερο μέρος της με νανοσωλήνες άνθρακα με εγκλεισμένο σίδηρο σε ποσοστό 35-50%, οι οποίοι έχουν

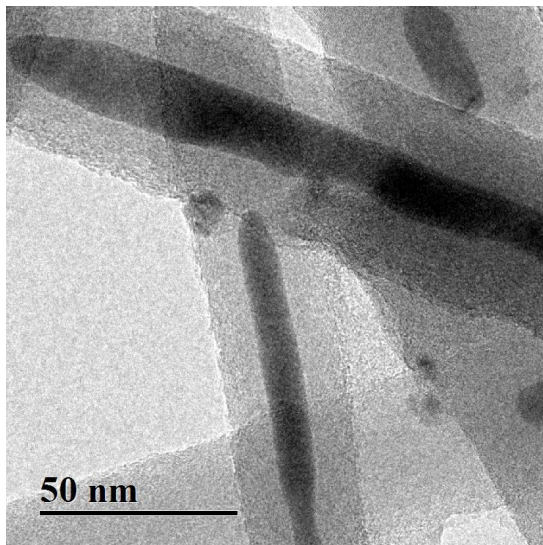
χαρακτηριστεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δέσμης (TEM) όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 5.1 Φωτογραφία SEM για την πρώτη ύλη BNC 1539



Εικόνα 5.2 Φωτογραφία TEM για την πρώτη ύλη BNC 1541



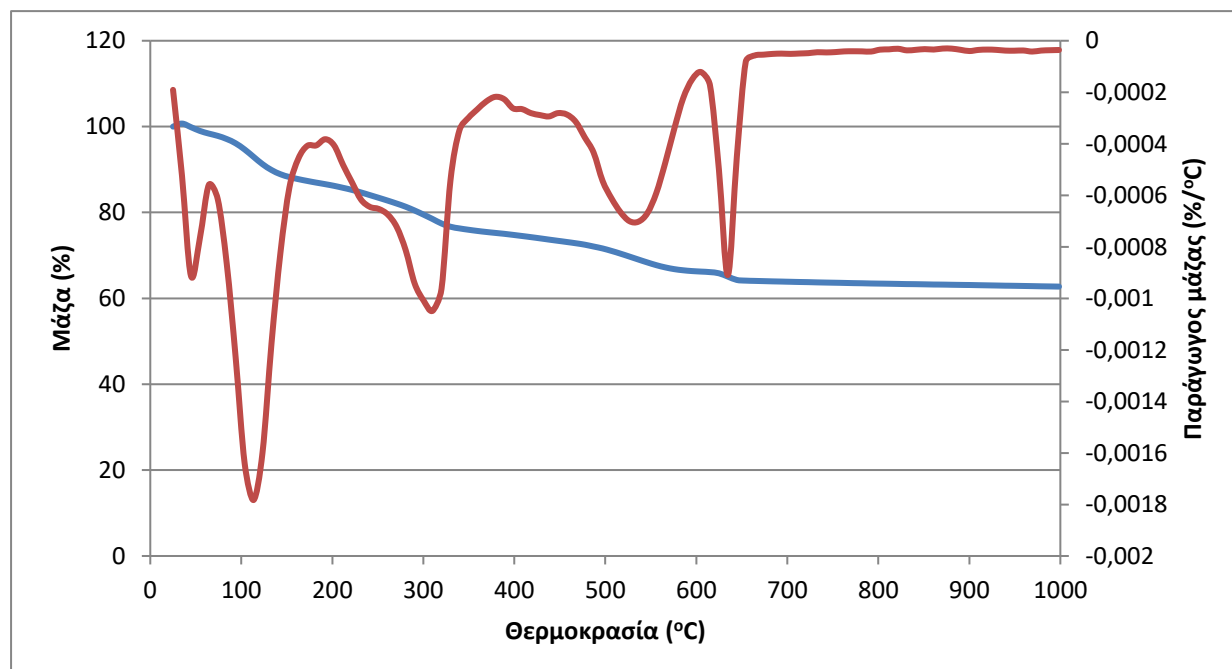
Εικόνα 5.3 Φωτογραφία TEM για την πρώτη ύλη BNC 1541

5.1 Ανάλυση με θερμοζυγό (TG)

Η ανάλυση με θερμοζυγό χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθούν οι θερμικές συμπεριφορές των δειγμάτων και το ποσοστό του σιδήρου, σε μορφή οξειδίων, που απέμεινε στα δείγματα μετά την μέτρηση. Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση με θερμοζυγό είναι οι εξής: αύξηση της θερμοκρασίας από 25 μέχρι 1000 °C με βήμα 10°C/λεπτό σε ατμόσφαιρα αέρα με ροή 50 mL/λεπτό.

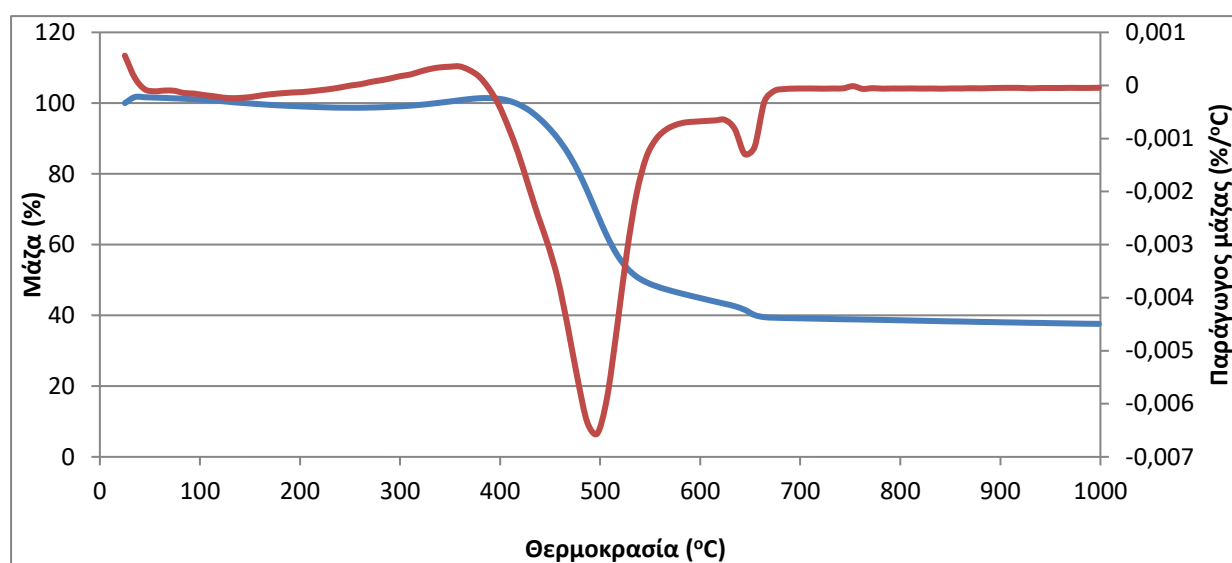
5.1.1 Αποτελέσματα-Διαγράμματα

Το δείγμα 1, για το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη οι οξειδωμένοι εμπορικοί νανοσωλήνες της εταιρείας Glonatech, δεν χρειάστηκε να οξειδωθεί αρχικά και δεν περιείχε αρχικά καθόλου εγκλεισμένο σίδηρο. Κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης για το δείγμα 1 το υπόλειμμα, που αντιστοιχεί σε μίγμα οξειδίων του σιδήρου, ήταν της τάξης του 62,7% προερχόμενο από τον σχηματισμένο μαγνητίτη κατά τη διάρκεια της διαλυτοθερμικής κατεργασίας. Επίσης, οι δύο πρώτες κορυφές στη παράγωγο της απώλειας μάζας απεικονίζουν την απώλεια υγρασίας (~50,~100), η κορυφή περίπου στους 300 °C απεικονίζει την απώλεια της αιθυλενογλυκόλης και οι τελευταίες κορυφές την απώλεια του άνθρακα δηλαδή των νανοσωλήνων (~530,~620). Αυτά φαίνονται και σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα που εξήχθη από την ανάλυση.

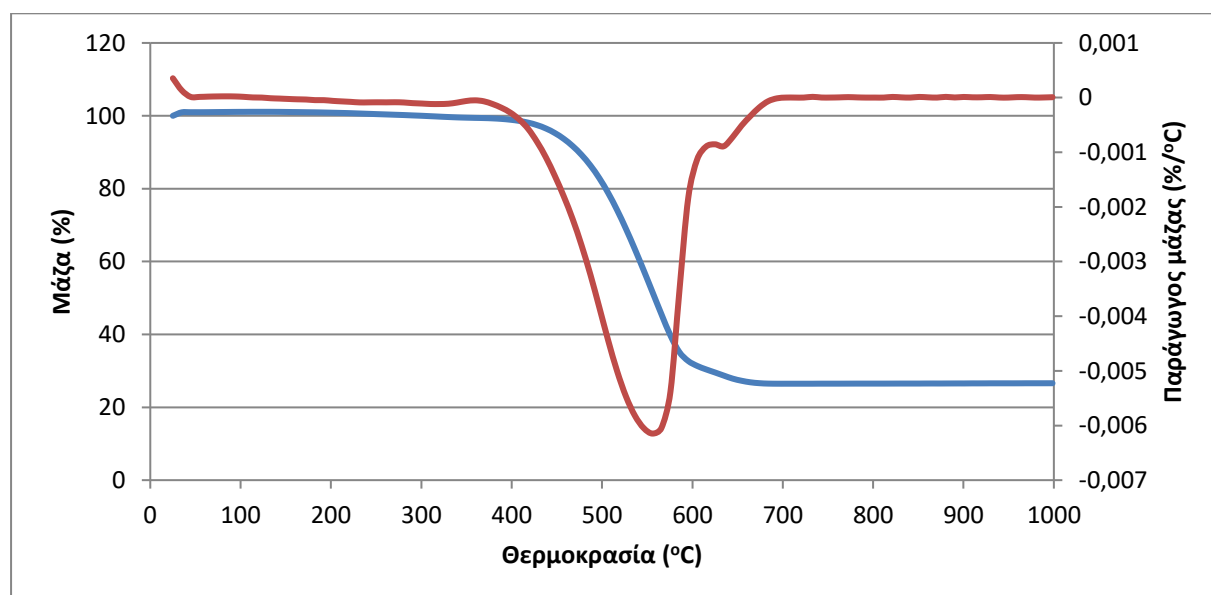


Διάγραμμα 5.1.1 Μετάβολη της μάζας των νανοσωλήνων για το δείγμα 1

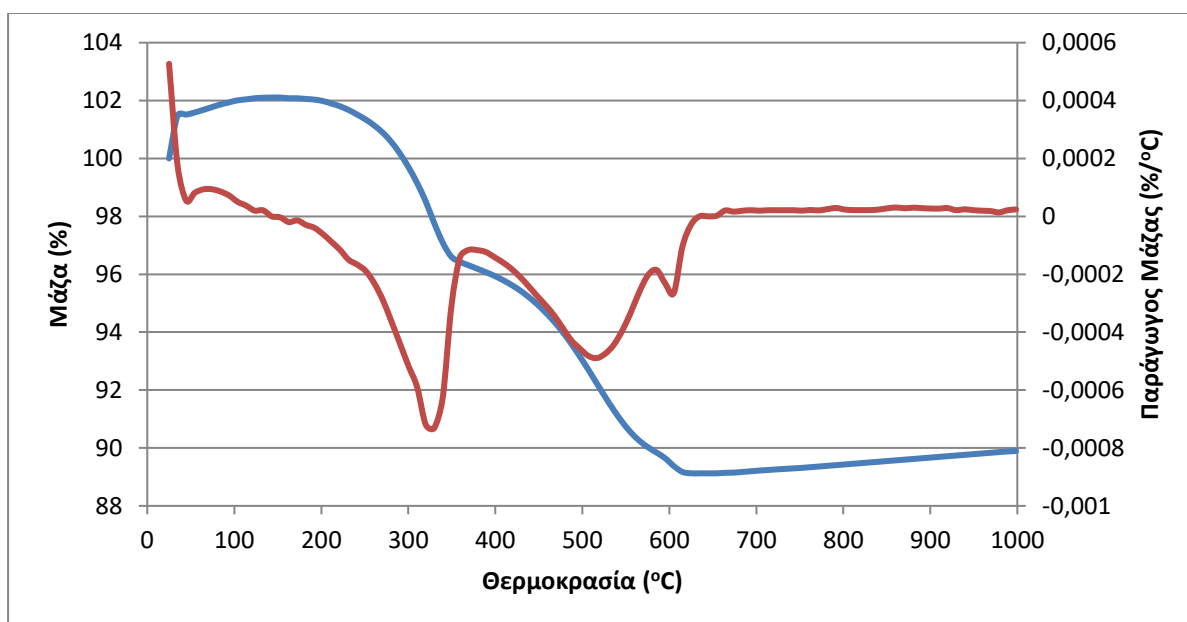
Το δείγμα 4 οξειδώθηκε για 3 ώρες με αναλογία διαλύματος νιτρικού-θεικού 3:1 και είχε αρχικά 35-50% εγκλεισμένου Fe. Στο δείγμα 4 προστέθηκαν 0,05 g χλωριούχου σιδήρου. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η αρχική ποσότητα Fe, η ποσότητα Fe μετά την οξείδωση (26.6%) και η ποσότητα Fe που απέμεινε στους νανοσωλήνες τελικά (89.8%) ως υπόλειμμα σε μορφή οξειδίων του σιδήρου προερχόμενα από τον εγκλεισμένο σίδηρο στους CNTs και το σχηματισμένο μαγνητίτη. Οι κορυφές της παραγώγου της απώλειας μάζας στους 400-600 °C απεικονίζουν την απώλεια του άνθρακα δηλαδή των νανοσωλήνων και η κορυφή στο τελικό διάγραμμα περίπου στους 300 °C απεικονίζει την απώλεια της αιθυλενογλυκόλης.



Διάγραμμα 5.1.2 Αρχική ποσότητα Fe σε μορφή οξειδίων στο δείγμα 4

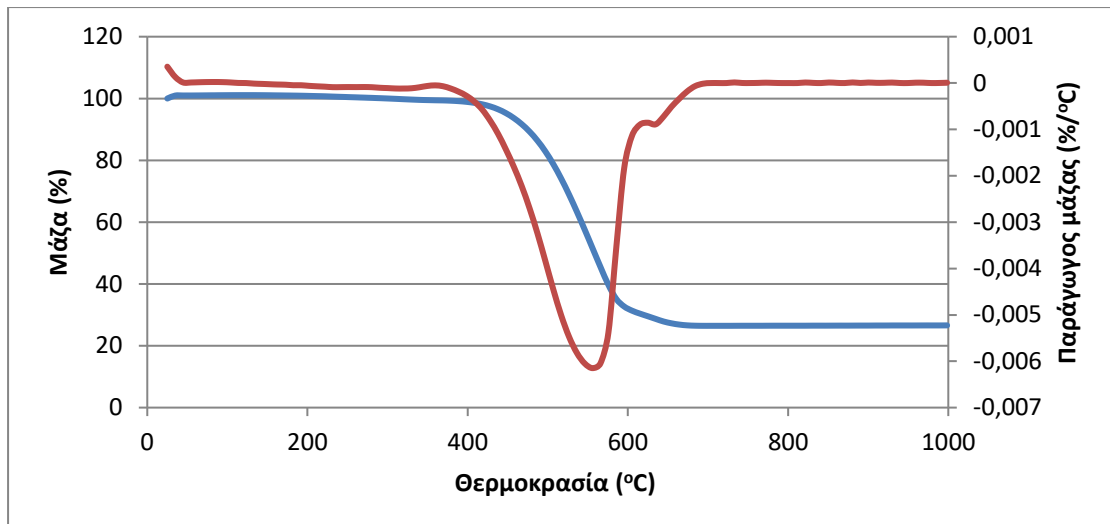


Διάγραμμα 5.1.3 Ποσότητα οξειδίων Fe μετά την οξείδωση στο δείγμα 4



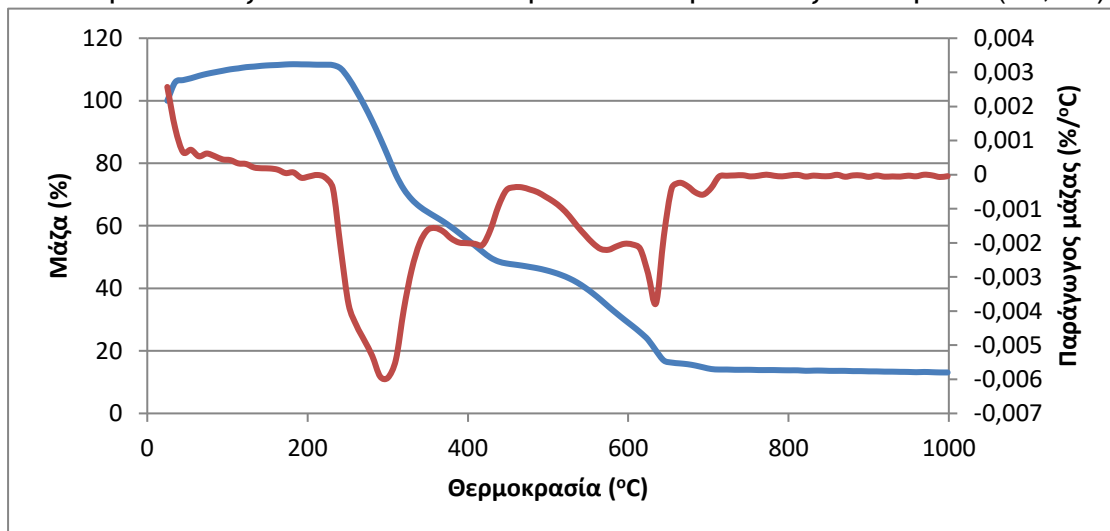
Διάγραμμα 5.1.4 Τελική ποσότητα οξειδίων Fe στο δείγμα 4

Το δείγμα 5 οξειδώθηκε και αυτό για 3 ώρες με αναλογία διαλύματος νιτρικού-θειικού 3:1. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια πρώτη ύλη με το δείγμα 4 (BNC1541-BNC1649) και είχε αρχικά 35-50% εγκλεισμένου Fe. Στο δείγμα 5 προστέθηκαν 0,1 g χλωριούχου σιδήρου. Κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης για το δείγμα 5 το υπόλειμμα, που αντιστοιχεί σε μίγμα οξειδίων του σιδήρου, ήταν της τάξης του 26,6% μετά την οξείδωση προερχόμενο από τον εγκλεισμένο σίδηρο στους CNTs. Στο παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η ποσότητα οξειδίων Fe μετά την οξείδωση (26,6%). Οι κορυφές της παραγωγού της απώλειας μάζας στους 400-600 °C απεικονίζουν την απώλεια του άνθρακα δηλαδή των νανοσωλήνων.



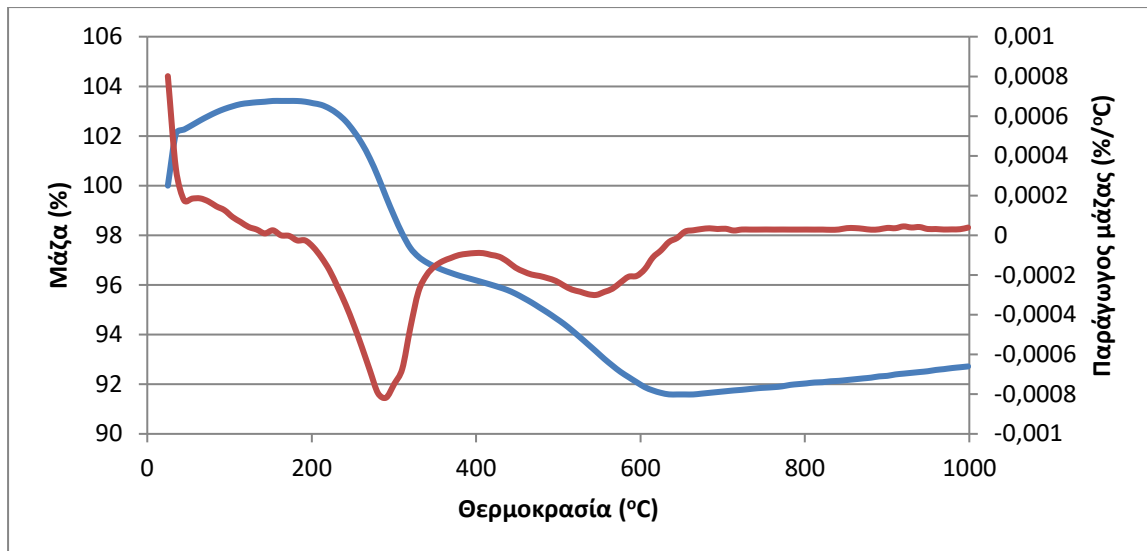
Διάγραμμα 5.1.5 Ποσότητα Fe μετά την οξείδωση στο δείγμα 5

Τα δείγματα 6 και 7 οξειδώθηκαν για 6 ώρες με αναλογία διαλύματος νιτρικού-θεικού 3:1 και είχε αρχικά 35-50% εγκλεισμένου Fe. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε είναι οι CNTs με κωδική ονομασία BNC-1539. Στο δείγμα 6 προστέθηκαν 0,05 g χλωριούχου σιδήρου ενώ στο δείγμα 7 προστέθηκαν 0,1 g χλωριούχου σιδήρου. Κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης για τα δείγματα 6 και 7 το υπόλειμμα, που αντιστοιχεί σε μίγμα οξειδίων του σιδήρου, ήταν της τάξης του 13,1% μετά την οξείδωση προερχόμενο από τον εγκλεισμένο σίδηρο στους CNTs. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η ποσότητα οξειδίων Fe μετά την οξείδωση (13,1%).



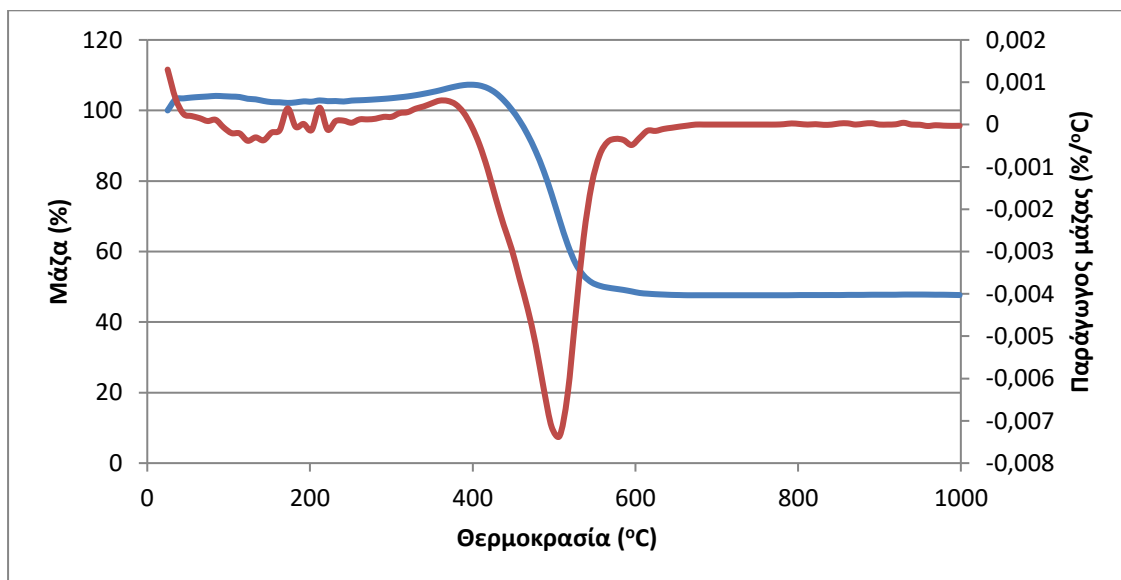
Διάγραμμα 5.1.6 Θερμοδιάγραμμα των οξειδωμένων CNT's που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για την παρασκευή των δειγμάτων 6 και 7.

Κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης για το δείγμα 7, το υπόλειμμα, που αντιστοιχεί σε μίγμα οξειδίων του σιδήρου, ήταν της τάξης του 92,7% προερχόμενο από τον εγκλεισμένο σίδηρο στους CNTs και το σχηματισμένο μαγνητίτη τελικά. Επίσης στο παρακάτω διάγραμμα η κορυφή περίπου στους 300 °C απεικονίζει την απώλεια της αιθυλενογλυκόλης.

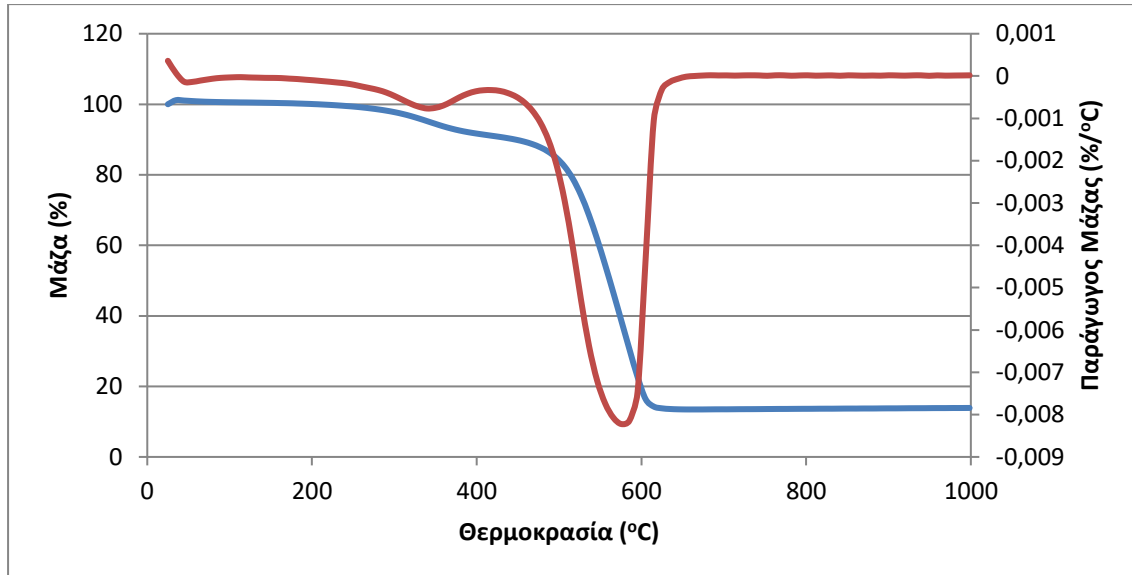


Διάγραμμα 5.1.7 Τελική ποσότητα οξειδίων Fe στο δείγμα 7

Τα δείγματα 8,9 οξειδώθηκαν για 3 ώρες με αναλογία διαλύματος νιτρικού-θεικού 1:3 και είχαν αρχικά 35-50% εγκλεισμένου Fe. Στο δείγμα 8 προστέθηκαν 0,05 g χλωριούχου σιδήρου ενώ στο δείγμα 9 προστέθηκαν 0,1 g. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η αρχική ποσότητα Fe και η ποσότητα Fe μετά την οξείδωση (13.8 %) ως υπολείμματα σε μορφή οξειδίων του σιδήρου προερχόμενα από τον εγκλεισμένο σίδηρο στους CNTs. Οι κορυφές στους 400-600 °C απεικονίζουν την απώλεια του άνθρακα δηλαδή των νανοσωλήνων.



Διάγραμμα 5.1.8 Αρχική ποσότητα Fe στα δείγματα 8 και 9



Διάγραμμα 5.1.9 Ποσότητα οξειδίων Fe μετά την οξείδωση στα δείγματα 8 και 9

Από τα παραπάνω στοιχεία προέκυψε ότι οι νανοσωλήνες που οξειδώθηκαν είχαν υψηλότερο σχηματισμό νανοσωματιδίων Fe_3O_4 στο τελικό δείγμα από ότι εκείνων που δεν έγινε οξείδωση αρχικά. Επίσης τα δείγματα που οξειδώθηκαν για 6 ώρες, ενώ μετά την οξείδωση είχαν λιγότερο ποσοστό σιδήρου τελικά είχαν υψηλότερο σχηματισμό νανοσωματιδίων Fe_3O_4 από ότι τα δείγματα που οξειδώθηκαν για 3 ώρες. Τέλος, η διαφορά στην αναλογία του νιτρικού-θειικού διαλύματος είχε ως αποτέλεσμα μία μικρή διαφορά στον σίδηρο που απέμεινε μετά την οξείδωση, με την αναλογία 1:3 νιτρικό-θειικό να εμφανίζει περισσότερο Fe, σε μορφή οξειδίων, μετά την οξείδωση.

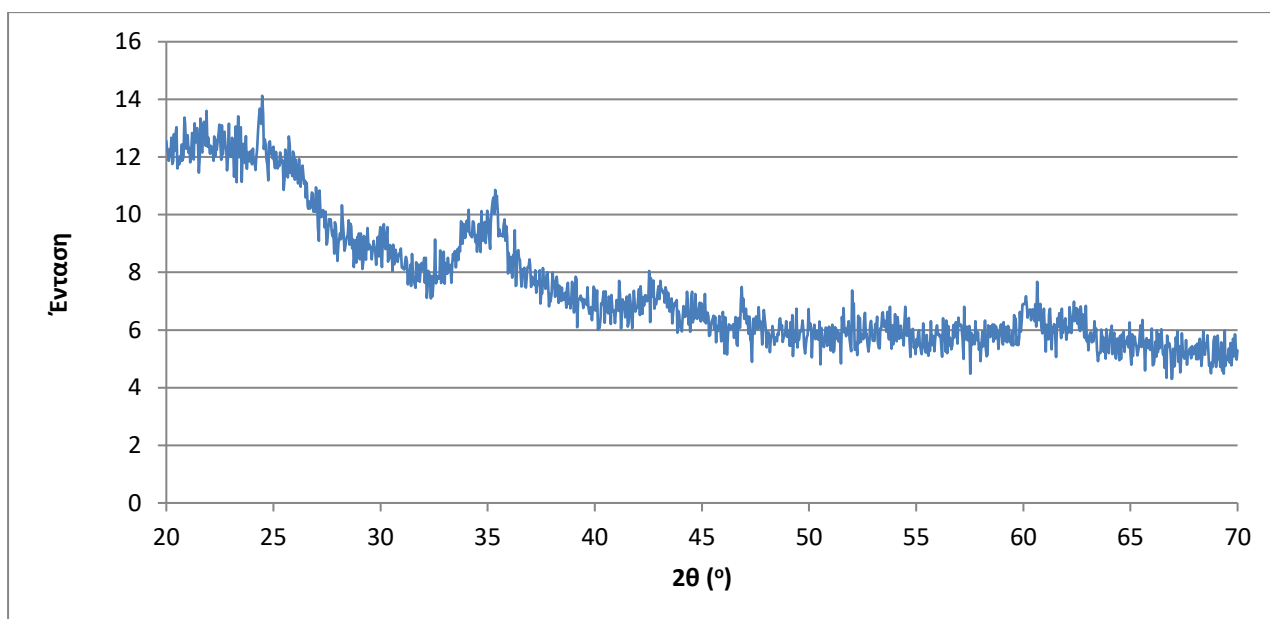
5.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της ύπαρξης μαγνητίτη στα δείγματα. Επίσης, ταυτοποιήθηκαν και άλλες κρυσταλλικές ενώσεις όπως ο σεμεντίτης (Fe_3C).

5.2.1 Αποτελέσματα-Διαγράμματα

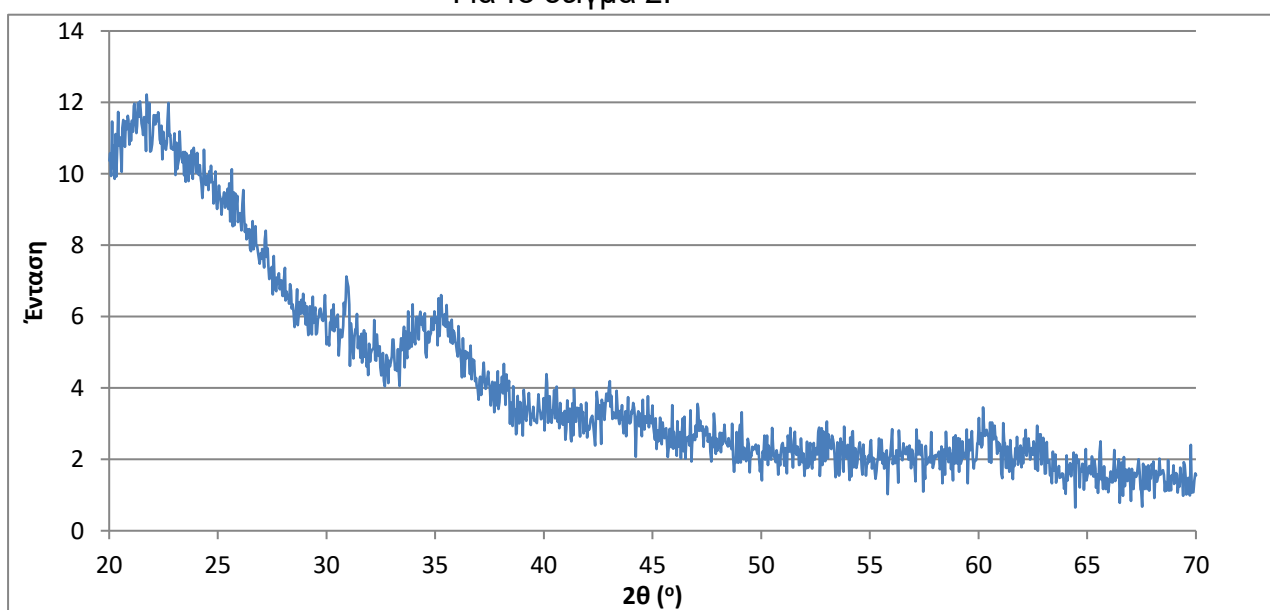
Παρακάτω παρατείνονται τα διαγράμματα XRD για τα 9 δείγματα μετά το σχηματισμό μαγνητίτη.

Για το δείγμα 1:



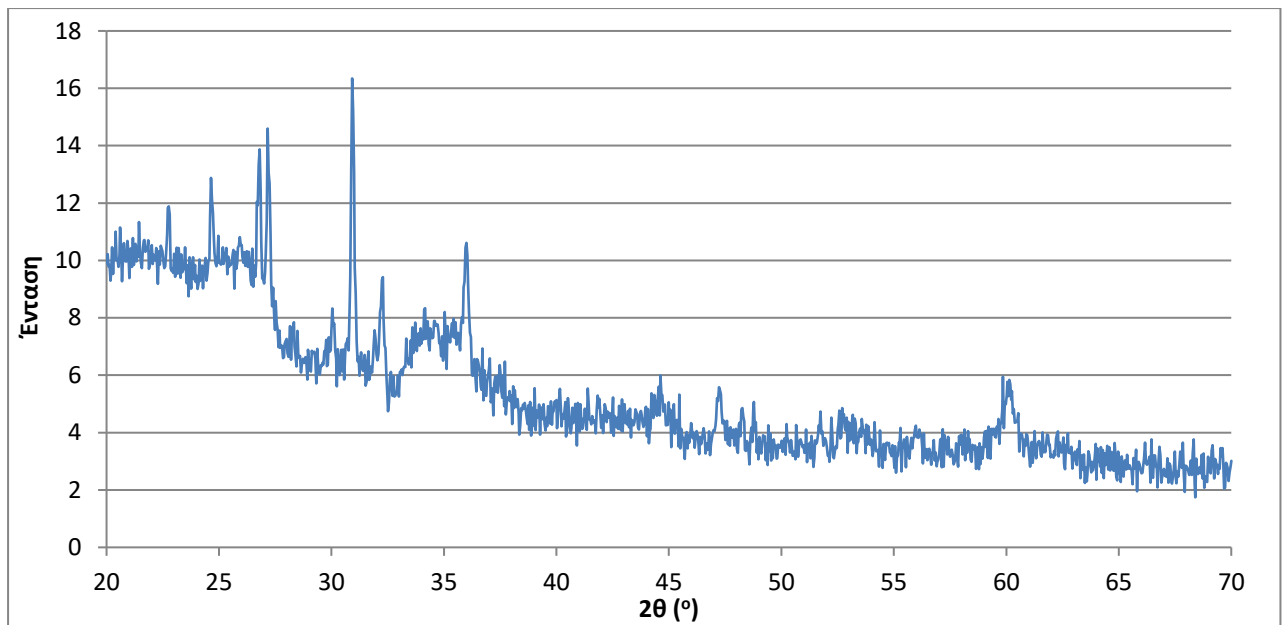
Διάγραμμα 5.2.1 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 1

Για το δείγμα 2:



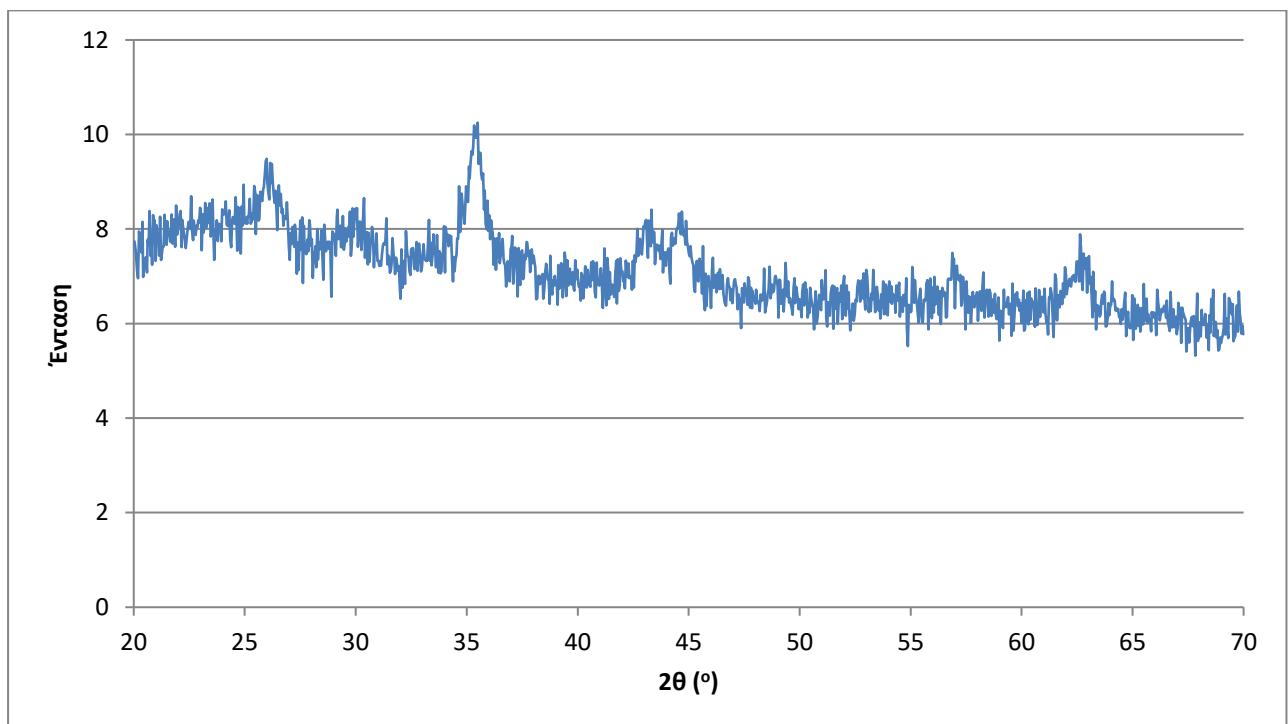
Διάγραμμα 5.2.2 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 2

Για το δείγμα 3:



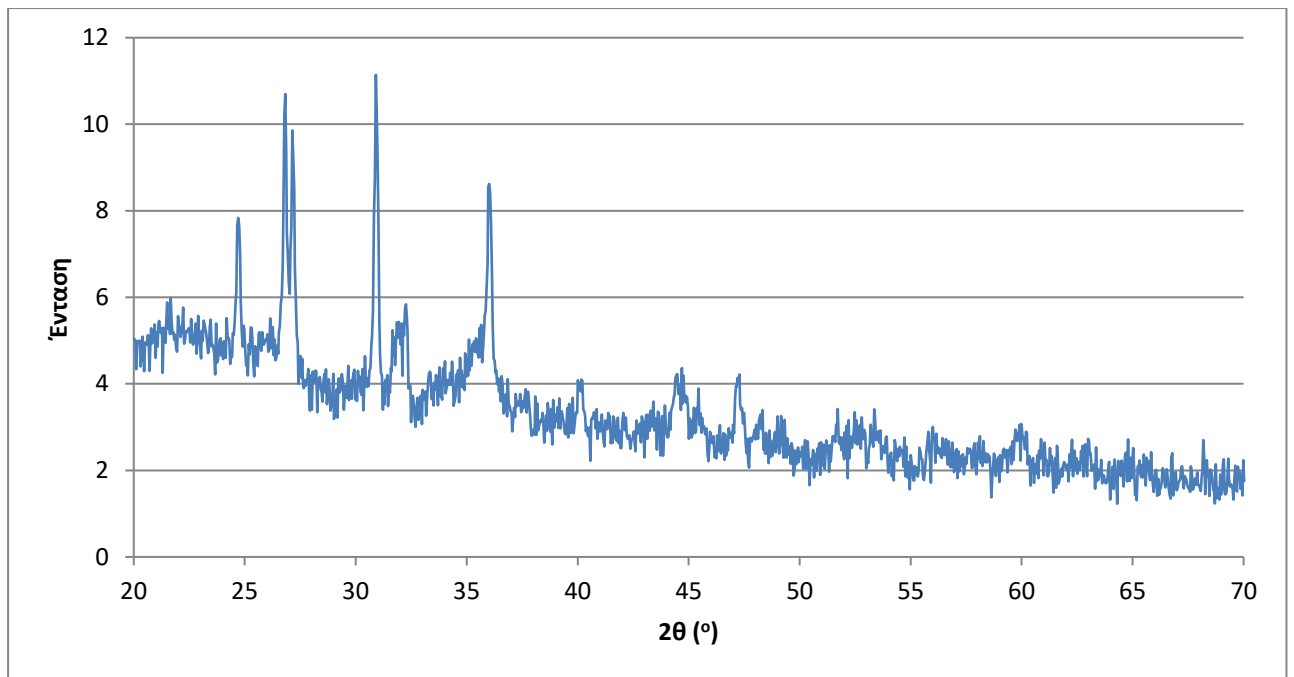
Διάγραμμα 5.2.3 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 3

Για το δείγμα 4:



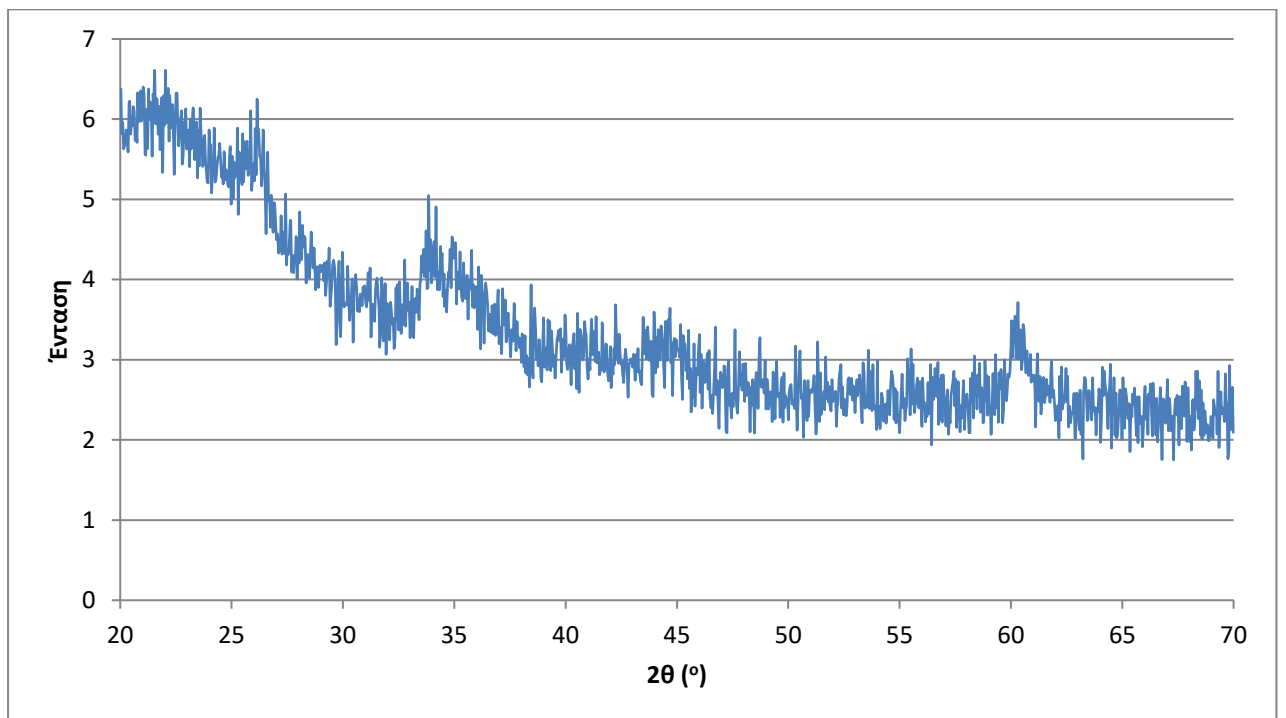
Διάγραμμα 5.2.4 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 4

Για το δείγμα 5:



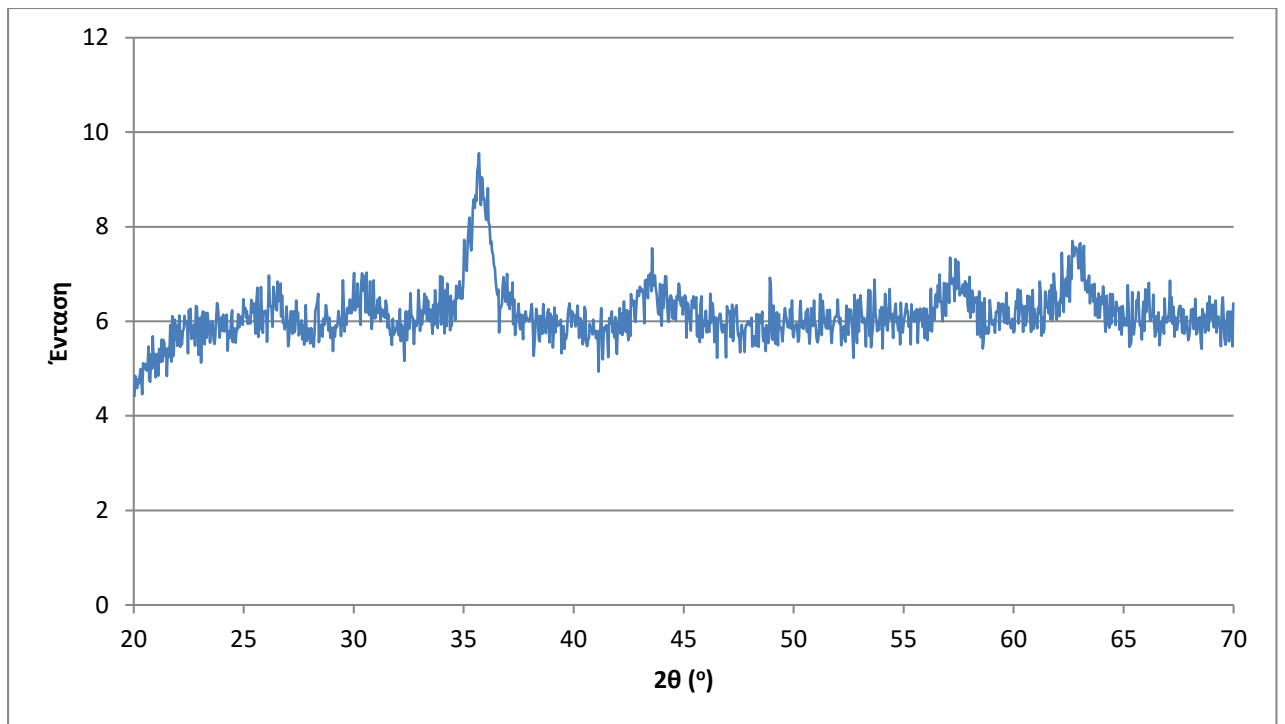
Διάγραμμα 5.2.5 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 5

Για το δείγμα 6:



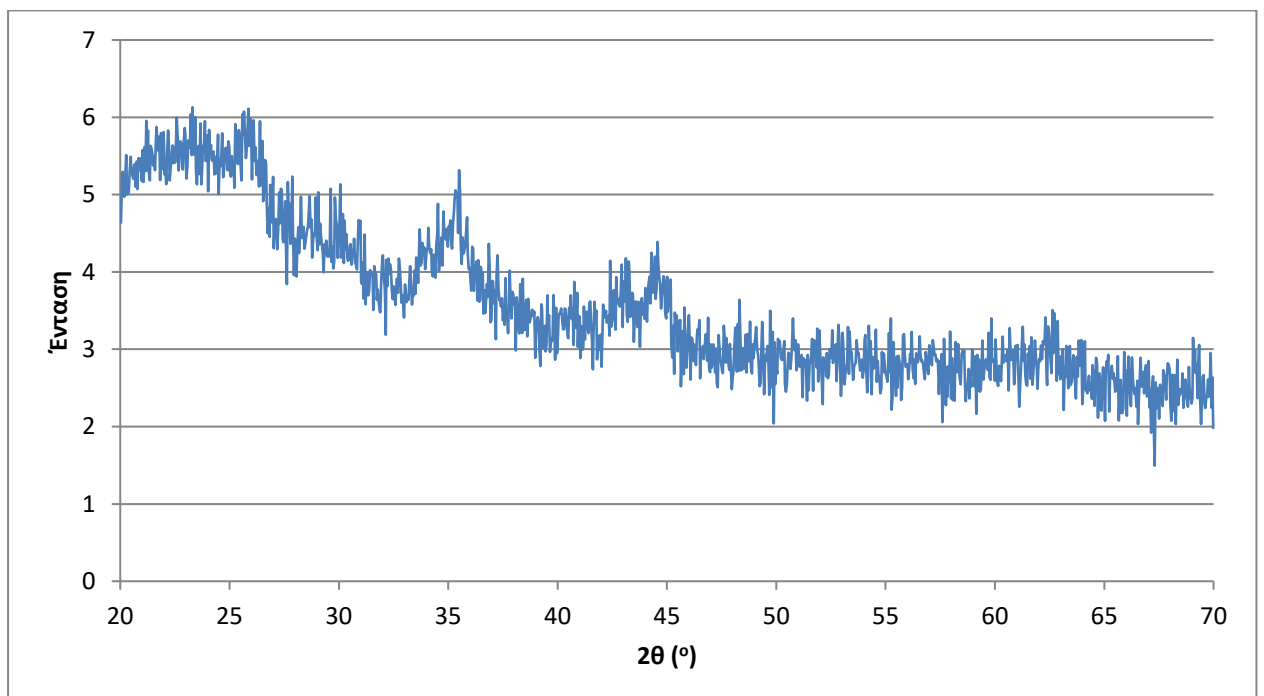
Διάγραμμα 5.2.6 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 6

Για το δείγμα 7:



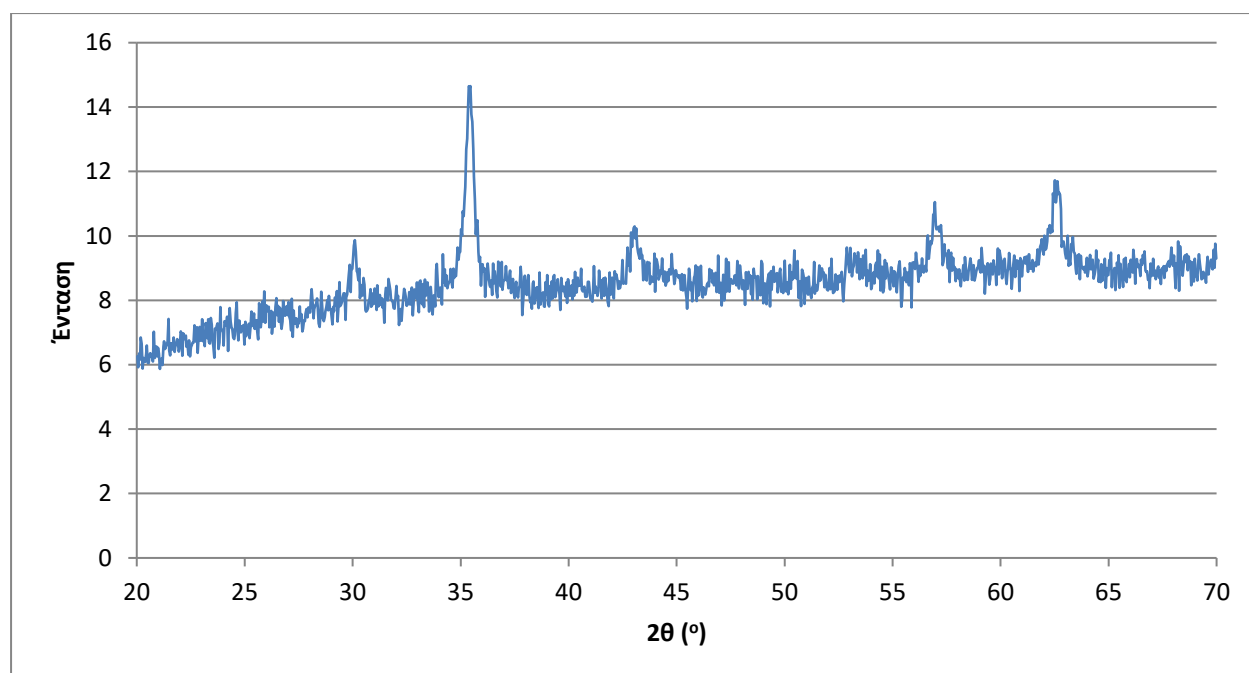
Διάγραμμα 5.2.7 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 7

Για το δείγμα 8:



Διάγραμμα 5.2.8 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 8

Για το δείγμα 9:



Διάγραμμα 5.2.9 Διάγραμμα XRD για το δείγμα 9

Από τις παραπάνω πληροφορίες προέκυψε ότι στο δείγμα που δεν οξειδώθηκε σχηματίστηκε λιγότερος μαγνητίτης από τα δείγματα που οξειδώθηκαν και αυτό φαίνεται από τη διαφορά στις κορυφές στις 18,30,35,37,43,48,54,57,63 και 66 μοίρες που εκπροσωπούν τον μαγνητίτη. Επίσης, τα δείγματα που οξειδώθηκαν με αναλογία 1:3 διαλύματος νιτρικό-θειικό είχαν τελικά περισσότερο μαγνητίτη από ότι τα δείγματα που οξειδώθηκαν με 3:1 αναλογία. Ακόμη, τα δείγματα που οξειδώθηκαν για 3 ώρες είχαν τελικά λιγότερο σχηματισμένο μαγνητίτη από ότι τα δείγματα που οξειδώθηκαν για 6 ώρες. Τέλος, στις σειρές δειγμάτων στις οποίες όλες οι συνθήκες ήταν ίδιες εκτός από την ποσότητα του χλωριούχου σιδήρου που προστέθηκε (δείγματα 4-5,6-7,8-9) φάνηκε ότι στο δείγμα που υπήρχε περισσότερο χλωριούχο σίδηρο εμφανίστηκε τελικά και περισσότερος μαγνητίτης, όπως είναι αναμενόμενο. Τέλος, οι κορυφές στις 43 και στις 46 μοίρες δείχνουν την ύπαρξη του καρβιδίου του σεμεντίτη Fe_3C που έχει απομείνει από την πρώτη ύλη.

5.3 Φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

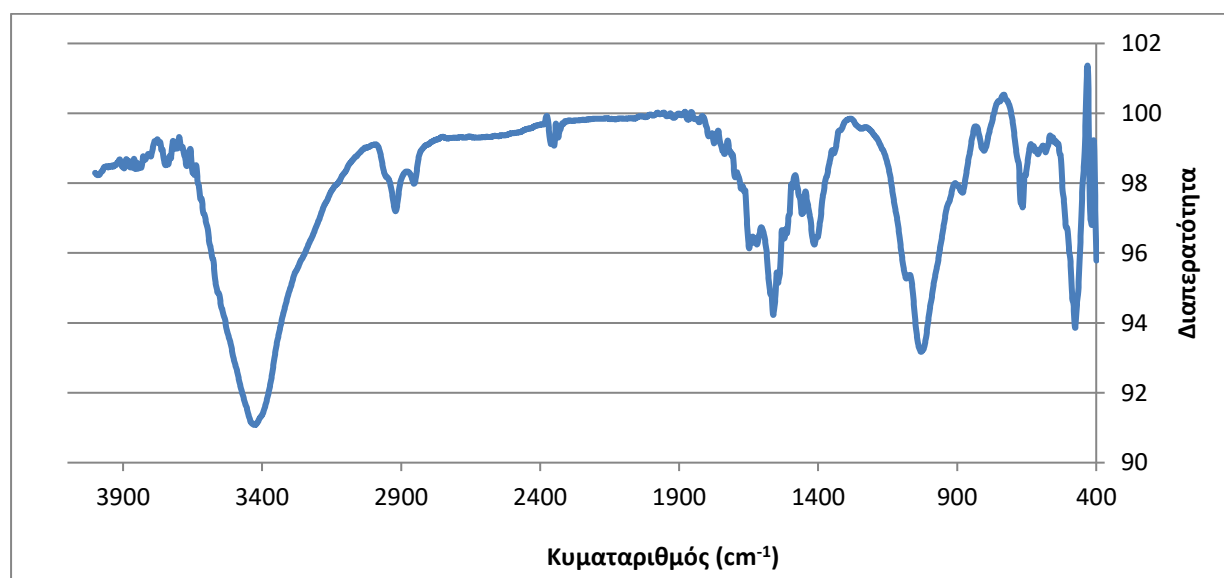
Η φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί η παρουσία των καρβοξυλομάδων για την μετέπειτα προσκόλληση του μαγνητίτη στην εξωτερική στοιβάδα των πολυφλοϊικών νανοσωλήνων. Επίσης, παρείχε πληροφορίες και για την παρουσία άλλων χημικών ομάδων, όπως οι υδροξυλομάδες και τα καρβονύλια.

5.3.1 Αποτελέσματα-Διαγράμματα

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα FTIR για τα δείγματα 1 (χωρίς περαιτέρω οξείδωση), 2 και 3 μετά την οξείδωση γνωρίζοντας ότι έχουν αρχικά 5,5% καρβοξυλομάδες εργαστηριακά και για τα δείγματα 4 έως 9 πριν και μετά την οξείδωση συγκριτικά. Για όλα τα δείγματα παρατείνονται τα τελικά διαγράμματα μετά την προσκόλληση των νανοσωματιδίων μαγνητίτη.

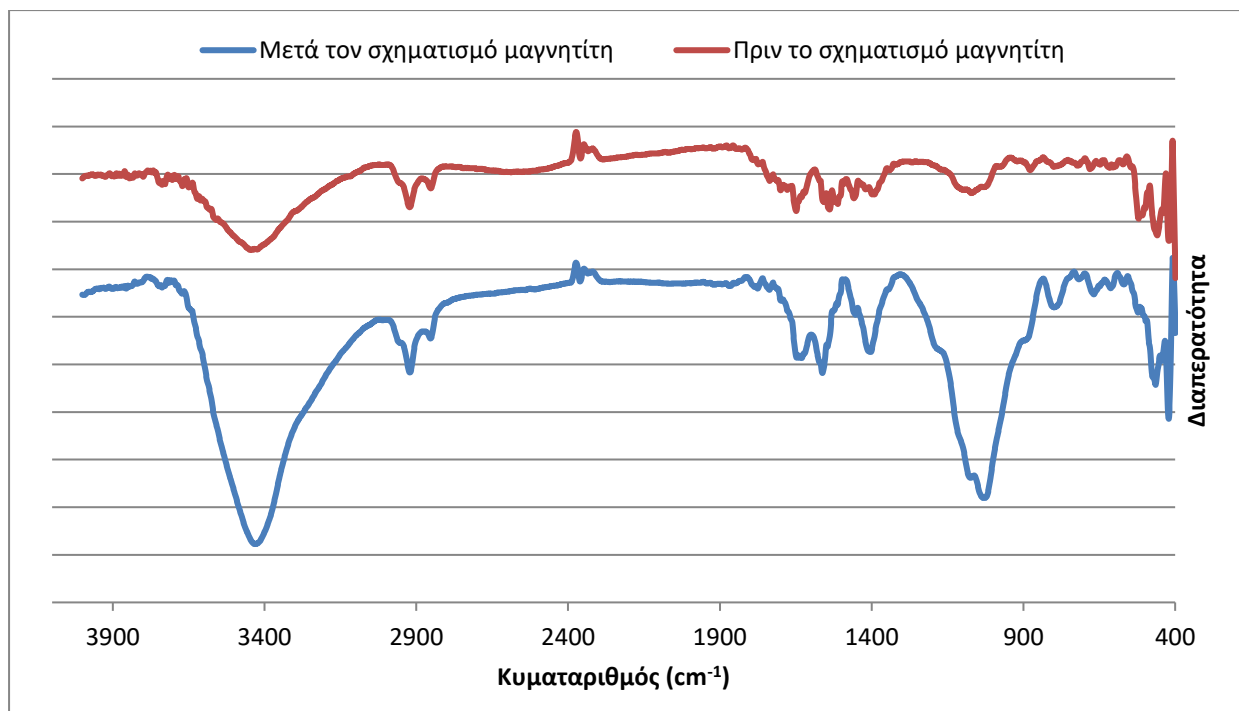
Για το δείγμα 1:

Η έντονη κορυφή που εμφανίζεται στους 1000 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O των εποξυ ή αλκοξυ ομάδων. Επιπλέον, οι κορυφές στους 1400 και 1600 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών των καρβοξυλομάδων.



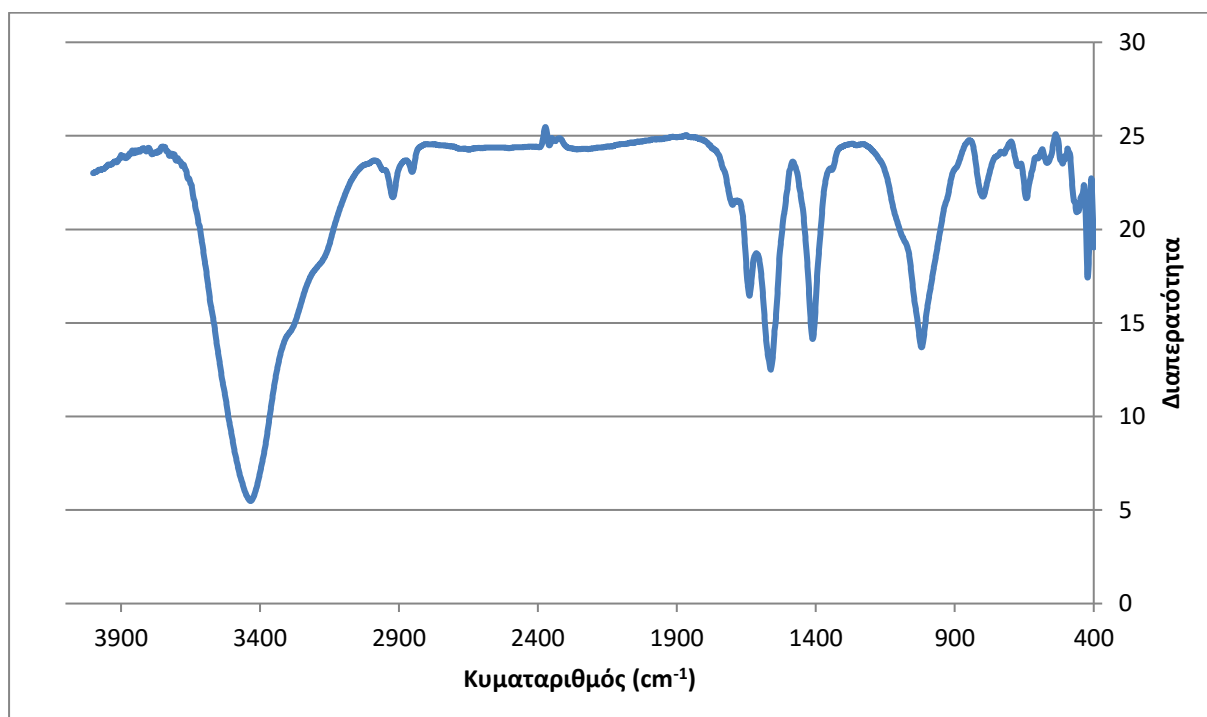
Διάγραμμα 5.3.1 Τελικό διάγραμμα FTIR για το δείγμα 1

Συγκριτικό διάγραμμα για το δείγμα 2 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη :



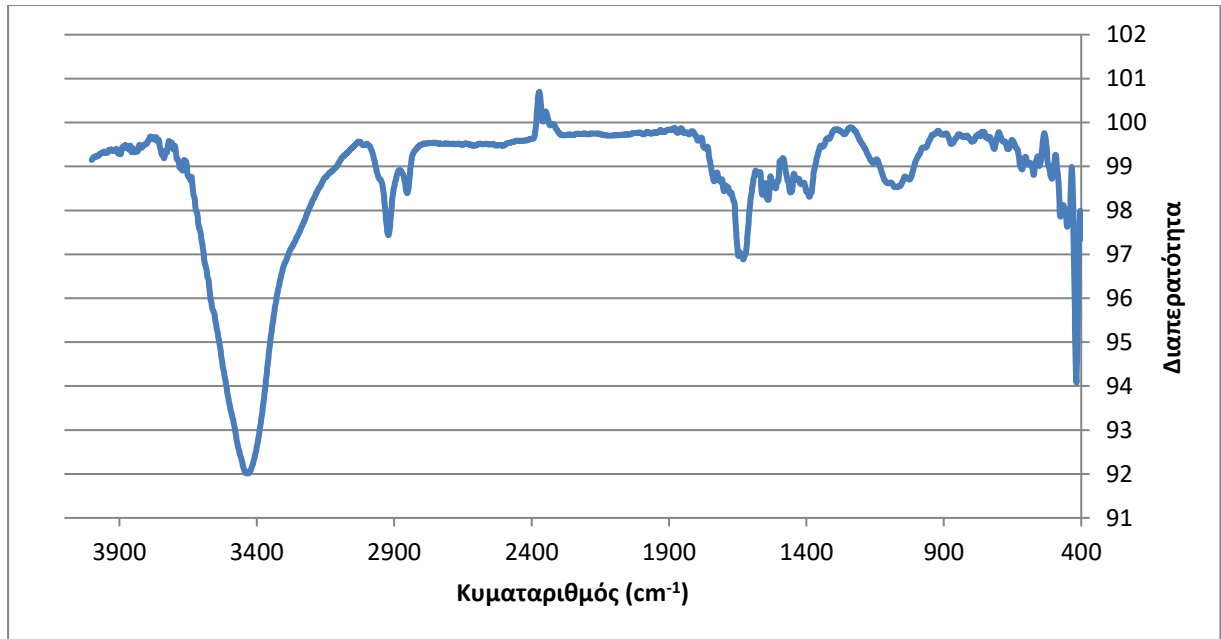
Διάγραμμα 5.3.2 Συγκριτικό διάγραμμα FTIR για το δείγμα 2 πριν και μετά τον σχηματισμό μαγνητίτη

Τελικό διάγραμμα για το δείγμα 3 :



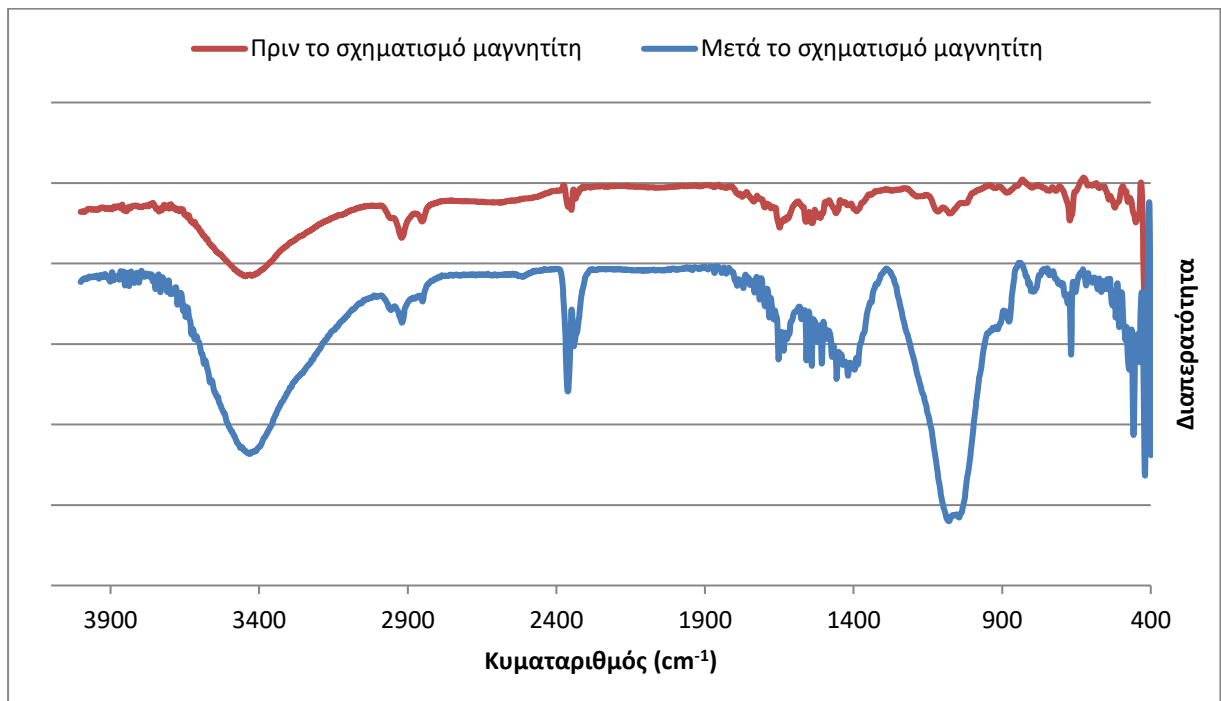
Διάγραμμα 5.3.3 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα 3 μετά τον σχηματισμό μαγνητίτη

Διάγραμμα για τα δείγματα 4 και 5 πριν την οξείδωση :

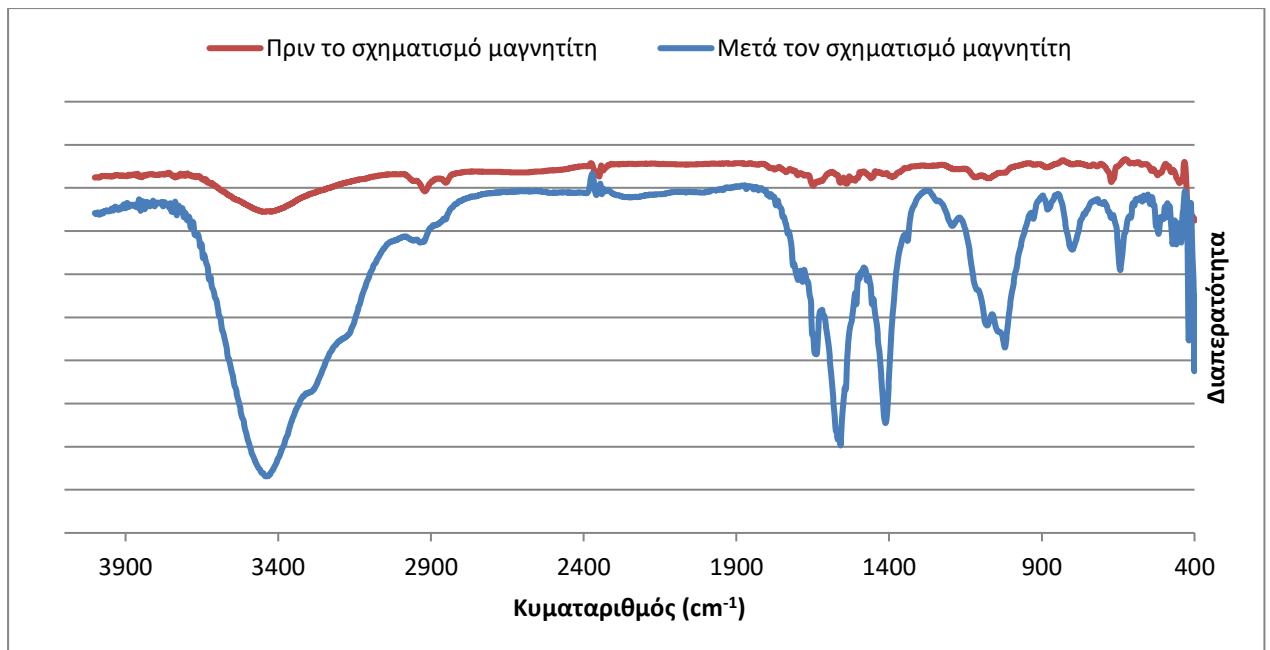


Διάγραμμα 5.3.4 Διάγραμμα FTIR για τα δείγματα 4 και 5 πριν την οξείδωση

Συγκριτικά διαγράμματα για τα δείγματα 4 και 5 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη :

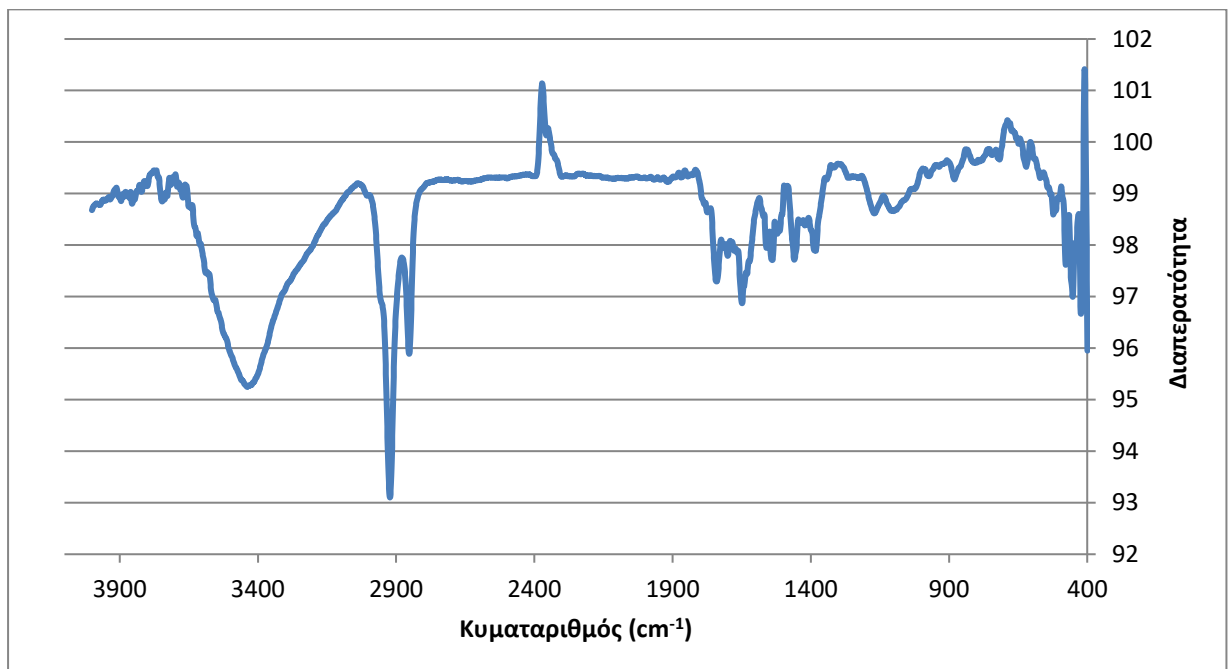


Διάγραμμα 5.3.5 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα 4 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη



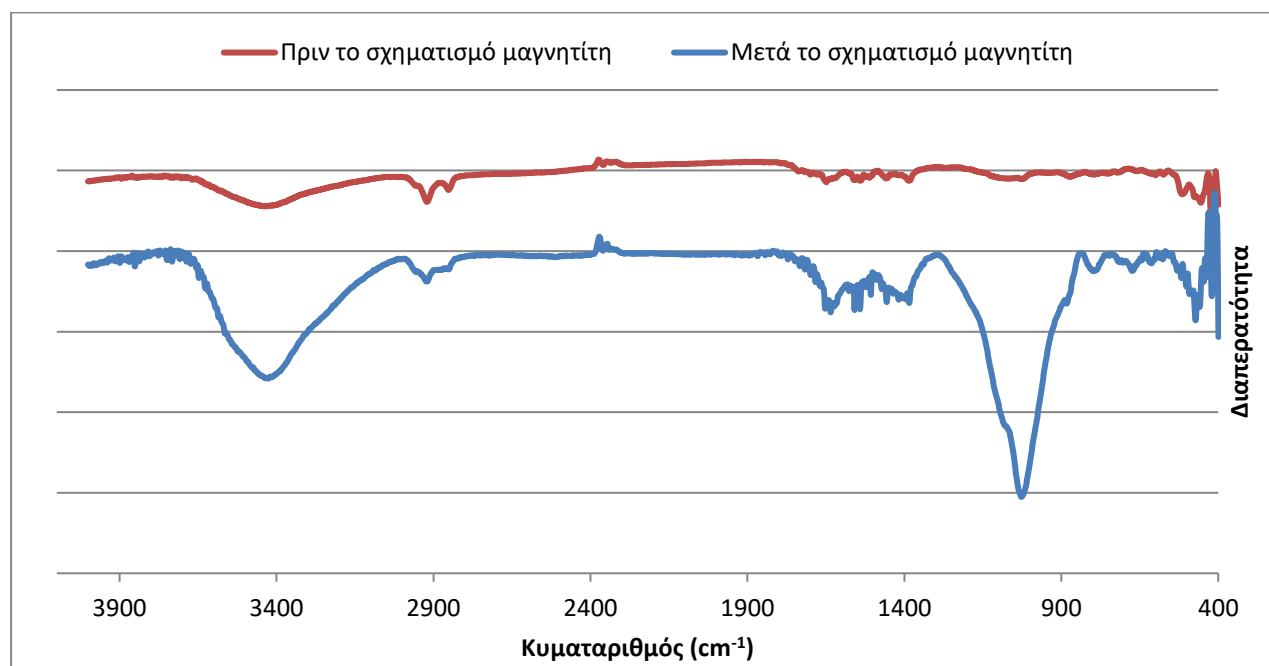
Διάγραμμα 5.3.6 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα 5 πριν και μετά τον σχηματισμό μαγνητίτη

Διάγραμμα για τα δείγματα 6 και 7 πριν την οξείδωση :

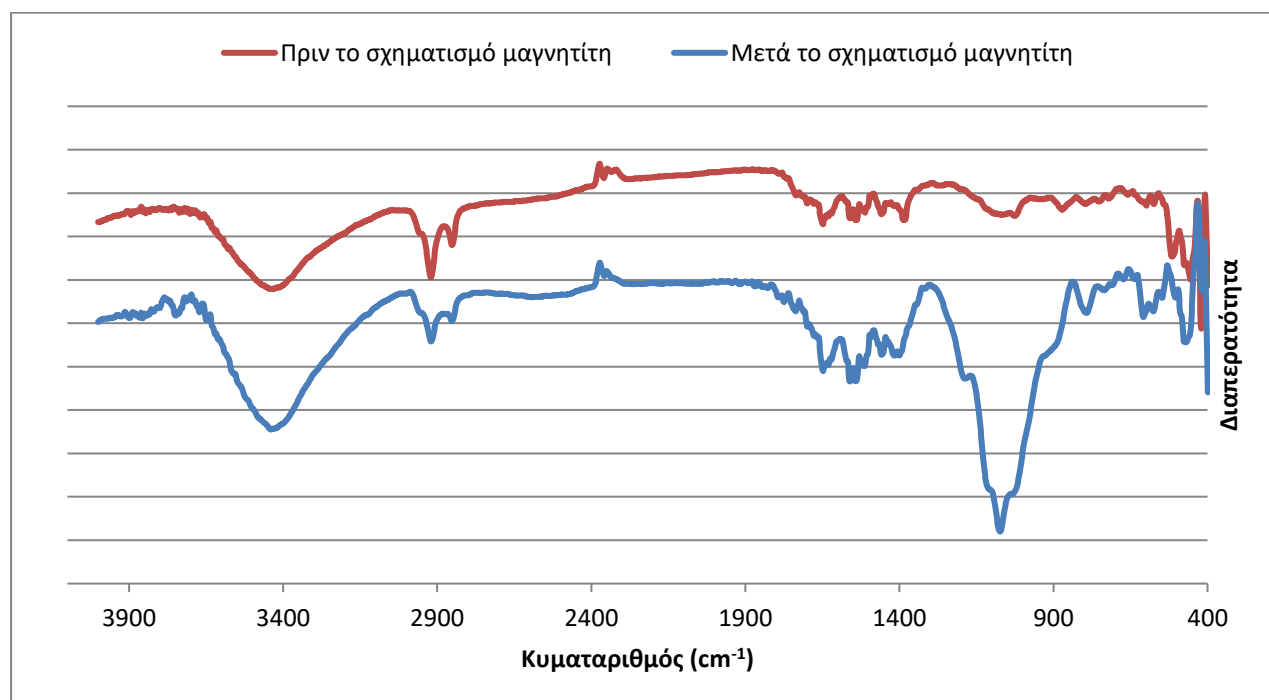


Διάγραμμα 5.3.7 Διάγραμμα FTIR για τα δείγματα 6 και 7 πριν την οξείδωση

Συγκριτικά διαγράμματα για τα δείγματα 6 και 7 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη :

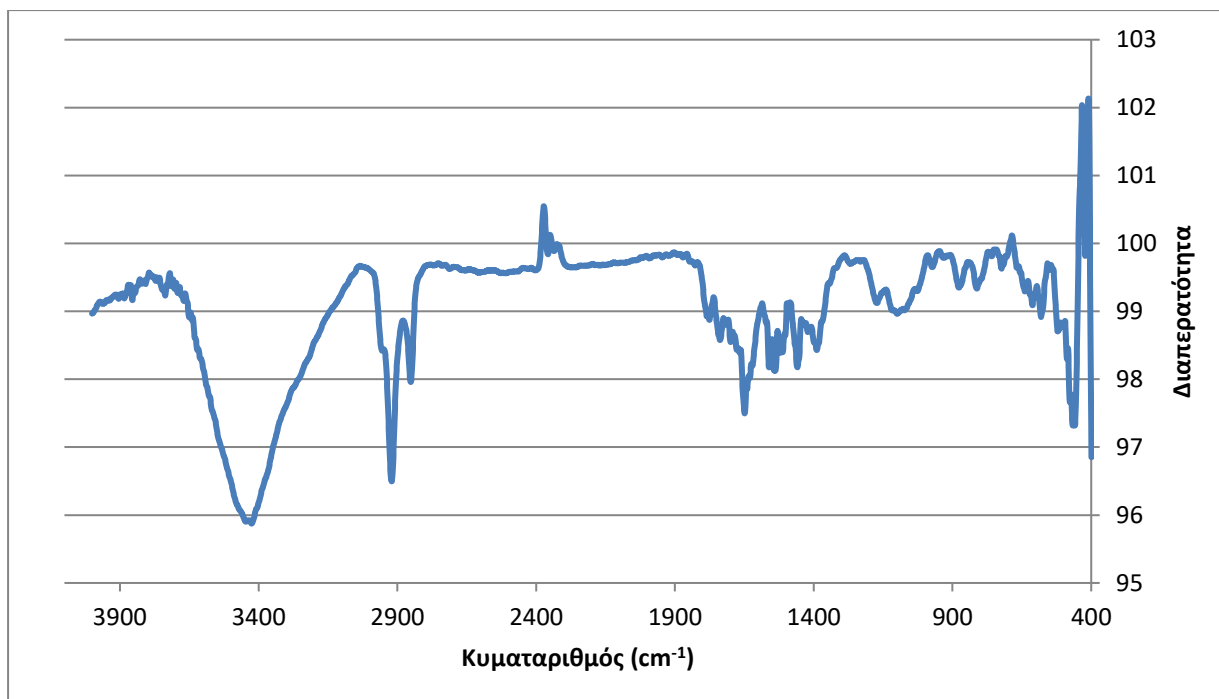


Διάγραμμα 5.3.8 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα 6 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη



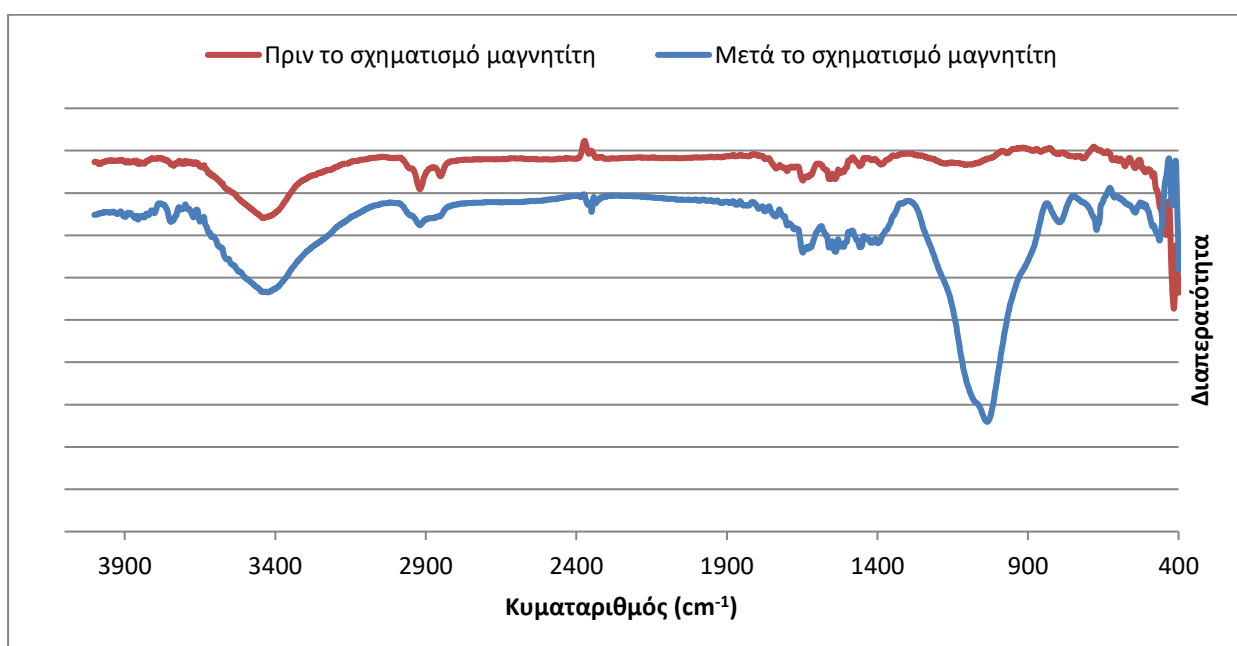
Διάγραμμα 5.3.9 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα 7 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη

Διάγραμμα για τα δείγματα 8 και 9 πριν την οξείδωση :

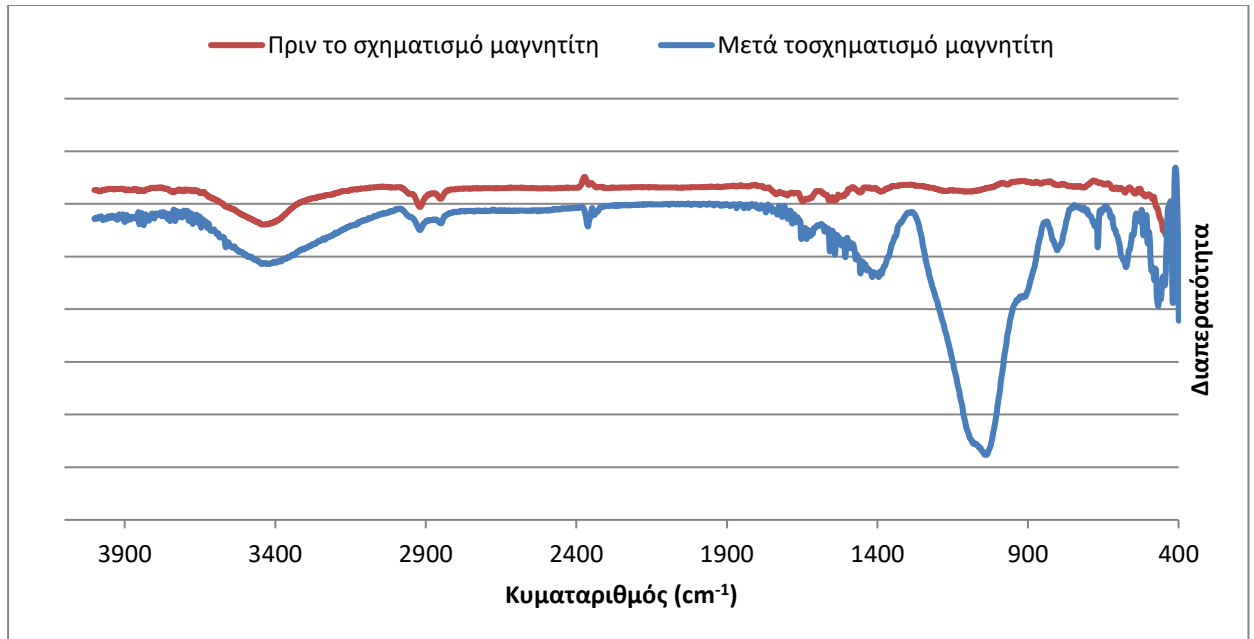


Διάγραμμα 5.3.10 Διάγραμμα FTIR για τα δείγματα 8 και 9 πριν την οξείδωση

Συγκριτικά διαγράμματα για τα δείγματα 8 και 9 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη :



Διάγραμμα 5.3.11 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα 8 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη



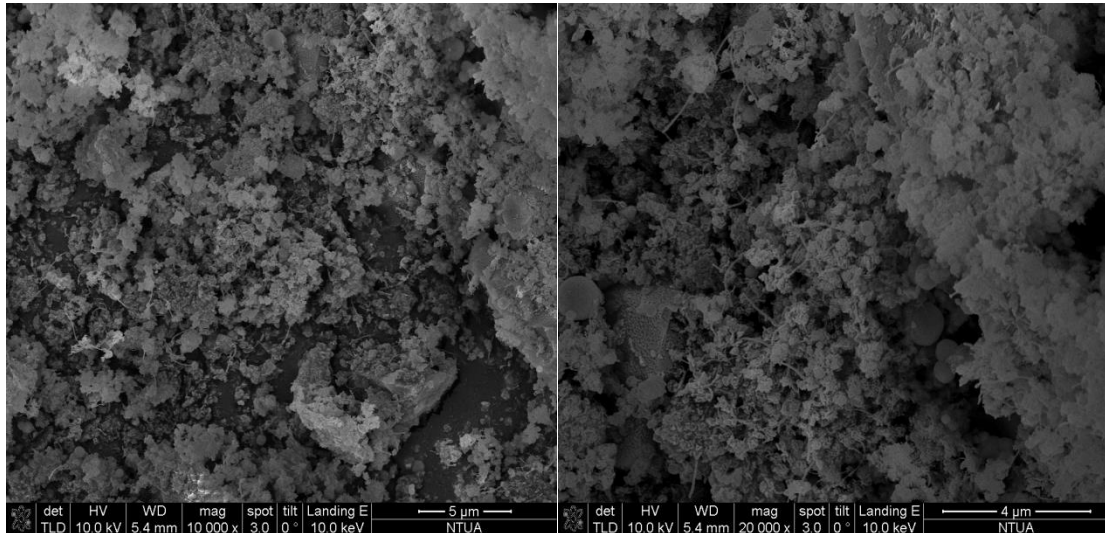
Διάγραμμα 5.3.12 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα 9 πριν και μετά το σχηματισμό μαγνητίτη

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι τα δείγματα που οξειδώθηκαν με 3:1 αναλογία νιτρικού-θειικού για 6 ώρες εμφανίζουν λιγότερες καρβοξυλομάδες από ότι τα αντίστοιχα δείγματα που οξειδώθηκαν 3 ώρες στις κορυφές 1400 και 1600 cm^{-1} . Επίσης, τα δείγματα που οξειδώθηκαν με αναλογία διαλύματος νιτρικού-θειικού 1:3 εμφανίζουν λιγότερες καρβοξυλομάδες από ότι τα δείγματα που οξειδώθηκαν σε αναλογία 3:1 διαλύματος. Τέλος, τα FTIR φάσματα των δειγμάτων μετά το σχηματισμό μαγνητίτη συγκριτικά με τα αντίστοιχα φάσματα των αρχικών δειγμάτων εμφανίζουν αύξηση στην ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στις αλκοξυ ή εποξυ ομάδες, περίπου στους 1000 cm^{-1} .

5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

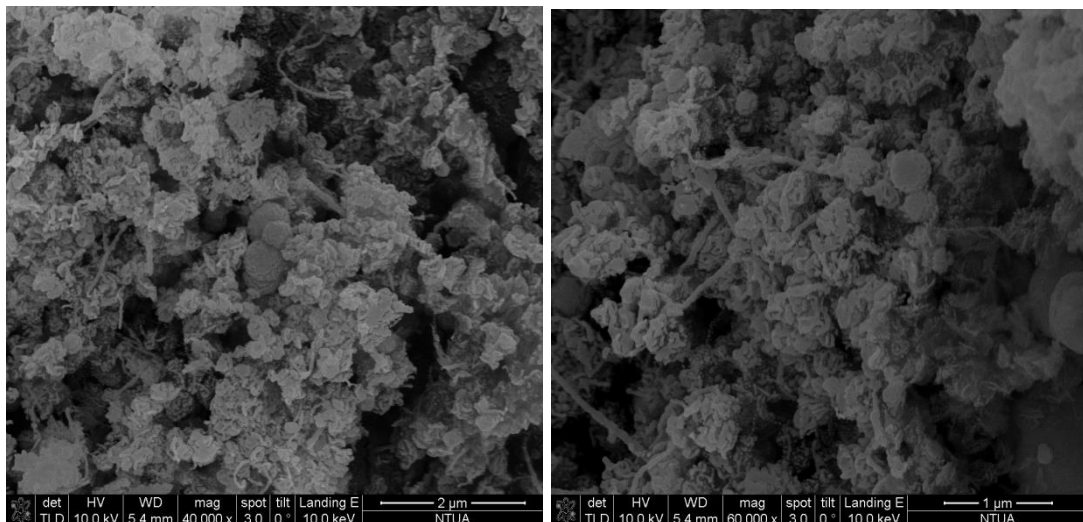
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της μορφολογίας της επιφάνειας των νανοϋβριδικών υλικών που παρασκευάστηκαν αλλά και για την διαπίστωση της ύπαρξης μαγνητίτη στα δείγματα. Παρακάτω παρουσιάζονται σχετικές εικόνες από την μορφολογία των δειγμάτων 4 και 8 σε διάφορες μεγεθύνσεις.

5.4.1 Αποτελέσματα



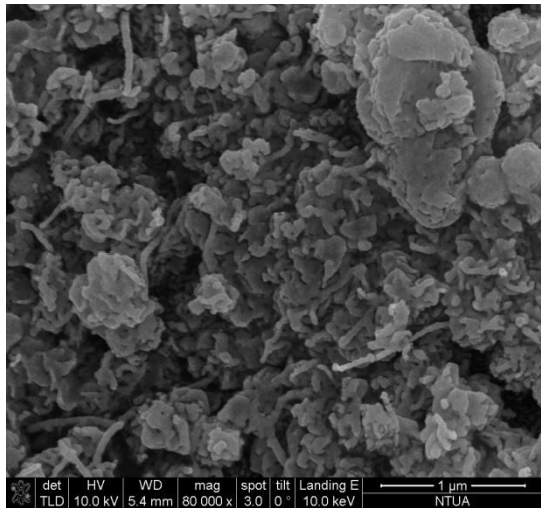
Εικόνα 5.4.1 Φωτογραφία SEM (x10000)
του δείγματος 4

Εικόνα 5.4.2 Φωτογραφία SEM (x20000)
του δείγματος 4

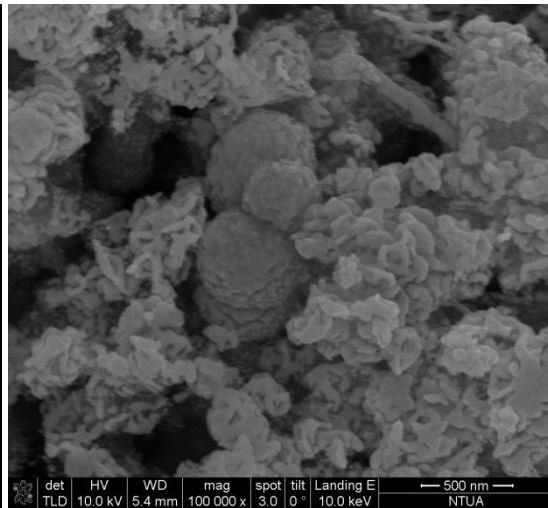


Εικόνα 5.4.3 Φωτογραφία SEM (x40000)
του δείγματος 4

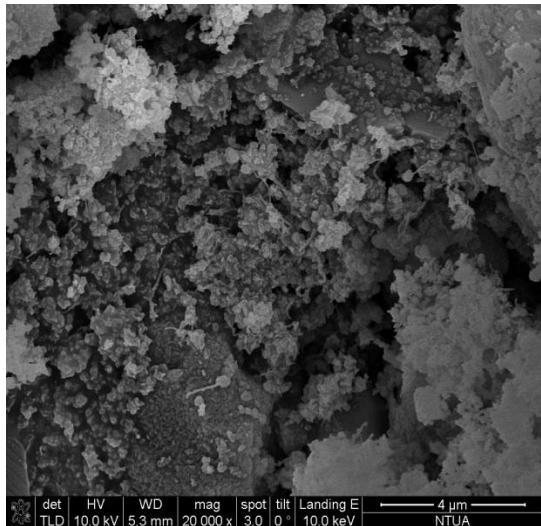
Εικόνα 5.4.4 Φωτογραφία SEM (x60000)
του δείγματος 4



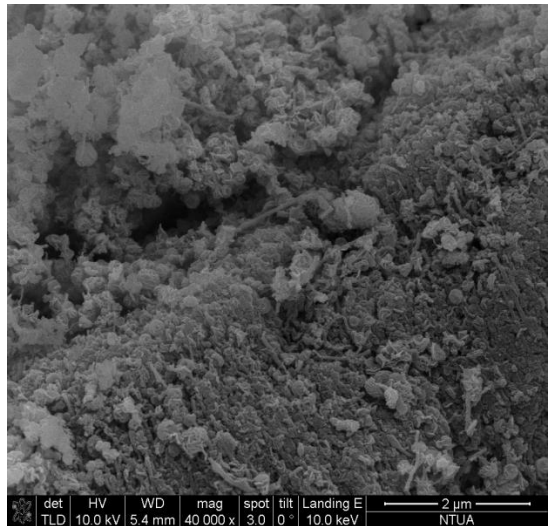
Εικόνα 5.4.5 Φωτογραφία SEM (x80000)
του δείγματος 4



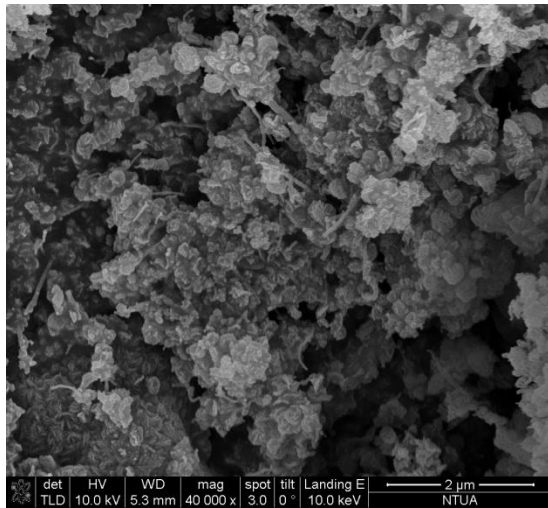
Εικόνα 5.4.6 Φωτογραφία SEM (x100000)
του δείγματος 4



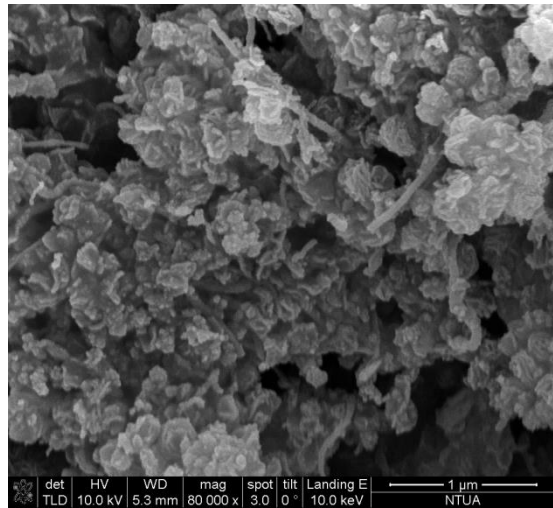
Εικόνα 5.4.5 Φωτογραφία SEM (x20000)
του δείγματος 8



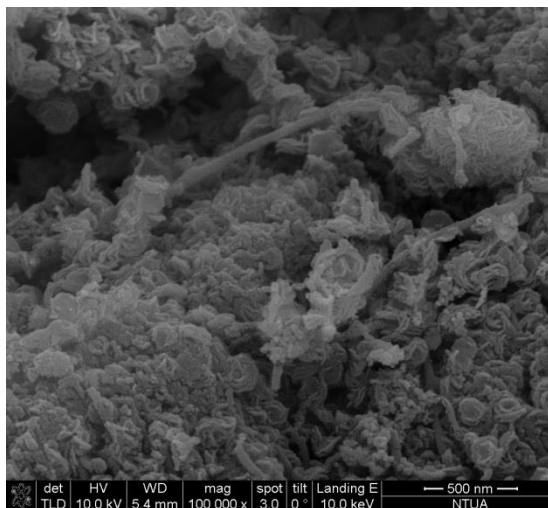
Εικόνα 5.4.6 Φωτογραφία SEM (x40000)
του δείγματος 8



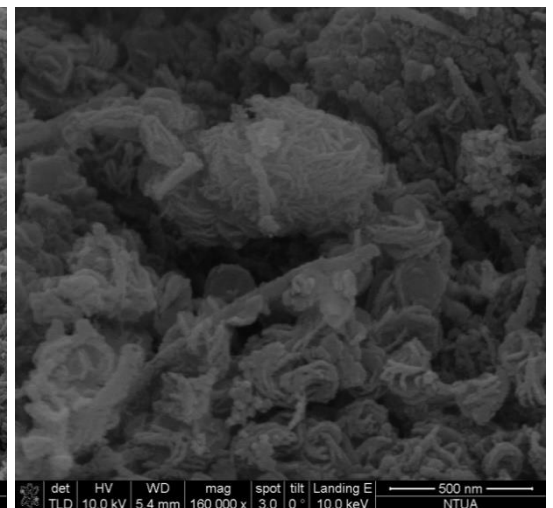
Εικόνα 5.4.7 Φωτογραφία SEM (x40000)
του δείγματος 8



Εικόνα 5.4.8 Φωτογραφία SEM (x80000)
του δείγματος 8



Εικόνα 5.4.7 Φωτογραφία SEM (x100000)
του δείγματος 8



Εικόνα 5.4.8 Φωτογραφία SEM (x160000)
του δείγματος 8

Από τις παραπάνω φωτογραφίες φαίνεται η προσκόλληση μαγνητίτη (με σφαιρικό σχήμα) πάνω στους νανοσωλήνες άνθρακα (σωληνοειδές σχήμα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΩΝ

6.1 Γενικά συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθούν τα αποτελέσματα συγκριτικά μεταξύ των μεθόδων. Αρχικά τα δείγματα στα οποία η φασματοσκοπία υπερύθρου δείχνει πιο έντονες κορυφές καρβοξυλομάδων έχουν τελικά μεγαλύτερο ποσοστό σιδήρου όπως φαίνεται στην ανάλυση με θερμοζυγό (δείγμα 4 και 7). Αυτό επιβεβαιώνεται, καθώς με την αύξηση των καρβοξυλομάδων μεταξύ των δειγμάτων υπάρχει και αύξηση στην κορυφή (35) που εκπροσωπεί το μαγνητίτη στην ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ. Ακόμη στο δείγμα 8 στην ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ, ενώ φαίνεται η κορυφή 35 που εκπροσωπεί τον μαγνητίτη, η κορυφή που εκπροσωπεί τους νανοσωλήνες άνθρακα δεν είναι ξεκάθαρη κάτι το οποίο δηλώνει πιθανότητα διασκορπισμού του μαγνητίτη. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες 5.4.5 και 5.4.7 στις οποίες ο μαγνητίτης ναί μεν είναι προσκολλημένος στους νανοσωλήνες αλλά είναι διασκορπισμένος.

- Επιπλέον διαπιστώνεται ότι ο χρόνος οξειδωσης των νανοσωλήνων (3 ώρες/6 ώρες) παίζει σημαντικότερο ρόλο από το είδος αναλογίας του διαλύματος του οξειδωτικού μέσου.
- Οι ποσότητες Fe που απομένουν τελικά έχουν αρκετά ψηλή τιμή (ποσοστιαία) οπότε θα προτιμηθούν τα δείγματα με προσθήκη 0,1 και 0,05 γραμμάρια χλωριούχου σιδήρου.
- Οι 6 ώρες οξειδωσης αποφέρουν καλύτερο αποτέλεσμα στην τελική προσκόλληση νανοσωματιδίων Fe_3O_4 .
- Τέλος από τα δείγματα που έχουν κατεργαστεί με 1:3 αναλογία οξειδωτικού διαλύματος νιτρικού-θεικού φαίνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ο σχηματισμός μαγνητίτη ωστόσο αυτό δεν σημαίνει ότι προσκολλήθηκε τελικά περισσότερος μαγνητίτης στην εξωτερική στοιβάδα των νανοσωλήνων. Αυτό συμπεραίνεται από τη διαπίστωση ότι ο αριθμός των καρβοξυλομάδων ήταν μεγαλύτερος στην εξωτερική στοιβάδα στα δείγματα 4 και 5 που κατεργάστηκαν με αναλογία οξειδωτικού διαλύματος 3:1 νιτρικό-θειικό στα οποία αναμένεται η προσκόλληση του μαγνητίτη στην επιφάνεια των νανοσωλήνων να είναι πιο σημαντική.

6.2 Προτάσεις

Σε αυτό το κεφάλαιο θα χρησιμοποιηθούν όλες οι παραπάνω πληροφορίες από τους χαρακτηρισμούς για την παράθεση προτάσεων και τη δημιουργία ενός πρωτοκόλλου για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών νανοσωλήνων άνθρακα-μαγνητίτη.

- Θα πρέπει να διερευνηθούν μικρότερες αναλογίες χλωριούχου σιδήρου για να αποφευχθεί η δημιουργία νανοσωματιδίων μαγνητίτη εκτός των νανοσωλήνων και να είναι μόνο προσκολλημένα πάνω στην εξωτερική στοιβάδα των νανοσωλήνων, τα οποία θα είναι σε συσχέτιση με τον αριθμό των καρβοξυλομάδων που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων.
- Διερεύνηση μαγνητικών ιδιοτήτων νανοσωλήνων.
- Εκτέλεση του πειράματος με αναλογία οξειδωτικού μίγματος νιτρικού-θειικού 1:2.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κ.Κορδάτος, “Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα”, ΕΜΠ, 2006, σελ. 4-5, σελ. 11-15
- [2] T.D.Burchell, “Carbon Materials for Advanced Technologies” , p. 1-20
- [3] Dr. Claus E. Asceron, Dr. Hans J. Kolsch ,Dr. Werner Skolaut, “Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications” ,p.147-150
- [4] Yue-Ying Fan, Adam Kaufmann, Alexander Mukasyan and Arvind Varma “Single and multi-wall carbon nanotubes produced using the floating catalyst method: Synthesis, purification and hydrogen up-take”, Carbon, 44(11), p. 2160-2170
- [5] C.Valles, M. Perez-Mendoza, W.K. Maser, M.T. Martinez, L. Alvarez, J.L. Sauvajol and A.M. Benito “Effects of partial and total methane flows on the yield and structural characteristics of MWCNTs produces by CVD”, Carbon, 47(4), p. 998-1004
- [6] Yong Liu, Wei Jiang, Song Li, Fengsheng Li, “Electrostatic self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles on carbon nanotubes” 255, 2009, p. 7999-8002
- [7] Guozhong Cao, “Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications”, Imperial College Press, 2004 , p.232-235
- [8] Claire Dupas, Philippe Houdy, Marcel Lahmani, “Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics”, Springer, 2006, p. 280-281
- [9] Babes L., Denizot B., `le Tanguy G., Le Jeune J.J., Jallet P. , “Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents:A Parametric Study” Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 212, p. 474–482
- [10] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O’Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature, 318, 1985, p.162-163
- [11] S. Iijima, Nature, 354, 1991, p.56-58
- [12] Weis, P., Geology, 8, p. 296-297
- [13] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, “Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties”, Wiley-Vch, 2003, p.4-5

- [14] M. Meyappen, "Carbon Nanotubes: Science and Applications", Crc Press, 2004, p.8-17
- [15] M.S Dresselhaus and M. Endo, "Top.Appl.Phys. 80 , 2001, p. 11-28
- [16] M. Meyappen, "Carbon Nanotubes: Science and Applications", Crc Press, 2004, p.65-91
- [17] Hong Deng, Xiaolin Li, Qing Peng, Xun Wang, Jinping Chen, Yadong Li, "Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres",2005, p. 2782-2784
- [18] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, "Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties", Wiley-Vch, 2003, p.67-83
- [19] A. P. Moravsky, E. M. Wexler, R. O. Loutfy, "Growth of Carbon Nanotubes by Arc Discharge and Laser Ablation", Crc Press, 2005, p. 66
- [20] Α. Παππά, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης Χρωματογραφικές Θερμικές Ηλεκτρομετρικές Φασματομέτρα Μάζας",ΕΜΠ, 2004, ,σελ. 21-26,σελ.61-62, σελ.119-120,σελ.189-190
- [21] S.Reich, C. Thomsen, J.Maultzsch, "Carbon Nanotubes", Wiley-Vch, 2003, p.5
- [22] Cheap Tubes,2017," Single Walled-Double Walled Carbon Nanotubes",(<https://www.cheaptubes.com/product-category/single-walled-double-walled-carbon-nanotubes/> , τελευταία πρόσβαση 7/5/2017)
- [23] AzoNano,2004," Carbon Nanotubes - Structure, Naming and Properties of Carbon Nanotubes (Buckytubes)", (<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=983>, τελευταία πρόσβαση 7/5/2017)
- [24] N.Malanowski, T.Heimer, W. Luther, M.Werner, "Growth Market Nanotechnology",WILEY-VCH, 2006, p.31-73
- [25] Guozhong Cao, "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications",Imperial College Press, 2004, p.391-412

- [26] M. Meyappen, "Carbon Nanotubes: Science and Applications", Crc Press, 2004, p.278
- [27] M. Kaempgen, M. Lebert, N. Nicoloso, and S. Roth, "Fuel cells based on multifunctional carbon nanotube networks", 2008, p.755-759
- [28] S. Orimo, A. Zuttel, L. Schlapbach, G. Majer, T. Fukunaga, H. Fujii, "Hydrogen interaction with carbon nanostructures: current situation and future prospects", 2003, p.716-719
- [29] Reynhout, X. E. E., and J. C. Reijenga, "The Wondrous World of Carbon Nanotube", Eindhoven University of Technology, 2003, p.5, p.32
- [30] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, David Tománek, "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes", vol.84 Physical Review Letters (20), 2000, p.4613-4616
- [31] Kurt E. Geckeler, Edward Rosenberg, "Functional Nanomaterials", American Scientific Publishers, 2006, p.328-329
- [32] Sun, S. H. Murray, C. B. Weller, D. Folks, L. Moser, "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices", Science, 2000, 287, (5460), p.144-148
- [33] Τόμου Δημ. Αφροδίτη, "Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων και αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής σε νανοσύνθετα μαγνητικά υλικά, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων", 2013, σελ. 30-33
- [34] Gupta A. K., Gupta M. "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications" Biomaterials 26 ,2005
- [35] Pene F., Courtine E., Cariou A., Mira J.P., "Toward theragnostics" Crit Care Med., 2009 (1 Suppl):S50-8.
- [36] Patel M.P., Patel R.R., Patel J.K., "Chitosan Mediated Targeted Drug Delivery System: A Review", J Pharm Pharmaceut Sci, 2010, p. 536 – 557
- [37] ΚΟΥΤΣΟΣΠΥΡΟΥ ΝΕΦΕΛΗ, "Πολυλειτουργικά νανοκαψάκια για την στοχευμένη χορήγηση ιξαμπεπιλόνης: Σύνθεση και in vitro μελέτες", 2015, σελ.33-34

[38] ΤΖΑΒΑΡΑ Π. ΔΗΜΗΤΡΑ, Παρασκευή, χαρακτηρισμός και μελέτη τοξικότητας υβριδικών νανοκολλοειδών μαγνητίτη, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ, ΠΑΤΡΑ, 2014, σελ.49-51