



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Χημικών Επιστημών (I)

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

**«Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα
για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα»**

Διπλωματική Εργασία

Μαρία Γραμματικού

Επιβλέπων Καθηγητής

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ

Αθήνα, 2020

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα» εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2019-2020 στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του καθηγητή Κορδάτου Κωνσταντίνου και στο Εργαστήριο Υλικών και Μεμβρανών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς του Εθνικού Κέντρου Επιστημονικής Έρευνας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε., «Δημόκριτος» υπό την επίβλεψη του κύριου Στεριώτη Θεόδωρου, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας μου, κύριο Κορδάτο Κωνσταντίνο για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την καθοδήγηση του κατά την εκπόνησή αυτού, όπως επίσης τον συνεπιβλέποντα, κύριο Στεριώτη Θεόδωρο του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για τη συνεργασία και τις πολύτιμες γνώσεις που μου παρείχε πάνω στο θέμα της διπλωματικής μου. Ακολουθώντας, θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στον Υποψήφιο Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Νίκο Αδαμόπουλο για την σημαντική συνδρομή του στη διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας, την εποπτεία και τις ουσιώδεις γνώσεις που μου προσέφερε. Θα ήθελα, επιπλέον, να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χρήστο Ταμπαξή του Εργαστηρίου Υλικών και Μεμβρανών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για τη βοήθειά του στις μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα και τις γνώσεις που μου παρείχε πάνω στη θέμα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου μου, τη Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη για τις μετρήσεις Raman και XRD που διεξήγαγε και την Υποψήφια Διδάκτορα Αδαμαντία Ζούρου, που ήταν πρόθυμες να με βοηθήσουν σε οποιαδήποτε απορία μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις φίλες μου που ήμαστε συνοδοιπόροι αυτά τα πέντε χρόνια και τελειώνουμε τη σχολή με εμπειρίες, γνώσεις και όνειρα για το μέλλον. Κλείνοντας, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και τον αδερφό μου που με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα.

Μαρία Γραμματικού

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ολοένα αυξανόμενη μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρας τις τελευταίες δεκαετίες, με συνέπειες την υπερθέρμανση του πλανήτη, σοβαρές κλιματικές αλλαγές και πλήξη της οικονομίας υπογραμμίζει την ανάγκη μείωσης της ποσότητας του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς είναι το βασικό αέριο που προκαλεί την αύξηση. Το 2015 υπεγράφη η παγκόσμια συμφωνία του Παρισιού που αποτελεί ένα σχέδιο δράσης που στοχεύει στη διατήρηση της αύξησης της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κάτω από 2°C. Για το λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια η επιστήμη του *carbon capture & storage* με σκοπό τη δημιουργία και τροποποίηση υλικών που κατακρατάνε επαρκώς το διοξείδιο του άνθρακα. Ένα από τα υλικά αυτά είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω της πορώδους δομής τους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους.

Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκε η χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) με σκοπό την βελτίωση της χημικής συγγένειάς τους με το CO₂ και μετρήθηκε η προσροφητική τους ικανότητα. Οι συνθέσεις περιέλαβαν την δημιουργία οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα, ox-CNTs, τη σύνθεση του υβριδικού υλικού Mg(OH)₂-CNTs και τη δημιουργία του παράγωγου υλικού amino-f-CNTs. Η πρώτη χημική τροποποίηση, η οξείδωση, δημιούργησε ομάδες καρβοξυλίου και υδροξυλίου στην επιφάνειά των νανοσωλήνων. Παρασκευάστηκαν τρία δείγματα ox-CNTs έπειτα ταυτοποιήθηκαν με την φασματοσκοπική τεχνική FT-IR και βρέθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό οξείδωσης είχαν οι ox-CNTs-3. Η δεύτερη τροποποίηση προς δημιουργία του υλικού Mg(OH)₂-CNTs δημιούργησε νανοσωματίδια Mg(OH)₂ πάνω στην επιφάνεια των νανοσωλήνων μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου σε αιθυλενογλυκόλη. Παρασκευάστηκαν τέσσερα δείγματα Mg(OH)₂-CNTs, ταυτοποιήθηκαν με FT-IR, Raman, XRD και διαπιστώθηκε η επιτυχημένη σύνθεσή τους. Το μεγαλύτερο ποσοστό σύνθεσης είχαν οι Mg(OH)₂-CNTs-4. Το τρίτο και τέταρτο δείγμα υπέστη διαδικασία πύρωσης προκειμένου να μετατραπεί σε MgO-CNTs. Η τρίτη τροποποίηση έγινε μέσω της 1,3 κυκλοπροσθήκης υλιδίου αζομεθίνης με σκοπό τη δημιουργία παράγωγων αμινών στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Παρασκευάστηκαν τέσσερα δείγματα amino-f-CNTs και με βάση το φάσμα FT-IR, το ποσοστό αμινοπαράγωγων στην επιφάνεια τους ήταν μικρό. Στη συνέχεια, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια όλων των δειγμάτων μέσω της μεθόδου ρόφησης-εκρόφησης N₂ σε συνδυασμό με τη μέθοδο BET. Βρέθηκε ότι τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια είχαν οι ox-CNTs, καθώς οι οξυγονούχες ομάδες δημιουργούν περισσότερο κενό χώρο μεταξύ των νανοσωλήνων. Τη μικρότερη ειδική επιφάνεια έφεραν οι Mg(OH)₂-CNTs, καθώς λόγω μεγάλης ποσότητας νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του νανοσωλήνα παρεμποδίζεται η εισαγωγή N₂ εντός των πόρων. Τέλος, μετρήθηκε η κατακράτηση CO₂ των δειγμάτων με τη μέθοδο της ρόφησης-εκρόφησης CO₂. Βρέθηκε, ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση ανά μονάδα μάζας (cm³/g) είχαν οι ox-CNTs, ενώ τη μικρότερη οι αμίνες και το MgO-CNTs-4. Αυτό συνέβη καθώς όσο αυξάνεται η μάζα του υλικού πέφτει η απόδοσή του ως προς το CO₂ πιθανόν λόγω λιγότερων κενών θέσεων προσρόφησης. Για να διαπιστωθεί, τέλος το υλικό που φέρει τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια με το CO₂ μετρήθηκε η προσρόφηση ανά τετραγωνικό μέτρο υλικού (cm³/m²) που είναι ο λόγος της προσρόφησης προς την ειδική επιφάνεια. Με βάση αυτό, τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια φέρουν οι Mg(OH)₂-CNTs καθώς λόγω των ελεύθερων υδροξυλίων σχηματίζουν ανθρακικά με το διοξείδιο του άνθρακα ή το οξυγόνο του CO₂ (βάση κατά Lewis) μπορεί να δράσει σαν δότης ηλεκτρονίων προς το κατιόν Mg⁺².

«Chemical modification of carbon nanotubes for carbon capture»

National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering,
Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry

Maria Grammatikou

The rising temperature in the atmosphere in the last decades has the consequences of global warming, severe climate changes, and economic damage. Thus, it is imperative to reduce carbon dioxide in the atmosphere which is the first cause of global warming. In 2015, the Paris Climate Agreement was signed, which is an action plan that aims to keep the increase in the average global temperature below 2 °C. As a result, in the last few years there is a tendency towards the technology of carbon *capture & storage* which implies the need for new materials with good porosity and surface. One of these materials is carbon nanotubes, due to their porous structure and large surface area.

In the present diploma thesis, chemical modification of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) was performed to improve their affinity for CO₂ and their adsorption capacity. The first chemical modification was the oxidation of nanotubes, which created carboxyl and hydroxyl groups on their surface. Three samples of ox-CNTs were prepared and identified by FT-IR. The third sample of ox-CNTs-3 was found to have the highest oxidation of them all. The second modification that took place was the synthesis of Mg(OH)₂ nanoparticles on the surface of the nanotubes by the solvothermal method in ethylene glycol. Four samples of Mg(OH)₂-CNTs were prepared and identified by FT-IR, Raman, XRD, and their successful synthesis was confirmed. Mg(OH)₂-CNTs-4 had the highest rate of oxidation. The third and fourth sample was calcinated to be converted to MgO-CNTs. The third modification was made by the 1,3 dipolar cyclo-addition of ylide azomethine in order to create amino-derivatives on carbon nanotubes' surface. Four samples of amino-f-CNTs were prepared and based on the FT-IR spectrum, the percentage of amino derivatives on their surface was not high. After that, the specific surface area of all samples was measured by the N₂ adsorption-desorption isotherms and the BET method. The ox-CNTs were found to have the largest specific surface area, as oxygen groups on their surface provide more free space between them. The Mg(OH)₂-CNTs had the lowest specific surface area, due to the large amount of magnesium hydroxide nanoparticles which have been synthesized on the surface of carbon nanotubes. Thus, the adsorption of N₂ into the pores is impeded. Finally, the CO₂ uptake of all the samples was measured by the method of CO₂ adsorption-desorption. It was found that ox-CNTs had the highest adsorption per unit mass (cm³/g) while amines and MgO-CNTs-4 had the lowest adsorption. Finally, in order to determine the material with the highest chemical affinity with CO₂, the adsorption per square meter (cm³/m²) was measured, which is the ratio of the adsorption of CO₂ to the specific area. According to the results, Mg(OH)₂-CNTs have the highest chemical affinity, as they have terminal OH groups responsible to form hydrogen carbonate species upon CO₂ sorption. Otherwise, this could be explained due to the donation of electrons from oxygen atoms of CO₂ (Lewis base) to the Mg²⁺ (Lewis acid), which creates a very favorable atmosphere for CO₂ chemisorption.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ	10
1.1	ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	10
1.2	ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	12
1.2.1	ΓΡΑΦΙΤΗΣ	12
1.2.2	ΔΙΑΜΑΝΤΙ.....	14
1.2.3	ΑΜΟΡΦΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ	15
1.2.4	ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	15
1.2.5	ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	16
1.2.6	ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....	16
1.2.7	ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ.....	17
1.2.8	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	18
2	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	21
2.1	ΔΟΜΗ.....	21
2.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	22
2.2.1	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	22
2.2.2	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	23
2.2.3	ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	25
2.3	ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	27
2.3.1	ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕΣΩ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ	27
2.3.2	ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΥΨΗΛΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΛΕΙΖΕΡ.....	28
2.3.3	ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ	29
2.3.4	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΤΗΓΜΕΝΑ ΑΛΑΤΑ	31
2.4	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ	32
2.4.1	ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	33
2.4.2	ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	35
2.5	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	37
2.5.1	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	37
2.5.2	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	38
2.5.3	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ	39
2.5.4	ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΗ.....	39
3	ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	41
3.1	ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	41
3.2	ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	41
3.2.1	ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ	41
3.2.2	ΜΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ.....	44
3.3	ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	46
3.4	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ-ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	46
3.4.1	ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	47
4	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	52
5	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	54
5.1	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FT-IR)	54

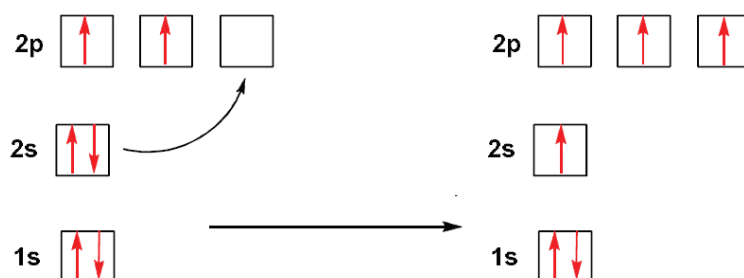
5.2	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN	55
5.3	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)	55
5.4	ΡΟΦΗΣΗ-ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	56
6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	61
6.1	ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	61
6.1.1	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ.....	61
6.1.2	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	62
6.1.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	62
6.2	ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ Mg(OH) ₂ -CNTs.....	65
6.2.1	ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ Mg(OH) ₂ -CNTs.....	65
6.2.2	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	67
6.2.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	67
6.3	ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΑΜΙΝΟΜΑΔΕΣ	72
6.3.1	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ 1,3 ΔΙΠΟΛΙΚΗΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΥΛΙΔΙΟΥ ΑΖΟΜΕΘΙΝΗΣ	72
6.3.2	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	74
6.3.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	74
7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	78
7.1	ΔΕΙΓΜΑΤΑ o-MWCNTs.....	80
7.1.1	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ FT-IR.....	80
7.2	ΔΕΙΓΜΑΤΑ MgO-MWCNTs	81
7.2.1	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ FT-IR.....	81
7.2.2	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ Raman	84
7.2.3	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ XRD	86
7.3	ΔΕΙΓΜΑΤΑ amino-f-MWCNTs	87
7.4	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ	88
7.4.1	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ox-CNTs	88
7.4.2	ΔΕΙΓΜΑΤΑ Mg(OH) ₂ -CNTs	94
7.4.3	ΔΕΙΓΜΑΤΑ amino-f-CNTs.....	101
8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	108
9	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	111

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ

Το στοιχείο **άνθρακας (carbon)** με σύμβολο C, είναι αμέταλλο στοιχείο, το οποίο είναι το 19ο σε σειρά αφθονίας, κατά βάρος, στο φλοιό της γης και το 4ο στο σύμπαν. Βρίσκεται ελεύθερο στη φύση σε διάφορες μορφές, κρυσταλλικές (αδάμας, γραφίτης) ή άμορφες (γαιάνθρακες). Η ονομασία του προέρχεται από τη λατινική λέξη *carbo* καθώς και από τη γαλλική λέξη *charbon*, οι οποίες σημαίνουν κάρβουνο. Είναι το προϊόν καύσης του ηλίου, κατά την οποία τρεις πυρήνες He, ατομικού αριθμού 2, ενώνονται για να παραχθεί ένας πυρήνας άνθρακα, ατομικού αριθμού 6. Ο άνθρακας βρίσκεται σε περίοπτη θέση σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, καθώς φέρει μια μοναδική ικανότητα, μπορεί να σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα, δημιουργώντας επιμήκεις αλυσίδες και δακτυλίους. Αυτό τον καθιστά βασικό μόριο για τη ζωή και τη λειτουργία των έμβιων όντων, συμμετέχοντας στη δημιουργία σύνθετων ενώσεων όπως το DNA με δεκάδες δισεκατομμύρια άτομα άνθρακα ή πιο απλών όπως το μεθάνιο (CH₄) με ένα άτομο άνθρακα. ^[1,2,3]

1.1 ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

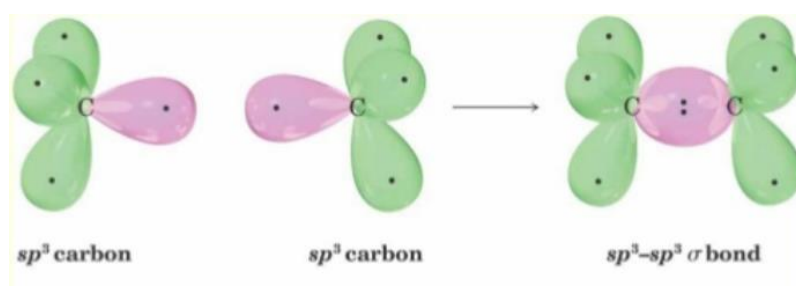
Ο άνθρακας από χημική άποψη είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και έχει το μικρότερο ατομικό αριθμό από κάθε άλλο στοιχείο της στήλης IV του περιοδικού πίνακα. Κάθε άτομο άνθρακα έχει έξι ηλεκτρόνια με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση τα $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ στα ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιέχει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια. Τέσσερα πιο χαλαρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2 2p^2$. Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα 2p και τα κατώτερα 2s στον άνθρακα είναι μικρή σε σύγκριση με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την προώθηση ηλεκτρονίου από το 2s στο 2p τροχιακό (Σχήμα 1.1). Επομένως, οι κυματοσυναρτήσεις για αυτά τα τέσσερα ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα να αναμιχθούν μεταξύ τους αλλάζοντας έτσι την κατανομή των 2s και των 2p ατομικών τροχιακών προκειμένου να ενδυναμωθεί η ενέργεια δέσμευσης του ατόμου C με τα γειτονικά του άτομα. Για τον λόγο αυτό εισάγεται η έννοια του **υβριδισμού** των ατομικών τροχιακών. ^[3]



Σχήμα 1.1: Μηχανισμός προώθησης ηλεκτρονίου 2s στο άτομο του άνθρακα προς την ενεργειακή κατάσταση 2p. ^[1]

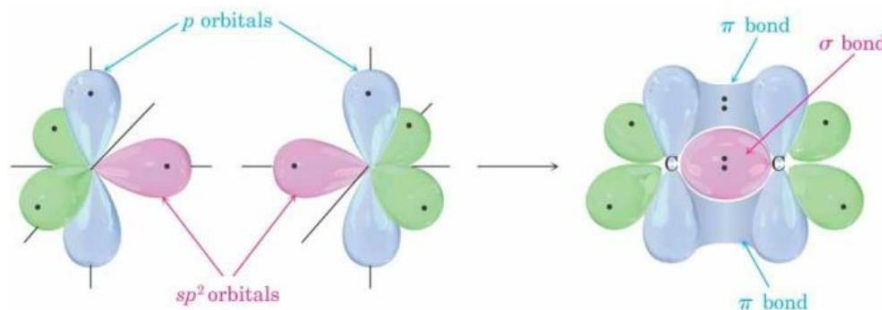
Ο υβριδισμός (**hybridization**) είναι η μίξη των ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου που οδηγεί στη δημιουργία νέων ισότιμων τροχιακών, τα οποία ονομάζονται **υβριδικά τροχιακά (hybrid orbitals)**. Η ανάμιξη του μονού 2s ηλεκτρονίου με ένα, δύο ή τρία 2p ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός, όπου $n = 1, 2, 3$ ατομικά τροχιακά. Γι' αυτό μπορούν να προκύψουν τρεις πιθανοί υβριδισμοί στον άνθρακα: sp , sp^2 και sp^3 . Οι δομικές διατάξεις που προκύπτουν από τους διάφορους τύπους δεσμών είναι δομές αλυσίδας που προκαλεί ο δεσμός sp , επίπεδες δομές που προκαλεί ο δεσμός sp^2 και τετραεδρικές δομές που προκαλεί ο δεσμός sp^3 , όπως εξηγούνται αναλυτικότερα ακολούθως.^[3]

Ο υβριδισμός sp^3 στον άνθρακα προκύπτει από το συνδυασμό ενός τροχιακού s και τριών τροχιακών p, ώστε να σχηματιστούν τέσσερα ισοδύναμα ατομικά τροχιακά με τετραεδρική κατεύθυνση, τα οποία ονομάζονται **υβρίδια sp^3** . Στην περίπτωση όπου δύο sp^3 - υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας απλός δεσμός σ από την αλληλοεπικάλυψη sp^3-sp^3 υβριδικών τροχιακών (Σχήμα 1.2).^[2]



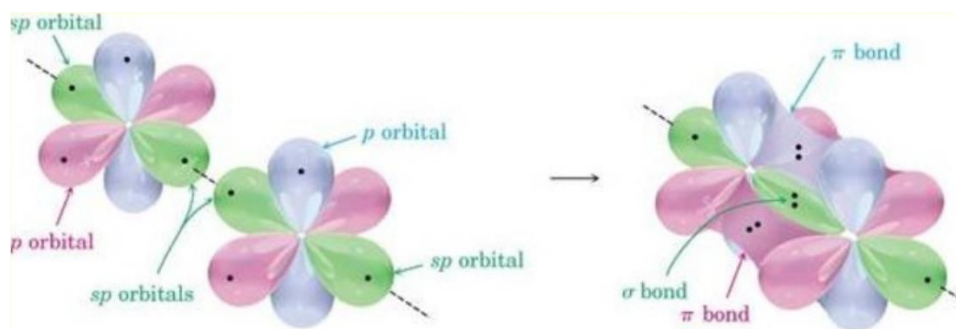
Σχήμα 1.2: Ο σχηματισμός του απλού δεσμού C-C από την αλληλοεπικάλυψη δύο υβριδικών sp^3 τροχιακών.^[2]

Ο υβριδισμός sp^2 στον άνθρακα προκύπτει από τη συγχώνευση ενός τροχιακού s και δύο τροχιακών p του ίδιου ατόμου. Τότε, σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά, τα οποία ονομάζονται **υβρίδια sp^2** και βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, σχηματίζοντας γωνίες 120° μεταξύ τους. Κάθετο στο επίπεδο των sp^2 είναι το μη-υβριδισμένο τροχιακό p, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3. Σε περίπτωση που δύο sp^2 - υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας δεσμός σ από την αλληλοεπικάλυψη sp^2-sp^2 υβριδικών τροχιακών. Παράλληλα, τα μη-υβριδισμένα p τροχιακά κάθε ατόμου C επικαλύπτονται και σχηματίζουν έναν δεσμό π. Ο συνδυασμός ενός σ δεσμού και ενός π δεσμού έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διπλού δεσμού C=C, που είναι πιο ισχυρός από τον απλό δεσμό. (Σχήμα 1.3)^[2]



Σχήμα 1.3: Ο σχηματισμός του δεσμού C=C από την αλληλοεπικάλυψη τροχιακών μεταξύ δύο sp^2 υβριδισμένων ατόμων C.^[2]

Τέλος, ο υβριδισμός sp^3 στον άνθρακα προκύπτει από τη συγχώνευση ενός s και ενός p τροχιακού του ίδιου ατόμου. Τότε δημιουργούνται δύο ισότιμα υβριδικά τροχιακά, τα οποία ονομάζονται **υβρίδια sp** και είναι γραμμικά μεταξύ τους. Τα δύο μη-υβριδισμένα τροχιακά p είναι κάθετα στους άξονες y και z , όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 1.4. Όταν δύο sp -υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας δεσμός σ από την αλληλοεπικάλυψη $sp-sp$ υβριδικών τροχιακών. Παράλληλα, τα μη-υβριδισμένα py τροχιακά κάθε ατόμου C επικαλύπτονται και σχηματίζουν έναν δεσμό π . Το ίδιο συμβαίνει και με τα μη-υβριδισμένα pz τροχιακά. Ο συνδυασμός ενός σ δεσμού και δύο π δεσμών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τριπλού δεσμού $C\equiv C$, που είναι πιο ισχυρός από τον διπλό. (Σχήμα 1.4).^[2]



Σχήμα 1.4: Ο σχηματισμός του δεσμού $C\equiv C$ από την αλληλοεπικάλυψη τροχιακών μεταξύ δύο sp υβριδισμένων ατόμων C .^[2]

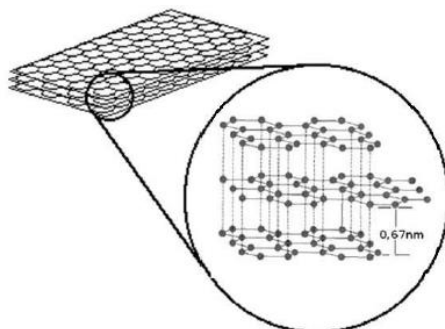
1.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο υβριδισμός των ατομικών τροχιακών δίνει στον άνθρακα ένα από τα πιο ξεχωριστά χαρακτηριστικά του, την εμφάνισή του με διαφορετικές μορφές, τις λεγόμενες αλλοτροπικές μορφές. Από αυτές, κάποιες είναι φυσικές και κάποιες τεχνητές και διαφέρουν ως προς τις φυσικές και χημικές ιδιότητες τους, γεγονός που τις κάνει χρήσιμες σε διαφορετικές εφαρμογές. Έως το 1980 ήταν γνωστό ότι ο άνθρακας υπήρχε σε τρεις βασικές μορφές, τα φυσικά αλλότροπα: το διαμάντι, τον γραφίτη και τον άμορφο άνθρακα. Ωστόσο, σχετικά πρόσφατα ανακαλύφθηκαν και άλλες μορφές, τα τεχνητά αλλότροπα: οι ίνες άνθρακα, τα φουλερένια, το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα. Τα τρία τελευταία ανήκουν στα νανοσωματίδια άνθρακα, μια κατηγοριοποίηση που έχει προκύψει λόγω του μεγέθους των σωματιδίων σε κλίμακα «νάνο», της τάξης των νανόμετρων.^[5]

1.2.1 ΓΡΑΦΙΤΗΣ

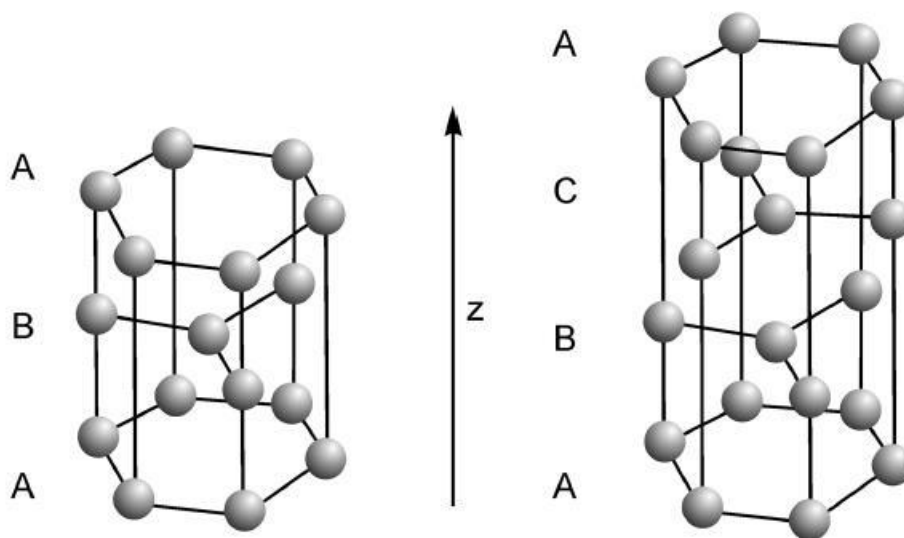
Ο **γραφίτης (graphite)** είναι η θεμελιώδης κατάσταση του άνθρακα υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Η δομή του διασαφηνίστηκε το 1917 από τους Debye, Scherrer, Grimm, Otto και Bernal και αποτελείται από στρώσεις εξαγωνικά διαταγμένων ατόμων άνθρακα, οι οποίοι παρουσιάζουν sp^2 υβριδισμό. Σε κάθε στρώση, κάθε ένα από τα τρία sp^2 τροχιακά επικαλύπτεται με τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα, σχηματίζοντας έτσι τρεις νέους σ δεσμούς σε τριγωνική διάταξη. Το απομένον p_z ατομικό τροχιακό, δηλαδή το τέταρτο ηλεκτρόνιο του άνθρακα, που διατηρεί την κατεύθυνση του κάθετα προς το επίπεδο της υβριδίσωσης, επικαλύπτεται με παρόμοιο τροχιακό γειτονικού ατόμου σχηματίζοντας έναν π δεσμό. Ο δεσμός αυτός που λαμβάνει χώρα μεταξύ των στρώσεων γραφίτη είναι ασθενής και

είναι τύπου van der Waals. Το μήκος των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι ίσο με 1.42 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ των στρώσεων του γραφίτη ισούται με 3.354 Å (Σχήμα 1.5).^[3,7]



Σχήμα 1.5 Απεικόνιση φύλλων γραφίτη^[3]

Υπάρχουν δύο διαφορετικές τροποποιήσεις της δομής του γραφίτη: η εξαγωνική (α-γραφίτης) και η ρομβοεδρική (β-γραφίτης), όπως φαίνονται στο Σχήμα 1.6. Στην πρώτη περίπτωση, τα φύλλα του γραφίτη στοιβάζονται σύμφωνα με μία ακολουθία ABAB, κατά την οποία τα άτομα άνθρακα ενός στρώματος B βρίσκονται πάνω από τα κέντρα των εξαγώνων ενός στρώματος A και αντίστροφα. Στη δεύτερη περίπτωση, τα φύλλα γραφίτη στοιβάζονται σύμφωνα με την ακολουθία ABCABC, δημιουργώντας μία μεγαλύτερη μοναδιαία κυψελίδα.^[6]



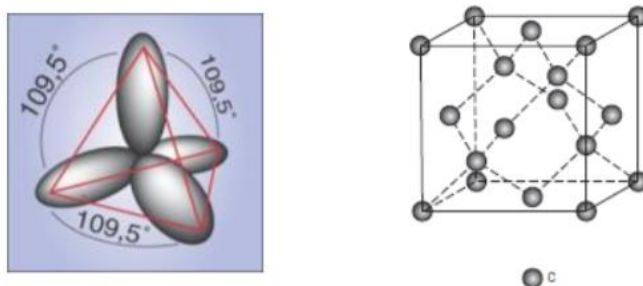
Σχήμα 1.6: Οι δύο παραλλαγές της δομής του γραφίτη, η εξαγωνική (αριστερά) και η ρομβοεδρική (δεξιά).^[6]

Ο γραφίτης φέρει ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες, που οφείλονται στον sp^2 υβριδισμό των δεσμών C-C και οι τιμές των ιδιοτήτων του εξαρτώνται από την κρυσταλλογραφική διεύθυνση κατά μήκος της οποίας μετρώνται. Το γεγονός ότι ανάμεσα στα επίπεδα του επικρατούν ασθενείς δυνάμεις van der Waals καθιστούν την αποκοπή των στρωμάτων του αρκετά εύκολη, γεγονός που του προσδίδει εξαιρετικές λιπαντικές ικανότητες κατέχοντας τον μικρότερο βαθμό σκληρότητας (1 στη κλίμακα Mohs). Επιπλέον, οι ασθενείς πλεγματικοί δεσμοί επιτρέπουν σε ολόκληρα επίπεδα από άτομα ή μόρια να παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων, προκειμένου να σχηματιστούν σύνθετα μόρια.^[4]

Σε άλλες ιδιότητες, ο γραφίτης λόγω του τέταρτου ηλεκτρονίου που σχηματίζει π δεσμούς εμφανίζει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις παράλληλες προς τα επίπεδα των εξαγώνων. Ακόμη, εμφανίζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, ενώ από χημική άποψη είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μη-οξειδωτικές ατμόσφαιρες και παρουσιάζει καλή απορροφητικότητα αερίων. Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων χρησιμοποιείται ενδεικτικά σε θερμαντικά στοιχεία, σε χωνευτήρια της μεταλλουργίας, σε μήτρες για χύτευση μετάλλων, σε δοχεία χημικών αντιδραστηρίων, σε φίλτρα καθαρισμού αέρα, σε κυψέλες καυσίμων, ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες κλπ. ^[4]

1.2.2 ΔΙΑΜΑΝΤΙ

Το **διαμάντι (diamond)** ή αλλιώς αδάμας αποτελεί μία μετασταθή κατάσταση του άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Κάθε άτομο άνθρακα βρίσκεται στο κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου και συνδέεται με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα, τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα εμφανίζουν sp^3 υβριδισμό και το μήκος τους είναι ίσο με 1.5445 Å. Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού είναι εδροκεντρωμένη κυβική (Σχήμα 1.2). Ωστόσο, έχει ανακαλυφθεί μία παραλλαγή της δομής του, η οποία είναι εξαγωνικού τύπου (Σχήμα 1.7) και συναντάται εξαιρετικά σπάνια στη φύση. ^[6,7]



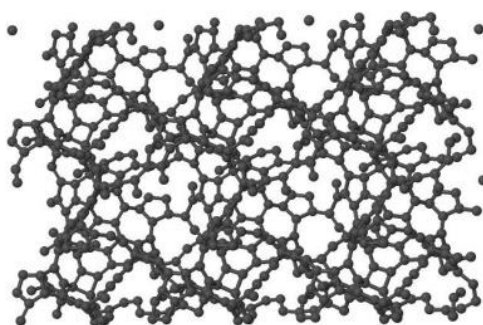
Σχήμα 1.7: α) Η τετραεδρική διάταξη του sp^3 υβριδισμού, β) Μοναδιαία κυψελίδα διαμαντιού. ^[3]

Οι ιδιότητες του διαμαντιού οφείλονται στην δομή και στον τύπο των δεσμών, οι οποίοι είναι σ δεσμοί. Η ισχύς των ομοιοπολικών σ δεσμών C-C και η συνοχή της κρυσταλλικής δομής προσδίδει στο διαμάντι τις χαρακτηριστικές ιδιότητές του. Έχει υψηλή σκληρότητα κατέχοντας τον μεγαλύτερο βαθμό σκληρότητας μεταξύ των ορυκτών (10 στην κλίμακα Mohs) Έχει υψηλή θερμοκρασία εξάχνωσης, πολύ υψηλό σημείο τήξης, ενώ η χημική δραστηριότητα του είναι ελαττωμένη. Συμπεριφέρεται ως μονωτής που οφείλεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια αποδίδονται στους δεσμούς μέσα στο δίκτυο sp^3 . Στην ορατή και στην υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος το διαμάντι είναι οπτικά διαφανές και έχει υψηλό δείκτη διάθλασης. ^[3,5]

Η εφαρμογή πολύ υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας στον γραφίτη παρουσία καταλύτη (χρώμιο, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο και το ταντάλιο) οδηγεί στην παραγωγή συνθετικού διαμαντιού. ^[3]

1.2.3 ΑΜΟΡΦΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

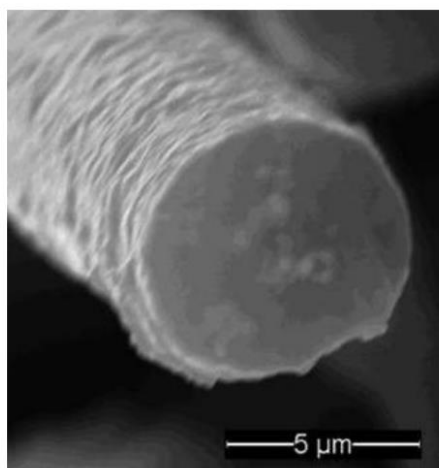
Ο άμορφος άνθρακας, είναι αλλότροπο του άνθρακα που δεν έχει καμία κρυσταλλική δομή. Στην ορυκτολογία, ο όρος άμορφος άνθρακας είναι το όνομα που χρησιμοποιείται για το κάρβουνο και την αιθάλη τα οποία είναι προϊόντα πυρόλυσης και εμφανίζουν άμορφη δομή σε κανονικές συνθήκες. Τα άτομα άνθρακα εμφανίζουν κυρίως sp^3 και sp^2 υβριδισμούς, ενώ υπάρχει ένα μικρό ποσοστό sp -υβριδισμένων ατόμων. Ο άμορφος άνθρακας θεωρείται ότι προσεγγίζει τόσο τη δομή του διαμαντιού, όσο και αυτή του γραφίτη και παρουσιάζει χαρακτηριστικά εκ των δύο, ανάλογα με τον λόγο sp^2/sp (Σχήμα 1.8).^[8,9]



Σχήμα 1.8: Δομή άμορφου άνθρακα^[10]

1.2.4 ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι **ίνες άνθρακα (carbon fibers, CFs)** είναι συνθετικές ίνες που έχουν δομή μικρο-γραφίτη, της οποίας ο λόγος μήκους προς διάμετρο είναι μεγαλύτερος από το 100. Οι διαμέτροι των ινών συνήθως κυμαίνονται από 4 μέχρι 10 μm (Σχήμα 1.9). Ανακαλύφθηκαν το 1879 από τον Thomas Edison. Είναι κατασκευασμένες από μια διαδικασία κατεργασίας υψηλής θερμοκρασίας από ένα πρόδρομο υλικό ινών. Τα κοινά υλικά πρόδρομων ινών συμπεριλαμβάνουν το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), την πίσσα, την κυτταρίνη και τη λιγνίνη, κάθε μία από τις οποίες αποδίδει ίνες άνθρακα με διαφορετικές ιδιότητες.^[15]



Σχήμα 1.9: Ηλεκτρονική μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) ίνας άνθρακα

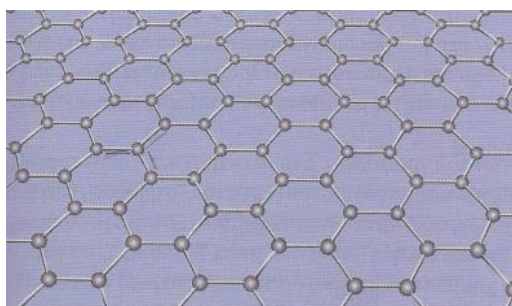
Οι ίνες άνθρακα είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ενισχυτικά μέσα σε προηγμένα σύνθετα υλικά με μήτρα αποτελούμενη από πολυμερές υλικό, καθώς παρουσιάζουν χαμηλή πυκνότητα, υψηλή αντοχή και υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Επίσης, έχουν καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς κυρίως ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική, τη βιομηχανία αθλητικών ειδών.^[5,15]

1.2.5 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στην κατηγορία των νανοςωματιδίων άνθρακα ανήκουν το γραφένιο, το φουλερένιο και οι νανοςωλήνες άνθρακα. Τα προαναφερθέντα είναι υλικά με μοναδικές ιδιότητες που χρησιμοποιούνται και θα χρησιμοποιηθούν σε τεχνολογίες αιχμής. Το πρόθεμα «νάνο» υποδηλώνει ότι οι διαστάσεις αυτών των δομικών μονάδων είναι της τάξης του νανόμετρου (10^{-9} m) και ως κανόνας πρέπει να είναι μικρότερες των 100 nm. Επιπλέον, τα άτομα άνθρακα σε κάθε νανοςωματίδιο συνδέονται το ένα προς το άλλο μέσω υβριδικών τροχιακών sp^2 .^[5]

1.2.6 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Το **γραφένιο (graphene)** αποτελεί την τελευταία ανακάλυψη αλλοτροπικής μορφής άνθρακα. Ανακαλύφθηκε το 2004, στο Πανεπιστήμιο του Manchester από τον Ρώσο καθηγητή φυσικής Andre K. Geim και τον υποψήφιο διδάκτορα Konstantin S. Novoselov μετά από μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση κολλητικής ταινίας (Scotch tape), γεγονός το οποίο τους απέφερε το Νόμπελ φυσικής. Το γραφένιο έχει χαρακτηριστεί ως η «μητέρα» όλων των γραφιτικών δομών, είναι ένα δισδιάστατο υλικό, μια απλή ατομική στρώση γραφίτη που αποτελείται από εξαγωνικώς συνδεδεμένα άτομα άνθρακα (Σχήμα 1.10). Οι δεσμοί αυτοί είναι εξαιρετικά ισχυροί, παρόλα αυτά, είναι εύκαμπτοι, επιτρέποντας στα φύλλα να λυγίζουν.^[5]



Σχήμα 1.10: Η δομή μιας στρώσης γραφενίου.^[4]

Το γραφένιο έχει δύο χαρακτηριστικά που το καθιστούν εξαιρετικό υλικό. Φέρει τάξη στα φύλλα του, καθώς δεν υπάρχουν ελαττώματα σε ατομικό επίπεδο, και είναι εξαιρετικά καθαρά, αποτελούμενα μόνο από άτομα άνθρακα. Επιπλέον, τα μη δεσμικά του ηλεκτρόνια σε θερμοκρασία δωματίου κινούνται κατά πολύ ταχύτερα σε σύγκριση με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στα τυπικά μέταλλα και τα ημιαγώγιμα υλικά.^[5]

Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι οι μοναδικές του ιδιότητες που το καθιστούν ικανό για πλήθος εφαρμογών. Είναι το ισχυρότερο γνωστό υλικό (~130 GPa), ο καλύτερος θερμικός αγωγός (~5000 W/m K) και έχει τη χαμηλότερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση (~ 10^{-8} Ω m), δηλαδή είναι ο καλύτερος αγωγός ηλεκτρικού ρεύματος. Επιπλέον, είναι διαφανές και χημικά

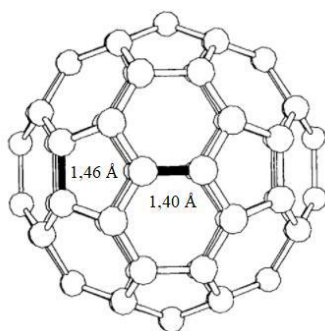
αδρανές. Δεδομένων αυτών των ιδιοτήτων οι εφαρμογές του εκτείνονται σε πολλούς τομείς της επιστήμης. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιείται στα ηλεκτρονικά στις οθόνες αφής ή ως αγωγίμο μελάνι για ηλεκτρονική εκτύπωση, στην ενέργεια σε ηλιακές κυψελίδες πολυμερούς ή σε καταλύτες χημικών κυψελών ενέργειας και σε ηλεκτρόδια μπαταριών. Επιπλέον χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική σε χημικούς αισθητήρες για εκρηκτικά και τέλος στην ιατρική/βιοτεχνολογία σε τεχνητούς μύες, βιοαισθητήρες για ένζυμα ή DNA. ^[5]

Να σημειωθεί, ωστόσο ότι κάποιες φορές μπορεί να προκύψουν ατέλειες στη δομή που επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ατέλειες που παρατηρούνται συνήθως στα άκρα του (*defects at the edges of graphene*), είναι πιθανόν να δημιουργηθούν λόγω της παρατεταμένης απομάκρυνσης των ατόμων άνθρακα από τα άκρα του γραφενίου, της παρουσίας άλλων τοπικών μεταβολών ή κενές θέσεις (*single vacancies*), όπου ένα άτομο απουσιάζει από το πλέγμα με αποτέλεσμα τον κορεσμό των δεσμών και το σχηματισμό ενός εννιαμελούς δακτυλίου, τέσσερα εξάγωνα του πλέγματος μετατρέπονται σε δύο πεντάγωνα και δύο επτάγωνα, ύστερα από την περιστροφή ενός δεσμού C–C κατά 90°. ^[5,6,12]

1.2.7 ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ

Το **φουλερένιο (fullerene)** ανακαλύφθηκε το 1985 από τους H.W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, J. R. Heath και S. C. O'Brien, οι οποίοι τιμήθηκαν με βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1996 για την ανακάλυψη αυτή, ενώ το όνομα (fullerene) δόθηκε προς τιμήν του Αμερικανού αρχιτέκτονα R. Buckminster Fuller, ο οποίος κατασκεύασε θόλους με παρόμοιες δομές. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια πειραμάτων παρατήρησαν ότι κατά την εξάχνωση γραφίτη υπό την επίδραση μιας δέσμης λέιζερ σε ατμόσφαιρα ηλίου σχηματίζονταν μόρια, τα οποία αποτελούνταν από έναν μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα (32-90). Ωστόσο, παρατήρησαν ότι το πιο σταθερό μόριο από αυτά ήταν το φουλερένιο ή C₆₀, το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα η δομή του μοιάζει με ποδοσφαιρική μπάλα, δηλαδή περικεκομμένου εικοσάεδρου (Σχήμα 1.11). ^[13]

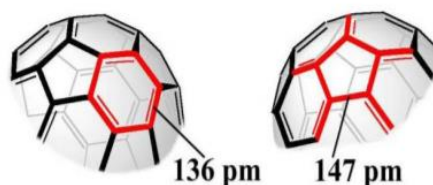
Υπάρχουν και μόρια φουλερενίου διαφορετικά από το C₆₀, δηλαδή C₅₀, C₇₀, C₇₆, C₈₄ τα οποία επίσης σχηματίζουν κούλα σφαιροειδή συγκροτήματα. Καθένα από αυτά αποτελείται από 12 πεντάγωνα, ενώ ο αριθμός των εξαγώνων ποικίλλει. ^[5]



Σχήμα 1.11: Η δομή ενός μορίου C₆₀.^[13]

Το φουλερένιο λοιπόν αποτελείται από ένα άδειο σφαιρικό συγκρότημα από 60 άτομα άνθρακα, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους ώστε να σχηματίζουν τόσο εξαγωνικές (6 άτομα άνθρακα) όσο και πενταγωνικές (5 άτομα άνθρακα) γεωμετρικές διαμορφώσεις. Ένα τέτοιο μόριο σχηματίζεται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα τα οποία διατάσσονται έτσι, ώστε, δύο πεντάγωνα να μην μοιράζονται ποτέ μια κοινή πλευρά. Κάθε άνθρακας δρα ως άτομο μίας γέφυρας μεταξύ δύο εξαμελών και ενός πενταμελούς δακτυλίου και υπάρχουν δύο τύποι

δεσμών: 60 απλοί δεσμοί που μοιράζονται από έναν πενταμελή και έναν εξαμελή δακτύλιο και έχουν μήκος 1.46 Å και 30 διπλοί που μοιράζονται από δύο εξαμελείς δακτυλίους και έχουν μήκος 1.40 Å. (Σχήμα 1.12). Η κοιλότητα που σχηματίζεται στο κέντρο κάθε άνθρακα καθώς το μόριο δεν είναι επίπεδο εισάγει κάποια ενέργεια σε αυτό, ωστόσο, η υψηλή συμμετρία κατανέμει την ενέργεια αυτή ομοιόμορφα σε ολόκληρο το μόριο. ^[13]



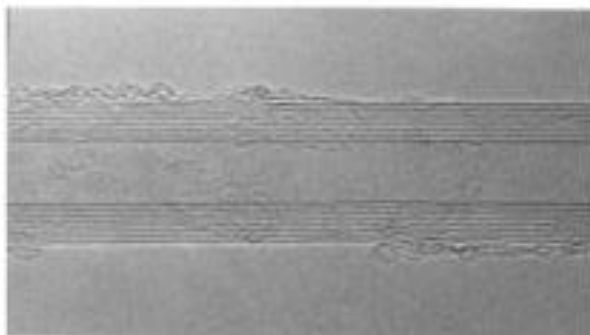
Σχήμα 1.12: Αναπαράσταση των απλών και των διπλών δεσμών του φουλλερενίου ^[3]

Το φουλερένιο είναι ένα εξαιρετικά ισχυρό μόριο, ικανό να επιστρέψει στο αρχικό του σχήμα ύστερα από την εφαρμογή υψηλών πιέσεων. Είναι περισσότερο χημικά ενεργό από τον γραφίτη, παρόλο που παρουσιάζει και αυτό sp^2 υβριδισμό. Αυτό οφείλεται στην καμπυλότητά του, καθώς οι δεσμοί παύουν να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και το νέφος των π ηλεκτρονίων παραμορφώνεται. Επίσης, λόγω των απεντοπισμένων π ηλεκτρονίων, το φουλερένιο παρουσιάζει μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες. Τα διαλύματα του είναι οπτικά ενεργά, με την έννοια ότι κάποια από αυτά μπορούν να μεταβάλλουν τη συχνότητα της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας, ενώ άλλα έχουν την ιδιότητα να την απορροφούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όσο πιο ισχυρή είναι η προσπίπτουσα ακτινοβολία τόσο ασθενέστερη είναι αυτή που τελικά τα διαπερνά. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υλικών (για παράδειγμα γυαλιών χρησιμοποιώντας sol-gel διεργασίες) που θα παρέχουν προστασία στους οφθαλμούς από λέιζερ φως υψηλής. Ως καθαρά κρυσταλλικό στερεό, το φουλερένιο είναι ηλεκτρικά μονωτικό. Όμως με την προσθήκη των κατάλληλων προσμίξεων, μπορεί να γίνει ημιαγώγιμο, αγώγιμο ή υπεραγώγιμο. η ετερογενής μίξη του C₆₀ με διάφορα αγώγιμα πολυμερή έχει οδηγήσει στην κατασκευή φωτοαγώγιμων συσκευών (φωτοβολταϊκών κυψελίδων) με υψηλή απόδοση. Αυτό οφείλεται στη μοναδική συμπεριφορά του φουλλερενίου στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων, όπου αφενός μεν επιταχύνει την μεταφορά φορτίου που προκαλείται με φωτεινή ακτινοβολία και τον χωρισμό των φορτίων και αφετέρου επιβραδύνει την επανασύνδεση των φορτίων λόγω της μικρής ενέργειας αναδιοργάνωσης του. Επιπρόσθετα, λόγω των ιδιοτήτων του υπάρχει κατεύθυνση προς την ανάπτυξη νέων υλικών βασισμένων στα φουλερένια με την οργανική σύνθεση νέων παραγώγων. Αυτό υπερνικάει ένα σημαντικό πρόβλημα σχετικά με την χαμηλή του διαλυτότητα στους περισσότερους διαλύτες. Έτσι, προσφέρεται η δυνατότητα να συνδυαστούν μερικές από τις σημαντικές ιδιότητες του C₆₀ με εκείνες άλλων ενδιαφερόντων υλικών που μπορούν να εμπεριέχουν φωτοδραστικές και/ή ηλεκτροδραστικές ομάδες. ^[15,16,17]

1.2.8 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

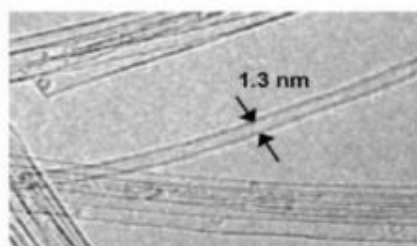
Οι **νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs)** παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά το 1991 από τον S. Iijima στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία, όταν επανέλαβε τα πειράματα που είχαν χρησιμοποιηθεί για την μαζική παραγωγή του φουλλερενίου C₆₀. Δηλαδή, μελέτησε την εξάτμιση ηλεκτροδίων γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου σε μερική ατμόσφαιρα

ηλίου, εστιάζοντας την προσοχή του στο υλικό εναπόθεσης που δημιουργούνταν πάνω στην κάθοδο και όχι στην σχηματιζόμενη αιθάλη. Χρησιμοποιώντας το υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης δέσμης (HRTEM) και την περίθλαση ηλεκτρονίων, διαπίστωσε τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Οι νανοσωλήνες αυτοί αποτελούνταν από κοίλους, ομοαξονικούς γραφιτικούς κυλίνδρους το μήκος των οποίων έφτανε το ένα μικρόμετρο ενώ η μικρότερη διάμετρος που παρατηρήθηκε ήταν 2,2 nm (Σχήμα 1.13).^[18]



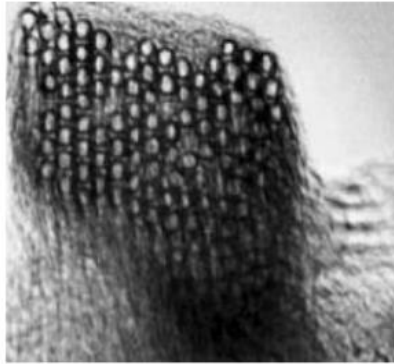
Σχήμα 1.13: Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων^[18]

Επόμενα πειράματα το 1993, οδήγησαν τον Iijima με την ομάδα του και τον Bethune και τους συνεργάτες του (εργαστήριο IBM στο Almaden) να ανακαλύψουν πειραματικά νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος. Ο Iijima τροποποίησε την μέθοδο παραγωγής χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια γραφίτη-σιδήρου σε μερική ατμόσφαιρα μεθανίου-αργού. Αυτή τη φορά η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος που παρατήρησε ήταν περίπου 1,4 nm. (Σχήμα 1.14). Η ομάδα του Bethune από την άλλη, χρησιμοποίησε επίσης την τεχνική εκφόρτισης τόξου και παράγαγε σημαντική ποσότητα νανοσωλήνων μονού τοιχώματος, που αποτελούν την δομική μονάδα των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων.^[19]



Σχήμα 1.14: Νανοσωλήνας άνθρακα διαμέτρου 1,3 nm φωτογραφία από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (T.E.M)^[19]

Το τεράστιο επιστημονικό άλμα, ωστόσο συνέβη το 1996, όταν ο Smalley και οι συνεργάτες του (Πανεπιστήμιο Rice) συνέθεσαν επιτυχώς υψηλής ποιότητας συστοιχίες ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με μια μικρή κατανομή διαμέτρου περίπου 1,4 nm. Οι συστοιχίες φαίνονται στο Σχήμα 1.15 πυκνά στοιβαγμένοι σε εξαγωνικούς κρυστάλλους μέσω των αλληλεπιδράσεων van der Waals.^[20]



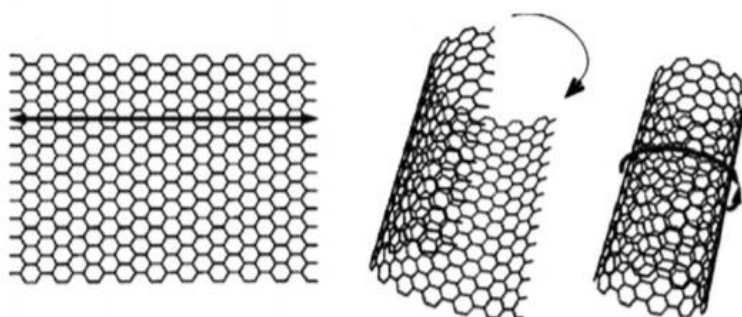
Σχήμα 1.15: Συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (T.E.M) ^[19]

Λόγω των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών και των ποικίλων μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν ολοένα μεγαλύτερη εφαρμογή σε πάρα πολλούς τομείς της επιστήμης, όπως το περιβάλλον, η ενέργεια, οι βιοεπιστήμες. Οι ιδιότητές του και το πεδίο εφαρμογών θα εξεταστούν στη συνέχεια.

2 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1 ΔΟΜΗ

Οι **νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs)** είναι «γιγαντιαία μόρια», τα οποία σχηματίζονται από την αναδίπλωση γραφιτικών επιπέδων πάχους ενός ατόμου (Σχήμα 2.1). Ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρό τους είναι πολύ μεγάλος περίπου 1000. Το κυλινδρικό τμήμα των νανοσωλήνων αποτελείται αποκλειστικά από εξαγωνικούς δακτυλίους, ενώ τα άκρα κλείνουν με τη συμμετοχή και των πενταγώνων. Συνηθέστερα τα άκρα έχουν επίπεδη μορφή, όμως σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν ημισφαιρικό σχήμα, σαν το μισό του μορίου του φουλερενίου με αποτέλεσμα να απαρτίζονται από εξαγωνικές και πενταγωνικές δομές. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους μονοφλοιικούς ή μονού τοιχώματος (single-wall carbon nanotubes, SWNTs) και τους πολυφλοιικούς ή πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-wall nanotubes, MWNTs) ανάλογα με τον αριθμό των γραφιτικών μονάδων που τις απαρτίζουν. Ως κατηγορία μπορεί να θεωρηθούν και οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος (double-walled CNTs), που ενώ οι ιδιότητές τους είναι παρόμοιες με τους μονοφλοιικούς, παρουσιάζουν πλεονέκτημα όσον αφορά τη χημική τροποποίησή τους. ^[21,22]



Σχήμα 2.1: Φύλλο γραφενίου μετατρέπόμενο σε νανοσωλήνα άνθρακα ^[22]

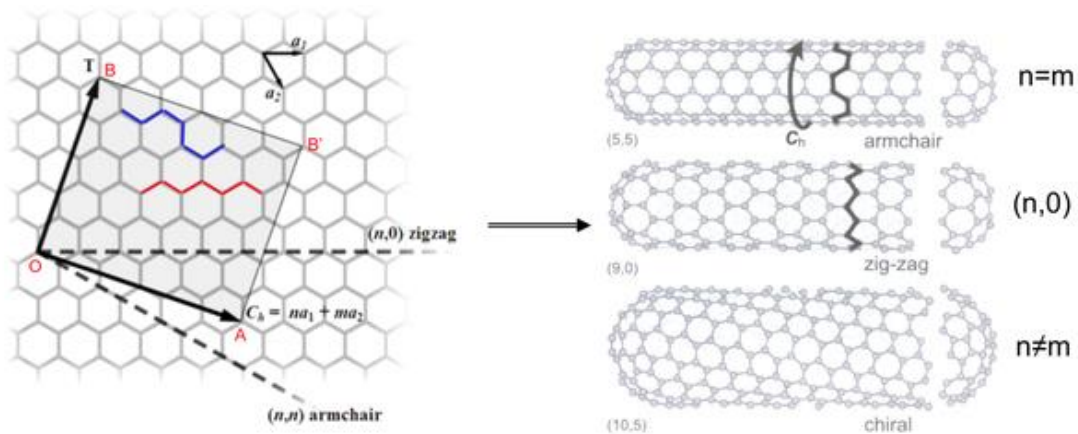
Οι **νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (single-wall carbon nanotubes, SWNTs)** θεωρούνται σαν η θεμελιώδη δομική μονάδα. Αποτελούνται από ένα μόνο στρώμα γραφίτη και το κυλινδρικό τους κέλυφος έχει πάχος όσο αυτό ενός μόνο ατόμου. Η διάμετρος τους μπορεί να κυμαίνεται από 0,6 έως 2,0 nm ενώ έχουν αναφερθεί μικρότερες (0,4 nm) και μεγαλύτερες τιμές (3,0 nm). Το μήκος ποικίλλει ανάλογα της μεθόδου παραγωγής. ^[23]

Οι **νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-wall nanotubes, MWNTs)** αποτελούνται από έναν κεντρικό σωλήνα ο οποίος περιβάλλεται από από ομοαξονικούς κυλίνδρους γραφίτη. Η διάμετρος τους κυμαίνεται συνήθως μεταξύ των 2-100 nm αναλόγως του αριθμού των στρώσεων γραφίτη και έχουν μήκος δέκατα του μικρομέτρου. Οι διαδοχικές ομοαξονικές κυλινδρικές επιφάνειες απέχουν μεταξύ τους 3,4 Å, τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη από την απόσταση των φύλλων γραφίτη που είναι 3,35 Å. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε από τον Iijima στον συνδυασμό της καμπυλότητας του γραφιτικού φύλλου και στις ασθενέστερες δυνάμεις Van der Waals που ασκούνται ανάμεσα στους διαδοχικούς κυλίνδρους. ^[24]

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο περιελίσσεται και αναδιπλώνεται το δισδιάστατο γραφιτικό φύλλο προς σχηματισμό του κυλινδρικού τμήματος, οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος διακρίνονται σε τρεις τύπους: **zig-zag**, **armchair** και **chiral**. Αυτό καθορίζεται από το χειρικό διάνυσμα C_h , το οποίο ορίζεται ως το διάνυσμα πάνω σε ένα γραφιτικό φύλλο που ορίζει τα δύο σημεία ένωσης, δηλαδή την αρχή και το τέλος κατά την αναδίπλωση του φύλλου. Το διάνυσμα περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$\vec{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

όπου: n, m οι δείκτες του νανοσωλήνα, οι οποίοι είναι ακέραιοι αριθμοί και \vec{a}_1, \vec{a}_2 τα μοναδιαία διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφιτικού επιπέδου. Όταν η γωνία μεταξύ του χειρικού διανύσματος \vec{Ch} και του άξονα του γραφιτικού φύλλου \vec{a}_1 είναι 0° , τότε ο SWCNT είναι τύπου zig-zag. Στην περίπτωση όπου η γωνία μεταξύ \vec{Ch} και \vec{a}_2 είναι 30° , τότε ο SWCNT είναι τύπου armchair, ενώ όταν η ίδια γωνία βρίσκεται μεταξύ 0° και 30° , ο SWCNT είναι τύπου chiral. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 2.2. [21,25]



Σχήμα 2.2: Οι τρεις τρόποι αναδίπλωσης του γραφιτικού φύλλου προς τον σχηματισμό των κυλινδρικών δομών, armchair, zig-zag και chiral.

2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν μοναδικές νανοδομές με αξιοσημείωτες φυσικές (μηχανικές, ηλεκτρονικές) και χημικές ιδιότητες ορισμένες από τις οποίες προέρχονται από το γραφίτη και την εξαγωνική δομή του με sp^2 υβριδισμό και άλλες στην μονοδιάστατη τους πλευρά.

2.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι είτε ημιαγωγικής είτε μεταλλικής συμπεριφοράς αναλόγως των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (ατέλειες, χειρικότητα, διάμετρος) και του βαθμού κρυσταλλικότητας της δομής τους.

Ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες είναι το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια τους υπόκεινται σε κβαντικό περιορισμό, είναι δηλαδή χωρικά περιορισμένα. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να διαδίδονται κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα και όχι κατά την ακτινική διεύθυνση του σε αντίθεση με τον γραφίτη. Σχηματίζουν έτσι στάσιμα κύματα με την περιφέρεια του, τροποποιώντας ανάλογα τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Επιπλέον, καθώς το μήκος τους είναι πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους, οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση θα είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή. [26,27]

Πιο συγκεκριμένα, για νανοσωλήνα μονού τοιχώματος, SWCNTs ($d=1-2$ nm) το μέτρο Young παίρνει την μέγιστη τιμή γύρω στο 1 Tpa και μειώνεται καθώς η διάμετρος τους αυξάνει. Για ένα νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων, MWCNTs, το μέτρο του Young λαμβάνει τυπικές τιμές από 1,1 έως 1,3 Tpa, γεγονός που οφείλεται στο ότι υπάρχει επιπλέον συνεισφορά στο μέτρο Young από την δυναμική σύζευξη ανάμεσα στους ομοαξονικούς νανοσωλήνες. Επιπλέον, ένας MWCNT παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 150 Gpa περίπου. Αυτό μεταφράζεται στην ικανότητα ενός καλωδίου με διατομή 1 mm^2 να αντέχει βάρος 15000 Kg.^[29]

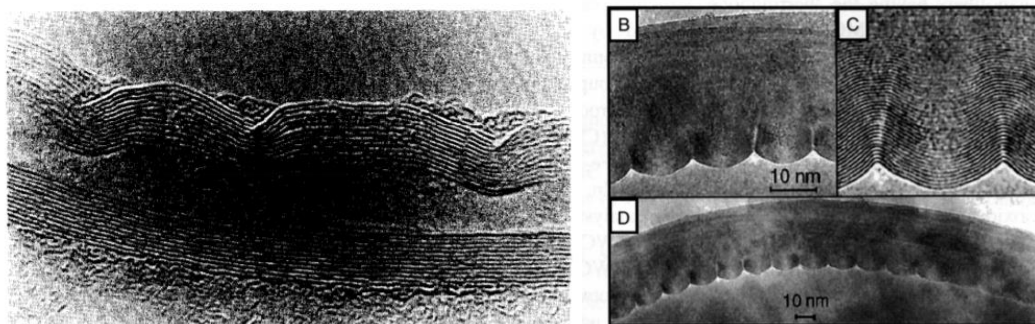
Οι συστοιχίες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος δεν εμφανίζουν τιμές του μέτρου ελαστικότητας πιο μεγάλες από αυτές των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων όπως θα ήταν αναμενόμενο. Αυτό οφείλεται στο ότι η συνεκτικότητα τους καθορίζεται από τις ασθενείς δυνάμεις Van der Waals οι οποίες δεν είναι αρκετά ισχυρές ώστε να αντισταθούν σε διαμητικές τάσεις. Οι παρατηρήσεις αυτές φαίνονται στο Πίνακα 1.^[29]

Ωστόσο, οι συστοιχίες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος έχουν μια μοναδική ιδιότητα που σχετίζεται με την εφαρμογή μηχανικής αξονικής τάση. Σε περίπτωση που συμβεί θραύση σε ένα νανοσωλήνα, λόγω της μικρής διαμέτρου και της ασθενούς αλληλεπίδρασης τους η θραύση απομονώνεται χωρίς να επηρεάσει τους υπόλοιπους νανοσωλήνες.^[59]

Πίνακας 1: Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων των διαφόρων δομών νανοσωλήνων άνθρακα με άλλα υλικά.^[30]

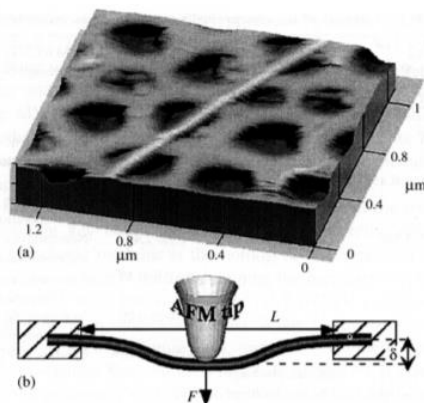
Υλικό	Μέτρο Young GPa	Αντοχή σε εφελκ. GPa	Πυκνότητα g/cm^3
MWNT	1200	~150	2.6
SWNT	1054	75	1.3
Συστοιχία SWNT	563	~150	1.3
Γραφίτης	350	2.5	2.6
Χάλυβας	208	0.4	7.8

Το μέτρο ελαστικότητας των πολυσωματιδιακών νανοσωληνίων (MWNTs) αναλύεται με ηλεκτρονικά μικροσκόπια μετάδοσης (TEM). Η εκάστοτε τιμή προσδιορίζεται από τα πλάτη των θερμικών ταλαντώσεων μέσα από την παρατήρηση μεμονωμένων νανοσωλήνων άνθρακα με TEM. Στο Σχήμα 2.4 που ακολουθεί αναπαρίστανται με χρήση HRTEM η καταπόνηση στην περιοχή των συστροφών ενός λυγισμένου σωλήνα, συμπεριλαμβανομένου ενός θραύσματος καταπόνησης. Στο σχήμα β φαίνεται με χρήση TEM οι μικρογραφίες ενός κυρτωμένου νανοσωλήνα (ακτίνα καμπυλότητας = 400 nm) που παρουσιάζει τη χαρακτηριστική παραμόρφωση. Οι μικρογραφίες B και C είναι η μεγεθυμένη όψη ενός τμήματος του D.^[28,30]



Σχήμα 2.4: α) HRTEM, καταπόνηση στην περιοχή των συστροφών ενός λυγισμένου σωλήνα, συμπεριλαμβανομένου ενός θραύσματος καταπόνησης.^[30] β) TEM, οι μικρογραφίες ενός κυρτωμένου νανοσωλήνα (ακτίνα καμπυλότητας = 400 nm) που παρουσιάζει τη χαρακτηριστική παραμόρφωση. Οι μικρογραφίες b και d είναι η μεγεθυμένη όψη ενός τμήματος του d.^[28]

Άλλες μέθοδοι προσδιορισμού του μέτρου του Young στηρίζονται στην απευθείας μέτρηση των δυνάμεων παραμόρφωσης σαν συνάρτηση της μετατόπισης μέσα από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM). Η ακίδα του AFM εφαρμόζει την δύναμη F προκαλώντας κάμψη μέγιστης εκτροπής δ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.^[28]



Σχήμα 2.5: α) Συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος προσκολλημένη σε πορώδη μεμβράνη αλούμινας με σκοπό μηχανικές δοκιμές, β) Σχηματική αναπαράσταση της ακίδας του AFM.^[28]

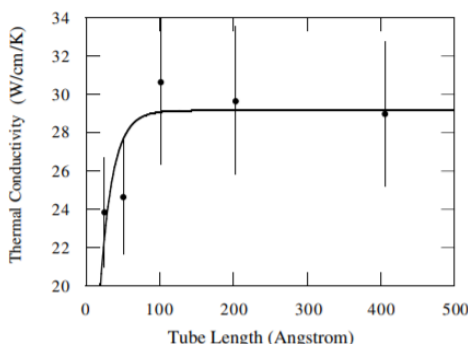
Τέλος, να επισημανθεί ότι η ανθεκτικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα τους και από το πλήθος ατελειών (ζευγάρια πενταγωνικών ή επταγωνικών δακτυλίων, κοιλότητες, προσμίξεις) που παρευρίσκονται στην δομή. Έτσι, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής τους και τις ατέλειες που φέρουν λόγω αυτής οι πειραματικές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων μεταβάλλονται.^[28]

2.2.3 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αξιοσημείωτες θερμικές ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες. Αυτοί είναι η ατομική διάταξη, η διάμετρος και το μήκος των νανοσωλήνων, η μορφολογία τους, τα δομικά ελαττώματα καθώς και η παρουσία ακαθαρσιών.

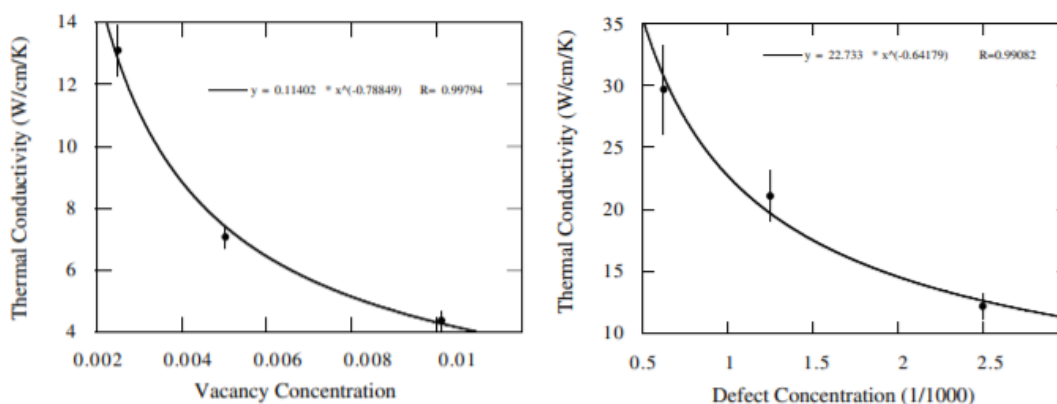
Η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος είναι υψηλή, ωστόσο ποικίλλει ανάλογα των πειραμάτων. Η μεγαλύτερη τιμή που βρέθηκε για έναν απομονωμένο νανοσωλήνα άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου είναι 6600 W/K m από την ομάδα του Berber, ενώ η ομάδα του Che υπολόγισε θερμική αγωγιμότητα 2980 W/K m. Αυτή η τιμή ήταν επίσης το «πλατό» των πειραμάτων του καθώς αύξανε το μήκος των νανοσωλήνων. (Σχήμα 2.6). Να

σημειωθεί ότι ο χαλκός, που είναι ευρέως γνωστός για τη πολύ καλή του θερμική αγωγιμότητα, μεταδίδει 385 W/ K m. [31,32]



Σχήμα 2.6: Σύγκλιση θερμικής αγωγιμότητας [31]

Η ίδια ομάδα βρήκε ότι, η θερμική αγωγιμότητα μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση κενών θέσεων. Ωστόσο, η επιρροή των κενών θέσεων είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με το διαμάντι καθώς αυτός οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός ότι τα ισχυρά δίκτυα των διπλών δεσμών παρέχουν κανάλια ώστε να παρακαμφθούν οι κενές θέσεις. Επιπλέον, τα ελαττώματα διαμόρφωσης μπορούν επίσης να μειώσουν τη θερμική αγωγιμότητα σημαντικά. Σε σύγκριση με τις κενές θέσεις, όμως η επίδραση είναι μικρότερη δεν αλλάζει το βασικό χαρακτηριστικό σύνδεσης και προκαλεί πολύ μικρότερη συνολική δομική παραμόρφωση (Σχήμα 2.7). [31]



Σχήμα 2.7: α) Θερμική αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συγκέντρωσης κενών θέσεων. β) Θερμική αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ελαττωμάτων [31]

Όσον αφορά τις δέσμες νανοσωλήνων, έπειτα από προσομοιώσεις αποδείχθηκε ότι έχουν θερμική αγωγιμότητα παρόμοια με αυτή του γραφίτη. Κατά μήκος του άξονά του σωλήνα, η δέσμη έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα 9,5 W/cm K, η οποία είναι συγκρίσιμη με την προσομοίωση θερμικής αγωγιμότητας κατά μήκος του επιπέδου του γραφίτη, 10 W/ cm K. Αντίθετα σε κατεύθυνση κάθετη προς τον σωλήνα, η αγωγιμότητα της δέσμης είναι πολύ χαμηλότερη, 0,056 W/ cm K, η οποία είναι επίσης παρόμοια με την κάθετη στο επίπεδο του γραφίτη, 0,055 W/cm K. [31]

Όσον αφορά τη θερμοχωρητικότητά η οποία τους χαρακτηρίζει, για τους μεν πολυφλοιικούς βρίσκεται παρόμοια με αυτή του γραφίτη, ενώ για τους μονοφλοιικούς μεγαλύτερη. Αυτό είναι

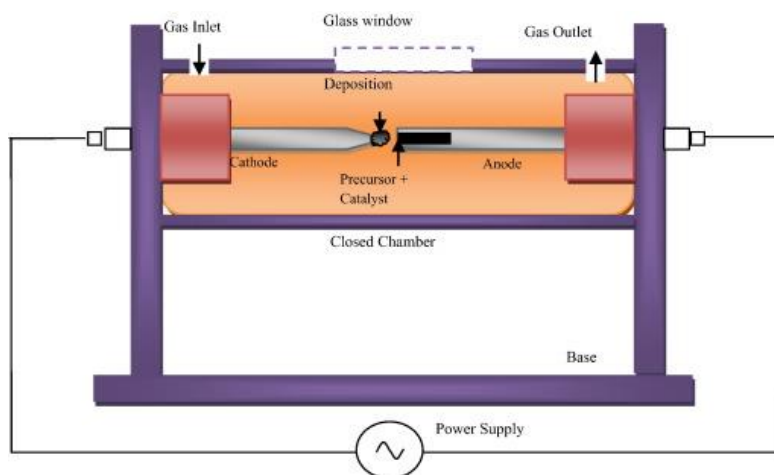
αναμενόμενο, καθώς τα φωτόνια του κρυστάλλου χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή (περίπου 100 nm), αφού δεν υπάρχουν επιπλέον στρώματα γραφίτη για να επηρεάσουν την κίνησή τους μέσω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης.

2.3 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την σύνθεση CNTs που αφορούν κυρίως το αέριο φάση. Οι βασικότερες είναι η τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD), η μέθοδος εξάτμισης γραφίτη μέσω δημιουργίας ηλεκτρικού (Electric Arc Discharge) και η τεχνική απόρριψης τόξου άνθρακα, με ευρέως χρησιμοποιούμενη την πρώτη.

2.3.1 ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕΣΩ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ

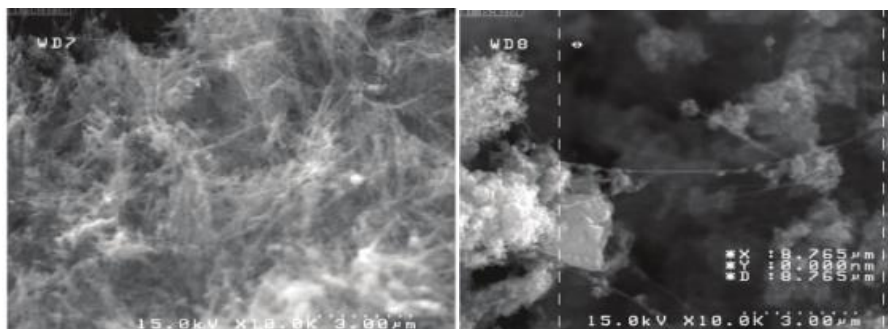
Μέσω της μεθόδου τόξου εκκένωσης (Electric Arc Discharge) ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα από τον Iijima το 1991, αν και αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή φουλερενίων C_{60} . Η τεχνική χρησιμοποιεί υψηλής καθαρότητας ηλεκτρόδια γραφίτη (6 to 10 mm optical density (OD)) συνήθως υδρόψυκτα με διαμέτρους από 6 έως 12 mm, τα οποία απέχουν απόσταση 1 έως 2 mm κάθετη ή κατακόρυφη μεταξύ τους. Ο θάλαμος στον οποίο βρίσκονται είναι αεροστεγής καθώς περιλαμβάνει αδρανή ατμόσφαιρα αργού Ar ή ηλίου He σε συνθήκες χαμηλής πίεσης (50-700 mbar) και θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία περίπου 4000K. Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο με τη βοήθεια ή όχι μεταλλικού καταλύτη. Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης (30-35 V) στα ηλεκτρόδια κατά την οποία η παραγόμενη υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος μεταξύ των ηλεκτροδίων ($\sim 4000\text{ K}$) εξαχνώνει τον γραφίτη της ανόδου και ο παραγόμενος αέριος άνθρακας εναποτίθεται στην κάθοδο υπό μορφή νανοσωλήνων (Σχήμα 2.8).^[33,34]



Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης παραγωγής νανοσωλήνων με την μέθοδο εξάτμισης γραφίτη μέσω δημιουργίας ηλεκτρικού τόξου.^[35]

Όταν καταναλωθεί όλη η ράβδος, διακόπτεται η παροχή ρεύματος και ο αντιδραστήρας αφήνεται να ψυχθεί. Καθώς ο ρυθμός ανάπτυξης του υλικού στην κάθοδο είναι μικρότερος από

τον ρυθμό κατανάλωσης της ανόδου, προκειμένου να διατηρείται ένα σταθερό κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων, το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια προωθείται ως προς το άλλο με σταθερό ρυθμό. Κατά τη διάρκεια της εκκένωσης μπορούν γίνει εξάτμιση καθαρού γραφίτη που συνήθως οδηγεί στην ανάπτυξη πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα MWCNTs ή συνεξάτμιση γραφίτη και μετάλλου με αποτέλεσμα τη δημιουργία μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα SWCNTs. Η κάθοδος μπορεί να είναι κατασκευασμένη ως σύνθεση γραφίτη και μετάλλου, για παράδειγμα, Gd, Co, Ni, Fe, Ag, Pt, Pd. Συνήθως χρησιμοποιείται καταλύτης που αποτελείται από δύο μέταλλα, όπως Co/Ni ή Ni/Y των οποίων η αναλογία στο αρχικό μίγμα καθορίζει και τον βαθμό απόδοσης (Σχήμα 2.9). [33,34]



Σχήμα 2.9: SEM μικρογραφία α) CNTs χωρίς καταλύτη και με παραπροϊόντα από άνθρακα στην επιφάνειά τους, β) CNTs με καταλύτη με παραπροϊόντα από άνθρακα στην επιφάνειά τους. [36]

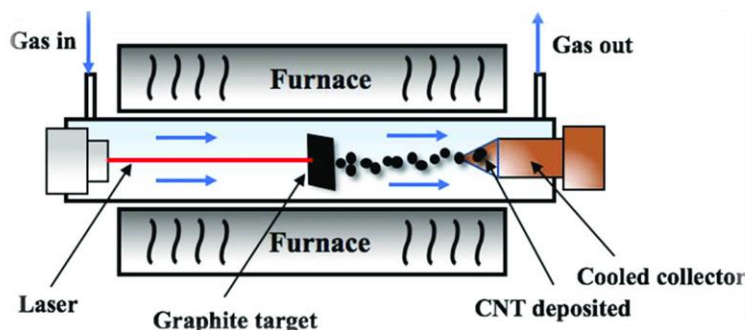
Όσον αφορά τους πολυφλοιικούς νανοσωλήνες MWCNTs, παράλληλα με το σχηματισμό τους, δημιουργούνται και αρκετά παραπροϊόντα, όπως φουλερένες και άμορφος άνθρακας, που απαιτούν διαδικασία απομάκρυνσης. Η μέγιστη απόδοση καθορίζεται από την πίεση του αερίου και από την ένταση του ρεύματος. Όσον αφορά στους μονοφλοιικούς νανοσωλήνες, SWCNTs, παρουσιάζουν διάμετρο της τάξης του 1.2 – 1.4 nm. Κατά την παραγωγή τους εντοπίζονται σε μεγάλο ποσοστό γύρω από το κυλινδρικό εναπόθεμα, στα τοιχώματα του θαλάμου αλλά και ανάμεσα στην κάθοδο και στα τοιχώματα. Εκτός από τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος οι δομές αυτές περιλαμβάνουν φουλερένια, άμορφο άνθρακα, πολυεδρικά σωματίδια πολλαπλών τοιχωμάτων με ή χωρίς μεταλλικά εγκλείσματα. Επίσης, στο υλικό που εναποτίθεται οργανώνονται σε συστοιχίες οι οποίες αποτελούνται από μερικές δεκάδες σωλήνες που συνθέτουν ένα κυψελοειδές πλέγμα. Η διάμετρος των νανοσωλήνων εξαρτάται από την θερμοκρασία του σημείου του καταλύτη στο οποίο συμβαίνει η ανάπτυξη τους. [33,34]

Το κύριο πλεονέκτημα της τεχνικής εκκένωσης τόξου είναι η ικανότητα και το δυναμικό παραγωγής μεγάλης ποσότητας νανοσωληνίσκων. Από την άλλη, τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ο σχετικά μικρός έλεγχος της “ευθυγράμμισης των δημιουργούμενων νανοσωλήνων, το οποίο είναι σημαντικό για τον χαρακτηρισμό τους και το ρόλο τους, αλλά και ο μεταλλικός καταλύτης που δημιουργεί μη καθαρά προϊόντα. [33,34]

2.3.2 ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΥΨΗΛΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΛΕΙΖΕΡ

Η μέθοδος εξάτμισης γραφίτη με υψηλής ισχύος λέιζερ (Laser ablation method) στηρίζεται στην θέρμανση και ατμοποίηση γραφιτικού στόχου με δέσμη λέιζερ στο εσωτερικό φούρνου θερμοκρασίας 1200 °C σε ατμόσφαιρα αργού, Ar (Σχήμα 2.10). Η ανάπτυξη των νανοσωλήνων οφείλεται σε ειδικές αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ των διαδοχικών

ομοαξονικών τοιχωμάτων του γραφιτικού στόχου. Κατά τις αλληλεπιδράσεις αυτές επιπρόσθετα άτομα άνθρακα γεφυρώνουν τους ελεύθερους δεσμούς των διαδοχικών τοιχωμάτων του γραφίτη και παρατείνουν τον χρόνο ζωής των ανοικτών άκρων. Οι παραγόμενοι νανοσωλήνες ωστόσο, σχηματίζονται με τα άκρα τους κλειστά και έχουν σχετικά μικρά μήκη, περίπου 300 nm με εσωτερική διάμετρο να κυμαίνεται από 1,5 έως 3,5 nm. ^[34]



Σχήμα 2.10: Σχηματικό διάγραμμα του σχηματισμού CNT με μέθοδο εξάτμισης γραφίτη με υψηλής ισχύος λέιζερ ^[37]

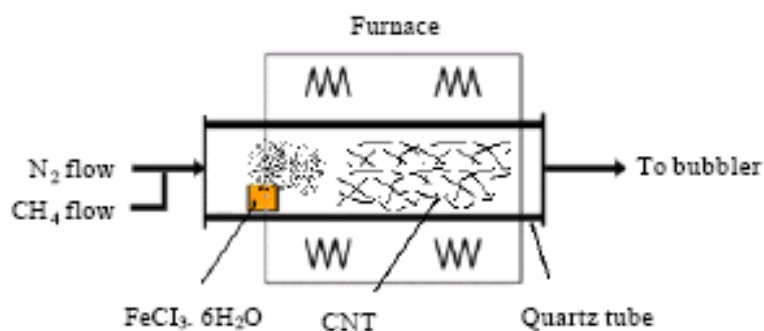
Η απόδοση και η ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων ελαττώνονται για θερμοκρασίες του φούρνου μικρότερες των 1200 °C και για θερμοκρασίες κάτω από τους 200 °C δεν σχηματίζονται νανοσωλήνες. Επιπλέον, μελέτες έχουν δείξει ότι η διάμετρος των νανοσωλήνων εξαρτάται από την ισχύ του λέιζερ. Όταν η ισχύς παλμού λέιζερ αυξάνεται, η διάμετρος των σωλήνων γίνεται λεπτότερη. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούν με αυτή την μέθοδο να παραχθούν και νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, SWCNTs αν ο στόχος των παλμών της δέσμης λέιζερ είναι ένα σύνθετο υλικό από άνθρακα και μέταλλο. Ο Smalley και η ομάδα του ήταν εκείνοι που με την μέθοδο αυτή παρήγαγαν υψηλής ποιότητας νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος σε ποσότητα 1-10 g. Στα πειράματα τους ο στόχος άνθρακα περιείχε ένα μικρό ποσοστό Ni και Co. ^[33,38]

Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής συνίστανται σε μια υψηλή σχετικά απόδοση και σε σχετικά χαμηλές ακαθαρσίες από άτομα μετάλλου του καταλύτη, δεδομένου ότι τα άτομα μετάλλου έχουν την τάση να εξατμίζονται από το άκρο του σωλήνα μόλις κλείσει. Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι οι λαμβανόμενοι νανοσωλήνες από αυτή την τεχνική δεν είναι ευθύγραμμοι αλλά περιέχουν κάποια διακλάδωση. Τέλος, η μέθοδος αυτή με λέιζερ δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα, επειδή η διαδικασία απαιτεί ράβδους γραφίτη υψηλής καθαρότητας και η απαιτούμενη ισχύς λέιζερ είναι μεγάλη (σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτούνται δύο δέσμες λέιζερ). Η ποσότητα των νανοσωλήνων που μπορούν να συντεθούν ανά ημέρα είναι χαμηλότερη από την εξάτμιση γραφίτη μέσω δημιουργίας ηλεκτρικού τόξου. ^[33]

2.3.3 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ

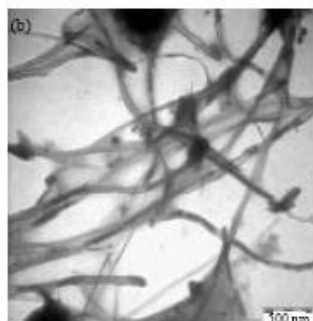
Η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition) υπερτερεί των άλλων δύο μεθόδων για το γεγονός ότι οι θερμοκρασίες που τη χαρακτηρίζουν είναι αρκετά χαμηλότερες και χαρακτηρίζεται από καλύτερη ικανότητα ελέγχου της δομής του τελικού προϊόντος, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια. Ο συνηθέστερος τύπος της μεθόδου για τον οποίο θα γίνει λόγος είναι η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (CCVD). Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται αντιδραστήρας που αποτελείται από έναν σωλήνα χαλαζία (quartz tube) διαμέτρου 2,5 με 5 cm τοποθετημένο σε έναν κυλινδρικό φούρνο ικανό να ελέγχει τη θερμοκρασία σε μία ζώνη 25 cm (Σχήμα 2.11). Στο εσωτερικό του σωλήνα χαλαζία

τοποθετείται το υπόστρωμα, για παράδειγμα silicon wafer ή κεραμικά σκαφίδια, στο οποίο αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες. Η ανάπτυξη αυτή γίνεται με την παρουσία σωματιδίων κατάλληλου καταλύτη που τοποθετούνται στο υπόστρωμα (supported catalyst). Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες είναι κυρίως Fe, Ni, Co, και Mo, διότι σε υψηλές θερμοκρασίες ο άνθρακας εμφανίζει ορισμένη διαλυτότητα σε αυτά. Η πηγή του άνθρακα συνήθως είναι κάποιος υδρογονάνθρακας όπως μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο ή και ανώτερος υδρογονάνθρακας ο οποίος εισέρχεται στον φούρνο και άμεσα μεταβαίνει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται είναι μεταξύ των 500 με 1000 °C και τα άτομα του άνθρακα διαλύονται στο μεταλλικό καταλύτη οπότε σχηματίζεται ανθρακομεταλλικό στερεό διάλυμα. Όταν το διάλυμα κορεστεί ο άνθρακας καθιζάνει και σχηματίζει κυρίως σωληνοειδείς δομές. Ο σχηματισμός των σωληνοειδών δομών ευνοείται ενεργειακά σε σχέση με άλλες δομές άνθρακα επειδή οι δομές αυτές δεν περιέχουν ελεύθερους δεσμούς. Υπάρχει και η δυνατότητα, ωστόσο να χρησιμοποιηθεί μέθοδος, κατά την οποία εισάγεται στην αέρια φάση αιωρούμενος καταλύτης, όπως φερροκένιο, νικελοκένιο, κοβαλτοκένιο μαζί με την πηγή άνθρακα χωρίς την παρουσία υποστρώματος (floating catalyst). Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με τη ροή και με τη βοήθεια αδρανούς αερίου έξω από τον αντιδραστήρα. [33]



Σχήμα 2.11: Σχηματικό διάγραμμα του σχηματισμού CNT με μέθοδο CCVD σε οριζόντιο αντιδραστήρα. [41]

Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να σχηματιστούν και νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, SWCNTs ανάλογα με την επιλογή καταλύτη, όπως $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ενώ σαν πηγή άνθρακα έχει χρησιμοποιηθεί το CO_2 . Επίσης καθοριστική είναι και η διάμετρος του καταλυτικού σωματιδίου, μεγάλα σωματίδια οδηγούν στην παραγωγή MWCNTs, ενώ αν το μέγεθός τους είναι υπερβολικά μεγάλο τότε ευνοείται ο σχηματισμός νανοϊνών άνθρακα (Σχήμα 2.12). [39]



Σχήμα 2.12: TEM μικρογραφία σχηματιζόμενου CNT με σωματίδιο καταλύτη εγκλωβισμένο στο εσωτερικό του. [41]

Η τεχνική αυτή έχει δυνατότητα να παράγει νανοσωλήνες σε μεγάλη κλίμακα, γι 'αυτό χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα και μπορούν να αναπτυχθούν ευθυγραμμισμένες και

διατεταγμένες δομές νανοσωλήνων πάνω σε κατάλληλες επιφάνειες (aligned carbon nanotubes bundles). Τέλος, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους είναι μια οικονομικά πρακτική μέθοδος για παραγωγή μεγάλης κλίμακας η οποία παράγει νανοσωλήνες άνθρακα με υψηλή καθαρότητα. Στη συνέχεια, ακολουθεί ο συγκεντρωτικός Πίνακας 2 των τριών μεθόδων.^[33,40]

Πίνακας 2: Περίληψη και σύγκριση τριών πιο κοινών μεθόδων σύνθεσης CNT. ^[33]

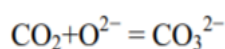
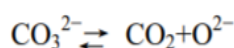
Method	Arc discharge	Laser ablation	CVD
Yield rate	>75%	>75%	>75%
SWNT or MWNT	Both	Both	Both
Advantage	Simple, inexpensive, high-quality nanotubes	Relatively high purity, room-temperature synthesis	Simple, low temperature, high purity, large-scale production, aligned growth possible
Disadvantage	High temperature, purification required, tangled nanotubes	Method limited to the lab scale, crude product purification required	Synthesized CNTs are usually MWNTs, defects

2.3.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΤΗΓΜΕΝΑ ΑΛΑΤΑ

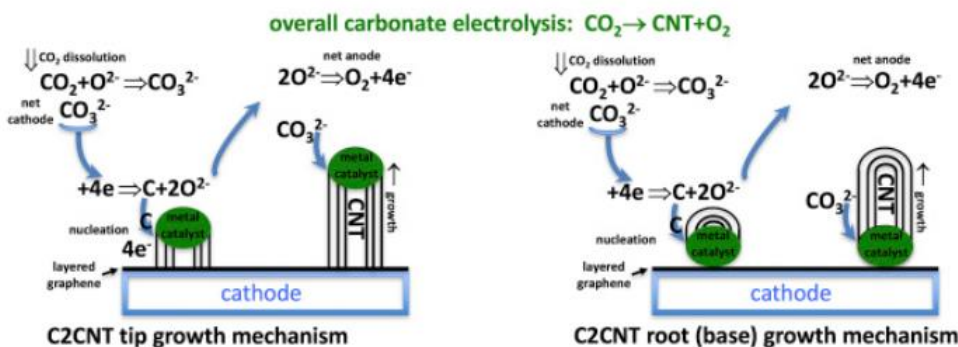
Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μία νέα μέθοδος παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα, η οποία βρίσκεται σε μικρή κλίμακα και αξιοποιεί το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ της ατμόσφαιρας, το οποίο μέσω ηλεκτρόλυσης μετατρέπεται σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Η διάλυση του διοξειδίου του άνθρακα γίνεται συνήθως σε ανόργανα τήγματα αλάτων (inorganic molten salts), όπως το Li₂CO₃ και στα οποία γίνεται εύκολα η διάχυση των ιόντων. Στο τήγμα άλατος βυθίζονται δύο ηλεκτρόδια στα οποία θα γίνει η ηλεκτρόλυση. Το είδος της καθόδου μπορεί να επηρεάσει την μορφολογία των νανοσωλήνων. Μπορεί να αποτελείται από γαλβανισμένο χάλυβα (επίστρωση Zn) ή μέταλλα όπως Cu, Ni, Ni με Cr που δρουν ως σημεία πάνω στα οποία θα αναπτυχθούν οι νανοσωλήνες. Οι θερμοκρασίες είναι πολύ υψηλές και φτάνουν μέχρι και 900 K. ^[42]

Αρχικά το διοξείδιο του άνθρακα, CO₂ διαλύεται στην επιφάνεια του υγρού με τη βοήθεια του O²⁻ και σχηματίζει στη συνέχεια το ανθρακικό ιόν, CO₃²⁻ το οποίο ανάγεται στην κάθοδο σε νανοσωλήνες άνθρακα. Το O²⁻ ενυπάρχει σε ισορροπία με το CO₃²⁻ μέσα στο διάλυμα κι αιχμαλωτίζει το διοξείδιο (Σχήμα 2.13). Ταυτόχρονα, το O₂ απελευθερώνεται στην επιφάνεια της ανόδου. Ο συνολικός μηχανισμός φαίνεται στο Σχήμα 2.14.^[43]

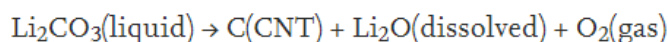


Σχήμα 2.13: Εξίσωση ισορροπίας των αντιδρώντων.

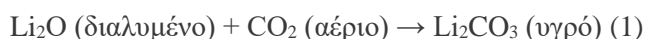


Σχήμα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρόλυσης του CO₂ προς παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. ^[43]

Η ομάδα του Ren (2017) έκαναν πειράματα χρησιμοποιώντας ως τηγμένο άλας το Li_2CO_3 . Ο συνολικός μηχανισμός φαίνεται στη συνέχεια.

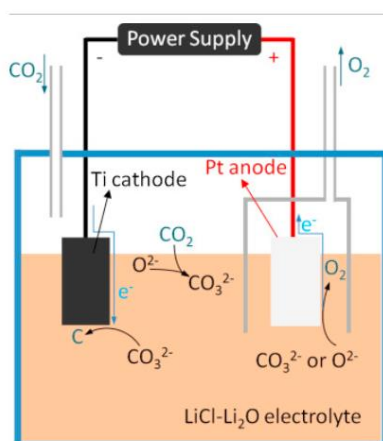


Το Li_2CO_3 που καταναλώνεται με ηλεκτρόλυση αναπληρώνεται συνεχώς με αντίδραση της περίσσειας του οξειδίου του λιθίου Li_2O , που σχηματίζεται ως προϊόν στην συνολική αντίδραση, με το CO_2 από τον αέρα (Εξίσωση 1&2).^[43]



Μπορεί να προστεθεί στο διάλυμα Li_2O_2 το οποίο βελτιώνει την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα και αυξάνει τη συγκέντρωση των O^{2-} . Επιπλέον, εκτός από ανθρακικό λίθιο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κι άλλα τηγμένα άλατα όπως $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, $\text{LiCl-NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ με καλές αποδόσεις.^[42]

Η ομάδα του Liangxing Li χρησιμοποίησε ως τηγμένο άλας το $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$. Ο σχηματικός μηχανισμός για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα (Σχήμα 2.15). Χρησιμοποιείται πλάκα τιτανίου ως κάθοδος και φύλλο πλατίνας ως άνοδος, ενώ η θερμοκρασία είναι 903 K και η ένταση του ρεύματος 0.1 A/cm².^[44]



Σχήμα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρόλυσης του CO_2 προς παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με τηγμένο άλας $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$.^[44]

Συγκριτικά με τη μέθοδο CVD η πηγή αερίου άνθρακα για την δημιουργία των CNTs έχει πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση από τη συγκέντρωση των CO_3^{2-} στο τηγμένο άλας. Επομένως, η ταχύτητα εναπόθεσης των CNT μέσω ηλεκτρόλυσης είναι υψηλότερη από αυτή της μεθόδου CVD. Επιπλέον, δεν απαιτεί εξειδικευμένους καταλύτες για την δημιουργία των νανοσωλήνων άνθρακα και μπορεί η κάθοδος να τροποποιηθεί εύκολα για την παραγωγή διαφορετικής μορφής νανοσωλήνων.^[42]

2.4 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που παρασκευάζονται με τις παραπάνω μεθόδους περιέχουν αναπόφευκτα προσμίξεις μορίων από άνθρακα και μεταλλικά κατάλοιπα, γεγονός το οποίο κρίνει αναγκαίο τον καθαρισμό τους (purification). Τα μόρια αυτά περιλαμβάνουν κυρίως άμορφο άνθρακα, φουλερένια και νανοσωματίδια άνθρακα (carbon-nanotubes, CNPs). Όταν

οι μέθοδοι παραγωγής είναι εξάτμιση γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου ή με υψηλής ισχύος λέιζερ, οι ακαθαρσίες είναι αρχικά γραφίτικά μόρια που δεν έχουν εξατμιστεί κι έχουν πέσει από τις ράβδους γραφίτη. Επιπλέον, μπορεί να είναι και γραφίτικά πολυέδρα με εγκλεισμένα μεταλλικά μόρια από τον καταλύτη, το οποίο είναι το κύριο πρόβλημα της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών σε υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες 1000°C). Τα μόρια αυτά είναι δύσκολο να απομακρυνθούν καθώς έχουν Επιπλέον παρόμοιο ρυθμό οξείδωσης με τα CNTs, ειδικά τα SWCNTs και υπάρχει μεγάλη κατανομή των μεγεθών τους και των ελαττωμάτων τους, ώστε να δημιουργηθεί μία ενοποιημένη μέθοδος. Αντίθετα, τα φουλερένια μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν λόγω της διαλυτότητάς τους σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες, όπως και ο άμορφος άνθρακας λόγω της υψηλής πυκνότητας των ελαττωμάτων του, μπορεί να οξειδώνεται με ήπια κατάσταση. Οι μέθοδοι καθαρισμού των CNTs μπορούν να ταξινομηθούν κατά βάση σε συγκεκριμένες κατηγορίες, δηλαδή χημικές, φυσικές, και ένα συνδυασμό και των δύο. ^[44,45]

2.4.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

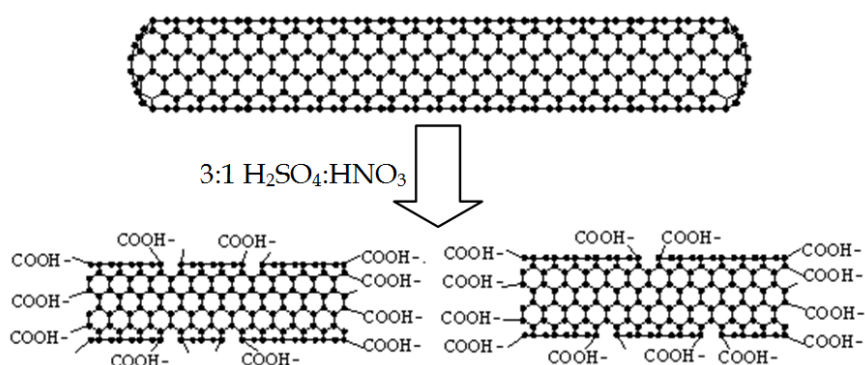
Ο καθαρισμός με χημική οξείδωση βασίζεται στην επιφανειακή εκλεκτική οξείδωση, όπου οι ακαθαρσίες άνθρακα οξειδώνονται με ταχύτερο ρυθμό από ότι τα CNTs. Η χημική οξείδωση περιλαμβάνει οξείδωση αερίου φάσης, οξείδωση υγρής φάσης και ηλεκτροχημική οξείδωση. Οι δυσκολίες της χημικής μεθόδου είναι ότι συχνά ανοίγει το άκρο των CNTs, κόβει τα CNTs, καταστρέφει την επιφανειακή δομή και εισάγει οξυγονωμένες λειτουργικές ομάδες (-OH, -COO και -COOH) σε CNTs. Ως αποτέλεσμα, τα καθαρισμένα CNTs με τη σειρά τους μπορούν να εξυπηρετήσουν ως χημικούς αντιδραστήρες ή ένα σημείο εκκίνησης για την επόμενη επεξεργασία. ^[44,45]

2.4.1.1 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Στον οξειδωτικό καθαρισμό σε αέρια φάση, (gas phase oxidation) τα CNTs καθαρίζονται με οξείδωση σε θερμοκρασία κυμαινόμενη από 225 ° C έως 760 ° C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα συνήθως αέρα ή μίγματος Cl₂, H₂O και HCl ανθρακούχων προσμίξεων. Η οξείδωση σε αέρα είναι χρήσιμη για τη μείωση της ποσότητας των σωματιδίων του άμορφου άνθρακα και του μεταλλικού καταλύτη. Η βέλτιστη κατάσταση οξείδωσης βρίσκεται στα 673K για 40 λεπτά. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την αποτελεσματική απομάκρυνση των ακαθαρσιών άνθρακα χωρίς σημαντική απώλεια νανοσωλήνων. Επιπλέον, οξειδώνει τα CNTs χωρίς να εισάγει ελαττώματα στα πλευρικά τοιχώματα και είναι περισσότερο ελεγχόμενη σε σχέση με την οξείδωση υγρού που θα εξετασθεί στη συνέχεια. Τέλος, οι νανοσωλήνες έπειτα από τον καθαρισμό ευθυγραμμιστούν σε σφιχτές δέσμες που είναι καλά διαχωρισμένες η μία από την άλλη και δεν σχηματίζουν συστάδες όπως παρατηρούνται σε οξειδωμένα με οξέα SWCNTs. Επιπλέον, η διαδικασία δεν απαιτεί πολύπλοκες συσκευές και δεν χρειάζεται διήθηση ή άλλο διαχωρισμό μετά τον καθαρισμό. Δεν μπορούν να απαλλαγούν από το μεταλλικό καταλύτη και τα μεγάλα σωματίδια γραφίτη είναι πάντα απαραίτητη η επεξεργασία με οξέα. ^[44,45]

2.4.1.2 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ

Ο καθαρισμός στην υγρή φάση, (liquid phase oxidation) περιλαμβάνει το βράσιμο των νανοσωλήνων σε ισχυρό οξύ και είναι αποτελεσματική μέθοδος στη μείωση της ποσότητας τόσο των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη όσο και του άμορφου άνθρακα. Τα οξέα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το υδροχλωρικό οξύ (HCl), το νιτρικό οξύ (HNO₃) και το θειικό οξύ (H₂SO₄) ή μίγμα αυτών. Το νιτρικό οξύ είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αντιδραστήριο κυρίως για τους SWCNT λόγω της ήπιας και επιλεκτικής ικανότητας οξείδωσης, χωρίς να προκαλεί σημαντικές δομικές βλάβες στους νανοσωλήνες, είναι ανανεώσιμο και μη τοξικό. Η διάρκεια της οξείδωσης καθώς και η θερμοκρασία είναι οι κρίσιμοι παράγοντες που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των σωματιδίων καταλύτη. Η μέθοδος αυτή οδηγεί πάντοτε σε επιφανειακή χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων με λειτουργικές ομάδες όπως καρβοξυλικά οξέα, αλδεΐδη, αλκοόλη και άλλες οξυγονωμένες λειτουργικές ομάδες, αυξάνοντας έτσι τη χημική δραστηριότητα και τη διαλυτότητα των CNTs στους περισσότερους οργανικούς και υδατικούς διαλύτες. Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις καταστρέφει τη δομή των νανοσωλήνων, κόβοντάς τα σε μικρότερα κομμάτια ή ανοίγοντάς τα (Σχήμα 2.16).^[44,45]



Σχήμα 2.16: Οξείδωση νανοσωλήνα με επιφανειακή χημική τροποποίηση και κόψιμο σε κομμάτια.^[46]

2.4.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Η ηλεκτροχημική οξείδωση (electrochemical oxidation) βασίζεται στην ικανότητα των νανοσωλήνων με λιγότερα ελαττώματα να εμφανίζουν μεγαλύτερη ηλεκτροχημική αντοχή από τις προσμίξεις άνθρακα. Χαρακτηριστική μέθοδος είναι η κυκλική βολταμετρία και είναι περισσότερο χρήσιμη στις συστοιχίες ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα, στις οποίες διατηρεί τον προσανατολισμό τους. Αυτό είναι σημαντικό σε εφαρμογές όπου οι συστοιχίες χρησιμεύουν ως ηλεκτρόδια κυψελών καυσίμου, αισθητήρες, νανοαντιδραστήρες. Επίσης μέσω αυτής της μεθόδου μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα ο τελικός χρόνος και ο βαθμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης για τον καθαρισμό CNT σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους, αλλά εγκλεισμένα σωματίδια ακαθαρσιών δεν μπορεί να τα απομακρύνει.^[44,45]

2.4.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για να μειωθούν οι βλάβες που προκαλούνται από την άμεση οξείδωση, χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό (purification) των νανοσωλήνων άνθρακα μη συμβατικές μέθοδοι όπως η υπερήχηση, η διήθηση και η χρωματογραφία για τον καθαρισμό των CNTs. ^[44,45]

2.4.2.1 ΔΙΗΘΗΣΗ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Η διήθηση βασίζεται στις διαφορές στο φυσικό μέγεθος, την αναλογία διαστάσεων και τη διαλυτότητα των SWCNTs, CNSs, μεταλλικών σωματιδίων και φουλερενίων. Τα μικρότερα μεγέθη ή τα διαλυτά αντικείμενα σε διαλύτες όπως CS₂, τολουόλιο δηλαδή τα φουλερένια μπορούν να διαπεράσουν τους στενούς πόρους της μεμβράνης, ενώ θα παραμείνουν οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων και μονών που φέρουν μεγάλη αναλογία διαστάσεων. Οι νανοσωλήνες μένουν ανέπαφοι, ωστόσο ένα μικρό ποσοστό άμορφου άνθρακα και φουλερενίων θα κολλήσει στους πόρους του φίλτρου. ^[44,45]

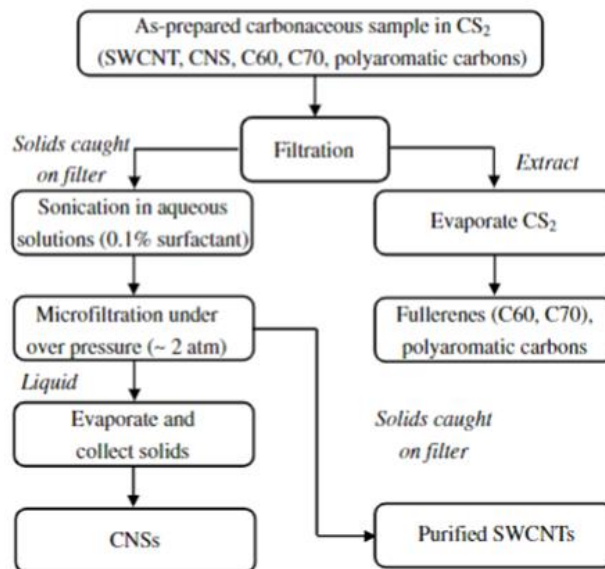
2.4.2.2 ΥΠΕΡΗΧΟΙ

Η μέθοδος με υπερήχους (sonication) είναι μια από τις αποτελεσματικές διεργασίες για τον καθαρισμό των άμορφων ακαθαρσιών όταν οι νανοσωλήνες υποβάλλονται σε κατεργασία με υπερήχους υψηλής ενέργειας (high-energy ultrasound) και παρουσία κατάλληλων διαλυτών όπως το διγλωρομεθάνιο και το Ο-διγλωροβενζόλιο. Κατά τη διάρκεια της Sonication, τα μόρια του διαλύτη αλληλοεπιδρούν με τα CNTs και συνεπώς τα διαλυτοποιούν, προκαλώντας την αραιώση των νανοσωληνίσκων. Τα CNT που παράγονται με αυτή τη μέθοδο εμφανίζονται με ανοιχτά άκρα και βραχύτερα λόγω κοπής τους κατά τη διάρκεια των υπερήχων. ^[44,45]

2.4.2.3 ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΣΗ

Η φυγοκέντρωση είναι μια τεχνική που απαιτεί αρχικά οι νανοσωλήνες να υποβληθούν σε επεξεργασία με νιτρικό οξύ, το οποίο εισάγει λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια τους. Διαχωρίζει τα σωματίδια λόγω διαφορετικών μαζών και μπορεί να απομακρύνει τον άμορφο άνθρακα και τα νανοσωματίδια άνθρακα, CNPs από τους SWCNTs με βάση τις διαφορετικές σταθερές διασποράς σε υδατικό μέσο, το οποίο προέκυψε από τα επιφανειακά φορτία κατά την επεξεργασία με οξύ. Η υψηλής ταχύτητας φυγοκέντρωση (High-speed centrifugation) λειτουργεί καλά στην καθίζηση των CNPs, ενώ αφήνει το SWCNTs εναιωρημένα στα υδατικά μέσα. ^[44,45]

Στη συνέχεια ακολουθεί η απεικόνιση των τεχνικών filtration, sonication, evaporation που λειτουργούν συνδυαστικά (Σχήμα 2.17).



Σχήμα 2.17: Διαγραμματική απεικόνιση των τεχνικών (filtration, sonication, evaporation) για διαχωρισμό των CNSs (carbon nanoparticles), των μεταλλικών νανοσωματιδίων και των φουλερενίων από τα SWCNTs.^[45]

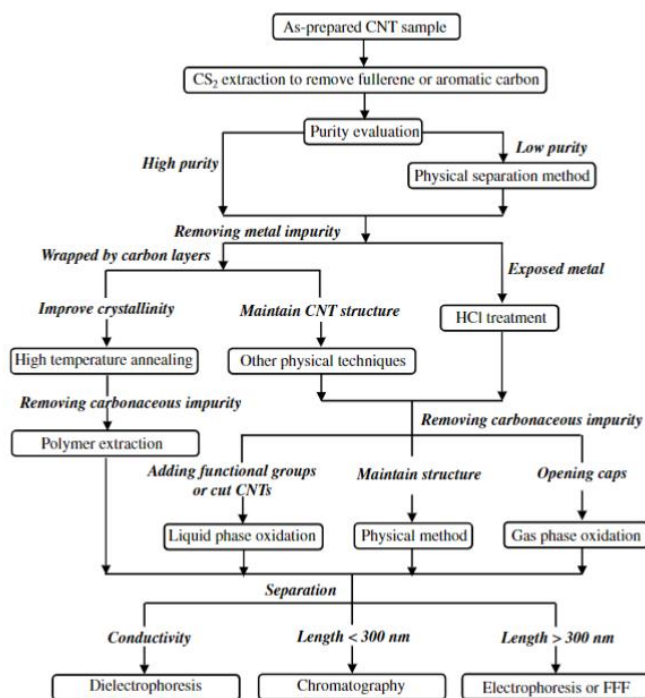
2.4.2.4 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Ο καθαρισμός και ο διαχωρισμός του μήκους των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί ακόμα να επιτευχθεί μέσω χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) και χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους (SEC). Ο διαχωρισμός SEC μπορεί να γίνει χωρίς ή με τη βοήθεια αντιδραστηρίων για τη βελτίωση της διασποράς του CNT σε κοινό διαλύτη.^[44,45]

2.4.2.5 ΥΨΗΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Τέλος, η επιβολή πολύ υψηλής θερμοκρασία (high temperature annealing), μεγαλύτερη των 1400°C, στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι μία από τις πιο αποδοτικές μεθόδους για την απομάκρυνση μεταλλικών σωματιδίων στις άκρες ή στον κοίλο πυρήνα τους. Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί δομική αλλαγή από διαταραγμένες σε ευθύγραμμες, κρυσταλλικές στρώσεις και μπορεί να απομακρύνει δομικά ελαττώματα, να διευρύνει τη διάμετρο και να μετατρέψει SWCNTs σε MWCNTs. Η αύξηση πολύ υψηλής θερμοκρασίας όχι μόνο αυξάνει τη μηχανική αντοχή και τη θερμική σταθερότητα των CNTs αλλά και επηρεάζει την ηλεκτρονική ιδιότητα μεταφοράς τους. Ωστόσο, είναι με αυτή τη μέθοδο δεν μπορούν να απομακρυνθούν ανθρακούχες προσμίξεις μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι εξακολουθούν να υπάρχουν και καθίστανται πιο δύσκολες στην απομάκρυνσή τους μετά την γραφίτιοποίηση. Συνεπώς, αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση υπολειμμάτων μεταλλικών σωματιδίων ήδη καθαρών από τέτοιες προσμίξεις νανοσωλήνων.^[44,45]

Για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα γίνεται συνδυασμός των χημικών και φυσικών μεθόδων (Σχήμα 2.18).



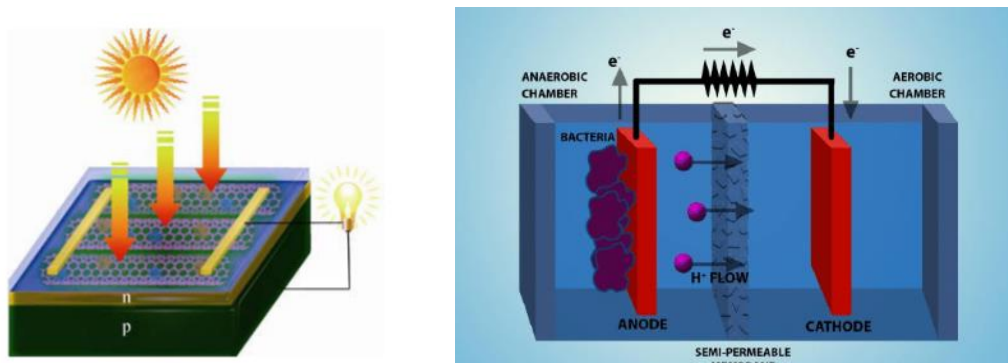
Σχήμα 2.18: Διάγραμματική απεικόνιση του συνδυασμού χημικών και φυσικών μεθόδων για τον καθαρισμό των νανοςωλήνων. ^[45]

2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι εφαρμογές των νανοςωλήνων εκτείνονται στους τομείς του περιβάλλοντος, της αποθήκευσης και αξιοποίησης ενέργειας, στον τομέα των σύνθετων υλικών, σε προηγμένες ηλεκτρονικές συσκευές και στη βιοιατρική.

2.5.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι νανοςωλήνες άνθρακα, λόγω της μεγάλης θερμικής τους αγωγιμότητας και της καλής απορρόφησης της ηλιακής ενέργειας χρησιμοποιούνται σε ηλιακούς συλλέκτες άμεσης απορρόφησης (DASC). Διασπείρονται σε υγρά (carbon nanofluids) στα οποία γίνεται η μετατροπή της ηλιακής σε θερμική ενέργεια. Η τροποποίηση των MWCNTs με μόρια όπως η β-κυκλοδεξτρίνη έχει ως αποτέλεσμα σταθερό υγρό με πιο βελτιωμένες ιδιότητες.^[46] Επίσης, χρησιμοποιούνται και στα φωτοβολταϊκά κελιά (PVCs), καθώς είναι ημιαγωγοί τύπου p και ως δότες ηλεκτρονίων μπορούν να μετατρέπουν την ηλιακή σε ηλεκτρική ενέργεια. Τροποποιημένα CNTs με διπλά τοιχώματα και πυρίτιο (DWCNT)/p-Si έχουν σχεδιαστεί για τα φωτοβολταϊκά κελιά λόγω της εξαιρετικά αγωγικής και διαφανούς φύσης των νανοςωλήνων διπλών τοιχωμάτων.^[47] Πέραν αυτών, ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να παραχθεί και από μικροβιακές κυψέλες καυσίμων (microbial fuel cells, MFC). Τα CNTs ως βιοσυμβατά υλικά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια ανόδου στις κυψέλες πάνω στα οποία μετατρέπεται η βιομάζα σε ηλεκτρική ενέργεια από την οξείδωση του υποστρώματος κατά την αναερόβια αναπνοή των βακτηρίων. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια των CNTs και η αγωγιμότητά τους βοηθά στο σχηματισμό παχύτερου βιοφίλμ στην άνοδο (Σχήμα 2.19) ^[48]



Σχήμα 2.19: α) Σχηματική αναπαράσταση φωτοβολταϊκών πάνελ με MWCNTs που χρησιμεύουν σαν μεταφορείς ηλεκτρονίων^[50], β) Μικροβιακή κυψέλη καυσίμου.^[51]

Επιπλέον, οι νανοσωλήνες χρησιμοποιούνται για να απομακρύνουν ρυπαντές από το νερό, καθώς έχουν εξαιρετική ικανότητα ρόφησης λόγω της υψηλής αναλογίας επιφανειοδραστικών θέσεων στον όγκο τους και του λιγότερου αρνητικού επιφανειακού φορτίου. Η κοίλη δομή τους παρέχει ανεμπόδιστη μεταφορά των μορίων του νερού. Μπορούν να ανιχνεύσουν και να προσροφήσουν βαρέα μέταλλα ή να ανιχνεύσουν άλλα όπως ο υδράργυρος και να προσροφήσουν οργανικές χρωστικές ουσίες.^[49,50] Μπορούν να αποτελέσουν βασικό υλικό μεμβρανών, οι οποίες έχουν υψηλή αντοχή και υψηλό πορώδες και να χρησιμοποιηθούν για απομάκρυνση αερίων όπως το διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος μπορούν να προσροφήσουν χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση αερίων σαν αισθητήρες οι οποίοι είναι πολύ ευαίσθητοι για να ανιχνεύουν τα NO_2 , H_2S , CO_2 και CO .^[51]

2.5.2 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Λόγω της υψηλής αντοχής των νανοσωλήνων άνθρακα, χρησιμοποιούνται σε δομικές εφαρμογές, ως ενίσχυση σε σύνθετα υλικά που απαιτούν υψηλή αντοχή, χαμηλό βάρος και υψηλή απόδοση. Όταν είναι ευθυγραμμισμένοι αυξάνεται ο συντελεστής εφελκυσμού και η ισχύς του υλικού, απορροφώντας την ενέργεια κατά την επιβολή εξωτερικών φορτίων, αποτρέποντας τη ρηγμάτωση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αλεξίσφαιρα γιλέκα ή στα αεροσκάφη.^[52] Από ηλεκτρικής άποψης η ενσωμάτωσή τους σε πολυμερή οδηγεί στη δημιουργία ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε διάφορα μονωτικά πλέγματα, λόγω της δημιουργίας τρισδιάστατων αγωγικών δικτύων. Ανάλογα με το επίπεδο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που επιτυγχάνεται, οι εφαρμογές τους περιλαμβάνουν διαφανή αγώγιμη επίστρωση για θωράκιση ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών (Electromagnetic interference, EMI), ώστε τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα που παράγονται από κάποιο ηλεκτρονικό όργανο όπως το κινητό τηλέφωνο να μην προκαλούν απώλεια δεδομένων, εισαγωγή θορύβου, ή υποβάθμιση της ποιότητας της εικόνας της τηλεόρασης.^[53] Χρησιμοποιούνται ως ηλεκτροστατική βαφή σε μέταλλα για προστασία από τη διάβρωση, αλλά και σε ηλεκτρονικά εξαρτήματα της αυτοκινητοβιομηχανίας και της αεροδιαστημικής. Τέλος, ενσωματώνονται σε πολυμερικές μήτρες, ωστόσο απαιτείται καλή διασπορά και να είναι ευθυγραμμισμένοι. Η ενσωμάτωσή τους σε εποξειδικές μήτρες όπως το PMMA (Poly(methyl methacrylate)), αυξάνει πάρα πολύ την θερμική τους αγωγιμότητα σε συνθήκες δωματίου.^[54]

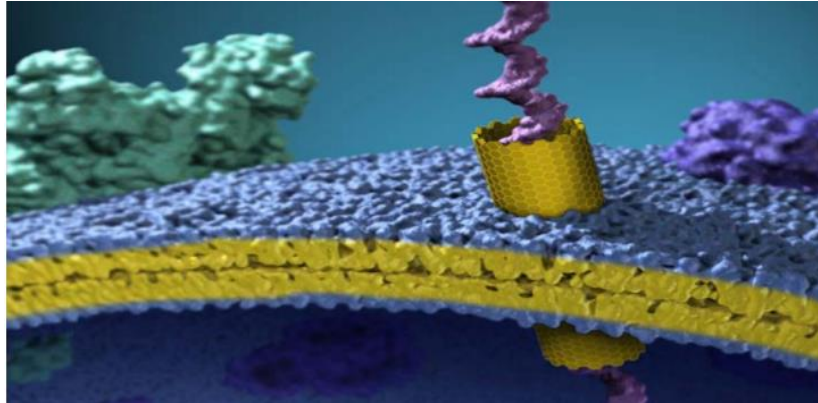
2.5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογή στις ηλεκτρικές συσκευές ως πηγές εκπομπών πεδίου, καθώς με την εφαρμογή δυναμικού μεταξύ των CNT και της ανόδου, τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται εύκολα από τα οξειδωμένα άκρα ή από τα άκρα των πενταγώνων των νανοσωλήνων. Με αυτήν την αρχή, τα CNT μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πηγές ακτινών X, στις επίπεδες οθόνες και σαν λαμπτήρες μεγάλης έντασης και να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής των εξαρτημάτων τους, με μεγάλες πυκνότητες ρεύματος και χωρίς την ανάγκη ύπαρξης κενού.^[55] Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) καθώς συμπεριφέρονται σαν ημιαγωγοί, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως p-n δίοδοι σύζευξης στα τρανζίστορ (κρυσταλλοτρίοδοι) εκπομπής πεδίου (Field Emission Transistors, FET) και στις λογικές πύλες (Metal-Oxide-Semiconductor FET, MOSFET) που βρίσκουν εφαρμογή στους υπολογιστές του μέλλοντος. Καθώς τα FET μέσω της επιβολής δυναμικού μπορούν είτε να ενισχύσουν ένα ηλεκτρικό σήμα, είτε να εμποδίσουν την διέλευση του, οι SWCNTs μπορούν να αυξήσουν την μεταφορά φορτίου λόγω του μεταλλικού τους χαρακτήρα και την ταχύτητα του κυκλώματος καθώς λόγω του μονοδιάστατου χαρακτήρα τους αποφεύγεται η σκέδαση.^[56] Όσον αφορά τη χρήση τους στις λογικές πύλες, κατασκευάστηκε το 2013 στο πανεπιστήμιο του Stanford υπολογιστής από 178 τρανζίστορ από νανοσωλήνες που εκτελεί απλές λειτουργίες όπως η αρίθμηση, ενώ το 2018 δύο από τους επιστήμονες ξεκίνησαν νέα έρευνα για τη δημιουργία τρισδιάστατων κυκλωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα.^[57] Τέλος, χάρη στην μεγάλη επιφάνεια τους και την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές αποθήκευσης μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας, τους υπερπυκνωτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση ενέργειας στα υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα.^[56]

2.5.4 ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΗ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να λειτουργήσουν είτε θεραπευτικά, είτε διαγνωστικά σε βιολογικές εφαρμογές. Διαγνωστικά μπορούν να λειτουργήσουν σαν αισθητήρες αναγνώρισης καρκινικών κυττάρων σε μεθόδους όπως η απεικόνιση φθορισμού (NRI II) με μήκος κύματος της τάξεως 1100–1400 nm, στην οποία αν τροποποιηθούν εμφανίζουν υψηλότερη απόδοση φθορισμού και δυνατότητα απεικόνισης της κακοήθους μάζας έως και 20 δευτερόλεπτα έπειτα από την ενδοφλέβια χορήγησή τους. Η απεικόνιση NRI II είναι πλέον εφικτή εφόσον διαπιστώθηκε ότι και οι ιστοί παρουσιάζουν περιορισμένη απορρόφηση και σκέδαση σε αυτά τα μήκη κύματος.^[58] Οι νανοσωλήνες λόγω του μεγάλου μήκους τους έναντι της μικρής διαμέτρου τους μπορούν να διαπεράσουν εύκολα τόσο την κυτταροπλασματική όσο και την πυρηνική μεμβράνη του κυττάρου και συνεπώς να δράσουν σαν φορείς αντικαρκινικών και αντιμικροβιακών φαρμάκων με στοχευμένη λύση των κυττάρων.^[59] Ο Meng και η ομάδα του το 2011 δημιούργησε ένα πολύ αποτελεσματικό στοχευμένο σύστημα (drug delivery system, DDS) βασισμένο σε τροποποιημένους SWCNT με χιτοζάνη και φολικό οξύ για ελεγχόμενη φόρτωση/απελευθέρωση του αντικαρκινικού παράγοντα δοξορουβικίνη (DOX) για λύση των καρκινικών κυττάρων του ήπατος. Ο Geng J. και η ομάδα του το 2014 με δημοσίευση στο περιοδικό Nature έδειξε ότι καθώς οι νανοσωλήνες εισάγονται εντός της λιπιδικής στοιβάδας της κυτταρικής μεμβράνης μπορούν να δημιουργήσουν κανάλια-πόρους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν διακόπτες μεταφοράς νερού, ιόντων και DNA μέσα στο κύτταρο. (Σχήμα 2.20)^[60]. Επιπλέον, ο Benicasa και η ομάδα του δημοσίευσαν το 2011 ότι η προσκόλλησή-σύζευξη των νανοσωλήνων με αμφοτερική Β συνέβαλε στη σημαντική αύξηση της αντιμυκητιακής δράσης της αμφοτερικής συγκριτικά με τη δράση του ως μεμονωμένο φάρμακο.^[61] Τέλος, η αντιμικροβιακή ικανότητά τους φαίνεται και στον τομέα των

ανθρώπινων εμφυτευμάτων καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υμένιο πάνω στα εμφυτεύματα εμποδίζοντας τη μικροβιακή προσκόλληση και ανάπτυξη βιομεμβρανών.^[33] Τέλος, στον τομέα της κοσμετικής προστίθενται σαν συστατικά σε αντηλιακές κρέμες εμποδίζοντας τον καρκίνο του δέρματος λόγω της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας.^[59]



Σχήμα 2.20: Σχηματική αναπαράσταση νανოსωλήνα που διαπέρασε την κυτταροπλασματική μεμβράνη ενός κυττάρου με σκοπό τη στοχευμένη ενδοκυττάρια είσοδο DNA.^[60]

3 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

3.1 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

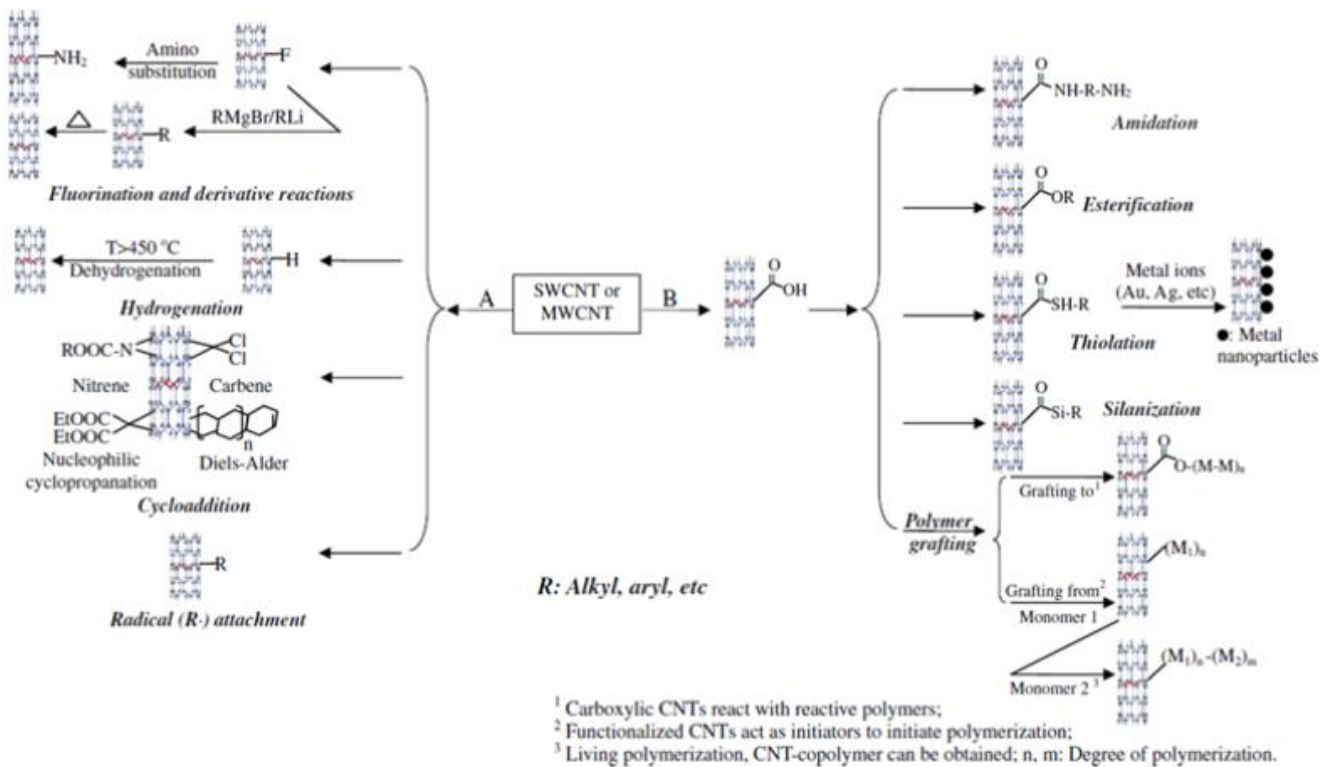
Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα ανεξέλεγκτα ως αποτέλεσμα της υψηλής επιφανειακής ενέργειας και προς σταθεροποίηση των π-π ηλεκτρονίων τους μεταξύ των σωλήνων. Η διασπορά και η διαβροχή τους δεν είναι καλή με αποτέλεσμα να είναι αδιάλυτοι στους διαλύτες και στις μήτρες, μειώνοντας έτσι τις εφαρμογές τους, αλλά ακόμα και τις μεθόδους χαρακτηρισμού τους που γίνονται σε κοινούς οργανικούς διαλύτες και το νερό. Για το λόγο αυτό πρέπει να τροποποιηθούν ώστε να γίνουν λειτουργικοί (functionalization). Η τροποποίηση γίνεται με χημικές μεθόδους (ομοιοπολική και μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση) και τα παράγωγα νανοσωλήνων άνθρακα που δημιουργούνται μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε τα ίδια σαν υλικά, είτε σαν πρόδρομες ενώσεις για τη δημιουργία νανوسύνθετων ή νανουβριδικών υλικών. ^[62,63]

3.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

3.2.1 ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

Η ομοιοπολική προσκόλληση χημικών ομάδων γίνεται μέσω αντίδρασης στον π- συζυγιακό σκελετό των νανοσωλήνων το οποίο δημιουργεί χημικά σταθερούς νανοσωλήνες αλλά μπορεί να αλλάξει τις ηλεκτρονιακές και οπτικές ιδιότητές τους, καθώς τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται σε εκείνα τα σημεία. Η ομοιοπολική αλληλεπίδραση ξεκινάει είτε από τις δομικές αστοχίες του πλευρικού τοιχώματος των νανοσωλήνων και των άκρων (πενταμελείς, εφταμελείς δακτύλιοι, λειτουργικές ομάδες καρβοξυλίων) που έχουν μεγαλύτερη δραστικότητα ή από τους διπλούς δεσμούς κατά μήκος της δομής τους. ^[63]

Η τροποποίηση μπορεί να ξεκινήσει από τις λειτουργικές ομάδες των οξειδωμένων νανοσωλήνων, καρβονύλια, καρβοξύλια μέσω αντίδρασης με το θειονυλοχλωρίδιο (SOCl_2 , thionyl chloride) ή οξαλυλοχλωρίδιο ($(\text{COCl})_2$, oxalyl chloride) για την παρασκευή δραστικών ενδιάμεσων ακυλοχλωριδίου (acyl chloride intermediates). Στη συνέχεια μπορούν να αντιδράσουν με αμίνες ή αλκοόλες για να εισάγουν ομάδες αμινών (amidation) ή εστέρων (esterification) στην επιφάνεια. ^[64,65] Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να γίνουν και κατευθείαν στα λειτουργικά κέντρα των οξειδωμένων νανοσωλήνων. ^[66] Μπορούν επίσης να αντιδράσουν με πολυμερή (polymer grafting) τα οποία στη συνέχεια θα πολυμεριστούν περαιτέρω, και θα αποτελέσουν τη βάση για τη δημιουργία υβριδικών συστημάτων (Σχήμα 3.1). ^[63]



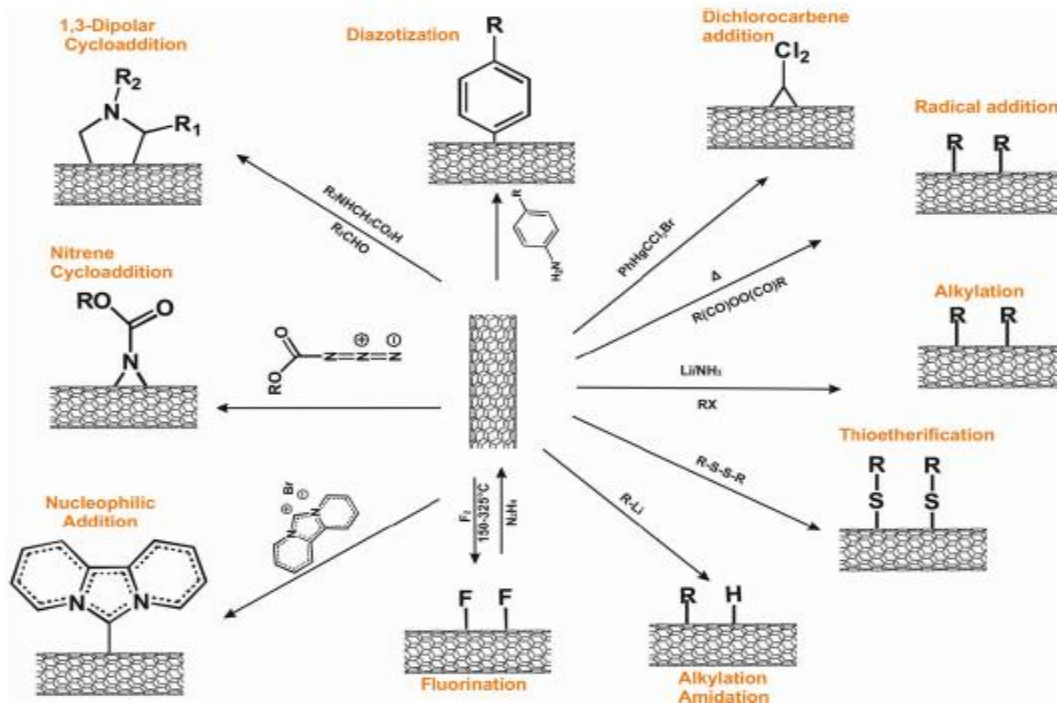
Σχήμα 3.1: Ομοιοπολική τροποποίηση των νανοςωλίων: Α) άμηση τροποποίηση των πλευρικών τοιχωμάτων, Β) τροποποίηση μέσω των λειτουργικών ομάδων καρβοξυλίων.^[80]

Η τροποποίηση ωστόσο μπορεί να συμβεί μέσω αντιδράσεων στο πλευρικό τοίχωμα των νανοςωλίων, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή του υβριδισμού από sp^2 σε sp^3 . Στη συνέχεια συνοψίζονται οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις τροποποίησης.

- Αντίδραση φθορίωσης (Fluorination): Η βασική μέθοδος βασίζεται στη χρήση μοριακού φθορίου παρουσία μικρών ποσοτήτων καταλύτη υδροφθορίου (HF) ενώ δίνει υψηλή πυκνότητα φθορίου (δύο φθόρια ανά μόριο άνθρακα). Λόγω του ασθενούς δεσμού C-F το φθόριο μπορεί στη συνέχεια να αντικατασταθεί από αμινο-, αλκυλο- ή υδροξυλο-ομάδες, όπως τα αντιδραστήρια Grignard (αλκυλο-μαγνησιο-αλογονίδια).^[67]
- Αντίδραση οξειδοαναγωγής με αλκαλιμέταλλα, (Li, Na): Η αναγωγή των SWCNTs με αλκαλιμέταλλα σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες μπορεί να βοηθήσει στο να ξεδιπλωθούν οι συστοιχίες νανοςωλίων καθώς δημιουργούνται αρνητικά φορτισμένοι και διαλυτοί SWCNTs που απωθούνται ηλεκτροστατικά μεταξύ τους. Η κλασική αντίδραση Birch με αλκαλιμέταλλα σε υγρή αμμωνία δημιουργεί ανιόντα νανοςωλίων που στη συνέχεια μπορούν να τροποποιηθούν με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια όπως υπεροξειδία, δισουλφίδια, αλκυλαλογονίδια και αρυλαλογονίδια και να προκύψουν αλκυλιωμένοι νανοςωλήνες.^[68,69]
- Προσθήκη ριζών (Radical addition): Δημιουργούνται δραστικά είδη ριζών με διάφορες διαδικασίες όπως θερμική διάσπαση των υπεροξειδίων, για παράδειγμα υπεροξειδίου του βενζολίου προς δημιουργία υπεροξειδικών ριζών που αντιδρά με το τοίχωμα των νανοςωλίων^[70] ή αναγωγική ηλεκτρόλυση των διαζωνικών αλάτων, που μπορεί στη συνέχεια να εισάγει πολλά αρυλοπαράγωγα που δημιουργούν αντιδράσεις σύζευξης, χρήσιμες στον τομέα των υλικών.^[71]

- Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη: Η αντίδραση τύπου Friedel-Crafts με την προσθήκη χλωροφορμίου υπό την παρουσία AlCl_3 και την υδρόλυση του μετασταθούς ενδιάμεσου δημιουργεί SWCNTs με υδροξυλιακά άκρα που στη συνέχεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσθήκη πολυστυρενίου μέσω πολυμερισμού ριζών. Υπό την παρουσία χλωριούχου νατρίου και AlCl_3 σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να γίνει πολυακυλίωση των SWCNTs με ακυλοχλωρίδιο. [72]
- Πυρηνόφιλη προσθήκη: Μέσω της πυρηνόφιλης προσθήκης μπορεί να γίνει κατευθείαν προσθήκη μεταλλικών καρβοανιόντων στο δεσμό C-C από τις οργανολιθιακές ενώσεις ή τα αντιδραστήρια Grignard, χωρίς να απαιτείται προηγουμένως φθορίωση όπως έχει περιγραφεί. Η αντίδραση των SWCNTs με δευτεροταγές βουτυλλίθιο (sec-butyllithium) οδηγεί στην πυρηνόφιλη προσθήκη της αλκυλικής αλυσίδας και τη δημιουργία αρνητικά φορτισμένων SWCNTs, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολυμερισμό του στυρενίου και την εσωμάτωση των νανοσωλήνων σε μήτρες πολυστυρενίου. Μέσω πυρηνόφιλης προσθήκης αμιδίων μπορούν επίσης να εισαχθούν αμινομάδες στους SWCNTs. [73]
- Αντίδραση κυκλοπροσθήκης (Cycloadditions): Υπάρχει καλύτερος έλεγχος της τροποποίησης και περιλαμβάνει την 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη την αντίδραση, Diels-Alder ή την προσθήκη αντιδραστηρίων, όπως καρβένια και νιτρένια.

Στη συνέχεια ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω μεθόδων (Σχήμα 3.2).



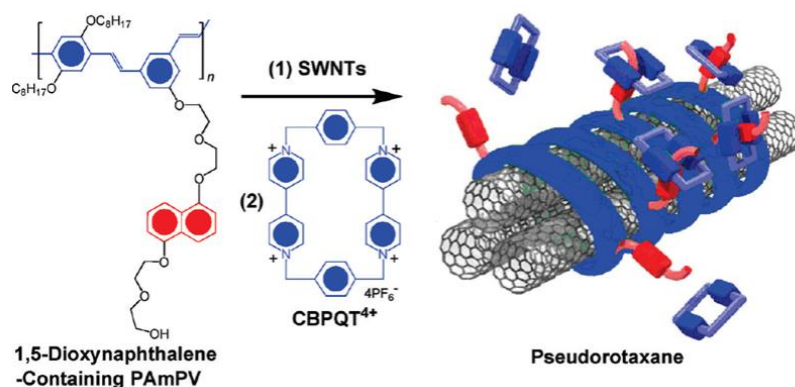
Σχήμα 3.2: Ομοιοπολική Τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα. [63]

3.2.2 ΜΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

Η μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση βασίζεται σε δυνάμεις προσρόφησης, van der Waals, π-π αλληλεπίδρασης ή υδρόφοβες μεταξύ των sp^2 ατόμων άνθρακα των CNTs και των μορίων που θα δημιουργήσουν το σύμπλοκο. Μπορεί να διατηρήσει τις εγγενείς ιδιότητες των νανοσωλήνων και να εισάγει λιγότερα ελαττώματα στη δομή τους. Τα μόρια που συμμετέχουν στην ομοιοπολική τροποποίηση είναι πολυμερή, αρωματικά μόρια, επιφανειοδραστικά ή βιομόρια. [74,75]

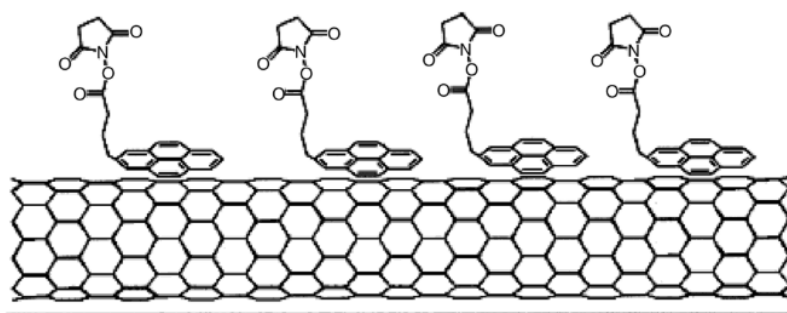
Τα πολυμερή, είτε γραμμικά, είτε με αρωματικούς δακτυλίους αλληλοεπιδρούν με την γύρω επιφάνεια των νανοσωλήνων μέσω π-π και Van der Waals δεσμών και τυλίγονται γύρω από αυτή, *polymer wrapping*. [74,75] Ειδικά τα πολυμερή που παρουσιάζουν συζυγιακό φαινόμενο (conjugated polymers) μπορούν αποτελεσματικά να τυλιχθούν γύρω από τα CNTs μέσω των αλληλεπιδράσεων. Τα γραμμικά πολυμερή όπως το PVP (polyvinyl pyrrolidone) και το PSS (polystyrene sulfonate), μπορούν να διαλυτοποιήσουν αντιστρεπτά τους SWCNTs στο νερό. Συγκεκριμένα, το PVP αποτελείται από μια υδρόφοβη αλκυλική «ραχοκοκαλιά» που μπορεί να τυλιχθεί γύρω από τον νανοσωλήνα, ενώ οι υδρόφιλες ομάδες (pyrrolidone) που περιλαμβάνει βρίσκονται σε επαφή με το νερό. [76] Το πολυμερές PEOX (poly(2-ethyl-2-oxazoline)) με τον ίδιο τρόπο, προκαλεί καλή διασπορά των MWCNTs στο νερό, αλλά και σε οργανικούς διαλύτες όπως στην αιθανόλη και στο DMF (N,N-dimethylformamide). [77]

Μια άλλη κατηγορία πολυμερών, τα συζυγιακά πολυμερή, *conjugated polymers*, τα οποία έχουν ένα κορμό εναλλασσόμενων, διπλών-απλών, δεσμών που προσφέρει π-ηλεκτρόνια απεντοπισμένα σε όλο το μόριο είναι σημαντικά στις οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές, λόγω αγωγιμότητας. [78] Τυλίγονται γύρω από τους CNTs κάνοντας τους διαλυτούς στους οργανικούς διαλύτες, όπως το PmPV το οποίο αυξάνει την αγωγιμότητα του συστήματος (conductive polymers). Αν τροποποιηθεί δημιουργείται το PAmPv, το οποίο δημιουργεί ένα υβριδικό σύστημα που μπορεί επιπλέον να προσκολλάει στις πλευρικές αλυσίδες του κυκλικά μόρια προσομοιάζοντας σε ψευδο-ροταξάνες (Σχήμα 3.3). [74,79] Επιπλέον, υπάρχουν τα επιφανειοδραστικά πολυμερή. Η φυσική προσρόφηση τους μειώνει την επιφανειακή τάση των CNTs και εμποδίζει τη συσσώρευση τους. Μπορεί να είναι μη ιοντικά, όπως το TritonX-100 ή ιοντικά όπως το SDS ή το DTAB. [75]



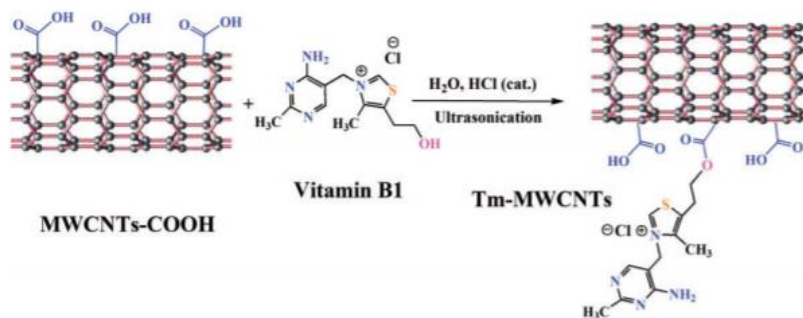
Σχήμα 3.3: Το συζυγιακό πολυμερές PAmPv τυλιγμένο γύρω από SWCNTs δημιουργεί ένα υβριδικό σύστημα. [74]

Τα αρωματικά μόρια, όπως το πυρένιο, ένα σύστημα με πολλούς αρωματικούς δακτυλίους, η πορφυρίνη και τα παράγωγά τους, παρουσιάζουν ισχυρή συγγένεια με τα πλευρικά τοιχώματα των CNTs μέσω αλληλεπιδράσεων π-π.^[80] Συγκεκριμένα, ο Dai και οι συνεργάτες του το 2001 δημιούργησαν ένα υβριδικό σύστημα SWCNTs με παράγωγο του πυρενίου (succinimidyl pyrenebutyrate) στο οποίο μπορούν να ακινητοποιηθούν πρωτεΐνες και μικρά βιομόρια ενώ πυρένια που φέρουν καρβοξυλιακά ιόντα ή ιόντα αμμωνίου καθιστούν τους νανοσωλήνες υδατοδιαλυτούς (Σχήμα 3.4).^[81] Ο Nakashima και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι η πορφυρίνη μπορεί να διασπείρει τους νανοσωλήνες σε οργανικούς διαλύτες, ενώ αν τροποποιηθεί με ψευδάργυρο γίνονται διαλυτοί στη μεθανόλη και το DMF.^[82]



Σχήμα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση του παραγώγου του πυρενίου προσροφημένο στην επιφάνεια του νανοσωλήνα.^[81]

Τέλος, βιομόρια, όπως νουκλεϊκά οξέα (DNA), πρωτεΐνες και πεπτιδία αλληλοεπιδρούν με τα τοιχώματα των νανοσωλήνων. Ενδεικτικά, ο Zhou και οι συνεργάτες του το 2014 πολυμέρισαν το αμινοξύ λυσίνη σε poly-L-lysine (PLL), ώστε το σύστημα MCNTs-PLL να διασπείρεται στο νερό λόγω της υδροφιλίας του PLL και των ηλεκτροστατικών δυνάμεων των νανοσωλήνων με τα αμινοξέα.^[83] Η πρωτεΐνη ριβοφλαβίνη ακινητοποιείται στην επιφάνεια των MCNTs μέσω π-π αλληλεπίδρασης και δημιουργεί υδατοδιαλυτότητα, ενώ το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης με το καρβοξυλικό οξύ της επιφάνειας των MWCNTs μπορεί να καταστήσει τα CNTs λιγότερο μπλεγμένα μεταξύ τους με ευκολία διασποράς σε πολυμερικές μήτρες (poly(amide-imide), PAI).^[84] Τέλος, ο Mallakroug και η ομάδα του το 2016 τροποποίησαν οξειδωμένους νανοσωλήνες με τη βιταμίνη B1, η οποία λόγω του υδροξυλίου που περιέχει μπορεί να αντιδράσει μέσω εστεροποίησης με τις ομάδες καρβοξυλίου των MWCNTs, ενώ μέσω των αρωματικών δακτυλίων της μπορεί να προσροφηθεί μέσω π-π αλληλεπίδρασης και να διασπαρεί σε πολυμερική μήτρα. (Σχήμα 3.5)^[85]



Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση της σύνδεσης της βιταμίνης B1 στους νανοσωλήνες.^[85]

3.3 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η επιστημονική κοινότητα την τελευταία δεκαετία ασχολείται ιδιαίτερα με τα υβριδικά υλικά, λόγω των συνδυαστικών ιδιοτήτων που αποκτούν μετά τη σύνθεσή τους. Ως «υβριδικό υλικό» ορίζεται κατά IUPAC, το υλικό που αποτελεί μίγμα ανόργανων ή/και οργανικών συστατικών, ενώ σημειώνεται ότι τα στοιχεία του μίγματος συνήθως βρίσκονται σε κλίμακα μικρότερη του 1 μm. Ανάλογα με το είδος του δεσμού μεταξύ των επιμέρους συστατικών τους ταξινομούνται στην κατηγορία «Class I» στην οποία τα συστατικά τους συνδέονται μέσω ασθενών δεσμών (δυνάμεις van der Waals, δεσμοί υδρογόνου, ηλεκτροστατικοί δεσμοί) και στη «Class I» όπου επικρατούν ισχυροί δεσμοί (ομοιοπολικοί δεσμοί). Μπορούν να ταξινομηθούν επίσης ανάλογα των δομικών τους χαρακτηριστικών. Αν και δεν υπάρχει στην επιστημονική κοινότητα σαφής διάκριση μεταξύ των νανουβριδικών και νανοσύνθετων υλικών, τα νανοσύνθετα συνήθως αποτελούνται από διακριτές δομικές μονάδες στην εκάστοτε κλίμακά τους, ενώ νανουβριδικά υλικά σχηματίζονται, «επί τόπου» από τα μόρια που αποτελούνται. Όσον αφορά τους νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να ανήκουν και στις δύο κατηγορίες.^[86]

Ως νανοσύνθετα χρησιμοποιούνται κυρίως σαν υλικά ενίσχυσης, fillers σε πολυμερικές μήτρες, «polymer matrix nanocomposites» (PMNC), σε μεταλλικές μήτρες «metal matrix nanocomposites» (MMNC) και σε κεραμικές μήτρες, «ceramic matrix nanocomposites» (CMNC). Μήτρα είναι η φάση με το μεγαλύτερο κλάσμα όγκου, ενώ το αντίθετο ισχύει για τη φάση ενίσχυσης.

Τα νανουβριδικά υλικά, μπορούν να αποτελέσουν δομική μονάδα στην οποία διάφορα μόρια, συνήθως νανοσωματίδια θα εναποτεθούν με διάφορους τρόπους. Όταν εναποτίθενται στην επιφάνεια τους σαν συνεχές ή μη συνεχές μέσο ονομάζονται «coated nanotubes», ενώ αν εισαχθούν στην εσωτερική τους κοιλότητα άτομα, μόρια ή συστατικά, όπως νανοσωματίδια ή φουλερένια αναφέρονται ως «hybrid nanotubes», X@CNTs. Ωστόσο στη βιβλιογραφία ο όρος υβριδικό νανοσωλήνες έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτερα και όχι μόνο για την εσωτερική κάλυψη. Τέλος, τα άτομα άνθρακα της εξαγωνικής δομής μπορούν να αντικατασταθούν ολικώς ή μερικώς με άτομα όπως άζωτο, Ν ή βόριο Β και τότε ονομάζονται heteronanotubes ή doped nanotubes. Οι μέθοδοι σύνθεσης διαφέρουν σε κάθε περίπτωση όπως και οι εφαρμογές τους.^[87,88,89]

3.4 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ-ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

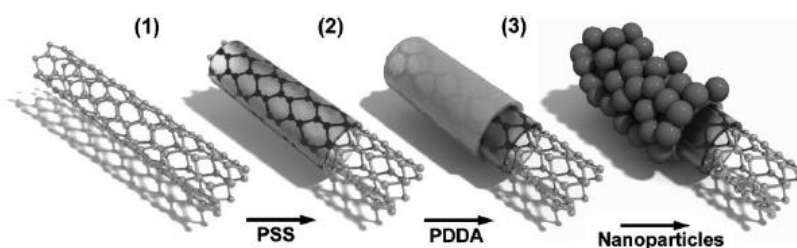
Η επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα λειτουργεί σαν εκμαγείο στην οποία τα μεταλλικά νανοσωματίδια, nanoparticles (NPs) ακινητοποιούνται είτε μέσω προσρόφησης είτε μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων. Η σύνθεση των CNTs-NPs γίνεται με την *ex-situ* ή *in-situ* την μέθοδο. Στην *ex-situ* ή «building block» μέθοδο τα δύο συστατικά συντίθενται ξεχωριστά με τις επιθυμητές διαστάσεις και μορφολογία και στη συνέχεια είτε οι νανοσωλήνες άνθρακα ή/και τα νανοσωματίδια τροποποιούνται με την κατάλληλη λειτουργική ομάδα ή μόριο σύνδεσης και διασυνδέονται μέσω ομοιοπολικών ή μη ομοιοπολικών (van der Waals, υδροφοβικών, π-π, ηλεκτροστατικών) δεσμών. Σαν αποτέλεσμα η εναπόθεση περιορίζεται στο πρώτο στρώμα. Στην *in situ* προσέγγιση ένα από τα υβριδικά συστατικά παράγεται παρουσία άλλου ή τα δύο συστατικά συντίθενται ταυτόχρονα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα λειτουργούν σαν υποστήριγμα στο οποία τα νανοσωματίδια θα αναπτυχθούν ή εναποτεθούν σαν συνεχές άμορφο ή μονοκρυσταλλικό φιλμ ή σαν ξεχωριστές μονάδες χρησιμοποιώντας τις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των νανοσωλήνων.^[90]

3.4.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

3.4.1.1 ΑΥΤΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ

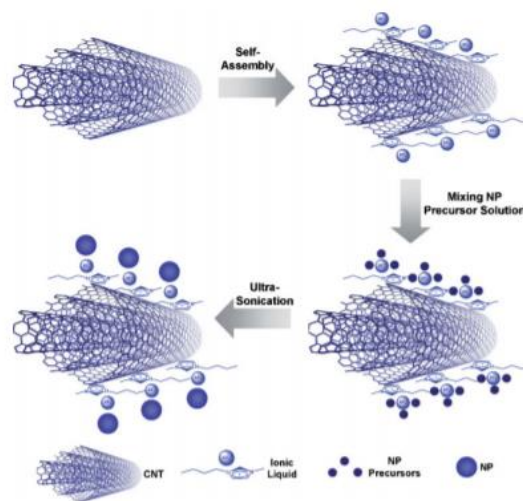
Η μέθοδος της αυτοσυναρμολόγησης (self-assembly) περιγράφει την αυθόρμητη και αντιστρεπτή οργάνωση των μοριακών μονάδων σε διατάξεις μέσω μη ομοιοπολικών δεσμών (van der Waals, ηλεκτροστατικών και υδροφοβικών δυνάμεων) προς μια θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση. Τα νανοσωματίδια (NPs), όπως Fe, Cu, Pt εναποτίθενται στην επιφάνεια των νανωσωλήνων αλληλοεπιδρώντας ηλεκτροστατικά με τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειάς τους (καρβοξύλια, υδροξύλια). Τις περισσότερες φορές η σύνδεση υποβοηθάται από οργανικά μόρια τα οποία ενώνονται μη ομοιοπολικά είτε με τους νανωσωλήνες είτε με τα νανωσωματίδια και είναι επιφανειοδραστικά (Sodium dodecyl sulfate, SDS), πολυμερή (polystyrene sulfonate, PSS, cetrimonium bromide, CTAB) ή βιομόρια τα οποία έχουν ήδη αναφερθεί.^[91]

Η ομάδα του Liz-Marzan το 2006 παρουσιάζει μια γενική μέθοδο για την προσκόλληση NPs με τη βοήθεια πολυηλεκτρολύτων. Οι νανωσωλήνες διασκορπίζονται σε νερό με τη βοήθεια του αρνητικά φορτισμένου πολυηλεκτρολύτη PSS, (poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS)), ο οποίος δημιουργεί ένα πολυμερικό στρώμα γύρω από την επιφάνεια του νανωσωλήνα. Λόγω των σουλφονικών ομάδων του PSS στη συνέχεια αλληλοεπιδρά με το θετικά φορτισμένο πολυηλεκτρολύτη PDDA, (poly(dimethyldiallylammonium chloride)) με ηλεκτροστατικές δυνάμεις με αποτέλεσμα την ομοιογενή κατανομή θετικών φορτίων στην επιφάνεια των νανωσωλήνων. Τα θετικά φορτία επιτρέπουν την αποτελεσματική προσρόφηση αρνητικών φορτισμένων ανόργανων νανοδομών όπως νανωσωματίδια χρυσού επικαλυμμένα με διοξείδιο του πυριτίου (Au@SiO₂)^[92] ή ράβδοι χρυσού (Σχήμα 3.6).^[93]



Σχήμα 3.6: Μεθοδολογία επικόλλησης νανωσωματιδίων χρυσού.^[92]

Η ομάδα του Hong το 2009 ασχολήθηκαν με μία μέθοδο που περιλαμβάνει ιοντικά υγρά (ionic liquids) υποβοηθούμενη από υπερηχητική ακτινοβολία (ultrasound sonication) για τη σύνδεση νανωσωματιδίων όπως Pt, Pd, Au, Ag, SnO_x, FeO_x, ZnO_x. Το ιοντικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C₄MimBF₄) με αυτοσυναρμολόγηση υπό μηχανική ανάδευση (mechanical grinding) ενώνεται με την επιφάνεια του νανωσωλήνα μέσω π-κατιοντικών και/ή π-π αλληλεπιδράσεων στοίβαξης. Έπειτα τα πρόδρομα μόρια των νανωσωματιδίων αλληλοεπιδρούν ηλεκτροστατικά με το ανιοντικό κομμάτι BF₄ και δημιουργούνται in situ τα νανωσωματίδια με τη βοήθεια των υπερήχων (Σχήμα 3.7).^[94]

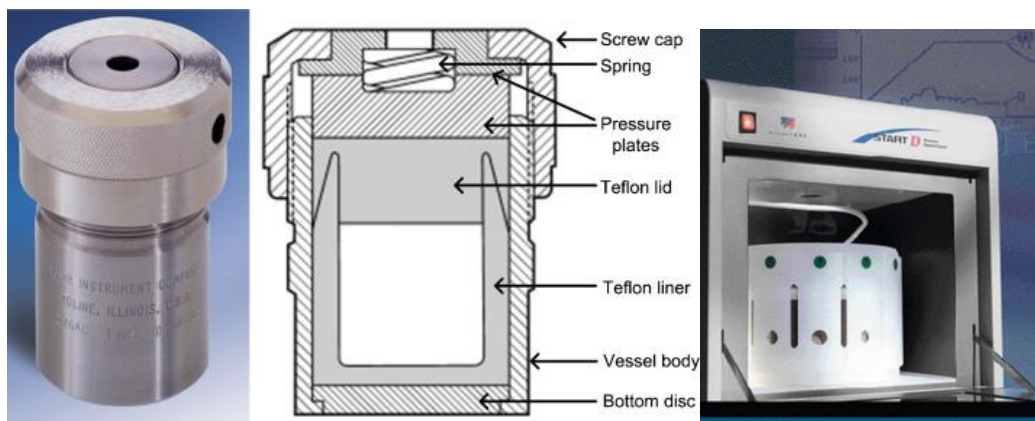


Σχήμα 3.7: Επικόλληση νανოსωματιδίων μέσω αυτοσυναρμολόγησης ιονικών υγρών.^[94]

3.4.1.2 ΔΙΑΛΥΤΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η *διαλυτοθερμική* μέθοδος είναι από τις πιο κοινές μεθόδους σύνθεσης νανოსωματιδίων ή νανοσύνθετων υλικών. Λαμβάνει χώρα σε σφραγισμένο δοχείο αντίδρασης, *αυτόκλειστο*, στο οποίο γίνεται αποσύνθεση ή χημική αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ουσιών παρουσία διαλύτη και υπό την επιβολή θερμοκρασίας υψηλότερης του σημείου βρασμού του διαλύτη. Ο διαλύτης μπορεί να είναι οργανική ουσία ή νερό και τότε ονομάζεται *υδροθερμική μέθοδος*. Η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 100-240° C και η πίεση μπορεί να αυξηθεί αυτόματα ή να ρυθμιστεί κατά την εκκίνηση του πειράματος μεγαλύτερη του 1 bar. Το σύστημα μπορεί να είναι ομογενές ή ετερογενές, σε υποκρίσιμες ή υπερκρίσιμες συνθήκες. Οι υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας προάγουν την αντίδραση και βελτιώνουν την κρυσταλλικότητα των υλικών που έχουν συντεθεί. Συγκριτικά με άλλες μεθόδους έχει χαμηλότερο κόστος εξοπλισμού και ενέργειας είναι φιλική προς το περιβάλλον και δεν απαιτεί την προσθήκη κάποιου καταλύτη για να προάγει την αντίδραση.^[95,96,97] Το πιο σημαντικό όμως είναι ότι το μέγεθος, η μορφολογία, η δομή και οι ιδιότητες των υλικών μπορούν να ελεγχθούν σε αυτή τη διαδικασία, καθώς η άμεση κρυστάλλωση από το διάλυμα επιτρέπει τον έλεγχο του ρυθμού της πυρηνογένεσης και της ομοιομορφίας του υλικού ελέγχοντας πειραματικές παραμέτρους όπως το pH, η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος της αντίδρασης και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.^[98]

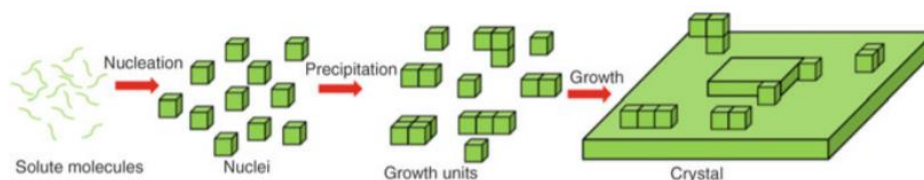
Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε σφραγισμένο δοχείο το αυτόκλειστο (autoclave) που αποτελείται από ένα ισχυρό κράμα, όπως ο χάλυβας, για να αντέχει στην πίεση που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και συνήθως περιέχει επένδυση Teflon (PTFE, πολυτετραφθοροαιθυλένιο) για να το προστατεύεται από τη διάβρωση και να παρέχει ένα χημικά αδρανές δοχείο για την αντίδραση. Επιπλέον, χρειάζεται ευκολία συναρμολόγησης/ αποσυναρμολόγησης. Η διαλυτοθερμική μέθοδος τα τελευταία χρόνια υποβοηθάται από την προσθήκη εξωτερικής ενέργειας όπως της μικροκυματικής ακτινοβολίας η οποία ανήκει στο εύρος συχνοτήτων 0.3–300 GHz. Η αντίδραση διεξάγεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα από τη συμβατική μέθοδο των φούρνων, έχει υψηλή απόδοση, καλή επαναληψιμότητα και παράγονται υλικά υψηλότερης κρυσταλλικότητας (Σχήμα 3.8).^[99,100]



Σχήμα 3.8: α) Αυτόκλειστο ^[99], β) Αντιδραστήρας μικροκυμάτων ^[100]

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

Η σύνθεση υλικού μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου ακολουθεί το μηχανισμό της κρυστάλλωσης, crystallization από διάλυμα. Περιλαμβάνει το στάδιο της πυρηνογένεσης, nucleation του κρυστάλλου και την επακόλουθη ανάπτυξη του (Σχήμα 3.9). Η κινητήριος δύναμη της κρυστάλλωσης είναι ο κορεσμός του διαλύματος, (υπέροχο διάλυμα, supersaturation). Η πυρηνογένεση ξεκινάει όταν η διαλυμένη ουσία ξεπεράσει το όριο διαλυτότητας της στο διάλυμα. Ο ρυθμός της κρυστάλλωσης όπως επίσης το μέγεθος του κρυστάλλου και η μορφολογία του μπορούν να ελεγχθούν και να γίνουν οι επιθυμητές με τον έλεγχο των μεταβλητών του κορεσμού, δηλαδή της θερμοκρασίας, του pH και των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Αν και η παρουσία πολλών ειδών στο διάλυμα καθιστά δύσκολο τον προσδιορισμό ισορροπίας στο διάλυμα, υπάρχουν διάφορα μοντέλα για τον υπολογισμό της διαλυτότητας (Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) model).^[101]



Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού πυρηνοποίησης υπό την υδροθερμική/διαλυτοθερμική μέθοδο.^[101]

ΔΙΑΛΥΤΗΣ

Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι πολύ σημαντική καθώς μπορεί να τροποποιήσει τη συγκέντρωση των ειδών που είναι διαλυμένα στο διάλυμα αλλά και να προσδώσει συγκεκριμένη δομή στον κρύσταλλο. Με τα ίδια αντιδραστήρια $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ και $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, διαφορετικές δομές έχουν προκύψει σύμφωνα με τη χημική φύση του διαλύτη.^[102] Τα τελευταία χρόνια για την σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων έχει χρησιμοποιηθεί σαν διαλύτης η αιθυλενογλυκόλη (ethylene glycol, EG) η οποία συγκαταλέγεται στην ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου που ονομάζεται *polyol method*. Η μέθοδος περιλαμβάνει την αναγωγή της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου σε αυξημένη θερμοκρασία από την πολυόλη η οποία οξειδώνεται σε αλδεύδη ή κετόνη υπό την παρουσία κατάλληλου παράγοντα που προλαμβάνει τη συσσωμάτωση. Οι πολυόλες μπορεί να είναι αιθυλενογλυκόλη (EG), προπυλενογλυκόλη (PG), βουτυλενογλυκόλη (BG), διαιθυλενογλυκόλη (DG), τριαιθυλενογλυκόλη (TrEG),

τετρααιθυλενογλυκόλη (TEG) και η εκλογή εξαρτάται από το σημείο βρασμού και την αναγωγική δύναμη.^[103,104]

Οι ενώσεις αυτές έχουν υψηλή πολικότητα που επιτρέπει τη διάλυση μεταλλικών αλάτων, υψηλό σημείο βρασμού που επιτρέπει τη σύνθεση σε υψηλή θερμοκρασία για την επίτευξη καλής κρυσταλλικότητας και την ικανότητα αναγωγής μεταλλικών ιόντων σε μεταλλικά νανοσωματίδια αλλά και προσρόφησης στα νανοσωματίδια για αποφυγή της συσσωμάτωσής του. Η πειραματική διαδικασία συνίσταται στη θέρμανση ενός εναιωρήματος των προδρόμων μετάλλων σε ένα βασικό διάλυμα της διόλης σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο βρασμού.^[105,106]

3.4.1.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν ενδεικτικά την ηλεκτροαπόθεση όπου γίνεται εναπόθεση από την υγρή φάση, την ατομική επιφανειακή απόθεση και τη χημική εναπόθεση ατμών, όπου γίνεται απόθεση από την αέρια φάση.

Στην ηλεκτροαπόθεση (electro-deposition) τα μεταλλικά σωματίδια παράγονται στο ηλεκτρόδιο (κάθοδος) κατά την ηλεκτροχημική αναγωγή των μετάλλων που βρίσκονται υπό την μορφή αλάτων στο διάλυμα ή υπό τη μορφή κolloειδών σωματιδίων σε διασπορά τα οποία μετακινούνται στο ηλεκτρόδιο που θα εναποτεθούν υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια, συνηθέστερα τα ευγενή μέταλλα και τα κράματα τους, όπως Pt, PtRu, Ag, Au, Pd, αλλά και τα Ni, Cu παράγονται με μεγάλη καθαρότητα και έχουν καλή προσκόλληση στους νανοσωλήνες οι οποίοι λειτουργούν σαν αγωγίμο σύρμα και υπόστρωμα για την απόθεση των μετάλλων.^[107]

Η ατομική επιφανειακή εναπόθεση (atomic layer deposition) είναι αυτοτεματιζόμενη μέθοδος που αποτελείται από κύκλους διαδοχικής έγχυσης σε θάλαμο αερίων που είναι οι πρόδρομες ενώσεις και περιέχουν μία πηγή οξυγόνου και μία πηγή του υλικού (μετάλλου) που θα εναποτεθεί, τα οποία αντιδρούν με την επιφάνεια του υποστρώματος συνθέτοντας επί τόπου το υλικό που εναποτίθεται.^[107] Το αέριο που δεν αντέδρασε κάθε φορά απομακρύνεται με αδρανές αέριο. Μπορούν να ε δημιουργηθούν λεπτά φιλμ και νανοσωματίδια μετάλλων και οξειδίων των μετάλλων όπως Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , V_2O_5 πάνω στους νανοσωλήνες, οι οποίοι υπόκεινται σε διαδικασία οξείδωσης για να δημιουργηθούν δομικές ομάδες πάνω στις οποίες θα γίνει η αντίδραση. Η ομάδα του Jianhua Feng, επίσης πραγματοποίησε εναπόθεση TiO_2 πάνω σε μεμβράνες νανοσωλήνων με πρόδρομες ενώσεις $TiCl_4$ και απιονισμένο νερό στους $100^\circ C$, αλλά και εναπόθεση ZnO σε ίνες νανοσωλήνων με πρόδρομες ενώσεις DMF (diethyl Zinc) και απιονισμένο νερό στην ίδια θερμοκρασία. Ο έλεγχος της διαδικασίας μπορεί να γίνει με τον έλεγχο του αριθμού των κύκλων.^[108,109]

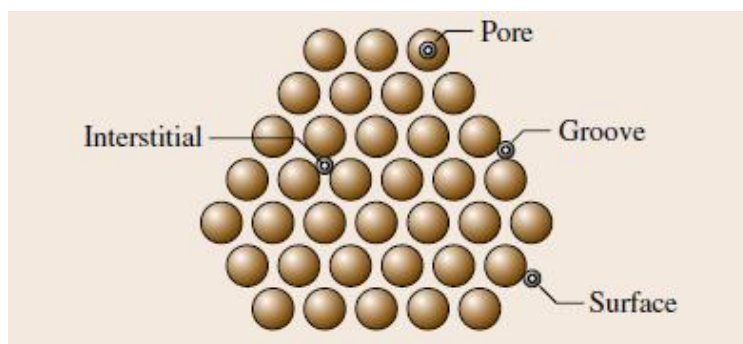
Η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD) χρησιμοποιείται ως μέθοδος για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα όπως έχει αναφερθεί στο κομμάτι της σύνθεσης των νανοσωλήνων, ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την επίστρωση οξειδίων των μετάλλων πάνω σε αυτούς. Η ομάδα του Qin Kuang, χρησιμοποίησε τη μέθοδο CVD για την επικάλυψη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) με νανοσωματίδια SnO_2 χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση-αέριο υδρίδιο του κασσίτερου (SnH_4) στους $550^\circ C$. Οι MWCNTs τροποποιήθηκαν με οξείδωση και τοποθετήθηκαν σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου. Η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων SnO_2 , το μέγεθος και η κάλυψη της επίστρωσης συντονίζονται ελέγχοντας το χρόνο απόθεσης και τον ρυθμό ροής του αέριου μείγματος SnH_4 / N_2 .^[110]

4 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα CO₂ και η διανομή του, *carbon capture and sequestration* (CCS) είναι μια προσέγγιση που κερδίζει ολοένα έδαφος τα τελευταία χρόνια λόγω των υψηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κυρίως από τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη. Σύμφωνα με τις εκθέσεις της Διακυβερνητικής Επιτροπής των Ηνωμένων Εθνών για την Αλλαγή του Κλίματος (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) είναι αναγκαία η μείωση των εκπομπών, ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία του πλανήτη κατά 1.5 °C. ^[111]

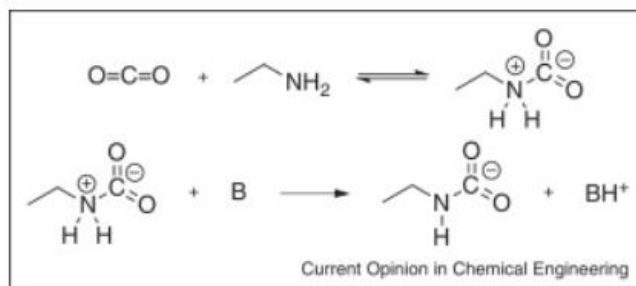
Διάφορα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα όπως ζεόλιθοι (zeolite), μεταλλοοργανικές μήτρες (metal organic frameworks, MOFs), διαλύματα αμινών. Όσον αφορά στα υδατικά διαλύματα αμινών όπως μονοαιθανολαμίνη (MEA), διαιθανολαμίνη (DEA), διγλυκόλη-αμίνη (DGA), N-μεθυλοδιαιθανολαμίνη (MDEA), και η 2-αμινο-2-μεθυλ-1-προπανόλη (AMP) έχουν χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα για τον καθαρισμό των καυσαερίων, ωστόσο απαιτείται μεγάλη ενέργεια ρόφησης- εκρόφησης λόγω του ισχυρού δεσμού ανάμεσα στην αμινομάδα και το διοξείδιο του άνθρακα κι επιπλέον προκαλούν σοβαρά προβλήματα διάβρωσης στον εξοπλισμό.^[112] Όσον αφορά τους ζεόλιθους αν και είναι πολλά υποσχόμενα υλικά, λόγω της υδριφολικότητάς τους όταν έρχονται σε επαφή με την υγρασία των καυσαερίων το H₂O μπορεί να καταλάβει της διαθέσιμες θέσεις ρόφησης του CO₂.^[113] Οι μεταλλοοργανικές μήτρες αν και είναι πολλά υποσχόμενα υλικά είναι ασταθείς στο νερό και μπορεί να προκληθεί παραμόρφωση της δομής τους λόγω υδρόλυσης. ^[114]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κατάλληλο προσροφητικό υλικό αέριων συστατικών λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας, του υψηλού πορώδους και της ικανότητας αναγέννησής τους. Ταυτόχρονα όμως έχουν μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα ανιμετωπίζοντας έτσι τα προβλήματα των προηγούμενων προσροφητικών υλικών. Η συνολική επιφάνεια για τους SWNTs είναι μεταξύ 400 και 900 m²/g με πορώδες 0.15-0.3 cm³/g ενώ για τους MWCNTs 200-400 m²/g ή 1050 m²/g έπειτα από κατεργασία με οξέα για άνοιγμα των άκρων τους. Η προσρόφηση των αερίων στις συστοιχίες SWCNTs γίνεται μέσα στους νανοσωλήνες, ανάμεσα στις συστοιχίες, στην επιφάνειά τους ή στα εξωτερικά κανάλια. Στους MWCNTs μπορεί να γίνει είτε στην εσωτερική τους κοιλότητα, είτε μεταξύ των νανοσωλήνων, είτε στην επιφάνειά τους (Σχήμα 4.1).^[115]



Σχήμα 4.1: Θέσεις προσρόφησης αερίων στις συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα. ^[115]

Η τροποποίηση των νανοσωλήνων με διάφορες χημικές ομάδες όπως με αμίνες και μέταλλα δημιουργεί μεγαλύτερη χημική συνάφεια ως προς το διοξείδιο του άνθρακα. Όσον αφορά στις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, οι οποίες υποστηρίζονται σε διάφορα υλικά όπως οι νανοσωλήνες η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα είναι το αποτέλεσμα μιας αντίδρασης οξέος βάσεως υπό τον μηχανισμό zwitterion, ενώ οι τριτοταγείς αντιδρούν με το διοξείδιο του άνθρακα παρουσία νερού. Κατά την αντίδραση δημιουργείται το άλας zwitterion το οποίο στη συνέχεια απαιτεί μια επιπλέον ελεύθερη βάση για να αποπρωτονιωθεί. Η βάση είναι διαθέσιμη είτε από γειτονική ομάδα αμίνης ή από ιόν υδροξυλίου αν η αντίδραση γίνει παρουσία νερού (Σχήμα 4.2).^[116,117]



Σχήμα 4.2: Αντίδραση διοξειδίου του άνθρακα με αμίνη υπό τον μηχανισμό zwitterion.^[118]

Η ομάδα του Min Sang Lee το 2014 τροποποίησαν την επιφάνεια των οξειδωμένων MWCNTs με πολυαιθυλεναμίνη (PEI) η οποία λόγω των αμινομάδων της έχει βασικές ιδιότητες με αποτέλεσμα υπάρχει αλληλεπίδραση οξέος-βάσεως με το διοξείδιο του άνθρακα. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν 15.25 mg/g χωρίς να αποσυντίθενται οι αμινομάδες από την θερμότητα της εξώθερμης προσρόφησης και η μέγιστη ειδική επιφάνεια βρέθηκε 232 m²/g και το συνολικό πορώδες 2.175 cm³/g.^[119]

Η ομάδα του Zhu Feng το 2011 έκανε υπολογιστική μελέτη σε νανοσωλήνες τροποποιημένους με οξείδιο του μαγνησίου (MgO). Τα αποτελέσματα έδειξαν εκλεκτική προσρόφηση του CO₂ το οποίο έχει καλή απορροφητικότητα λόγω της μεγάλης ενέργειας σύνδεσης και της υβριδοποίησης μεταξύ των δύο μορίων.^[120]

Στην παρούσα εργασία νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, MWCNTs, θα υποστούν οξείδωση και περαιτέρω τροποποίηση προκειμένου να δημιουργηθούν νανοσωματίδια MgO και Mg(OH)₂ στην επιφάνειά τους και τέλος θα υποστούν τροποποίηση με σκοπό τη δημιουργία παράγωγων αμινών στην επιφάνειά τους.

5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

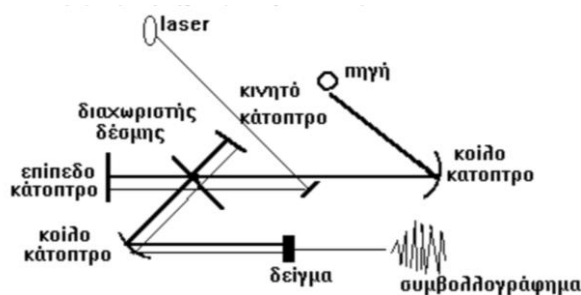
5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FT-IR)

Η υπέρυθρη φασματομετρία είναι μια φασματοσκοπική τεχνική απορρόφησης, δηλαδή στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Είναι μία εύκολη τεχνική για τον προσδιορισμό της δομής και την ταυτοποίηση μιας υγρής, στερεής ή αέριας ουσίας. Ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Βρετανό αστρονόμο William Herschel.^[121]

Η υπέρυθρη ακτινοβολία διακρίνεται σε Εγγύς IR ($12.500-4.000\text{ cm}^{-1}$), Μέσο IR ($4.000-400\text{ cm}^{-1}$) και Άπω IR ($400-10\text{ cm}^{-1}$). Η κύρια περιοχή που παρουσιάζει ενδιαφέρον για αναλυτικούς σκοπούς είναι το μέσο IR από $4.000-400\text{ cm}^{-1}$ (κυμματαριθμός = $1/\lambda$, λ : μήκος κύματος σε cm). Η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν διαθέτει αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις αλλά μπορεί να απορροφηθεί από ένα μόριο και να προκαλέσει μεταβολή της δονητικής ή περιστροφικής του κίνησης γύρω από το κέντρο βάρους του. Αυτό μπορεί να συμβεί εάν η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης του μορίου, ώστε να ακολουθήσει μεταφορά ενέργειας. Απαραίτητη είναι η ύπαρξη μεταβολής στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Γι' αυτό διακρίνονται οι ενώσεις σε ενεργές (π.χ. HCl) και σε ανενεργές (π.χ. H₂).^[121, 122]

Κατά τη λήψη των φασμάτων υπέρυθρου, η φωτεινή δέσμη όλων των συχνοτήτων διέρχεται από μέσα από το προς μελέτη υλικό και μετράται η διαπερατότητα επί τοις εκατό (% T) ή η απορροφητικότητα (A). Σε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματομετρίας διακρίνουμε την περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ όπου, οι ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση ομάδων και στην περιοχή $1500-600\text{ cm}^{-1}$, που οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις «δονήσεις» ολόκληρου του μορίου οπότε, και η περιοχή αυτή αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» της κάθε ένωσης. Επιπλέον μπορεί να γίνει και ποσοτική μελέτη καθώς το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων.^[121]

Η αδυναμία των κοινών φασματομέτρων να εξετάζουν ταυτόχρονα πολλά σημεία του φάσματος ξεπεράστηκε με τη υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier. Σε αυτή, ένα φάσμα το οποίο θεωρείται περιοδική κυματική ομάδα, λαμβάνεται στο σήμα εξόδου αφού υποστεί ολοκλήρωση κατά Fourier. Το πλεονέκτημα στηρίζεται στο συμβολόμετρο, το οποίο επεξεργάζεται συγχρόνως ολόκληρη τη φασματική περιοχή, σε αντίθεση με τα κλασσικά φασματοφωτόμετρα στα οποία η επεξεργασία γίνεται σε μικρά βήματα για κάθε φασματικό στοιχείο (Σχήμα 5.1).^[121,122]

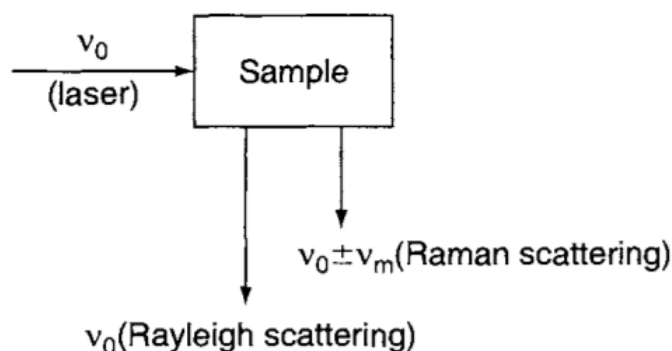


Σχήμα 5.1: Αρχή λειτουργίας FT-IR φασματοφωτόμετρου^[121]

5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μη καταστρεπτική φασματοσκοπική τεχνική εκπομπής που δίνει πληροφορίες για τη δομή χημικών μορίων ή την ταυτοποίηση άγνωστων υλικών, με τη χρήση βάσεων δεδομένων ή βιβλιογραφικών αναφορών. Όσον αφορά τους νανοσωλήνες άνθρακα, καταδεικνύει την πιθανή ύπαρξη ατελειών στα τοιχώματά τους και προσμείξεων στο δείγμα τους. ^[123]

Η μέθοδος αυτή μελετά την ανελαστική σκέδαση δέσμης φωτονίων, που προκαλείται από ορισμένα μόρια της ύλης, τα οποία διεγείρει (φαινόμενο Raman, Ινδό φυσικό C. V. Raman, 1928). Κατά την ακτινοβολία δείγματος με ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή εγγύς υπέρυθρης μονοχρωματικής ακτινοβολίας, συχνότητας ν_0 , παρατηρούνται δύο είδη σκέδασης (Σχήμα 5.2): i) η ελαστική σκέδαση Rayleigh και ii) η ανελαστική σκέδαση Raman. Η σκέδαση Rayleigh είναι σημαντικά πιο ισχυρή καθώς δεν παρατηρούνται απώλειες ενέργειας και η συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ίση με αυτή της πηγής. Η σκέδαση Raman είναι ένα μικρό ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, που δεν ξεπερνά το 0,01% και παρατηρείται σε μικρότερες συχνότητες ($\nu_0 - \nu_m$) τη λεγόμενη Stokes σκέδαση, ή σε μεγαλύτερες συχνότητες ($\nu_0 + \nu_m$), τη λεγόμενη Anti-Stokes σκέδαση. Το ν_m αναπαριστά τις συχνότητες των δονητικών μεταπτώσεων του υλικού και οι μετατοπίσεις στο μήκος κύματος εξαρτώνται από τη χημική δομή. ^[124, 125, 126]



Σχήμα 5.2: Τα είδη σκέδασης Rayleigh και Raman. ^[125]

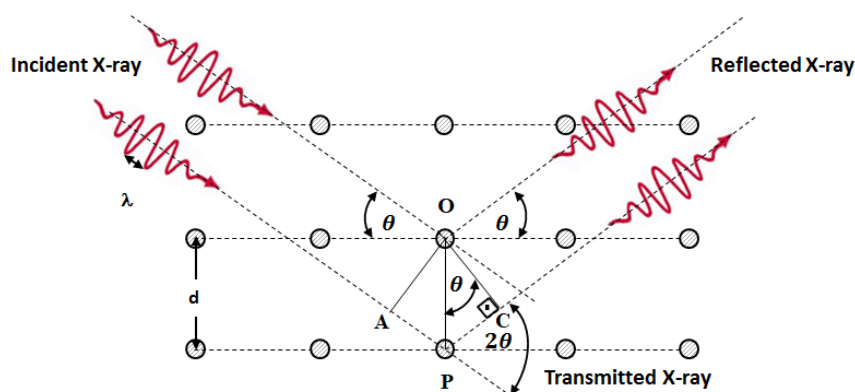
Το φάσμα Raman, είναι το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων του σκεδαζόντος είδους και είναι χαρακτηριστικό για κάθε χημικό είδος. Μετρείται υπό γωνία (συνήθως 90°) με κατάλληλο φασματόμετρο. Επιπλέον, το φάσμα ενός χημικού είδους επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμιξη του με άλλα είδη και η παρουσία νέων χημικών ειδών, σε περίπτωση χημικών αλληλεπιδράσεων, μπορεί να ανιχνευθεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. ^[127, 128]

5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Η περίθλαση ακτινών X πρόκειται για μία αναλυτική μη καταστρεπτική τεχνική, η οποία προσφέρει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν

σε ένα στερεό δείγμα. Μέσω αυτής προσδιορίζεται η κρυσταλλική δομή των ενώσεων, η παράμετρος του κρυσταλλογραφικού πλέγματος, αλλά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι 10^5 – 100 \AA , αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή $0,1$ – 25 \AA . Όταν μία δέσμη ακτίνων X προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδαζείται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδαζείται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα. Το αθροιστικό αποτέλεσμα των σκεδαζόμενων ακτίνων από τα κέντρα κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης. Για να χρησιμοποιηθεί η περίθλαση ακτίνων X, θα πρέπει οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και τα κέντρα σκέδασης να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα. Το 1912, ο Βρετανός φυσικός William Bragg παρουσίασε το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.3. [124]



Σχήμα 5.3: Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο. [124]

Με βάση το σχήμα, η δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει με γωνία θ στην επιφάνεια του κρυστάλλου και προκαλείται σκέδαση ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O και P. Εάν ισχύει η σχέση $AP + PC = n \cdot \lambda$, όπου n: ακέραιος αριθμός και λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OC και ο κρύσταλλος θα ανακλά την ακτινοβολία X. Επιπλέον, ισχύει ότι $AP + PC = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$, όπου το d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυστάλλου. Από τις εξισώσεις αυτές συνεπάγεται ότι η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία θ δίνεται από τη σχέση $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ η οποία ονομάζεται εξίσωση του Bragg και δίνει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του υλικού. [124]

5.4 ΡΟΦΗΣΗ–ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

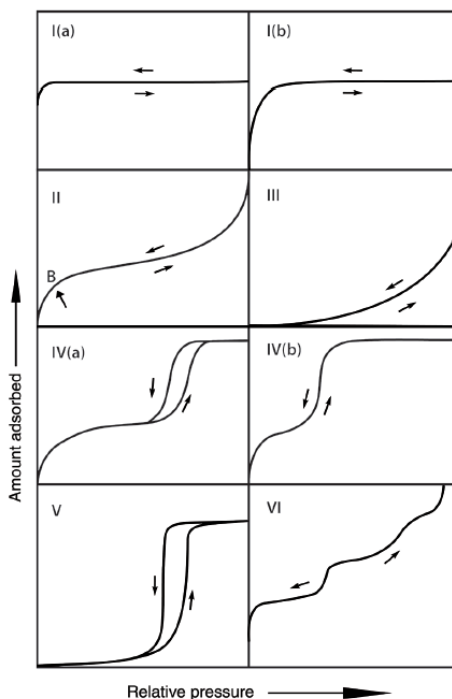
Ως ρόφηση (adsorption) ορίζεται ο εμπλουτισμός των μορίων, ατόμων ή ιόντων σε μία διεπιφάνεια. Στην περίπτωση ενός συστήματος στερεού/αερίου, η ρόφηση αερίων πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεής και της αέριας φάσης. Η στερεή φάση ονομάζεται υπόστρωμα (adsorbent) και η αέρια φάση ροφούσα ουσία (adsorptive). Όταν πλέον το αέριο βρίσκεται στη ροφημένη κατάσταση καλείται ροφημένη ουσία (adsorbate). Η ρόφηση μπορεί να είναι φυσική (physisorption) ή χημική (chemisorption). Στην φυσική ρόφηση,

λαμβάνουν χώρα διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ του υποστρώματος και της ροφούσας ουσίας, ενώ στη χημική οι δυνάμεις που εμπλέκονται οδηγούν στον σχηματισμό χημικών δεσμών. Το αντίθετο φαινόμενο της ρόφησης ονομάζεται εκρόφηση (desorption). Κατά τη διαδικασία της εκρόφησης, η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας μειώνεται σταδιακά. ^[129]

Η διαδικασία ρόφησης-εκρόφησης αερίου (π.χ. N₂, Ar, Kr) αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των πορώδων υλικών. Μέσω αυτής λαμβάνονται οι ισόθερμες ρόφησης, από τις οποίες εξάγονται διάφορα συμπεράσματα ως προς τη μορφολογία των πόρων ενός υλικού (π.χ. δομή, γεωμετρικό σχήμα, πλάτος, όγκος, τραχύτητα τοιχωμάτων των πόρων, κλπ.), αλλά και ως προς την ειδική του επιφάνεια και την αλληλεπίδραση του προσροφητικού με τον προσροφητή. Σύμφωνα με την IUPAC, οι ισόθερμες ρόφησης διακρίνονται στους παρακάτω έξι τύπους (Σχήμα 5.4):

- **Ισόθερμη Τύπου I:** Λαμβάνεται σε περιπτώσεις μικροπορώδων υλικών (εύρος πόρων < 0,2 nm). Είναι κοίλη ως προς τον άξονα P/P⁰ και η προσροφημένη ποσότητα προσεγγίζει μία οριακή τιμή. Διακρίνεται σε Τύπου I(a) για μικροπορώδη υλικά με κυρίως στενούς πόρους και Τύπου I(b) για μικροπορώδη υλικά με ευρύτερους μικροπόρους, αντίστοιχα.
- **Ισόθερμη Τύπου II:** Λαμβάνεται σε περιπτώσεις μακροπορώδων (εύρος πόρων > 50 nm) ή μη-πορώδων υλικών. Το σχήμα της είναι αποτέλεσμα μονοστρωματικής ή πολυστρωματικής ρόφησης μέχρι υψηλές τιμές P/P⁰. Το σημείο καμπής, B, σηματοδοτεί την ολοκλήρωση της μονοστρωματικής ρόφησης και την έναρξη της πολυστρωματικής.
- **Ισόθερμη Τύπου III:** Σε αντίθεση με την ισόθερμη Τύπου II, δεν παρατηρείται το σημείο B (σημείο καμπής). Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και ροφούσας ουσίας είναι σχετικά αδύναμες και τα προσροφημένα μόρια συσσωματώνονται γύρω από τις πιο ευνοϊκές θέσεις στην επιφάνεια ενός μη πορώδους ή μακροπορώδους στερεού.
- **Ισόθερμη Τύπου IV:** Λαμβάνεται σε περιπτώσεις μεσοπορώδων υλικών (εύρος πόρων 2 nm – 50 nm). Η συμπεριφορά της προσρόφησης στους μεσοπόρους εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και προσροφημένης ουσίας, καθώς και μεταξύ των μορίων που βρίσκονται σε συμπυκνωμένη κατάσταση. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση, το αρχικό μέρος της ισόθερμης αποδίδεται στη μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση, όπως και στην περίπτωση της ισόθερμης Τύπου II και ακολουθείται από συμπύκνωση του αερίου στους πόρους που συνοδεύεται από τον βρόγχο υστέρησης. Διακρίνεται σε Τύπου IV(a) η οποία χαρακτηρίζεται από τον βρόγχο υστέρησης και μέγεθος πόρων μεγαλύτερο των 4 nm και σε Τύπου IV(b), πλήρως αντιστρέψιμη με μέγεθος μεσοπόρων μικρότερο των 4nm.
- **Ισόθερμη Τύπου V:** Στην περιοχή χαμηλών τιμών P/P⁰, το σχήμα της ισόθερμης Τύπου V είναι παρόμοιο με αυτό της ισόθερμης Τύπου III. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε σχετικά αδύναμες αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και ροφημένης ουσίας. Στην περιοχή υψηλότερων τιμών P/P⁰ ακολουθεί η πλήρωση των πόρων. Για παράδειγμα, ισόθερμη Τύπου V παρατηρείται στην προσρόφηση ύδατος σε υδρόφοβα μικροπορώδη ή μεσοπορώδη υποστρώματα.

- **Ισόθερμη Τύπου VI:** Είναι χαρακτηριστική της layer-by-layer ρόφησης σε ομοιόμορφη μη-πορώδη επιφάνεια. Το ύψος κάθε «σκαλοπατιού» αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα κάθε προσροφημένου στρώματος, ενώ η οξύτητά του εξαρτάται από το σύστημα και τη θερμοκρασία. ^[129,130]



Σχήμα 5.4: Κατάταξη των ισόθερμων φυσειορόφησης κατά IUPAC. ^[129]

Το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης στο εσωτερικό των πόρων συμβαίνει όταν το αέριο συμπυκνώνεται σε πίεση μικρότερη της πίεσης κορεσμού. Η υστέρηση συμβαίνει λόγω καθυστερημένης συμπύκνωσης εξαιτίας της αστάθειας του προσροφημένου μονοστρώματος. Υποδηλώνει μεσοπορώδη υλικά και δίνει πληροφορίες για το σχήμα και το δίκτυο των πόρων. ^[129]

Μέτρηση ειδικής επιφάνειας-Μέθοδος BET

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας στερεών με προσρόφηση αερίου πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου που αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett and Teller (BET), με εύρος μέτρησης 0,1 m²/g έως 1400 m²/g. Η μέθοδος αρχικά (1984) θεωρήθηκε εφαρμόσιμη μόνο στους τύπους II ή IV των ισόθερμων καμπύλων ρόφησης σύμφωνα με την IUPAC, όμως αργότερα εφαρμόστηκε και στα μικροπορώδη υλικά. ^[129,130]

Η *ειδική επιφάνεια* a_{BET} ορίζεται ως η αναλογία A / m_s (μονάδα: m² / g) μεταξύ της απόλυτης επιφάνειας A ενός στερεού και της μάζας του m_s (βάρος δείγματος). Η επιφάνεια περιλαμβάνει όλα τα μέρη προσβάσιμων εσωτερικών επιφανειών (κυρίως επιφάνειες των τοιχωμάτων των πόρων). Η μέθοδος BET περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της ποσότητας του προσροφητικού αερίου που απαιτείται για την κάλυψη της εξωτερικής επιφάνειας και των προσβάσιμων

εσωτερικών επιφανειών των πόρων ενός στερεού σε επίπεδο μονοστιβάδας προσροφητικού. Αυτή υπολογίζεται από την ισόθερμη προσρόφησης μέσω της εξίσωσης BET. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά πρέπει να υπόκεινται στη φυσική προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού (δυνάμεις van der-Waals) και μπορούν να εξατμιστούν μέσω μείωσης της πίεσης στην ίδια θερμοκρασία. Το πιο κοινό αέριο είναι το άζωτο με θερμοκρασία βρασμού τα 77,3 K. Προκειμένου να προσδιοριστεί ογκομετρικά η προσρόφηση, γνωστές ποσότητες προσροφητικών εισάγονται σταδιακά στο κελί που περιέχει το δείγμα το οποίο είχε προηγουμένως στεγνώσει και εξαερωθεί με θέρμανση υπό κενό. Η ποσότητα του προσροφούμενου αερίου είναι η διαφορά του αερίου που εισάγεται και του αερίου που γεμίζει τον νεκρό όγκο (ελεύθερος χώρος στο κελί δείγματος συμπεριλαμβανομένων των συνδέσεων). Η ισόθερμη προσρόφησης είναι το διάγραμμα της ποσότητας προσροφημένου αερίου (σε mmol / g) ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης p / p_0 (Σχήμα 5.5).^[129,130]

Για τον προσδιορισμό πολλαπλών σημείων, σχεδιάζεται ένα διάγραμμα BET με τετμημένη $x = p / p_0$

$$y_{\text{BET}} = \frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{C_{\text{BET}} - 1}{n_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot (p/p_0) + \frac{1}{n_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} = f(x) = i + kx$$

Η γραφική παράσταση πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή και η μονοστρωματική ποσότητα n_{mono} (mmol / g) υπολογίζεται από τον τύπο $n_{\text{mono}} = 1 / (i + k)$

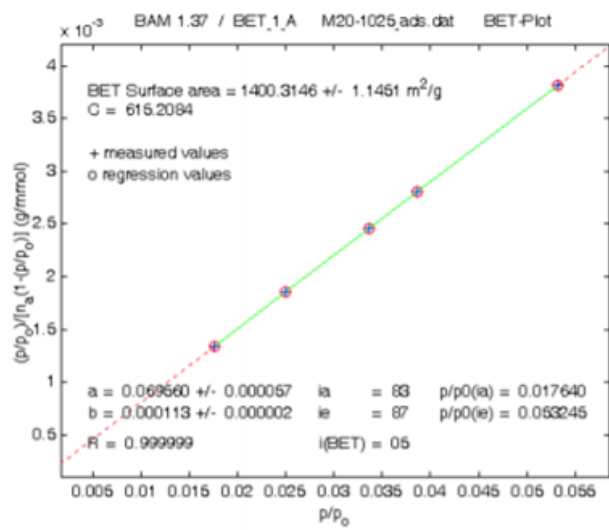
Η ειδική επιφάνεια a_{BET} υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο, με εκτίμηση της τιμής της σταθεράς c για τη μέση περιοχή που καταλαμβάνεται από κάθε μόριο στην πλήρη μονοστιβάδα και N_A ο αριθμός Avogadro:

$$a_{\text{BET}} = n_{\text{mono}} \cdot \sigma \cdot N_A$$

Η σταθερά c σχετίζεται με τη θερμότητα προσρόφησης του πρώτου προσροφούμενου στρώματος DH_A και την θερμότητα προσρόφησης του δεύτερου και των υπόλοιπων στρωμάτων (δηλαδή τη θερμότητα συμπύκνωσης) DH_L . Η τιμή της δίνεται από τον τύπο:

$$c = \exp[(DH_A - DH_L) / RT]$$

Το μοντέλο που περιγράφεται ισχύει μόνο στο σχετικό εύρος πίεσης, στο οποίο το y_{BET} είναι μια γραμμική συνάρτηση σε σχέση με τη σχετική πίεση (εύρος BET), δηλαδή για $0,05 \leq p / p_0 \leq 0,3$. Σε μικρότερες σχετικές πιέσεις, λόγω της ενεργητικά ετερογενούς επιφάνειας του στερεού και σε μεγαλύτερες σχετικές πιέσεις, λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών προσροφούμενων μορίων και του φαινομένου της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Έτσι για τη μέτρηση των μικροπορώδων υλικών (διάμετρος πόρων κάτω από 2 nm) χρειάζεται επιλογή της κατάλληλης σχετικής πίεσης.^[129,130]



Σχήμα 5.5: Ενδεικτικό παράδειγμα της ευθείας BET.

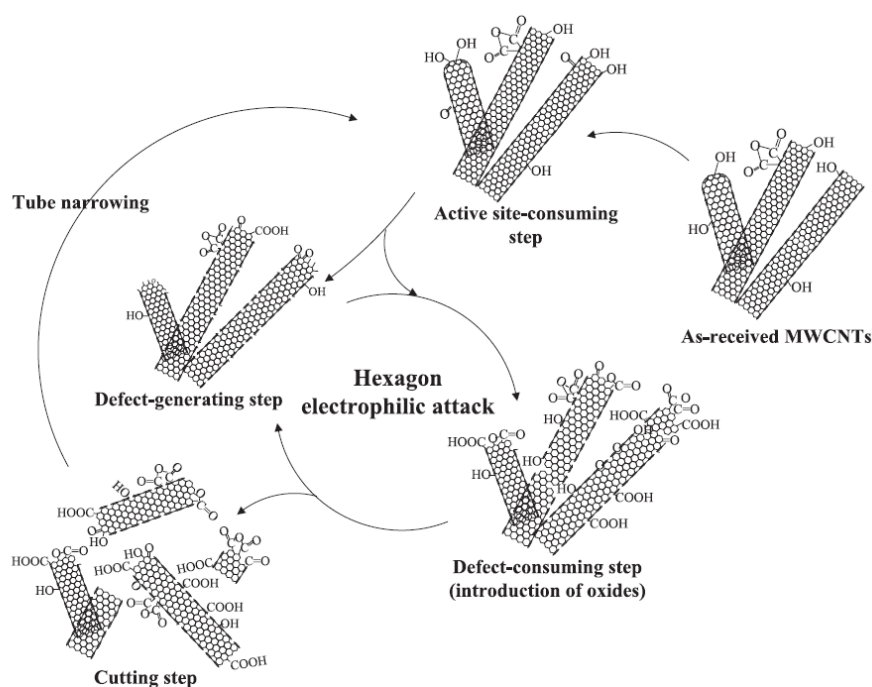
6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

6.1.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Οι νανοςωλήνες άνθρακα, MWCNTs τροποποιούνται μέσω της οξείδωσης προκειμένου να αποκτήσουν λειτουργικές ομάδες/ενεργά κέντρα που βελτιώνουν τη διασπορά τους σε υδατικά διαλύματα και τη δραστηριότητά τους, ενώ διευκολύνουν την περαιτέρω τροποποίησή τους με τα μεταλλικά νανοσωματίδια στη συνέχεια. Κατά την οξείδωση εισάγονται λειτουργικές ομάδες όπως καρβοξύλια (-COOH), καρβονύλια (-C=O) και υδροξύλια (-OH) στην επιφάνεια των νανοςωλήνων. [131,132,133]

Η οξείδωση ξεκινάει από τυχόν ατέλειες του νανοςωλήνα ή από τα ήδη υπάρχοντα ενεργά κέντρα και ανοίγει τα κλειστά άκρα του ή τον τεμαχίζει σε υψηλά οξειδωτικές συνθήκες [131,132,133,134]. Όσον αφορά την οξείδωση του πειράματος με μίγμα υδατικού διαλύματος H_2SO_4/HNO_3 έχει προταθεί ότι το πρώτο βήμα του μηχανισμού είναι η προσβολή του αρωματικού δακτυλίου από το ιόν του υδατικού διαλύματος NO_2^+ . Ακολουθεί ένα σχεδιάγραμμα του μηχανισμού οξείδωσης, από τον Yu-Chun Chiang και την ομάδα του, σε ήπιες συνθήκες μίγματος H_2SO_4/HNO_3 (Σχήμα 6.1). [134]



Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού οξείδωσης MWCNTs με μίγμα H_2SO_4/HNO_3 . [134]

6.1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα για την αντίδραση της οξείδωσης καταγράφονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Χημικά αντιδραστήρια της οξείδωσης των MWCNTs.

Όνομασία	Μοριακός Τύπος	Καθαρότητα (%)	Προμηθευτής
Νανοσωλήνες άνθρακα	MWCNTs	100%	Εμπορικοί
Νανοσωλήνες άνθρακα	MWCNTs	100%	Εργαστήριο Pratto
Νιτρικό Οξύ	HNO ₃	≥ 65%	Fluka
Θεικό Οξύ	H ₂ SO ₄	≥ 95-97%	Sigma-Aldrich

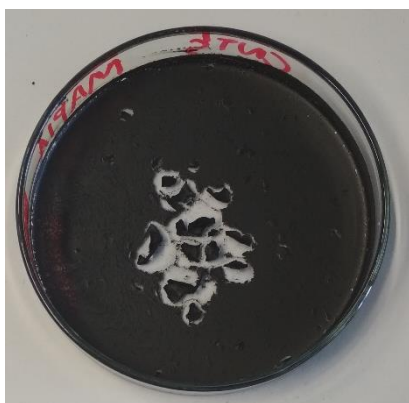
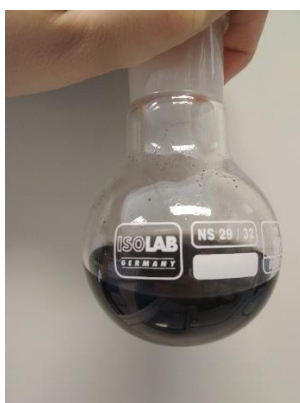
6.1.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε σφαιρική φιάλη 250 mL προστίθενται 25 mL HNO₃, 75 mL H₂SO₄ (αναλογία 1:3) κι έπειτα 0,2501 g CNTs. Στη συνέχεια, συναρμολογείται διάταξη κατακόρυφου ψυκτήρα και η φιάλη με το διάλυμα τοποθετείται μέχρι τη μέση του περιεχομένου της σε λουτρό λαδιού και αφήνεται να βράσει στους 100° C υπό μαγνητική ανάδευση (Σχήμα 6.2). Μόλις ξεκινήσει ο βρασμός το διάλυμα παραμένει στην ίδια θερμοκρασία για 3 h και στη συνέχεια αφήνεται σε ηρεμία μέχρι να κρυώσει. Έπειτα ακολουθεί φυγοκέντρηση στις 4.000 rpm για 10 min.



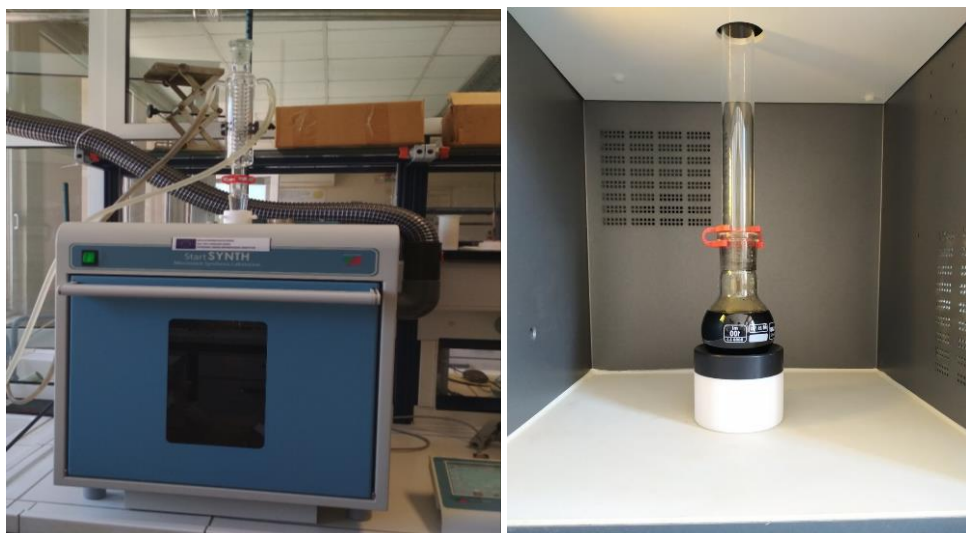
Σχήμα 6.2: Διάταξη κάθετου ψυκτήρα κατά τη διάρκεια οξείδωσης των νανοσωλήνων.

Κατά την φυγοκέντρηση σε αυτές τις συνθήκες δεν έγινε καθίζηση ιζήματος συνεπώς επαναλαμβάνεται η διαδικασία με 0,250 g CNTs Pratto και με αναλογία οξέων 1:1, δηλαδή 50 mL HNO_3 και 50 mL H_2SO_4 . Κατά τη φυγοκέντρηση καθιζάνει ίζημα, το οποίο εκπλύεται στη συνέχεια με απιονισμένο νερό και μετράται το pH με πεχαμετρικό χαρτί. Το pH βρίσκεται πολύ όξινο περίπου 1 και ακολουθούν διαδοχικές φυγοκεντρίσεις και εκπλύσεις μέχρι το pH να ρυθμιστεί στο 5,5-6. Έπειτα παραλαμβάνεται το ίζημα και γίνεται διήθηση υπό κενό σε Υθμό Γκουχ Νο 3. Το υπερκείμενο υγρό από κάθε φυγοκέντρηση συλλέγεται σε ένα ποτήρι ζέσεως και γίνεται και σε αυτό διήθηση υπό κενό. Τα ιζήματα ενώνονται και ακολουθεί ξήρανση στο φούρνο όλο το βράδυ στους 60° C. Το τελικό προϊόν, o-CNTs, λαμβάνεται υπό τη μορφή φλοιού (Σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3: α) Οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα, o-MWCNTs, β) Οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα μετά την ξήρανση.

Προκειμένου να διαφοροποιηθεί η τρίτη σειρά οξείδωσης, επαναλαμβάνεται η διαδικασία με 0,3 g CNTs Pratto και με αναλογία οξέων 1:1 και όγκο 10 mL HNO_3 και 10 mL H_2SO_4 . Η θέρμανση των νανοσωλήνων έγινε σε διάταξη μικροκυμάτων στους 100°C για 3h με κάθετο ψυκτήρα (Σχήμα 6.4). Το μίγμα των νανοσωλήνων πριν και μετά την οξείδωση φαίνεται στο Σχήμα 6.5. Ακολουθεί φυγοκέντρηση, έκπλυση του ιζήματος με απιονισμένο νερό μέχρι την ρύθμιση του pH στο 5,5-6. Στη συνέχεια, παραλαμβάνεται το ίζημα και γίνεται διήθηση υπό κενό σε Υθμό Γκουχ Νο 3. Ακολουθεί ξήρανση του ιζήματος στο φούρνο όλο το βράδυ στους 60° C.



Σχήμα 6.4: α) Θάλαμος μικροκυμάτων της εταιρείας Milestone (Σχολή Χημ.Μηχ) β) Θέρμανση των νανοσωλήνων στο θάλαμο μικροκυμάτων με κάθετο ψυκτήρα.



Σχήμα 6.5: α) Εναιώρημα των νανοσωλήνων πριν την οξείδωση σε διάλυμα $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. β) Διαλυτοί νανοσωλήνες μετά την οξείδωση με μικροκυματική ακτινοβολία.

Τέλος, ακολουθεί ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός του δείγματος με τη μέθοδο FT-IR. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200 (Σχήμα 6.6). Μικρή ποσότητα κάθε δείγματος αναμίχθηκε με 300 mg σκόνης KBr και εν συνεχεία το μίγμα πιέστηκε σε ειδική μήτρα στα 10.000 psi προκειμένου να σχηματιστεί το προς μέτρηση δισκίο. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν με το κατάλληλο λογισμικό και έδωσαν τα φάσματα FT-IR, τα οποία παρουσιάζονται στην ενότητα των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 6.6: Φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200 (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

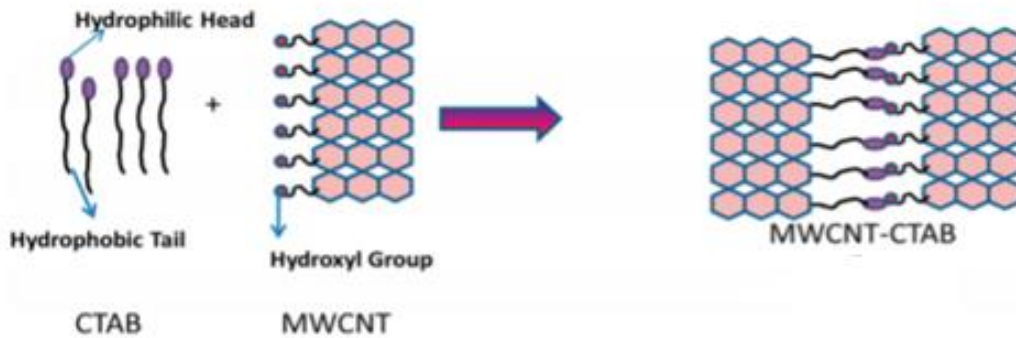
6.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ $Mg(OH)_2$ -CNTs

6.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ $Mg(OH)_2$ -CNTs

Η σύνθεση των υβριδικών $Mg(OH)_2$ -CNTs γίνεται μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου σε αιθυλενογλυκόλη και βασίζεται στην αυτοσυναρμολόγηση των συστατικών με τη χρήση των επιφανειοδραστικών ουσιών CTAB και PSS. Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες της πρώτης πειραματικής διαδικασίας.

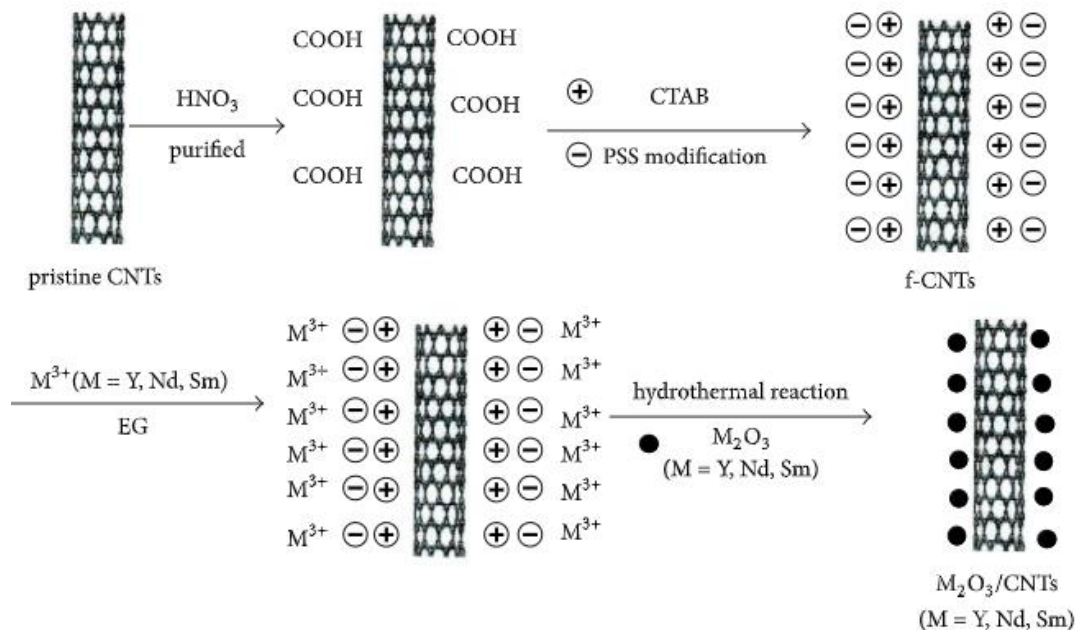
Η διαλυτοθερμική μέθοδος λαμβάνει χώρα σε αυτόκλειστο δοχείο, στο οποίο γίνεται χημική αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ουσιών παρουσία διαλύτη (αιθυλενογλυκόλης) και υπό την επιβολή θερμοκρασίας υψηλότερης του σημείου βρασμού του διαλύτη.

Στο πρώτο στάδιο γίνεται τροποποίηση των οξειδωμένων MWCNTs με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS. Το CTAB είναι μία κατιονική επιφανειοδραστική ουσία που διαθέτει μία κατιονική πολική κεφαλή και μία υδρόφοβη ουρά. Όταν προσκολλάται στην επιφάνεια των οξειδωμένων νανοσωλήνων, λαμβάνουν χώρα ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα, η πρωτονιομένη ομάδα αζώτου N^+ της κεφαλής του CTAB έλκεται ηλεκτροστατικά από το άτομο οξυγόνου του υδροξυλίου ή καρβοξυλίου της επιφάνειας των νανοσωλήνων. Τότε η υδρόφοβη ουρά μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα άτομα άνθρακα μέσω δυνάμεων van der Waals (Σχήμα 6.7).^[135,136]



Σχήμα 6.7: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης CTAB, CNTs.^[135]

Στη συνέχεια ο ανιονικός πολυηλεκτρολύτης PSS αλληλοεπιδρά ηλεκτροστατικά με την θετικά φορτισμένη επιφάνεια των νανოსωλήνων που προέκυψε από το CTAB. Έτσι δημιουργείται μια αρνητικά φορτισμένη κάλυψη επιφανειοδραστικού στην επιφάνεια των νανοςωλήνων που μπορεί να αλληλεπιδράσει με το θετικά φορτισμένο Mg^{+2} και να εξασφαλίσει ομοιογενή και καλή κάλυψη των νανοςωλήνων όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού σύνθεσης των μεταλλικών νανοςωματιδίων στην επιφάνεια των νανοςωλήνων με τη βοήθεια των επιφανειοδραστικών CTAB και PSS σε διάλυμα αιθυλενογλυκόλης υπό διαλυτοθερμική κατεργασία.^[137]

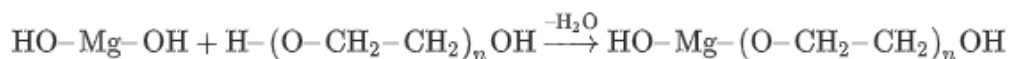
Στο στάδιο αυτό ακολουθεί η διαλυτοθερμική μέθοδος και η πυρηνοποίηση των σωματιδίων $Mg(OH)_2$. Η αιθυλενογλυκόλη και παρέχει το περιβάλλον της αντίδρασης, καθώς η διαλυτοθερμική μέθοδος διεξάγεται σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία σε αυτόκλειστο δοχείο.

Το οξικό νάτριο (sodium acetate) χρησιμοποιείται στην παραγωγή νανοςωματιδίων υδροξυλίων των μετάλλων, ως παράγοντας σταθεροποίησης, καθώς προλαμβάνει τη

δημιουργία συσσωματώσεων και την καθίζηση με την προσρόφηση του πάνω στα μεταλλικά ιόντα σχηματίζοντας μια σχετικά σταθερή δομή με το ιόν του πρόδρομου μετάλλου.^[138,139]

Η πολυαιθυνοελογλυκόλη (PEG) είναι επίσης μια επιφανειοδραστική ουσία, η οποία προσροφάται με το υδρόφιλο τμήμα της στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ελέγχοντας τη συσσωμάτωσή του και την αύξηση των νανοσφαιρών.^[139]

Ένας ενδεικτικός μηχανισμό της αντίδρασης με το PEG είναι ο ακόλουθος.^[140]



6.2.2 ANTIΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών MgO-MWCNTs πραγματοποιήθηκε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

Πίνακας 4: Χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των υβριδικών MWCNTs-Cu.

Όνομασία	Μοριακός Τύπος	Καθαρότητα (%)	Προμηθευτής
Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	≥ 98%	Sigma-Aldrich
Poly(sodium-4-styrenesulfonate) (PSS)	(C ₈ H ₇ NaO ₃ S) _n	100%	Sigma-Aldrich
Ethylen Glycol (EG)	C ₂ H ₆ O ₂	≥ 99%	Fluka Fisher Scientific
Magnesium sulfate heptahydrate	MgSO ₄ *7H ₂ O	≥99,5%	MERCK
Poly(ethylene glycol) (PEG)	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	100%	Sigma-Aldrich
Sodium Acetate (NaAc)	CH ₃ COONa	≥ 99%	Sigma-Aldrich

6.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι οξειδωμένοι MWCNTs υπόκεινται σε διαδικασία κατεργασίας με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητα 30 mg o-MWCNTs διασπείρονται σε 40 mL υδατικού διαλύματος CTAB 1% w/v με τη βοήθεια υπερήχων για χρονικό διάστημα 30 min. Εν συνεχεία, η περίσσεια του διαλύματος CTAB απομακρύνεται μέσω φυγοκέντρησης στις 4.000 rpm για 10 min. Στο ίζημα γίνεται έκπλυση με απιονισμένο νερό με φυγοκέντρηση στις 4.000 rpm για 10 min και έπειτα διασπείρεται σε 40 mL υδατικού διαλύματος PSS 1% w/v με ανάδευση σε λουτρό υπερήχων για 30 min (Σχήμα 6.9). Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για χρονικό διάστημα 12 h (Σχήμα 6.10).

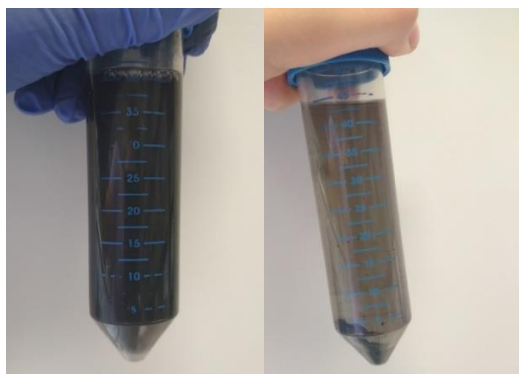


Σχήμα 6.9: Συσκευή ανάδευσης με υπερήχους του δείγματος της εταιρείας Falc (Σχολή Χημ.Μηχ).



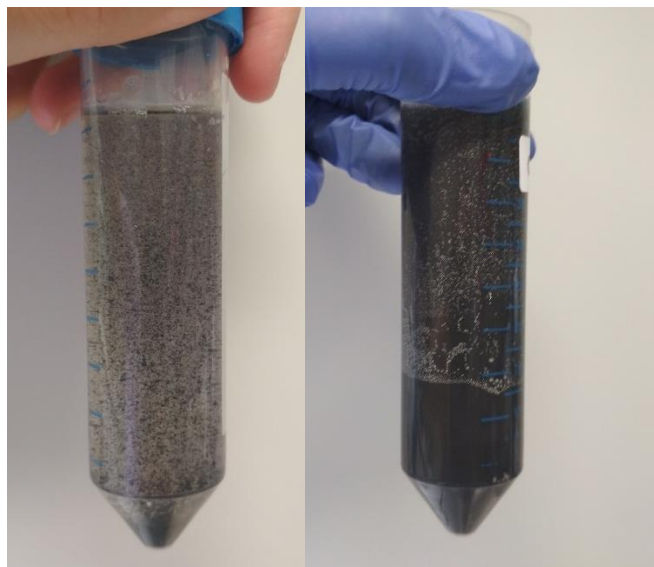
Σχήμα 6.10: Μίγμα o-MWCNTs με PSS 1% w/v μετά από ανάδευση με υπερήχους

Μετά το πέρας των 12 h, η περίσσεια ποσότητας PSS απομακρύνεται μέσω φυγοκέντρησης για 10 min στις 4.000 rpm (Σχήμα 6.11).



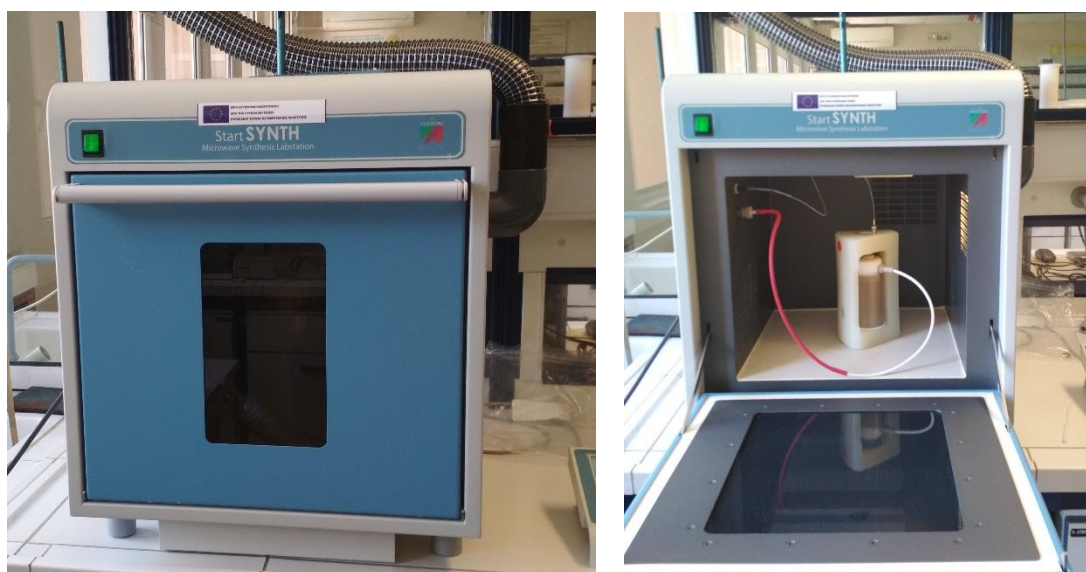
Σχήμα 6.11: Μίγμα o-MWCNTs με PSS 1% w/v πριν και μετά τη φυγοκέντρηση όπου καθιζάνει ίζημα.

Ακολούθως, οι ενεργοποιημένοι o-MWCNTs διασπείρονται σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης (EG), με χρήση υπερήχων για 30 min. Στη συνέχεια προστίθεται στο διάλυμα ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (δύο σειρές πειραμάτων με 0,2 και 0,3 g της ένωσης, αντίστοιχα), 1 g πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) και 3,6 g οξικού νατρίου (NaAc) και υπόκεινται σε μαγνητική ανάδευση για 30 min (Σχήμα 6.12).



Σχήμα 6.12: Μίγμα ενεργοποιημένων o-MWCNTs με PSS σε αιθυλενογλυκόλη πριν και μετά την ανάμειξη με υπερήχους.

Εν συνεχεία, το μείγμα μεταφέρεται σε δοχείο από υλικό Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου. Η διαλυτοθερμική μέθοδος διεξάγεται σε θάλαμο με τη βοήθεια μικροκυμάτων στους $180^\circ C$ για 3h (Σχήμα 6.13).

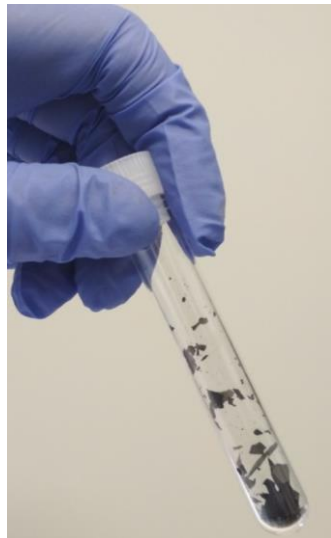


Σχήμα 6.13: α) Θάλαμος μικροκυμάτων της εταιρείας Milestone (Σχολή Χημ.Μηχ.), β) Αυτόκλειστο δοχείο από τεφλόν εντός του θαλάμου μικροκυμάτων

Μετά το πέρας των 3h ακολουθεί η φυσική ψύξη του αυτόκλειστου σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα γίνεται έκπλυση με αιθανόλη και απιονισμένο νερό και το προϊόν παραλαμβάνεται μέσω της διαδικασίας διήθησης υπό κενό. Το ίζημα που συλλέγεται πλένεται με ακετόνη και ξηραίνεται στους 60 °C για περίπου 12 h (Σχήματα 6.14 και 6.15).



Σχήμα 6.14: α) Διήθηση υπό κενό για την παραλαβή των συντιθέμενων $Mg(OH)_2$ -MWCNTs, β) Δείγμα $Mg(OH)_2$ -MWCNTs έπειτα από ξήρανση στους 60 °C για περίπου 12 h.



Σχήμα 6.15: Δείγμα $Mg(OH)_2$ -MWCNTs.

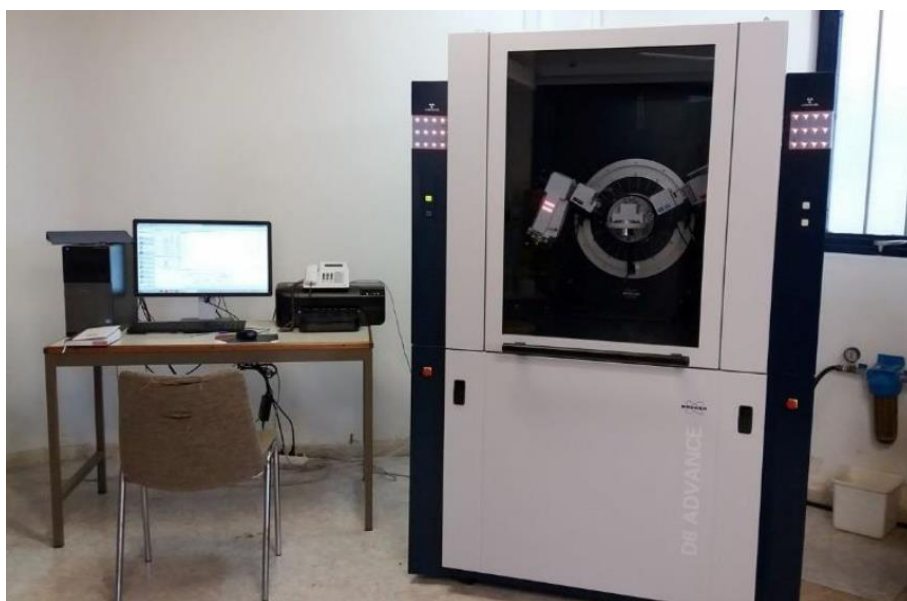
Στη συνέχεια το δείγμα που συλλέχθηκε λειοτριβήθηκε και έγινε χαρακτηρισμός και ταυτοποίηση με τη τεχνική FT-IR, Raman και XRD.

Για τη μέτρηση των δειγμάτων με την τεχνική Raman χρησιμοποιήθηκε το φασματοόμετρο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope (Σχήμα 6.16), εξοπλισμένο με πηγή λέιζερ He/Ne μήκους κύματος 632,8 nm. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε εύρος κυματαρίθμων 180–4.000 cm^{-1} , ενώ η ένταση του λέιζερ ορίστηκε σε 1 %. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν με το κατάλληλο λογισμικό και έδωσαν τα φάσματα Raman, τα οποία παρουσιάζονται στην ενότητα των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 6.16: Φασματοόμετρο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ)

Για τη μελέτη των δειγμάτων με τη τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance (Σχήμα 6.17), το οποίο είναι εξοπλισμένο με ακτινοβολία Cu K α , μήκους κύματος $\lambda=0,15418$ nm. Οι μετρήσεις των δειγμάτων έλαβαν χώρα σε εύρος γωνίας 2θ : 9°–90°. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν με το κατάλληλο λογισμικό και έδωσαν τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X, τα οποία παρουσιάζονται στα αποτελέσματα.

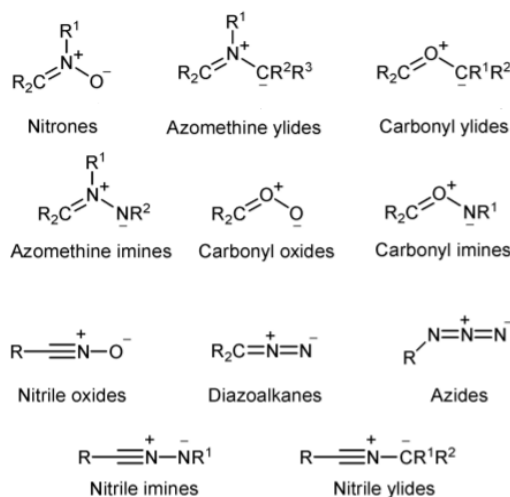


Σχήμα 6.17: Περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

6.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΑΜΙΝΟΜΑΔΕΣ

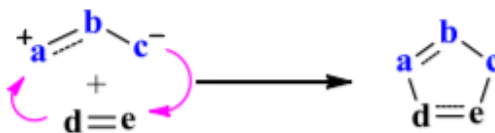
6.3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ 1,3 ΔΙΠΟΛΙΚΗΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΥΛΙΔΙΟΥ ΑΖΟΜΕΘΙΝΗΣ

Η 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη είναι μία αντίδραση μεταξύ ενός 1,3 διπόλου και ενός διπολαρόφιλου για το σχηματισμό ενός πενταμελούς ετεροκυκλικού δακτυλίου. Το 1,3 δίπολο είναι ένα οργανικό ασταθές μόριο το οποίο δημιουργείται *in situ* και μοιράζεται τέσσερα ηλεκτρόνια σε ένα π-σύστημα τριών ατόμων το οποίο δημιουργεί δομές συντονισμού, όπως είναι τα νιτρολοξείδια, νιτριλιμίνες, αζίδια, υλίδια αζομεθίνης, όζον (Σχήμα 6.18). Έχει τη χαρακτηριστική διαμόρφωση του ανιόντος αλλυλίου (μόρια πρώτης και δεύτερης σειράς του Σχήματος 6.18) ή του προπαργυλο-αλλενυλίου (μόρια τρίτης και τέταρτης σειράς του Σχήματος 6.18), αλλά διαθέτει στα άκρα του πυρηνόφιλο και ηλεκτρονιόφιλο κέντρο (Σχήμα 6.19). Το διπολαρόφιλο είναι μόριο με διπλό ή τριπλό δεσμό, όπως αλκένια, αλκίνια ή άλλο π-σύστημα όπως νανοσωλήνες άνθρακα και φουλερένια. [141,142]



Σχήμα 6.18: Τα κυριότερα 1,3 δίπολα. [142]

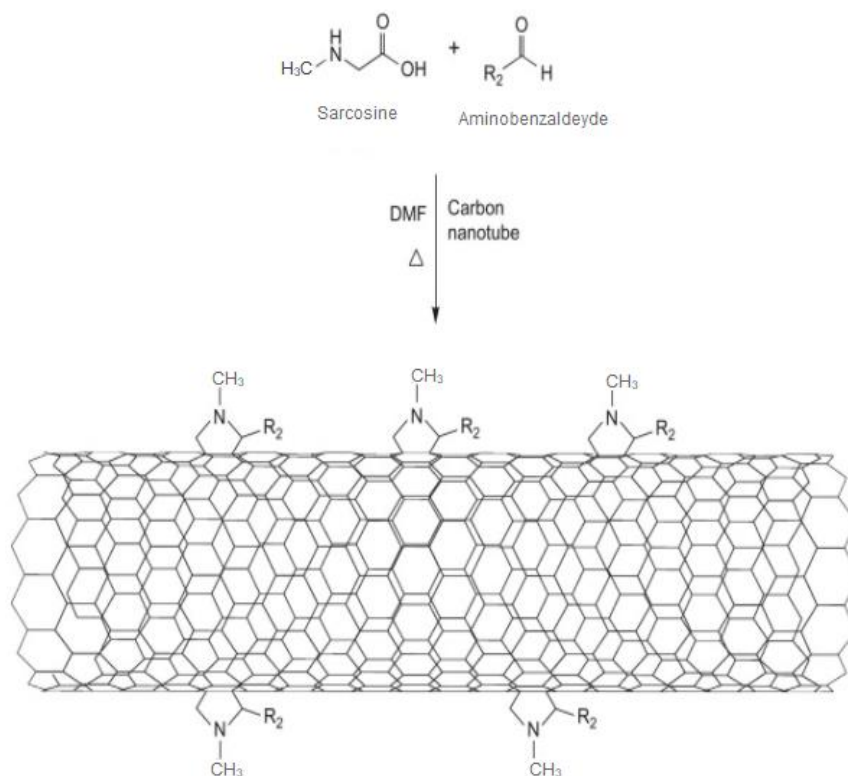
Η κυκλοποίηση γίνεται με το σχηματισμό δύο νέων σ-δεσμών που ενώνουν τα άκρα διπόλου-διπολαρόφιλου και την ανόρθωση δύο π-δεσμών.



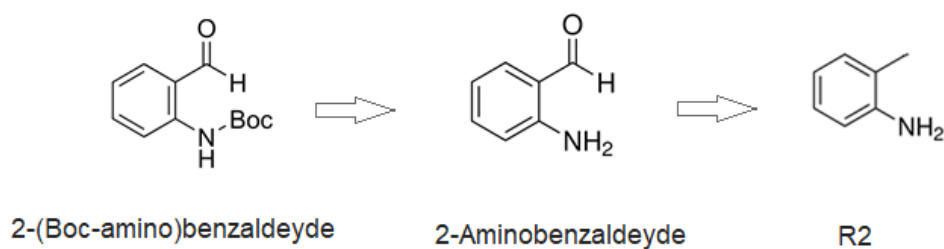
Σχήμα 6.19: Το γενικό σχήμα αντίδρασης 1,3-διπόλων σε αντιδράσεις 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης [142]

Όσον αφορά τους νανοσωλήνες άνθρακα, χαρακτηριστική κυκλοπροσθήκη γίνεται με το δίπολο υλίδιο αζομεθίνης (πρώτη σειρά στο Σχήμα 6.18). Στο συγκεκριμένο πείραμα το δίπολο παρασκευάζεται *in situ* από ιμίνη αμινοξέος που είναι η σαρκοσίνη (N-μεθυλογλυκίνη) και την 2-αμινοβενζαλδεύδη προς σχηματισμό του σταθεροποιημένου πυρρολιδινικού δακτυλίου στην

επιφάνεια του νανοσωλήνα. Ο μηχανισμός της αντίδρασης φαίνεται στο Σχήμα 6.20. Να σημειωθεί ότι για τις ανάγκες του πειράματος, η 2-αμινοβενζαλδεύδη χρησιμοποιείται υπό τη μορφή της 2-(Boc-amino)benzaldehyde, η οποία φέρει την ομάδα boc (tert-butylloxycarbonyl) στο άκρο της αμίνης προκειμένου να την προστατέψει από τυχόν αποπρωτονίωση. Στη συνέχεια αφού έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση γίνεται αποπροστασία της ομάδας boc μέσω υδρόλυσης (Σχήματα 6.20 και 6.21).^[143, 144]



Σχήμα 6.20: Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης κυκλοπροσθήκης (σαρκοσίνη και αμινοβενζαλδεύδη) προς δημιουργία προϊόντος πυρρολιδίνης στην επιφάνεια του νανοσωλήνα.



Σχήμα 6.21: Σχηματική αναπαράσταση αποπροστασίας της 2-(Boc-amino)benzaldehyde προς 2-Aminobenzaldehyde και του προϊόντος R₂ πάνω στον πυρρολιδινικό δακτύλιο έπειτα από την 1,3 κυκλοπροσθήκη.

6.3.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών amino-f-MWCNTs πραγματοποιήθηκε μέσω της 1,3 διπολικής κυκλοπροσθήκης.

Πίνακας 5: Χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των παράγωγων amino-f-MWCNTs.

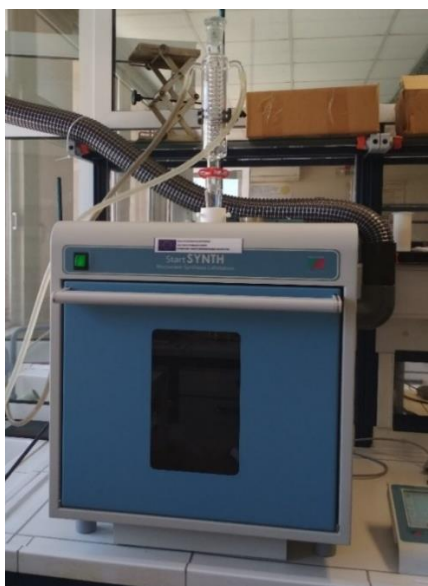
Όνομασία	Μοριακός Τύπος	Καθαρότητα (%)	Προμηθευτής
N,N Dimethylformamide (DMF)	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	~99%	Fluka AG
Sarcosine	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	>98%	Fluka
2-boc-amino-benzaldehyde	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	97%	Sigma-Aldrich
Ethanol	EtOH	99.8%	Acros Organics

6.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε ποτήρι ζέσεως εισάγονται 40 mL διαλύτη DMF κι έπειτα ζυγίζονται και προστίθενται 0,06 g MWCNTs. Στη συνέχεια ζυγίζονται 0,33 g sarcosine και 0,05 g 2-boc-amino-benzaldehyde και προστίθενται στο αιώρημα των νανοσωλήνων. Το μίγμα αναδεύεται σε λουτρό υπερήχων (ultra-sonication bath) για 30 min κι έπειτα τοποθετείται με κάθετο ψυκτήρα εντός φούρνου μικροκυματικής ακτινοβολίας στους 135 °C για 3h. Ο κάθετος ψυκτήρας τοποθετείται προκειμένου να υγροποιούνται οι ατμοί που εξατμίζονται και να γίνεται καλύτερη ανακυκλοφορία (Σχήματα 6.22 και 6.23). Η ένδειξη καφέ διαλύματος μετά την αντίδραση δηλώνει ότι η σύνθεση έχει πραγματοποιηθεί.



Σχήμα 6.22: α) Μίγμα (DMF, sarcosine, boc) με MWCNTs πριν τη θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία, β) Μίγμα (DMF, sarcosine, boc) με MWCNT μετά τη θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία.



Σχήμα 6.23: Θάλαμος μικροκυμάτων της εταιρείας Milestone (Σχολή Χημ.Μηχ.)

Μετά το πέρας των 3 h γίνεται διήθηση υπό κενό σε Υθμό Γκουχ Νο 3 και έκπλυση αρχικά με DMF κι έπειτα με αιθανόλη έως ότου το διήθημα να μην είναι κίτρινο. Μετά τις εκπλύσεις το ίζημα παραλαμβάνεται σε ποτήρι ζέσεως για τη διαδικασία της υδρόλυσης και την αποπροστασία της boc αμινομάδας. Εισάγονται 10 mL H₂O και δύο σταγόνες HCl και αφήνεται σε βρασμό στους 100°C και μαγνητική ανάδευση έως ότου εξατμιστεί ο διαλύτης (Σχήμα 6.24). Συλλέγεται το ίζημα και αφήνεται στο πυριατήριο στους 60 °C overnight. Τέλος, φτιάχνεται παστίλια και γίνεται μέτρηση υπέρυθρης φασματοσκοπίας, FT-IR.

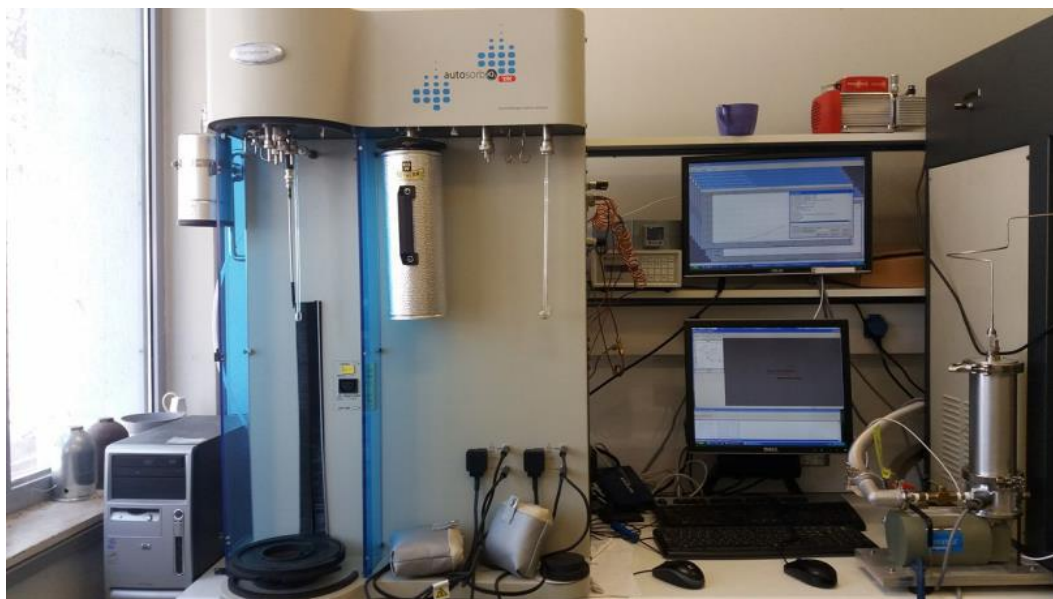


Σχήμα 6.24: Διάταξη με πλάκα θέρμανσης και μαγνητική ανάδευση των amino-f-MWCNTs για την αποπροστασία της boc ομάδας.

Τα δείγματα amino-f-MWCNTs χαρακτηρίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν με την τεχνική FT-IR, τα φάσματα παρατίθενται στην ενότητα των αποτελεσμάτων.

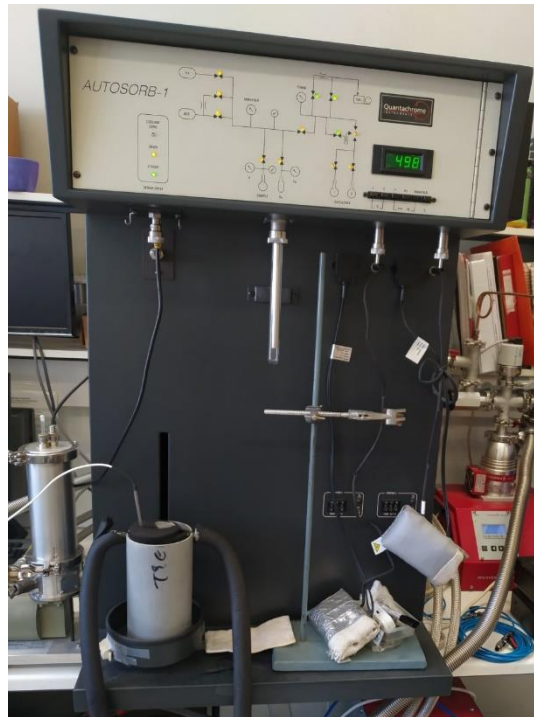
Τέλος, σε όλα τα δείγματα έγινε μέτρηση της ειδικής τους επιφάνειας με τη τεχνική ρόφησης-εκρόφησης N_2 και τη μέθοδο BET, όπως επίσης έγινε μέτρηση της κατακράτησης διοξειδίου του άνθρακα με την τεχνική ρόφησης-εκρόφησης CO_2 . Τα διαγράμματα ρόφησης-εκρόφησης παρατίθενται στην ενότητα των αποτελεσμάτων.

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας δειγμάτων διεξήχθη σε θερμοκρασία 77 K, χρησιμοποιώντας τη συσκευή ρόφησης-εκρόφησης N_2 Autosorb-ASiQ (Σχήμα 6.25) της εταιρείας Quantachrome. Πριν την έναρξη της διαδικασίας ποσότητα ~ 20 mg κάθε δείγματος απαερώθηκε υπό ροή N_2 για 12 h στους $160^\circ C$, παρουσία υψηλού κενού (10^{-6} mbar), με σκοπό τον καθαρισμό της επιφάνειας από τυχόν προσροφημένα αέρια. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET).



Σχήμα 6.25: Συσκευή ρόφησης-εκρόφησης N_2 Autosorb-ASiQ της εταιρείας Quantachrome (HYSORB Lab, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»).

Η μέτρηση της ρόφησης εκρόφησης διοξειδίου του άνθρακα των νανοϋβριδικών υλικών διεξήχθη σε θερμοκρασία 298 K χρησιμοποιώντας τη συσκευή ρόφησης-εκρόφησης CO_2 Autosorb-1 (Σχήμα 6.26) της εταιρείας Quantachrome. Πριν την έναρξη της διαδικασίας ποσότητα ~ 20 mg κάθε δείγματος απαερώθηκε υπό ροή N_2 για 12 h στους $160^\circ C$, παρουσία υψηλού κενού (10^{-6} mbar), με σκοπό τον καθαρισμό της επιφάνειας από τυχόν προσροφημένα αέρια και μετρήθηκε το ποσοστό ρόφησης-εκρόφησης CO_2 .



Σχήμα 6.26: Συσκευή ρόφησης-εκρόφησης CO₂ Autosorb-1 της εταιρείας Quantachrome (HYSORB Lab, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»)

7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Πίνακας 6. Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών των συνθηκών οξείδωσης για κάθε δείγμα ox-CNTs.

Όνομασία δείγματος	MWCNTs προέλευση	m _{CNTs} (mg)	V HNO ₃ :H ₂ SO ₄ (mL)	T(°C)	Μετρήσεις
-	Εμπορικοί d=5-9 nm	250	25:75	100	FT-IR
ox-CNTs-1	Pratto	250	50:50		Ρόφηση- Εκρόφηση N ₂
ox-CNTs-2	Pratto	250	50:50		Ρόφηση- Εκρόφηση CO ₂
ox-CNTs-3	Pratto	300	10:10		

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές οξείδωσης οι συνθήκες των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 6. Η πρώτη σειρά οξείδωσης απορρίφθηκε καθώς δεν απέδωσε ίζημα κατά την φυγοκέντρωση. Οι νανοσωλήνες πιθανότατα λόγω των ισχυρών οξειδωτικών (H₂SO₄, 95-97% και HNO₃ >65%) και της μικρής διαμέτρου τους κόπηκαν σε μικρότερα κομμάτια με αποτέλεσμα να αιωρούνται στο διάλυμα.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΟΥ Mg(OH)₂-MWCNTs

Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών των συνθηκών σύνθεσης για κάθε δείγμα Mg(OH)₂-CNTs.

Όνομασία δείγματος	o-MWCNTs	m _{MgSO4} (mg)	V (mL)	m (g)	T(°C)	Μετρήσεις
Mg(OH) ₂ -CNTS- 1	ox-CNTs-1 30 mg	0,2	CTAB1% = 40 PSS1%= 40 EG= 40	PEG=1 NaAc= 3,6	180	FT-IR Raman XRD
Mg(OH) ₂ -CNTS- 2		0,3				Ρόφηση- Εκρόφηση N ₂
Mg(OH) ₂ -CNTS- 3	ox-CNTs-2 30 mg	0,2				Ρόφηση- Εκρόφηση CO ₂
Mg(OH) ₂ -CNTS- 4		0,3				

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές συνθέσεων Mg(OH)₂-CNTs παίρνοντας υλικό με μάζα 30 mg από την δεύτερη και τέταρτη παρτίδα οξειδωμένων νανοσωλήνων. Οι συνθήκες του πειράματος φαίνονται στον Πίνακα 7.

ΣΥΝΘΕΣΗ amino-f-MWCNTs

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών των συνθηκών σύνθεσης για κάθε δείγμα amino-f-CNTs.

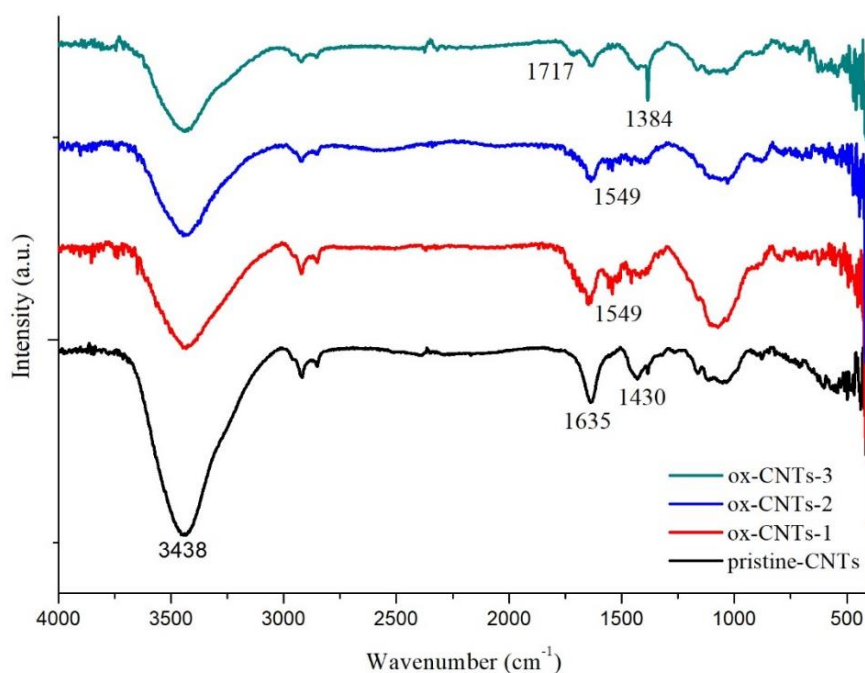
Όνομασία δείγματος	m (mg)	$V_{\text{DMF}} = 40\text{mL}$	Μετρήσεις
Amino-f-CNTs 1	CNTs= 60	$T(^{\circ}\text{C}) = 135$	FT-IR
Amino-f-CNTs 2	sarcosine= 330		Ρόφηση-Εκρόφηση N_2
Amino-f-CNTs 3	boc= 50		Ρόφηση-Εκρόφηση CO_2
Amino-f-CNTs 4			

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές συνθέσεων Amino-f-MWCNTs παίρνοντας αρχικό υλικό νανωσωλήνες Pratto. Οι συνθήκες του πειράματος φαίνονται στον Πίνακα 8.

7.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ o-MWCNTs

7.1.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ FT-IR

Η φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί μία γρήγορη μέθοδο ταυτοποίησης των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα. Οι χαρακτηριστικές ομάδες που αναμένεται να βρεθούν στην επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι καρβοξύλιο (-COOH), υδροξύλιο (-OH) σε φαινολικό δακτύλιο, καρβονύλιο (>C=O), ομάδα αιθέρα (-O-). Να σημειωθεί ότι και στο φάσμα των pristine αναμένεται να εμφανιστούν κάποιες από τις παραπάνω κορυφές λόγω ατελειών στο γραφιτικό πλέγμα κατά τη διαδικασία σύνθεσης ή λόγω της οξείδωσής τους από τον ατμοσφαιρικό αέρα. ^[145,146,147]



Σχήμα 7.1: Συγκριτικό φάσμα FT-IR των τριών δειγμάτων ox-CNTs και των pristine-CNTs.

Αναλύοντας τα φάσματα των τεσσάρων δειγμάτων (Σχήμα 7.1) βρέθηκαν οι παρακάτω κοινές κορυφές, οι οποίες επιβεβαιώθηκαν με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα. ^[145-148] Η μεγάλης έντασης και ευρεία κορυφή που εμφανίζεται στους 3438 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H των υδροξυλ-ομάδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων (C-OH) ή του απορροφούμενου νερού (H₂O). Οι κοινές σε όλα τα φάσματα κορυφές στους 2920 cm⁻¹ και στους 2848 cm⁻¹ αποδίδονται στη συμμετρική και αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού sp³ C-H του βενζολικού δακτυλίου που οφείλεται πιθανότατα σε ελαττώματα στο γραφιτικό πλέγμα. Οι κορυφές που εμφανίζεται στους 1635 cm⁻¹ και στους 1430 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=C του αρωματικού δακτυλίου του γραφιτικού φύλλου. Η έντασή τους μειώνεται αρκετά κατά την οξείδωση που οφείλεται στο σπάσιμο των διπλών δεσμών του γραφιτικού πλέγματος και την εισαγωγή ομάδων οξείδωσης. Οι κορυφές που κυμαίνονται μεταξύ 1200-950 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O (ή της γέφυρας C-O-C) και κάμψης του -OH ως αποτέλεσμα των διαφορετικών προϊόντων οξείδωσης στην επιφάνεια των νανοσωλήνων ή ατελειών που προϋπάρχουν στο γραφιτικό πλέγματα των

pristine-CNTs. Οι δεσμοί αυτοί οφείλονται στις ομάδες που έχουν δημιουργηθεί όπως φαινόλες, υδροκινόνες, αρωματικά καρβοξυλικά οξέα. Οι συγκεκριμένες κορυφές εμφανίζουν μεγαλύτερη ένταση στο δείγμα των οξειδωμένων ox-CNTs-1 και ox-CNTs-2. Να επισημανθεί ότι οι ομάδες οξείδωσης που βρίσκονται στις επιφάνειες των pristine-CNTs ενδέχεται να οφείλονται στη μερική οξείδωση της επιφάνειάς τους κατά τον καθαρισμό από την παραγωγή τους ή κατά την επαφή τους με τον ατμοσφαιρικό αέρα λόγω παλαιότητας.

Όσον αφορά στα φάσματα των οξειδωμένων νανοσωλήνων ox-CNTs, η κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα των ox-CNTs-3 στους 1717 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της οξείδωσης και οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλ-ομάδων -COOH που έχουν εισαχθεί στο πλέγμα (συμπεριλαμβανομένων των κετονών και των αλδευδών). Η έλλειψη αυτής της κορυφής στα φάσματα των ox-CNTs-2 και ox-CNTs-3 δηλώνει την μερική οξείδωσή τους και πιθανότατα την ύπαρξη περισσότερων ομάδων -OH και C-O. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα ox-CNTs-2 και ox-CNTs-3 περίπου στους 1545 cm^{-1} αποδίδονται είτε στη δόνηση τάσης του καρβοξυλικού ανιόντος ή ακόμα και στη δόνηση του δεσμού -NO₂, που έχει προκύψει από τη διαδικασία καθαρισμού των νανοσωλήνων με HNO₃ κατά τη σύνθεσή τους (Barríos et al., 2012). Τέλος, η κορυφή στους 1384 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση του δεσμού O-H και είναι πολύ πιο έντονη στους «ox-CNTs 3» λόγω μεγαλύτερου βαθμού οξείδωσης ως προς τα καρβοξύλια.

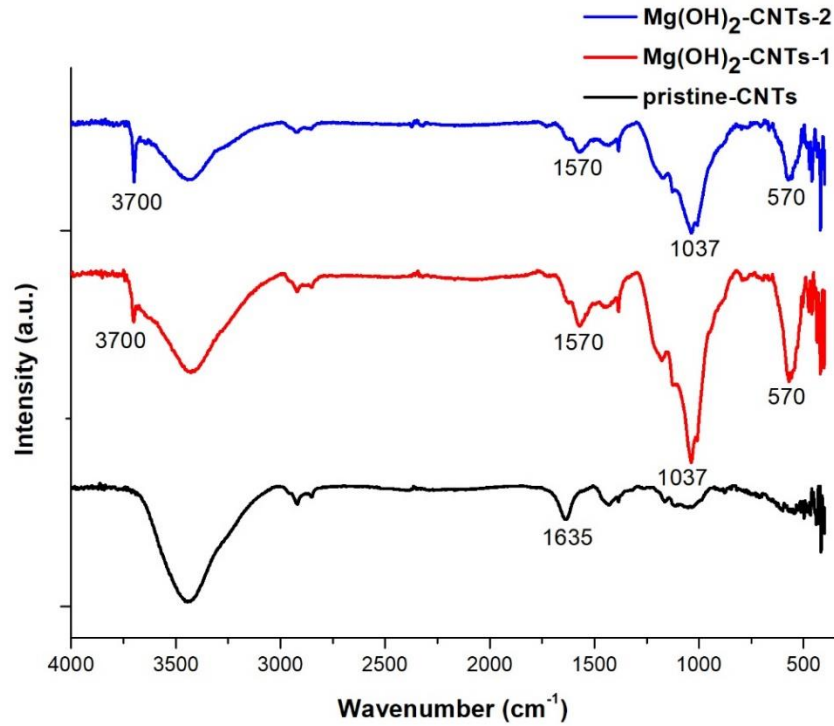
Η διαφορά φασμάτων μεταξύ των ox-CNTs-3 από τους ox-CNTs-1 και ox-CNTs-2 οφείλεται στη διαφορετική μέθοδο οξείδωσης. Οι ox-CNTs-3 με βάση το φάσμα είναι σε μεγαλύτερο ποσοστό οξειδωμένοι καθώς φέρουν και τη χαρακτηριστική κορυφή οξείδωσης (1717 cm^{-1}), συνεπώς, η μέθοδος οξείδωσής τους είναι πιο αποτελεσματική. Οι ox-CNTs-1 και ox-CNTs-2 φέρουν μερική οξείδωση και με βάση τα φάσματα φαίνεται να έχουν στην επιφάνειά τους περισσότερους φαινολικούς δακτυλίους και γέφυρες C-O-C.

7.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ MgO-MWCNTs

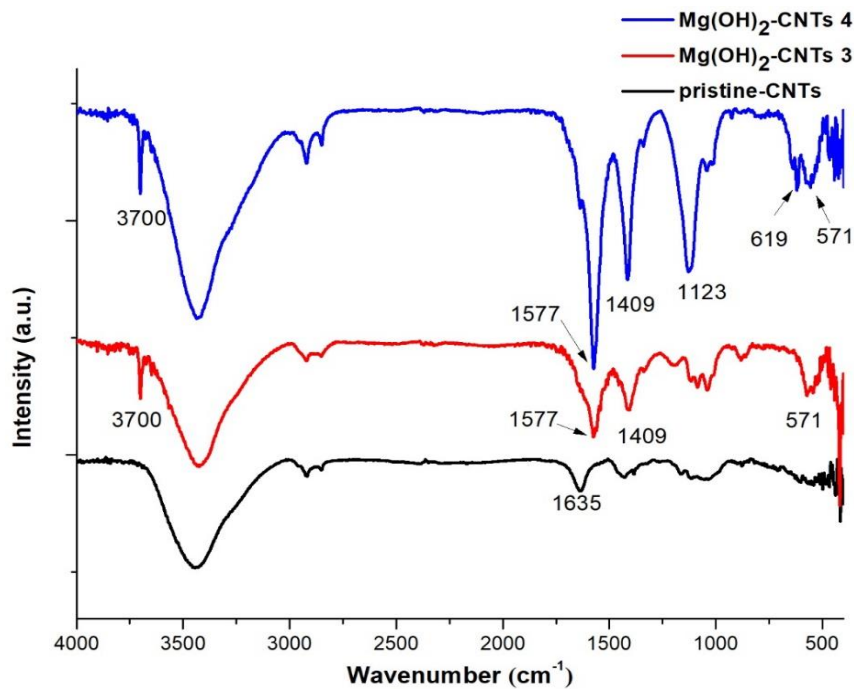
7.2.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ FT-IR

Η φασματοσκοπία υπερύθρου αναμένεται να εμφανίσει τις δονήσεις των δεσμών Mg-O, O-H και C-O λόγω των σχηματιζόμενων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων νανοσωματιδίων Mg(OH)₂ και MgO (μετά το calcination). Να επισημανθεί ότι έχει προηγηθεί η διαδικασία της οξείδωσης η οποία έχει εισαγάγει ενεργά κέντρα με τη δημιουργία των δεσμών -C-O- που λειτουργούν σαν πυρήνες απορρόφησης των ιόντων Mg⁺².

Τα φάσματα των δειγμάτων Mg(OH)₂-CNTs (Σχήματα 7.2 και 7.3) παρατίθενται στη συνέχεια και αντιπαραβάλλονται με τους pristine-CNTs. Τα δείγματα 1 και 3 έχουν συντεθεί με ποσότητα 0,2g πρόδρομου μετάλλου ενώ τα 2 και 4 με 0,3g. Τα φάσματα αναλύθηκαν και τα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν από αντίστοιχα πειράματα της Βιβλιογραφίας.^[149,150,151]



Σχήμα 7.2: Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων Mg(OH)₂-CNTs 1,2 και των pristine-CNTs.

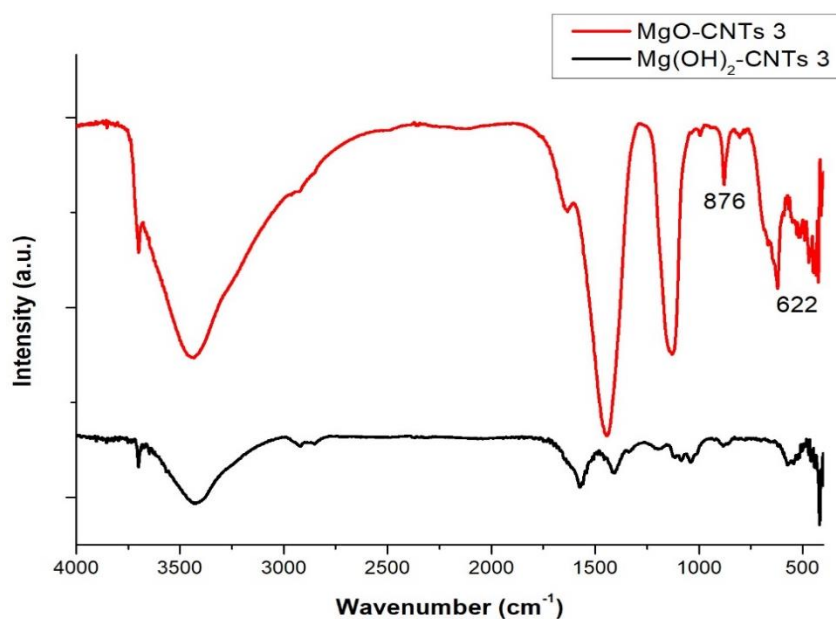


Σχήμα 7.3: Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων Mg(OH)₂-CNTs 3,4 και των pristine-CNTs.

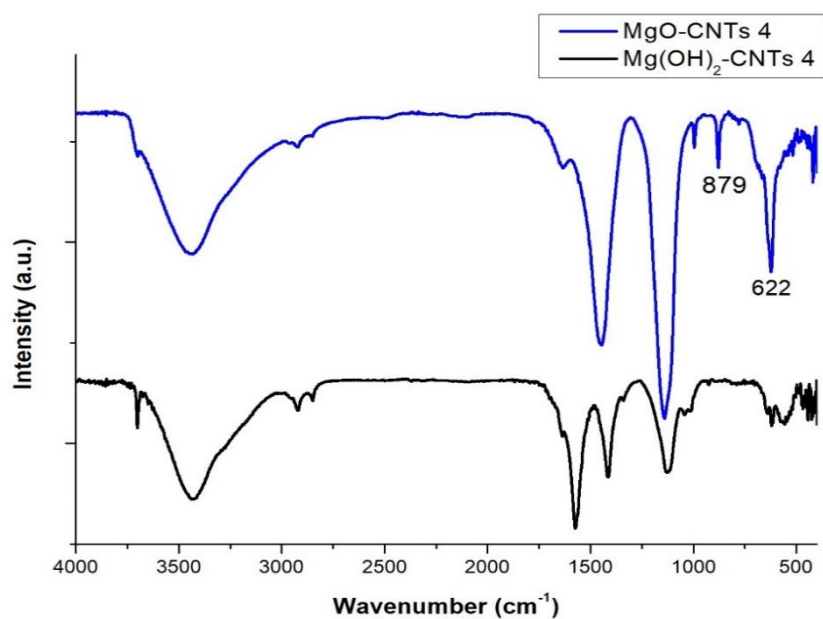
Σε όλα τα φάσματα των Mg(OH)₂-CNTs εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή στους 3700 cm⁻¹ που αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση κάμψης του δεσμού O-H και η χαρακτηριστική κορυφή στους 570 cm⁻¹ (571 cm⁻¹ στο 3^ο δείγμα και 571, 619 cm⁻¹ στο 4^ο δείγμα) που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Mg-O. Οι κορυφές αυτές είναι πιο οξείες και έντονες στα δείγματα 2 και 4 λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας του πρόδρομου μετάλλου για τη

σύνθεση των νανοσωματιδίων. Επιπλέον, παρατηρείται ότι όλες οι κορυφές που σχετίζονται με τη δόνηση του δεσμού C-O, δηλαδή 1037 cm^{-1} για το 1 και 2 δείγμα, 1123 cm^{-1} για το 4 και $1118\text{-}1039\text{ cm}^{-1}$ για το 3 δείγμα, εμφανίζουν πολύ μεγάλη ένταση λόγω της δημιουργίας των δεσμών C-O-Mg. Επίσης, οι κορυφές που σχετίζονται με την κάμψη του δεσμού O-H, δηλαδή 1570 cm^{-1} για το 1 και 2 δείγμα και 1577 cm^{-1} , 1409 cm^{-1} για το 3 και 4 δείγμα, έχουν μεγαλύτερη έκταση λόγω της περιεχόμενης υγρασίας.

Μετά τη διαδικασία πύρωσης των δειγμάτων $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs-3}$ και $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs-4}$ στους 400°C για 3 h προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα (Σχήματα 7.4 και 7.5).

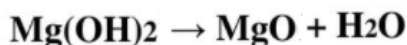


Σχήμα 7.4: Διάγραμμα FT-IR του δείγματος $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs 3}$ και του δείγματος MgO-CNTs 3 που έχει υποστεί πύρωση στους 400°C .



Σχήμα 7.5: Διάγραμμα FT-IR του δείγματος $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs 4}$ και του δείγματος MgO-CNTs 4 που έχει υποστεί calcination

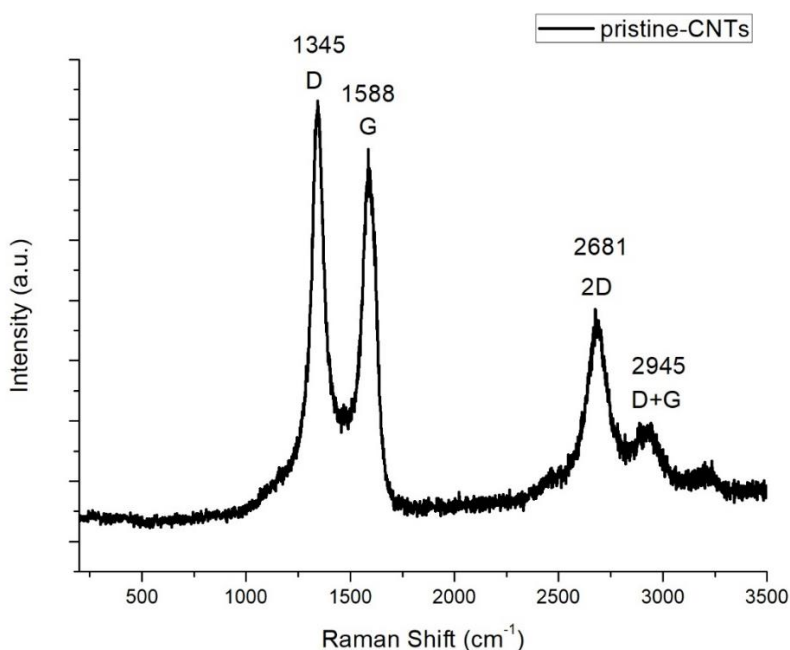
Παρατηρείται ότι μετά την πύρωση στους 400° C για 3h στα διαγράμματα των MgO-CNTs-3 και MgO-CNTs-4 μειώνεται η ένταση της κορυφής στα 3700 cm⁻¹ που αποδίδεται στο δεσμό O-H, ενώ εμφανίζονται οι κορυφές στα 876 cm⁻¹ (879 cm⁻¹) και 622 cm⁻¹ που αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού Mg-O. Αυτό δηλώνει ότι έχει γίνει η μετατροπή σε νανοσωματίδια MgO-CNTs όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση, ενώ υπάρχουν ακόμα κάποια νανοσωματίδια Mg(OH)₂ και υγρασία. Συνεπώς χρειάζεται περισσότερη ώρα πύρωσης.



7.2.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ Raman

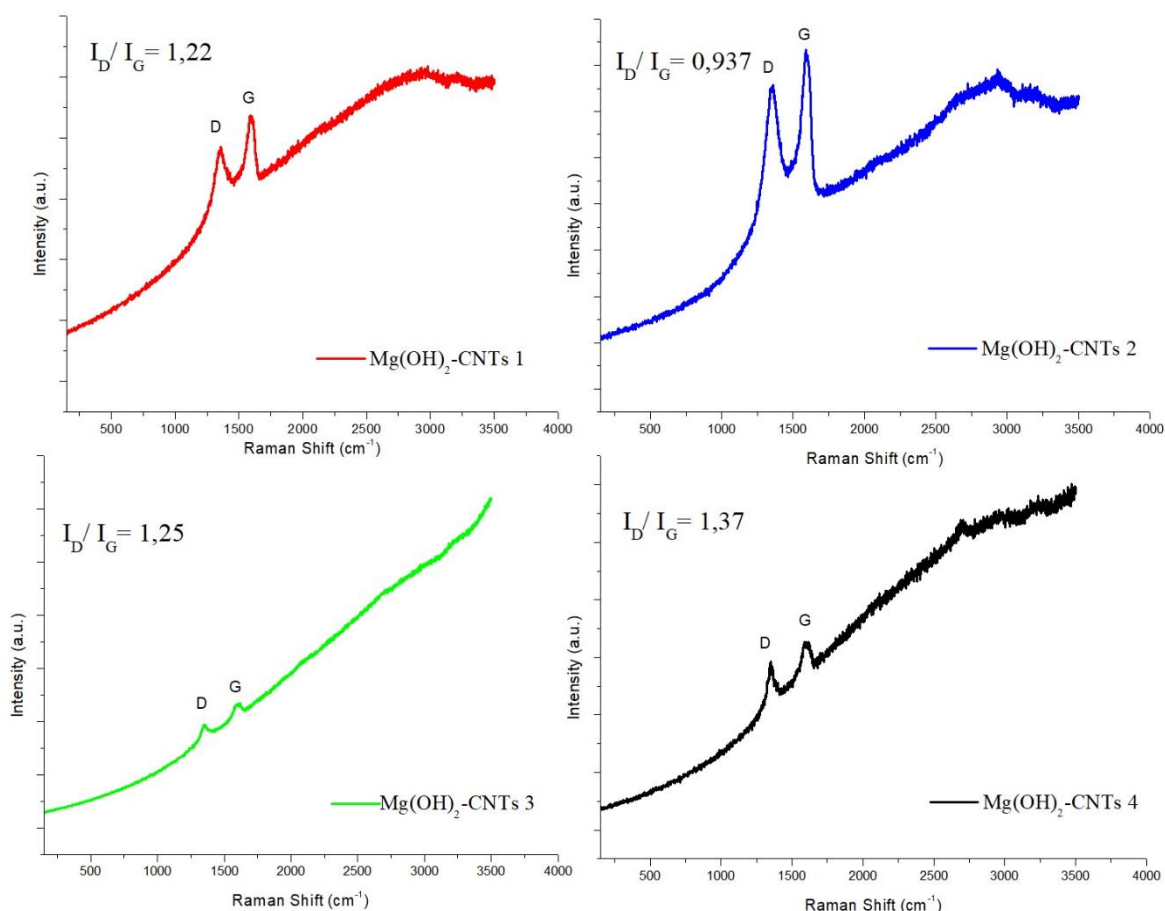
Η φασματοσκοπία Raman είναι ευαίσθητη τεχνική που μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλικότητα του υλικού, την παρουσία sp² – sp³ υβριδισμού και την παρουσία χημικών ειδών αλλά και ακαθαρσιών στην επιφάνεια των pristine-CNTs και των οξειδωμένων. Το φάσμα αποτελείται από τέσσερες ζώνες. Η G και G' (ή 2D) κορυφές είναι κοινές σε όλα τα sp² υβριδισμένα υλικά άνθρακα και οφείλονται στη διάταση του δεσμού C-C του γραφιτικού πλέγματος του νανοσωλήνα (το οποίο εμφανίζει καμπυλότητα). Εμφανίζονται περίπου στους 1580 cm⁻¹ και στους 2500-2800 cm⁻¹, αντίστοιχα. Οι κορυφές D και D' (ή D+G) οφείλονται στην παρουσία διαταραχών/ελαττωμάτων στα sp² υβριδισμένα άτομα άνθρακα της δομής του νανοσωλήνα, όπως κενά ή σύνδεση με λειτουργικές ομάδες (δηλαδή ύπαρξη ατόμων C με sp³ υβριδισμό). Εμφανίζονται περίπου στους 1330 και 2950 cm⁻¹, αντίστοιχα. Η αναλογία μεταξύ της έντασης των ζωνών D και G, συμβολίζεται ως I_D/I_G και δείχνει τον βαθμό διαταραχής της επιφάνειας του νανοσωλήνα. Η αύξηση της αναλογίας, (δηλαδή η αύξηση της έντασης της D κορυφής ή η μείωση της έντασης της G) υποδηλώνει ότι ο αριθμός των sp³ υβριδισμένων ατόμων άνθρακα και συνεπώς οι διαταραχές είναι περισσότερες. Η αναλογία βρίσκεται συνήθως 0,84. ^[152,153,154]

Ακολουθεί το φάσμα Raman των pristine-CNTs (Σχήμα 7.6), όπου φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές D,G, 2D, D+G και οι αντίστοιχοι κυματαριθμοί στους οποίους βρίσκονται.



Σχήμα 7.6: Φάσμα Raman των pristine-CNTs.

Στη συνέχεια, ακολουθούν τα φάσματα σκέδασης Raman των δειγμάτων $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs}$, 1,2,3 και 4 (Σχήμα 7.7), για συγκριτική μελέτη των διαταραχών του πλέγματος που φέρουν, λόγω της σύνθεσης των νανοσωματιδίων στην επιφάνειά τους.



Σχήμα 7.7: Διαγράμματα Raman των $\text{Mg}(\text{OH})\text{-CNTs}$

Στα διαγράμματα σκέδασης Raman των $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs}$, παρατηρούνται οι κορυφές D και G που είναι σταθερές στους ίδιους κυματριθμούς με τα pristine και τα οξειδωμένα, καθώς περιγράφουν τον υβριδισμό του άνθρακα, ωστόσο αλλάζει η μεταξύ τους ένταση, καθώς έχουν προστεθεί χημικά είδη, τα νανοσωματίδια $\text{Mg}(\text{OH})_2$ που προκαλούν διαταραχές στο πλέγμα και σπάσιμο των δεσμών.

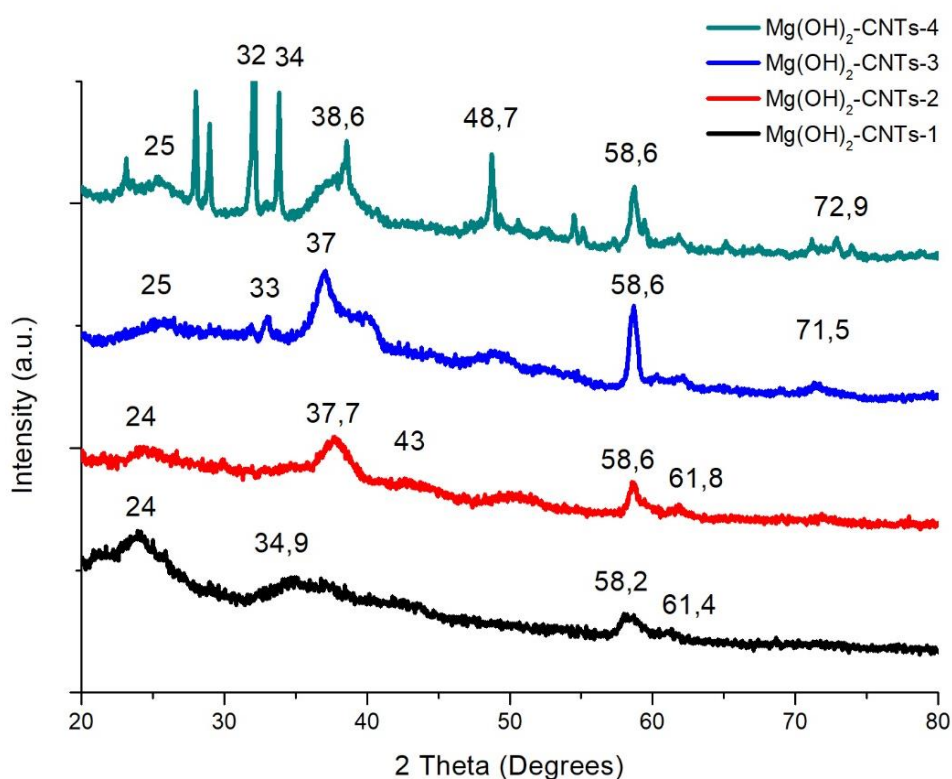
Με βάση το λόγο I_D/I_G , οι « $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs}$ 4» ($I_D/I_G= 1,37$) φαίνεται να εμφανίζουν μεγαλύτερο βαθμό διαταραχών που σημαίνει ότι υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό νανοσωματιδίων στην επιφάνειά τους ή/και μεγαλύτερο ποσοστό οξείδωσης. Η σύνθεση των $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs}$ πραγματοποιήθηκε μετά την οξείδωση των νανοσωλήνων. Το ίδιο συμπέρασμα μπορεί να προκύψει από τα διαγράμματα FT-IR, όπου οι « $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs}$ 4» έχουν τη μεγαλύτερη ένταση κορυφών από όλα τα δείγματα.

Το μικρότερο βαθμό διαταραχών φαίνεται να εμφανίζει το δείγμα $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-CNTs-2}$ ($I_D/I_G= 0,937$), κάτι που σημαίνει ότι το δείγμα εμφανίζει μικρότερο ποσοστό συντιθέμενων νανοσωματιδίων ή/και ομάδων οξείδωσης. Αυτό, μπορεί να επιβεβαιωθεί επίσης κι από το φάσμα FT-IR του συγκεκριμένου δείγματος, όπου η ένταση των κορυφών είναι μικρή.

7.2.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ XRD

Η τεχνική XRD προσδιορίζει την κρυσταλλική δομή των ενώσεων, συνεπώς στα ακτινοδιαγράμματα αναμένεται να εντοπιστούν κορυφές που αντιστοιχούν σε κρυσταλλικές δομές τόσο του γραφιτικού πλέγματος των νανοσωλήνων όσο και του πλέγματος των νανοσωματιδίων $Mg(OH)_2$ και MgO , αντίστοιχα. Όσο πιο κρυσταλλική είναι η ένωση τόσο πιο οξείες είναι οι αντίστοιχες κορυφές της, ενώ με μείωση της κρυσταλλικότητας οι κορυφές διευρύνονται. Βέβαια, η διεύρυνση των κορυφών πιθανώς να οφείλονται και στην ύπαρξη νανοσωματιδίων.

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X όλων των υβριδικών δειγμάτων CNTs με $Mg(OH)_2$. Να επισημανθεί ότι τα δείγματα 1 και 3 παρασκευάστηκαν με 0,2 g του πρόδρομου μετάλλου, ενώ τα 2 και 4 με 0,3 g. Οι κορυφές που επισημαίνονται στη συνέχεια επιβεβαιώθηκαν από τη βιβλιογραφία. ^[155,156,157,158]



Σχήμα 7.8: Φάσμα XRD των δειγμάτων $Mg(OH)_2$ -CNTs.

Οι κοινές και ευρείες κορυφές που εμφανίζονται στις 24° και στις 43° για τα δείγματα, 1 και 2 και στις 25° για τα 3 και 4, αποδίδονται στη γραφιτική δομή των νανοσωλήνων. Παρατηρείται ότι η ένταση των κορυφών αυτών στα δείγματα 2,4 μειώνεται, καθώς η ποσότητα μετάλλου που έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια είναι περισσότερη και έχει προκαλέσει μείωση των κορυφών που οφείλονται στην γραφιτική κρυσταλλική δομή. ^[1,2,3,4]

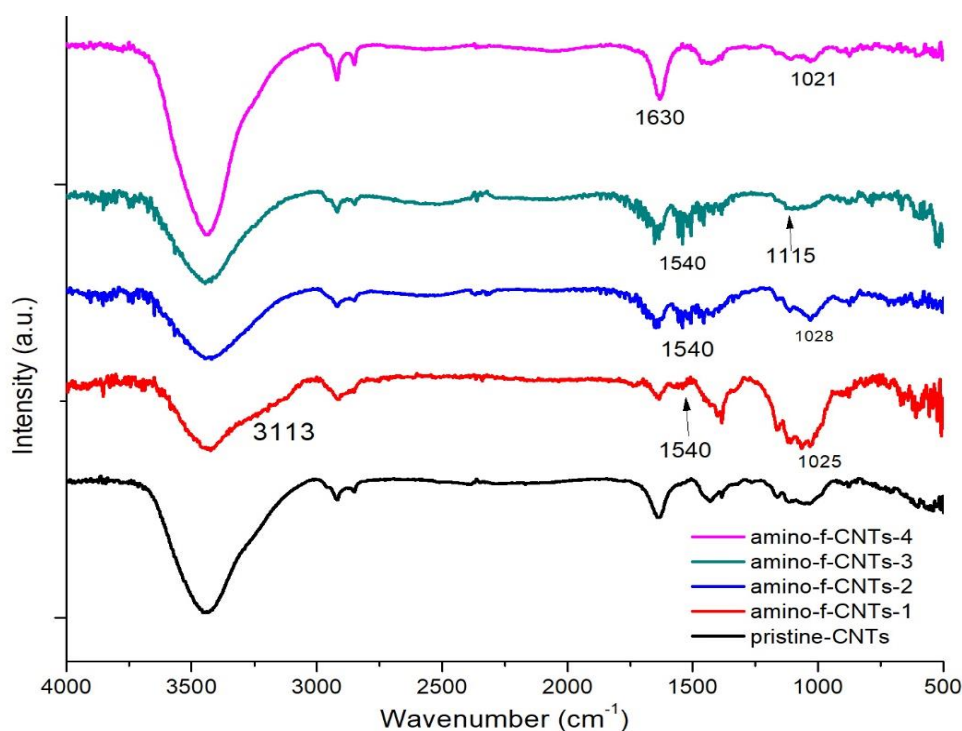
Οι κορυφές που δικαιολογούν την ύπαρξη $Mg(OH)_2$ για το δείγμα 3 βρίσκονται στις 33° , 37° , $48,7^\circ$, $58,6^\circ$ και $71,5^\circ$ και στις 32° , 34° , $38,6^\circ$, $48,7^\circ$, $58,6^\circ$ και $72,9^\circ$ για το δείγμα 4. Οι κορυφές του δείγματος 4 είναι περισσότερο οξείες και με μεγαλύτερη ένταση.

Οι κορυφές που δικαιολογούν την ύπαρξη $Mg(OH)_2$ για το δείγμα 2 βρίσκονται στις $37,7^\circ$, $58,6^\circ$ και $61,8^\circ$ και για το δείγμα 1 στις $34,9^\circ$, $58,2^\circ$ και $61,4^\circ$. Οι αντίστοιχες κορυφές του δείγματος 2 είναι μεγαλύτερη εντάσεως.

Συνεπώς, με βάση τις παραπάνω κορυφές το δείγμα 4 εμφανίζει τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα λόγω των οξειών και μεγάλης έντασης κορυφών.

7.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ amino-f-MWCNTs

Στο φάσμα υπερύθρου των δειγμάτων amino-f-MWCNTs με 1,3 κυκλοπροσθήκη αναμένεται να υπάρχουν κορυφές που αποδίδονται στους δεσμούς των νανοσωλήνων όπως $C=C$ αλλά και κορυφές που αποδίδονται στους δεσμούς $N-CH_3$, $C-N-C$, NH_2 του πυρρολιδινικού και βενζολικού δακτυλίου. Τα φάσματα των δειγμάτων παρατίθενται στη συνέχεια, όπως και των pristine για συγκριτικούς σκοπούς (Σχήμα 7.9).



Σχήμα 7.9: Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων

Ο σχολιασμός των κορυφών στη συνέχεια, έχει επιβεβαιωθεί με βάση βιβλιογραφικές αναφορές ^[159,160,161]. Η κορυφή που εμφανίζεται στους 1540 cm^{-1} στους amino-f-CNTs 1,2,3 αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του δεσμού $N-H$, ενώ στους amino-f-CNTs 4 εμφανίζεται στους 1630 cm^{-1} γι' αυτό είναι και μεγαλύτερης έντασης συγκριτικά με τους pristine. Χαρακτηρίζει την πρωτοταγή αμίνη ($-NH_2$) του βενζολικού δακτυλίου. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1021 , 1025 , 1028 και 1115 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση του δεσμού $C-N$ και γι' αυτό το λόγο έχουν γίνει πιο πλατιές συγκριτικά με τους pristine.

Τα δείγματα 1,2 και 3 φαίνεται να ταιριάζουν περισσότερο μεταξύ τους, ενώ η σύνθεση 4 φέρει διαφορετικά χαρακτηριστικά ως προς τη μορφή του διαγράμματος. Πιθανόν, αυτό να οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση διήρκησε 4h αντί των 3h.

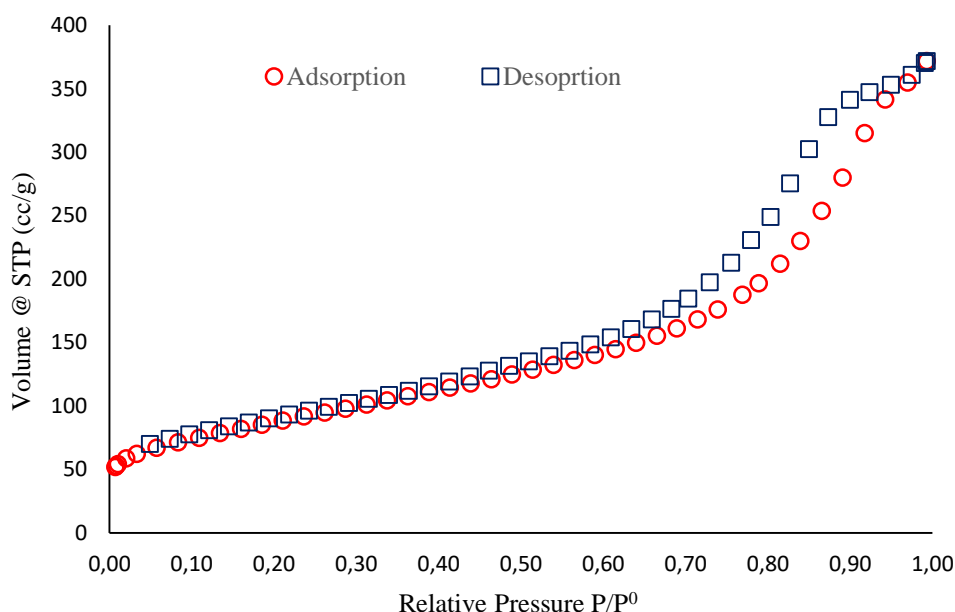
7.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΑΖΩΤΟΥ

Η ειδική επιφάνεια των νανοσωλήνων επηρεάζεται από τις ιδιότητές τους όπως διάμετρος, μήκος, αριθμός τοιχωμάτων αλλά και από τη χημική τροποποίησή τους και την ύπαρξη λειτουργικών ομάδων και ακαθαρσιών στο πλέγμα. Όσες περισσότερες είναι οι ελεύθερες θέσεις προσρόφησης του αζώτου είτε εξωτερικά είτε εσωτερικά του νανοσωλήνα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνειά τους. Συνεπώς, η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων μειώνει τις ελεύθερες θέσεις και την ειδική επιφάνεια, ενώ η τροποποίηση με οξέα προκαλεί είτε μείωση ή αύξηση της επιφάνειας. Με βάση τη βιβλιογραφία η ειδική επιφάνεια των MWCNTs κυμαίνεται μεταξύ 15 με 300 m²/g ενώ έχει σημειωθεί και 830 m²/g έπειτα από ειδική κατεργασία ενώ των SWCNTs μεταξύ 150 με 700 m²/g. [162,163]

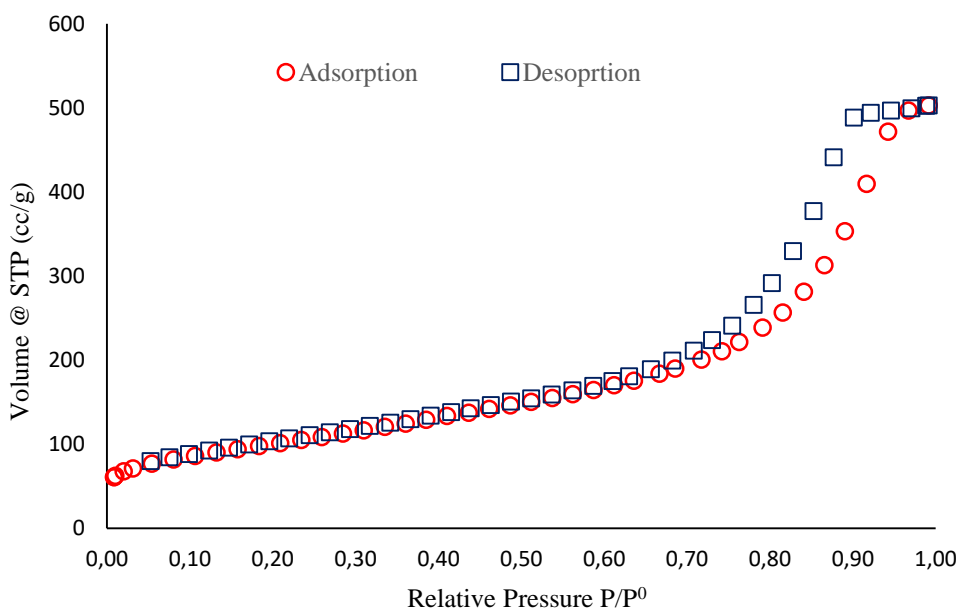
7.4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ox-CNTs

Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα ρόφησης-εκρόφησης N₂ και ο συγκεντρωτικός πίνακας των τριών δειγμάτων οξειδωμένων νανοσωλήνων, που περιλαμβάνει τις τιμές της ειδικής επιφάνειας που μετρήθηκαν με τη μέθοδο BET και της μέγιστης πρόσληψης διοξειδίου του άνθρακα με βάση το διάγραμμα στην πίεση των 800 torr και στους 25° C. Έχει γίνει η μετατροπή της μέγιστης πρόσληψης σε mmol και mg για συγκριτικούς σκοπούς με τη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια, παρατίθενται οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης CO₂ για τις τρεις σειρές οξείδωσης.

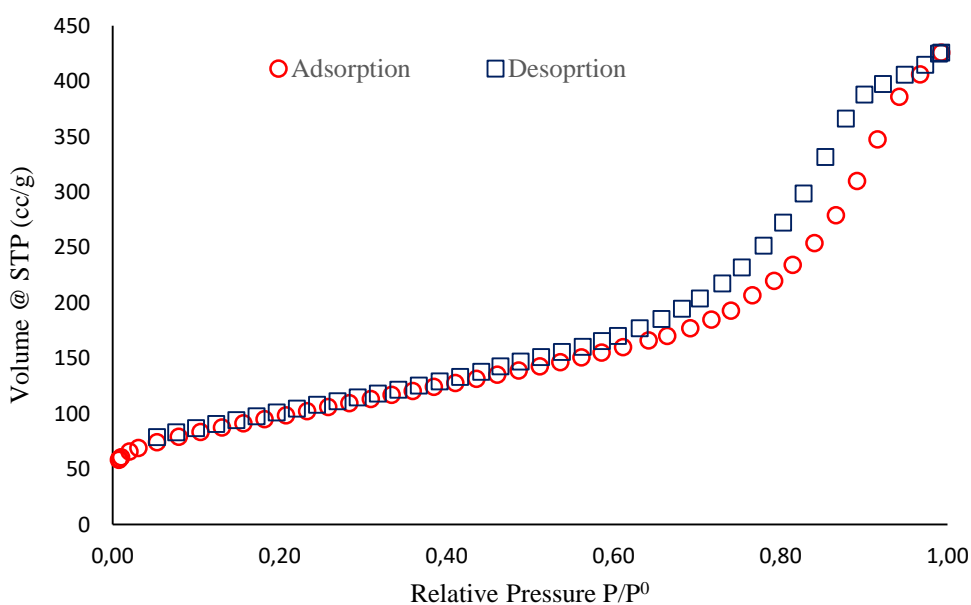
Ισόθερμες Ρόφησης-Εκρόφησης N₂



Σχήμα 7.10: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος ox-CNTs-1.



Σχήμα 7.11: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος o-MWCNTs-2.



Σχήμα 7.12: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος o-MWCNTs-3.

- Οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ και των τριών δειγμάτων οξειδωμένων νανοσωλήνων, σύμφωνα με την IUPAC είναι τύπου IV(a) (Σχήματα 7.10, 7.11 και 7.12), η οποία χαρακτηρίζει ένα μεσοπορώδες υλικό (εύρος πόρων 2 nm – 50 nm), το οποίο ωστόσο φέρει και μικροπόρους (<2 nm) όπως φαίνεται στη συνέχεια.
- Οι τρεις ισόθερμες ρόφησης σε πολύ μικρές πιέσεις εμφανίζουν μεγάλη αύξηση του προσροφούμενου είδους καθώς η καμπύλη δεν ξεκινάει από το μηδέν, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη μικροπόρων πιθανότατα λόγω του κενού χώρου μεταξύ των

σωλήνων των νανοσωλήνων ή στην εσωτερική τους κοιλότητα. Το μόριο του αζώτου N₂ με διάμετρο 0,364 nm μπορεί να εισχωρήσει κάτω από μικρή πίεση στους μικροπόρους.
[1]

- Στη συνέχεια, ακολουθεί ένα τμήμα ($p/p^0 < 0.4$) με μικρή κλίση δηλαδή η προσροφούμενη ποσότητα αυξάνεται αργά και υποδηλώνει τη μονοστρωματική και πολυστρωματική πλήρωση της επιφάνειας και των τοιχωμάτων των πόρων. Ακολουθεί, μια απότομη αύξηση λόγω του φαινομένου της τριχοειδούς συμπύκνωσης στους μεσοπόρους κάτω από την κρίσιμη πίεση, η οποία καταλήγει σε πλατό στους o-MWCNTs-2, ενώ φαίνεται να έχει ανοδική πορεία στους o-MWCNTs-1 και o-MWCNTs-3. Το πλατό υποδηλώνει πλήρωση των μεσοπόρων ή καθόλου ύπαρξη μακροπόρων, ενώ η αύξηση κοντά στην πίεση κορεσμού υποδηλώνει την ύπαρξη μεγάλων πόρων πιθανώς λόγω του κενού χώρου μεταξύ των συσσωματώσεων των νανοσωλήνων.
- Οι μεγαλύτεροι κενοί χώροι μεταξύ των νανοσωλήνων πιθανώς να οφείλονται και στην στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλούν οι ομάδες οξείδωσης μεταξύ των νανοσωλήνων.
- Στη συνέχεια ακολουθεί η καμπύλη εκρόφησης, η οποία εμφανίζει υστέρηση λόγω της καθυστέρησης της συμπύκνωσης στους πόρους (>4 nm). Στα δείγματα o-MWCNTs 1 και o-MWCNTs-3 η υστέρηση ταιριάζει στην Τύπου H2(b) σύμφωνα με την IUPAC, η οποία σχηματίζεται όταν το υλικό εμφανίζει κυλινδρικούς πόρους, ανοιχτούς και κλειστούς που επικοινωνούν μεταξύ τους. Στο δείγμα o-MWCNTs-3 ταιριάζει με την τύπου H5 που χαρακτηρίζει υλικό με ανοιχτούς ή μερικώς ανοιχτούς πόρους. Η διαφορά οφείλεται στη διαφορετική μέθοδο οξείδωσης.
- Με βάση τα παραπάνω, τα οξειδωμένα δείγματα εμφανίζουν μεγάλη κατανομή πόρων, καθώς φέρουν μικροπόρους, μεσοπόρους (σε μεγαλύτερο βαθμό) και μακροπόρους.

Ειδική Επιφάνεια-ox MWCNTs

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών της ειδικής επιφάνειας και της μέγιστης πρόσληψης CO₂ για τα δείγματα ox-CNTs

Δείγματα Οξείδωσης	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Μέγιστη ρόφηση CO ₂ (cc/g)	Μέγιστη ρόφηση CO ₂ (mmol/g)
ox-CNTs-1	313,484	12,3	0,5
ox-CNTs-2	356,861	12,2	0,5
ox-CNTs-3	352,317	15,3	0,7

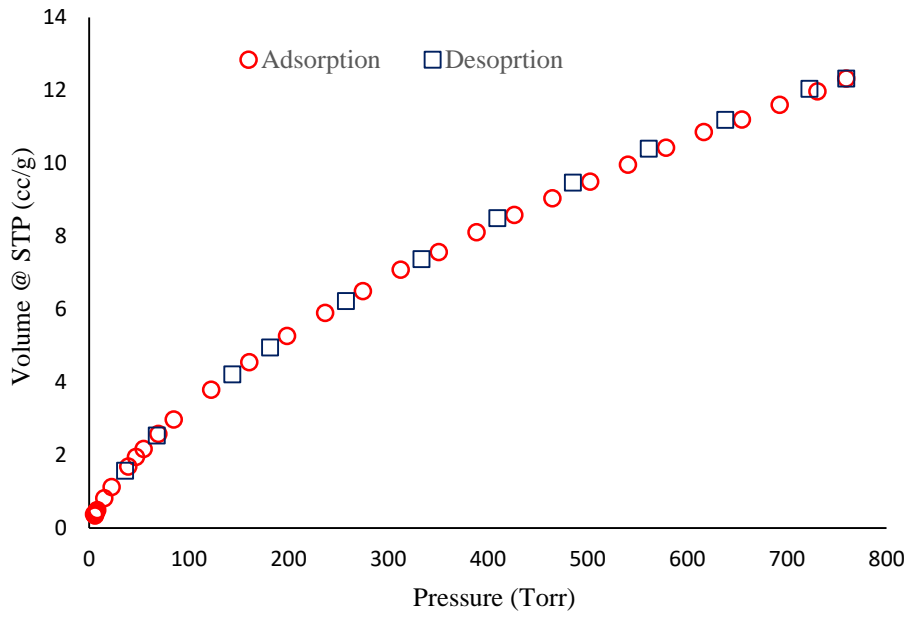
- Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων 1,2,3 έχει προκύψει μεγαλύτερη των 300 m²/g η οποία είναι μεταξύ των μεγαλύτερων τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για αντίστοιχες μεθόδους οξείδωσης (Πίνακας 9.10). Παρατηρείται επιπλέον ότι η ειδική επιφάνεια έχει προκύψει ελάχιστα μεγαλύτερη για το δείγμα o-MWCNTs-2, το οποίο σύμφωνα με το FT-IR φάσμα φέρει τη μικρότερη οξείδωση και συνεπώς λιγότερες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του.

- Η οξείδωση των νανοσωλήνων ανοίγει τα κλειστά άκρα τους και προκαλεί ελαττώματα στην επιφάνειά τους, που αυξάνει την προσβασιμότητα στην εσωτερική τους κοιλότητα και συνεπώς την ειδική επιφάνειά τους. Επιπλέον, η οξείδωση μειώνει την π-π αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωλήνων, αφήνοντας κενά μεταξύ τους που αυξάνει επίσης την ειδική επιφάνειά τους.^[2]
- Ένα υλικό για να μπορεί να εφαρμοστεί αποδοτικά ως προσροφητικό μέσο θα πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, που είναι της τάξης των 200 - 2000 m² /g (300 - 1200 m² /g, σύμφωνα με τον Seader)^[164]. Συνεπώς, τα τρία δείγματα οξείδωσης οx-MWCNTs 1,2,3 συγκαταλέγονται στην κατηγορία των υλικών με αρκετά πορώδη δομή και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν προσροφητικά μέσα ανάλογα της εφαρμογής.

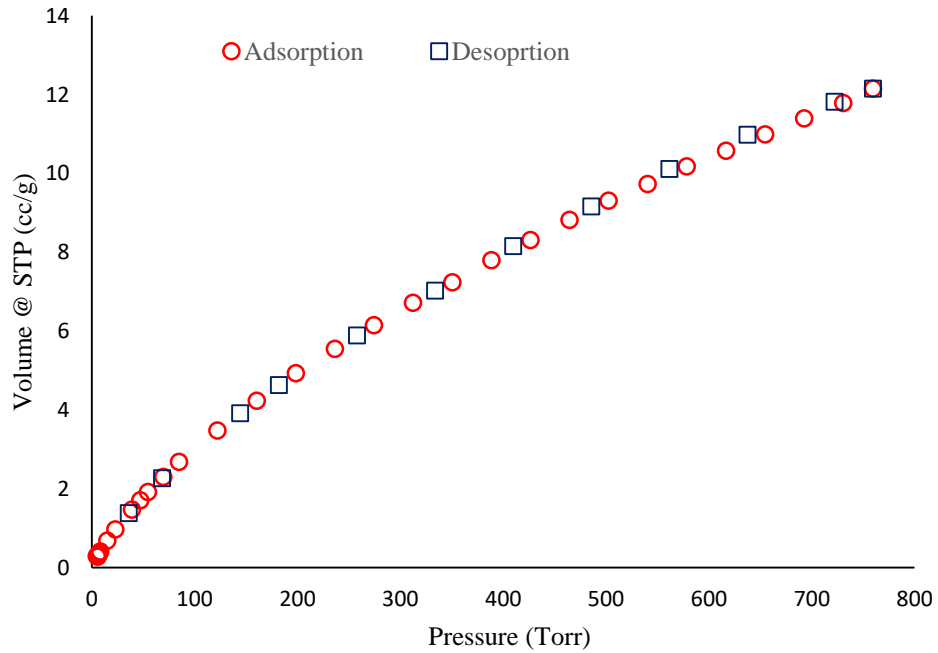
Πίνακας 10: Συγκριτικός πίνακας των τιμών των ειδικών επιφανειών οξειδωμένων νανοσωλήνων από τη βιβλιογραφία.

Δείγμα	Κατεργασία	S _{BET} m ² /g	Βιβλιογραφία
MWCNTs	3:1 H ₂ SO ₄ : HNO ₃	131.1	G.Ovejero et al., 2006
o-MWCNTs		133.8	
MWCNTs	1:1 H ₂ SO ₄ : HNO ₃	447.31	Syuhaidah R. et al, 2014
o-MWCNT		388.08	
MWCNTs	3:1 H ₂ SO ₄ : HNO ₃	12.1	J. L. Vicente et al., 2011
o-MWCNT		26.8	
o-MWCNTS	HNO ₃	154	Li Y.H. et al., 2007
o-MWCNTS	HNO ₃	248.8	Vesali-Naseh M et al, 2009

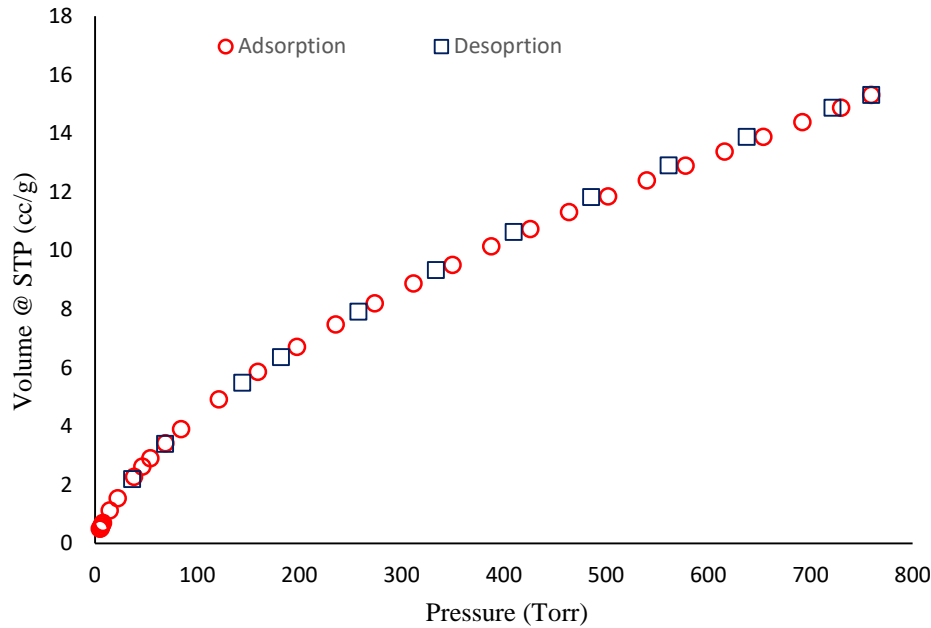
Ισόθερμες Ρόφησης-Εκρόφησης CO₂ -οx-MWCNTs



Σχήμα 7.13. Ισόθερμη κατακράτησης CO₂ του δείγματος ο-MWCNTs 1 στους 298K



Σχήμα 7.14. Ισόθερμη κατακράτησης CO₂ του δείγματος ο-MWCNTs 2 στους 298K.

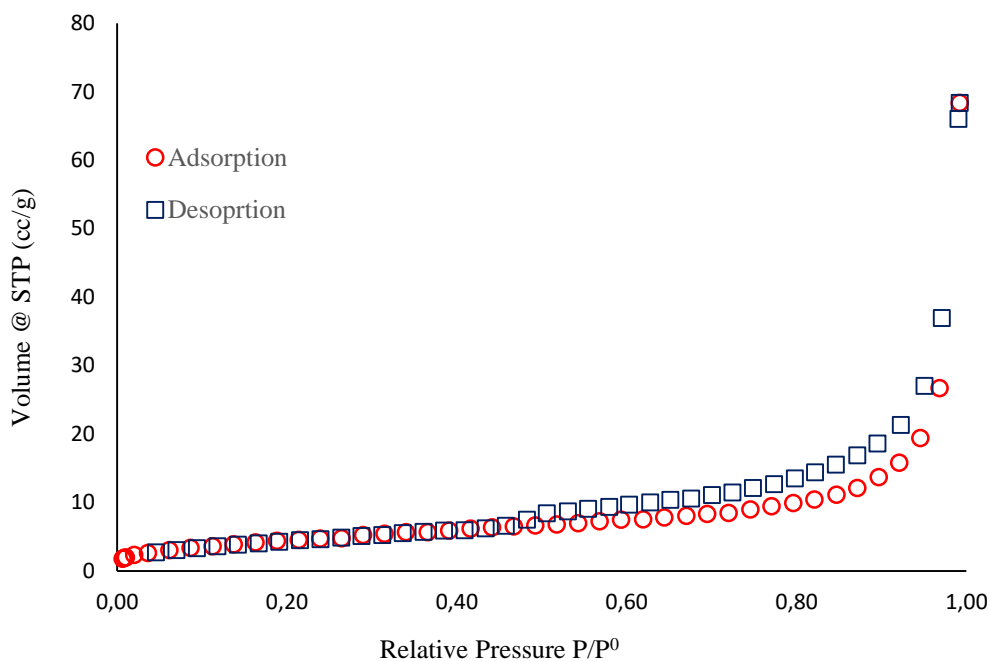


Σχήμα 7.15: Ισόθερμη κατακράτησης CO₂ του δείγματος o-MWCNTs 3 στους 298K.

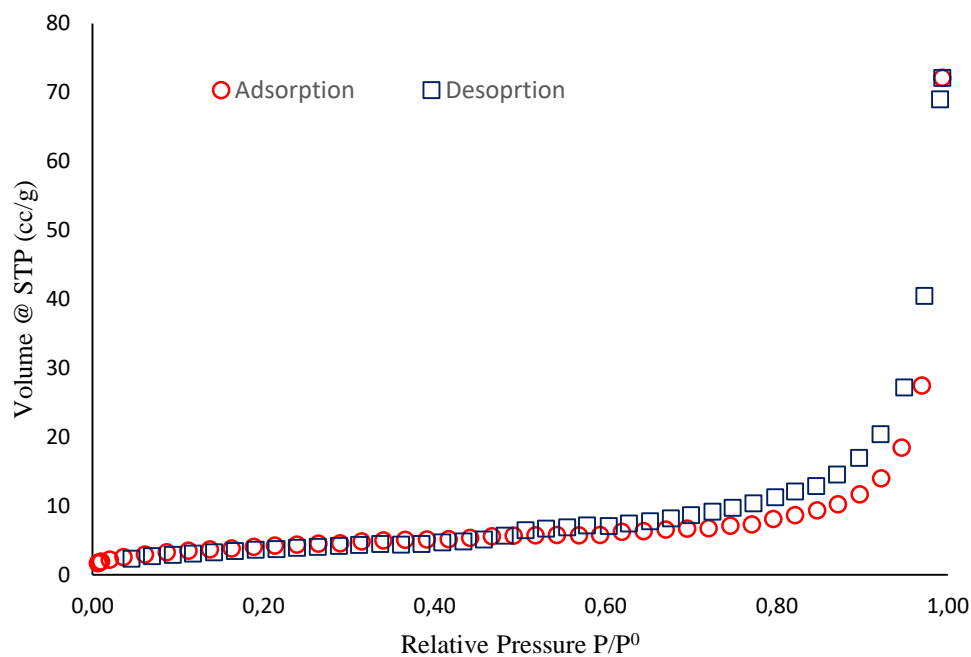
- Οι τρεις καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης CO₂ (Σχήματα 7.13, 7.14 και 7.15) μοιάζουν με την Τύπου I(b) κατά την IUPAC και δίνουν πληροφορίες για το είδος της προσρόφησης και τα σημεία προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα στους οξειδωμένους νανοσωλήνες. Έτσι, η προσρόφηση φαίνεται να γίνεται τόσο στους μικροπόρους (εσωτερικό κυλίνδρων, χώρος μεταξύ των στρωμάτων των σωλήνων) όσο και στους μεσοπόρους και μακροπόρους. Το μόριο του CO₂ έχει διάμετρο 0,33 nm και μπορεί να εισχωρήσει στους μικροπόρους. Η καμπύλη δεν παρουσιάζει πλατό γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν έχει γίνει πλήρωση των πόρων μέχρι την πίεση των 800 Torr, αλλά μπορεί να γίνει σε μεγαλύτερες πιέσεις. Επιπλέον, δεν εμφανίζει υστέρηση, συνεπώς είναι φυσική ρόφηση, χωρίς να φαίνεται ιδιαίτερη χημική συγγένεια μεταξύ των λειτουργικών ομάδων και του διοξειδίου του άνθρακα μέχρι την πίεση των 800 Torr.
- Μεταξύ των τριών οξειδωμένων δειγμάτων μεγαλύτερη προσρόφηση ίση με 15,3 m²/g εμφανίζει το δείγμα o-MWCNTs 3, καθώς σύμφωνα με το φάσμα FT-IR είναι το πιο οξειδωμένο εκ των τριών. Οι περισσότερες λειτουργικές ομάδες οξείδωσης προκαλούν ξετύλιγμα των νανοσωλήνων και συνεπώς περισσότερο κενό χώρο μεταξύ τους για προσρόφηση.

7.4.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ Mg(OH)₂-CNTs

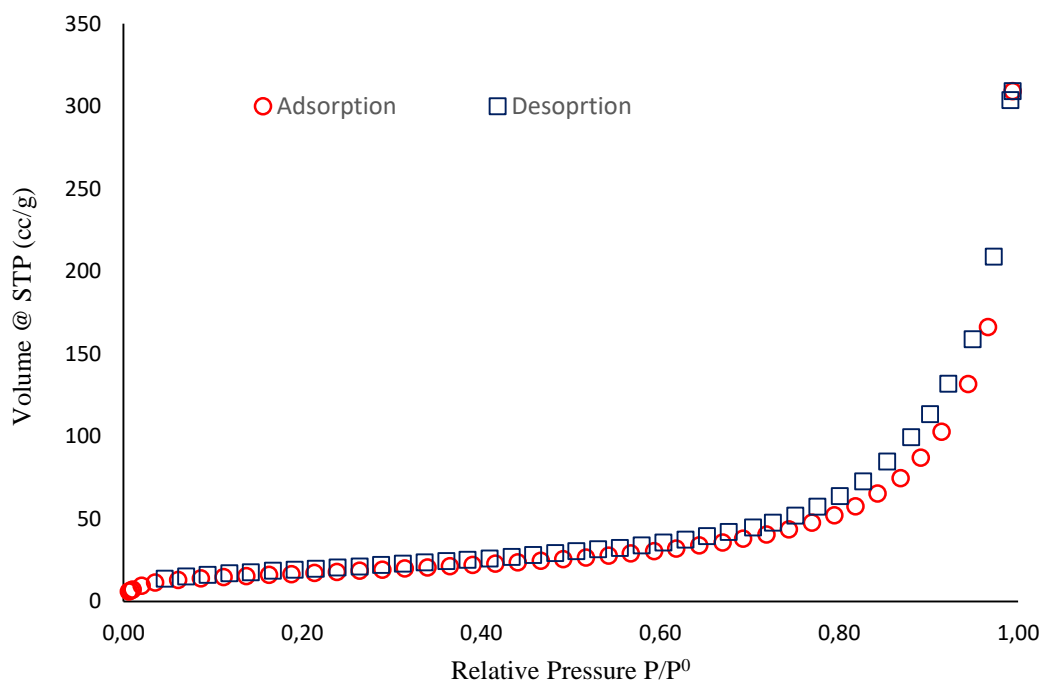
Ισόθερμες Ρόφησης-Εκρόφησης N₂



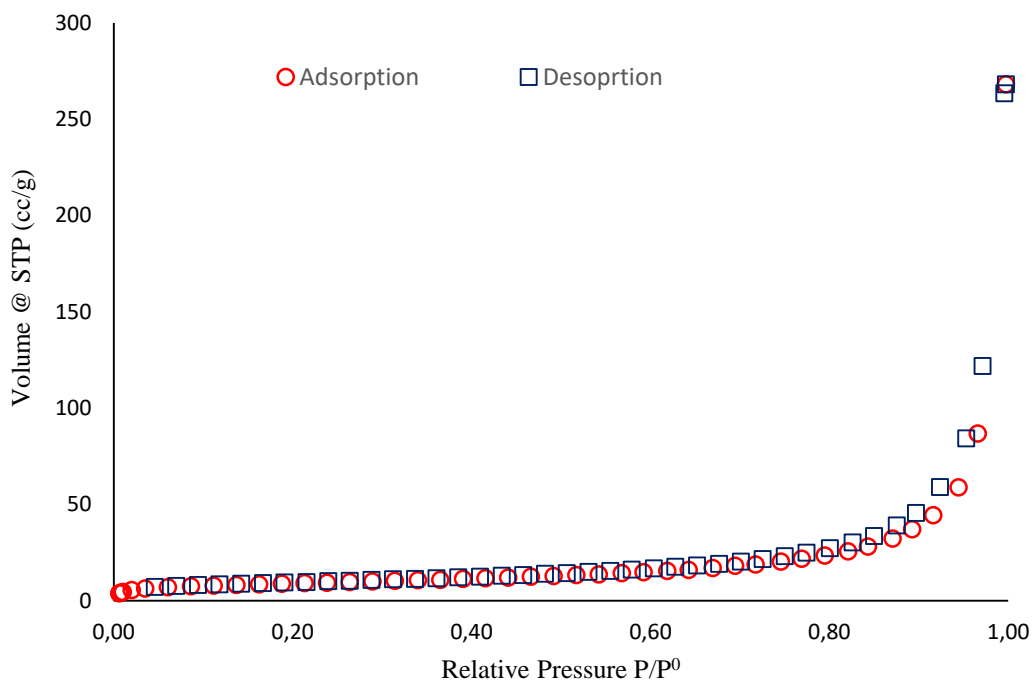
Σχήμα 7.16: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος Mg(OH)₂-MWCNTs 1.



Σχήμα 7.17: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος Mg(OH)₂-MWCNTs 2.



Σχήμα 7.18: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος Mg(OH)₂-MWCNTs 3.



Σχήμα 7.19: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος Mg(OH)₂-MWCNTs 4.

- Σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC παρόλο που οι τέσσερις ισόθερμες των δειγμάτων Mg(OH)₂-MWCNTs μοιάζουν ως προς τη μορφή, η προσρόφηση αζώτου είναι

υπερδεκαπλάσια στα δείγματα 3 και 4 συνεπώς υπάρχει διάκριση ως προς τον Τύπο (Σχήματα 7.16, 7.17, 7.18 και 7.19).

- Οι ισόθερμες των δειγμάτων 3 και 4 (Σχήματα 7.18 και 7.19) εμφανίζουν συμπεριφορά Τύπου III, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και ροφούμενης ουσίας είναι σχετικά ασθενείς και τα προσροφημένα μόρια συσσωματώνονται γύρω από τις πιο ευνοϊκές θέσεις στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Η ισόθερμη αυτού του τύπου περιγράφει μη πορώδες ή μακροπορώδες υλικό (>50 nm). Η ισόθερμη ρόφησης έχει ένα μεγάλο τμήμα ($p/p^0 < 0,6$) στο οποίο η προσροφούμενη ουσία αυξάνεται με μικρό ρυθμό συγκριτικά με το τμήμα των μεγαλύτερων πιέσεων ($p/p^0 > 0,6$) όπου αυξάνεται απότομα. Συνεπώς, οι νανοσωλήνες 3 και 4 φαίνεται να είναι συσσωματωμένοι μεταξύ τους και φέρουν κάποιους μακροπόρους (>50 nm) λόγω κενού χώρου μεταξύ των συσσωματώσεών τους.
- Οι ισόθερμες των δειγμάτων 1 και 2 (Σχήματα 7.16 και 7.17) εμφανίζουν συμπεριφορά Τύπου II η οποία λαμβάνεται σε περιπτώσεις μακροπορώδων ή μη-πορώδων υλικών (>50 nm) με αποτέλεσμα μονοστρωματικής ή πολυστρωματικής ρόφησης. Η εκρόφιση είναι τύπου H3 συνεπώς το σχήμα μοιάζει με εύκαμπτα συσσωματώματα σωματιδίων που οι πόροι έχουν τη μορφή σχισμής. Συνεπώς, οι νανοσωλήνες 1 και 2 φαίνεται να είναι συσσωματωμένοι μεταξύ τους με ελάχιστα κενά που δημιουργούν μακροπόρους (>50 nm).
- Η πολύ μικρή ροφητική ικανότητα των δειγμάτων εξηγείται από το γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος των πόρων έχουν μπλοκαριστεί από τη μεγάλη ποσότητα των νανοσωματιδίων $Mg(OH)_2$ και MgO που φαίνεται να έχει καλύψει όλη την επιφάνεια των νανοσωλήνων. Συνεπώς, η ροφούμενη ουσία δεν μπορεί να εισέλθει στους πόρους λόγω παρεμπόδισης.

Ειδική Επιφάνεια

- Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων $Mg(OH)_2$ -MWCNTs 3 και 4 είναι ίση με 60,792 και 32,036 m^2/g , αντίστοιχα και είναι πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με την ειδική επιφάνεια των 1 και 2, που είναι ίση με 16,675 και 14,774 m^2 (Πίνακας 11). Παρότι έχουν συντεθεί με την ίδια μέθοδο αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι το τρίτο και τέταρτο δείγμα έχουν υποστεί διαδικασία πύρωσης μετά τη σύνθεσή τους στους 400 °C για 3h και μεγάλο μέρος των υδροξειδίων της επιφάνειας έχει εξαφανιστεί, όπως και η υγρασία. Υπάρχει επομένως μερική μετατροπή σε MgO -MWCNTs και περισσότερες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης όπως και μικρότερη παρεμπόδιση.
- Η ειδική επιφάνεια του 3 δείγματος είναι διπλάσια από αυτή του 4, καθώς για την σύνθεση χρησιμοποιήθηκε μικρότερη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, ίση με 0,3 g αντί των 0,4 g στην περίπτωση του δείγματος 4. Έτσι υπάρχει μικρότερη ποσότητα συντιθέμενων νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και μεγαλύτερη επιφάνειας προσρόφησης, όπως και μικρότερη παρεμπόδιση. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο μετά την πύρωση όπου φεύγει η υγρασία και ανοίγουν οι πόροι.

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών της ειδικής επιφάνειας και της μέγιστης πρόσληψης CO₂ για τα δείγματα Mg(OH)₂-CNTs.

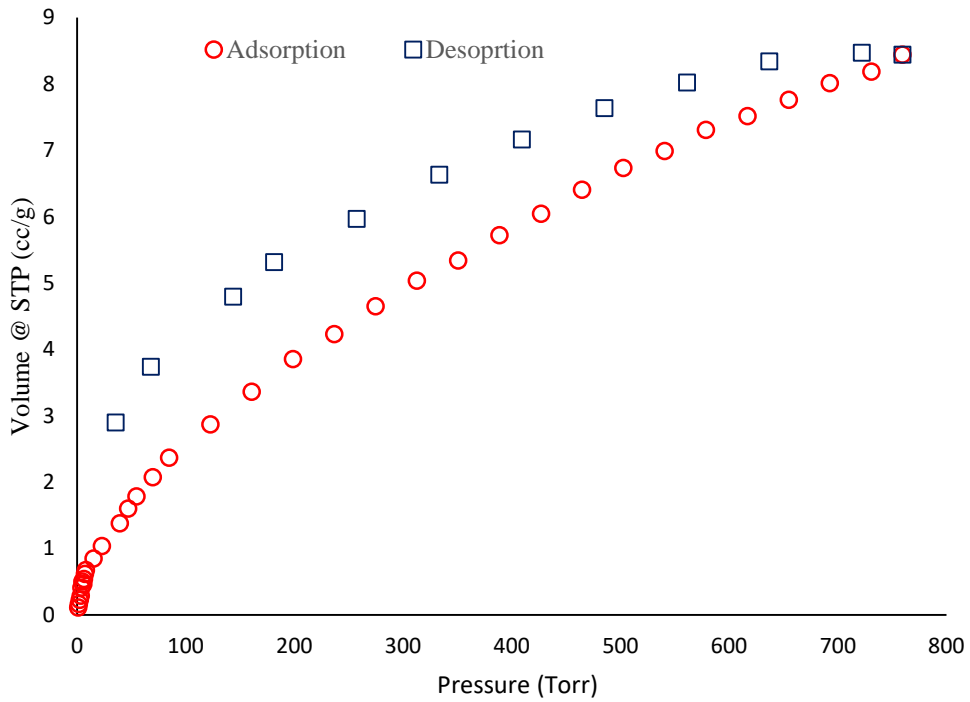
Δείγματα Σύνθεσης	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Μέγιστη Ρόφηση CO ₂ (cc/g)	Μέγιστη Ρόφηση CO ₂ (mmol/g)
Mg(OH) ₂ -CNTs-1	16,675	8,5	0,4
Mg(OH) ₂ -CNTs-2	14,774	8,2	0,4
MgO-CNTs-3	60,792	9,1	0,4
MgO-CNTs-4	32,036	4	0,2

- Η ειδική επιφάνεια των 4 δειγμάτων βρέθηκε μικρή, σύμφωνα με τον Seader, όπου το υλικό θα πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, της τάξης των 300 - 1200 m² /g για να μπορεί να εφαρμοστεί αποδοτικά ως προσροφητικό μέσο, κάτι όμως που εξαρτάται και από την εφαρμογή. Στον Πίνακα 12 που ακολουθεί φαίνονται ενδεικτικά κάποιες τιμές από τη Βιβλιογραφία, όπου η ειδική επιφάνεια ποικίλλει.

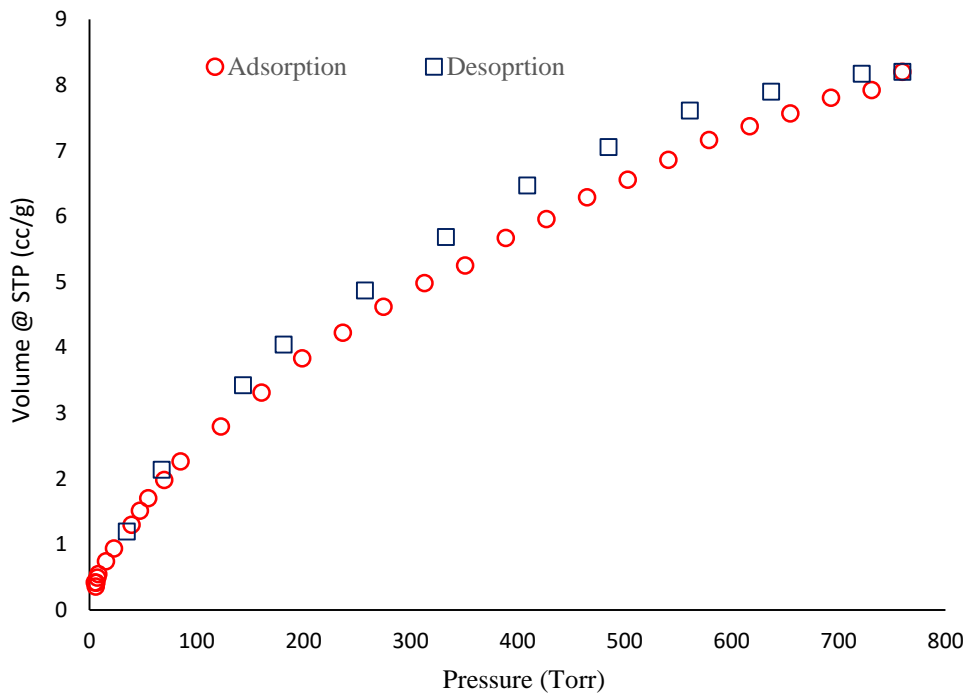
Πίνακας 12: Τιμές ειδικής επιφάνειας δειγμάτων από τη Βιβλιογραφία για συγκριτικούς σκοπούς.

Δείγμα	S _{BET} m ² /g	Βιβλιογραφία
CNTs	122,045	Peng Q. et al., 2020
MgO-CNTs	50,089	
MWCNTs	1676	Karthikeyan K. et al, 2013
MgO-MWCNTs	121	

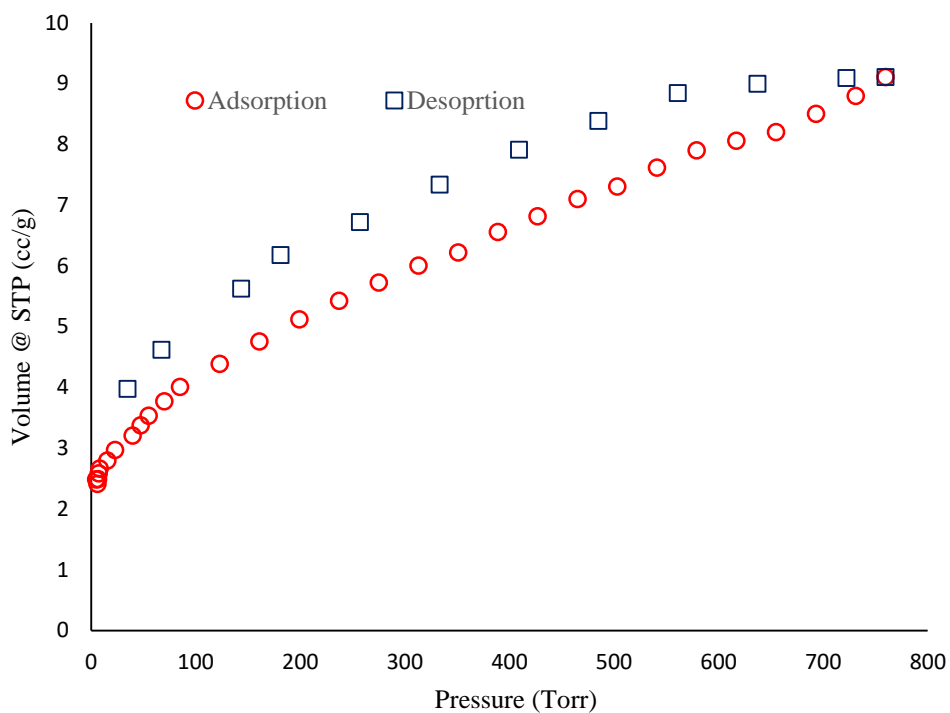
Ισόθερμες Ρόφησης-Εκρόφησης CO₂



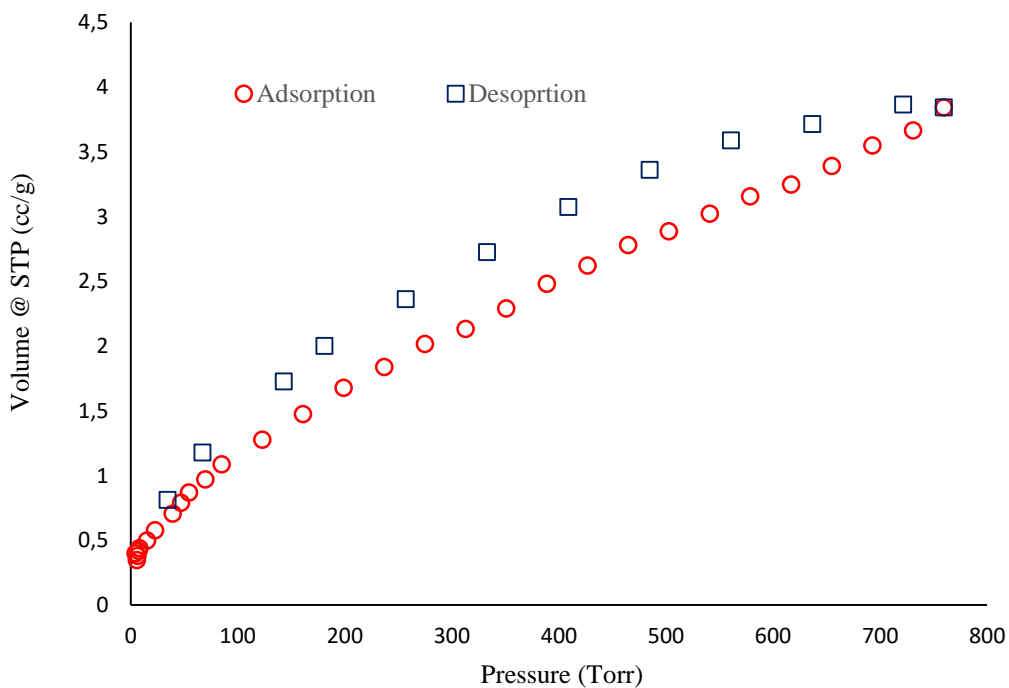
Σχήμα 7.20: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης CO₂ του δείγματος Mg(OH)₂-MWCNTs 1 στους 298K.



Σχήμα 7.21: Ισόθερμη κατακράτησης CO₂ του δείγματος Mg(OH)₂-MWCNTs 2 στους 298K.

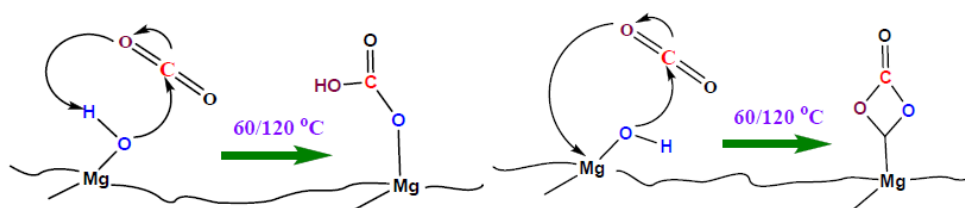


Σχήμα 7.22: Ισόθερμη κατακράτησης CO₂ του δείγματος Mg(OH)₂.MWCNTs 3 στους 298K.



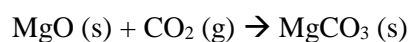
Σχήμα 7.23: Ισόθερμη κατακράτησης CO₂ του δείγματος Mg(OH)₂.MWCNTs 4 στους 298K.

- Οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης CO₂ των τεσσάρων δειγμάτων Mg(OH)₂-MWCNTs (Σχήματα 7.20, 7.21, 7.22, και 7.23) φαίνεται να ακολουθούν μια Τύπου I (Langmuir) καμπύλη ρόφησης, με την καμπύλη εκρόφησης να παρουσιάζει σε όλα τα δείγματα μια μεγάλη υστέρηση.
- Οι τιμές ρόφησης του CO₂ για τα δείγματα 1, 2 και 3 είναι 8,5 cc/g, 8,2 cc/g, 9,1 cc/g, αντίστοιχα (Πίνακας 11) και είναι μόλις μερικές μονάδες πιο χαμηλά από τις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων οξείδωσης των ox-MWCNTs (12-15 cc/g) (Πίνακας 9), οι οποίοι όμως έχουν έως είκοσι φορές μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.
- Η μικρή, λοιπόν, ειδική επιφάνεια των δειγμάτων 1, 2, 3 και 4, σε συνδυασμό με τη μεγάλη συγκριτικά ρόφηση τους ως προς το CO₂ και η υστέρηση της καμπύλης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι περισσότερα μόρια διοξειδίου του άνθρακα έχουν προσροφηθεί από τα δείγματα που περιέχουν Mg. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει μεγαλύτερη συγγένεια του CO₂ με τα νανοσωματίδια Mg(OH)₂ και MgO, λόγω αλληλεπίδρασης ιόντος-διπόλου με το γραμμικά προσανατολισμένο διοξείδιο του άνθρακα ή λόγω χημικής αντίδρασης (χημειορόφηση) με δημιουργία χημικών δεσμών.
- Το δείγμα MgO-CNTs-4 εμφανίζει τη μικρότερη προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα (Πίνακας 11), το οποίο οφείλεται πιθανόν στην παρεμπόδιση που προκαλούν τα νανοσωματίδια MgO και Mg(OH)₂ στην επιφάνεια των νανοσωλήνων.
- Συγκρίνοντας τις τιμές ρόφησης των δειγμάτων 1 και 2 με αυτές των δειγμάτων 3 και 4 (που έχουν υποστεί πύρωση, calcination) με βάση την ειδική τους επιφάνεια, φαίνεται ότι τα δείγματα 1 και 2 που έχουν περισσότερα υδροξύλια στην επιφάνειά τους έχουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια με το CO₂ σε σχέση με τα δείγματα 3 και 4.
- Ένας προτεινόμενος μηχανισμός της χημικής συγγένειας του Mg(OH)₂ και του CO₂ με βάση τη βιβλιογραφία φαίνεται στο Σχήμα 7.24. Το πείραμα της Βιβλιογραφίας έγινε σε υψηλότερη θερμοκρασία, ωστόσο και στις συνθήκες του παρόντος πειράματος των 298K, παρατηρείται χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των Mg(OH)₂ και MgO και του CO₂.



Σχήμα 7.24: Σχηματική αναπαράσταση χημειορόφησης του CO₂ με το MgO στους 60^o και 120^o C.^[165]

- Η αλληλεπίδραση του MgO με το CO₂ έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ανθρακικού αλάτος. Ο μηχανισμός είναι ο ακόλουθος:



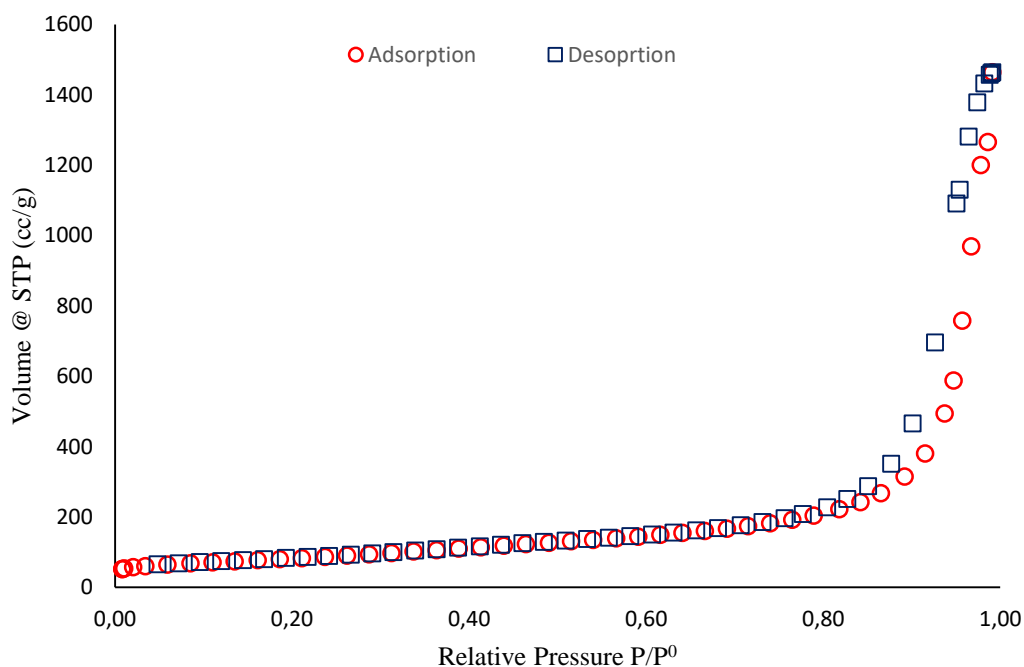
Στη συνέχεια ακολουθεί συγκεντρωτικός Πίνακας (Πίνακας 13), από τιμές διάφορων υλικών της Βιβλιογραφίας που φέρουν οξείδιο του Μαγνησίου. Με βάση τις τιμές αυτές προκύπτει ότι τα Mg(OH)₂-CNTs και MgO (0,4 mmol/g) έχουν μεγαλύτερη προσρόφηση από το MgO-GO.

Πίνακας 13. Συγκριτικός πίνακας των τιμών των ειδικών επιφανειών υλικών άνθρακα που φέρουν MgO από βιβλιογραφικές αναφορές.

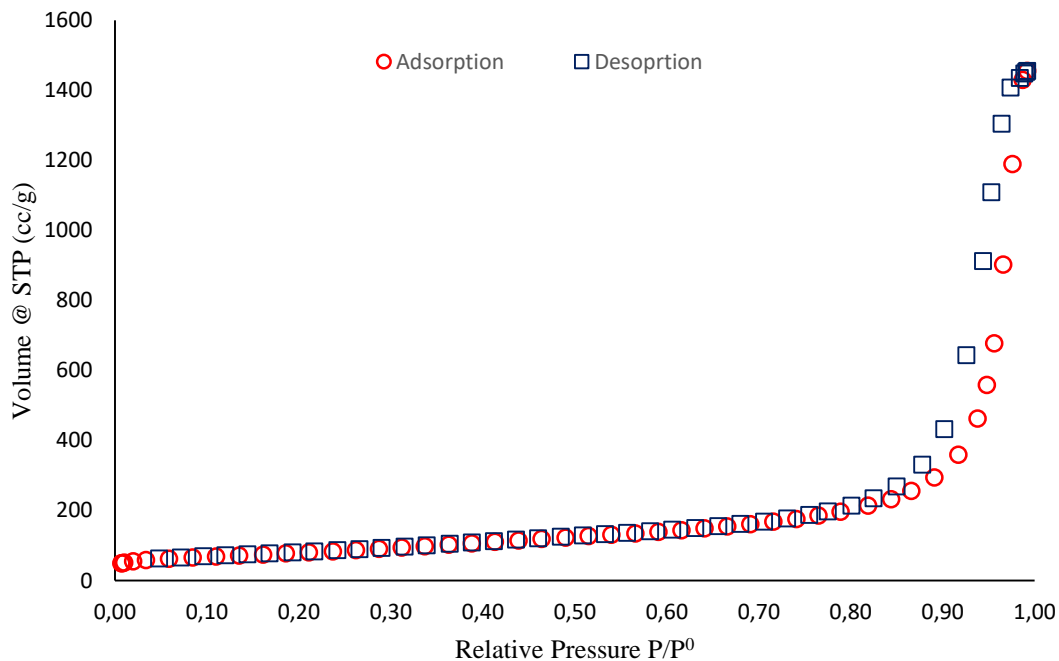
Δείγμα		S _{BET} m ² /g	Adsorption Capacity CO ₂	Βιβλιογραφία
MgO-CC	Carbon nanofibers	242	4,9 mmol/g (363 K)	I.A.Iugai et al, 2020
MgO-GO	Graphene Oxide	12	0,16 mmol/g (298 K)	C. A. Gunathilake et al., 2015
MgO/MCs	Microporous Carbon	89	1,01 mmol/g (313 K)	Young-Jung Heo,Soo-Jin Park 2017

7.4.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ amino-f-CNTs

Ισόθερμες Ρόφησης-Εκρόφησης N₂



Σχήμα 7.25: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος amino-f-CNTs-1 στους 298K.



Σχήμα 7.26: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος amino-f-CNTs-4 στους 298K.

- Οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ των δειγμάτων amino-f-MWCNTs 1 και 4 σύμφωνα με την IUPAC είναι Τύπου IV (Σχήματα 7.25 και 7.26), καθώς το ποσοστό προσροφούμενου N₂ αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση μερικής πίεσης ($p/p^0 < 0,6$) και εμφανίζει υστέρηση Τύπου H1, σε υψηλή σχετική πίεση, που υποδηλώνει συμπύκνωση σε μεγαλύτερους μεσοπόρους. Τα χαρακτηριστικά αυτά αντιστοιχούν σε μεσοπορώδη υλικά (2-50 nm) με στενά εύρη ομοιόμορφων μεσοπόρων.
- Οι καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης στο κομμάτι της υστέρησης είναι παράλληλες μεταξύ τους, το οποίο υποδηλώνει σχήμα πόρων ink bottle. Σε πιέσεις κοντά στην πίεση κορεσμού εμφανίζεται μια απότομη αύξηση της καμπύλης ρόφησης, η οποία οφείλεται σε πλήρωση των μεγαλύτερων μεσοπόρων, οι οποίοι βρίσκονται πιθανότατα στις εσωτερικές κοιλότητες που εμφανίζονται από τα συσσωματώματα των νανοσωλήνων.

Ειδική Επιφάνεια

- Η ειδική επιφάνεια των amino-f-MWCNTs βρέθηκε ίση με 300,037 και 289,019 m²/g (Πίνακας 14) και με βάση τη μορφή των καμπυλών (Σχήματα 7.25 και 7.26) φαίνεται σε αυτή να συνεισφέρουν κυρίως οι μεγαλύτεροι πόροι (30-40 nm) που έχουν προκύψει από τους κενούς χώρους των συσσωματωμάτων των νανοσωλήνων. Με βάση τον Seader, τα υλικά αυτά μπορούν να εφαρμοστούν αποδοτικά ως προσροφητικά μέσα (300-900 m²/g), το οποίο φυσικά εξαρτάται κι από την εκάστοτε εφαρμογή.
- Η ειδική επιφάνεια των amino-f-MWCNTs βρέθηκε λίγο μικρότερη από αυτή των οξειδομένων νανοσωλήνων, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες έχουν περισσότερες θέσεις προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και αυτό λόγω των λειτουργικών ομάδων που αυξάνουν την απόσταση μεταξύ των γειτονικών

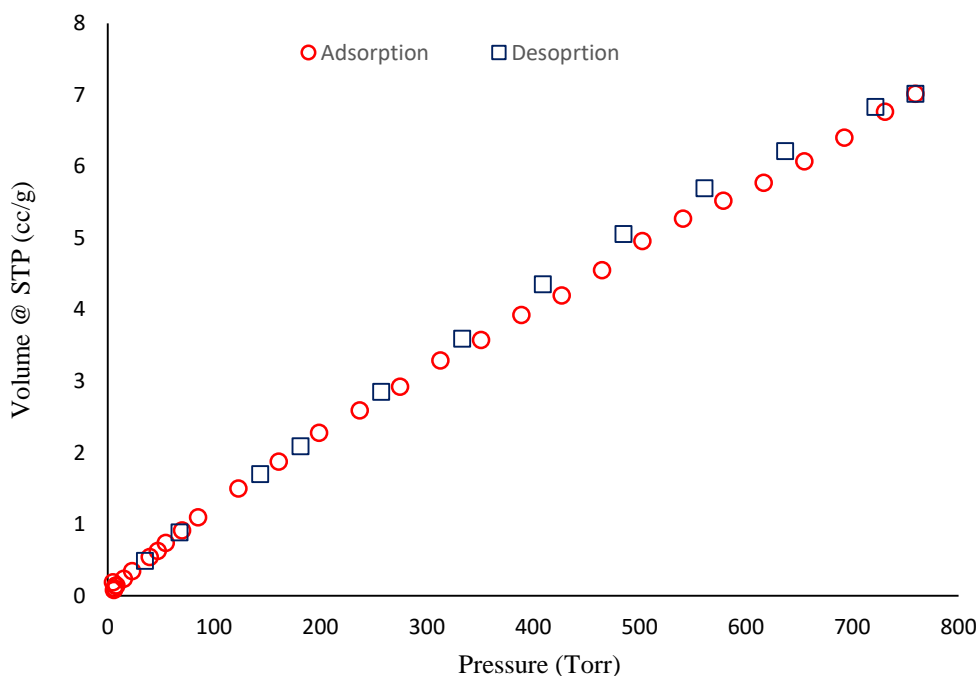
νανοσωλήνων, παρέχοντας περισσότερο ελεύθερο χώρο μεταξύ των νανοσωλήνων και άρα περισσότερες θέσεις προσρόφησης. Οι amino-f-MWCNTs φαίνεται να βρίσκονται σε πιο συσσωματωμένη κατάσταση.

- Μέσω της 1,3 κυκλοπροσθήκης οι νανοσωλήνες τροποποιούνται στην επιφάνειά τους με ογκώδεις ομάδες που περιέχουν πενταμελή δακτύλιο. Αυτό ίσως προκαλούσε κάποια παρεμπόδιση όσον αφορά στη προσρόφηση, ωστόσο κάτι τέτοιο δε συμβαίνει, λόγω μικρής ποσότητας των πυρρολιδικών δακτυλίων που έχουν συντεθεί στην επιφάνεια, κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται και από το φάσμα FT-IR των δειγμάτων.

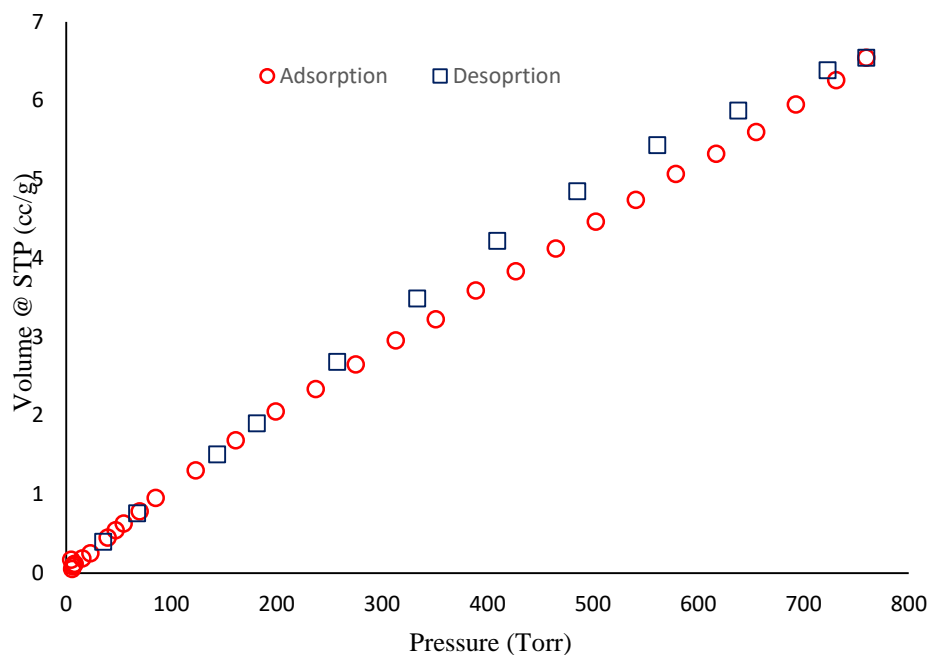
Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων amino-f-CNTs.

Δείγματα Σύνθεσης	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Μέγιστη Ρόφηση CO ₂ (cc/g)	Μέγιστη Ρόφηση CO ₂ (mmol/g)
amino-f-CNTs-1	300,037	8	0,3
amino-f-CNTs-2	289,019	7	0,3

Ισόθερμες Ρόφησης-Εκρόφησης CO₂

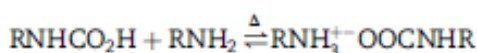
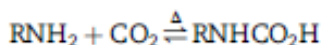


Σχήμα 7.27: Ισόθερμη κατακράτησης CO₂ του δείγματος amino-f-CNTs-1 στους 298K.



Σχήμα 7.28: Ισόθερμη κατακράτησης CO₂ του δείγματος amino-f-CNTs-1 στους 298K

- Οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης του CO₂ (Σχήματα 7.27 και 7.28) ακολουθούν μια Τύπου I (Langmuir) προσρόφηση και εμφανίζουν τιμές προσρόφησης κοντά σε αυτές των οξειδωμένων νανοσωλήνων.
- Η 1,3 κυκλοπροσθήκη προσδίδει στην επιφάνεια των νανοσωλήνων βασικό χαρακτήρα, γεγονός που δυνητικά αυξάνει τη χημική συγγένεια των νανοσωλήνων με το CO₂, το οποίο έχει όξινο χαρακτήρα (κατά Lewis). Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση και η ρόφηση είναι χημειορόφηση. Η τιμή ρόφησης, ωστόσο δεν είναι αρκετά μεγάλη, γεγονός που υποδηλώνει ότι η 1,3 κυκλοπροσθήκη δεν συντελέστηκε σε μεγάλο βαθμό και η ρόφηση οφείλεται σε προσρόφηση και φυσική ρόφηση με τους νανοσωλήνες.
- Σε αυτό το συμπέρασμα οδηγεί και το γεγονός ότι η υστέρηση που εμφανίζει η καμπύλη εκρόφησης (Σχήματα 7.27 και 7.28) (δηλώνει χημική ρόφηση) είναι μικρή, επομένως υπάρχει μικρό ποσοστό υλιδίου του αζομεθίνιου στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, ώστε να αντιδράσουν με το CO₂.
- Οι αντιδράσεις που υφίστανται μεταξύ των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και το διοξείδιο του άνθρακα, με βάση τη βιβλιογραφία είναι οι ακόλουθες (Σχήμα 7.29).



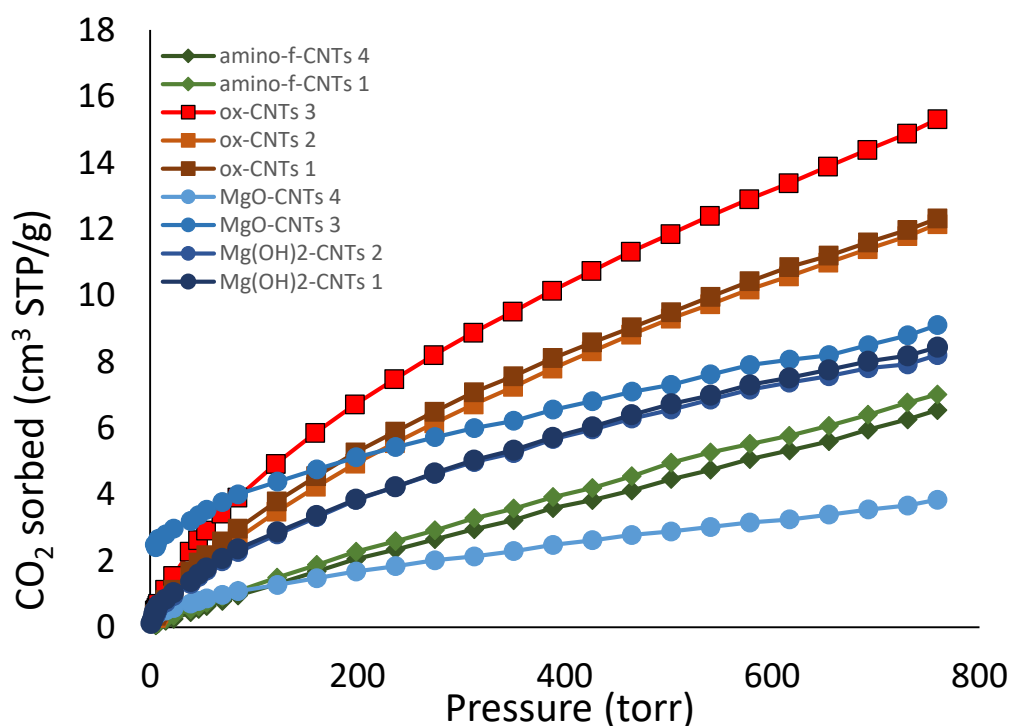
Σχήμα 7.29: Χημικής αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με αμίνη.^[166]

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο Πίνακας 15 που περιλαμβάνει τιμές της ειδικής επιφάνειας νανοσωλήνων άνθρακα που περιέχουν ομάδες αμινών στην επιφάνειά τους για λόγους σύγκρισης.

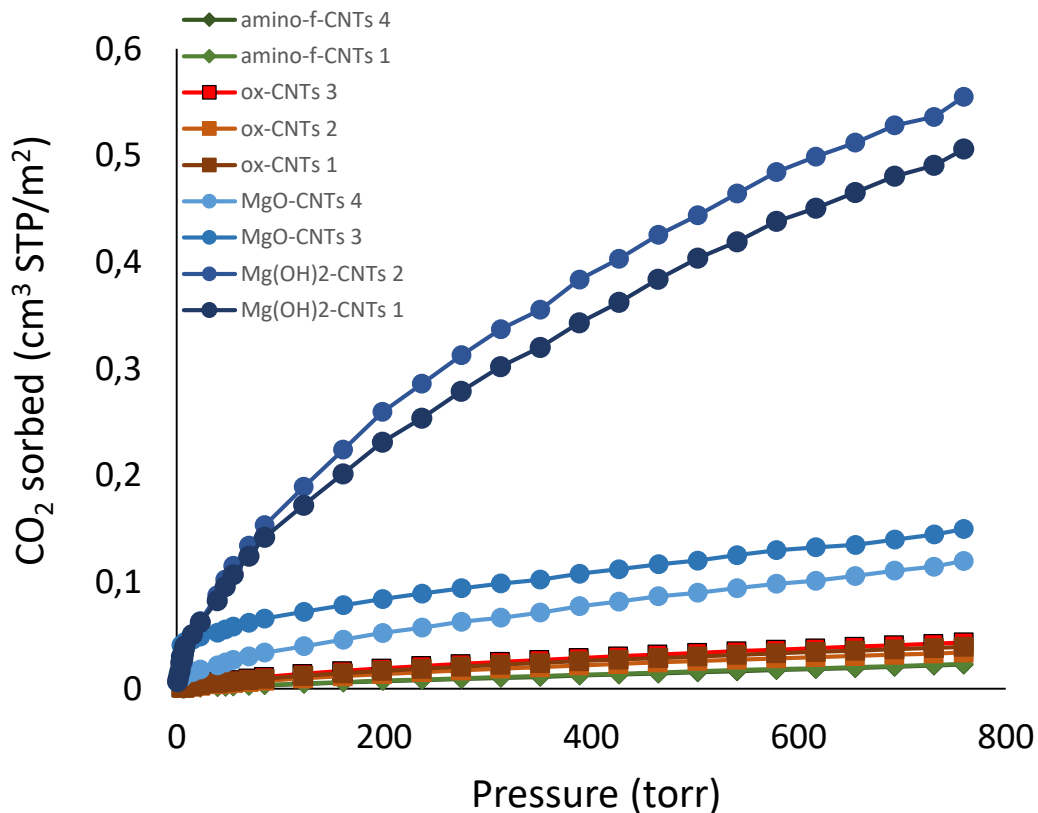
Πίνακας 15: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών ειδικής επιφάνειας και κατακράτησης CO₂ διαφόρων υλικών τροποποιημένων με ομάδες που φέρουν αμίνες για συγκριτικούς σκοπούς.

Δείγμα		S _{BET} m ² /g	Κατακράτηση CO ₂	Βιβλιογραφία
MWCNTs/ PEI	Polyethyleneimine	174	14,7 mg/g	Min-Sang Lee et al, 2015
IG- MWCNTs	tetraethylenepentamine	17	3,29 mmol/gr	Qing Liua et al., 2014
CNTs- APTES	3-aminopropyltriethoxysilane	198	96,3 mg/g	Chungsyng Lu et al., 2008

Τέλος, ακολουθεί συγκριτική μελέτη όλων των δειγμάτων ως προς την προσροφητική τους ικανότητα στο CO₂, βάση δύο διαγραμμάτων (Σχήματα 7.30 και 7.31). Το πρώτο διάγραμμα (Σχήμα 7.30) αναπαριστά την προσροφητική ικανότητα με βάση τα cm³/g δείγματος και δείχνει ότι όσο αυξάνεται η μάζα μειώνεται η ικανότητα προσρόφησης. Το δεύτερο διάγραμμα (Σχήμα 7.31) έχει προκύψει από το λόγο της προσρόφησης CO₂ ως προς την ειδική επιφάνεια και δηλώνει τη χημική συνάφεια που έχει το κάθε δείγμα με το CO₂, δηλαδή ποιος προσροφητής έλκει καλύτερα το διοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 7.30: Συγκριτική μελέτη των δειγμάτων ως προς τη ρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε cm³/g.



Σχήμα 7.31: Συγκριτική μελέτη των δειγμάτων ως προς τη ρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε cm^3/g .

Συνεπώς, με βάση το Σχήμα 7.30, την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα φέρουν τα δείγματα ox-CNTs, τα οποία έχουν την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και συγκεκριμένα το δείγμα ox-CNTs-3 που φέρει την καλύτερη οξειδωση. Ακολουθούν οι MgO-CNTs-3 και οι Mg(OH)₂-CNTs, οι οποίοι ωστόσο έχουν τη μικρότερη ειδική επιφάνεια. Το γεγονός αυτό, πιθανότατα οφείλεται στο ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα με οξείδιο του μαγνησίου και υδροξείδιο του μαγνησίου έχουν και χημική συγγένεια με το διοξείδιο του άνθρακα πέρα από τη φυσική ρόφηση. Ακολουθούν, οι amino-f-CNTs, οι οποίοι ωστόσο φέρουν λίγο μικρότερη ειδική επιφάνεια από τους ox-CNTs. Η μικρή ροφητική τους ικανότητα ως προς το διοξείδιο του άνθρακα με βάση τη βιβλιογραφία οφείλεται πιθανότατα στο ότι υπεύθυνοι για τη ρόφηση του αερίου είναι οι μικροπόροι που βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στους ox-CNTs από ότι στους amino-f-CNTs. Τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα φέρει το δείγμα MgO-CNTs-4, το οποίο ωστόσο δεν φέρει τη μικρότερη ειδική επιφάνεια, όπως θα ήταν αναμενόμενο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ανά μονάδα μάζας είναι βαρύτερο, δηλαδή φέρει μεγαλύτερο ποσοστό νανοσωματιδίων MgO στην επιφάνειά του, τα οποία από χημική άποψη προκαλούν παρεμπόδιση στη προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα στους πόρους των νανοσωλήνων. Επομένως, υπάρχει ένα επιθυμητό όριο στο οποίο το ποσό των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια δε προκαλεί παρεμπόδιση, αλλά βοηθάει στη προσρόφηση.

Με βάση το Σχήμα 7.31, τη μεγαλύτερη προσρόφηση CO₂ και συνεπώς τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια φέρουν τα δείγματα Mg(OH)₂-CNTs κι ακολουθούν σε μικρότερο ποσοστό τα δείγματα MgO-CNTs. Με βάση αυτό, το CO₂ έχει καλύτερη χημική συγγένεια με το Mg(OH)₂. Πιθανότατα, τα ελεύθερα υδροξύλια σχηματίζουν ανθρακικά με το διοξείδιο του άνθρακα ή το οξυγόνο του CO₂ (βάση κατά Lewis) μπορεί να δράσει σαν δότης ηλεκτρονίων προς το κατιόν Mg⁺².

Ακολουθούν τα δείγματα ox-CNTs και amino-f-CNTs που έχουν τη χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα και συνεπώς τη χαμηλότερη συγγένεια με το CO₂. Αν και τα δείγματα amino-f-CNTs, λόγω των αμινών που φέρουν και της οξεοβασικής αλληλεπίδρασης με το CO₂, θα έπρεπε να έχουν τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια, αυτό δε συμβαίνει πιθανόν λόγω μικρού ποσοστού λειτουργικών ομάδων που έχουν προστεθεί μέσω της 1,3 κυκλοπροσθήκης. Συνεπώς, η ρόφιση διοξειδίου του άνθρακα απαιτεί ένα υλικό που να έχει ταυτόχρονα μεγάλη ειδική επιφάνεια και καλή χημική συγγένεια με αυτό.

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η παρούσα μελέτη εξετάζει την εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα στην περιβαλλοντική εφαρμογή της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, MWCNTs, με σκοπό την αύξηση της χημικής τους συγγένειας προς το διοξείδιο του άνθρακα. Η τροποποίηση περιέλαβε τη δημιουργία οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, ox-MWCNTs, τη σύνθεση υβριδικών υλικών $Mg(OH)_2$ -MWCNTs και MgO -MWCNTs και τέλος, τη σύνθεση αμινοπαράγωγων νανοσωλήνων άνθρακα, amino-f-MWCNTs. Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων υλικών έγινε με τις φασματοσκοπικές μεθόδους FT-IR, Raman και XRD, η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω της ρόφησης-εκρόφησης N_2 και της μεθόδου BET, ενώ η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα μετρήθηκε μέσω της μεθόδου ρόφησης-εκρόφησης CO_2 .

Ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός υλικών

- Η οξείδωση των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε με H_2SO_4/HNO_3 (1:1) και παρήχθησαν τρία δείγματα.
- Με τη φασματοσκοπία υπερύθρων (FT-IR) ταυτοποιήθηκαν τα δείγματα καταδεικνύοντας την παρουσία των οξυγονούχων ομάδων ($-OH$, $-COOH$, $-C=O$, $-C-O-C$). Η οξείδωση του δείγματος ox-CNTs-3, ήταν επιτυχής, λόγω της εμφάνισης της χαρακτηριστική κορυφής του καρβοξυλίου, ενώ τα δείγματα ox-CNTs-1 και ox-CNTs-2 υπέστησαν μερική οξείδωση. Η διαφορά έγκειται στις διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης. Η σύνθεση του ox-CNTs-3 σε φούρνο μικροκυματικής ακτινοβολίας έχει καλύτερη απόδοση από την πλάκα θέρμανσης ελαιόλουτρου.
- Η σύνθεση των υβριδικών $Mg(OH)_2$ -CNTs έγινε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου σε αιθυλενογλυκόλη και τη χρήση των επιφανειοδραστικών ουσιών του CTAB (κατιονικός πολυηλεκτρολύτης) και του PSS (ανιονικός πολυηλεκτρολύτης) με σκοπό την αυτοσυναρμολόγηση των νανοσωματιδίων $Mg(OH)_2$ στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις συνθέσεις για τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν οι παραγόμενοι ox-CNTs-1 και 2.
- Τα υβριδικά υλικά ταυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο, FT-IR, η οποία κατέδειξε την επιτυχημένη σύνθεσή τους με την εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών $Mg-O$ και $O-H$ στο διάγραμμα. Οι $Mg(OH)_2$ -CNTs-4 έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό νανοσωματιδίων $Mg(OH)_2$ στην επιφάνειά τους, το οποίο εκφράζεται με την αύξηση της έντασης των αντίστοιχων κορυφών.
- Η ταυτοποίηση των υβριδικών υλικών $Mg(OH)_2$ -CNTs, έγινε επιπλέον μέσω της περίθλασης ακτινών X, καθώς τα υλικά αυτά εμφανίζουν κρυσταλλικότητα. Τα ακτινοδιαγράμματα επιβεβαίωσαν τον επιτυχή σχηματισμό των νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα, με την εμφάνιση των αντίστοιχων κορυφών περίθλασης, $Mg-O$ και $Mg(OH)_2$. Τα δείγματα $Mg(OH)_2$ -CNTs-3 και 4 έχουν τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα.

- Η εφαρμογή της μεθόδου Raman και η εύρεση του λόγου I_D/I_G κατέδειξε την αύξηση των διαταραχών του πλέγματος των $Mg(OH)_2$ -CNTs, με μεγαλύτερο λόγο διαταραχών να βρίσκεται στο δείγμα $Mg(OH)_2$ -CNTs 4 και μικρότερο στο 2.
- Η μετατροπή των $Mg(OH)_2$ -CNTs σε MgO -CNTs πραγματοποιήθηκε μέσω της διαδικασίας πύρωσης στους $400^\circ C$, για 3h και ήταν επιτυχής. Αυτό, διαπιστώθηκε από την σύγκριση των αντίστοιχων φασμάτων FT-IR, όπου η ένταση της κορυφής των O-H στο δείγμα MgO -CNTs ήταν πολύ μειωμένη σε σύγκριση με την αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα του δείγματος $Mg(OH)_2$ -CNTs
- Η σύνθεση των amino-f-CNTs πραγματοποιήθηκε με την αντίδραση της 1,3 κυκλοπροσθήκης υλιδίου του αζομεθινίου μέσω της αντίδρασης σαρκοσίνης και αμινοβενζαλδεύδης σε διαλύτη DMF και την υποβολή μικροκυματικής ακτινοβολίας. Η σύνθεση διαπιστώθηκε με την τεχνική FT-IR και την εμφάνιση των μικρής έντασης κορυφών C-N και N-H, όπως αναλύθηκε στα αποτελέσματα.

Ρόφηση - Εκρόφηση N_2 & CO_2

- Οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης N_2 των ox-CNTs είναι Τύπου IV(a) με μεγάλη κατανομή πόρων. Εμφανίζουν μεσοπόρους (2-50 nm), μικροπόρους (<2 nm) που αντιστοιχούν στον κενό χώρο μεταξύ των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων και μεσοπόρους (>50 nm) που αντιστοιχούν στο κενό χώρο που προκαλούν οι συσσωματώσεις. Επίσης, εμφανίζεται υστέρηση τύπου H2(b) που δηλώνει πόρους με κυλινδρικό σχήμα ανοιχτούς ή κλειστούς που επικοινωνούν μεταξύ τους.
- Η ειδική επιφάνεια των ox-CNTs βρέθηκε >300 cc/g, κάτι που με βάση τον Seader, υποδηλώνει ότι τα υλικά αυτά μπορούν να εφαρμοστούν αποδοτικά ως προσροφητικά υλικά (η ειδική επιφάνεια θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 300 - 1200 m^2/g). Οι προστιθέμενες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες από την οξείδωση πάνω στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης δημιουργούν περισσότερο κενό χώρο μεταξύ των νανοσωλήνων για προσρόφηση.
- Με βάση τις καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης N_2 των $Mg(OH)_2$ -CNTs 1 και 2, οι οποίες εμφανίζουν συμπεριφορά Τύπου II, οι νανοσωλήνες βρίσκονται σε συσσωματωμένη κατάσταση με λίγους μεσοπόρους (2-50 nm), οι οποίοι έχουν τη μορφή σχισμής (υστέρηση Τύπου H3).
- Με βάση τις καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης N_2 των δειγμάτων MgO -CNTs-3 και 4, οι οποίες εμφανίζουν συμπεριφορά Τύπου III, οι νανοσωλήνες βρίσκονται σε περισσότερο συσσωματωμένη κατάσταση από τους $Mg(OH)_2$ -CNTs, με κάποιους μεσοπόρους (2-50 nm). Στην περίπτωση αυτή δεν εμφανίζεται υστέρηση.
- Η ειδική επιφάνεια των $Mg(OH)_2$ -CNTs και MgO -CNTs είναι πολύ μικρή, γεγονός που οφείλεται στην παρεμπόδιση που προκαλούν τα νανοσωματίδια $Mg(OH)_2$ και MgO , τα οποία φράσσουν εν μέρει τους πόρους. Με βάση την προσρόφηση του CO_2 , ωστόσο φαίνεται να υπάρχει μεγάλη χημική συγγένεια με το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο αποδίδεται κατά ένα ποσοστό στη χημειορόφηση.

- Με βάση τις καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης N_2 των amino-f-CNTs που είναι τύπου IV, διαπιστώνεται ότι τα υλικά αυτά είναι μεσοπορώδη με σχήμα πόρων κυλίνδρου με στόμιο (υστέρηση Τύπου H1). Η ειδική τους επιφάνεια βρέθηκε περίπου ίδια με τους ox-CNTs.
- Όσο αφορά την προσρόφηση του CO_2 (cc/mg), τη μεγαλύτερη προσρόφηση φέρουν οι ox-CNTs με πρώτο το δείγμα ox-CNTs-3, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας του σε συνδυασμό με το μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης. Οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες δημιουργούν περισσότερες κενές θέσεις λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Ακολουθούν οι MgO-CNTs και $Mg(OH)_2$ -CNTs και έπειτα οι amino-f-CNTs. Παρόλα αυτά οι MgO-CNTs και $Mg(OH)_2$ -CNTs έχουν τη μικρότερη ειδική επιφάνεια γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσρόφηση οφείλεται και σε άλλου είδους αλληλεπίδραση εκτός από τη φυσική ρόφηση, δηλαδή χημειορόφηση. Το δείγμα MgO-CNTs-4 ωστόσο έχει τη μικρότερη ρόφηση CO_2 και δεν ακολουθεί την τάση των υπολοίπων, καθώς έχει περισσότερα συντιθέμενα νανοσωματίδια ανά μονάδα μάζας και μειώνεται η απόδοσή του συγκριτικά με τα άλλα δείγματα. Από χημικής άποψης, το μεγάλο ποσοστό νανοσωματιδίων προκαλεί παρεμπόδιση στην προσρόφηση εντός των πόρων.
- Οι amino-f-CNTs, έχουν μικρή ροφητική ικανότητα ως προς το διοξείδιο του άνθρακα, ωστόσο η ειδική επιφάνειά τους δεν διαφέρει πολύ από τους ox-CNTs, οι οποίοι έχουν την μεγαλύτερη ρόφηση ως προς το διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό, αιτιολογείται πιθανότατα με βάση το γεγονός ότι υπεύθυνοι για τη ρόφηση του αερίου είναι οι μικροπόροι που βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στους ox-CNTs από ότι στους amino-f-CNTs.
- Με βάση τις τιμές προσρόφησης σε cc/m² που είναι ενδεικτικές της χημικής συνάφειας της επιφάνειας των νανοσωλήνων με το CO_2 , τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια φέρουν οι $Mg(OH)_2$ -CNTs, καθώς φέρουν ελεύθερα υδροξύλια που μπορούν να δημιουργήσουν ανθρακικές ομάδες με το διοξείδιο του άνθρακα. Επιπλέον, είναι πιθανή η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα άτομα οξυγόνου του διοξειδίου του άνθρακα (βάση κατά Lewis) προς το κατιόν μαγνησίου Mg^{+2} (οξύ κατά Lewis), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.24. Ακολουθούν οι MgO-CNTs και στη συνέχεια οι ox-CNTs που έχουν την ίδια χημική συγγένεια με τους amino-f-CNTs.
- Οι amino-f-CNTs λόγω των αμινών που φέρουν και της οξεοβασικής τους σχέσης με το διοξείδιο του άνθρακα (οξύ κατά Lewis) θα έπρεπε να έχουν καλή προσρόφηση, ωστόσο κάτι τέτοιο δε συμβαίνει λόγω μικρού ποσοστού συντιθέμενων αμινών στην επιφάνειά τους.
- Συμπερασματικά, ένα προσροφητικό μέσο για να θεωρηθεί καλός προσροφητής θα πρέπει να φέρει μεγάλη ειδική επιφάνεια και ταυτόχρονα καλή χημική συγγένεια με τη ροφούμενη ουσία. Η προσθήκη χημικών ειδών στην επιφάνεια του προσροφητή με σκοπό την αύξηση της χημικής συγγένειας θα πρέπει να γίνεται στο κατάλληλο ποσοστό, ώστε να μην προκαλείται παρεμπόδιση στη ροφούμενη ουσία. Στην περίπτωση της προσρόφησης του CO_2 , κάτι τέτοιο θα συνέβαινε αν συνδυάζονταν οι ιδιότητες του υλικού ox-CNTs-3 που φέρει μεγάλη ειδική επιφάνεια και του υλικού $Mg(OH)_2$ -CNTs-3 που φέρει τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια με το διοξείδιο του άνθρακα χωρίς να προκαλεί παρεμπόδιση.

9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ren, Z., Lan, Y. & Wang, Y. (2013). Introduction to Carbon in Aligned Carbon Nanotubes - Physics, Concepts, Fabrication and Devices. Springer, 1–5.
2. McMurry, J. (2010). Δομή και δεσμοί, Οργανική Χημεία Ι. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1–45.
3. Κορδάτος, Κ. (2019). «Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα: Φουλερένια-Νανοςωλήνες άνθρακα», Ε.Μ.Π.
4. Callister, W. D. (2008). Ατομική δομή και δομή μεταξύ ατόμων . in Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών. Εκδόσεις Τζιόλα, 17-44.
5. Callister, W. D. (2018). Δομή και ιδιότητες των κεραμικών. in Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών. Εκδόσεις Τζιόλα, 465–510
6. Ζούρου, Α., (2018). «Παρασκευή και μελέτη νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου για περιβαλλοντικές εφαρμογές», Ε.Μ.Π.
7. Krüger, A. (2010). Carbon – Element of Many Faces. Carbon Materials and Nanotechnology, 1–32
8. Yeo, R. J. (2017). Overview of Amorphous Carbon Films. in Ultrathin Carbon-Based Overcoats for Extremely High Density Magnetic Recording, Springer, 29–37
9. Silva, S. R. P. (2003). Microstructure of a-C. in Properties of Amorphous Carbon.
10. Bhattarai, B., & Drabold, D. A. (2017). Amorphous carbon at low densities: An ab initio study. Carbon, 115, 532–538.
11. Huang, X. (2009). Fabrication and Properties of Carbon Fibers. Materials 2, 2369–2403
12. Liu, L., Qing, M., Wang, Y. & Chen, S. (2015). Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review. J. Mater. Sci. Technol. 31, 599–606
13. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Eklund, P. C. (1996). Structure of Fullerenes. in Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications. Elsevier, 60–79
15. N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, (1992). Science, 258, 1474
16. D. M. Guldi & K. D. Asmus, (1997). Electron Transfer from C₇₆ (C₂v⁺) and C₇₈ (D₂) to Radical Cations of Various Arenes: Evidence for the Marcus Inverted Region. J. Am. Chem. Soc., 119, 5744
17. Taylor, R. (1995). The Chemistry of Fullerenes, World Scientific
18. Iijima, S., (1991). Synthesis of Carbon Nanotubes. Nature, 354, 56-58.
19. Iijima, S. & Ichihashi, T. (1993). Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter., 363, 603-605.
20. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, (1996). Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, 273, 483-487 (Science)

21. Saifuddin, N., Raziah, A. Z. & Junizah, A. R. (2013). Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *J. Chem.* 2013, 18 pp.
22. Khalid Saeed Ibrahi. (2013). Carbon nanotubes—properties and applications: a review, *Carbon Letters* Vol. 14, No. 3, 131-144
23. Wang, N., Tang, Z. K., Li, G. D., & Chen, J. S. (2000). Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature*, 408(6808), 50–51.
24. J. Han, (2005). *Structures and Properties of Carbon Nanotubes*, CRC Press, Boca Raton, 5
25. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, (1992). Electronic structure of chiral graphene tubules, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 2204
26. Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 500(1-3), 218–241.
27. Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης, Ιδιότητες & Κατηγοίες Νανουλικών in *Νανοδομές-Νανουλικά*, 73-164 (Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π, 2001)
28. Hiroaki Miyagawa, Amar Mohanty, Manjusri Misra, (2005). Mechanical Properties of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites: A Review, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5(10):1593-1615
29. J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit & L. Zuppiroli (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes, *Applied Physics*, volume 69, pages 255–260.
30. S. Ruoff & Donad C. Lorents, (1995). Mechanical and thermal properties of carbon Molecular, Physics Laboratory, SRI International.
31. Jianwei Che, Tahir Cagin & William A Goddard II, Thermal conductivity of carbon nanotubes
32. Bogumiła Kumanek¹, and Dawid Janas¹, (2019). Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review, *J Mater Sci*, 54:7397–7427
33. Ali Eatemadi¹, Hadis Daraee¹, Hamzeh Karimkhanloo¹, Mohammad Kouhi, (2014). Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 393.
34. A.P. Moravsky, E.M. Wexler, R.O. Loutfy, (2005). *Growth of Carbon Nanotubes by Arc Discharge and Laser Ablation*, CRC Press, Boca Raton.
35. Arora, N., & Sharma, N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*, 50, 135–150.
36. Mohammad, M. I., Moosa, A. A., Potgieter, J. H., & Ismael, M. K. (2013). Carbon Nanotubes Synthesis via Arc Discharge with a Ytria Catalyst. *ISRN Nanomaterials*, 1–7.
37. Lu, Z., Raad, R., Safaei, F., Xi, J., Liu, Z., & Foroughi, J. (2019). Carbon Nanotube Based Fiber Supercapacitor as Wearable Energy Storage. *Frontiers in Materials*.
38. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, (1996). Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*, 273, 483.

39. Hongjie Dai, (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science*, 500, 218.
40. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto and D.R.M. Walton, (1997). *Nature* 388, 52
41. M. Khavarian, S.P. Chai, S.H. Tan and A.R. Mohamed, (2011). Effect of Different Parameters on the Morphology of Carbon Nanotubes Structures Grown by Floating Catalyst Method, *Journal of Applied Sciences*, 2382-2387.
42. Weng, W., Tang, L., & Xiao, W. (2018). Capture and electro-splitting of CO₂ in molten salts. *Journal of Energy Chemistry*.
43. Ren, J., Johnson, M., Singhal, R., & Licht, S. (2017). Transformation of the greenhouse gas CO₂ by molten electrolysis into a wide controlled selection of carbon nanotubes, *Journal of CO₂ Utilization*, 18, 335–344.
44. Li, L., Shi, Z., Gao, B., Hu, X., & Wang, Z., (2015). Electrochemical conversion of CO₂ to carbon and oxygen in LiCl–Li₂O melts. *Electrochimica Acta*, 190, 655–658.
44. Brhane Y. & Gabriel T., (2016). Production, Purification and functionalization of carbon nanotubes for medical applications, *International Research Journal of Pharmacy*, 7(7), 19–27.
45. Peng-Xiang Hou, Chang Liu, Hui-Ming Cheng, (2008). Purification of carbon nanotubes, *Carbon* 46(15), 2003-2025.
46. Li, X., Zou, C., Chen, W., & Lei, X. (2016). Experimental investigation of β -cyclodextrin modified carbon nanotubes nanofluids for solar energy systems: Stability, optical properties and thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 572–579.
47. Wang, F., Kozawa, D., Miyauchi, Y., Hiraoka, K., Mouri, S., Ohno, Y., & Matsuda, K. (2015). Considerably improved photovoltaic performance of carbon nanotube-based solar cells using metal oxide layers. *Nature Communications*, 6(1).
48. Thepsuparungsikul, N., Phonthamachai, N., & Ng, H. Y. (2012). Multi-walled carbon nanotubes as electrode material for microbial fuel cells. *Water Science and Technology*, 65(7), 1208–1214.
49. Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S. Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141–161.
50. Pokhrel, L. R., Ettore, N., Jacobs, Z. L., Zarr, A., Weir, M. H., Scheuerman, P. R. Dubey, B. (2017). Novel carbon nanotube (CNT)-based ultrasensitive sensors for trace mercury(II) detection in water: A review. *Science of The Total Environment*, 574, 1379–1388
51. Han, T., Nag, A., Chandra Mukhopadhyay, S., & Xu, Y. (2019). Carbon Nanotubes and its gas-sensing applications: A Review. *Sensors and Actuators A: Physical*.
52. Khan, W., Sharma, R., & Saini, P.b, (2016). Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications in Carbon Nanotubes - Current Progress of Their Polymer Composites. (IntechOpen)
53. Choudhary Veena, Bhanu Pratar Singht, R.B. Mathur, (2013). Carbon Nanotubes and Their Composites, in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, pp.193-222 (IntechOpen).

54. Ewelina Ciecierska, Anna Boczkowska, Krzysztof Jan Kurzydłowski, Iosif Daniel Rosca & Suong Van Hoa. (2013). The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites, in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* pp, 1019–1024.
55. Yahachi Saito, *Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications*, 2010
56. Khalid Saeed, Ibrahim Khan, (2013). Carbon nanotubes—properties and applications: a review, *Carbon Letters* Vol. 14, No. 3, 131-144.
57. Max M. Shulaker, Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H.-S. Philip Wong, Subhasish Mitra, (2013). Carbon nanotube computer, *Nature* vol. 501, pp.526–530.
58. Tao, H., Yang, K., Ma, Z., Wan, J., Zhang, Y., Kang, Z., & Liu, Z. (2011). In Vivo NIR Fluorescence Imaging, Biodistribution, and Toxicology of Photoluminescent Carbon Dots Produced from Carbon Nanotubes and Graphite. *Small*, 8(2), 281–290.
59. Simon, J., Flahaut, E., & Golzio, M. (2019). Overview of Carbon Nanotubes for Biomedical Applications. *Materials*, 12(4), 624.
60. Geng J, Kim K, Zhang J, Escalada A, Tunuguntla R, Comolli LR, et al. (2014). Stochastic transport through carbon nanotubes in lipid bilayers and live cell membranes. *Nature*, 30;514(7524):612-5.
61. Benincasa M, Pacor S, Wu W, Prato M, Bianco A, Gennaro R. Antifungal activity of amphotericin B conjugated to carbon nanotubes. *ACS nano* 2011 Jan 25;5(1):199-208.
62. Mallakpour, S., & Soltanian, (2016). S. Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications. *RSC Advances*, 6,(111).
63. Syrgiannis, Z., Melchionna, M., & Prato, M. (2014). Covalent Carbon Nanotube Functionalization. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 1–8.
64. An, J. S., Nam, B.-U., Tan, S. H., & Hong, S. C. (2007). Study on the Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotube with Monoamine Terminated Poly(ethylene oxide). *Macromolecular Symposia*, 249-250(1), 276–282.
65. Yang, C.-F., Hsu, W.-C., Wu, S.-M., & Su, C.-C. (2015). Elucidating How Surface Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotube Affects Nanostructured MWCNT/Titania Hybrid Materials. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–7.
66. Janudin, N., Abdullah, L. C., Abdullah, N., Yasin, F. M., Saidi, N. M., & Mohd Kasim, N. A. (2018). Characterization of Amide and Ester Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Asian Journal of Chemistry*, 30(7), 1613–1616.
67. Adamska, M., & Narkiewicz, U. (2017). Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 200, 179–189.
68. Deng, S., Brozena, A. H., Zhang, Y., Piao, Y., & Wang, Y. (2011). Diameter-dependent, progressive alkylcarboxylation of single-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, 47(2), 758–760.
69. Gebhardt, B., Syrgiannis, Z., Backes, C., Graupner, R., Hauke, F., & Hirsch, A. (2011). Carbon Nanotube Sidewall Functionalization with Carbonyl Compounds—Modified Birch Conditions vs the Organometallic Reduction Approach. *Journal of the American Chemical Society*, 133(20), 7985–7995.

70. Ying, Y., Saini, R. K., Liang, F., Sadana, A. K., & Billups, W. E. (2003). Functionalization of Carbon Nanotubes by Free Radicals. *Organic Letters*, 5(9), 1471–1473.
71. Tour, J. M., Dyke, C. A., Stewart, M. P., & Maya, F. (2004). Diazonium-Based Functionalization of Carbon Nanotubes: XPS and GC-MS Analysis and Mechanistic Implications. *Synlett*, (1), 155–160.
72. Dirk M. Guldi, Nazario Martin. *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, and Applications*
73. Graupner, R., Abraham, J., Wunderlich, D., Vencelová, A., Lauffer, P., Röhrli, J., Hirsch, A. (2006). Nucleophilic–Alkylation–Reoxidation: A Functionalization Sequence for Single-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 128(20), 6683–6689
74. Zhao, Y.-L., & Stoddart, J. F. (2009). Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 42(8), 1161–1171.
75. Hu, C.-Y., Xu, Y.-J., Duo, S.-W., Zhang, R.-F., & Li, M.-S. (2009). Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Surfactants and Polymers. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 56(2), 234–239.
76. Ntim, S. A., Sae-Khow, O., Witzmann, F. A., & Mitra, S. (2011). Effects of polymer wrapping and covalent functionalization on the stability of MWCNT in aqueous dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355(2), 383–388.
77. Tan, S. H., Goak, J. C., Lee, N., Kim, J.-Y., & Hong, S. C. (2007). Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Poly(2-ethyl-2-oxazoline). *Macromolecular Symposia*, 249-250(1), 270–275.
78. Raja Lakshmanan, S.C.G. Kiruba Daniel, (2018). *Conjugated Materials in Engineered Nanomaterials for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications.*
79. Star, A., Liu, Y., Grant, K., Ridvan, L., Stoddart, J. F., Steurman, D. W., ... Heath, J. R. (2003). Noncovalent Side-Wall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, 36(3), 553–560.
80. In-Yup Jeon, Dong Wook Chang, Nanjundan Ashok Kumar and Jong-Beom Baek, (2011). *Functionalization of Carbon Nanotubes in Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites.*
81. Chen, R. J., Zhang, Y., Wang, D., Dai, H. (2001). Single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 3838–3839.
82. Murakami, H., Nomura, T., & Nakashima, N. (2003). Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin-nanotube nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 378(5-6), 481–485.
83. Ling, X., Wei, Y., Zou, L., & Xu, S. (2014). Functionalization and dispersion of multiwalled carbon nanotubes modified with poly-L-lysine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 443, 19–26.
84. Mallakpour, S., & Soltanian, S. (2016). Vitamin C functionalized multi-walled carbon nanotubes and its reinforcement on poly(ester-imide) nanocomposites containing L-isoleucine amino acid moiety. *Composite Interfaces*, 23(3), 209–221.
85. Mallakpour, S., & Soltanian, S. (2016). Morphology and thermal properties of nanocomposites based on chiral poly(ester-imide) matrix reinforced by vitamin B1

functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Composite Materials*, 51(16), 2291–2300.

86. KICKELBICK, G. Hybrid. (2014). *Materials – Past, Present and Future*. *Hybrid Mater.* 1, 39–51.

87. Soldano, C. (2015). Hybrid metal-based carbon nanotubes: Novel platform for multifunctional applications. *Progress in Materials Science*, 69, 183–212.

88. Monthieux, M., Flahaut, E., & Cleuziou, J.-P. (2006). Hybrid carbon nanotubes: Strategy, progress, and perspectives. *Journal of Materials Research*, 21(11), 2774–2793

89. Marc Monthieux, Philippe Serp, Emmanuel Flahaut, Manitra Razafinimanana, Christophe Laurent, Alain Peigney, Wolfgang Bacsá, Jean-Marc Broto (2010). Carbon Nanotube-Based Nano-Objects, in *Introduction to Carbon Nanotubes*.

90. Mallakpour, S., & Khadem, E. (2016). Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 302, 344–367.

91. Philippe Serp, Bruno Machado (2015). *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. Royal Society of Chemistry

92. Correa-Duarte M. A., & Liz-Marzán L. M. (2006). Carbon nanotubes as templates for one-dimensional nanoparticle assemblies. *J. Mater. Chem.*, 16(1), 22–25.

93. Correa-Duarte M. A., Pérez-Juste J., Sánchez-Iglesias A., Giersig M., & Liz-Marzán L. M. (2005). Aligning Au Nanorods by Using Carbon Nanotubes as Templates. *Angewandte Chemie*, 117(28), 4449–4452

94. Park H. S., Choi, B. G., Yang, S. H., Shin, W. H., Kang, J. K., Jung, D., & Hong, W. H. (2009). Ionic-Liquid-Assisted Sonochemical Synthesis of Carbon-Nanotube-Based Nanohybrids: Control in the Structures and Interfacial Characteristics. *Small*, 5(15), 1754–1760.

95. Subramanian Arulmani, Sambandam Ananda, Muthupandian Ashokkumar, (2018). Hydro-/Solvothermal Method in *Introduction to Advanced Nanomaterials, Nanomaterials for Green Energy*, 1-53.

96. Khaled Parvez, (2019). *Hydro/Solvothermal Synthesis, Two-Dimensional Nanomaterials: Crystal Structure and Synthesis in Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials*, 1-25.

97. Gerard Demazeau, *Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends*, *Z. Naturforsch.*, 65b, 999 – 1006, (2010)

98. U.P. M. Ashik, Shinji Kud, Jun-ichiro Hayashi, (2018). An Overview of Metal Oxide Nanostructures, in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 19-57.

99. Daniela Nunes, Ana Pimentel, Lidia Santos, (2019). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures, in *Metal Oxide Nanostructures*, 21-57.

100. K. Byrappa, T. Adschiri (2017). Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2), 117-166

101. Hianlin Li, Qingliu Wu, Ji Wu, (2015). Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal method, in *Handbook of Nanoparticles*.

102. Yongfu Tang, Teng Chena, Shengxue Yua, (2015). Morphology controlled synthesis of monodispersed manganese sulfide nanocrystals and their primary application in supercapacitors with high performances, *Chemical Communications* 43.
103. Bolla G. Rao, Deboshree Mukherjee, Benjaram M. Reddy (2017). Novel approaches for preparation of nanoparticles in Nanostructures for Novel Therapy 1-36.
104. F. Ott, I. Panagiotopoulos, E. Anagnostopoulou et al. (2015). Soft chemistry nanowires for permanent magnet fabrication, *Magnetic Nano- and Microwires*, 629-65.
105. Farid Bensebaa, *Wet Production Methods, Interface Science and Technology*, 19, 85-146, 2013,
106. Gang HoLee, YongminChang, Tae-JeongKim, Synthesis and surface modification, *Ultrasmall Lanthanide Oxide Nanoparticles for Biomedical Imaging and Therapy*, 29-41, 2014
107. Li, X. L., Li, C., Zhang, Y., Chu, D. P., Milne, W. I., & Fan, H. J. (2010). Atomic Layer Deposition of ZnO on Multi-walled Carbon Nanotubes and Its Use for Synthesis of CNT–ZnO Heterostructures. *Nanoscale Research Letters*, 5(11), 1836–1840.
108. Feng, J., Xiong, S., Wang, Z., Cui, Z., Sun, S.-P., & Wang, Y. (2018). Atomic layer deposition of metal oxides on carbon nanotube fabrics for robust, hydrophilic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 550, 246–253.
109. Feng, J., Xiong, S., & Wang, Y. (2019). Atomic layer deposition of TiO₂ on carbon-nanotube membranes for enhanced capacitive deionization. *Separation and Purification Technology*, 213, 70-77.
110. Kuang, Q., Li, S.-F., Xie, Z.-X., Lin, S.-C., Zhang, X.-H., Xie, S.-Y., Zheng, L.-S. (2006). Controllable fabrication of SnO₂-coated multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Carbon*, 44(7), 1166–1172.
111. Smit Berend, Reimer Jeffrey A, Oldenburg Curtis M., Bourg Ian M.; (2014). Introduction to carbon capture and sequestration, Imperial College Press
112. Anand B. Rao and Edward S. Rubin, (2014). A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control, *Journal of Energy Chemistry* 23,111–118.
113. Gang Li, Penny Xiao, Paul Webley. (2008). Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X, *Adsorption*, 14, 415–422.
114. Mohammed Mohamedali, Devjyoti Nath, Hussameldin Ibrahim, Amr Henni. (2016). Review of Recent Developments in CO₂ Capture Using Solid Materials: Metal Organic Frameworks (MOFs), *InthechOpen*.
115. Marc MonthieuxPhilippe SerpEmmanuel FlahautManitra RazafinimananaChristophe LaurentAlain PeigneyWolfgang BacsJean-Marc Broto, *Introduction to Carbon Nanotubes, Springer Handbook of Nanotechnology*, 39-98.
116. Didas, S. A., Kulkarni, A. R., Sholl, D. S., & Jones, C. W. (2012). Role of Amine Structure on Carbon Dioxide Adsorption from Ultradilute Gas Streams such as Ambient Air. *ChemSusChem*, 5(10), 2058–2064.
117. Darunte, L. A., Walton, K. S., Sholl, D. S., & Jones, C. W. (2016). CO₂ capture via adsorption in amine-functionalized sorbents. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 12,82-90.

118. P. Bollini, S.A. Didas, C.W. Jones, (2011). Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations, *J Mater Chem*, 21, 15100-15120.
119. Min-Sang Lee, Seul-Yi Lee, Soo-Jin Park, (2015). Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes impregnated with polyethyleneimine for carbon dioxide capture, *International journal of hydrogen energy* 40, 3415-3421.
120. Zhu Feng, Dong Shan, Cheng Gang, (2011). MgO-decorated carbon nanotubes for CO₂ adsorption: first principles calculations, *Chin. Phys. B*, 20(7).
121. Μ.Οξενκιουν-Πετροπούλου, (2006). «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης- Φασματομετρικές Μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία
122. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. (2005). Εισαγωγή στη Φασματομετρία Υπερύθρου. in *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*.
123. Ε. Καμπασακάλη, Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός χρωστικών σε έργα τέχνης επί χάρτου της σύγχρονης ζωγραφικής, (2007) Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνική Σχολή του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης,
124. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. (2005). Φασματοσκοπία Raman. in *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*.
125. Ferraro, J. R., Nakamoto, K., Brown, C. W. (2003). Basic Theory. in *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press.
126. Εργαστηριακές Ασκήσεις Μεθόδων χαρακτηρισμού υλικών, Φασματοσκοπία Raman, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., Ε.Μ.Π., Τομέας Φυσικής.
127. N. Lagopati, P.V. Kitsiou, A.I. Kontos, P. Venieratos, E. Kotsopoulou, A.G. Kontos, D.D. Dionysiou, S. Pispas, E.C. Tsilibary, P. Falaras, (2010). Photo-induced treatment of breast epithelial cancer cells using nanostructured titanium dioxide solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 214, 215–223.
128. Ν. Κούσουλας και Έ.-Α. Τζούτζης, (2013). Φασματοσκοπία Raman και εφαρμογές, Λαμία: Τμήμα Ηλεκτρονικής, Τ.Ε.Ι. Λαμίας,
129. Thommes, M. et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87.
130. Francisco, J., Sotomayor, Katie A., Cychosz, Matthias, Thommes (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Acc. Mater. Surf. Res.*, 3 (2), 34-50.
131. Thi Mai Hoa, L. (2018). Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Diamond and Related Materials*, 89, 43–51.
132. Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A. Galiotis, C. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46(6), 833–840.
133. Toebes, M. L., van Heeswijk, J. M., Bitter, J. H., Jos van Dillen, A., & de Jong, K. P. (2004). The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon*, 42(2), 307–315.
134. Chiang, Y.-C., Lin, W.-H., & Chang, Y.-C. (2011). The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Applied Surface Science*, 257(6), 2401–2410.

135. Sankararamakrishnan, N., Singh, N., & Gupta, A. (2013). One pot green synthetic route for the preparation of cetyl trimethyl ammonium bromide grafted multiwalled carbon nanotubes and their application towards defluoridation. *RSC Advances*, 3(44)
136. Wulan, P. P., Wulandari, H., Ulwan, S. H., Purwanto, W. W., & Mulia, K. (2018). Modification of carbon nanotube's dispersion using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as cancer drug delivery.
137. Zhang, X., & Hao, L. (2018). Preparation and Catalytic Activity of M₂O₃/CNTs (M = Y, Nd, Sm) Nanocomposites by Solvothermal Process. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1–8
138. Yang, J., Deivaraj, T. C., Too, H.-P., & Lee, J. Y. (2004). Acetate Stabilization of Metal Nanoparticles and Its Role in the Preparation of Metal Nanoparticles in Ethylene Glycol. *Langmuir*, 20(10)
139. Guo, H., Pu, B., Chen, H., Yang, J., Zhou, Y., Yang, J., Niu, X. (2016). Surfactant-assisted solvothermal synthesis of pure nickel submicron spheres with microwave-absorbing properties. *Nanoscale Research Letters*, 11(1).
140. Pilarska, A., Wysokowski, M., Markiewicz, E., & Jesionowski, T. (2013). Synthesis of magnesium hydroxide and its calcinates by a precipitation method with the use of magnesium sulfate and poly(ethylene glycols). *Powder Technology*, 235, 148–157.
141. Tagmatarchis, N., & Prato, M. (2004). Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions. *Journal of Materials Chemistry*, 14(4), 437
142. Denis, P. A., & Iribarne, F. (2009). The 1,3 dipolar cycloaddition of azomethine ylides to graphene, single wall carbon nanotubes, and C₆₀. *International Journal of Quantum Chemistry*,
143. Ragnarsson, U., & Grehn, L. (2013). Dual protection of amino functions involving Boc. *RSC Advances*, 3(41), 18691.
144. Agami, C., & Couty, F. (2002). The reactivity of the N-Boc protecting group: an underrated feature. *Tetrahedron*, 58(14), 2701–2724.
145. Ahmed, D. S., Haider, A. J., & Mohammad, M. R. (2013). Comparison of Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Treated by Oil Olive and Nitric Acid and their Characterization. *Energy Procedia*, 36, 1111–1118
146. Saleh, T. A. (2011). The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 257(17), 7746–7751.
147. Elsehly, E. M., Chechenin, N. G., Makunin, A. V., Motaweh, H. A., Vorobyeva, E. A., Bukunov, K. A., Priselkova, A. B. (2016). Characterization of functionalized multiwalled carbon nanotubes and application as an effective filter for heavy metal removal from aqueous solutions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(12), 1695–1702.
146. Wang, J., Li, Z., Li, S., Qi, W., Liu, P., Liu, F., ... Wu, W. (2013). Adsorption of Cu(II) on Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Hydroxylated and Carboxylated Fullerenes
147. Stobinski, L., Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Biniak, S., Trykowski, G., & Judek, J. (2010). Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1), 77–84.

148. Elsehly, E. M., Chechenin, N. G., Makunin, A. V., Motaweh, H. A., Vorobyeva, E. A., Bukunov, K. A., ... Priselkova, A. B. (2016). Characterization of functionalized multiwalled carbon nanotubes and application as an effective filter for heavy metal removal from aqueous solutions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(12), 1695–1702.
149. Taleshi, F., & Hosseini, A. A. (2012). Synthesis of uniform MgO/CNT nanorods by precipitation method. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(1), 4.
150. Somanathan, T., Krishna, V. M., Saravanan, V., Kumar, R., & Kumar, R. (2016). MgO Nanoparticles for Effective Uptake and Release of Doxorubicin Drug: pH Sensitive Controlled Drug Release. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(9), 9421–9431
151. Peng, Q., Dai, Y., Liu, K., Luo, X., He, D., Tang, X., & Huang, G. (2020). A novel carbon nanotube–magnesium oxide composite with excellent recyclability to efficiently activate peroxymonosulfate for Rhodamine B degradation. *Journal of Materials Science*
152. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., & Saito, R. (2010). Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), 751–758.
153. Thi Mai Hoa, L. (2018). Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Diamond and Related Materials*, 89, 43–
154. Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., ... Galiotis, C. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46(6), 833–840.
155. Guan, B. H., Ramli, I., Yahya, N., & Pah, L. K. (2011). Purification of Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Decomposition of Methane using Bimetallic Fe-Co Catalysts Supported on MgO. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*,
156. Peng, Q., Dai, Y., Liu, K., Luo, X., He, D., Tang, X., & Huang, G. (2020). A novel carbon nanotube–magnesium oxide composite with excellent recyclability to efficiently activate peroxymonosulfate for Rhodamine B degradation. *Journal of Materials Science*
157. Somanathan, T., Krishna, V. M., Saravanan, V., Kumar, R., & Kumar, R. (2016). MgO Nanoparticles for Effective Uptake and Release of Doxorubicin Drug: pH Sensitive Controlled Drug Release. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(9), 9421–9431
158. Yuan, Q., Huang, H., Wang, W., Zhou, G., Luo, L., Zeng, X., & Liu, Y. (2020). Achieving high stability of MgO/carbon nanotube interface via the co-deposition technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 153889
159. Zhu, H., Peng, S., & Jiang, W. (2013). Electrochemical Properties of PANI as Single Electrode of Electrochemical Capacitors in Acid Electrolytes. *The Scientific World Journal*, 2013, 1–8.
160. Eren, O., Ucar, N., Onen, A., Kizildag, N., & Karacan, I. (2015). Synergistic effect of polyaniline, nanosilver, and carbon nanotube mixtures on the structure and properties of polyacrylonitrile composite nanofiber. *Journal of Composite Materials*, 50(15), 2073–2086
161. Maleki, A., Hamesadeghi, U., Daraei, H., Hayati, B., Najafi, F., McKay, G., & Rezaee, R. (2017). Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: Single and binary systems for high capacity dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 313, 826–835.
162. Properties that Influence the Specific Surface Areas of Carbon Nanotubes and Nanofibers. (2013). *The Annals of Occupational Hygiene*.

163. Duc Vu Quyen, N., Quang Khieu, D., Tuyen, T. N., Xuan Tin, D., & Thi Hoang Diem, B. (2019). Carbon Nanotubes: Synthesis via Chemical Vapour Deposition without Hydrogen, Surface Modification, and Application. *Journal of Chemistry*, 2019, 1–14
164. Seader J.D., Henley E.J., Keith Roper D., (2011) *Separation Process Principles, Chemical and Biochemical Operations*, 3ed ed., John Wiley & Sons, Inc. Publication,
165. Gunathilake, C., Ranathungea, G. G. T. A., Dassanayake, R., Illesinghe, S. D., Manchanda, A., Kalpage, C. S., ... Karunaratne, D. G. G. P. (2020). Emerging investigator series: Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles Fabricated on Graphene Oxide Nanocomposite for CO₂ Sequestration at Elevated Temperatures. *Environmental*.
166. Lee, M.-S., Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2015). Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes impregnated with polyethyleneimine for carbon dioxide capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(8), 3415–3421.