



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ, ΣΥΝΘΕΤΩΝ, ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ (R-NANOLAB)



Βελτιστοποίηση της Ανάπτυξης και Τροποποίησης Μονοδιάστατων Νανοδομών Άνθρακα για Ενίσχυση Προηγμένων Νανοσύνθετων Υλικών

Διδακτορική Διατριβή

Αικατερίνη - Φλώρα Τρομπέτα

MSc, Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Επίβλεψη:

Κ.Α. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Μάρτιος 2021

**Βελτιστοποίηση της Ανάπτυξης και Τροποποίησης
Μονοδιάστατων Νανοδομών Άνθρακα για Ενίσχυση
Προηγμένων Νανοςύνθετων Υλικών**

Αικατερίνη - Φλώρα Τρομπέτα

MSc, Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Τομέας ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Εξεταστική Επιτροπή:

Κ. Α. Χαριτίδης

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Λ. Ζουμπουλάκης

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Χ. Αργυρούσης

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Α. Μπουντουβής, Πρύτανης ΕΜΠ

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Κ. Κορδάτος

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Ε. Παυλάτου

Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Ν. Παπαγιαννάκος

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

*Αφιερώνεται σε όσους με πίστεψαν και με στήριξαν....
Σε αυτούς που στάθηκαν πλάι μου...
Εκείνους που ήταν, είναι, και θα είναι στη ζωή μου...*

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Προηγμένων, Συνθέτων, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας (R-Nano Lab).

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα κ. Κωνσταντίνο Α. Χαριτίδη, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την ανάθεση του θέματος και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια. Η βοήθεια, καθοδήγηση και ευκαιρίες που προσέφερε, αποτέλεσαν απαραίτητη προϋπόθεση τόσο για τη διεκπεραίωση της διδακτορικής διατριβής, όσο και για την ίδια μου την εξέλιξη.

Ευχαριστώ τα μέλη της Τριμελούς Επιτροπής, κο. Λουκά Ζουμπουλάκη, Καθηγητή ΕΜΠ και κο. Χρήστο Αργυρούση, Καθηγητή ΕΜΠ, για τις πολύτιμες συμβουλές τους και τη στήριξη τους σε όλες τις περιόδους φοίτησής μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Επιπλέον, θερμές ευχαριστίες στα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, για τα εύστοχα σχόλια και παρατηρήσεις τους.

Σημαντικότερο ρόλο επιτέλεσαν επίσης όλα τα μέλη του Εργαστηρίου R-NanoLab, παλαιότερα και καινούργια, για τη βοήθεια, συνεργασία και κατανόηση που επέδειξαν. Καθένας κατέχει μοναδική θέση και συνέβαλε με το δικό του τρόπο στην απόκτηση εμπειριών, γνώσεων και καλών πρακτικών. Ξεχωρίζω ορισμένους από τους τωρινούς συνεργάτες που αποτέλεσαν στήριγμα: Ηλίας, Δανάλια, Αφροδίτη, Βασίλης, Τάνια, Διονύσης, Γιώργος, Στεφανία, Γιάννης. Εύχομαι να μην ξεχνάω κάποιον.

Οφείλω να ευχαριστήσω επιπλέον, τους φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα κατά την εκτέλεση των διπλωματικών τους εργασιών: Άγγελος Γκιωνάνης (ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών), Ευθύμιος Δαμόπουλος, Μαργαρίτα Μποσμή, Ζωή Σαράντη, Οδυσσέας Ταρνάρης.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τον σύντροφό μου για την αμέριστη υποστήριξη και αγάπη, που με τροφοδοτούσαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Αθήνα, Μάρτιος 2021

Καίτη Τρομπέτα

ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΕΣ – ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ

Τα ακόλουθα Ευρωπαϊκά Ερευνητικά Προγράμματα στήριξαν την παρούσα διατριβή μέσω της χρηματοδότησής τους, ως προς την παροχή εξοπλισμού και αναλωσίμων:

BYEFOULING (Low-toxic cost-efficient environment-friendly antifouling materials) FP7, Grant agreement ID: 612717 (2013-2017)

LORCENIS (Long Lasting Reinforced Concrete for Energy Infrastructure under Severe Operating Conditions) H2020, Grant agreement ID: 685445 (2016-2020)

MODCOMP (Modified cost effective fibre based structures with improved multi-functionality and performance) H2020, Grant agreement ID: 685844 (2016-2020) Επ. Υπεύθυνος/Συντονιστής: Κ.Α. Χαριτίδης

SMARTFAN (Smart by Design and Intelligent by Architecture for turbine blade fan and structural components systems) H2020, Grant agreement ID: 760779 (2018-2021) Επ. Υπεύθυνος/Συντονιστής: Κ.Α. Χαριτίδης

REPAIR3D (Recycling and Repurposing of Plastic Waste for Advanced 3D Printing Applications) H2020, Grant Agreement ID: 814588 (2019-2023) Επ. Υπεύθυνος/Συντονιστής: Κ.Α. Χαριτίδης

FAST-SMART (FAST and Nano-Enabled SMART Materials, Structures and Systems for Energy Harvesting) H2020, Grant Agreement ID: 862289 (2020-2024)

Μέσω των ανωτέρω προγραμμάτων, αναπτύχθηκαν συνεργασίες, τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό, οι οποίες ήταν απαραίτητες για τη διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής:

- ❖ National Technical University of Athens, School of Applied Mathematical and Physical Sciences, Dielectrics Group (Prof. Apostolos Kyritsis)
- ❖ University of Patras, Smart Materials & Nanodielectrics Laboratory, Department of Materials Science (Prof. George Psarras)
- ❖ National and Kapodistrian University of Athens (Dr. Kyriaki Kyriakidou)
- ❖ Tel Aviv University, School of Zoology, George S. Wise Faculty of Life Sciences, (Prof. Yehuda Benayahu)
- ❖ Politecnico di Torino, Carbon Group (Prof. Alberto Tagliaferro)
- ❖ Politecnico di Torino, Department of Public Health and Pediatric Sciences (Prof. Enrico Bergamaschi)
- ❖ Thales Research and Technology (Dr. Paolo Bondavalli)
- ❖ University Politehnica Bucharest, Center for Microscopy – Microanalysis and Information Processing (Dr. Stefan Stanciu)
- ❖ Industries: Wilckens Paints S.A., JOTUN Paints S.A., Sika Group

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι νανοδομές άνθρακα και συγκεκριμένα οι νανοσωλήνες ή/και νανοϊνες άνθρακα, αποτελούν σημαντικό υλικό της νανοτεχνολογίας ως κύριο παράδειγμα μονοδιάστατης νανοδομής. Η περαιτέρω ανάπτυξη της παρούσας τεχνολογίας, όπως και η χρήση των συγκεκριμένων νανοϋλικών σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών του κατασκευαστικού τομέα (οικοδομική, ναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία, αεροναυπηγική, κτλ.) και όχι μόνο, εξαρτάται από τη διάθεση των υλικών αυτών σε ικανές ποσότητες και λογικό κόστος.

Στόχος της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη, τροποποίηση και χρήση των νανοσωλήνων ή/και νανοϊνών άνθρακα σε ένα φάσμα απαιτητικών εφαρμογών που βρίσκουν κυρίως χρήση στον κατασκευαστικό τομέα, αξιοποιώντας τις εξαιρετικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως η μηχανική αντοχή, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, ακόμα και οι οπτικές τους ιδιότητες, οι οποίες προσφέρουν πολλές δυνατότητες για βιομηχανικές εφαρμογές.

Τρεις βασικοί πυλώνες συνιστούν τη δομή της ερευνητικής εργασίας: η **σύνθεση των νανοδομών άνθρακα**, η κατάλληλη **χημική τους τροποποίηση** που επιλέγεται με κριτήριο την εφαρμογή, και τέλος η **αποτίμηση των ιδιοτήτων** του τελικού νανοςύνθετου υλικού. Τα τρία αυτά μέρη, συμπληρώνονται από τη θεώρηση της ανάλυσης κύκλου ζωής, καθώς τα ενισχυμένα υλικά συγκρίνονται με τα υπάρχοντα συμβατικά, ως προς την απόδοσή τους, τη λειτουργικότητά τους, αλλά και τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις κατά τη σύνθεση, χρήση και εφαρμογή τους. Για το λόγο αυτό, ερευνώνται παράλληλα και οι πιθανές επιπτώσεις των νανοδομών στην ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα, μέσω μελετών τοξικότητας.

Πρώτο μέλημα αποτελεί η σύνθεση των ινωδών νανοδομών άνθρακα με τον αποδοτικότερο τρόπο. Για το λόγο αυτό, επιλέγεται η τεχνική της θερμικής καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (TC-CVD), η οποία εξασφαλίζει τη σύνθεση ικανών ποσοτήτων νανοδομών άνθρακα με αναπαραγωγισιμότητα, καθώς επιτρέπει τον εύκολο έλεγχο των συνθηκών και συνοδεύεται από μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις σε σχέση με άλλες ανταγωνιστικές της, όπως η εκκένωση ηλεκτρικού τόξου μεταξύ ηλεκτροδίων άνθρακα (arc-discharge), η εξάχνωση γραφίτη με χρήση λέιζερ (laser ablation) και η μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPCO).

Για την ανάπτυξη των νανοδομών άνθρακα, αξιοποιείται το σύστημα CCVD της Εργαστηρίου Προηγμένων, Συνθέτων, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab). Δύο κύριοι τρόποι ανάπτυξης των μονοδιάστατων δομών εξετάζονται: η σύνθεση μέσω υποστηριζόμενου καταλύτη, με πρόδρομη ένωση το ακετυλένιο και καταλύτη από μέταλλα μετάπτωσης, προσροφημένα σε πορώδη υλικά, και η σύνθεση μέσω αιωρούμενου καταλύτη, κατά την οποία, τόσο η πρόδρομη ένωση όσο και ο καταλύτης εισάγονται ταυτόχρονα, είτε αφού προαναμιχθούν σε στερεά ή υγρή φάση, είτε από διαφορετικά σημεία του αντιδραστήρα.

Ακολουθεί μια εκτενής ανάλυση βιωσιμότητας για τις δύο αυτές μεθόδους, η οποία αποδεικνύει ότι η μέθοδος του υποστηριζόμενου καταλύτη είναι πιο παραγωγική και πιθανότατα πιο ελπιδοφόρα για τη μεταφορά της παραγωγής σε μεγαλύτερη κλίμακα. Παρ' όλα αυτά η μέθοδος του αιωρούμενου καταλύτη, μπορεί να είναι προτιμητέα σε ιδιαίτερες περιπτώσεις, όπως η ανάπτυξη νανοσωλήνων σε ίνες άνθρακα σε διεργασία ενός σταδίου.

Εν συνεχεία, αναφέρεται η μελέτη για την αύξηση της παραγωγικότητας των δυο μεθόδων, με το υπάρχον σύστημα ή/και με τροποποιήσεις αυτού. Βασικός στόχος είναι η αύξηση της καταλυτική επιφάνειας, το οποίο επιτυγχάνεται είτε με κατάλληλη τοποθέτηση του καταλύτη, στην περίπτωση που αυτός υποστηρίζεται, είτε με δοκιμή διαφορετικών καταλυτών. Οι νανοδομές άνθρακα που παράγονται από τις δοκιμές, χαρακτηρίζονται εκτενώς ως προς τη μορφολογία και τη δομή τους, και προχωρούν στα βήματα του καθαρισμού και της χημικής τροποποίησης, ώστε να χρησιμοποιηθούν στο επιλεγμένο υλικό, αναλόγως με την ποιότητά τους.

Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη χρήση των παραγόμενων νανοδομών σε ένα εύρος εφαρμογών. Συγκεκριμένα, οι νανοσωλήνες ή/και νανοϊνες δοκιμάζονται αρχικά σε νανოსύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, όπως εποξειδικές ρητίνες και μελετώνται οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες αυτών. Στη συνέχεια, οι νανοσωλήνες άνθρακα δοκιμάζονται σε οργανικές επιστρώσεις, για την ενίσχυση της αντιβιοεπιστρωτικής τους δράσης. Μια επιπλέον εφαρμογή που εξετάζεται αφορά τη χρήση νανοσωλήνων ή/και νανοϊνών άνθρακα σε τσιμεντοκονιάματα για την αύξηση των μηχανικών τους αντοχών. Τέλος, οι μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα εξετάζονται σε εφαρμογές ηλεκτρονικής, υπό μορφή αγώγιμων διασπορών, με στόχο την ανάπτυξη υπερπυκνωτών σε εύκαμπτα υποστρώματα.



Γραφική απεικόνιση δομής διδακτορικής διατριβής.

ABSTRACT

Carbon nanostructures and specifically nanotubes and/or nanofibres, are important materials in nanotechnology as the main example of one-dimensional structures. Further development of these nanomaterials, as well as their use in a wide range of applications in the construction sector (shipbuilding, automotive, aeronautics, etc.), depends on their availability at feasible quantities and reasonable cost.

The thesis aims at exploring the synthesis, modification and use of carbon nanotubes and/or nanofibers in a wide range of demanding applications. The application of these nanomaterials concerns mainly the construction sector and it is realized by exploiting their excellent physicochemical properties such as mechanical strength and electrical conductivity.

The research work is structured in three main pillars: the **growth of the carbon nanostructures**, their proper **chemical modification** depending on the application, and finally the **evaluation of the properties** of the produced nanocomposite material in which nanostructures are used. The three axes are supported by the life cycle analysis principle. The reinforced materials are compared with the conventional ones, not only in terms of performance and functionality, but also of the possible environmental impact during their synthesis, use and application. For this reason, potential effects of carbon nanostructures on human health and ecosystems are also investigated through toxicity studies.

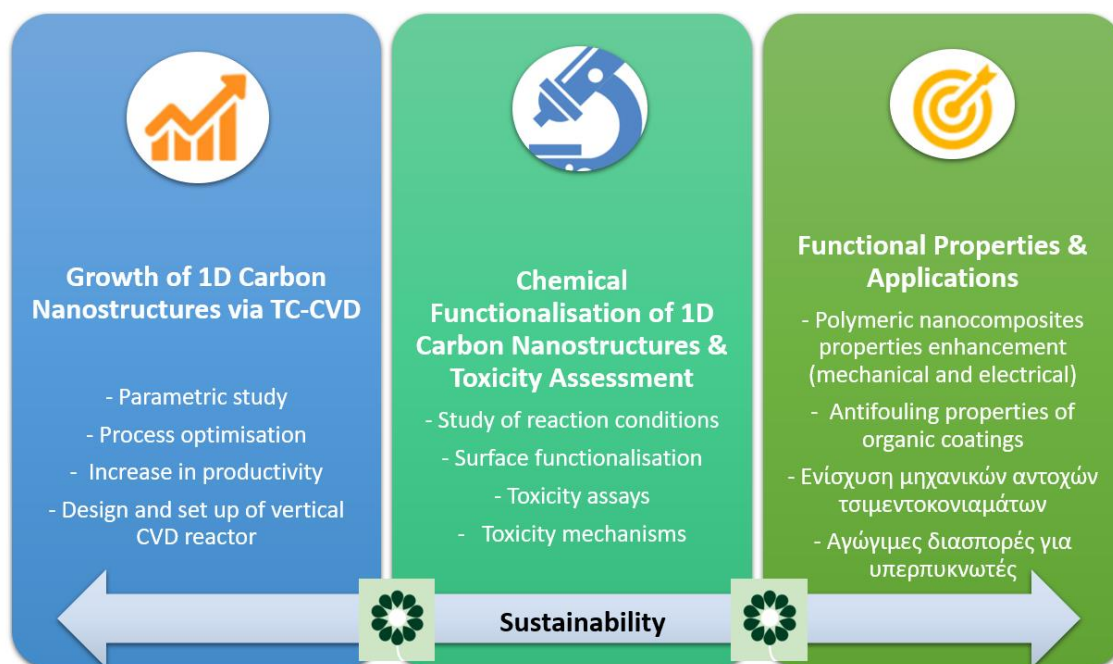
The first part of the dissertation is devoted to the growth of the fibrous carbon nanostructures in the most efficient way. For this reason, the thermal catalytic chemical vapor deposition (TC-CVD) has been chosen, which ensures the synthesis of large amounts of carbon nanotubes in a reproducible way, as it allows easy control of operating parameters and demands low energy requirements, compared to other techniques, such as laser ablation or electric arc discharge.

For the development of carbon nanostructures, the TC-CVD system of the Research Lab of Advanced, Composite, Nanomaterials and Nanotechnology (R-NanoLab) has been used. Two main routes of developing one-dimensional structures have been considered: the first one is the supported catalyst approach where acetylene is used as the carbon source, and catalysts based on transition metals and porous substrate are synthesised in house. The second route is the floating catalyst approach, in which both the precursor and the catalyst are mixed together and simultaneously introduced into the reactor chamber and as vapours.

An extensive sustainability assessment of the aforementioned methods followed, which proves that the supported catalyst approach is more productive and more promising for upscaling. However, the floating catalyst approach may be preferable in special cases, such as the growth of carbon nanostructures on carbon fibres at a one-step process.

The dissertation afterwards is focused on the increase of the productivity of the two methods, after modifying the existing CVD system. The main goal was to increase the catalytic surface, which is achieved either by proper placement of the catalyst or by testing different catalysts (for the supported catalyst approach). The carbon nanostructures produced by the tests were extensively characterized and then purified and chemically modified, in order to be used in the selected application.

Finally, the results from the use of the produced nanostructures in a range of applications are presented. Specifically, carbon nanotubes and/or nanofibers are incorporated in polymer matrices, such as epoxy resins, and nanocomposites are prepared to test the mechanical and electrical properties. Carbon nanotubes are also tested to organic coatings for enhancement of their antifouling activity. Moreover, nanotubes and/or nanofibres are used in cement-based matrices for mechanical strengthening. Finally, the 1D nanostructures are tested in electronics, and specifically for the development of flexible supercapacitors, by using conductive carbon-based dispersions.



Graphical Abstract

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΕΣ – ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ABSTRACT	vii
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	xii
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xiv
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	xvi
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
Κίνητρο Διδακτορικής Διατριβής	1
Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής.....	2
Δομή Διδακτορικής Διατριβής.....	2
Επιτεύγματα Διδακτορικής Διατριβής	3
PERSONAL NOTE	4
Objectives.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	5
1.1. Μονοδιάστατες Νανοδομές Άνθρακα – Ορισμοί.....	5
1.1.1. Νανοϊνες Άνθρακα (CNFs)	5
1.1.2. Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)	6
1.2. Τεχνικές Χαρακτηρισμού Μονοδιάστατων Νανοδομών Άνθρακα.....	13
1.2.1. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός με SEM και TEM.....	13
1.2.2. Περίθλαση Ακτίνων (XRD).....	14
1.2.3. Φασματοσκοπία Raman	15
1.2.4. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)	16
1.2.5. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR).....	18
1.2.6. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με Ακτίνες X (XPS).....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	19
2.1. Βασικές Αρχές.....	20
2.2. Μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα.....	23
2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα.....	25

2.3.1. Επίδραση του μεταλλικού καταλύτη & υποστρώματος	25
2.3.2. Επίδραση της πρόδρομης ένωσης	27
2.3.3. Συνθήκες Λειτουργίας.....	29
2.4. Διατάξεις Αντιδραστήρων	30
2.4.1. Οριζόντια συστήματα	30
2.4.2. Κατακόρυφα συστήματα	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ TC-CVD	34
3.1. Αντιδραστήρας Οριζόντιας Διάταξης.....	34
3.1.1. Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης.....	35
3.1.2. Περιγραφή Πειραματικής διαδικασίας.....	36
3.1.3. Παραμετρική Ανάλυση Οριζόντιου Συστήματος TC-CVD με τη Μέθοδο του Αιωρούμενου Καταλύτη.....	38
3.1.4. Παραμετρική Ανάλυση Οριζόντιου Συστήματος TC-CVD με τη Μέθοδο του Υποστηριζόμενου Καταλύτη.....	39
3.1.5. Ανάλυση βιωσιμότητας μεταξύ των δύο μεθοδολογιών	51
3.2. Ανακλιμάκωση Παραγωγής μέσω Κατακόρυφου CVD	55
3.2.1. Μετάβαση από το Οριζόντιο στο Κατακόρυφο TC-CVD.....	56
3.2.2. Μετάβαση σε κατακόρυφο αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας.....	61
3.3. Τελική αποτίμηση συστημάτων CVD.....	64
3.4. Ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα σε εναλλακτικά υποστρώματα	66
3.4.1. Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Άνθρακα	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	71
4.1. Χημική Τροποποίηση Μονοδιάστατων Νανοδομών Άνθρακα	71
4.1.1. Χημική τροποποίηση με ισχυρά οξειδωτικά μέσα.....	71
4.1.2. Χημική τροποποίηση με αμίνες.....	79
4.1.3. Αποτίμηση ηλεκτρικών ιδιοτήτων κατόπιν χημικών τροποποιήσεων	82
4.2. Έλεγχος Τοξικότητας	83
4.2.1. In Vitro μελέτες.....	84
4.2.2. Μελέτη σε υδρόβιους οργανισμούς.....	87

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	90
5.1. Πολυμερικά Νανοσύνθετα	90
5.1.1. Νανοσύνθετα εποξικής μήτρας: Διερεύνηση θερμικών, ηλεκτρικών, μηχανικών ιδιοτήτων.....	90
5.2. Οργανικές Επιστρώσεις με Αντιβιεπιστρωτική Δράση.....	98
5.2.1. Επιστρώσεις πολυδιμεθυλοζάνης (Fouling Release).....	98
5.2.2. Αντιρρυπαντικές επικαλύψεις (Antifouling).....	101
5.3. Τσιμεντοκονιάματα.....	106
5.3.1. Επίδραση MWCNTs-COOH στις μηχανικές ιδιότητες τσιμεντοκονιαμάτων	106
5.4. Αγωγή Μελάνια.....	111
5.4.1. Μη πτητικές μνήμες παραγόμενες με τη μέθοδο ψεκασμού	111
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	115
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	118
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΟΡΙΖΟΝΤΙΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ TC-CVD	132
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΤΟ ΟΡΙΖΟΝΤΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ TC-CVD	142
Παράθεση Εικόνων SEM & TEM Συστηματικής Παραμετρικής Μελέτης στο Οριζόντιο Σύστημα TC-CVD.....	146
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....	152
PUBLICATIONS IN PEER REVIEWED JOURNALS	156
PUBLICATIONS IN CONFERENCES.....	158

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Γεωμετρικές CNFs: (α) platelet, (β) platelet (spiral), (γ,δ) fishbone, (ε) ribbon και (στ) stacked-cup [1].....	5
Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση περιέλιξης φύλλου γραφενίου (a), προς το σχηματισμό CNT μονού τοιχώματος (b), διπλού τοιχώματος (c) και πολλαπλών τοιχωμάτων (d).....	6
Εικόνα 3: Γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων a και b [5].....	7
Εικόνα 4: Νανοσωλήνας τύπου armchair (a), τύπου zigzag (b), τύπος chiral (c) [7].....	7
Εικόνα 5: Εικόνα TEM από CNF αριστερά και από CNT δεξιά [31].....	14
Εικόνα 6: Τυπικό διάγραμμα XRD για MWCNTs [36].	15
Εικόνα 7: Φάσμα Raman για CNFs (αριστερά) και CNTs (δεξιά) [41].....	16
Εικόνα 8: Ενδεικτικό διάγραμμα TGA που παρουσιάζει την απώλεια βάρους CNTs και φουλερενίων, αποδεικνύοντας την υψηλότερη θερμική σταθερότητα των CNTs [45]..	17
Εικόνα 9: Ενδεικτικό φάσμα FTIR για MWCNTs σε καθαρή μορφή και κατόπιν οξείδωσης (θερμικής και χημικής) [48].	18
Εικόνα 10: Ενδεικτικό φάσμα XPS CNTs. Κορυφή C1s [52].	18
Εικόνα 11: Διατάξεις Arc-discharge[32] (άνω) και laser ablation [33] (κάτω) για την παραγωγή CNTs.....	19
Εικόνα 12: Διάταξη HiPCO για την παραγωγή CNTs.....	19
Εικόνα 13: Διάταξη CVD για την παραγωγή CNTs [53].	19
Εικόνα 14: «Αλληλεπιδράσεις» μεταξύ υποστρώματος και καταλυτικών σωματιδίων ..	27
Εικόνα 15: Μοντέλο χημικής δομής μορίου C ₂ H ₂ .	28
Εικόνα 16: Μοντέλο χημικής δομής μορίου καμφοράς.	28
Εικόνα 17: Είδος και μορφολογία παραγόμενων δομών. Αντιπαραβολή με βιβλιογραφία [94, 95].	38
Εικόνα 18: Εικόνες SEM παραγόμενου προϊόντος για την περίπτωση του αιωρούμενου καταλύτη σε σύστημα TC-CVD οριζόντιας διάταξης. (α) 750°C, (β) 800°C, (γ) 850°C, (δ) 900°C.....	39
Εικόνα 19: Φάσματα Raman (α) Συνολικά φάσματα για όλο το εύρος συχνοτήτων, (β) Ανάλυση κορυφών D και G για το λέιζερ 532nm.....	48
Εικόνα 20: Κατακόρυφο σύστημα TC-CVD εν ώρα λειτουργίας.....	59
Εικόνα 21: MWCNTs από οριζόντιο TC-CVD (αριστερά), CNFs από κατακόρυφο TC-CVD (δεξιά). Υπόστρωμα καταλύτη: Πυριτική παιπάλη.	61
Εικόνα 22: Λεπτό υμένιο το οποίο έχει αποκολληθεί από τον μονοκρύσταλλο Si στον οποίο εναποτέθηκε (αριστερά). Απεικόνιση της διατομής του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα (δεξιά) [114].	68
Εικόνα 23: Διατομή υμενίου σε SEM [114].	68
Εικόνα 24: Τοπογραφία επιφάνειας υποστρώματος. Αριστερά: Μονοκρύσταλλος Si από τη μη στυλβωμένη του όψη, προ αντίδρασης, Κέντρο: Υμένιο που έχει εναποτεθεί. Δεξιά: Εικόνα SEM του υμενίου [114].	69
Εικόνα 25: Μορφολογία και μικροδομή λεπτού υμενίου με τις τεχνικές SEM και SPM .	69
Εικόνα 26: Αποτίμηση υδατικών διασπορών CNTs, οξειδωμένων με οξέα διαφορετικής συγκέντρωσης.	74
Εικόνα 27: Απεικόνιση MWCNTs σε AFM, προ και μετά χημικής τροποποίησης με οξέα.....	78
Εικόνα 28: Εικόνες SEM από κύτταρα A549 κατόπιν έκθεσής τους σε MWCNTs & MWCNT-COOH [132].	86

Εικόνα 29: Εικόνες συνεστιακής μικροσκοπίας μακροφάγων κυττάρων. (Α) Raw264.7 , (Β) Raw264.7 σε επαφή με MWCNTs, (Γ) Raw264.7 σε επαφή με MWCNT-COOH, (Δ) Raw264.7 σε επαφή με MWCNT-Amino [134].....	87
Εικόνα 30: Ποσοστό επιβίωσης <i>Daphnia magna</i> παρουσία MWCNTs-COOH. Μικρογραφία από το έντερο του οργανισμού απουσία (α) και παρουσία (β) MWCNT-COOH [135]......	88
Εικόνα 31: <i>A. Salina</i> σε συνθήκες: (α) Αναφοράς, (β) 100mg/L MWCNTs-COOH, (c) μετά από 24h, (d) επανέκθεση σε) 100mg/L MWCNTs-COOH, (e) μετά από 24h.	89
Εικόνα 32: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας για το δείγμα EP01. (a) Μεγέθυνση ×100, (b,c) Μεγέθυνση ×500 [138].....	93
Εικόνα 33: MWCNTs που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εφαρμογή (αριστερά), επιφάνεια θραύσης νανοσύνθετου υλικού, στην οποία αποκαλύπτονται τα MWCNTs που ενσωματώθηκαν (δεξιά) [138]......	93
Εικόνα 34: Αντιπροσωπευτικοί όγκοι ελέγχου για έκαστο δείγμα, από ανάλυση mCT [138]......	94
Εικόνα 35: Επιφάνεια θραύσης νανοσύνθετων, (α) EP05, (β) EP3, (γ) EP15.	97
Εικόνα 36: Έλεγχος διασποράς MWCNT-COOH σε PDMS με οπτική μικροσκοπία. (a) 0,05 % κ.β. (b) 0,1% κ.β. (c) 0,2 % κ.β. (d) 0,1% κ.β. & D2150 (e) 0,1% κ.β. & D2152 (f) 0,1% κ.β. & D9077 [129].	99
Εικόνα 37: Πειραματική διαδικασία παρασκευής αντιβιοεπιστρωτικής επικάλυψης με MWCNTs, επικάλυψη δοκιμών και έλεγχος συσσωματωμάτων.	102
Εικόνα 38: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας για έλεγχο διασποράς MWCNTs.....	102
Εικόνα 39: Αξιολόγηση αντιβιοεπιστρωτικής δράσης συστήματος βαφής, ενισχυμένου με MWCNTs, σε δοκιμή πεδίου στη Μάλτα.....	104
Εικόνα 40: Δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ καρβοξυλομάδων και προϊόντων ενυδάτωσης (Ca(OH) ₂ and C-S-H) τσιμεντοκονιάματος [124].	106
Εικόνα 41: Εικόνες SEM μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα: MWCNTs από αιωρούμενο καταλύτη, MWCNTs από υποστηριζόμενο καταλύτη, CNFs (δεξιά)	107
Εικόνα 42: Εικόνα SEM (αριστερά) και οπτικού μικροσκοπίου (δεξιά) διασπαρμένου MWCNT-COOH στο τσιμεντοκονίαμα.....	110
Εικόνα 43: Αρχή λειτουργίας και πρωτότυπη διάταξη δυναμικού ψεκασμού [159].	112
Εικόνα 44: Εικόνες SEM του αγωγίμου μελανιού μετά τον ψεκασμό: (a) 3 μm ⁻¹ , (b) 6 μm ⁻¹ , (c) 10 μm ⁻¹ , (d) 15 μm ⁻¹ , (e) 30 μm ⁻¹ , (f) 60 μm ⁻¹ [161]......	112
Εικόνα 45: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_L700.....	146
Εικόνα 46: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_M700.....	146
Εικόνα 47: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_H700.....	146
Εικόνα 48: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_L750.....	147
Εικόνα 49: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_M750.....	147
Εικόνα 50: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_H750.....	147
Εικόνα 51: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_L800.....	148
Εικόνα 52: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_M800.....	148
Εικόνα 53: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_H800.....	148
Εικόνα 54: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_L850.....	149
Εικόνα 55: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_M850.....	149
Εικόνα 56: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_H850.....	149

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Ανάλυση SWOT για συστήματα CVD προς παραγωγή CNTs/CNFs [54].....	20
Σχήμα 2: Οι ζώνες αντίδρασης κατά τη CVD [55].	21
Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση ενός αντιδραστήρα CVD και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του [56].	22
Σχήμα 4: Είδη τεχνικών CVD για την ανάπτυξη μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα [57].....	22
Σχήμα 5: Μηχανισμοί ανάπτυξης των CNTs. (α) Μηχανισμός ανάπτυξης κορυφής και (b) Μηχανισμός ανάπτυξης βάσης [58].	24
Σχήμα 6: Απεικόνιση συστήματος CVD [76].....	31
Σχήμα 7: Σχηματικές απεικονίσεις κατακόρυφων αντιδραστήρων ρευστοστερεάς κλίνης για την ανάπτυξη των CNTs. (α) στήριξη καταλύτη στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, (β) ψεκασμός του καταλύτη από την κορυφή του αντιδραστήρα [78], (γ) εισαγωγή του καταλύτη σε αντιρροή με την πηγή άνθρακα [79], (δ) σταθερή κλίνη [80].....	32
Σχήμα 8: Εναλλακτικές διαδρομές σύνθεσης μέσω TC-CVD οριζόντιας διάταξης.....	34
Σχήμα 9: Σχεδιαγραμματική αναπαράσταση γεωμετρίας θαλάμου αντίδρασης και συνδέσεων.....	35
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης: (α) για τη μέθοδο αιωρούμενου καταλύτη (β) για τη μέθοδο υποστηριζόμενου καταλύτη.	36
Σχήμα 11: Σχεδιαγραμματική αναπαράσταση των δύο μεθοδολογιών ανάπτυξης MWCNTs στο υπό μελέτη σύστημα TC-CVD [91].....	37
Σχήμα 12: Συγκριτικό φάσμα XRD για επιλεγμένα δείγματα παραμετρικής μελέτης στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD με τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη.....	44
Σχήμα 13: Φάσμα Raman για το δείγμα H850, σε δύο διαφορετικά σημεία του δείγματος, μετρημένα με λέιζερ 532nm.....	47
Σχήμα 14: Απόδοση καταλύτη σε σχέση με τις συνθήκες αντίδρασης.	50
Σχήμα 15: Παραγόμενη ποσότητα CNTs σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης.....	50
Σχήμα 16: Αποτύπωση διεργασιών στα συστήματα του υποστηριζόμενου (α) και του αιωρούμενου (b) καταλύτη και οριοθέτηση της μελέτης βιωσιμότητας [91].	51
Σχήμα 17: Συγκριτικά αποτελέσματα περιβαλλοντικών επιπτώσεων των δύο συνθέσεων. Route 1: αιωρούμενος καταλύτης, Route 2: υποστηριζόμενος καταλύτης [91].	53
Σχήμα 18: Συνεισφορά ενέργειας κατά τη TC-CVD με υποστηριζόμενο καταλύτη στην κλιματική αλλαγή (>90%) [108]	54
Σχήμα 19: Ανάλυση συνεισφοράς για τις δύο διεργασίες TC-CVD [91].	54
Σχήμα 20: Συγκεντρωτικά εξομαλυμένα αποτελέσματα περιβαλλοντικών επιπτώσεων [91].	55
Σχήμα 21: Εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης στο κατακόρυφο σύστημα CVD.....	56
Σχήμα 22: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας για ανακλιμάκωση παραγωγής από το οριζόντιο, στο κατακόρυφο σύστημα TC-CVD.	57
Σχήμα 23: Στοιχειακή ανάλυση με EDX για ανίχνευση Fe στους υπό δοκιμή καταλύτες.....	57
Σχήμα 24: Διαγραμματική απεικόνιση κατακόρυφου αντιδραστήρα TC-CVD.	58
Σχήμα 25: Παραγωγικότητα κατακόρυφου συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο. Μάζα: Κόκκινες ράβδοι, Απόδοση: Μπλε ράβδοι.	60
Σχήμα 26: Διαγραμματική απεικόνιση κατακόρυφου CVD [54].	61

Σχήμα 27: SEM/EDX CNTs/CNFs με πρόδρομη ένωση αιθανόλη. (α) Παρουσία φερροκενίου, (β) Απουσία φερροκενίου	62
Σχήμα 28: (α) Σύγκριση διαγραμμάτων φασματοσκοπίας Raman προϊόντων που παρασκευάστηκαν στο κατακόρυφο σύστημα με πρόδρομη ένωση αιθανόλη παρουσία ή απουσία φερροκενίου. (β) Σύγκριση διαγραμμάτων φασματοσκοπίας Raman προϊόντων που παρασκευάστηκαν στο κατακόρυφο και το οριζόντιο σύστημα με πρόδρομη ένωση αιθανόλη παρουσία φερροκενίου.	63
Σχήμα 29: Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα παραγόμενου προϊόντος.	64
Σχήμα 30: Φάσμα Raman του λεπτού υμενίου [114].	69
Σχήμα 31: Φάσμα XPS και ποσοστό δεσμών [114].	70
Σχήμα 32: Δοκιμή νανοδιείσδυσης. (α) Νανοσκληρότητα, (β) Μέτρο ελαστικότητας, (γ) Ανίσταση στην τριβή.	70
Σχήμα 33: Οδοί ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα [119].	71
Σχήμα 34: Χημική αντίδραση CNT με μίγμα οξέων [123, 124].	72
Σχήμα 35: (α) Φάσμα EDS των παραγόμενων MWCNTs, (β) Φάσμα EDS κατόπιν χημικού καθαρισμού των MWCNTs.	73
Σχήμα 36: Φάσματα XPS για χημικά τροποποιημένους MWCNTs για διαφορετική συγκέντρωση οξέων.	75
Σχήμα 37: Ανάλυση XPS χημικά τροποποιημένων MWCNTs για διαφορετική διάρκεια αντίδρασης.	76
Σχήμα 38: Φάσμα Raman, προ και μετά της χημικής τροποποίησης με οξειδωτικά μέσα. .	77
Σχήμα 39: Πειραματική διαδικασία χημικής τροποποίησης MWCNTs με αμινομάδες. ...	80
Σχήμα 40: Αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο-υποκατάστασης καρβοξυλικού οξέος [130].	80
Σχήμα 41: (A) FT-IR, (B) TGA, (Γ) XPS, για χημικά τροποποιημένους MWCNTs με αμινομάδες.	81
Σχήμα 42: Διάταξη μέτρησης επιφανειακής ηλεκτρικής αντίστασης (4 probe) και αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τα διάφορα στάδια χημικής τροποποίησης.	82
Σχήμα 43: Ιδιότητες νανοϋλικών που επηρεάζουν την τοξικότητά τους [131].	83
Σχήμα 44: Επίδραση της συσσωμάτωσης των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα στην αλληλεπίδρασή με πρωτεΐνες [133].	84
Σχήμα 45: Σχηματική αναπαράσταση απόκρισης κυττάρων στην παρουσία νανοϋλικών (α) σφαιρικά νανοσωματίδια, (β) MWCNTs, (γ) MWCNT-COOH [132].	84
Σχήμα 46: Αποτελέσματα αναλύσεων MTT & LDH [132].	85
Σχήμα 47: Ποσοστό θνησιμότητας FET για MWCNTs (a) & MWCNT-COOH (b). Μαύρο: 24h, Γκρι: 48h, Άσπρο: 72h, Διαγράμμιση: 96h [135].	88
Σχήμα 48: Εφαρμογές CNTs στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής.	90
Σχήμα 49: Πειραματική πορεία για την εξέταση ιδιοτήτων πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού εποξικής μήτρας [138].	91
Σχήμα 50: Διάγραμμα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης νανοσύνθετων εποξικής μήτρας [138].	95
Σχήμα 51: Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσεως της συχνότητας και της θερμοκρασίας. (a) 30 °C, (b) 90 °C [138].	95

Σχήμα 52: Αγωγιμότητα σε σχέση με την περιεκτικότητα MWCNTs. (a) 30°C, (b) 90°C [138].	96
Σχήμα 53: Νανοσκληρότητα (a) και Ανηγμένο Μέτρο Ελαστικότητας (b) ως προς το βάθος διείσδυσης [138].	97
Σχήμα 54: Αποτίμηση διαβροχής με απιονισμένο νερό [129].	100
Σχήμα 55: (α) Νανοσκληρότητα, (β) Ανηγμένο Μέτρο Ελαστικότητας επιστρώσεων PDMS με MWCNT-COOH [129].	100
Σχήμα 56: (α) Λόγος H/E και (β) Λόγος H^3/E^2 σε σχέση με το βάθος διείσδυσης [129].	101
Σχήμα 57: Επιλογή συγκεντρώσεων με βάση τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Γκρι: Περιβαλλοντικά επιβλαβής, Πράσινο: Περιβαλλοντικά αποδεκτή συγκέντρωση.	101
Σχήμα 58: Αποτελέσματα διαβρεξιμότητας αντιρρυπαντικών επικαλύψεων.	103
Σχήμα 59: Αντιβιοεπιστρωτική δράση οργανικών επικαλύψεων ενισχυμένων με MWCNTs.	103
Σχήμα 60: Συγκριτικά αποτελέσματα περιβαλλοντικών επιπτώσεων αντιρρυπαντικών επικαλύψεων με MWCNTs.	104
Σχήμα 61: Συγκριτική παράθεση περιβαλλοντικών επιπτώσεων για κάθε βήμα χημικής τροποποίησης.	105
Σχήμα 62: Ανάλυση συνεισφοράς για την περίπτωση των MWCNTs με αμινομάδες. ..	105
Σχήμα 63: Πειραματική διαδικασία προετοιμασίας δοκιμών τσιμεντοκονιαμάτων με MWCNT-COOH.	107
Σχήμα 64: Ηλεκτρική αντίσταση νανοσύνθετων τσιμεντοκονιαμάτων.	109
Σχήμα 65: Αντοχή σε θλίψη και κάμψη.	109
Σχήμα 66: Περιβαλλοντικές επιπτώσεις προσθήκης MWCNT-COOH σε τσιμεντοκονίαμα.	110
Σχήμα 67: Καμπύλη υστέρησης τάσης-ρεύματος.	113
Σχήμα 68: Καμπύλες υστέρησης για CNF χωρίς καθαρισμό και χημική τροποποίηση (αριστερά), CNF-COOH (δεξιά) [161].	113
Σχήμα 69: Επιπλέον εφαρμογές μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα.	114
Σχήμα 70: Προοδευτική ανάπτυξη συστημάτων CVD από εργαστηριακή κλίμακα σε σύστημα συνεχούς παραγωγής.	117

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Τιμές μέτρου ελαστικότητας από πειραματικές μελέτες.	9
Πίνακας 2: Τα μέτρα διάτμησης που μετρήθηκαν από κάθε ερευνητική ομάδα.	10
Πίνακας 3: Σύνοψη αντοχής και παραμόρφωσης CNTs.	12
Πίνακας 4: Παραλλαγές CVD και περιγραφή αυτών [55].	23
Πίνακας 5: Τιμές παραμέτρων που προκύπτουν σε διάφορους αντιδραστήρες CVD κάθετης γεωμετρίας.	33
Πίνακας 6: Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σύνθεσης και της συνολικής ογκομετρικής παροχής αντιδρώντος μίγματος αερίων (20% ακετυλένιο)	40

Πίνακας 7: Μορφολογία νανοδομών άνθρακα σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και ογκομετρικής παροχής αντιδρώντος μίγματος.	41
Πίνακας 8: Ενδεικτικές εικόνες TEM που απεικονίζουν την εσωτερική δομή των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, με στόχο το διαχωρισμό μεταξύ CNTs και CNFs.	42
Πίνακας 9: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα	42
Πίνακας 10: Υπολογισμός καθαρότητας δειγμάτων από ανάλυση TGA.	46
Πίνακας 11: Αποτελέσματα Raman για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.....	48
Πίνακας 12: Δεδομένα για τη μέθοδο του αιωρούμενου καταλύτη και κόστος Α' υλών [91].....	52
Πίνακας 13: Δεδομένα για τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη και κόστος Α' υλών [91].....	52
Πίνακας 14: Σύγκριση παραμέτρων και αποτελεσμάτων για την αρχικοποίηση του κατακόρυφου συστήματος CVD.	60
Πίνακας 15: Συγκριτική παράθεση συστημάτων CVD.	65
Πίνακας 16: Ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα σε εναλλακτικά υποστρώματα. Μορφολογικός χαρακτηρισμός με SEM.	67
Πίνακας 17: Αποτελέσματα μελετών χημικής τροποποίησης CNTs με ανόργανα οξέα. .	72
Πίνακας 18: Ημιποσοτικός χαρακτηρισμός με EDS, προ και μετά του χημικού καθαρισμού.	73
Πίνακας 19: Συνθήκες αντίδρασης για βελτιστοποίηση της χημικής τροποποίησης.....	74
Πίνακας 20: Ποσοτικοποίηση οξυγονούχων ομάδων από ανάλυση XPS.....	77
Πίνακας 21: Δοκιμή διασποράς MWCNTs σε πολικούς και άπολους διαλύτες [129].....	79
Πίνακας 22: Τιμές ηλεκτρικής αντίστασης χημικά τροποποιημένων MWCNTs.	82
Πίνακας 23: Δείγματα νανοσύνθετων εποξικής μήτρας με MWCNTs.....	92
Πίνακας 24: Νανομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετου εποξικής μήτρας με MWCNTs. ...	97
Πίνακας 25: Μελέτη εργασιμότητας.	108
Πίνακας 26: Εργασιμότητα τσιμέντου σε διαφορετικές συγκεντώσεις MWCNT-COOH από αιωρούμενο καταλύτη.....	108
Πίνακας 27: Παράμετροι λειτουργίας για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.....	142
Πίνακας 28: Αποδόσεις καταλύτη και μετατροπή για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.....	143
Πίνακας 29: Ποσοτικά αποτελέσματα SEM για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.....	144
Πίνακας 30: Αποτελέσματα TGA για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.....	145
Πίνακας 31: Ανάλυση TEM επιλεγμένων δειγμάτων για μελέτη της εσωτερικής τους διαμόρφωσης.	150

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Κίνητρο Διδακτορικής Διατριβής

Οι νανοδομές άνθρακα παρέχουν εξαιρετικές προοπτικές στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών και αποτελούν θεμελιώδη κατηγορία υλικών μελέτης. Παράλληλα, οι εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες από άποψη μηχανικής αντοχής, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και θερμικών ή οπτικών ιδιοτήτων προσφέρουν πολλές δυνατότητες για βιομηχανικές εφαρμογές. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων φαίνεται εξαιρετικά χρήσιμος σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, όπως τα δομικά υλικά, οι επικαλύψεις και η αεροναυπηγική.

Τα υπάρχοντα προϊόντα μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα αποτελούνται από ένα μείγμα διαφορετικών δομών (νανοσωλήνες, νανοϊνες, με ποικιλία διαμέτρων, μηκών και χειρομορφίας). Αν και η ταξινόμηση των νανοδομών άνθρακα ως συνάρτηση του τύπου τους έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο, η επιλεκτική ανάπτυξη θα μπορούσε να καταστήσει την εργασία της διαλογής ευκολότερη. Αυτό προφανώς δεν έχει επιτευχθεί ακόμη λόγω της πολυπλοκότητας των διεργασιών που επιτελούνται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των νανοδομών άνθρακα.

Εξαιτίας του μεγάλου εύρους εφαρμογών των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα έχει δημιουργηθεί η ανάγκη για **παραγωγή τους σε μεγάλες ποσότητες**. Λόγω των ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς κυρίως ως πρόσθετα για να αυξήσουν την αντοχή των υλικών. Μια βασική εφαρμογή τους είναι τα νανოსύνθετα υλικά (nanocomposites), όπου η μήτρα είναι συνήθως ένα πολυμερές. Τα νανοςύνθετα, δηλαδή σύνθετα που περιέχουν διασκορπισμένα σωματίδια σε νανοδιαστάσεις, αποτελούν σημαντικό μέρος της νανοτεχνολογίας και είναι μία από τα ταχύτερα αναπτυσσόμενα πεδία στην Επιστήμη και Τεχνολογία των υλικών. Η προσθήκη νανοδομών άνθρακα στα πολυμερή, προσδίδει για παράδειγμα αυξημένη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Όμως, η πλήρης εφαρμογή των νανοδομών άνθρακα ως ενισχυτικά είναι αρκετά περιορισμένη, λόγω των δυσκολιών σχετικά με την **διασπορά** κατά την επεξεργασία τους και λόγω κακής **διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης** ανάμεσα στις νανοδομές και την μήτρα του πολυμερούς.

Επίσης, οι νανοδομές άνθρακα βρίσκουν ολοένα και αυξανόμενη χρήση σε επικαλύψεις για διάφορες επιφάνειες, επειδή προσδίδουν την επιθυμητή ηλεκτρική αγωγιμότητα στο υλικό χωρίς την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων. Στα πλεονεκτήματα περιλαμβάνονται οι περισσότεροι λείες επιφάνειες, με βελτιωμένο φινίρισμα και η μείωση του πάχους της επιφάνειας, άρα η εξοικονόμηση υλικού. Πολλές εταιρίες έχουν προχωρήσει ήδη σε μαζική παραγωγή νανοδομών άνθρακα που χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις πλοίων, αεροπλάνων ή επικαλύψεις για ηλεκτροστατικές επιφάνειες και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως μπαταρίες, πλαστικά και ρητίνες. Συγκεκριμένα η εισαγωγή νανοδομών άνθρακα σε επικαλύψεις πλοίων διευκολύνει την απομάκρυνση των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την βιοεπίστρωση, και καθιστά τις επικαλύψεις φιλικές προς το περιβάλλον. Αντίστοιχα, οι επικαλύψεις στα αεροπλάνα προσδίδουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, εξαιρετική αντοχή και μειώνουν τον σχηματισμό πάγου στην επιφάνεια του αεροσκάφους. Αυτό οδηγεί σε σημαντική μείωση

των καυσίμων που καταναλώνονται και άρα χαμηλότερο κόστος με ταυτόχρονη μειωμένη περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Ένας κλάδος της βιομηχανίας που υπάρχει επίσης αυξημένη χρήση νανοδομών άνθρακα είναι η βιομηχανία δομικών υλικών, όπου οι νανοδομές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετο στο τσιμέντο για να του προσδώσουν μεγαλύτερη αντοχή ή ιδιότητες αυτό-επούλωσης (self-healing), αυτό-επιδιόρθωσης (self-repairing) και ανίχνευσης ρωγμών (crack-detection).

Οι μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα απαιτούνται σε μεγάλες ποσότητες για χρήση σε ποικιλία εφαρμογών και γίνεται κατανοητό ότι είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός μιας διάταξης που οδηγεί στη μαζική, και ιδανικά στην συνεχή, παραγωγή τους. Το κυρίως πρόβλημα στην ανάπτυξη μιας τέτοιας τεχνολογίας είναι η δυσκολία στην κατανόηση των μηχανισμών ανάπτυξης και του ελέγχου της δομή και των διαστάσεων των νανοδομών.

Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής

Προκειμένου να καταστεί σαφής η ερευνητική μέθοδος που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή, διατυπώνονται παρακάτω οι στόχοι:

- Ανάπτυξη μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα (νανοσωλήνων και νανοϊνών) μέσω Χημικής Εναπόθεσης Ατμών και μελέτη των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων
- Παραμετροποίηση του συστήματος και μελέτη διαφορετικών πρόδρομων ουσιών και καταλυτών. Διερεύνηση του ρόλου διαφορετικών υποστρωμάτων
- Βελτιστοποίηση της παραγωγής και μετάβαση σε πιλοτική κλίμακα - Ανάλυση βιωσιμότητας και τεχνοοικονομική μελέτη
- Επεξεργασία προϊόντος: Καθαρισμός και Χημική Τροποποίηση
- Μελέτη τοξικότητας των νανοδομών άνθρακα σε σχέση με τη χημική τους τροποποίηση
- Αποτίμηση ιδιοτήτων σε εύρος εφαρμογών

Δομή Διδακτορικής Διατριβής

Η διδακτορική διατριβή χωρίζεται συνολικά σε έξι κεφάλαια. Ο διαχωρισμός αυτός πραγματοποιήθηκε με γνώμονα τη συνολική πορεία της ερευνητικής εργασίας, ξεκινώντας από τη σύνθεση του υλικού μέχρι τις τελικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα:

Στο 1^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται οι γενικές έννοιες που αφορούν τις μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα (νανοϊνες και νανοσωλήνες άνθρακα), δίνοντας τους απαραίτητους ορισμούς, χαρακτηριστικά και ιδιότητες αυτών. Επιπλέον, παρουσιάζονται συνοπτικά οι τεχνικές χαρακτηρισμού που αξιοποιούνται για τον έλεγχο ποιότητας των παραγόμενων νανοδομών, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.

Στο 2^ο Κεφάλαιο αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά την ανάπτυξη των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα μέσω της διεργασίας θερμικής καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών. Παρουσιάζονται οι μηχανισμοί ανάπτυξης, οι παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση, καθώς και τα είδη των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται και οι παραλλαγές αυτών.

Δύο εκ των ανωτέρω περιπτώσεων παρουσιάζονται στο 3^ο Κεφάλαιο, το οποίο περιλαμβάνει την κύρια πειραματική δουλειά. Αρχικά γίνεται λόγος για το σύστημα οριζόντιας διάταξης, το οποίο μελετάται εκτενώς και παραμετροποιείται. Αναφέρονται οι δύο κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη διεργασία, ως προς την εισαγωγή και τοποθέτηση του καταλύτη στο σύστημα, οι οποίες αναλύονται και συγκρίνονται. Κύριος στόχος αποτελεί η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα, αλλά κατά τη διερεύνηση προκύπτουν και άλλες ενδιαφέρουσες νανοδομές άνθρακα οι οποίες μελετώνται και σχολιάζονται. Εν συνεχεία, παρουσιάζεται η ανακλιμάκωση της παραγωγής, σε κατακόρυφο σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών, το οποίο σχεδιάζεται και κατασκευάζεται από το μηδέν. Περιγράφεται αναλυτικά όλη η πορεία της μελέτης, με τις απαραίτητες δοκιμές και χαρακτηρισμούς που έχουν λάβει χώρα.

Στο 4^ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται αρχικά η χημική τροποποίηση των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, με έμφαση στους νανοσωλήνες άνθρακα και αναφέρονται δύο βασικές αντιδράσεις: η προσθήκη οξυγονούχων ομάδων μέσω προσβολής με ισχυρά οξέα και η προσθήκη αμινομάδων. Το υπόλοιπο κεφάλαιο αφορά μελέτες τοξικότητας των νανοδομών (τροποποιημένων και μη), τόσο σε κυτταρικές σειρές, όσο και σε έμβιους (μικρο-)οργανισμούς, προκειμένου να αποτιμηθεί η επίδραση των παραγόμενων και τροποποιημένων υλικών στον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Το 5^ο Κεφάλαιο περιλαμβάνει όλες τις εφαρμογές στις οποίες εξετάστηκαν τα παραγόμενα υλικά. Αρχικά γίνεται λόγος για πολυμερικά νανοςύνθετα και δίνεται έμφαση στις ορανικές επικαλύψεις. Στη συνέχεια παρουσιάζονται δοκιμές σε τσιμεντοκονιάματα. Τέλος, παρουσιάζονται εφαρμογές σε αγωγίμα μελάνια και διασπορές για χρήση σε ηλεκτρονικά κυκλώματα με μεθόδους ψεκασμού.

Στο 6^ο Κεφάλαιο συνοψίζονται τα συμπεράσματα και παρατίθενται οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Επιτεύγματα Διδακτορικής Διατριβής

Τα επιτεύγματα της Διατριβής συνοψίζονται παρακάτω:

- ✓ Βελτιστοποίηση οριζοντίου συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών
- ✓ Αξιοποίηση «πράσινων» πρόδρομων ενώσεων άνθρακα
- ✓ Ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα σε ποικιλία υποστρωμάτων
- ✓ Σχεδιασμός και κατασκευή κατακόρυφου συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών συνεχούς παραγωγής
- ✓ Έλεγχος λειτουργικοποίησης των νανοδομών άνθρακα ανάλογα με τη ζητούμενη εφαρμογή
- ✓ Ανάπτυξη πρωτοκόλλων ελέγχου τοξικότητας των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα

PERSONAL NOTE

Carbon nanostructures (carbon nanotubes, carbon nanofibers, graphene, etc.), offer great potential in Materials Science and Technology and currently they are considered as State-of-the-Art materials. 1-D carbon nanostructures have unique physical, chemical, and electrical properties, which have attracted great interest from scientists and industry. Due to their wide range of applications (construction, coatings, electronics, medicine, biotechnology, sensors, etc.), there is a need to increase their production rate, in a sustainable, cost-effective and environmentally friendly way. To achieve the maximum performance in the nanocomposites incorporating the 1-D carbon nanostructures are incorporated, there are also issues that need to be investigated, such as the poor compatibility with the matrix or ineffective dispersion. Among others, risks during the use of 1-D carbon nanomaterials arise due to their toxicity -mainly caused from their geometry/dimensions- since controversial studies exist regarding their negative effects in humans and environment.

The thesis tries to tackle the above-mentioned issues. Initially, an optimization of the chemical vapour deposition process was achieved, proved by the upscaled produced quantity from 1g to 15g per batch (1500% increase). The fine tuning of process parameters led to the development of a variety of carbon nanostructures, each of them having a specific use in various applications. The outcome of this optimization was the design of a new reactor, working with similar, but not identical principles, due to the different geometry. The vertical chemical vapour deposition system for the purpose of the presented research, is now able to work continuously, in contrast to the literature where it is mainly shown that industrial systems work continuously. The main achievement, however, is the precursors which can be exploited in this system. Research led to the conclusion that ethanol can be an effective carbon source for the preparation of 1-D carbon nanostructures. This opens the way to other carbon sources that can also be used, since high-added value nanomaterials can be grown from wastes that include carbon.

It is worth mentioning, that the presented research is not only basic science, but it also moves a step forward to the application. For each synthesised nanostructure, after the in-deep investigation of its properties, a relevant application was tested. The impact of the studied applications is evident, since the 1-D carbon nanostructures were used in different domains, e.g., nanocomposites for aerospace applications, coatings with antifouling activity, conductive inks for lab-on-a-chip medical devices, dispersions for supercapacitors, reinforcement in cement mortars for increased mechanical strength and self-sensing ability.

Objectives

The main achievements are summarized below:

- ✓ Optimisation of vertical chemical vapour deposition reactor
- ✓ Exploitation of “green” carbon source precursors
- ✓ Growth of carbon nanostructures on various substrates
- ✓ Design/manufacturing of vertical CVD reactor for continuous production
- ✓ Tailored functionalization of carbon nanostructures with respect to the required application
- ✓ Investigation of the toxicity effects and development of protocols for toxicity assessment

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1. Μονοδιάστατες Νανοδομές Άνθρακα – Ορισμοί

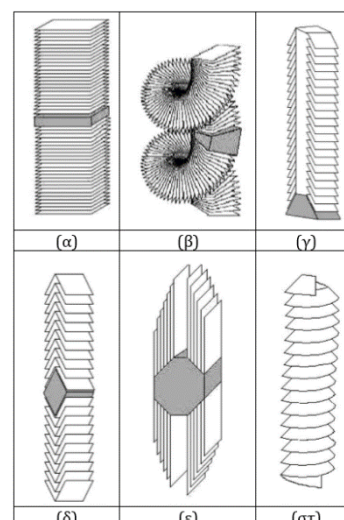
1.1.1. Νανοΐνες Άνθρακα (CNFs)

1.1.1.1. Δομή

Οι νανοΐνες άνθρακα (carbon nanofibres, CNFs) είναι μία κατηγορία νανοδομών άνθρακα που αποτελούνται από στρώματα γραφίτη τοποθετημένα με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον άξονα της ίνας. Οι CNFs είναι sp^2 υβριδισμένα γραμμικά, ινίδια πεπερασμένου μήκους, και διαμέτρου κάποιων μικρομέτρων [1]. Συγκεκριμένα, οι CNFs σχηματίζονται από «νανοκώνους γραφενίου» και μερικές φορές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «stacked-cup carbon nanotubes» (νανοσωλήνες από στοιβαγμένους κώνους γραφενίου). Έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 70-500 nm, ανάλογα με τον τύπο και τον τρόπο σύνθεσης (από ινοποίηση με ηλεκτροφόρηση ή μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών). Υπάρχουν πολλές μορφές νανοϊνών άνθρακα, οι οποίες διαχωρίζονται ως εξής [2]:

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

Εικόνα 1: Γεωμετρίες CNFs: (α) platelet, (β) platelet (spiral), (γ,δ) fishbone, (ε) ribbon και (στ) stacked-cup [1]



1.1.1.2. Ιδιότητες

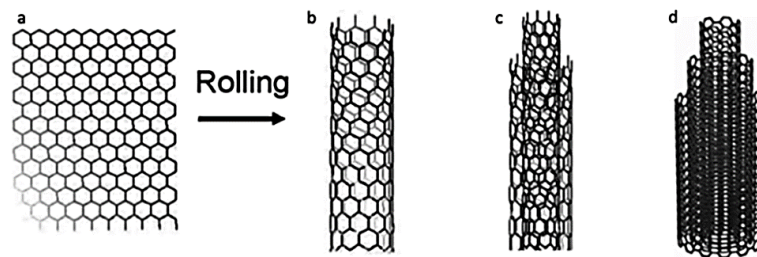
Οι CNFs παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια, ευκαμψία και εξαιρετική αντοχή λόγω των νανοδιαστάσεών τους. Οι ιδιότητες αυτές, τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται ως υλικά ηλεκτροδίων σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, ως πληρωτικά/ενισχυτικά πολυμερών, καθώς και σε ικρίωματα για βιοϊατρικές εφαρμογές [3].

Οι CNFs σε συνδυασμό με τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) όπως αυτοί αναλύονται στη συνέχεια, αποτελούν τις βασικότερες μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα. Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώνεται στους CNTs, καθώς αποτελούν την «ιδανική» μονοδιάστατη νανοδομή άνθρακα.

1.1.2. Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)

1.1.2.1. Δομή

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nano Tubes ή CNTs) αποτελούν μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα νανομετρικών διαστάσεων που ανακαλύφθηκε το 1991 από τον Iijima [3]. Ουσιαστικά είναι μια υποκατηγορία των CNFs. Οι CNTs αποτελούνται από φύλλα γραφενίου τα οποία περιελίσσονται προς το σχηματισμό ενός κυλίνδρου στη νανοκλίμακα [4]. Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι είτε μονοφλοιικοί (Single-Wall Nano Tubes ή SWCNTs) ή πολυφλοιικοί (Multi-Wall Nanotubes ή MWCNTs) [4]. Ένας μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα μπορεί να περιγραφεί ως ένα μονόστρωμα γραφενίου το οποίο τυλίγεται σε έναν τέλειο κύλινδρο, πάχους ενός ατόμου, συνήθως με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα στην περιφέρεια του και με μεγάλο μήκος ως προς τον άξονά του [6]. Οι πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες αποτελούνται από μια συλλογή πολλών ομόκεντρων κυλίνδρων γραφενίου, που συγκρατούνται με δυνάμεις van der Waals. Οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα είναι ουσιαστικά μονοφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα που βρίσκονται ο ένας μέσα στον άλλο, δηλαδή ο κεντρικός σωλήνας περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη. Η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων είναι περίπου 0.34nm [5].

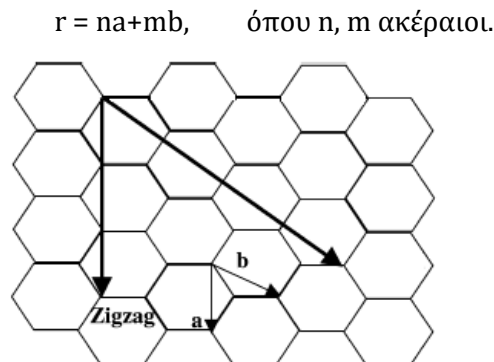


Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση περιέλιξης φύλλου γραφενίου (a), προς το σχηματισμό CNT μονού τοιχώματος (b), διπλού τοιχώματος (c) και πολλαπλών τοιχωμάτων (d).

Η διάμετρος των νανοσωλήνων μπορεί να είναι από περίπου 0.4nm έως και 3nm για μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες, και από περίπου 1.4nm έως και 100nm για πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες [8]. Το μήκος των νανοσωλήνων κυμαίνεται σε εύρος μερικών μικρομέτρων (μm). Έτσι, η αναλογία μήκους προς διάμετρο (aspect ratio) είναι πολύ μεγάλη, συνήθως της τάξης 10^4 , γεγονός που οδηγεί σε ένα πολύ πρωτότυπο μονοδιάστατο σύστημα [6].

Το κύριο χαρακτηριστικό της δομής τους είναι οι εξαγωνικοί δακτύλιοι που επαναλαμβάνονται περιοδικά στον χώρο. Ως αποτέλεσμα αυτής της περιοδικότητας, κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τρία γειτονικά του. Η δομή αυτή είναι αποτέλεσμα των υβριδισμένων sp^2 δεσμών, όπου αυτοί εμφανίζονται στο γραφένιο. Οι δεσμοί αυτοί δημιουργούνται από την ένωση ενός s τροχιακού και δύο p τροχιακών. Οι δεσμοί που δημιουργούνται είναι τρεις, βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και η μεταξύ τους γωνία είναι 120° . Ο συγκεκριμένος ομοιοπολικός δεσμός, ως σ δεσμός, είναι ένας πολύ δυνατός χημικός δεσμός ο οποίος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα. Όμως οι δεσμοί στους νανοσωλήνες άνθρακα δεν είναι ακριβώς sp^2 , καθώς με την περιέλιξη του φύλλου γραφενίου σε κύλινδρο, οι δεσμοί επανυβριδίζονται. Επιπλέον οι ασθενείς π -δεσμοί που βρίσκονται έξω από το επίπεδο συμβάλλουν στη δημιουργία είτε πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων είτε συστοιχιών [7].

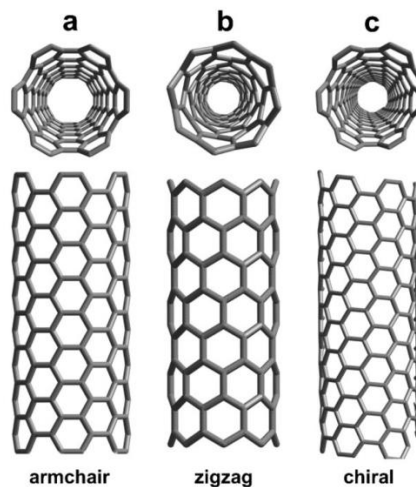
Ο τρόπος με τον οποίο τυλίγεται το συγκεκριμένο φύλλο γραφενίου καθορίζεται από το διάνυσμα r , το οποίο μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων βάσης a και b [6]. Δηλαδή:



Εικόνα 3: Γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων a και b [5].

Ανάλογα με τα ζεύγη (n,m) , οι νανοσωλήνες είναι δυνατόν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες [5]:

- Όταν $m=0$, οι νανοσωλήνες καλούνται τύπου “Zigzag”
- Όταν $n=m$, οι νανοσωλήνες καλούνται τύπου “Armchair”
- Σε κάθε άλλη περίπτωση, καλούνται τύπου “Chiral”



Εικόνα 4: Νανοσωλήνας τύπου armchair (a), τύπου zigzag (b), τύπος chiral (c) [7].

Πέρα από τα ζεύγη (n,m) , οι νανοσωλήνες μπορούν να χαρακτηριστούν και από το ζεύγος (d,θ) , όπου d είναι η διάμετρος του νανοσωλήνα και θ η γωνία του διανύσματος r [10]. Είναι δηλαδή:

$$d = \frac{A}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad \theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3} m}{m + 2n} \right)$$

Επομένως, αν $m=0$, $\theta=0$ οπότε ο νανοσωλήνας είναι τύπου zigzag, ενώ αν $n=m$, τότε προκύπτει ότι $\theta=30^\circ$, οπότε και ο νανοσωλήνας είναι τύπου armchair. Για γωνίες μεταξύ 0 και 30° ο νανοσωλήνας είναι τύπου chiral [8].

1.1.2.2. Ιδιότητες

Οι CNTs παρέχουν εξαιρετικές προοπτικές λόγω των ιδιοτήτων τους, οι οποίες εξαρτώνται από τη δομή και τις διαστάσεις των νανοσωλήνων, κάτι που τους καθιστά θεμελιώδη κατηγορία υλικών μελέτης και εξερεύνησης του μικρόκοσμου. Η διάμετρος, η χειρομορφία (chirality) και το είδος τους (δομή Zigzag, Armchair, Chiral), καθορίζουν τις ιδιότητες που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες [11]. Οι εξαιρετικές τους ιδιότητες από άποψη μηχανικής αντοχής, ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας ή ακόμα και οι οπτικές τους ιδιότητες, προσφέρουν πολλές δυνατότητες για βιομηχανικές εφαρμογές [9]. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων φαίνεται εξαιρετικά χρήσιμος σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, όπως τα δομικά υλικά, οι επικαλύψεις, η αεροναυπηγική και η βιοϊατρική.

Μηχανικές Ιδιότητες

Οι CNTs παρουσιάζουν πυκνότητα $\rho \sim 1,5 \text{ g/cm}^3$ και αντοχή εφελκυσμού της τάξης των δεκάδων GPa. Πρόκειται για ένα από τα πιο σκληρά υλικά που υπάρχουν με θεωρητική τιμή μέτρου Young της τάξης των TPa. Επίσης παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας της τάξης των εκατοντάδων W/(mK), ενώ οι ηλεκτρικές ιδιότητες τους είναι επίσης εξαιρετικές, καθώς μπορούν να φέρουν τεράστιες πυκνότητες ρεύματος της τάξης των εκατοντάδων MA/cm³. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι βασικές μηχανικές ιδιότητες των CNTs και παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές αυτών σε σχέση με το είδος και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους, κατόπιν βιβλιογραφικής ανασκόπησης.

Μέτρο Ελαστικότητας: Η γνώση του μέτρου ελαστικότητας για ένα υλικό αποτελεί ένα πρώτο βήμα προς τη χρήση του υλικού σε διάφορες εφαρμογές. Το μέτρο του Young συνδέεται άμεσα με τη συνεκτικότητα του στερεού και συνεπώς με τους χημικούς δεσμούς που συνδέουν τα άτομα. Ένα μοριακό στερεό έχει συνήθως χαμηλό μέτρο Young, καθώς οι δεσμοί van der Waals είναι ασθενείς, σε αντίθεση με ένα στερεό με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι αρκετά ισχυροί [10]. Συγκρίνοντας την δύναμη των δεσμών, ο γραφίτικός sp² δεσμός των νανοσωλήνων άνθρακα είναι περίπου 33% πιο δυνατός από τον sp³ δεσμό του διαμαντιού, το οποίο αποτελεί το σκληρότερο υλικό στη φύση [7].

Σύμφωνα με την κλασική θεώρηση, το μέτρο του Young εκφράζεται ως η δεύτερη παράγωγος της ενέργειας παραμόρφωσης του συστήματος προς τον όγκο αυτού στην ισορροπία. Η ελαστική θεωρία συνεχούς μέσου προβλέπει ότι η ενέργεια παραμόρφωσης είναι ανάλογη του $1/R^2$, όπου R είναι η ακτίνα του νανοσωλήνα [5], με ελαστική σταθερά ίση με τη C₁₁ του γραφίτη [10], η οποία είναι πειραματικά αποδεκτή στα 1.06TPa [7], ανεξάρτητα από τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Επομένως, με τη συγκεκριμένη προσέγγιση δεν αναμένεται αλλαγή του μέτρου ελαστικότητας τυλίγοντας ένα φύλλο γραφενίου σε κύλινδρο. Αυτό συμβαίνει γιατί στην παραπάνω προσέγγιση δεν έχει ληφθεί υπόψη η ατομική δομή του νανοσωλήνα. Αναμένεται η προσέγγιση αυτή να είναι σωστή μόνο για νανοσωλήνες σχετικά μεγάλης διαμέτρου. Για πιο μικρές διαμέτρους, η απόκλιση $1/R^2$ χρειάζεται μικρές διορθώσεις [10].

Σύμφωνα με τον κανόνα ανώτερης τάξης Cauchy-Born, για τους νανοσωλήνες “armchair” και “zigzag”, η επιρροή της χειραλικότητας δεν είναι σημαντική. Για σωλήνες με διάμετρο μικρότερη των 1.3nm, το μέτρο του Young εξαρτάται αρκετά από τη

διάμετρο. Όμως, για μεγαλύτερες διαμέτρους, η εξάρτηση γίνεται ασθενής. Έτσι, και για τα δύο προαναφερθέντα είδη νανοσωλήνων, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει με την αύξηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα και φτάνει ένα πλατώ, το οποίο αντιστοιχεί στο μέτρο ελαστικότητας του γραφίτη. Το ίδιο ισχύει και για νανοσωλήνες τύπου “chiral” [11].

Η πρώτη πειραματική μέτρηση του μέτρου Young πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα έγινε το 1996 από την ομάδα του Treacy [14]. Η μέση τιμή του μέτρου Young από τα συγκεκριμένα πειράματα βρέθηκε στα 1.8 TPa, ενώ το εύρος ήταν από 0.4 έως και 4.15 TPa. Η μεγάλη διασπορά των τιμών οφείλεται στη δυσκολία των μετρήσεων. Σε μια άλλη αναφορά, μετρήσεις που έγιναν από την ομάδα του Krishnan έδειξαν ότι η μέση τιμή του μέτρου Young σε μονοφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα ήταν 1.25 TPa [7]. Παρόλ’ αυτά, οι αβεβαιότητες στις μετρήσεις δεν επιτρέπουν τη σύγκριση μεταξύ των μέτρων ελαστικότητας πολυφλοϊικών και μονοφλοϊικών νανοσωλήνων [10]. Σύντομα μετά τις μετρήσεις από την ομάδα του Treacy, η ομάδα του Wong μέτρησε με διαφορετικό τρόπο, δηλαδή χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy ή AFM), το μέτρο ελαστικότητας των νανοσωλήνων και βρήκε παρόμοια αποτελέσματα, δηλαδή ένα μέσο όρο του μέτρου Young ίσο με 1.28 TPa [12].

Η ομάδα του Salvetat έκανε μετρήσεις σε νανοσωλήνες που αναπτύχθηκαν μέσω εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου και με καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών. Οι νανοσωλήνες που παράχθηκαν με τη δεύτερη μέθοδο είχαν περισσότερες ατέλειες σε σχέση με τους πρώτους, και η μετρούμενη τιμή του μέτρου Young ήταν μόλις 27 GPa, εν αντιθέσει με τη μέση τιμή των 0.87 TPa που μετρήθηκε για τους νανοσωλήνες που παράχθηκαν με τη μέθοδο της εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου. Τα παραπάνω δείχνουν ότι οι δομικές ατέλειες στους νανοσωλήνες άνθρακα επηρεάζουν το μέτρο ελαστικότητας [7]. Έρευνες που έγιναν από τις ομάδες των Lu, Hernandez, και Sanchez-Portal, έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας των νανοσωλήνων είναι ανεξάρτητο από τη διάμετρο τους, με εξαίρεση πολύ μικρές διαμέτρους, όπου λόγω της μεγάλης καμπυλότητας, ασθενούν οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων.

Πίνακας 1: Τιμές μέτρου ελαστικότητας από πειραματικές μελέτες

Ερευνητική ομάδα	Τύπος CNTs	Μορφολογικά χαρακτηριστικά	Μέτρο ελαστικότητας (TPa)
Treacy, et. al. [13] (θερμικές δονήσεις)	MWCNTs	d = 5.6 – 24.8 nm l = 0.66 – 5.81 μm	M.O. 1.8
Krishnan, et. al. [14]	SWCNTs	d = 1 -17 Å	1.25
Wong, et. al. [12]	MWCNTs	d = 32.9nm	1.28
Salvetat, et. al. [15] (AFM)	SWCNTs	Συστοιχίες: d =20nm	0.87 TPa (arc-discharge) 27GPa (CVD)
Pan, et. al. [16]	MWCNTs	Συστοιχίες: l = 2mm	0.45 (ίνες CNTs)

Μέτρο Διάτμησης: Σύμφωνα με την ομάδα του Lu, το μέτρο διάτμησης των νανοσωλήνων άνθρακα είναι περίπου 0.5TPa, το οποίο είναι συγκρίσιμο με αυτό του διαμαντιού [19]. Για διαμέτρους μεγαλύτερες των 2nm, το μέτρο διάτμησης παύει να εξαρτάται από τη διάμετρο των νανοσωλήνων. Επιπλέον, η επίδραση της χειραλικότητας είναι ασήμαντη [11, 17]. Βάσει της έρευνας της ομάδας του Wang [11], το μέτρο διάτμησης για νανοσωλήνες τύπου “armchair” και “zigzag” αυξάνει με την αύξηση της διαμέτρου και μετά τα 1.3nm τείνει στην τιμή 0.24TPa. Έπεται πίνακας με τις μετρήσεις του μέτρου διάτμησης:

Πίνακας 2: Τα μέτρα διάτμησης που μετρήθηκαν από κάθε ερευνητική ομάδα.

Ερευνητική ομάδα	Τύπος CNTs	Μορφολογικά χαρακτηριστικά	Μέτρο διάτμησης (TPa)
Lu, et. al. [18] (Θεωρητική)	SWCNTs MWCNTs	d = 0.34 – 13.56 nm d = 0.34 – 3.39 nm	0.436-0.478 0.436-0.541
Wang, et. al. [11] (Θεωρητική)	SWCNTs	d = 0.2-2nm	0.24
Salvetat, et. al. [15] (AFM)	SWCNTs	Συστοιχίες: d =20nm	1 GPa

Αντοχή: Το μέτρο του Young ουσιαστικά μετράει την απόκριση των νανοσωλήνων σε αξονική παραμόρφωση μέσα στην ελαστική περιοχή. Ωστόσο, για τις πρακτικές εφαρμογές, είναι σημαντικό να κατανοηθούν και οι μηχανικές ιδιότητες τους μετά την ελαστική περιοχή, δηλαδή στην πλαστική περιοχή, όπου συμβαίνει μη αναστρέψιμη παραμόρφωση [7]. Όπως όλα τα ομοιοπολικά υλικά, έτσι και οι νανοσωλήνες άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ψαθυροί, ανεξάρτητα της διαμέτρου ή της χειραλικότητάς τους. Η ελαστικότητα τους δεν οφείλεται λοιπόν σε πλαστική παραμόρφωση, αλλά στην υψηλή αντοχή τους και την ικανότητα να παραμορφώνουν το εξαγωνικό τους δίκτυο για να χαλαρώνουν τις τάσεις που δέχονται [10].

Η ανάλυση με θεωρητικά μοντέλα προβλέπει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγάλη εφελκυστική αντοχή στην κατεύθυνση του άξονά τους [19]. Σύμφωνα με το μοντέλο του Nardelli, η μέγιστη θεωρητική παραμόρφωση πριν τη θραύση είναι περίπου 6% [22]. Σύμφωνα με έρευνες της ομάδας του Belytschko το 2002, νανοσωλήνες χωρίς ατέλειες στη δομή τους έχουν ένα εύρος παραμόρφωσης πριν την αστοχία από 10% έως και 16%. Για αστοχία με παραμόρφωση που φτάνει στο 13% του αρχικού μήκους του νανοσωλήνα, η αντοχή σε εφελκυσμό φτάνει τα 65GPa. Σ' αυτή τη μελέτη ερευνήθηκε επίσης και η επίδραση της χειραλικότητας των νανοσωλήνων στην εφελκυστική αντοχή και βρέθηκε ότι υπάρχει μια μέτρια επίδραση. Οι τιμές της αντοχής είχαν εύρος από 93.5GPa έως και 112GPa, για παραμορφώσεις από 15.8% έως 18.7% αντίστοιχα [20].

Πειράματα από την ομάδα του Yu έδειξαν ότι για μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα οι τιμές εφελκυστικής αντοχής είναι από 13 έως 52GPa. Αντίστοιχα, για πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες βρέθηκε ότι η εφελκυστική τους αντοχή κυμαίνεται από 11 έως 63GPa [19]. Στις μετρήσεις στους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες βρέθηκε ότι ο εξωτερικός φλοιός σπάει κατά τη διάρκεια της φόρτισης [5]. Επιπλέον η μέγιστη παραμόρφωση πριν τη θραύση βρέθηκε ίση με 5.3%, οπότε είναι σύμφωνη με το προαναφερθέν θεωρητικό μοντέλο του Nardelli [19]. Μετρήσεις από την ομάδα του Walters έδειξαν ότι σε συστοιχία από μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα η ελάχιστη

εφελκυστική αντοχή είναι περίπου 45 GPa, δηλαδή είκοσι φορές μεγαλύτερη από αυτή ατσαλιών υψηλών αντοχών. Επίσης βρέθηκε ότι η μέγιστη παραμόρφωση είναι 5.8% [21].

Τα προαναφερθέντα πειράματα έγιναν με άμεσο τρόπο, δηλαδή το φορτίο εφαρμόστηκε κατευθείαν στους νανοσωλήνες. Για να αποφευχθούν οι δυσκολίες που εμπεριέχουν οι συγκεκριμένες μετρήσεις, έχουν χρησιμοποιηθεί και έμμεσες μέθοδοι μέτρησης [5]. Η ομάδα του Wagner μέτρησε έμμεσα την εφελκυστική αντοχή πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα ενσωματωμένους σε μήτρα πολυμερούς και ήταν της τάξης των 55GPa [22]. Κατά παρόμοιο τρόπο, η ομάδα του Li βρήκε ότι για συστοιχίες μονοφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα η αντοχή σε εφελκυσμό κυμαίνεται περίπου στα 7.5GPa, ενώ για ένα νανοσωλήνα κυμαίνεται στα 22.2GPa [23].

Αντιστοίχως, ο λυγισμός είναι η αποτυχία ενός υλικού κάτω από κάποιο θλιπτικό φορτίο. Υπάρχουν δύο μορφές λυγισμού, ο απλός λυγισμός και ο κρίσιμος λυγισμός. Στην πρώτη περίπτωση, ο νανοσωλήνας απλώς παραμορφώνεται σχηματίζοντας μια καμπύλη, η οποία παραμένει και μετά το πέρας της φόρτισης. Στη δεύτερη περίπτωση, υπάρχει ένα σημείο στο οποίο ο νανοσωλήνας σχηματίζει μια γωνία κατά μήκος του, ενώ αποκτά μεγαλύτερη καμπυλότητα από την πρώτη περίπτωση [24]. Λόγω της μεγάλης αντοχής σε εφελκυσμό που έχουν οι νανοσωλήνες στο επίπεδο τους, αναμένεται να έχουν υψηλές τιμές αντοχής σε κάμψη, αφού αυτή εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από το μέτρο του Young [28].

Σε έρευνα που έκανε η ομάδα του Falvo, βρήκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι εξαιρετικά ελαστικοί κάτω από υψηλές τάσεις, ενώ αντιστέκονται στην αστοχία ακόμα και μετά από πολλές φορτίσεις, δηλαδή είναι ανθεκτικοί σε κόπωση [25]. Η ομάδα του Jensen έκανε πειράματα θλιπτικής αντοχής σε πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα. Βρήκαν ότι πριν περάσει στη φάση του κρίσιμου λυγισμού, ο νανοσωλήνας επιδεικνύει εντελώς ελαστική συμπεριφορά, ενώ το κατώτατο όριο της καμπτικής αντοχής του τέθηκε στα 1.7GPa. Όμως όταν περάσει τη φάση αυτή, έχει παραμορφωθεί πλαστικά, το οποίο σημαίνει ότι έχει υποστεί μόνιμη παραμόρφωση στην ατομική του δομή [24]. Η ομάδα του Lourie το 1998 μελέτησε την αντοχή σε θλίψη πολυφλοϊικών νανοσωλήνων, οι οποίοι ήταν ενσωματωμένοι σε πολυμερική μήτρα, και βρήκε τιμές από 116.7GPa έως 151GPa. Όμως, οι νανοσωλήνες, υπό μεγάλα φορτία, καταρρέουν και δημιουργούν όρη και κοιλάδες, ένα φαινόμενο που καλείται «buckling», στο εσωτερικό μέρος του νανοσωλήνα [26]. Τα όρη και οι κοιλάδες τα οποία δημιουργούνται κατά το φαινόμενο αυτό βρέθηκε ότι είναι περιοδικά και αντιστρέψιμα. Τοπικές παραμορφώσεις μέχρι και 16% παρατηρήθηκαν χωρίς να αστοχήσει ο νανοσωλήνας [25]. Είναι φανερό ότι αυτές οι ατέλειες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες και την αντοχή θραύσης. Το παραπάνω φαινόμενο συμβαίνει μόνο σε νανοσωλήνες μεγάλης διαμέτρου. Σε πιο λεπτούς νανοσωλήνες, βρέθηκε ότι σπάνε υπό μεγάλα θλιπτικά φορτία. Όσον αφορά την αντοχή σε κάμψη, η ομάδα του Wong το 1997 βρήκε μια μέση τιμή της αντοχής κάμψης στα 14.2GPa, με υψηλότερη τιμή τα 28.5GPa[15].

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι παραπάνω τιμές εφελκυστικής, θλιπτικής και καμπτικής αντοχής που βρέθηκαν:

Πίνακας 3: Σύνοψη αντοχής και παραμόρφωσης CNTs.

Ερευνητική ομάδα	Τύπος CNTs / Μορφολογικά χαρακτηριστικά	Μέγιστη παραμόρφωση (%)	Εφελκυστική αντοχή (GPa)	Καμπτική αντοχή (GPa)
Θεωρητικές Μελέτες - Μοντελοποιήσεις				
Nardelli, et. al. [27]	SWCNTs d = 0.8 - 1.6nm	6	-	
Belytschko, et. al. [20]	SWCNTs d = 0.76nm, l = 4.24nm	15.8-18.7	93.5 - 112	
Πειραματικές Μελέτες				
Yu, et. al. [19] (AFM)	SWCNTs d = 13-36nm, l = 1.80-10.00μm	5.3	13-52	
Walters, et. al. [21] (AFM)	SWCNTs (Συστοιχίες)	5.8	45	
Pan, et. al. [16] (stress-strain puller)	MWCNTs (Συστοιχίες: l = 2mm)		1.72	
Wagner, et. al. [22] (composite)	MWCNTs d = 8.4 -16.6nm		55	
Jensen, et. al. [24] (AFM)	MWCNTs d = 12.8nm, l = 610nm			1.7
Lourie, et. al. [26] (composite)	MWCNTs d = 7.3-65.2 nm	Έως 16	116.7 - 151	
Wong, et. al. [12] (AFM)	MWCNTs d = 32.9nm			14.2 ± 8.0 Max = 28.5

Όπως γίνεται φανερό από τα ανωτέρω αποτελέσματα, το μέτρο Young εξαρτάται από την διάμετρο των CNTs. Νανοσωλήνες με μικρή διάμετρο εμφανίζουν μεγαλύτερη ελαστικότητα κατά την επιβολή εξωτερικών τάσεων. Για νανοσωλήνα μονού τοιχώματος διαμέτρου 1 με 2 nm το μέτρο Young παίρνει την μέγιστη τιμή γύρω στο 1 TPa. Το μέτρο Young για ένα νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι μεγαλύτερο με τυπική τιμή από 1,1 έως 1,3 TPa. Αυτό οφείλεται στο ότι υπάρχει επιπλέον συνεισφορά στο μέτρο Young από την δυναμική σύζευξη ανάμεσα στους ομοαξονικούς νανοσωλήνες. Οι συστοιχίες SWCNTs δεν εμφανίζουν τιμές του μέτρου ελαστικότητας πιο μεγάλες από αυτές των MWCNTs 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 διατμητικές τάσεις. Οι πειραματικές μετρήσεις αναδεικνύουν και μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικές τιμές κυρίως στην περίπτωση των MWCNTs οι οποίοι περιέχουν ατέλειες ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής τους. Γενικά η ανθεκτικότητα των CNTs εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα τους και από το πλήθος ατελειών (ζευγάρια πενταγωνικών-επταγωνικών δακτυλίων, κοιλότητες, προσμίξεις) που παρευρίσκονται στην δομή [28].

Όλες οι παραπάνω ιδιότητες μπορούν να δικαιολογήσουν την ενθουσιώδη αποδοχή των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα από την επιστημονική κοινότητα και την έντονη επιθυμία της βιομηχανίας για τη χρήση τους σε πολλές εφαρμογές, που προς το παρόν περιορίζεται από το υψηλό κόστος παρασκευής τους.

1.2. Τεχνικές Χαρακτηρισμού Μονοδιάστατων Νανοδομών Άνθρακα

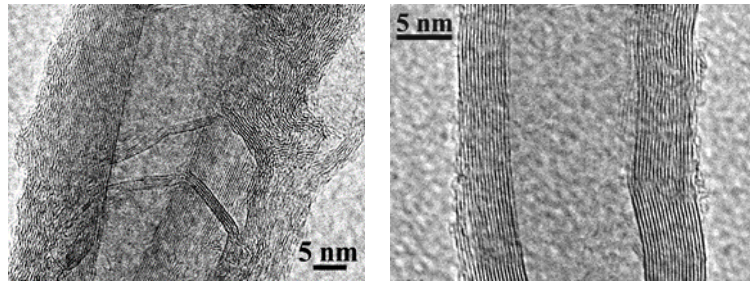
Ο χαρακτηρισμός των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα περιλαμβάνει τον καθορισμό του είδους της νανοδομής, της χημικής σύστασης, της επιφανειακής χημείας, της μορφολογίας και πιθανών ατελειών της κρυσταλλικής δομής, όπως και προσμίξεων [29]. Για το λόγο αυτό, μια ποικιλία τεχνικών χαρακτηρισμού αξιοποιείται προκειμένου να καθοριστούν τα ανωτέρω χαρακτηριστικά [30].

1.2.1. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός με SEM και TEM

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα (νανοϊνών και νανοσωλήνων στην περίπτωση της παρούσας διατριβής) μπορούν να μελετηθούν μέσω της μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και της μικροσκοπίας διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM). Συγκεκριμένα χαρακτηριστικά μπορούν να ποσοτικοποιηθούν, όπως το μήκος, η εσωτερική και εξωτερική διάμετρος, το πάχος των τοιχωμάτων και οι αποστάσεις αυτών. Μέσω SEM προσδιορίζονται τα ακόλουθα:

- Μορφολογία (κατά πόσο οι δομές είναι ινώδεις, αν εμφανίζουν διακλαδώσεις, σπείρες, κτλ)
- Ύπαρξη ή όχι προσανατολισμού
- Ομοιογένεια (ύπαρξη προσμίξεων, π.χ. νεφελώματα που υποδεικνύουν άμορφο άνθρακα, συσσωματώματα καταλύτη, σφαιρικές δομές, κτλ).
- Εξωτερική διάμετρος νανοδομών
- Αποστάσεις μεταξύ των νανοδομών
- Επιφάνεια νανοδομών (ύπαρξη ή όχι τραχύτητας)
- Εκτίμηση μήκους (προσεγγιστικά με βάση το scale bar)

Επιπλέον, ποσοτικοποιώντας το ποσοστό των ανεπιθύμητων δομών ανά περιοχή του δείγματος, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί ο βαθμός καθαρότητας του παραγόμενου υλικού (π.χ. 90% ινώδεις νανοδομές, 5% σφαιρικά σωματίδια και 5% ακανόνιστα σωματίδια). Τα συνήθη SEM μπορούν να ανιχνεύσουν δομές άνω των 5 nm σε διάμετρο, ενώ τα SEM εκπομπής πεδίου, μπορούν να ανιχνεύσουν δομές της τάξης του 1 nm. Για λόγους προτυποποίησης των μετρήσεων, προτείνεται η καταγραφή εικόνων στη σειρά μεγεθύνσεων 20 X, 500 X, 2500 X, 5000 X, 15000 X και 50000 X. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η συνολική μορφολογία του δείγματος. Στα 20 X και 500 X, προσδιορίζεται εάν το δείγμα αποτελείται από δεσμίδες, πεπλεγμένες ινώδεις δομές, σφαιρικά ή ινώδη συσσωματώματα, ακανόνιστα σωματίδια κλπ. Στα 2500 X και 5000X, είναι δυνατόν να ποσοτικοποιηθεί ο βαθμός καθαρότητας, ειδικότερα αν χρησιμοποιηθεί στατιστικά ορθός αριθμός εικόνων (τουλάχιστον 5 εικόνες SEM με την ίδια μεγέθυνση). Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (άνω των 20000 X), μετράται η διάμετρος και άλλα στοιχεία ενδιαφέροντος όπως διακλαδώσεις, σπείρες, κτλ. Ειδικότερα για τη μέτρηση της διαμέτρου και της μορφολογίας της εξωτερικής επιφάνειας συνιστάται η συνδυαστική μελέτη με TEM [29]. Αντίστοιχα, για τη μελέτη της εσωτερικής δομής, μόνο η TEM μπορεί να δώσει πληροφορίες και να διακρίνει τους CNTs από τις CNFs, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 5: Εικόνα TEM από CNF αριστερά και από CNT δεξιά [31].

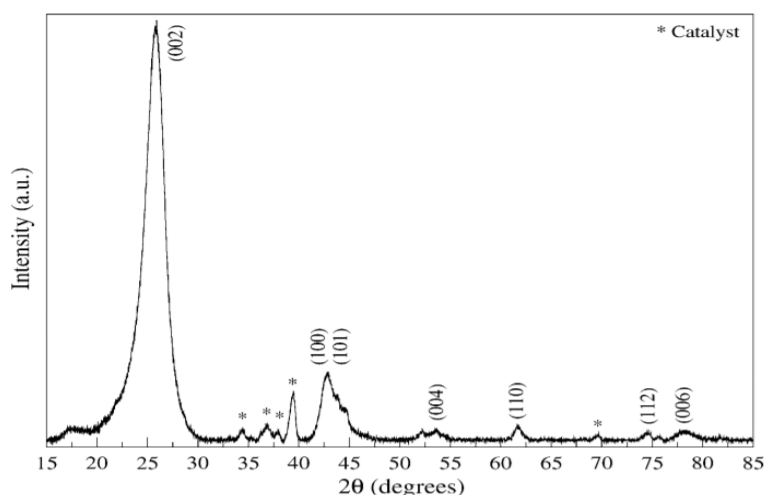
Ήδη, έχουν αναπτυχθεί αλγόριθμοι και εργαλεία βασισμένα στην ανάλυση εικόνας, που μπορούν να ποσοτικοποιήσουν και να διαφοροποιήσουν ινώδεις από ακανόνιστες νανοδομές, προκειμένου να υπάρξει ένας αυτοματοποιημένος έλεγχος της μορφολογίας και καθαρότητας των παραγόμενων υλικών [32].

1.2.2. Περίθλαση Ακτίνων (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X είναι μια μη καταστροφική μέθοδος η οποία προσφέρει πληροφορίες σε σχέση με τις αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων, τις παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος και πιθανές προσμίξεις. Ειδικότερα για τα CNTs, τα οποία έχουν πολλαπλούς προσανατολισμούς σε σχέση με τη δέσμη των ακτίνων X, είναι δυνατόν να ποσοτικοποιηθεί η διάμετρός τους και να προσδιοριστεί η χειρομορφία τους. Ακόμα, για τα MWCNTs, μπορεί να προσδιοριστεί και ο αριθμός των τοιχωμάτων τους. Κατ' αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται ένας στατιστικός χαρακτηρισμός των CNTs. Λόγω της γραφιτικής φύσεως των CNTs, τα βασικά στοιχεία που εντοπίζονται σε ένα φάσμα XRD, είναι παραπλήσια αυτών του καθαρού γραφίτη. Συγκεκριμένα:

- a) Κορυφές της οικογένειας $(0\ 0\ 2\ l)$ που αναφέρονται στο γραφίτη και από τις οποίες μπορεί να υπολογιστούν οι αποστάσεις μεταξύ των φλοιών, μέσω του νόμου του Bragg.
- b) Κορυφές της οικογένειας $(h\ k\ 0)$ που οφείλονται στην εξαγωνική δομή του γραφενίου.

Ως εκ τούτου, η XRD δεν επιτρέπει τη διάκριση των γραφιτικών νανοδομών άνθρακα, αλλά συνεισφέρει στον έλεγχο καθαρότητας του δείγματος ως προς την ύπαρξη καταλυτών, προσμίξεων και λειτουργικών ομάδων [33]. Παρ' όλα αυτά, η θέση της κορυφής $(0\ 0\ 2\ l)$ μετατοπίζεται από γωνία $2\theta=26,5^\circ$ για το γραφίτη, σε $2\theta=26^\circ$ για τα SWCNTs. Επιπλέον, η συγκεκριμένη κορυφή είναι συνήθως διευρυμένη στις μικρότερες γωνίες για τα CNTs εν συγκρίσει με τις άλλες γραφιτικές δομές, δημιουργώντας μια ασυμμετρία, που οφείλεται στην ύπαρξη διαφορετικών κρυσταλλικών ειδών. Δύο κύριες δομές επικρατούν και είναι δύσκολο να διαχωριστούν: σημεία καθαρά γραφιτικά, με στοιβαγμένα φύλλα γραφενίου, και περιτυλιγμένα φύλλα γραφενίου, που αποτελούν τους νανοσωλήνες. Η ένταση και το πλάτος των κορυφών σχετίζεται με τον αριθμό των φλοιών και τις μεταβολές των αποστάσεων τους, σε διαταραχές του πλέγματος και στον προσανατολισμό των CNTs σε σχέση με τη δέσμη των ακτίνων X [34]. Αντίστοιχα, οι κορυφές $(h\ k\ 0)$ εμφανίζουν ασυμμετρία, λόγω της καμπυλότητας των CNTs [35]. Η μέση διάμετρος των CNTs μπορεί επίσης να υπολογιστεί μέσω της σχέσης Debye-Scherrer από την κορυφή $(0\ 0\ 2)$ [36].



Εικόνα 6: Τυπικό διάγραμμα XRD για MWCNTs [36].

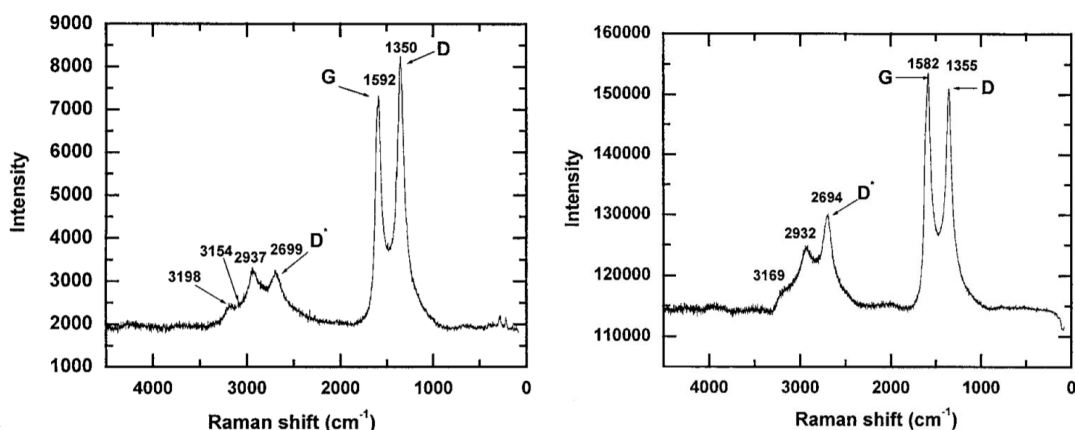
1.2.3. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman παρέχει πληροφορίες σχετικά με την καθαρότητα, τα ελαττώματα και τον προσανατολισμό των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, και είναι η τεχνική που μπορεί να διακρίνει την ύπαρξη MWCNTs σε σχέση με άλλες αλλοτροπικές δομές άνθρακα [37]. Ενώ για τα SWCNTs, η τεχνική Raman περιγράφει πολύ καλά τις δομικές ιδιότητες, στην περίπτωση των MWCNTs, η ερμηνεία των φασμάτων καθίσταται περίπλοκη [38]. Παρ' όλα αυτά, αρκετές μελέτες αξιοποιούν τη Raman τόσο για ποιοτικό, όσο και για ποσοτικό χαρακτηρισμό των MWCNTs. Η ερμηνεία των φασμάτων για τα MWCNTs συνήθως βασίζεται σε καλά εδραιωμένα αποτελέσματα που λαμβάνονται για τα SWCNTs. Το τυπικό φάσμα ενός SWCNT περιλαμβάνει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά [29, 39]:

- Κορυφή χαμηλής συχνότητας ($<200 \text{ cm}^{-1}$), που αφορά την ακτινική «αναπνοή» (Radial Breathing Mode-RBM) των νανοσωλήνων. Αυτή η κορυφή απουσιάζει από το γραφίτη και είναι το δακτυλικό αποτύπωμα ενός SWCNT. Η συχνότητα των δονήσεων αυτών εξαρτάται μόνο από τη διάμετρο του SWCNT, και μάλιστα είναι αντιστρόφως ανάλογη αυτής, γι' αυτό τα RBM δεν ανιχνεύονται συνήθως για $d > 2 \text{ nm}$.
- Η ομάδα κορυφών περίπου στα 1340 cm^{-1} , ονομάζεται "D-band" και αποδίδεται στην παρουσία διαταραχών στα γραφικά υλικά. Η ζώνη D που εμφανίζεται σε νανοσωλήνες θεωρείται συχνά ως μέτρο «διαταραχής» όπως και στο γραφίτη.
- Η ομάδα κορυφών στην περιοχή $1550\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ αποτελεί τη "G-band". Στον γραφίτη, υπάρχει μία μόνο κορυφή στα 1582 cm^{-1} και αντιστοιχεί στις εφραπτομενικές δονήσεις των ατόμων άνθρακα. Αυτή η κορυφή αποτελεί μέτρο της γραφιτικής δομής. Στους νανοσωλήνες, η ζώνη G αποτελείται από δύο στοιχεία (G+ και G-) που οφείλονται στον περιορισμό των δονήσεων περιμετρικά του πλέγματος. Η ζώνη G+ αντιστοιχεί σε ατομικές μετατοπίσεις κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα και είναι ανεξάρτητη από τη διάμετρο, ενώ αντιθέτως, η ζώνη G-, αντιστοιχεί στις περιφερειακές ατομικές μετατοπίσεις και διαφοροποιείται για ημιαγωγίμους και μεταλλικούς CNTs.

- d) Η κορυφή περίπου στα 2600 cm^{-1} , είναι ένας απόηχος ή αρμονική δεύτερης τάξης του D-band. Αναφέρεται ως G' , D^* ή $2D$. Η ζώνη G' προκύπτει από σκέδαση δεύτερης τάξης δύο φωνονίων και προκαλεί ανελαστικά φωνόνια.
- e) Κορυφές δεύτερης τάξης είναι επίσης ορατές στο $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, αλλά δεν έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της σχετικά χαμηλής έντασης τους.

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται κυρίως για την αποτίμηση της καθαρότητας και ποιότητας του δείγματος των μονοδιάστατων νανομοδών άνθρακα. Συνήθεις πρακτικές αξιοποιούν το λόγο εντάσεων των κορυφών D και G (I_D/I_G). Όσο μικρότερη είναι η τιμή του λόγου, και ιδανικότερα <1 , τόσο λιγότερες ατέλειες εντοπίζονται στο δείγμα, το οποίο χαρακτηρίζεται ως καλώς ποιοτικά. Πολλές φορές όμως, ο λόγος αυτός δεν είναι ενδεικτικός της καθαρότητας, λόγω της ύπαρξης άλλων ανθρακούχων προσμίξεων στο δείγμα ή του επιλεγμένου μήκους κύματος laser (π.χ. κόκκινου). Πρόσφατα προτάθηκε η χρήση της G' κορυφής για τον υπολογισμό του λόγου, καθώς η G' προέρχεται από τις δονήσεις δύο φωνονίων [40].



Εικόνα 7: Φάσμα Raman για CNFs (αριστερά) και CNTs (δεξιά) [41].

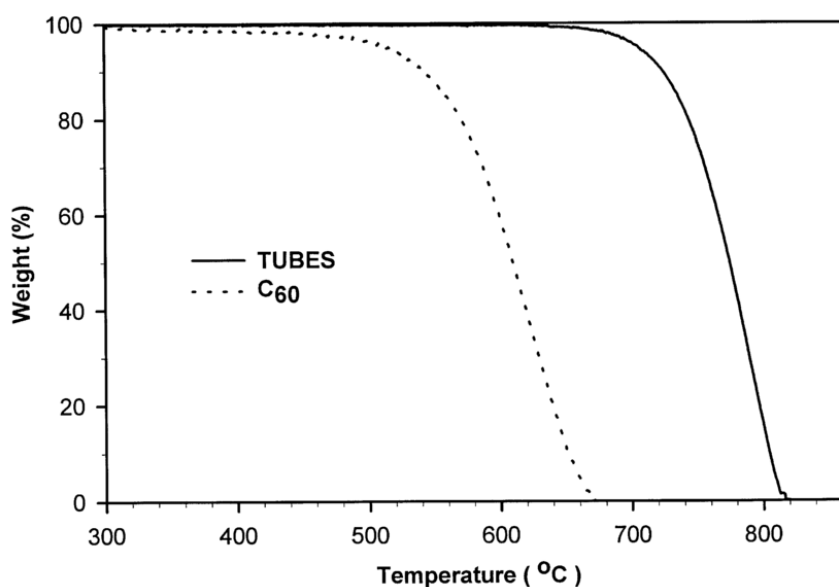
1.2.4. Θερμοβαρυστική Ανάλυση (TGA)

Καμία εκ των υφιστάμενων τεχνικών χαρακτηρισμού δεν μπορεί να καθορίσει πλήρως την καθαρότητα των νανοδομών άνθρακα. Ο ορισμός των «100% καθαρών» MWCNTs δεν ευσταθεί, καθώς όταν αναφερόμαστε σε πλήθος MWCNTs, αυτά θα έπρεπε να είναι όλα όμοια και το καθένα να αποτελείται από έναν καθορισμένο αριθμό ατόμων άνθρακα. Επομένως, η καθαρότητα αναφέρεται στη φύση του δείγματος και στην πιθανή ύπαρξη προσμίξεων (άλλες, μη επιθυμητές μορφές άνθρακα, όπως άμορφος ή γραφιτικός άνθρακας, άλλες νανοδομές όπως SWCNTs, CNFs ή φουλερένια, ακαθαρσίες μετάλλων και άλλα χημικά είδη που συνδέονται με το νανοσωλήνες).

Παρ' όλα αυτά, για τον έλεγχο ποιότητας της κάθε παρτίδας και ειδικότερα σε βιομηχανική κλίμακα, το TGA είναι αναμφισβήτητο το πιο κοινό και πρακτικό εργαλείο. Το TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού και να ποσοτικοποιήσει την καθαρότητά του. Τα σημαντικά στοιχεία που εντοπίζονται σε μια καμπύλη απώλειας βάρους είναι η θερμοκρασία έναρξης της

απώλειας, η θερμοκρασία οξείδωσης και η υπολειμματική μάζα. Η θερμοκρασία οξείδωσης ορίζεται ως το σημείο της μέγιστης απώλειας βάρους και προσδιορίζεται από την κορυφή της παραγώγου της απώλειας βάρους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (DTA). Η θερμοκρασία οξείδωσης ορίζεται και ως θερμική σταθερότητα του υλικού. Η υπολειμματική μάζα στο TGA των CNTs συνήθως αποδίδεται στο μεταλλικό καταλύτη ως προϊόν οξείδωσης αυτού. Η υπολειμματική μάζα μπορεί να κυμαίνεται από περίπου 0% έως 50%, ανάλογα με την ποιότητα και ομοιογένεια του υλικού [29].

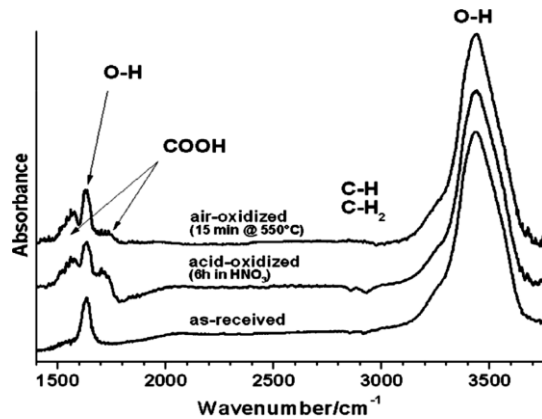
Έχει αποδειχθεί ότι MWCNTs με υψηλή κρυσταλλικότητα είναι ανθεκτικότερα στην οξείδωση σε σύγκριση με άλλες μορφές άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων, αιθάλης, γραφίτη και φουλερενίων [42]. Η θερμική σταθερότητα αποδίδεται άμεσα σε αρωματικούς δεσμούς της δομής των MWCNTs, αλλά επηρεάζεται και από τον αριθμό των τοιχωμάτων, την παρουσία και τη σύνθεση του καταλύτη, τις ατέλειες των CNTs, και την παρουσία άλλων υλικών μέσα το δείγμα (π.χ. άμορφος άνθρακας, γραφιτικά σωματίδια). Το πλήθος των κορυφών που παρατηρούνται σε ένα διάγραμμα DTA είναι δείκτης της καθαρότητας υλικού. Το πλάτος της κορυφής επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δείξει την καθαρότητα του υλικού, καθώς όσο στενότερη είναι η κορυφή τόσο καθαρότερο το υλικό. Είναι κοινώς αποδεκτό ότι οι άμορφοι άνθρακες αποσυντίθενται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [43, 44], ακολουθούμενοι από τα SWCNTs, μετά τα MWCNTs και τέλος τα γραφιτικά σωματίδια. Η θερμοκρασία οξείδωσης για τα MWCNTs ποικίλλουν από υλικό σε υλικό, αλλά συνήθως κυμαίνονται από 400–650 °C. Ο άμορφος άνθρακας ως πρόσμιξη στα MWCNTs οξειδώνεται στους 200–300 °C, ενώ τα SWCNTs έχουν θερμοκρασία οξείδωσης περί των 350–500°C. Παρακάτω παρατίθεται ενδεικτικό διάγραμμα TGA για CNTs και φουλερένια.



Εικόνα 8: Ενδεικτικό διάγραμμα TGA που παρουσιάζει την απώλεια βάρους CNTs και φουλερενίων, αποδεικνύοντας την υψηλότερη θερμική σταθερότητα των CNTs [45].

1.2.5. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR)

Το FTIR χρησιμοποιείται συνήθως για τη διερεύνηση της τροποποίησης των νανοδομών άνθρακα ποιοτικά. Η κορυφή στα 1445 cm^{-1} θεωρείται μοναδική για τα MWCNTs [46]. Εν συνεχεία, εντοπίζονται κορυφές σχετικές ως προς τις οξυγονούχες ομάδες που συνήθως εμπεριέχονται στο δείγμα ή προσαρτούνται. Οι Osswald et al. αναφέρονται σε δύο κυρίαρχες κορυφές, στα 1600 και 3450 cm^{-1} , που σχετίζονται με δεσμούς O - H. Οι Kouklin et al. μελέτησαν MWCNTs διαμέτρου 60nm και ανέφεραν ενεργές κορυφές στα 1725 cm^{-1} (ομάδες -COOH), 1584 cm^{-1} (G-band), 1200 cm^{-1} (D-band) και κορυφές στην περιοχή των 3000 cm^{-1} που αποδίδονται σε ομάδες -CHx [47].

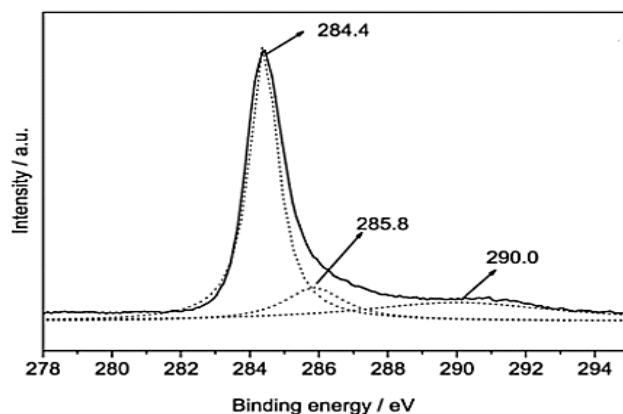


δεσμούς O - H. Οι Kouklin et al. μελέτησαν MWCNTs διαμέτρου 60nm και ανέφεραν ενεργές κορυφές στα 1725 cm^{-1} (ομάδες -COOH), 1584 cm^{-1} (G-band), 1200 cm^{-1} (D-band) και κορυφές στην περιοχή των 3000 cm^{-1} που αποδίδονται σε ομάδες -CHx [47].

Εικόνα 9: Ενδεικτικό φάσμα FTIR για MWCNTs σε καθαρή μορφή και κατόπιν οξείδωσης (θερμικής και χημικής) [48].

1.2.6. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με Ακτίνες X (XPS)

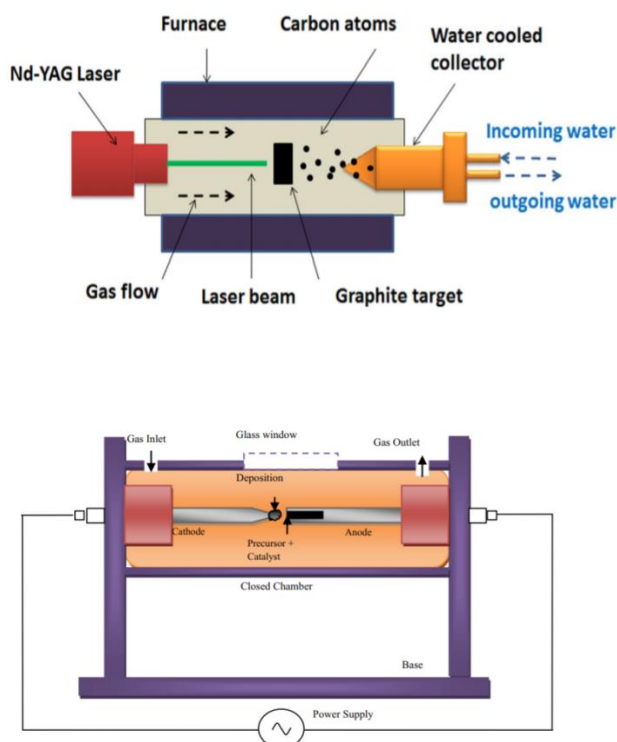
Η τεχνική XPS προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τη χημική δομή των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα. Χρησιμοποιείται ιδιαίτερως για την αποτίμηση των δομικών αλλαγών που πραγματοποιούνται κατόπιν χημικής τροποποίησης. Στην περίπτωση των CNFs, η γραφική τους φύση αποκαλύπτεται από χαρακτηριστικές κορυφές (σχετικά διευρυμένες) στα 291eV , στα 286.5eV λόγω απλών δεσμών με οξυγόνο και στα 289.5eV λόγω διπλών δεσμών με οξυγόνο [49]. Για την περίπτωση των CNTs, ενδιαφέρον προκαλεί η κορυφή C1s, η οποία αποτελείται από τρεις επιμέρους: στα 284.3eV που αφορά τον υβριδισμό sp^2 , στα 285eV που αφορά τον υβριδισμό sp^3 , κατ'αντιστοιχία με τα CNFs, η κορυφή στα 288.5eV , που αφορά δεσμούς με οξυγονούχες ομάδες [50]. Στον γραφίτη, η κορυφή C1s εμφανίζεται συνήθως στα 284.6eV , ενώ στα CNTs παρατηρείται μια αρνητική μετατόπιση περί των 0.3eV , η οποία οφείλεται στους ασθενέστερους δεσμούς C-C, λόγω της καμπτικής παραμόρφωσης των φύλλων γραφενίου και της μεγαλύτερης απόσταση μεταξύ των φλοιών [51]. Δίπλα παρουσιάζεται ενδεικτικό φάσμα XPS για CNTs.



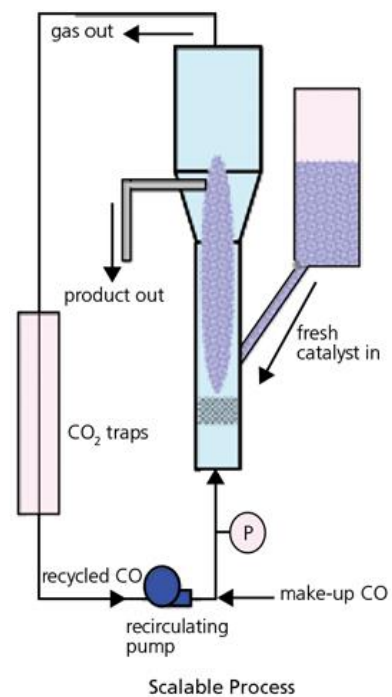
Εικόνα 10: Ενδεικτικό φάσμα XPS CNTs. Κορυφή C1s [52].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

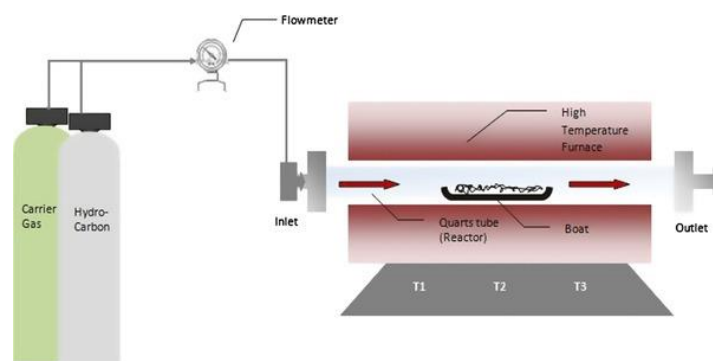
Οι CNTs μπορούν να παρασκευαστούν με ποικιλία μεθόδων, χαρακτηριστικότερες εξ' αυτών είναι: η εκκένωση ηλεκτρικού τόξου μεταξύ ηλεκτροδίων άνθρακα (arc-discharge) [32], η εξαχνωση γραφίτη με χρήση λέιζερ (laser ablation) [33], η μέθοδος μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (High pressure CO conversion- HiPCO) [34], καθώς και η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD) [35].



Εικόνα 11: Διατάξεις Arc-discharge[32] (άνω) και laser ablation [33] (κάτω) για την παραγωγή CNTs.



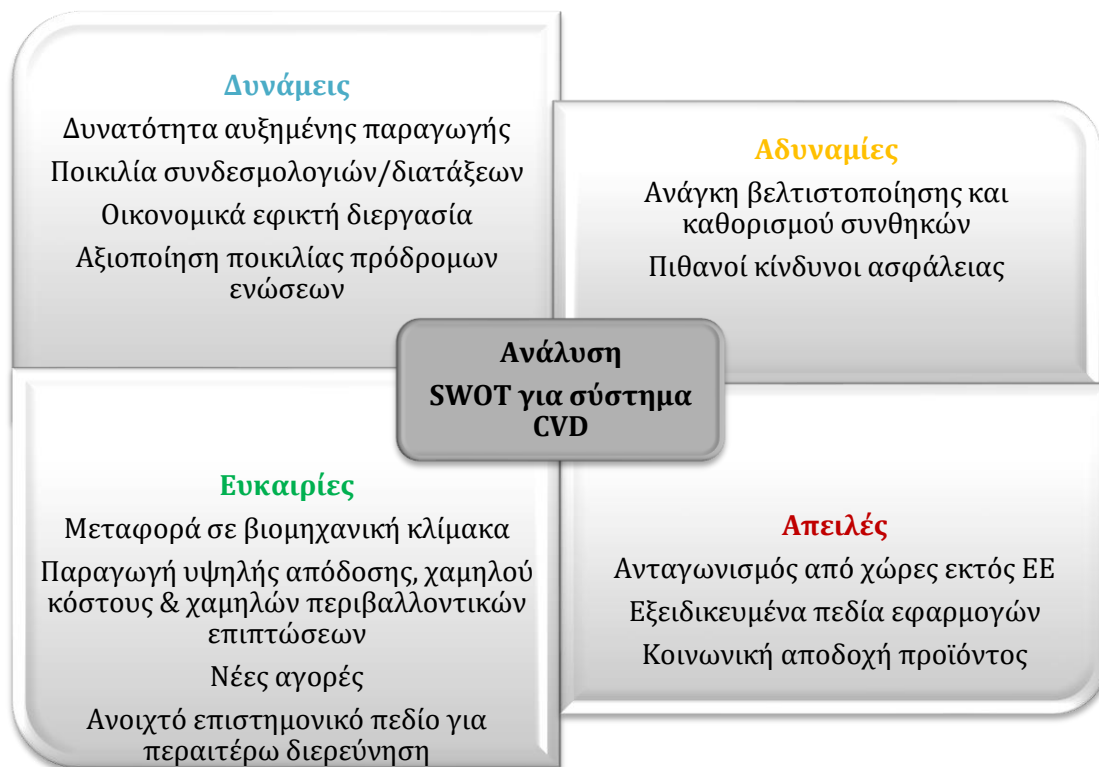
Εικόνα 12: Διατάξη HiPCO για την παραγωγή CNTs



Εικόνα 13: Διατάξη CVD για την παραγωγή CNTs [53].

Η CVD αποτελεί από τις πιο ελκυστικές μεθόδους παραγωγής CNTs εξ' αυτών που αναφέρθηκαν, λόγω του ότι είναι μία απλή διαδικασία που μπορεί να βρει εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα και είναι οικονομικότερη. Παρόλο που οι CNTs που παράγονται με τις άλλες τεχνικές έχουν πιο υψηλή κρυσταλλικότητα, είναι η μόνη που προσφέρει τη δυνατότητα ελέγχου της δομής των παραγόμενων νανοδομών [36]. Η διαδικασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για τον έλεγχο των διαμέτρων των CNTs, μέσω κατάλληλης διαμόρφωσης των διαμέτρων των σωματιδίων του καταλύτη [37]. Επίσης, παρέχει τη δυνατότητα για απευθείας ανάπτυξη των CNTs στις επιθυμητές θέσεις του υποστρώματος, ενώ οδηγεί σε CNTs μεγάλου μήκους, ευθύγραμμους ή όχι, με λίγες ατέλειες.

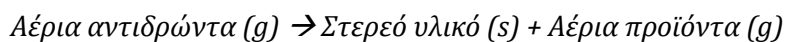
Επιπλέον, τα συστήματα CVD συνεχούς παραγωγής ελκύουν το ενδιαφέρον λόγω των ακόλουθων πλεονεκτημάτων: χαμηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης, χαμηλότερο κόστος, υψηλή καθαρότητα προϊόντος, ανάπτυξη προσανατολισμένων CNTs/CNFs κάτω από ορισμένες συνθήκες, υψηλή απόδοση παραγόμενων προϊόντων και δυνατότητα παραγωγής μεγάλης κλίμακας. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται συνοπτικά η ανάλυση SWOT των συστημάτων CVD.



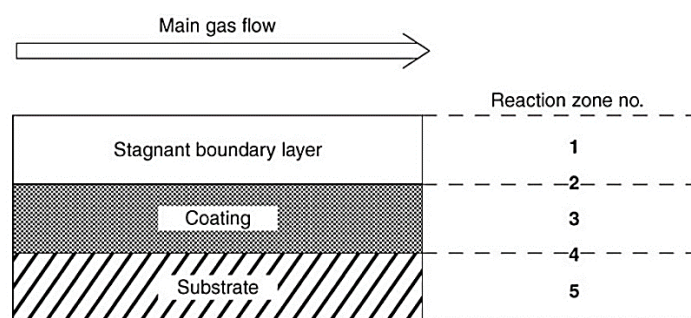
Σχήμα 1: Ανάλυση SWOT για συστήματα CVD προς παραγωγή CNTs/CNFs [54].

2.1. Βασικές Αρχές

Κατά τη CVD ένα στερεό υλικό εναποτίθεται από ατμούς, μέσω χημικής αντίδρασης, η οποία κατά κανόνα συμβαίνει πάνω ή στο περιβάλλον ενός θερμού υποστρώματος. Η χημική αντίδραση είναι η εξής:



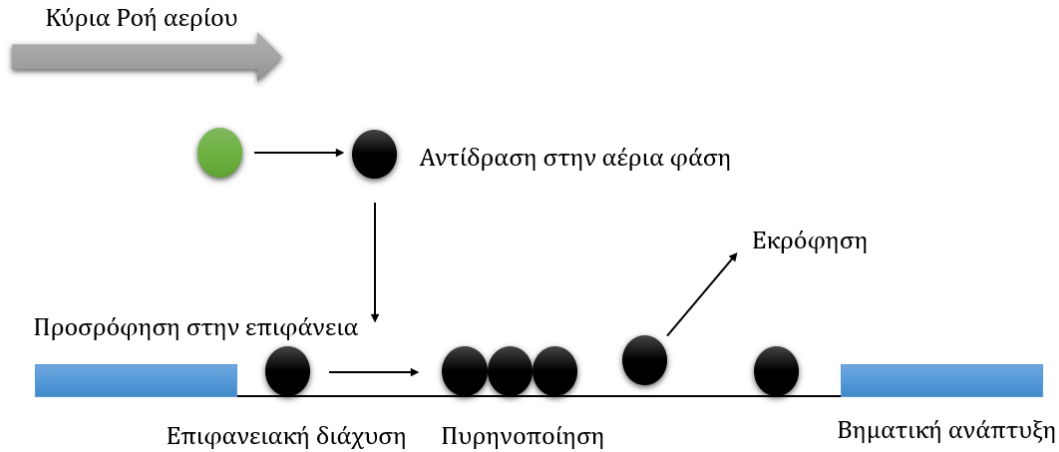
Πέντε σημαντικές ζώνες, σχετικές με τη ροή των αερίων και τη θερμοκρασία, αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας CVD. Οι ζώνες αυτές φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2: Οι ζώνες αντίδρασης κατά τη CVD [55].

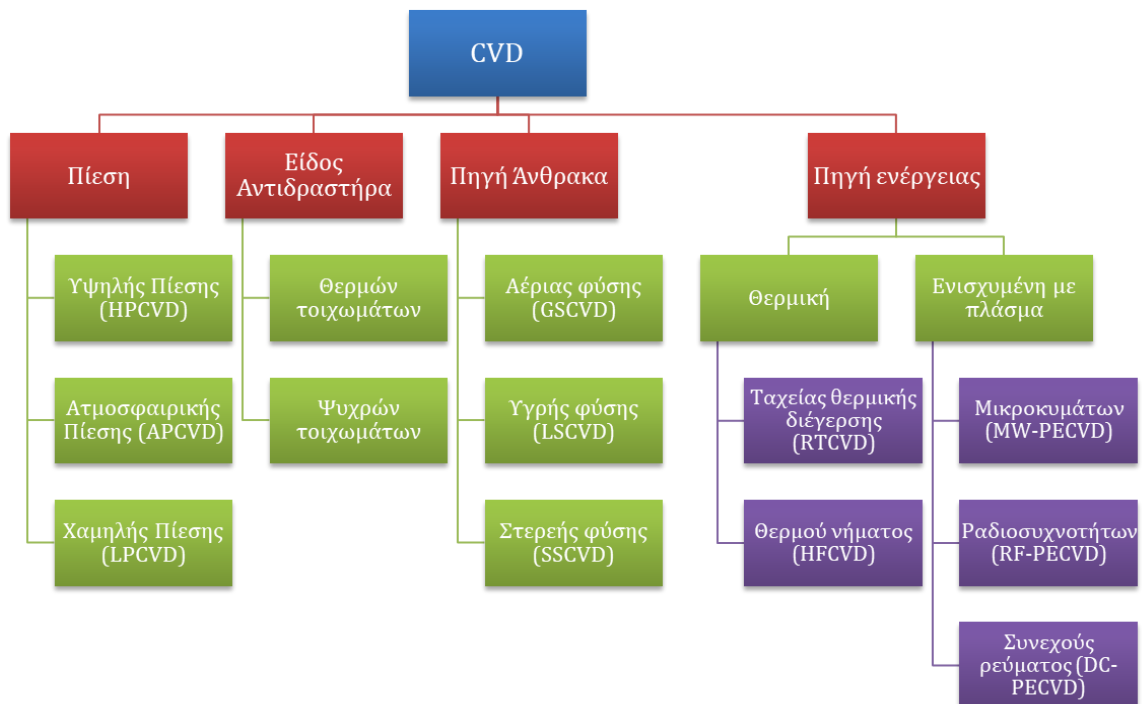
Οι ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται επηρεάζονται από τις αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν σ' αυτές τις ζώνες. Στη διεργασία CVD, η κύρια ροή αερίων περνάει πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η ρευστοδυναμική της διεργασίας υπαγορεύει ένα σχεδόν σταθερό οριακό στρώμα στον ατμό κοντά στο υπόστρωμα. Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, τα αέρια αντιδρώντα και προϊόντα μεταφέρονται κατά μήκος του οριακού στρώματος. Στην πρώτη ζώνη, όπως και στο κύριο ρεύμα του αερίου, είναι πιθανό να συμβούν ομογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση, οι οποίες ίσως οδηγήσουν σε ανεπιθύμητη ομογενή πυρήνωση. Σε μερικές περιπτώσεις, αν δεν συμβεί ομογενής πυρήνωση, οι ομογενείς αυτές αντιδράσεις ευνοούν τη διεργασία CVD. Οι ετερογενείς αντιδράσεις συμβαίνουν στο διαφασικό σύνορο ατμών και επικάλυψης, δηλαδή στη δεύτερη ζώνη. Οι αντιδράσεις αυτές κατά βάση καθορίζουν το ρυθμό με τον οποίο εναποτίθεται το στερεό, καθώς και τις ιδιότητες της επικάλυψης. Στη CVD είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σχετικά ψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες οδηγούν σε ποικίλες αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, όπως αλλαγές φάσης, καθιζήσεις και ανακρυσταλλώσεις, οι οποίες μπορούν να συμβούν στις ζώνες 3-5. Στην τέταρτη ζώνη, η οποία είναι μια ζώνη διάχυσης, είναι πιθανό να δημιουργηθούν διάφορες ενδιάμεσες φάσεις. Οι αντιδράσεις σ' αυτή τη ζώνη είναι σημαντικές για την προσκόλληση της επικάλυψης στο υπόστρωμα [55].

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε έναν αντιδραστήρα CVD. Κατά την είσοδο του αερίου επικρατούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας που περιλαμβάνουν τόσο ροή του αερίου κατά μήκος του ρεύματος του αντιδραστήρα, όσο και διάχυση, η οποία προκαλείται από την βαθμίδα της συγκέντρωσης στην αέρια φάση. Την ίδια στιγμή στην επιφάνεια του καταλύτη έχουμε προσρόφηση των στερεών, επιφανειακή διάχυση και λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στον σχηματισμό υμενίων, ενώ τα πτητικά προϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με εκρόφηση. Μάλιστα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η διάχυση του άνθρακα στο στερεό είναι το ρυθμιστικό βήμα της διεργασίας. Ταυτόχρονα θερμότητα μεταφέρεται μέσω αγωγής, συναγωγής και ακτινοβολίας, ενώ στην αέρια φάση δημιουργούνται οι πρόδρομοι της απόθεσης, αλλά και παραπροϊόντα που μεταφέρονται με τη ροή έξω από τον αντιδραστήρα.



Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση ενός αντιδραστήρα CVD και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του [56].

Το προϊόν που προκύπτει βρίσκεται στη μορφή είτε ενός λεπτού φιλμ, είτε σκόνης ή μονοκρυστάλλου. Τροποποιώντας τις πειραματικές συνθήκες, όπως το υλικό του υποστρώματος, τη θερμοκρασία, το μίγμα των αερίων και τις ροές των αερίων, μπορεί κανείς να παραλάβει ένα μεγάλο εύρος από προϊόντα με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι η παραγωγή φιλμ ομοιόμορφου πάχους και ιδιοτήτων, ακόμα και σε υποστρώματα με περίπλοκη μορφολογία. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα επιλεκτικής εναπόθεσης σε συγκεκριμένου σχήματος υποστρώματα [25]. Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4) και διάγραμμα (Σχήμα 4), παρουσιάζονται οι παραλλαγές της μεθόδου:



Σχήμα 4: Είδη τεχνικών CVD για την ανάπτυξη μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα [57].

Πίνακας 4: Παραλλαγές CVD και περιγραφή αυτών [55].

Τύπος	Περιγραφή
CVD ατμοσφαιρικής πίεσης (APCVD)	Η διεργασία γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση.
CVD χαμηλής πίεσης (LPCVD)	Η διεργασία γίνεται σε υπατμοσφαιρικές πιέσεις.
CVD υπερυψηλού κενού (UHVCVD)	Η διεργασία πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλές πιέσεις.
CVD εκνεφώματος (AACVD)	Τα αντιδραστήρια μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω εκνεφώματος (aerosol), το οποίο μπορεί να δημιουργηθεί με υπερήχους.
CVD υγρήςέγχυσης (DLICVD)	Τα αντιδραστήρια βρίσκονται σε υγρή μορφή. Εγχύονται σε ένα θάλαμο ατμοποίησης προς τους εγχυτήρες. Έπειτα οι ατμοί από τα αντιδραστήρια μεταφέρονται στο υπόστρωμα για να αντιδράσουν.
CVD ενισχυμένο με πλάσμα (RPECVD)	Χρησιμοποιεί πλάσμα για να ενισχύσει το ρυθμό της χημικής αντίδρασης και επιτρέπει την εναπόθεση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
CVD ατομικής στρώσης (ALCVD)	Εναποθέτει συνεχόμενες στρώσεις από διαφορετικές ουσίες για να παράγει ένα κρυσταλλικό φιλμ.
CVD θερμού νήματος (HWCVD)	Γνωστό και ως καταλυτικό CVD (CCVD). Χρησιμοποιεί ένα ζεστό νήμα για να διασπάσει τα αέρια αντιδραστήρια.
Οργανομεταλλικό CVD (MOCVD)	Βασίζεται σε οργανομεταλλικά αντιδραστήρια.
Υβριδικό PVD-CVD (HPCVD)	Η εναπόθεση ατμών βασίζεται σε διεργασίες που περιλαμβάνουν και χημική διάσπαση των αέριων αντιδραστήριων και ατμοποίηση ενός στερεού αντιδραστήριου.
CVD ταχείας θέρμανσης (RTCVD)	Χρησιμοποιεί λάμπες θέρμανσης ή άλλες μεθόδους προκειμένου να ζεσταθεί γρήγορα η επιφάνεια του υποστρώματος.

2.2. Μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα

Η σύνθεση των CNTs με CVD απαιτεί την παρουσία μίας αέριας φάσης η οποία περιέχει άνθρακα. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πηγές άνθρακα είναι οι υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο, αιθάνιο, αιθένιο, αιθίνιο αλλά και το μονοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, ως πηγές του άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενώσεις σε υγρή μορφή, όπως αλκοόλες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ή στερεάς μορφής, όπως καμφορά, καμφένιο, κτλ.

Απαραίτητη για αυτή την μέθοδο είναι και η παρουσία καταλύτη. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως μέταλλα υποστηριγμένα σε κάποιο υπόστρωμα, που έχουν παρασκευαστεί με διάφορους τρόπους, ενώ η εγχάραξή τους από κάποια χημικά, όπως η αμμωνία, ή η θερμική σκλήρυνσή τους συχνά λαμβάνει χώρα προκειμένου να ενισχυθεί η πυρηνοποίηση των καταλυτικών σωματιδίων, στα οποία θα πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των CNTs. Ακόμα, η παραγωγή των νανοσωλήνων μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την πρόσδεση του καταλύτη σε κάποιο υπόστρωμα, αλλά με την απευθείας εισαγωγή του στον αντιδραστήρα σε αέρια μορφή μαζί με την πηγή του άνθρακα.

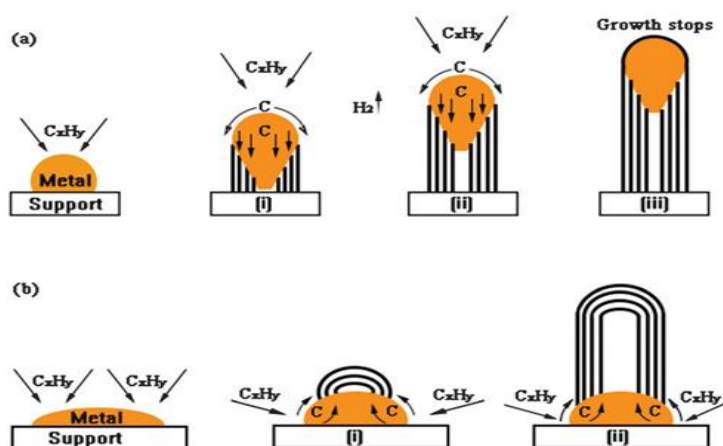
Η επιλογή ενός κατάλληλου μετάλλου ως καταλύτη, αλλά και ο συνδυασμός άλλων παραμέτρων, μπορεί να οδηγήσει την διεργασία εξειδικευμένα προς την παραγωγή SWCNTs αντί για MWCNTs ή ακόμα και να ελέγξει τον σχηματισμό ατομικών

ή συστοιχιών νανοσωλήνων. Τέτοιοι καταλύτες είναι συνήθως τα στοιχεία μετάπτωσης όπως σίδηρος (Fe), κοβάλτιο (Co) και νικέλιο (Ni). Επίσης, καθοριστική είναι και η παράμετρος της διαμέτρου του καταλυτικού σωματιδίου. Έχει αποδειχθεί πως μεγάλα σωματίδια οδηγούν στην παραγωγή MWCNTs, ενώ αν το μέγεθός τους είναι υπερβολικά μεγάλο, τότε ευνοείται ο σχηματισμός CNFs. Επιπρόσθετα, η φύση και η χημική κατάσταση του καταλύτη μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό εξωτικών δομών, όπως οι σωλήνες τύπου “bamboo”.

Γενικά, οι μηχανισμοί ανάπτυξης των CNTs εξακολουθούν να αποτελούν αντικείμενο συζήτησης και αρκετοί υποθετικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί. Ένας λόγος για αυτό είναι ότι οι συνθήκες που επιτρέπουν την ανάπτυξη των CNTs είναι πολύ διαφορετικές, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν πολλοί σχετικοί μηχανισμοί ανάπτυξης. Για ένα δεδομένο σύνολο συνθηκών, ο πραγματικός μηχανισμός είναι πιθανώς ένας συνδυασμός ορισμένων υποθέσεων. Ένας άλλος λόγος είναι ότι τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης είναι αρκετά γρήγορα και είναι δύσκολο να παρατηρηθούν επί τόπου. Ωστόσο, η ανάπτυξη συμβαίνει έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο αριθμός των ελεύθερων δεσμών, για ενεργειακούς λόγους [40].

Όπως αναφέρουν πολλές πηγές, οι πιο σημαντικές παράμετροι είναι πιθανώς το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη και η παρουσία του υποστρώματος. Η θερμοκρασία αντίδρασης αποτελεί την ειδοποιό διαφορά των μεθόδων CVD από τις μεθόδους που βασίζονται σε στερεές πηγές άνθρακα. Χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται στη CVD, όπου οι νανοσωλήνες συχνά ευρίσκονται να αναπτύσσονται πολύ κάτω από 1000 °C. Αν οι συνθήκες είναι τέτοιες ώστε ο καταλύτης να είναι ένα κρυσταλλωμένο στερεό, το νανοσωματίδιο πιθανώς σχηματίζεται μέσω ενός μηχανισμού σύμφωνα με τον οποίο ορίζονται τρία βήματα:

1. Προσρόφηση και διάσπαση των αερίων που περιέχουν άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη.
2. Διαλυτοποίηση και στη συνέχεια διάχυση του άνθρακα μέσω του καταλύτη, σχηματίζοντας έτσι ένα στερεό διάλυμα.
3. Πρόσδεση ατόμων άνθρακα ως τοιχώματα νανοσωλήνων. Η δομή στη συνέχεια προσδιορίζεται από τον προσανατολισμό των κρυσταλλικών επιφανειών ως προς τον άξονα του νήματος.



Σχήμα 5: Μηχανισμοί ανάπτυξης των CNTs. (α) Μηχανισμός ανάπτυξης κορυφής και (β) Μηχανισμός ανάπτυξης βάσης [58].

Ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs στην μικροκλίμακα αποτελείται επομένως από τρία ανεξάρτητα φαινόμενα που οδηγούν στο σχηματισμό άνθρακα κυλινδρικής δομής με υβριδισμό sp^2 . Τα φαινόμενα συνοψίζονται στην καταλυτική διάσπαση των μορίων του υδρογονάνθρακα, τον κορεσμό των ατόμων άνθρακα στα νανοσωματίδια του καταλύτη και στην εναπόθεση του άνθρακα στον καταλύτη για να σχηματιστούν οι CNTs. Με μεγάλα σωματίδια καταλύτη (ή απουσία οποιουδήποτε υποστρώματος), οι παραπάνω μηχανισμοί θα ακολουθήσουν γενικά ένα σχέδιο ανάπτυξης κορυφής, όπως φαίνεται στο προηγούμενο σχήμα. Από την άλλη πλευρά, όταν τα σωματίδια καταλύτη που εναποτίθενται στο υπόστρωμα είναι αρκετά μικρά (νανοσωματίδια) λόγω των δυνάμεων αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα, ο μηχανισμός ανάπτυξης θα ακολουθήσει την ανάπτυξη βάσης.

2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ένα μεγάλο εύρος συνθηκών σύνθεσης με CVD που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, πιέσεις και μεταλλικούς καταλύτες. Έτσι, μπορούν να μεταβληθούν σε μεγάλο βαθμό οι παράμετροι σχηματισμού των CNTs. Επιπροσθέτως, το μέγεθος των σωματιδίων καταλύτη και η παρουσία προσθέτων (π.χ. θείου) επηρεάζουν την ανάπτυξη των CNTs. Παρόλα αυτά, όπως δείχνουν οι C.H. See et al. [42], δεν υπάρχει ξεκάθαρη σχέση μεταξύ των πειραματικών μεταβλητών και των ιδιοτήτων των CNTs. Τα αντιφατικά αποτελέσματα της δημοσιευμένης βιβλιογραφίας καταδεικνύουν τις δυσκολίες που έχει η έρευνα για την κατανόηση της πυρήνωσης και της ανάπτυξης των CNTs. Παρακάτω αναλύονται οι βασικές παράμετροι της σύνθεσης των CNTs.

2.3.1. Επίδραση του μεταλλικού καταλύτη & υποστρώματος

Καταλύτες από μέταλλα μετάπτωσης απαιτούνται σε συνθέσεις με τη μέθοδο CVD τόσο για την ανάπτυξη MWCNTs όσο και για SWCNTs. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μέταλλα είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, και ο συνδυασμός αυτών. Άλλα μέταλλα, όπως το μολυβδαίνιο, ο λευκόχρυσος, και ο χαλκός, έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τα προαναφερθέντα μέταλλα για την επίτευξη καλύτερης επιλεκτικότητας του προϊόντος [59].

Η επιλογή του καταλύτη είναι ίσως η πιο σημαντική μεταβλητή στην σύνθεση των CNTs, αφού προσδιορίζει τον ρυθμό αποσύνθεσης του άνθρακα, την απόδοση, την επιλεκτικότητα και την ποιότητα των προϊόντων. Οι Kathyayini et al. παρατήρησαν αρκετά υψηλότερη δραστηριότητα με κοβάλτιο από ότι με σίδηρο χρησιμοποιώντας ακετυλένιο ως πηγή άνθρακα κάτω από παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης. Οι καταλύτες συχνά χρησιμοποιούνται πάνω σε διάφορα υποστρώματα όπως ο γραφίτης, ο χαλαζίας, η αλούμινα και ο ζεόλιθος. Διαφορετικά υποστρώματα, συνήθως Al_2O_3 , MgO , και SiO_2 , χρησιμοποιούνται ως υποστήριγμα καταλύτη ώστε να παρέχουν μια επιφάνεια καταλύτη υψηλής διασποράς για ανάπτυξη CNTs με τις τεχνικές CVD. Η αλούμινα έχει αναφερθεί ως αποτελεσματικό υπόστρωμα καθώς προσφέρει υψηλή πυκνότητα καταλυτικών κέντρων. Οι σκόνες αλούμινας χαρακτηρίζονται γενικά από καλή μηχανική αντοχή, μεγάλη ειδική επιφάνεια, σταθερότητα στην πυροσυσσωμάτωση (sintering), μονωτικές και διαμαγνητικές ιδιότητες. Οι σκόνες του οξειδίου του σιδήρου

παρουσιάζουν οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, μέτρια ως χαμηλή ειδική επιφάνεια, ευκολία στην πυροσυσσωμάτωση και μαγνητικές ιδιότητες. Η χημική ανάμειξη του Fe_2O_3 και της Al_2O_3 συνήθως δημιουργεί καταλυτικά υλικά που διακρίνονται για την αυξημένη θερμική και μηχανική σταθερότητά τους [55]. Η πρωταρχική δράση του καταλύτη, όπως αναφέρθηκε, είναι να προσροφά τα μόρια της αέριας πηγής του άνθρακα στην επιφάνειά του, τα οποία έπειτα αλληλεπιδρούν με τον καταλύτη μεταφέροντας ένα ποσό της ηλεκτρονιακής τους κατάστασης σε εκείνον. Για αυτό το λόγο συνίσταται η χρήση των στοιχείων μετάπτωσης, (ένα από τα οποία είναι και ο Fe) των οποίων η στοιβάδα d δεν είναι συμπληρωμένη, γεγονός που τα καθιστά ικανά να αλληλεπιδρούν με αέριες ανθρακούχες ενώσεις και να επιδεικνύουν καταλυτική ενεργότητα [56].

Στα συστήματα με υποστηριγμένο καταλύτη, οι αλληλεπιδράσεις υποστρώματος-μετάλλου παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της μορφολογίας του καταλύτη που παρασκευάζεται και, συνεπώς, στην ανάπτυξη των CNTs [53]. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια δεδομένου μεγέθους χρησιμοποιούνται επίσης για την ανάπτυξη νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα κατάλληλης διαμέτρου [51], [52]. Γενικά, ο μηχανισμός ανάπτυξης κορυφής αποδίδεται σε αδύναμες αλληλεπιδράσεις καταλύτη-υποστρώματος, δηλαδή χαμηλή διεπιφανειακή ενέργεια, ενώ ο μηχανισμός βάσης-ανάπτυξης αποδίδεται σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις [60].

Οι περισσότερες τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα απαιτούν την εισαγωγή του καταλύτη υπό την μορφή σωματιδίων ή ως ένα στερεό υλικό υπόστρωμα. Η επιλογή ενός μετάλλου-καταλύτη μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη και τη μορφολογία των νανοσωλήνων. Εναλλακτικά, στερεά οργανομεταλλοκένια (organometallocenes) όπως το φερροκένιο (ferrocene), το νικελοκένιο (nikelocene) και το κοβαλτοκένιο (cobaltocene) χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως καταλύτες καθώς αυτά απελευθερώνουν μεταλλικά νανοσωματίδια *in situ* τα οποία καταλύουν με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα την αποικοδόμηση της πρόδρομης ένωσης. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων του καταλύτη καθορίζει την διάμετρο του σωλήνα, ως εκ τούτου μεταλλικά νανοσωματίδια ελεγχόμενου μεγέθους, τα οποία προ-συντίθενται με άλλες μεθόδους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα ελεγχόμενης διαμέτρου [54].

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου – υποστρώματος θα πρέπει να ερευνηθούν με μεγάλη προσοχή, ώστε να επιτευχθεί αποδοτική ανάπτυξη νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα. Η πραγματοποίηση χημικής αντίδρασης μεταξύ μετάλλου – υποστρώματος (δηλαδή η δημιουργία χημικού δεσμού) θα μπορούσε να αναστείλει την καταλυτική συμπεριφορά του μετάλλου. Το υλικό του υποστρώματος και η μορφολογία της επιφάνειας επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση και την ποιότητα των παραγόμενων δομών. Το υπόστρωμα ζεόλιθου, που στους νανοπόρους του έχει καταλύτη, αποδείχθηκε ότι έχει υψηλές αποδόσεις σε νανοσωλήνες άνθρακα με στενή κατανομή διαμέτρου [57]. Η αλούμινα αναφέρεται ως καλύτερο υλικό υποστρώματος σε σύγκριση με το διοξείδιο του πυριτίου, λόγω ισχυρότερης αλληλεπίδρασης μεταξύ μετάλλου – υποστρώματος, η οποία με τη σειρά της επιτρέπει υψηλή διασπορά του μετάλλου και επομένως υψηλή πυκνότητα καταλυτικών θέσεων [58].

Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις εμποδίζουν τα μεταλλικά σωματίδια να σχηματίσουν συσσωματώματα και επομένως να δημιουργήσουν ανεπιθύμητες μεγάλες συστάδες που με τη σειρά τους καταλήγουν στην παραγωγή γραφιτικών σωματιδίων ή πολυφλοιϊκών νανοδομών με ελαττώματα (defects).



Εικόνα 14. «Αλληλεπιδράσεις» μεταξύ υποστρώματος και καταλυτικών σωματιδίων

2.3.2. Επίδραση της πρόδρομης ένωσης

Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των ινωδών νανοδομών άνθρακα ανήκουν και στις τρεις φυσικές καταστάσεις (αέρια, υγρή, στερεή). Εντός του αντιδραστήρα, η πηγή άνθρακα βρίσκεται σε αέρια κατάσταση υπό ορισμένες συνθήκες (θερμοκρασίας και πίεσης). Για να αποφευχθεί η οξείδωση του άνθρακα και ως αποτέλεσμα η καύση αυτού, ο θάλαμος διατηρείται σε αδρανείς συνθήκες, απουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης, μέσω συνεχούς ροής αδρανούς αερίου, που λειτουργεί παράλληλα ως φορέας των ατμών της πηγής άνθρακα. Το άζωτο (N_2) και το αργό (Ar) είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αδρανή αέρια για αυτού του είδους τις αντιδράσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται μίγμα των προαναφερθέντων αερίων με υδρογόνο, ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητα του οξυγόνου στο περιβάλλον του αντιδραστήρα και να πραγματοποιηθεί αναγωγή του μεταλλικού καταλύτη [61].

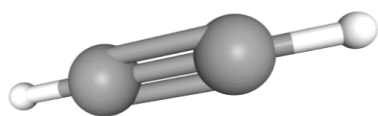
Όπως έχει αναφερθεί, οι υδρογονάνθρακες αποσυντίθεται καταλυτικά, απελευθερώνοντας άτομα άνθρακα, μία διαδικασία που συντελεί στη σύνθεση νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα. Μεγάλη ποικιλία υδρογονανθράκων (μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, βενζόλιο, ξυλόλιο, κλπ.) έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγές άνθρακα για την ανάπτυξη αυτών των νανοδομών. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι υδρογονάνθρακες που περιέχουν ευθεία αλυσίδα, όπως μεθάνιο, αιθυλένιο και ακετυλένιο, αποσυντίθενται θερμικά σε ατομικούς άνθρακες ή σε διμερή ή τριμερή άνθρακα, με αποτέλεσμα την παραγωγή γενικότερα κοίλων νανοδομών. Ωστόσο, ορισμένες άλλες πρώτες ύλες, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, η αιθανόλη, η καμφορά, η ναφθαλίνη, κηροζίνη και το φερροκένιο έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί με επιτυχία. Οποιοδήποτε υλικό που περιέχει άνθρακα μπορεί δυνητικά να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα, μέσω ρύθμισης των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών (θερμοκρασία, πίεση, καταλύτης κλπ.).

Οι Li et al. διαπίστωσαν ότι η χημική δομή των υδρογονανθράκων, δηλαδή δομή ευθείας αλυσίδας, δακτυλίου ή βενζολίου, επηρεάζει πολύ περισσότερο τον τύπο των CNTs που σχηματίζονται σε σχέση με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες (π.χ. ενθαλπία διάσπασης) της πηγής άνθρακα. Επίσης παρατήρησαν ότι το μεθάνιο και οι αρωματικές ενώσεις ευνοούν το σχηματισμό SWCNTs [62]. Σε μια παρόμοια μελέτη, οι Hernadi et al. παρατήρησαν ότι αρωματικές ενώσεις δεν μπορούν να ενσωματωθούν απευθείας στη δομή των CNTs, οδηγώντας σε χαμηλότερη απόδοση εναποθεμένου άνθρακα. Παρατήρησαν επίσης ότι η μορφολογία των CNTs είναι ανεξάρτητη από την πρώτη ύλη άνθρακα όταν χρησιμοποιείται ο ίδιος καταλύτης [63].

Δεδομένου ότι στη μέθοδο CVD πραγματοποιείται αντίδραση στην αέρια φάση, η πίεση ατμών των πρώτων υλών είναι αυτή που καθορίζει τις συνθήκες απόθεσης, οι οποίες χρήζουν βελτιστοποίησης [48],[49],[50]. Η βέλτιστη απόδοση και ο τύπος των CNT που παράγονται για κάθε πηγή άνθρακα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την

σχετική θερμοκρασία, την πίεση, τα αντιδραστήρια και την επιλογή του μεταλλικού καταλύτη. Η ακριβής σχέση μεταξύ αυτών των μεταβλητών δεν έχει ακόμη αποσαφηνιστεί. Η θερμοκρασία αποσύνθεσης της κάθε τροφοδοσίας θέτει έναν επιπλέον περιορισμό στο εύρος των πιθανών θερμοκρασιών λειτουργίας. Για παράδειγμα, το μεθάνιο είναι σχετικά πιο σταθερό από το ακετυλένιο στους 900 °C. Παρ' όλα αυτά, το ακετυλένιο έχει χρησιμοποιηθεί σε πειράματα πάνω από τους 900 °C για την παραγωγή CNTs με μικρό σχηματισμό άμορφου άνθρακα [64], [65]. Και πάλι, η ακριβής σχέση μεταξύ αυτών των μεταβλητών είναι ασαφής, γεγονός που υποδηλώνει ότι απαιτείται περαιτέρω έρευνα.

2.3.2.1 Ακετυλένιο ως πηγή άνθρακα



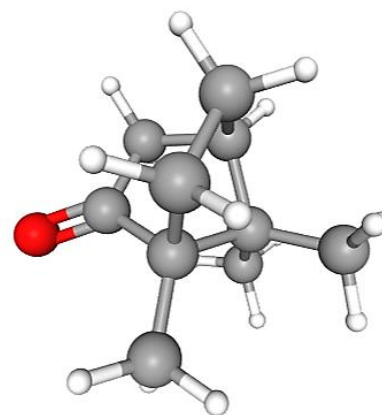
Εικόνα 15: Μοντέλο χημικής δομής μορίου C_2H_2 .

Το ακετυλένιο (C_2H_2) αποτελεί έναν από τους προτιμητέους αέριους υδρογονάνθρακες γραμμικής αλυσίδας, για την ανάπτυξη CNTs, καθώς το μόριο διασπάται θερμικά σε θερμοκρασίες άνω των 500°C [49], οδηγώντας σε δημιουργία ατομικού άνθρακα και εν συνεχεία σε ανάπτυξη CNTs με ευθεία διαμόρφωση και καθαρή κοιλότητα [36]. Εν συγκρίσει με άλλους

υδρογονάνθρακες, όπως το μεθάνιο (CH_4) ή το αιθάνιο (C_2H_6), οι οποίοι επίσης χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα, το ακετυλένιο απαιτεί χαμηλότερη ενέργεια για τη διάσπασή του σε ατομικό άνθρακα [66]. Συγκεκριμένα, ο πολλαπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα δεν είναι τόσο ισχυρός, όσο ένας κορεσμένος δεσμός μεταξύ ανθράκων (π.χ. στο CH_4). Ενδεικτικά, η ισχύς του δεσμού C-C στο αιθάνιο (σύνδεση μόνο μέσω δεσμών σ) είναι 376 kJ/mol (ή 90 kcal/mol), ενώ η ισχύς του δεσμού C=C στο αιθάνιο (συνδέσεις μέσω δεσμών $\sigma + \pi$) είναι 611 kJ/mol (ή 146 kcal/mol), δηλαδή ναί μεν μεγαλύτερη από εκείνη του απλού δεσμού, αλλά μικρότερη ανά δεσμό, δηλ. είναι μικρότερη από τη διπλάσια ενέργεια σύνδεσης του απλού δεσμού. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη αποτελεσματικότητα του δεσμού π . Αντιστοίχως ισχύει και για το ακετυλένιο, το οποίο είναι επίσης διαθέσιμο σε αυθονία, καθώς αποτελεί κύριο προϊόν της πετροχημικής βιομηχανίας και διατίθεται σε χαμηλό κόστος.

2.3.2.2 Καμφορά ως πηγή άνθρακα

Μία εναλλακτική πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των CNTs είναι η καμφορά. Η αύξηση της παραγωγικότητας των CNTs σε διεργασίες CVD με χρήση καμφοράς έχει αναφερθεί σε πολλές μελέτες [67]. Σε σύγκριση με τις συμβατικές πηγές για παραγωγή CNTs, όπως το CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , η καμφορά ($C_{10}H_{16}O$) είναι πλούσια σε άνθρακα και υδρογόνο, ενώ περιέχει και ένα άτομο οξυγόνου (βλ. Εικόνα 16). Η καμφορά που χρησιμοποιείται για την παραγωγή CNTs έχει ως δομικό στοιχείο εξαγωνικούς και πενταγωνικούς δακτυλίους άνθρακα. Θεωρείται ότι ο κλειστός δακτύλιος που εμπεριέχεται στο μόριο, παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματική ανάπτυξη των CNTs.



Εικόνα 16: Μοντέλο χημικής δομής μορίου καμφοράς.

Η υψηλή απόδοση παραγωγής CNTs λόγω χρήσης της καμφοράς μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους παράγοντες:

- Ο τρόπος που είναι δομημένο το μόριο της καμφοράς προσφέρει ευκολία για το σχηματισμό CNTs.
- Η διαδικασία ανάπτυξης CNTs από κάθε δακτύλιο οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης.
- Ως πλούσια σε άνθρακα πηγή, οδηγεί σε υψηλότερες αποδόσεις παραγωγής CNTs.
- Η αφθονία του υδρογόνου στην καμφορά εμποδίζει τον σχηματισμό οξειδίων του μεταλλικού καταλύτη. Έτσι εξαλείφεται η ανάγκη για πρόσθετη ανάμιξη υδρογόνου στο φέρον αέριο. Επιπλέον, το άτομο οξυγόνου που υπάρχει στο μόριο της καμφοράς βοηθάει στην οξείδωση του άμορφου άνθρακα επί τόπου.
- Σε συνδυασμό με το φερροκένιο, η καμφορά δίνει τις υψηλότερες αποδόσεις ανάπτυξης CNTs και με την καλύτερη κρυσταλλικότητα, εν συγκρίσει με άλλους υδρογονάνθρακες [68].
- Τέλος, η καμφορά ως αγροτικό προϊόν, είναι μια ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, ενισχύοντας έτσι τις αρχές τις "Πράσινης Χημείας" ως προς την ανάπτυξη μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα.

2.3.3. Συνθήκες Λειτουργίας

2.3.3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τον σχηματισμό και την ανάπτυξη των CNTs. Έχει παρατηρηθεί ότι ευνοείται ο σχηματισμός των CNTs σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400°C σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (διάμετρος = 7 cm, μήκος = 1,4 m) έως πάνω από 3000°C στις διεργασίες arc-discharge ή laser-ablation. Γενικότερα, σε μέτριες θερμοκρασίες (500-800°C) ευνοείται η ανάπτυξη MWCNTs, ενώ η παραγωγή SWNTs παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>800°C). Οι Lee et al. εξέτασαν την εξάρτηση από την θερμοκρασία της ανάπτυξης των CNTs μεταξύ 800 και 1100°C. Παρατήρησαν αυξήσεις στη μέση εξωτερική διάμετρο των νανοσωλήνων από 20 έως 150nm και στο ρυθμό ανάπτυξης από 1,6 έως 28 μm / λεπτό με αυξανόμενη θερμοκρασία σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (διάμετρος = 2,5 cm, μήκος = 80 cm) [69]. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι το μήκος των CNTs εξαρτάται από τη θερμοκρασία, φτάνοντας μέχρι και 3 mm στους 1000°C [64]. Οι Kumar και Ando χρησιμοποίησαν έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης μήκους 1m με διάμετρο 26 mm και παρατήρησαν επίσης αύξηση της διαμέτρου των νανοσωλήνων με αύξηση της θερμοκρασίας (από 8 nm στους 700°C έως 26 nm στους 900°C) [70]. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν μια γενικότερη αύξηση της διαμέτρου των CNTs με αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης.

Αντίθετα, οι Nerushev et al. δεν παρατήρησαν καμία σχέση μεταξύ της διαμέτρου και της θερμοκρασίας ανάμεσα στους 550 και τους 1100°C χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα CVD σταθερής κλίνης μη καθορισμένου μεγέθους [71]. Από την άλλη, οι Li et al συνέθεσαν πυκνές δομές CNTs με διαμέτρους που κυμαίνονται από 50 έως 200 nm στους 860°C [72]. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε αντίθεση και δείχνουν ότι απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την εξάρτηση των CNTs από την θερμοκρασία.

2.3.3.2. Επίδραση της πίεσης

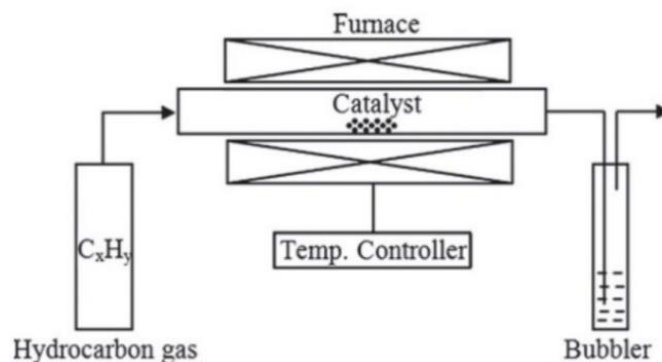
Η επίδραση της πίεσης στην ανάπτυξη των CNTs δεν έχει εξεταστεί σε ικανοποιητικό βαθμό, ιδιαίτερα στη σύνθεση CNTs μέσω ρευστοστερεάς κλίνης, όπου μέχρι σήμερα έχουν μελετηθεί μόνο οι πιέσεις περιβάλλοντος. Παρ' όλα αυτά, οι τεχνικές laser-ablation και arc-discharge διεξάγονται συνήθως σε μειωμένες πιέσεις, ενώ η αντίδραση Boudouard για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) εκτελείται συχνά σε αυξημένες πιέσεις. Για παράδειγμα, η διεργασία HiPCO (CO υψηλής πίεσης) λαμβάνει χώρα σε 3-5 MPa και θερμοκρασίες μεταξύ 900 και 1100°C όπου η αντίδραση Boudouard ευνοείται θερμοδυναμικά, [73] ενώ η διεργασία arc-discharge λαμβάνει χώρα σε πίεση αργού 13 kPa. Στη διαδικασία HiPCO, η διάμετρος των CNTs παρατηρήθηκε ότι αυξάνεται από 0,7 έως 1,4 nm με μείωση της πίεσης από 1 σε 0,1 MPa [74]. Οι Lin et al. διαπίστωσαν ότι σε CVD ενισχυμένο με πλάσμα, υψηλότερες πιέσεις παρήγαγαν CNTs με μικρότερες διαμέτρους, καλύτερη ποιότητα και μεγαλύτερο ρυθμό ανάπτυξης. Παρατήρησαν έναν ρυθμό ανάπτυξης της τάξης των 1-3 $\mu\text{m}/\text{min}$ και διαμέτρους CNTs <30 nm με καλά γραφιστοποιημένα χαρακτηριστικά στο σύστημα με υψηλές πιέσεις σε σύγκριση με το σύστημα χαμηλής πίεσης (ρυθμός ανάπτυξης 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$, διάμετρος CNTs 60-80 nm) [75]. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι υψηλότερη πίεση ευνοεί τη σύνθεση των CNTs με μικρότερες διαμέτρους. Οι Li et al. διαπίστωσαν ότι η αύξηση της πίεσης από 80 Pa στα 80 kPa είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση των CNTs, χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα CVD σταθερής κλίνης μη καθορισμένου μεγέθους [72]. Σε αυτή την περίπτωση, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η πίεση δεν επηρεάζει σημαντικά τη διάμετρο των CNTs αλλά μάλλον επηρεάζει την απόδοση και την ποιότητα των προϊόντων.

2.4. Διατάξεις Αντιδραστήρων

Παραδοσιακά, χρησιμοποιούνται οριζόντιοι αντιδραστήρες για την παραγωγή CNTs με την μέθοδο CVD. Παρόλα αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και κατακόρυφοι αντιδραστήρες, συνήθως ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized bed) ή αιωρούμενου καταλύτη (floating catalyst). Παρακάτω ακολουθεί η ανάλυση των επιμέρους διατάξεων αντιδραστήρων.

2.4.1. Οριζόντια συστήματα

Η χρήση οριζόντιων φούρνων αποτελεί την πιο δημοφιλή διαμόρφωση αντιδραστήρων CVD για την ανάπτυξη CNTs και CNFs. Στην απλούστερη του μορφή, ο αντιδραστήρας είναι ένας θερμαινόμενος σωλήνας χαλαζία, μέσα στον οποίο τοποθετούνται τα υποστρώματα και ο καταλύτης. Τα αντιδρώντα αέρια διέρχονται πάνω από το καταλυτικό υπόστρωμα το οποίο βρίσκεται τοποθετημένο στο μέσο του σωλήνα και της ενεργής ζώνης του φούρνου [56]. Τα οριζόντια συστήματα προτιμούνται καθώς δεν εμφανίζουν έντονη διαβάθμιση της θερμοκρασίας εντός της θερμαινόμενης ζώνης. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, το μήκος των νανοσωλήνων ή νανοϊνών ελέγχεται από το χρόνο εναπόθεσης. Ακολουθεί ενδεικτικό διάγραμμα οριζόντιας διάταξης CVD.



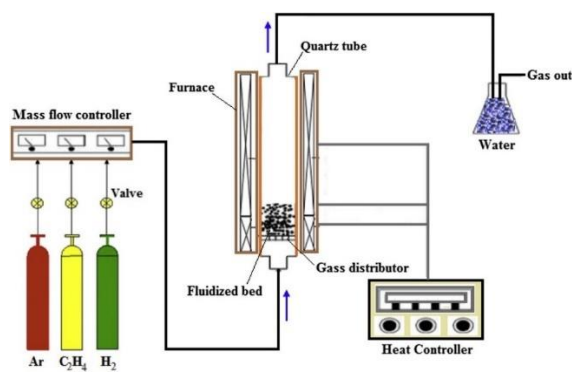
Σχήμα 6: Απεικόνιση συστήματος CVD [76].

2.4.2. Κατακόρυφα συστήματα

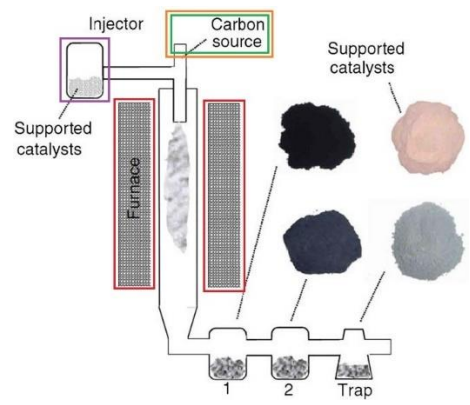
Γενικότερα, οι αντιδραστήρες με κατακόρυφη διάταξη παρουσιάζουν αρκετές διαφορές σε σχέση με τους παραδοσιακούς οριζόντιους αντιδραστήρες. Οι καταλύτες συνήθως χρειάζεται να αιωρηθούν μέσω ροής αερίου και αυτό τους προσδίδει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, άρα και μεγαλύτερη απόδοση αντίδρασης. Από την άλλη, οι ροές που απαιτούνται για την διεξαγωγή της αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερες και έτσι καταναλώνεται μεγαλύτερη ποσότητα αερίων. Οι ρευστοστερεές κλίνες προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα σε διεργασίες παραγωγής, όπως καλή μεταφορά μάζας και θερμότητας αλλά και την δυνατότητα για συνεχή παραγωγή. Έτσι, η ανάπτυξη ενός συστήματος CVD ρευστοστερεάς κλίνης μπορεί να αποδειχθεί πολύ σημαντική για την σύνθεση CNTs σε μεγαλύτερη κλίμακα και με αυξημένη παραγωγικότητα.

Γενικά, μία ρευστοστερεά κλίνη μπορεί να απεικονισθεί ως μία κλίνη σωματιδίων που συμπεριφέρεται σαν ένα ρευστό, καθώς ένας φορέας, αέριο ή υγρό, διέρχεται διαμέσου αυτού. Η πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης αυξάνεται όσο αυξάνεται και η ταχύτητα ρευστού (U_0) λόγω τριβής. Καθώς αυξάνεται η U_0 , η δύναμη οπισθέλκουσας που ασκείται από το ρευστό πάνω στα σωματίδια αυξάνεται σε σημείο όπου ισούται με το φαινομενικό βάρος των σωματιδίων στην κλίνη. Η αρχική ρευστοποίηση λαμβάνει χώρα σε αυτό το σημείο με μία ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης, που λέγεται U_{mf} . Τυπικά, οι ρευστοστερεές κλίνες λειτουργούν στην περιοχή ρευστοποίησης που γίνεται συσσωμάτωση, η οποία είναι περίπου $3-6 \times U_{mf}$. Η μεταφορά θερμότητας και μάζας είναι γενικά υψηλότερη σε αυτή την περιοχή ρευστοποίησης.

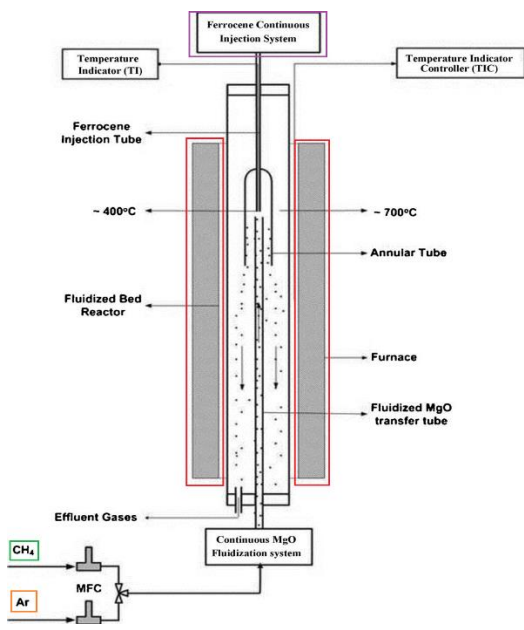
Παραδείγματα κατακόρυφων αντιδραστήρων ρευστοστερεάς κλίνης που χρησιμοποιούνται για ανάπτυξη CNTs παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα [77]. Τα κύρια στοιχεία είναι ο θάλαμος αντίδρασης εντός φούρνου, ρυθμιστές ροής και θερμοκρασίας, καθώς και σύστημα συλλογής του προϊόντος.



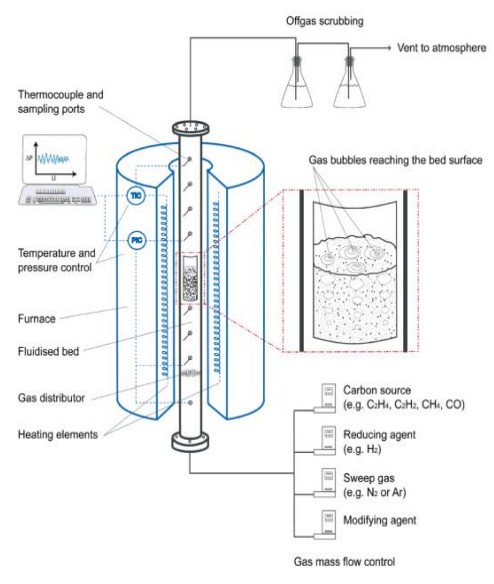
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχίμα 7: Σχηματικές απεικονίσεις κατακόρυφων αντιδραστήρων ρευστοστερεάς κίνησης για την ανάπτυξη των CNTs. (α) στήριξη καταλύτη στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, (β) ψεκασμός του καταλύτη από την κορυφή του αντιδραστήρα [78], (γ) εισαγωγή του καταλύτη σε αντιρροή με την πηγή άνθρακα [79], (δ) σταθερή κλίση [80].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αποτελέσματα βιβλιογραφικής ανασκόπησης, σχετικά με τις παραμέτρους λειτουργίας σε κατακόρυφα συστήματα CVD.

Πίνακας 5: Τιμές παραμέτρων που προκύπτουν σε διάφορους αντιδραστήρες CVD κάθετης γεωμετρίας

Μελέτη	Καταλύτης	T (°C)	Αέρια	Χρόνος (min)	Απόδοση	Διαστάσεις (διάμετρος, ύψος)
Zhang et al [81]	Fe-Mo/ vermiculite		N ₂ , Ar, H ₂ , C ₂ H ₄			
Yan et al. [58]	Fe/Al ₂ O ₃	500-700	N ₂ , H ₂ , C ₂ H ₄	30-60, 600	5 kg/h	Quartz (250mm, 1000mm) SS (40mm, 1000mm)
Yu et al. [82]	Fe-Mo/Al ₂ O ₃	650	N ₂ , C ₃ H ₆	50		SS (196mm, 1500mm)
Wang et al. [83]	Fe/Silica	550-1050	H ₂ , C ₂ H ₄	30		Quartz, diameter 250mm
N. Popovska [84]	Fe-Ru/Zeolite	700	N ₂ , H ₂ , C ₂ H ₂		38%	
H. Kathyayini [85]	Fe-Co/CaCO ₃	700	N ₂ , C ₂ H ₂	60	3,59 g/g _{cat}	
Corrias et al. [86]	Fe/Al ₂ O ₃	650	N ₂ , H ₂ , C ₂ H ₄	10-120	0.22 g/m	SS (53mm, 1000mm)
C. Xu [87]	Fe-Mo/Al ₂ O ₃	650-850	N ₂ , H ₂ , C ₂ H ₂	40	60%	Quartz (42mm, 700mm)
M.P. Cabero [88]	Fe/Silica	700	N ₂ , H ₂ , C ₂ H ₂	60		22mm διάμετρος

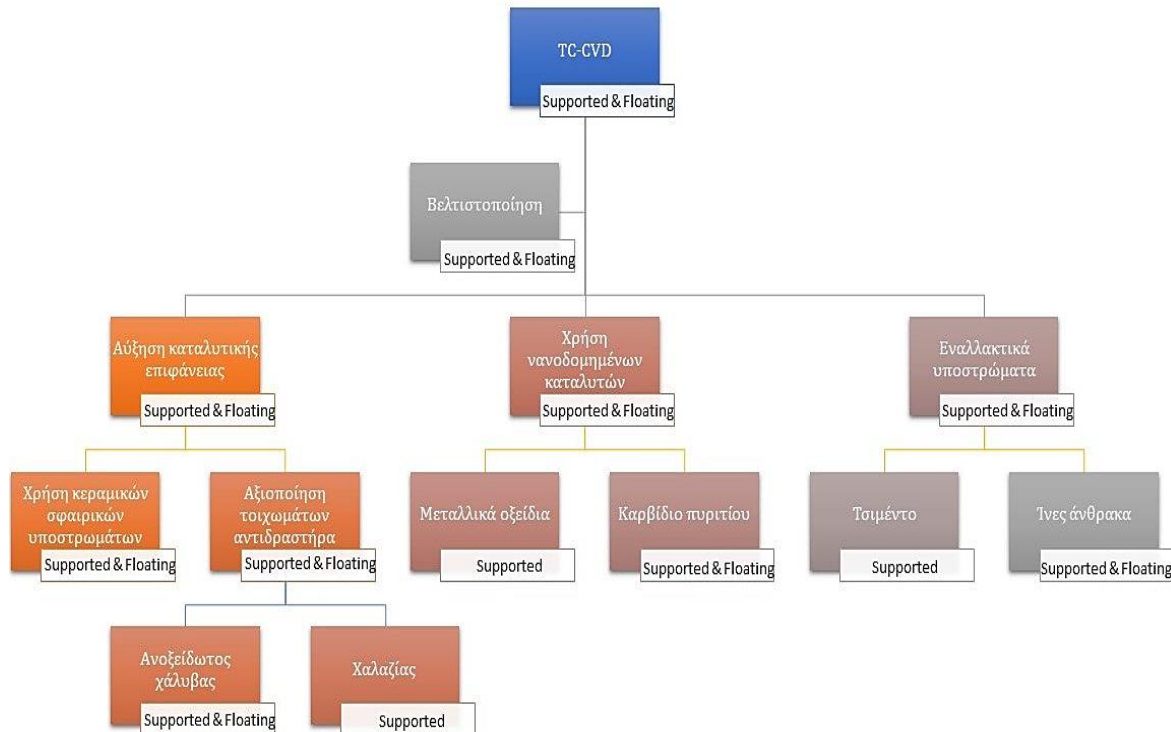
Παρά τα όσα πλεονεκτήματα μπορεί να προσφέρει, ένας αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης μπορεί να έχει αποδόσεις που είναι πολύ πιο χαμηλές από τους απλούς αντιδραστήρες, κάτι που μπορεί να συμβεί λόγω ακατάλληλου σχεδιασμού και λειτουργίας του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ TC-CVD

Το κύριο πειραματικό κομμάτι και ο πυρήνας της διατριβής, αποτελούνται από το σχεδιασμό, παραμετροποίηση και βελτιστοποίηση συστημάτων χημικής εναπόθεσης ατμών που σχεδιάστηκαν και εξετάστηκαν.

3.1. Αντιδραστήρας Οριζόντιας Διάταξης

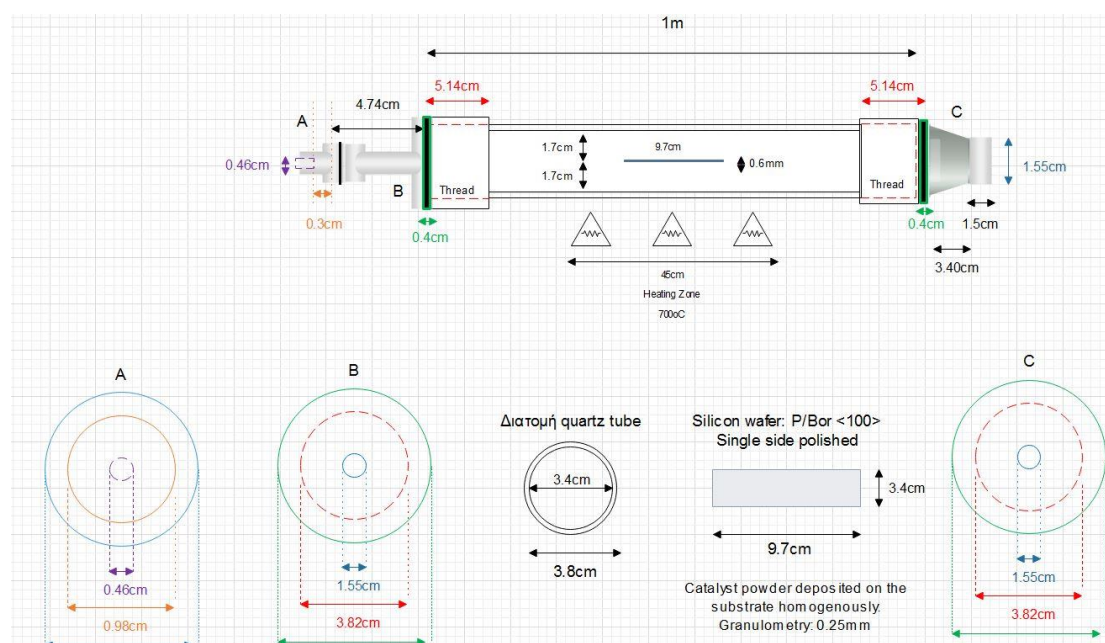
Για την ανάπτυξη των νανοδομών άνθρακα, αξιοποιείται το σύστημα T-CVD του Εργαστηρίου Προηγμένων, Συνθέτων, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab). Το συγκεκριμένο σύστημα δίνει πληθώρα παραλλαγών, όπως αυτές παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα. Ο στόχος της μελέτης επικεντρώνεται τόσο στην αύξηση της παραγόμενης ποσότητας υλικού, με συγκεκριμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όσο και στη διερεύνηση των εναλλακτικών υποστρωμάτων και υλικών, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την ανάπτυξη μονοδιάστατων δομών άνθρακα και όχι μόνο, μέσω των δύο κυρίαρχων μεθόδων εισαγωγής του καταλύτη, του υποστηριζόμενου και του αιωρούμενου. Για το λόγο αυτό, τα πρωταρχικά πειράματα επικεντρώνονται στη βελτιστοποίηση του συστήματος, με βάση αυτές τις δύο μεθοδολογίες και τη χρήση συμβατικών υλικών/καταλυτών. Εν συνεχεία, η διερεύνηση ακολουθεί την πειραματική πορεία όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 8: Εναλλακτικές διαδρομές σύνθεσης μέσω TC-CVD οριζόντιας διάταξης.

3.1.1. Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των νανοδομών άνθρακα αποτελείται το θάλαμο της αντίδρασης, το σύστημα εισόδου και το σύστημα εξόδου. Βασικό τμήμα της διάταξης είναι ο φούρνος κυλινδρικής γεωμετρίας και ελεγχόμενης-ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, μέσα στον οποίο βρίσκεται ο θάλαμος αντίδρασης. Ο φούρνος (Thermocconcept Tube Furnace 3-zone design ROS 50/500/12-3 με $T_{max}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=2,2\text{ kW}$), αποτελείται από τρεις ρυθμιζόμενες θερμοκρασιακές ζώνες με εύρος 500mm. Η τιμή κάθε ζώνης επιλέγεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται είτε ίδια είτε διαφορετική θερμοκρασία μεταξύ εισόδου και εξόδου, ενώ βασικό κριτήριο αποτελεί και η θερμοκρασία αντίδρασης που βελτιστοποιεί την ανάπτυξη της κάθε νανοδομής. Εντός του φούρνου εισέρχεται οριζόντιος σωλήνας (3.4cm εσωτερική διάμετρος, μήκος 100 cm), κατασκευασμένος είτε από χαλαζία είτε από ανοξείδωτο χάλυβα. Μέσα στο σωλήνα πραγματοποιείται η ανάπτυξη των νανοδομών, πάνω σε επιλεγμένο υπόστρωμα (είτε μονοκρυσταλλο Si, είτε κεραμικό αδρανές σκαφίδιο).

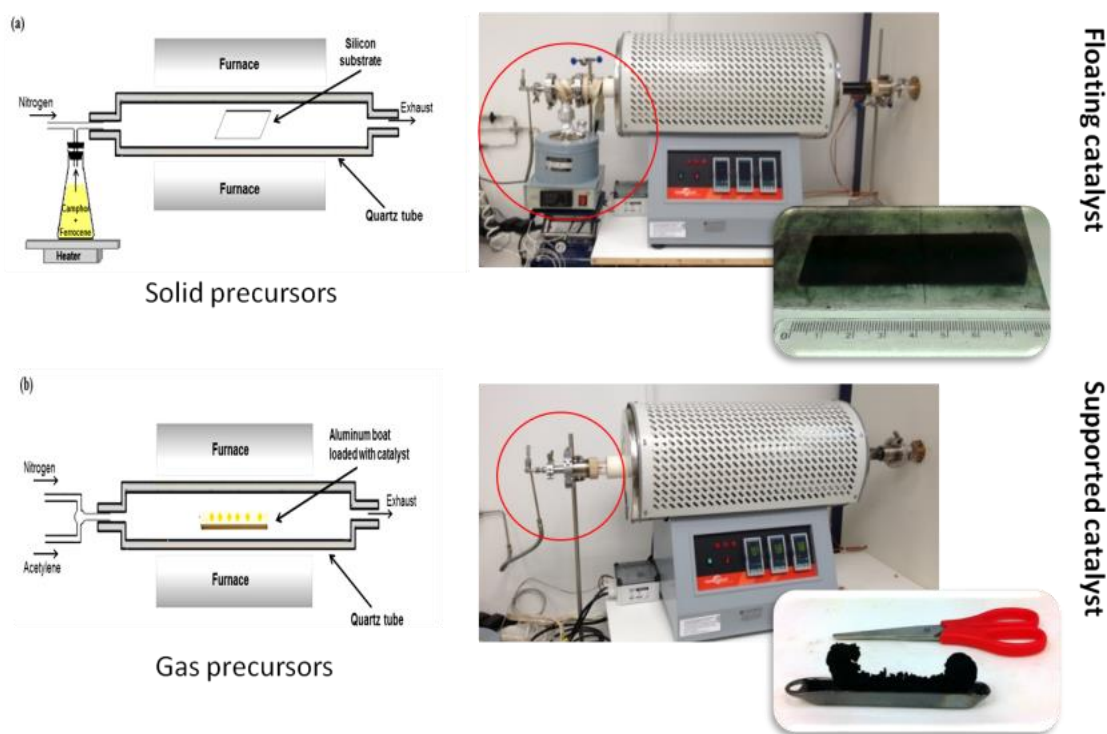


Σχήμα 9: Σχεδιαγραμματική αναπαράσταση γεωμετρίας θαλάμου αντίδρασης και συνδέσεων.

Το δεύτερο κυρίως τμήμα είναι το σύστημα εισόδου, που απαρτίζεται από δίκτυο μεταλλικών αγωγών για την παροχή των αερίων. Συγκεκριμένα, μία παροχή αδρανούς (άζωτο ή αργό), λειτουργεί ως φορέας της πηγής άνθρακα με ταυτόχρονη διατήρηση αδρανών συνθηκών. Η δεύτερη κύρια παροχή είναι η πηγή άνθρακα, ενώ η τρίτη περιλαμβάνει το H_2 που λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο. Τα αέρια οδηγούνται στον αντιδραστήρα μέσω συστήματος ελεγχόμενης ροής, που αποτελείται από τρία ενδεικτικά ροόμετρα, ένα για την κάθε παροχή και από δύο ειδών βαλβίδες (on/off και ρυθμιστική). Η ελεγχόμενη ροή των παροχών διασφαλίζει τη ρύθμιση αφενός της συνολικής ογκομετρικής παροχής και αφετέρου της αναλογίας όγκων των αερίων που θα καταλήξουν στον αντιδραστήρα.

Το σύστημα εξόδου περιλαμβάνει πλυντρίδες, μία κενή και μία πληρωμένη με αιθανόλη, με σκοπό την εκκαθάριση και φίλτρανση των αέριων εκπομπών, από σωματίδια και οργανικά κατάλοιπα. Για την συγκράτηση των οσμών, χρησιμοποιείται μια επιπλέον πλυντρίδα πληρωμένη με πέλλετ ενεργού άνθρακα.

Η διάταξη τροποποιείται ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης που επιλέγεται, καθώς τόσο το σύστημα εισόδου όσο και ο θάλαμος αντίδρασης, διαφοροποιούνται αναλόγως με τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων (στερεή, υγρή, αέρια), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10. Στην περίπτωση του υποστηριζόμενου καταλύτη, χρησιμοποιείται χαλαζιακός σωλήνας και απευθείας σύνδεση των παροχών στην είσοδο του αντιδραστήρα, καθώς ο καταλύτης βρίσκεται πρωτοποθετημένος σε αδρανές υπόστρωμα/υποδοχέα. Στην περίπτωση του αιωρούμενου καταλύτη, λόγω του ότι η πρόδρομη ένωση άνθρακα και ο καταλύτης είναι στερεάς μορφής, παρεμβάλεται ένα επιπλέον τμήμα θερμικής προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος, επομένως η συνδεσμολογία της εισόδου τροποποιείται αναλόγως. Επιπλέον, λόγω των αυξημένων πιέσεων, ο θάλαμος αντίδρασης επιλέγεται να είναι από ανοξείδωτο χάλυβα σε αυτή την περίπτωση.



Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης: (α) για τη μέθοδο αιωρούμενου καταλύτη (β) για τη μέθοδο υποστηριζόμενου καταλύτη.

3.1.2. Περιγραφή Πειραματικής διαδικασίας

3.1.2.1. Μέθοδος αιωρούμενου καταλύτη (floating catalyst approach)

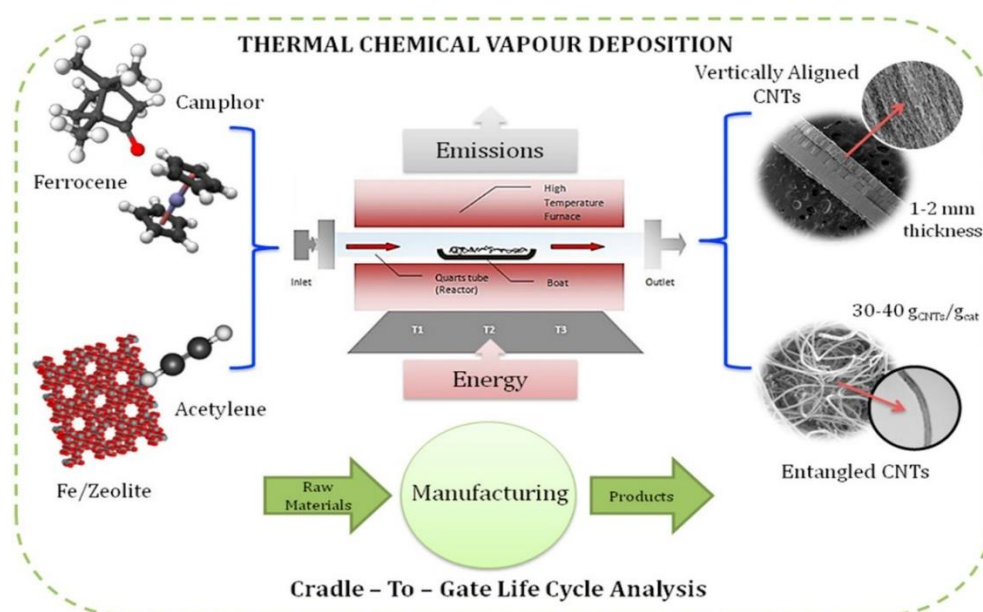
Για την προσέγγιση του αιωρούμενου καταλύτη χρησιμοποιείται γυάλινη φιάλη που περιέχει το αντιδρόν μίγμα, αποτελούμενο από καμφορά (96% w/w) ως πηγή άνθρακα και φερροκένιο (98% w/w) ως καταλύτη. Η αναλογία καμφοράς/φερροκένιου είναι κοινή για όλα τα πειράματα σύνθεσης και ίση με 20:1 [89]. Η φιάλη συνδέεται με το θάλαμο του αντιδραστήρα (σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα σε αυτή την περίπτωση)

δίπλα στην είσοδο του αδρανούς. Θερμαντικός μανδύας τοποθετείται κάτω από την φιάλη ώστε να επιτευχθεί η θέρμανση και η εξάχνωση των αντιδρώντων, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο εξάτμισης του μείγματος καμφοράς – φερροκένιου (για την συγκεκριμένη σύσταση το σημείο βρασμού του μείγματος είναι ~260°C). Θερμαντική ταινία/καλώδια χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση των μεταλλικών συνδέσεων που μεσολαβούν μεταξύ της φιάλης και το σημείο εισόδου του φούρνου, ώστε να αποφευχθεί τυχόν επαναστερεοποίηση των πρώτων υλών στο εσωτερικό τους. Το αδρανές αέριο χρησιμοποιείται επίσης και ως φέρον αέριο για να μεταφέρει το αέριο μίγμα της πρόδρομης ένωσης και του καταλύτη μέσα στο φούρνο, όπου λαμβάνει χώρα η πυρόλυση των αερίων στο εύρος 800-850 °C. Το προϊόν κατά τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία εναποτίθεται πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου [90].

3.1.2.2. Μέθοδος υποστηριζόμενου καταλύτη (supported catalyst approach)

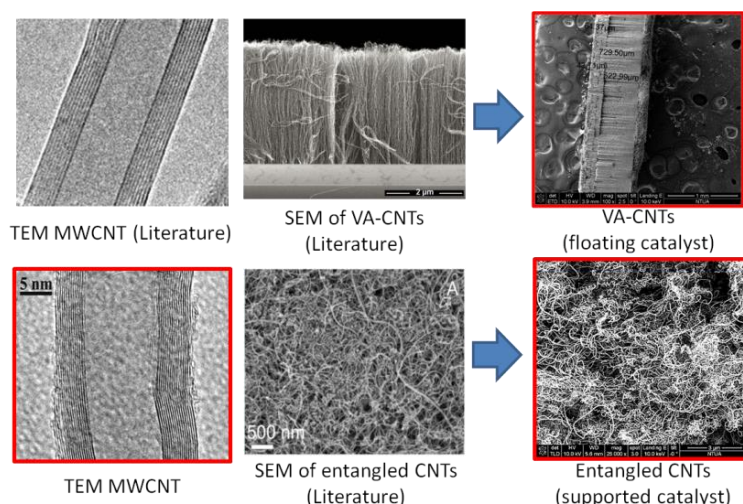
Κατά την προσέγγιση αυτή, χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα ακετυλένιο (C_2H_2) και ως καταλύτης σίδηρος (Fe) υποστηριγμένος σε διάφορους φορείς (Al_2O_3 , ζεόλιθος). Τα καταλυτικά σωματίδια τοποθετούνται πάνω σε κεραμικό αδρανές σκαφίδιο ή σε υπόστρωμα πυριτίου (silicon wafer) στο κέντρο του φούρνου. Αρχικά, παροχή αδρανούς αερίου (αζώτου ή αργού) διέρχεται διαμέσου του σωλήνα χαλαζία, με σκοπό τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και ο φούρνος θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία. Εν συνεχεία, η ροή του αερίου αζώτου αντικαθίσταται με μείγμα C_2H_2 /αδρανούς και επιλέγεται ο χρόνος αντίδρασης. Το C_2H_2 είναι ιδιαιτέρως εύφλεκτο και η τυχόν διαρροή του μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη, γι'αυτό απαιτείται προσοχή και ασφάλεια κατά τη χρήση του. Για αυτό το λόγο πριν από κάθε πείραμα ελέγχονται όλες οι συνδέσεις των σωλήνων για διαρροές. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το σύστημα αφήνεται προς ψύξη μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας.

Οι ανωτέρω δύο μεθοδολογίες παρουσιάζονται σχεδιαγραμματικά στο Σχήμα 11.



Σχήμα 11: Σχεδιαγραμματική αναπαράσταση των δύο μεθοδολογιών ανάπτυξης MWCNTs στο υπό μελέτη σύστημα TC-CVD [91].

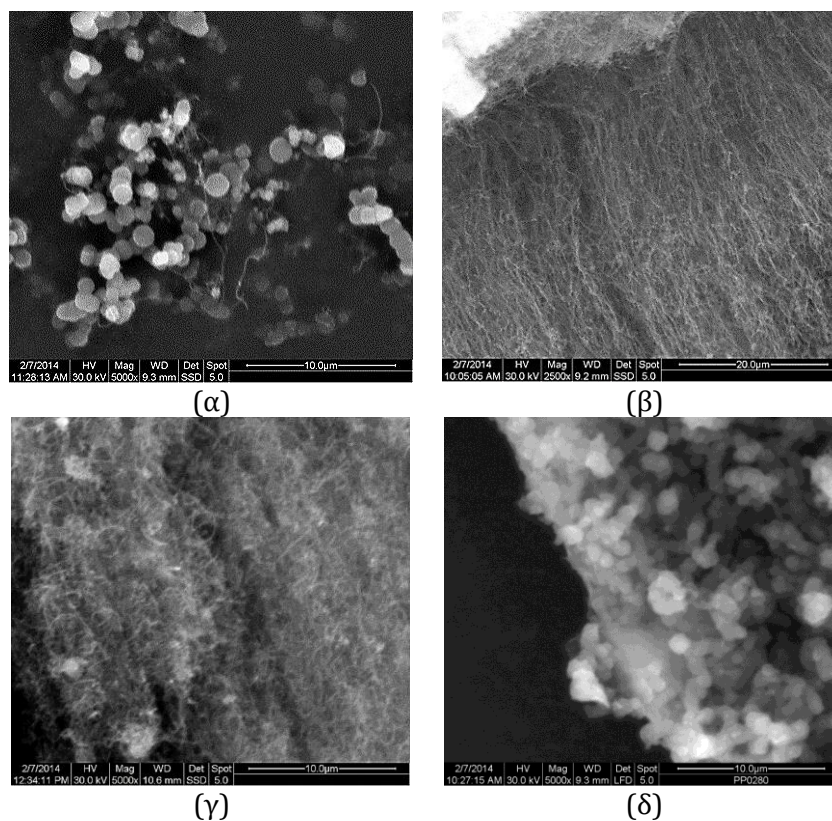
Στις παρακάτω ενδεικτικές εικόνες παρουσιάζονται τα προϊόντα που προκύπτουν από τις ανωτέρω περιγραφείσες πειραματικές διαδικασίες σε οριζόντιο σύστημα CVD και η αντιπαραβολή αυτών με τη βιβλιογραφία [92, 93]. Ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο είναι εφικτή είτε η ανάπτυξη ευθύγραμμο προσανατολισμένων MWCNTs, με συνολικό πάχος κοντά στα 800μm, είτε πεπλεγμένων και εναγκαλιασμένων ινωδών δομών MWCNTs. Η ανάλυση TEM αποδεικνύει ότι και στις δύο περιπτώσεις το παραγόμενο προϊόν είναι MWCNTs με αριθμό τοιχωμάτων γύρω στα 30 και εμφανή εσωτερική κοιλότητα. Σε σχέση με τη βιβλιογραφία, τα υμένια ευθύγραμμο προσανατολισμένων νανοσωλήνων, έχουν αρκετά μεγαλύτερο πάχος (έως και 400 φορές πάνω). Επίσης, οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωλήνων είναι μικρές και η δομή ιδιαίτερα συμπαγής. Λόγω του μεγάλου πάχους του υμενίου, παρατηρούνται διαστρωματώσεις. Από την άλλη, οι πεπλεγμένοι νανοσωλήνες που παράγονται με τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη, δεν διαφέρουν μορφολογικά από τους συνήθεις που συναντώνται στη βιβλιογραφία (ως προς τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά).



Εικόνα 17: Είδος και μορφολογία παραγόμενων δομών. Αντιπαραβολή με βιβλιογραφία [94, 95].

3.1.3. Παραμετρική Ανάλυση Οριζόντιου Συστήματος TC-CVD με τη Μέθοδο του Αιωρούμενου Καταλύτη

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία, όπως αυτή περιγράφεται στην ενότητα 3.1.2.1 και διερευνήθηκε η θερμοκρασία αντίδρασης, στο εύρος 750°C-900°C με βήμα 50°C. Για να μην υπάρχει επίδραση του θαλάμου αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε σωλήνας χαλαζία για τη συγκεκριμένη μελέτη. Το προϊόν αξιολογήθηκε μέσω SEM (Εικόνα 18). Για τη χαμηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης (750°C), παρατηρήθηκε εναπόθεση υλικού τόσο στο μονοκρύσταλλο πυριτίου όσο και στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, υπό μορφή σκόνης. Η ανάλυση SEM έδειξε ότι η σκόνη απαρτίζεται από σφαιρικές δομές διαμέτρων 1–2 μm και ινώδεις νανοδομές διαμέτρου 100 – 200 nm. Στη θερμοκρασία των 800°C, ευνοήθηκε η ανάπτυξη ενός υμενίου 80μm, το οποίο απαρτίζεται από προσανατολισμένες μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα, διαμέτρων 100 – 150 nm. Εμφανής είναι η ύπαρξη αμόρφου άνθρακα στην άνω πλευρά. Αντίστοιχες δομές αναπτύχθηκαν και στη θερμοκρασία των 850°C, χωρίς αισθητή παρουσία αμόρφου άνθρακα. Τέλος, στη θερμοκρασία δεν ευνοήθηκε η ανάπτυξη μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, παρά υμενίου αμόρφου άνθρακα, το οποίο αναλύεται σε ειδική ενότητα παρακάτω.



Εικόνα 18: Εικόνες SEM παραγόμενου προϊόντος για την περίπτωση του αιωρούμενου καταλύτη σε σύστημα TC-CVD οριζόντιας διάταξης. (α) 750°C, (β) 800°C, (γ) 850°C, (δ) 900°C.

3.1.4. Παραμετρική Ανάλυση Οριζόντιου Συστήματος TC-CVD με τη Μέθοδο του Υποστηριζόμενου Καταλύτη

3.1.4.1. Διερεύνηση θερμοκρασιών - ροών

Ως προκαταρκτική διερεύνηση για την περίπτωση του υποστηριζόμενου καταλύτη, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας ανάπτυξης σε ένα εύρος 700-850°C, με μεταβολή της συνολικής ογκομετρικής παροχής των αερίων από 200 έως 500 mL/min. Ζητούμενο ήταν η εύρεση της μέγιστης παραγωγικότητας της διεργασίας και η βέλτιστη ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε αρχικά μία σειρά 12 πειραμάτων. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν κοινός σε όλα τα πειράματα (20% κ.β. Fe σε υπόστρωμα ζεόλιθου). Η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα με την προσέγγιση υποστηριζόμενου καταλύτη είναι το ακετυλένιο (C_2H_2). Ο χρόνος αντίδρασης για όλες τις περιπτώσεις τέθηκε ίσος με τέσσερις (4) ώρες. Τα υλικά που παρήχθησαν από τα παραπάνω πειράματα χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια των ακόλουθων τεχνικών: (1) μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), (2) μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM), (3) περίθλαση ακτινών X (XRD), (4) θερμοσταθμική ανάλυση, και (5) φασματοσκοπία Raman, προκειμένου να ταυτοποιηθούν οι νανοδομές άνθρακα που αναπτύχθηκαν και να υπολογιστεί και η απόδοση της αντίδρασης (ως προς τον καταλύτη και τη μετετροπή του άνθρακα).

Πίνακας 6: Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σύνθεσης και της συνολικής ογκομετρικής παροχής αντιδρώντος μίγματος αερίων (20% ακετυλένιο)

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

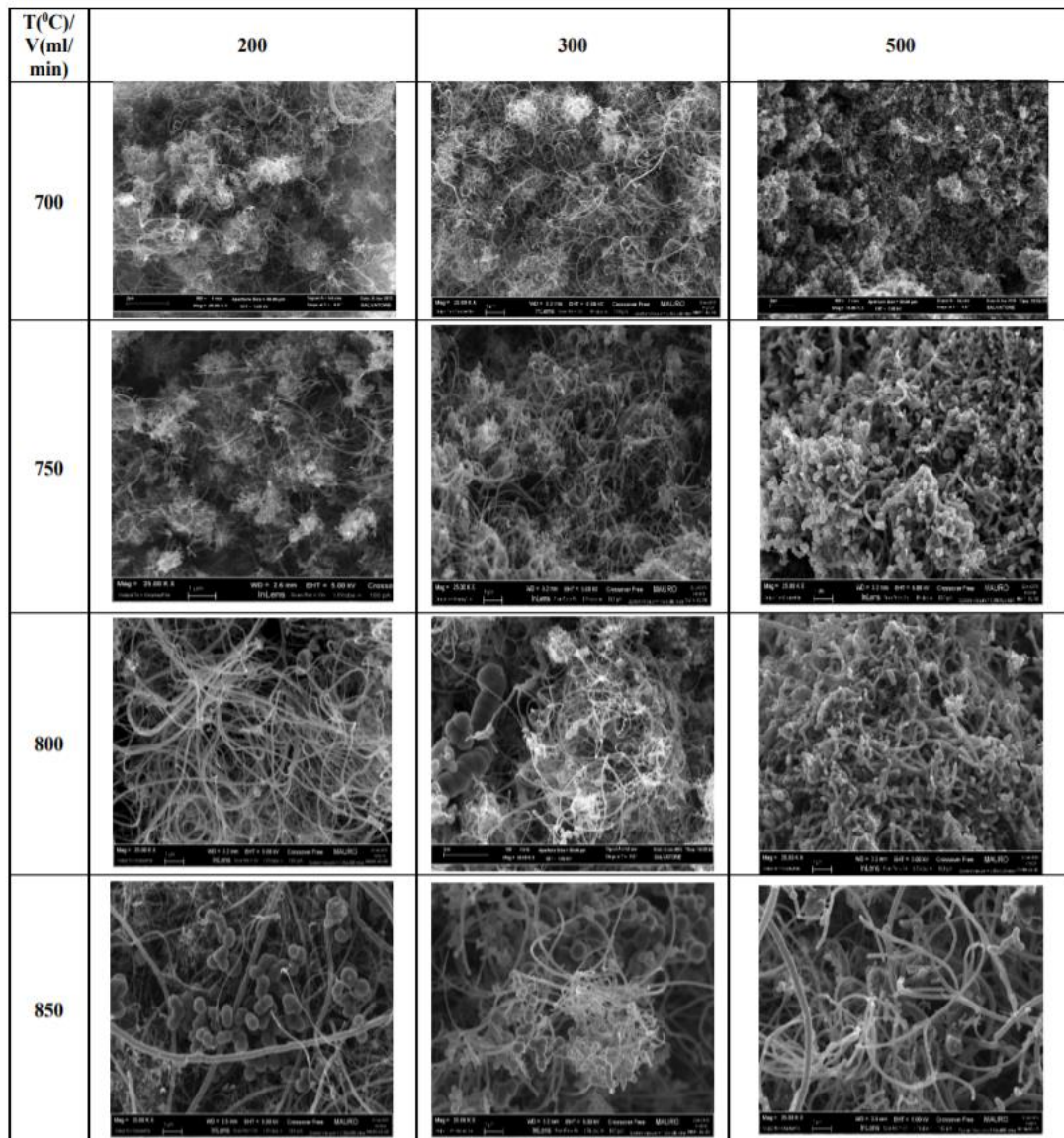
3.1.4.2. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός μέσω SEM

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα (εικόνες SEM ίδια μεγέθυνσης) της παραμετρικής μελέτης που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη, σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και ροής ακετυλενίου. Στο Παράρτημα II παρουσιάζεται η αναλυτική περιγραφή των δειγμάτων για κάθε συνδυασμό θερμοκρασίας και ροής αερίων. Παρατηρείται γενικά ότι η ροή του αερίου που θα επιλεγεί επηρεάζει τη μορφολογία, τη διάμετρο και το είδος των νανοδομών που παράγονται.

Για τα πρώτα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη χαμηλότερη θερμοκρασία (700°C) και σε διαφορετικές ροές προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα: για χαμηλή ροή (200 ml/min) αναπτύχθηκαν κυρίως MWCNTs με ικανοποιητική ομοιογένεια και αποδεκτά γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τις δυο άλλες ροές (300 ml/min, 500ml/min). Ειδικότερα για ροή 500ml/min παρατηρείται ότι το μήκος των νανοσωληνών ήταν ιδιαίτερα μικρό λόγω του μικρού χρόνου παραμονής των αερίων στον αντιδραστήρα. Δοκιμάζοντας πειράματα σε υψηλότερη θερμοκρασία (750°C) παρατηρείται μεγαλύτερη απόδοση αντίδρασης. Σε αυτή τη θερμοκρασία και σε χαμηλή και μέτρια ροή, παρατηρήθηκαν επίσης MWCNTs με μικρή διακύμανση διαμέτρων (60-70 nm). Στα πειράματα που έγιναν στους 800°C και άνω, αναπτύχθηκαν και σφαιρικές δομές άνθρακα. Και στις τρεις περιπτώσεις ροών στη θερμοκρασία των 800°C αναπτύχθηκαν CNTs με μεγάλα μήκη, ειδικά για τα 200ml/min και 300ml/min. Στα 500ml/min παρουσιάστηκαν και άλλες νανοδομές όπως spiral αλλά και διασταυρωμένες δομές, όπως αυτές παρουσιάζονται στο Παράρτημα II. Τέλος, αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 850°C ευνοήθηκε η ανάπτυξη CNFs αντί για MWCNTs, καθώς παρατηρήθηκαν δομές μεγαλύτερης διαμέτρου (άνω των 100nm).

Από αυτή την αρχική αξιολόγηση των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα μέσω της ανάλυσης SEM, αποκτούμε μια πρώτη εικόνα για τις προτιμητέες συνθήκες θερμοκρασίας και ροής. Συγκεκριμένα, επιλέγονται οι χαμηλότερες θερμοκρασίες (700 ή 750°C) και η μέτρια ροή αερίων, δηλαδή στα 300ml/min, καθώς στις άλλες συνθήκες, εμφανίζονται συχνά CNFs, νανοσφαίρες άνθρακα και άμορφος άνθρακας.

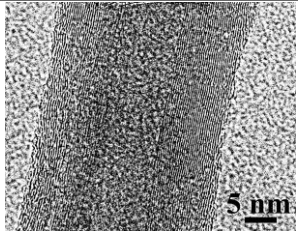
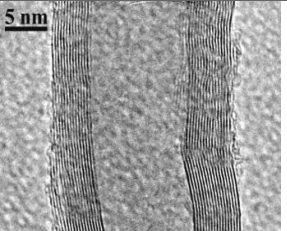
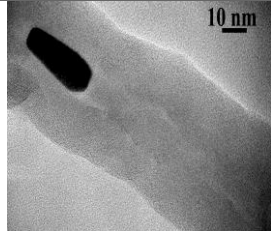

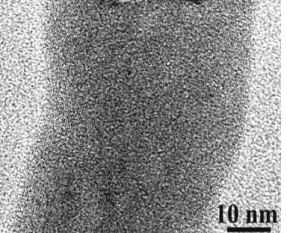
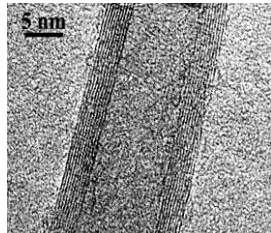
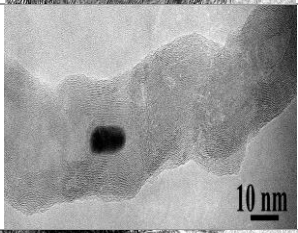
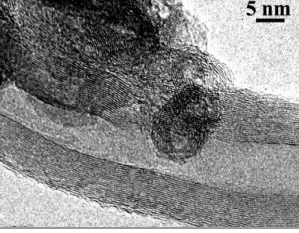
Πίνακας 7: Μορφολογία νανοδομών άνθρακα σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και ογκομετρικής παροχής αντιδρώντος μίγματος.



3.1.4.3. Διάκριση Μονοδιάστατων Νανοδομών Άνθρακα μέσω TEM

Ακολουθεί η ανάλυση TEM, η οποία δίνει στοιχεία για την εσωτερική διαμόρφωση των μονοδιάστατων νανοδομών, και τον πιο ακριβή διαχωρισμό αυτών σε MWCNTs και CNFs. Ο Πίνακας 31 περιλαμβάνει τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα σε κλίμακα 5 ή 10nm, ενώ ο Πίνακας 9 παρουσιάζει τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη δομών ποσοτικοποιημένα.

Πίνακας 8: Ενδεικτικές εικόνες TEM που απεικονίζουν την εσωτερική δομή των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, με στόχο το διαχωρισμό μεταξύ CNTs και CNFs.

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

Πίνακας 9: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα

Δείγμα	Εξωτερική Διάμετρος (nm)	Αριθμός τοιχωμάτων	Πάχος τοιχωμάτων (nm)	Εσωτερική διάμετρος (nm)	Απόσταση τοιχωμάτων (Å)
L700	12 - 40 nm (επικρατούσα τιμή 27 ± 5 nm)	12 - 35 (επικρατούσα τιμή 27 ± 5)	4 - 12 nm (επικρατούσα τιμή 9 ± 1 nm)	6 - 16 nm (επικρατούσα τιμή 9 ± 3 nm)	3,35 ± 0.02
M700	14 - 38 nm (επικρατούσα τιμή 22 ± 4 nm)	12 - 30 (επικρατούσα τιμή 27 ± 5)	4 - 10 nm (επικρατούσα τιμή 9 ± 1 nm)	8 - 17 nm (επικρατούσα τιμή 9 ± 3 nm)	3,35 ± 0.02
H700	30 - 40 nm	N.A.	N.A.	N.A.	3,35 ± 0.02
L750	20 - 50 nm (M.O. 35 ± 5 nm)	25 - 50 (M.O. 35 ± 5)	10 - 17 nm (M.O. 12 ± 3 nm)	6 - 16 nm (M.O. 11 ± 3 nm)	Όχι σταθερή
M750	A' 30 ± 5 nm B' 40-80 nm	45 ± 5	N.A.	A' 5 ± 1 nm B' 10-15 nm	3,35 ± 0.02
H750	12 - 25 nm (M.O. 18 ± 3 nm)	10 - 18 (M.O. 13 ± 3)	4 - 6 nm (M.O. 5 ± 1 nm)	6 - 14 nm (M.O. 9 ± 2 nm)	3,35 ± 0.02
L800	18 - 30 nm (M.O. 25 ± 5 nm)	16 - 28 (M.O. 22 ± 6)	6 - 10 nm (M.O. 8 ± 2 nm)	8 - 18 nm (M.O. 12 ± 4 nm)	3,35 ± 0.02
L850	35 ± 8 nm	25 ± 5	N.A.	7 ± 1 nm	3,35 ± 0.02

Ξεκινώντας από το δείγμα L700, παρατηρούμε ότι αποτελείται από καλώς δομημένους MWCNTs, με μεγάλο εύρος διαμέτρων και ύπαρξη κοιλότητας σε αρκετές από τις δομές. Εμφανίζονται όμως μονοδιάστατες νανοδομές με εσωτερικές αλληλεπιδράσεις τοιχωμάτων, που παραπέμπουν σε CNFs. Το δείγμα M700 περιλαμβάνει τις πιο καθαρές δομές MWCNTs, με ευδιάκριτη εσωτερική κοιλότητα και ομοιογένεια σε όλο το δείγμα. Στην ίδια θερμοκρασία και στην υψηλότερη ροή (δείγμα H700), φαίνεται ότι δεν ευνοείται η ανάπτυξη MWCNTs. Το δείγμα περιέχει κυρίως άμορφο άνθρακα και η πλειοψηφία των μονοδιάστατων νανοδομών περιλαμβάνει πληθώρα διαταραχών. Χαρακτηριστική είναι και η ύπαρξη καταλυτικού σωματιδίου στο ενδιάμεσο μίας εκ των δομών.

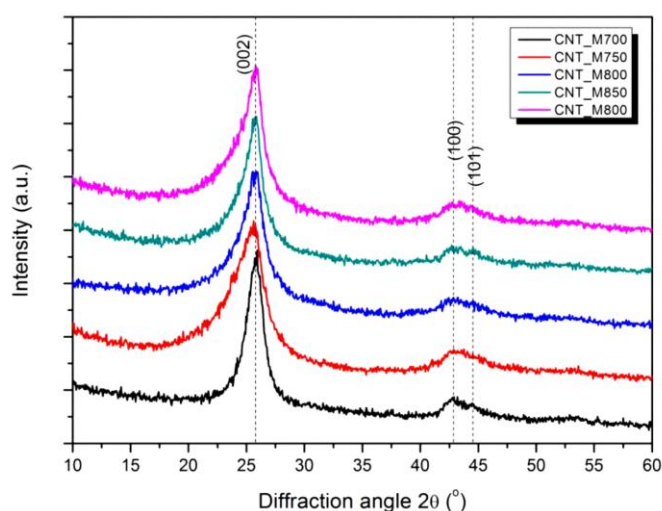
Το δείγμα L750, θεωρείται χαμηλής ποιότητας επίσης, καθώς περιλαμβάνει διαταραγμένες δομές, με πολλές εσωτερικές αλληλεπιδράσεις τοιχωμάτων. Ακόμα, εμφανείς είναι σπινάλ και περιστρεμμένες δομές. Το δείγμα M750, αποτελείται από τριών ειδών νανοδομές άνθρακα: (α) κομμάτια αμόρφου άνθρακα που περιβάλλονται ή διαπερνώνται από κρυσταλλικούς MWCNTs, (β) λίγους MWCNTs σε συστοιχίες, με πολύ μικρή εσωτερική διάμετρο, η οποία εμφανίζει εσωτερικές αλληλεπιδράσεις σε κάποια σημεία και (γ) CNFs με περιστροφές και τραχειά εξωτερική επιφάνεια, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες SEM. Σε αντίθεση με ό,τι έδειξε η ανάλυση SEM, το δείγμα H750 δείχνει στο TEM να έχει την καλύτερη ποιότητα, καθώς εμφανίζονται MWCNTs με ευδιάκριτη κοιλότητα, στενή διάμετρο και το μικρότερο αριθμό τοιχωμάτων. Ελάχιστες δομές παρουσιάζουν περιστροφή ή εσωτερικές αλληλεπιδράσεις. Το γεγονός όμως ότι στο SEM εμφανίζονται αρκετές νανοσφαίρες άνθρακα, μας εμποδίζει να θεωρήσουμε ότι αυτό είναι το βέλτιστο δείγμα.

Το δείγμα L800, περιέχει κατά κύριο λόγο bamboo-like δομές, που παραπέμπουν σε CNFs, ενώ εμφανής είναι η ύπαρξη αμόρφου άνθρακα και εγκλωβισμένων καταλυτικών σωματιδίων. Έντονες αλληλεπιδράσεις εμφανίζονται στα εσωτερικά τοιχώματα και πολλές από τις ινώδεις νανοδομές είναι μεγάλης διαμέτρου. Το δείγμα L850 είναι το υποδεέστερο ποιοτικά, από αυτά που εξετάστηκαν, καθώς περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο άμορφο άνθρακα και ελάχιστες ινώδεις νανοδομές. Τα καταλυτικά σωματίδια επίσης, φαίνονται συσσωματωμένα σε συγκεκριμένες περιοχές. Όλες οι διαθέσιμες εικόνες TEM των ανωτέρω δειγμάτων σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, βρίσκονται στο Παράρτημα II.

Συμπερασματικά, ο συνδυαστικός μορφολογικός χαρακτηρισμός από SEM και TEM, αποδεικνύει ότι οι καλύτερες ποιοτικά δομές MWCNTs, αναπτύσσονται στη χαμηλότερη θερμοκρασία (700°C) και σε μικρή ή μεσαία ροή. Το δείγμα L700 θα μπορούσε να θεωρηθεί το βέλτιστο, αλλά οι διάμετροι των MWCNTs εμφανίζουν μεγάλο εύρος, ενώ αλληλεπιδράσεις μεταξύ τοιχωμάτων είναι εμφανείς, που παραπέμπουν σε CNFs. Αντίστοιχα, το δείγμα L800 φάνηκε να περιέχει καλής ποιότητας CNFs, αλλά πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στο SEM, εντοπίστηκαν αρκετά σημεία με άμορφο άνθρακα και διάφορες προσμίξεις. Από την άλλη, το δείγμα M700 πληροί όλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των MWCNTs για να θεωρηθεί το καλύτερο από όσα συντέθηκαν για αυτή την περίπτωση.

3.1.4.4. Έλεγχος Κρυσταλλικότητας μέσω XRD

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για 5 επιλεγμένα δείγματα (πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες: 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, για τη ροή των 300 mL/min και δείγμα από τη ροή των 500 mL/min στους 800 °C). Η έντονη κορυφή που παρατηρείται για όλα τα δείγματα σε γωνίες $2\theta=25.7^\circ$ αντιστοιχεί στην περιθλάση (002) του γραφίτη. Στο δείγμα CNT_M700 παρατηρείται στενότερη κορυφή (002) σε σχέση με τα άλλα δείγματα, χαρακτηριστικό της υψηλής κρυσταλλικότητας του δείγματος (με βάση την εικόνα SEM παρατηρήθηκε σχεδόν αποκλειστικά ανάπτυξη νανοσωλήνων). Στα υπόλοιπα φάσματα, η αντίστοιχη κορυφή γίνεται πιο ευρεία (broad) γεγονός που δικαιολογείται από τις δομές που παρατηρήθηκαν και σχολιάστηκαν προηγουμένως. Ακόμα στις $2\theta\approx 43^\circ$ και $2\theta\approx 45^\circ$ παρατηρούνται άλλες δυο κορυφές που αποδίδονται στις περιθλάσεις (100) και (101) του γραφίτη, επιβεβαιώνοντας την γραφιτική φύση του δείγματος.



Σχήμα 12: Συγκριτικό φάσμα XRD για επιλεγμένα δείγματα παραμετρικής μελέτης στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD με τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη.

3.1.4.5. Υπολογισμός Καθαρότητας μέσω TGA

Ο Πίνακας 10 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), με στόχο τον υπολογισμό της καθαρότητας των δειγμάτων. Τα αναλυτικά διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

Το δείγμα L700 εμφανίζει απώλεια μάζας της τάξης του 2% για θερμοκρασίες μέχρι 500°C (αποδίδεται στην παρουσία αμόρφου άνθρακα) καθώς και υπόλειμμα στους 700°C ίσο με 4.6% (αποδίδεται στα καταλυτικά σωματίδια). Η οξείδωση των ινωδών δομών άνθρακα ξεκινάει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 500°C και παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό στους 606°C (καμπύλη DTG), υποδεικνύοντας την υψηλή θερμική σταθερότητα του δείγματος. Η κορυφή οξείδωσης είναι ευρεία γεγονός που αποδίδεται στην μεγάλη διασπορά στη διάμετρο των παραχθέντων νανοδομών. Με βάση τα παραπάνω, η συνολική καθαρότητα του δείγματος είναι ίση με 94.4% (δεν μπορεί να γίνει εκτίμηση της καθαρότητας ως προς νανοσωλήνες).

Στο δείγμα M700 διακρίνεται αρχικά αύξηση της μάζας κατά 1.1% που αποδίδεται στην οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη. Στην συνέχεια και στο εύρος των 500 – 650 °C παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας της τάξης του 94.9% που αποδίδεται στην καύση των νανοδομών άνθρακα. Ο μέγιστος ρυθμός καύσης

παρατηρείται στους 594°C (καμπύλη DTG), θερμοκρασία ενδεικτική της υψηλής θερμικής σταθερότητας του δείγματος. Επιπλέον, η στενή κορυφή οξειδωσης επαληθεύει την ομοιόμορφη κατανομή της διαμέτρου που παρατηρήθηκε στις εικόνες SEM.

Για το δείγμα H700 παρατηρήθηκε αρχικά απώλεια μάζας ίση με 1.2% λόγω της καύσης του άμορφου άνθρακα στο δείγμα. Η καμπύλη DTG παρουσιάζει κορυφή στους 608°C και αντιστοιχεί στον μέγιστο ρυθμό οξειδωσης του δείγματος. Η υψηλή αυτή τιμή δείχνει ότι το δείγμα παρουσιάζει αυξημένη θερμική σταθερότητα με μικρό ποσοστό από ακαθαρσίες. Το δείγμα αυτό παρουσίασε ακόμη μεγαλύτερη καθαρότητα από τα προηγούμενα και ίση με 95.7%, ενώ το υπόλειμμα μετρήθηκε στους 660°C και υπολογίστηκε ίσο με 3.1%.

Στο δείγμα L750 παρατηρείται αρχικά απώλεια μάζας ίση με περίπου 1% που οφείλεται στην καύση του άμορφου άνθρακα στο δείγμα. Η κορυφή της καμπύλης DTG παρατηρήθηκε στους 605°C. Η κορυφή μάλιστα έχει μικρό πλάτος κάτι που δικαιολογείται από την ομοιόμορφη κατανομή της διαμέτρου. Το υπόλειμμα που παρατηρείται στους 700°C περίπου είναι ίσο με 5%, ενώ η καθαρότητα είναι υψηλή και ίση με 94.8%.

Στο δείγμα M750 αρχικά παρατηρείται αύξηση της μάζας κατά 1.7% που οφείλεται στην οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη. Στην καμπύλη DTG παρατηρείται στενή κορυφή στους 603°C η και το μικρό της πλάτος σημαίνει ότι το δείγμα παρουσιάζει υψηλή ομοιομορφία διαμέτρου. Το υπόλειμμα όπως μετρήθηκε στους 680°C βρέθηκε ίσο με 5%. Η καθαρότητα του δείγματος ήταν ίση με 96.7%.

Στο δείγμα H750 παρατηρήθηκε μικρή απώλεια μάζας (0.7%). Η καθαρότητα του δείγματος ήταν η υψηλότερη που μετρήθηκε και ίση με 96.9% (αποδίδεται στο μείγμα των ινωδών δομών και των σφαιρικών σωματιδίων). Η κορυφή του μέγιστου ρυθμού οξειδωσης παρατηρήθηκε στους 617°C.

Για το δείγμα L800 αρχικά παρατηρήθηκε μείωση του βάρους κατά 0.8%. Από την καμπύλη DTG φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική σταθερότητα με τον μέγιστο ρυθμό οξειδωσης να παρατηρείται στους 634°C όπου υπάρχει και η αντίστοιχη κορυφή. Το πλάτος της κορυφής οξειδωσης είναι μεγάλο λόγω του μεγάλης διασποράς διαμέτρου των παραχθέντων δομών. Το ποσοστό του καταλύτη στο δείγμα προσδιορίστηκε από το υπόλειμμα στους 700°C ίσο με 9.8%. Συνεπώς, η συνολική καθαρότητα είναι μικρότερη από 89.4%.

Στο δείγμα M800 παρατηρήθηκε αρχικά απώλεια μάζας (1.8%) που οφείλονταν στο άμορφο άνθρακα που περιείχε. Η καύση του δείγματος έγινε σε δύο στάδια όπως προκύπτει από τα δύο μέγιστα που παρατηρήθηκαν στην καμπύλη DTG. Το πρώτο στάδιο (απώλεια μάζας 62.2%) αντιστοιχεί στην οξείδωση των CNTs και ο μέγιστος ρυθμός παρατηρείται στους 613°C. Το δεύτερο στάδιο (απώλεια μάζας 32.2%) πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία με μέγιστο στους 654°C. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκε η καύση των υπόλοιπων γραφιτικών δομών που παρατηρήθηκαν. Το δείγμα εμφάνισε υπόλειμμα στους 750°C ίσο με 3.8%, ενώ οι νανοσωλήνες αποτελούν το 62.2% του δείγματος. Η καθαρότητα του δείγματος υπολογίστηκε ίση με 85.7%.

Στο δείγμα H800 παρατηρήθηκε αύξηση του βάρους του κατά 1.2% η οποία οφείλεται στην οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη. Στο διάγραμμα DTG παρουσιάζονται δύο κορυφές που σημαίνει ότι η καύση έγινε σε δύο στάδια. Ο πιθανός μηχανισμός της καύσης είναι πρώτα να έγινε η καύση των νανοσωλήνων με

μέγιστο ρυθμό οξείδωσης στους 630°C και στη συνέχεια η καύση πιο σύνθετων δομών όπως οι νανοσφαίρες στους 743°C που εμφάνισαν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Το υπόλειμμα βρέθηκε στους 820°C περίπου ίσο με 4.6% ενώ το ποσοστό των νανοσφαιρών στο δείγμα ήταν ίσο με 10.9%. Η συνολική καθαρότητα ως προς τους παραχθέντες CNTs του δείγματος ήταν 85.7%.

Στο δείγμα L850 παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του βάρους μέχρι την θερμοκρασία των ~500°C, ίση με 3.4% η οποία αποδίδεται στην οξείδωση του καταλύτη στο δείγμα. Στη συνέχεια μελετήθηκε η καμπύλη DTG όπου παρατηρήθηκε μια ευρεία κορυφή (λόγω της ανομοιογένειας του δείγματος) με το μέγιστό της στους 611°C, η οποία αντιστοιχεί στον μέγιστο ρυθμό οξείδωσης και είναι χαρακτηριστική της υψηλής θερμικής σταθερότητας του δείγματος. Το υπόλειμμα που βρέθηκε στους 800°C ήταν αρκετά υψηλό και ίσο με 21.8% που αντιστοιχεί στον εναπομείναντα οξειδωμένο καταλύτη. Συνεπώς η καθαρότητα του δείγματος ως προς τους νανοσωλήνες μπορεί να θεωρηθεί μικρότερη από 81.6%.

Για το δείγμα M850 παρατηρήθηκε αρχικά αύξηση του βάρους κατά 1.2% στους 498°C που οφείλεται στην οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη στο δείγμα. Στην καμπύλη DTG παρατηρήθηκαν δύο κορυφές μέγιστου ρυθμού οξείδωσης που σημαίνει ότι η καύση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια, πρώτα για τις νανοίνες στους 576°C και στις συνέχεια για τις μικρο-σφαίρες στους 716°C. Το υπόλειμμα που παρατηρήθηκε στους 780°C αντιστοιχεί σε 5.2% και αποτελεί το ποσοστό του καταλύτη στο δείγμα ενώ οι μικρο-σφαίρες άνθρακα αντιστοιχούν σε ποσοστό 30.2% όπως παρατηρήθηκε στους 611°C.

Τέλος, στο δείγμα H850 παρατηρείται μικρή απώλεια μάζας 0.7% στην έναρξη της καύσης. Στη συνέχεια παρατηρούνται τρεις διαφορετικές κορυφές μέγιστου ρυθμού οξείδωσης στους 574°C, 656°C και 766°C που αντιστοιχούν σε διαφορετικές νανοδομές. Η χαμηλότερη θερμοκρασία οξείδωσης (574°C) προέρχεται από την καύση των δομών με τη μικρότερη διάμετρο, ενώ η μεγαλύτερη θερμοκρασία οφείλεται στην καύση των μεγαλύτερων ανεπτυγμένων δομών. Συνεπώς, η καθαρότητα του δείγματος υπολογίζεται στο 61.6%.

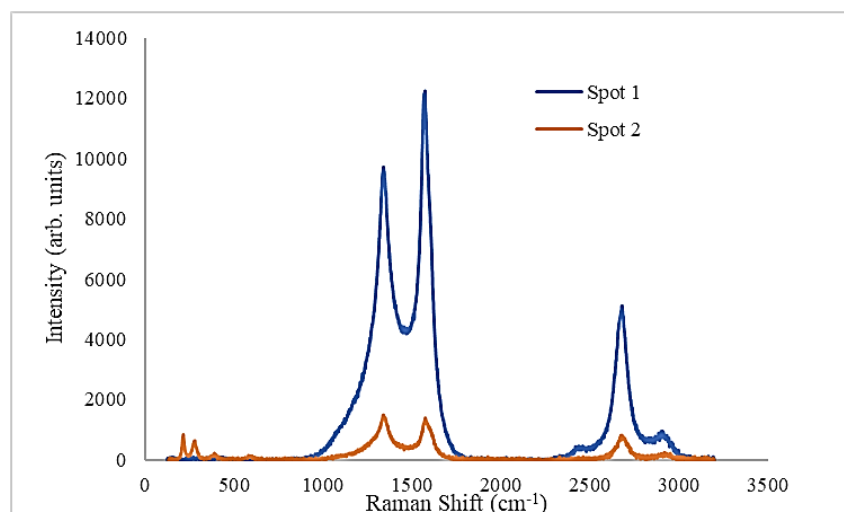
Πίνακας 10: Υπολογισμός καθαρότητας δειγμάτων από ανάλυση TGA.

Δείγμα	Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες (°C)					Υπολογισμός καθαρότητας		
	T ₀	T _{max,1}	T _{max,2}	T _{max,3}	T _f	Άμορφος άνθρακας (wt. %)	Υπόλειμμα καταλύτη (wt. %)	Καθαρότητα (wt. %)
CNT_L700	498	606			676	2	4,6	93,4
CNT_M700	515	594			638	0	6,0	94,0
CNT_H700	490	608			658	1	3,0	96,0
CNT_L750	514	605			654	1	4,2	94,8
CNT_M750	524	603			646	0	5,2	94,8
CNT_H750	536	617			673	1	2,3	96,7
CNT_L800	506	634			694	1	9,7	89,3
CNT_M800	531	613	654		705	2	4,0	94,0
CNT_H800	533	603	743		786	0	4,8	95,2
CNT_L850	506	611			681	0	21,8	78,2
CNT_M850	515	576	716		751	0	5,1	94,9
CNT_H850	516	574	656	766	798	1	3,0	96,0

3.1.4.6. Αξιολόγηση Ποιότητας μέσω Raman

Για την αξιολόγηση της ποιότητας των παραγόμενων νανοδομών, αξιοποιήθηκε εν συνεχεία η φασματοσκοπία Raman, με δύο διαφορετικές πηγές διέγερσης (λείζερ στα 532 nm -πράσινο- και στα 785 nm -κόκκινο-). Η Εικόνα 19 περιλαμβάνει τα φάσματα Raman όλων των δειγμάτων με τις δύο πηγές λείζερ. Αρχικά, για το λείζερ 532nm, είναι φανερό ότι όλα τα φάσματα παρουσιάζουν τις δύο τυπικές ζώνες, τη G που εμφανίζεται περίπου στα 1575cm^{-1} και τη D που βρίσκεται στα $\sim 1340\text{cm}^{-1}$. Στα δείγματα L700, H700, H750, L850 και L800, η ζώνη G παρουσιάζει έναν ώμο στα $\sim 1610\text{cm}^{-1}$, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για υλικά γραφιτικής δομής με ατέλειες. Σε όλα τα δείγματα εντοπίζονται επίσης οι κορυφές 2D και D + G με κέντρο ~ 2680 και 2910cm^{-1} , αντίστοιχα.

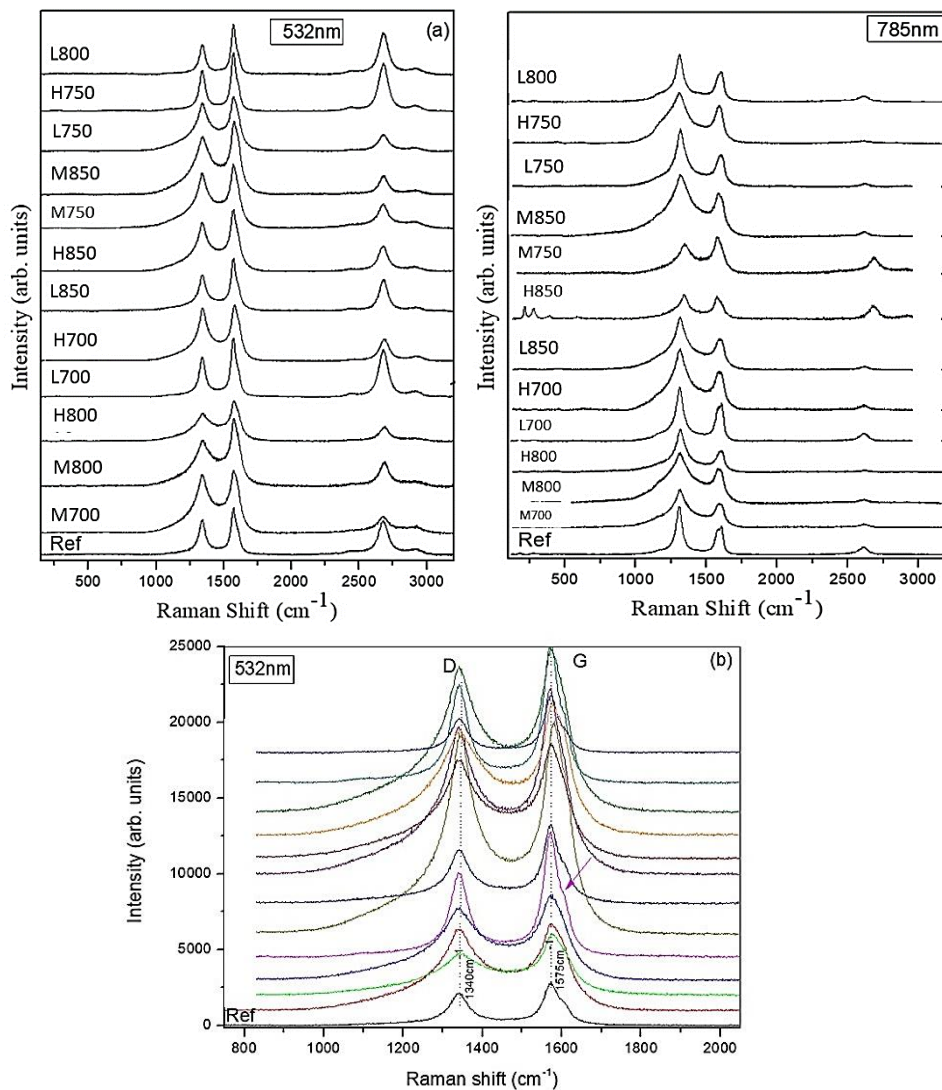
Η ανάλυση Raman αποκάλυψε την ετερογένεια ορισμένων δειγμάτων καθώς υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά στα φάσματα από σημείο σε σημείο. Αυτό ισχύει για τα δείγματα H700, L750, M850 και H850. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται παρακάτω το φάσμα Raman για το δείγμα H850 (Σχήμα 13).



Σχήμα 13: Φάσμα Raman για το δείγμα H850, σε δύο διαφορετικά σημεία του δείγματος, μετρημένα με λείζερ 532nm.

Ο Πίνακας 11 περιλαμβάνει τις μέσες τιμές για την ενέργεια και το πλάτος των κορυφών D και G, καθώς και το λόγο I_D/I_G και για τα δύο λείζερ που χρησιμοποιήθηκαν. Από το λόγο I_D/I_G για το λείζερ με μήκος κύματος 532nm αποκαλύπτεται ότι οι δομές με τα λιγότερα ελαττώματα φαίνεται να είναι αυτές που συντέθηκαν στις συνθήκες: L700, H750, L800, H800, H850, και μάλιστα, συγκρινόμενες με ένα εμπορικό δείγμα νανοσωλήνων άνθρακα, εμφάνισαν παρόμοια ή μικρότερη τιμή του λόγου.

Τα φάσματα όμως που προήλθαν από το λείζερ 785nm, έχουν όλα αυξημένη ένταση της κορυφής D εν συγκρίσει με της G και μόνο το δείγμα M750 παρουσιάζει φυσιολογική συμπεριφορά. Μάλιστα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 19 (α, δεξιά), με τη χρήση του λείζερ 785nm, εμφανίζονται μόνο οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές D ($\sim 1315\text{cm}^{-1}$) και G ($\sim 1585\text{cm}^{-1}$), καθώς και η 2D σε κάποιες μόνο εκ των περιπτώσεων. Η κορυφή D σχετίζεται με την ενέργεια της πηγής διέγερσης, γι'αυτό φαίνεται να μετακινείται σε χαμηλότερες συχνότητες, αλλά να αυξάνει σε ένταση, εν συγκρίσει με τη χρήση του λείζερ 532nm. Επιπλέον, η κορυφή G διαχωρίζεται σε δύο συνιστώσες με κέντρο τα $\sim 1585\text{cm}^{-1}$ και $\sim 1605\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα.



Εικόνα 19: Φάσματα Raman (α) Συνολικά φάσματα για όλο το εύρος συχνοτήτων, (β) Ανάλυση κορυφών D και G για το λέιζερ 532nm.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα Raman για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.

Designation	Raman (785nm laser)				I _D /I _G	Raman (532nm laser)				I _D /I _G
	Wavenumber (cm ⁻¹)		Band Width (cm ⁻¹)			Wavenumber (cm ⁻¹)		Band Width (cm ⁻¹)		
	D	G	D	G		D	G	D	G	
CNT_L700	1311,51	1589,34	92,45	65,12	2,01	1339,74	1570,73	54,72	50,23	0,68
CNT_M700	1314,77	1579,09	158,42	44,05	2,39	1347,6	1578,55	151,21	84,85	1,44
CNT_H700	1313,77	1589,00	144,00	87,12	2,67	1345,62	1577,87	89,48	67,89	1,06
CNT_L750	1317,92	1591,64	147,06	90,66	2,63	1345,14	1579,69	131,23	83,83	1,24
CNT_M750	1313,65	1588,21	132,95	84,02	2,74	1349,2	1577,84	168,29	83,9	1,64
CNT_H750	1309,84	1586,57	102,03	69,34	2,21	1340,88	1572,15	51,73	44,99	0,73
CNT_L800	1309,75	1581,75	68,03	63,35	1,88	1342,11	1572,56	49,65	39,17	0,71
CNT_M800	1313,71	1585,67	229,48	87,05	4,05	1349,28	1580,94	173,43	73,23	1,46
CNT_H800	1314,40	1588,69	115,32	91,75	2,40	1345,6	1574,99	143,94	82,38	1,38
CNT_L850	1314,15	1586,36	169,13	100,37	2,71	1342,44	1573,29	51,9	50,17	0,54
CNT_M850	1319,27	1586,89	243,96	90,86	4,23	1350,01	1586,84	187,25	88,51	1,59
CNT_H850	1311,89	1586,31	115,24	82,14	2,08	1348,24	1578,74	156,57	84,31	1,49

Συμπερασματικά, οι μετρήσεις micro-Raman αποκάλυψαν την ετερογένεια των δειγμάτων H700, L750, M-H850, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τις προηγούμενες μετρήσεις (SEM, TEM, TGA). Η παρουσία ώμου στη ζώνη G στα $\sim 1610\text{cm}^{-1}$ για τα δείγματα L700, H700, L850, H750, L800 υποδηλώνει την ύπαρξη ελαττωμάτων γραφιτικής φύσης. Τέλος, ο προσδιορισμός του λόγου I_D/I_G , και για τις δύο πηγές διέγερσης που χρησιμοποιήθηκαν, αποκαλύπτει ότι τα δείγματα L700, H750 και L800 περιέχουν τη μικρότερη ποσότητα ελαττωμάτων μεταξύ των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν. Καταλήγοντας, για τις μετρήσεις Raman σε μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα, προτείνεται η χρήση του λέιζερ 532nm (πράσινο).

3.1.4.7. Αποτίμηση παραγωγικότητας

Κατόπιν του χαρακτηρισμού των παραγόμενων δομών, ζητούμενο είναι να προσδιοριστεί και τόσο η παραγωγικότητα του καταλύτη στις επιλεγμένες συνθήκες σύνθεσης, όσο και η μετατροπή της αντίδρασης σε κάθε περίπτωση [96].

Η απόδοση σε άνθρακα του καταλύτη, υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη εξίσωση [97]:

$$Yield_{cat} = \frac{m_{product} - m_{cat}}{m_{cat}}$$

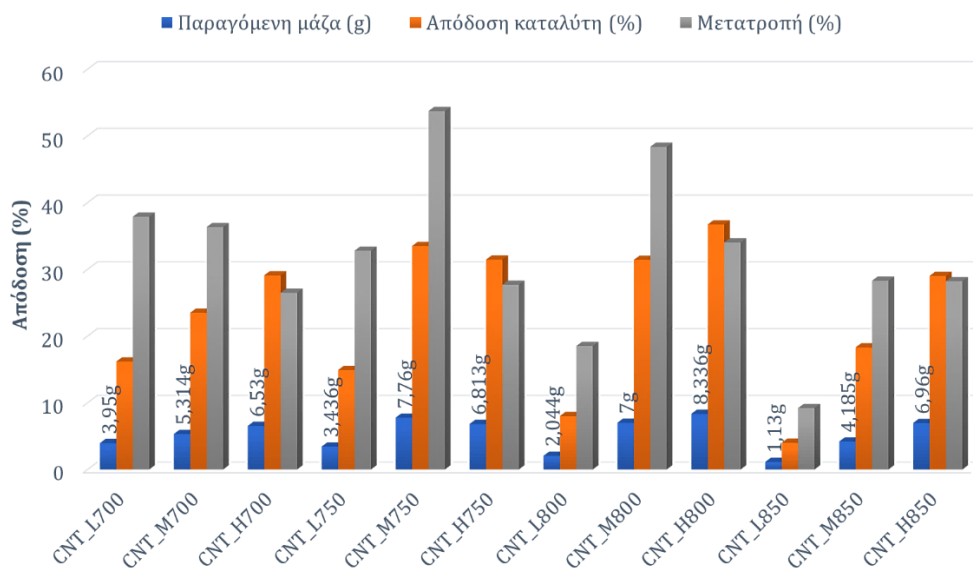
όπου: m_{prod} είναι η μάζα του λαμβανόμενου ανθρακούχου υλικού
 m_{cat} είναι η μάζα του καταλύτη

Από την προοπτική της κλιμάκωσης της παραγωγής, τόσο η απόδοση του καταλύτη όσο και η μετατροπή σε άνθρακα θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη διαδικασία αξιολόγησης, καθώς η πρώτη σχετίζεται με την αποτελεσματικότητα της καταλυτικής αντίδρασης, ενώ η τελευταία αντικατοπτρίζει την κατανάλωση των πρώτων υλών. Η μετατροπή σε άνθρακα υπολογίζεται ως εξής [97]:

$$Conversion_C = \frac{N_C \times Ar_C}{Mr_{source}} \times m_{source}$$

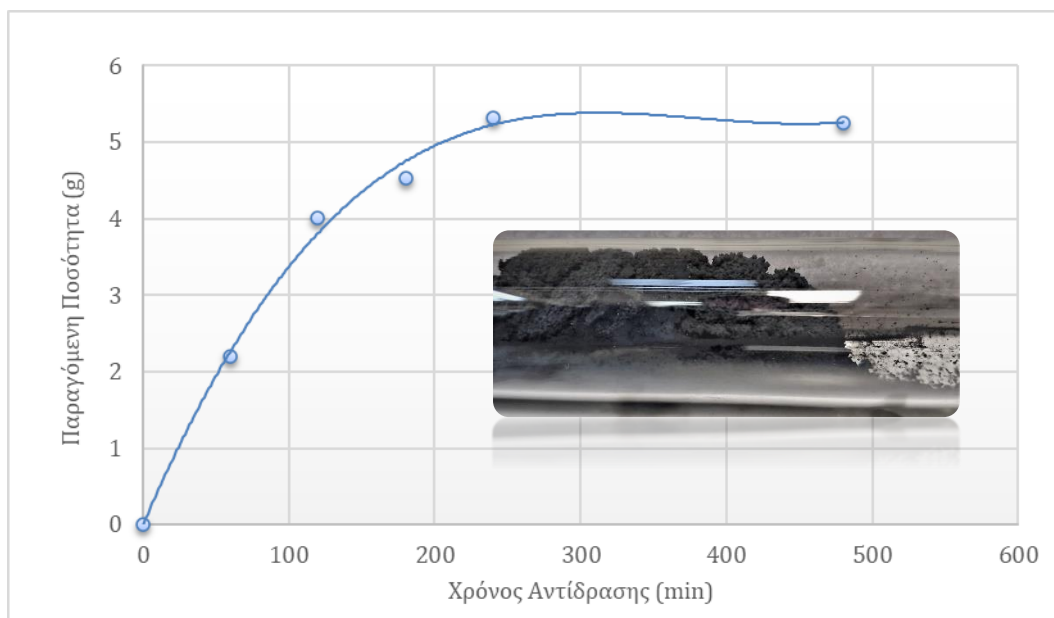
όπου: N_C είναι ο αριθμός ατόμων άνθρακα που περιέχονται στην πηγή άνθρακα,
 Ar_C είναι το ατομικό βάρος του άνθρακα ($Ar_C=12$)
 Mr_{source} είναι το μοριακό βάρος της πηγής άνθρακα

Στο Σχήμα 14 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα της παραγόμενης μάζας, της απόδοσης του καταλύτη και της μετατροπής σε άνθρακα συναρτήσει της ροής των αερίων και της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Περισσότερο προϊόν αναπτύχθηκε όπως είναι λογικό σε συνθήκες υψηλής ροής (500ml/min). Την υψηλότερη απόδοση καταλύτη παρουσίασαν τα δείγματα H800 (όπως ήταν αναμενόμενο, σύμφωνα με τη μάζα του προϊόντος) και M750. Παρ' όλα αυτά, το δείγμα H800, όπως αποδείχθηκε από τους χαρακτηρισμούς, δεν αποτελείται από νανοσωλήνες αλλά από νανοϊνες και σφαιρικά γραφιτικά σωματίδια. Αυτό αποδεικνύει ότι η υψηλή απόδοση σε άνθρακα δεν συνεπάγεται και την υψηλή καθαρότητα του προϊόντος. Από την άλλη, το δείγμα CNT_M750 χαρακτηρίστηκε από υψηλή καθαρότητα και ομοιόμορφη κατανομή της διαμέτρου των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών, ενώ παράλληλα υπολογίστηκε μεγάλη απόδοση σε άνθρακα, τόσο ως προς τον καταλύτη, όσο και ως προς τη μετατροπή των Α' υλών (53%).



Σχήμα 14: Απόδοση καταλύτη σε σχέση με τις συνθήκες αντίδρασης.

Εν συνεχεία, επιδιώκεται η αποτίμηση της παραγωγικότητας του συστήματος, για τις βέλτιστες συνθήκες ($T_{αντ}=750^{\circ}C$, ροή 300ml/min), σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης. Η μάζα του προϊόντος (απευθείας μετά τη συλλογή και χωρίς τον καθαρισμό αυτού) σχετίζεται με το χρόνο αντίδρασης όπως φαίνεται στο Σχήμα 15. Παρατηρείται ότι ενώ η μάζα του υλικού αυξάνεται στις τέσσερις (4) πρώτες ώρες αντίδρασης, εν συνεχεία, ο αυξημένος χρόνος παραμονής, δεν επιφέρει αύξηση της μάζας του προϊόντος. Αυτό οφείλεται τόσο στον κορεσμό του καταλύτη, όσο και στους γεωμετρικούς περιορισμούς του θαλάμου της αντίδρασης, που δεν επιτρέπει την περαιτέρω ανάπτυξη υλικού (ενσωματωμένη εικόνα στο Σχήμα 15).

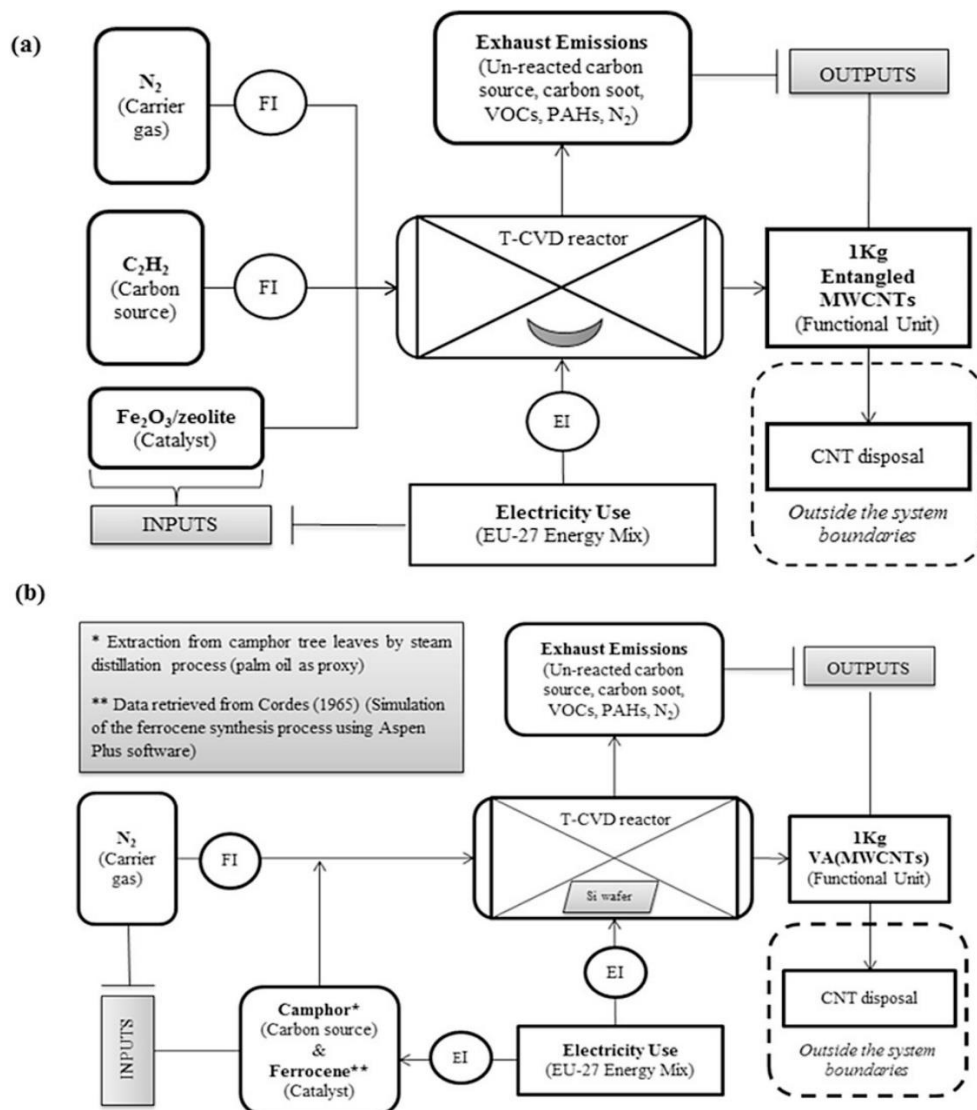


Σχήμα 15: Παραγόμενη ποσότητα CNTs σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης.

3.1.5. Ανάλυση βιωσιμότητας μεταξύ των δύο μεθοδολογιών

Πέραν των χαρακτηρισμών του παραγόμενου υλικού σε κάθε μία εκ των παραπάνω μεθοδολογιών (αιωρούμενου και υποστηριζόμενου καταλύτη), ενδιαφέρον έχει και η αποτίμηση της βιωσιμότητάς τους ως προς τα χρησιμοποιούμενα υλικά και την κατανάλωση ενέργειας. Επιπλέον, αυτοί οι δύο παράγοντες επιδρούν στο συνολικό κόστος της διεργασίας, το οποίο επίσης πρέπει να εκτιμηθεί για κάθε περίπτωση.

Η μελέτη των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων πραγματοποιείται μέσω της θεώρησης της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής, με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού (SimaPro). Στόχος της μελέτης είναι ο προσδιορισμός του περιβαλλοντικού αποτυπώματος κάθε παραγωγικής διαδικασίας και ο εντοπισμός των κυριότερων παραγόντων που επιδρούν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η μελέτη σε αυτή τη φάση περιορίζεται στη διαδικασία σύνθεσης, με τις βέλτιστες παραμέτρους λειτουργίας (Σχήμα 16). Και για τις δύο περιπτώσεις, η λειτουργική μονάδα ορίζεται να είναι το 1kg MWCNTs.



Σχήμα 16: Αποτύπωση διεργασιών στα συστήματα του υποστηριζόμενου (α) και του αιωρούμενου (β) καταλύτη και οριοθέτηση της μελέτης βιωσιμότητας [91].

Για την αξιολόγηση της διεργασίας μέσω του λογισμικού SimaPro είναι απαραίτητη η εκχώρηση δεδομένων, έκαστου συστήματος ως εισροές και εκροές μάζας [98]. Καθώς δεν υπάρχουν στη βάση δεδομένων στοιχεία για την καμφορά και το φερροκένιο, τα οποία αποτελούν τα κύρια αντιδρώντα για τη μέθοδο του αιωρούμενου καταλύτη, απαιτείται η χρήση υποκατάστατων/εναλλακτικών ενώσεων με παρεμφερείς ιδιότητες ή η μοντελοποίηση της διεργασίας σύνθεσης αυτών, εφόσον είναι γνωστή. Για την καμφορά επομένως, χρησιμοποιούνται δεδομένα για φοινικέλαιο, καθώς η απόσταση των δύο ουσιών είναι αντίστοιχη [99, 100]. Όσον αφορά το φερροκένιο, αξιοποιούνται τα δεδομένα από τη μοντελοποίηση των Griffiths et al. [101], που προσομοιώνουν τη διαδικασία σύνθεσης [102] μέσω Aspen Plus.

Πίνακας 12: Δεδομένα για τη μέθοδο του αιωρούμενου καταλύτη και κόστος Α' υλών [91].

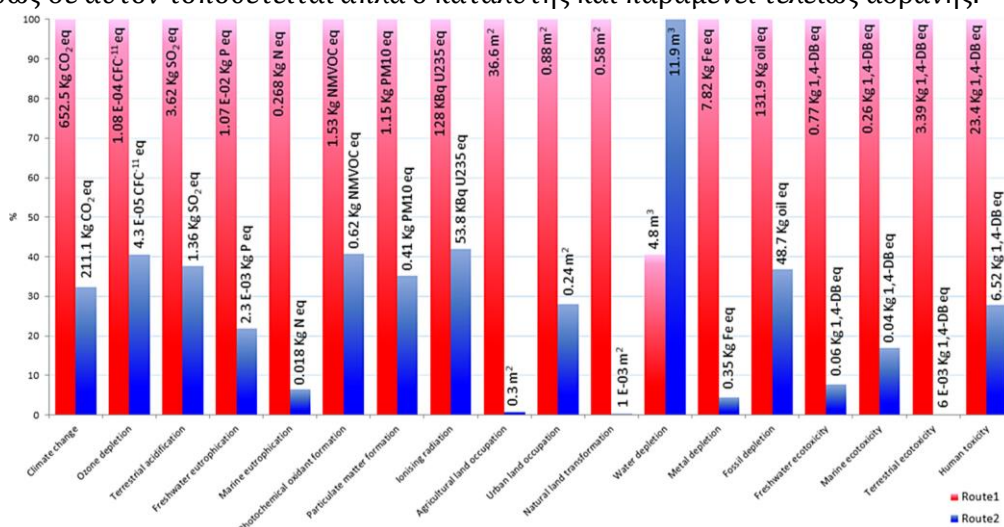
Εισροή	Ποσότητα	Σχόλια/Επεξηγήσεις	Κόστος (€)
Καμφορά	100gr	Υποκατάσταση με φοινικέλαιο	3.20
Φερροκένιο	5gr	Εισαγωγή στη βάση δεδομένων	1.70
Μονοκρύσταλλος Si	1 τεμάχιο, 30cm ²	Θυσιαζόμενο υπόστρωμα	18.20
Αδρανές Αέριο (N ₂ ή Ar)	175.5gr	Προ-θέρμανση: 1h x 230mL/min Αντίδραση: 2h x 400mL/min Επιστροφή σε T _{δωμ} : 5h x 230ml/min	0.70
Ηλεκτρική Ενέργεια	3.1 KWh	Προ-θέρμανση: 1h, 0-850°C Εξάχνωση αντιδρώντος μίγματος: 2,5h, 260°C Αντίδραση: 2h, 850°C	0.34
Εκκροή	Ποσότητα	Σχόλια/Επεξηγήσεις	24.15€
Αδρανές Αέριο (N ₂ ή Ar)	175.5gr	Ισοζύγιο μάζας	
Καμφορά	50gr	50%	
VOCs	40gr	40%	
PAHs	0.5gr	0,5%	
Αιθάλη	10gr	9,5%	

Πίνακας 13: Δεδομένα για τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη και κόστος Α' υλών [91].

Εισροή	Ποσότητα	Σχόλια/Επεξηγήσεις	Κόστος (€)
Καταλύτης	0.22gr	Εισαγωγή στη βάση δεδομένων	0.21
Ακετυλένιο	18.4gr	4h x 70mL/min	0.46
Αδρανές Αέριο (N ₂ ή Ar)	160.8gr	Προ-θέρμανση: 1h x 230mL/min Αντίδραση: 4h x 230mL/min Επιστροφή σε T _{δωμ} : 5h x 230ml/min	0.64
Ηλεκτρική Ενέργεια	2.3 KWh	Προ-θέρμανση: 1h, 0-700°C Αντίδραση: 4h, 700°C	0.25
Εκκροή	Ποσότητα	Σχόλια/Επεξηγήσεις	1.56
Αδρανές Αέριο (N ₂ ή Ar)	160.8gr	Ισοζύγιο μάζας	
Ακετυλένιο	5.45gr	50%	
VOCs	4gr	40%	
PAHs	0.05gr	0,5%	
Αιθάλη	1gr	9,5%	

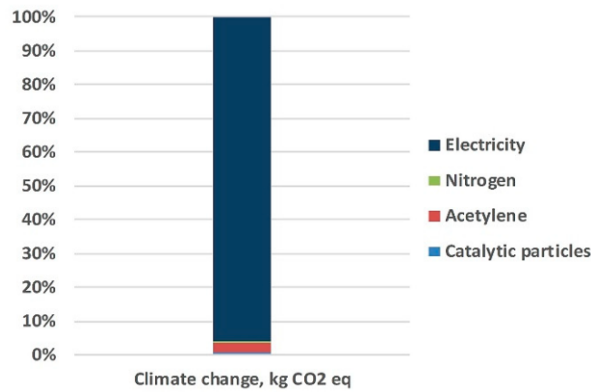
Τέλος, για τις εκπομπές της διεργασίας, καθώς δεν ήταν εφικτή η ποσοτικοποίηση αυτών κατά τη διάρκεια της διατριβής, αξιοποιήθηκαν δεδομένα από τις μελέτες των Plata et al [103, 104]. Αποδεικνύεται ότι στις εκπομπές μίας διεργασίας CVD για παραγωγή CNTs, εντοπίζονται πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs, ~40%), πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs, ~0,5%), αιθάλη (~9.5%), καθώς και η περίσσεια της πρόδρομης ένωσης (~50%) [105]. Επιπλέον, εντοπίζεται και βενζόλιο και στις δύο διεργασίες [106, 107], το οποίο προσμετράται στα VOCs, σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του λογισμικού. Στους παρακάτω πίνακες, παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα δεδομένα που εκχωρήθηκαν στο λογισμικό για την αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Το Σχήμα 17 απεικονίζει τη σύγκριση μεταξύ των δύο εναλλακτικών μεθοδολογιών ανάπτυξης, δίνοντας τις τιμές ρύπων, για κάθε μία από τις κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Συνολικά, η μέθοδος του αιωρούμενου καταλύτη έχει τον υψηλότερο αντίκτυπο σε όλες τις κατηγορίες. Το γεγονός αυτό αποδίδεται τόσο στις υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας αντίδρασης (850 °C), όσο και στην επιπλέον παροχή θέρμανσης (TC-CVD) για την εξάχνωση των πρώτων υλών. Από την άλλη, όπως αποδείχθηκε, η μέθοδος του υποστηριζόμενου καταλύτη είναι πιο παραγωγική, άρα και πιο βιώσιμη, ειδικότερα για την ανακλιμάκωση της παραγωγής. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος Si λειτουργεί ως θυσιαζόμενο υπόστρωμα στην περίπτωση του αιωρούμενου καταλύτη, καθώς οι ευθύγραμμα προσανατολισμένοι MWCNTs αναπτύσσονται και προσδένονται πάνω του, ενώ στην περίπτωση του υποστηριζόμενου καταλύτη, ο μονοκρύσταλλος Si μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, καθώς σε αυτόν τοποθετείται απλά ο καταλύτης και παραμένει τελείως αδρανής.



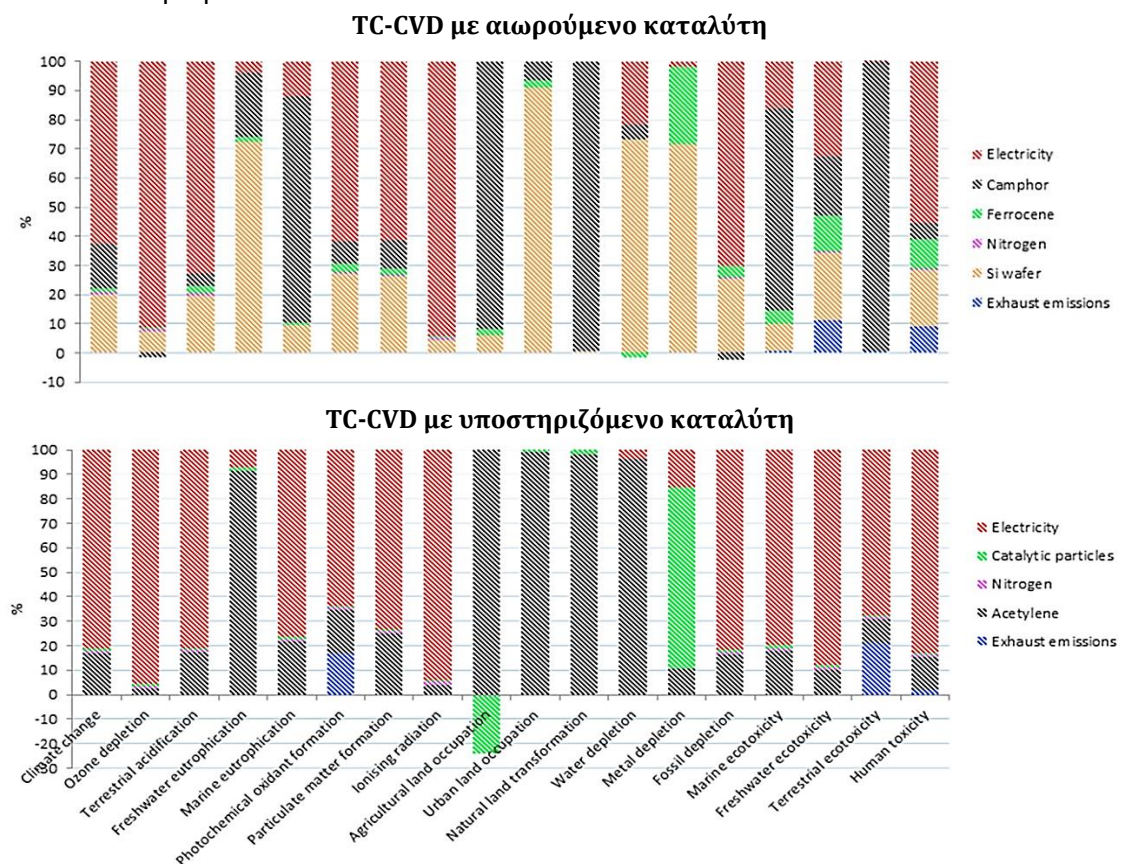
Σχήμα 17: Συγκριτικά αποτελέσματα περιβαλλοντικών επιπτώσεων των δύο συνθέσεων. Route 1: αιωρούμενος καταλύτης, Route 2: υποστηριζόμενος καταλύτης [91].

Το Σχήμα 19 απεικονίζει τα αποτελέσματα της ανάλυσης συνεισφοράς. Αποδεικνύεται ότι και στις δύο περιπτώσεις, το μεγαλύτερο μέρος των επιπτώσεων οφείλεται στην καταναλούμενη ηλεκτρική ενέργεια. Η CVD παραμένει μια ενεργοβόρος διεργασία [108], παρ' ό,τι πιο φιλική και πιο αποδοτική από τις υπόλοιπες μεθόδους όπως αυτές περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2. Οι απαιτήσεις σε ενέργεια κυμαίνονται συνήθως από 480 έως 920.000 MJ/kg CNT [109], ενώ στα πλαίσια της διατριβής υπολογίστηκαν σε 2480MJ/kg CNTs για την περίπτωση του αιωρούμενου καταλύτη, και 1100MJ/kg CNTs για την περίπτωση του υποστηριζόμενου καταλύτη (Σχήμα 18).



Σχήμα 18: Συνεισφορά ενέργειας κατά τη TC-CVD με υποστηριζόμενο καταλύτη στην κλιματική αλλαγή (>90%) [108] .

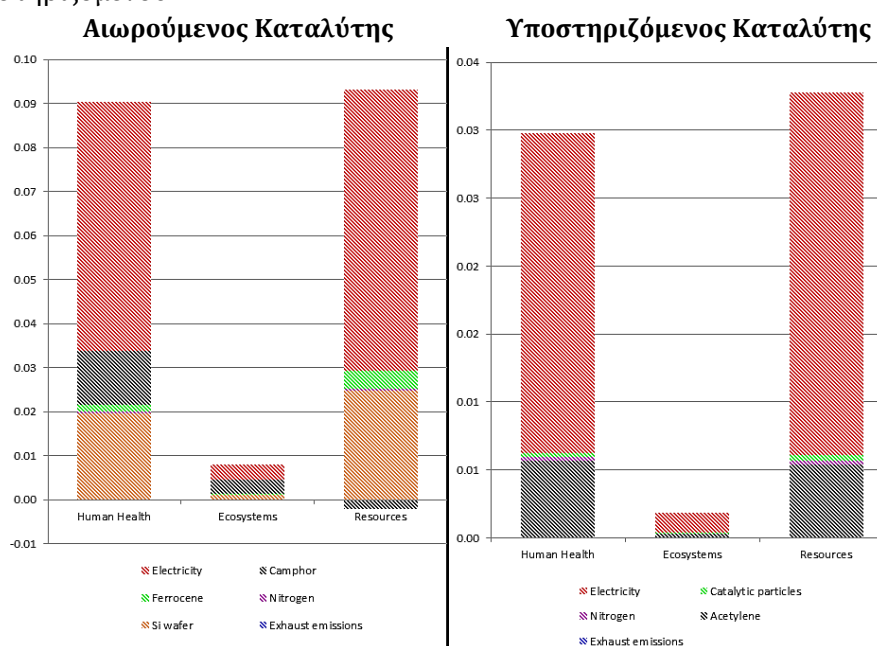
Κύριοι παράγοντες συνεισφοράς για την περίπτωση του αιωρούμενου καταλύτη είναι η χρήση της καμφοράς και του υποστρώματος πυριτίου, ενώ αντίστοιχα το ακετυλένιο υπερिσχύει για την περίπτωση του υποστηριζόμενου καταλύτη. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι απαιτείται διερεύνηση εναλλακτικών πηγών άνθρακα για την ανάπτυξη CNTs, παρά το γεγονός ότι η καμφορά είναι ένα φυσικό προϊόν. Ο περιβαλλοντικός της αντίκτυπος επιβαρύνει το φαινόμενο του ευτροφισμού, την εκμετάλλευση εδάφους και φυσικών πόρων, τη θαλάσσια και χερσαία οικοτοξικότητα και την αύξηση αποβλήτων βιομάζας. Αντίστοιχα, το ακετυλένιο, λόγω της διαδικασίας παραγωγής του (όπως περιλαμβάνεται στη βάση δεδομένων Ecoinvent του λογισμικού), επιδρά στον ευτροφισμό σε γλυκά νερά, εκμετάλλευση εδάφους και κατανάλωση νερού.



Σχήμα 19: Ανάλυση συνεισφοράς για τις δύο διεργασίες TC-CVD [91].

Η επίδραση του καταλύτη είναι αμελητέα, επηρεάζοντας κυρίως την κατηγορία εξάντλησης μετάλλων. Όσον αφορά τις αέριες εκπομπές, διαπιστώνεται ότι είναι τοξικές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Επιπλέον, στην περίπτωση χρήσης ακετυλενίου, επιβαρύνεται το φωτοχημικό νέφος λόγω των εκπομών.

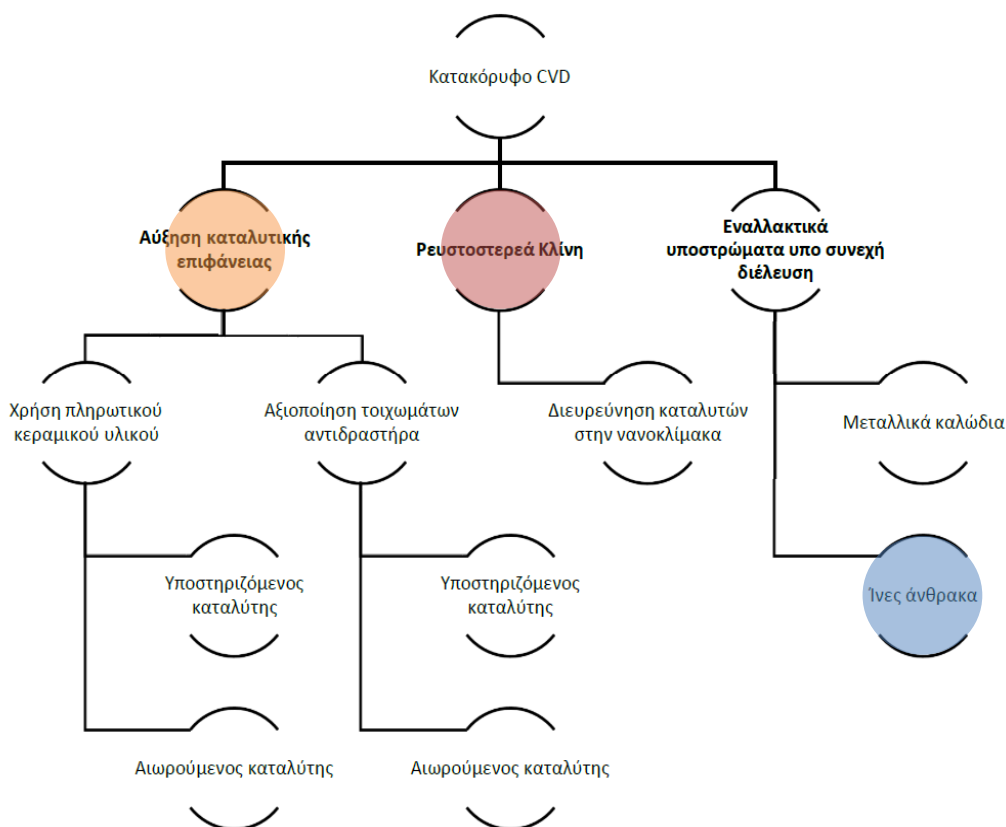
Λόγω του ότι τα αποτελέσματα δεν εκφράζονται στην ίδια μονάδα μέτρησης, καθώς οι κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι διαφορετικές, δεν μπορεί να υπάρξει απευθείας σύγκριση και εκτίμηση της βαρύτητας του αντικτύπου [110]. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται συντελεστές εξομάλυνσης των αποτελεσμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο ReCiPe [111]. Τα εξομαλυμένα συγκεντρωτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 20. Είναι προφανές ότι οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και την εκμετάλλευση φυσικών πόρων είναι εντονότερες. Το περιβαλλοντικό φορτίο της TC-CVD με τη μέθοδο του αιωρούμενου καταλύτη είναι τριπλάσιο σε σχέση με τη μέθοδο του υποστηριζόμενου.



Σχήμα 20: Συγκεντρωτικά εξομαλυμένα αποτελέσματα περιβαλλοντικών επιπτώσεων [91].

3.2. Ανακλιμάκωση Παραγωγής μέσω Κατακόρυφου CVD

Σε αυτό το υποκεφάλαιο αναλύεται ο σχεδιασμός, η μελέτη και η βελτιστοποίηση ενός κατακόρυφου συστήματος CVD προς την επίτευξη μιας συνεχούς χημικής διεργασίας με δυνατότητα αύξησης της παραγωγής μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα σε σχέση με το συμβατικό διαλείποντος έργου οριζόντιο σύστημα που έχει μελετηθεί στα προηγούμενα στάδια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Για την ανακλιμάκωση της παραγωγής των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, επιλέγεται ο σχεδιασμός και η κατασκευή ενός κατακόρυφου συστήματος CVD, βασισμένο στις ίδιες αρχές με το υπό μελέτη οριζόντιο σύστημα. Παρακάτω παρουσιάζονται όλες οι εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης με το υπό μελέτη κατακόρυφο σύστημα CVD (Σχήμα 21). Οι δυνατότητες αυξημένης παραγωγής, σχετίζονται με την αύξηση της καταλυτικής επιφάνειας, την ανάπτυξη ρευστοστερεάς κλίνης και τη χρήση υποστρωμάτων υπό συνεχή διέλευση.



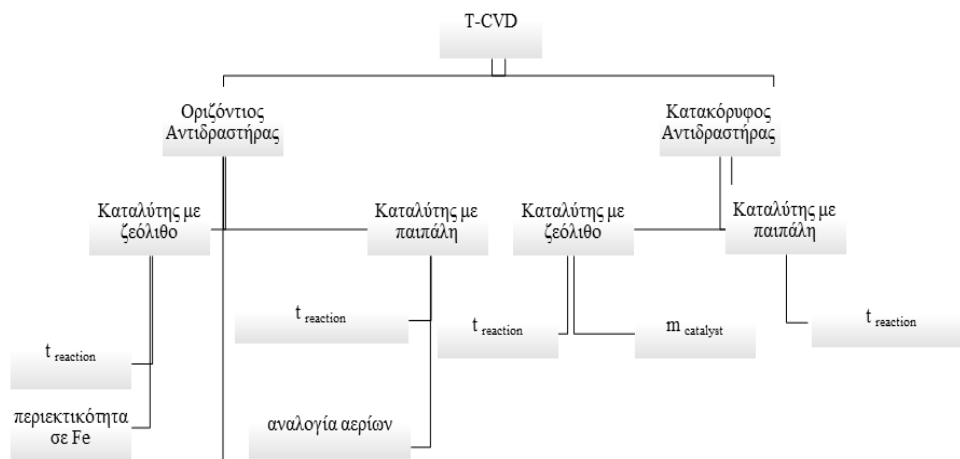
Σχήμα 21: Εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης στο κατακόρυφο σύστημα CVD.

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, έμφαση δίνεται στις δύο πρώτες περιπτώσεις, όπου επιχειρείται η αύξηση της καταλυτικής επιφάνειας, κυρίως με την αξιοποίηση των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, με τις μεθόδους του υποστηριζόμενου και του αιωρούμενου καταλύτη και η ανάπτυξη μιας ρευστοστερεάς κλίνης, διερευνώντας καταλύτες στη νανοκλίμακα.

3.2.1. Μετάβαση από το Οριζόντιο στο Κατακόρυφο TC-CVD

Όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 2, οι αντιδραστήρες με κατακόρυφη διάταξη παρουσιάζουν αρκετές διαφορές σε σχέση με τους συμβατικούς οριζόντιους αντιδραστήρες. Οι καταλύτες συνήθως χρειάζεται να αιωρηθούν μέσω ροής αερίου και αυτό τους προσδίδει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, άρα και μεγαλύτερη απόδοση αντίδρασης. Επίσης οι ροές που απαιτούνται για την διεξαγωγή της αντίδρασης είναι μεγαλύτερες, προκειμένου να υπερνικηθεί το βάρος των καταλυτικών σωματιδίων, και έτσι καταναλώνεται μεγαλύτερη ποσότητα αερίων.

Κύριος σχεδιαστικός στόχος επομένως στη διατριβή, είναι η ευχρηστία του υπό ανάπτυξη συστήματος, ως προς τα στάδια της προετοιμασίας της πρόδρομης ένωσης και τη συλλογή του υλικού, με ταυτόχρονη δυνατότητα ελέγχου και ρύθμισης των βασικών παραμέτρων της διεργασίας (θερμοκρασία, καταλυτικό υπόστρωμα, τροφοδοσία αδρανούς αερίου και πρόδρομης ένωσης). Επίσης, το σύστημα έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπεται η εισαγωγή οποιασδήποτε οργανικής πρόδρομης ένωσης. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε, προκειμένου να είναι δυνατή η μετάβαση από το οριζόντιο σύστημα στο κατακόρυφο.

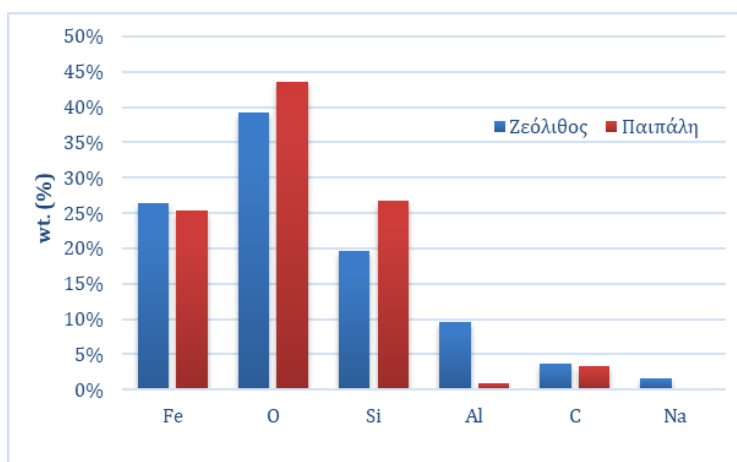


Σχήμα 22: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας για ανακλιμάκωση παραγωγής από το οριζόντιο, στο κατακόρυφο σύστημα TC-CVD.

3.2.1.1. Δοκιμή αιώρησης καταλύτη

Πρωταρχικός στόχος ήταν η δημιουργία μιας ρευστοστερεάς κλίνης μέσα στον αντιδραστήρα, γι' αυτό πρωτίστως μελετήθηκε η δυνατότητα αιώρησης του καταλύτη. Χρησιμοποιήθηκε αρχικά σωλήνας από χαλαζία με εσωτερική διάμετρο 3,4 cm και μήκος 100 cm. Το N₂ προτιμήθηκε ως φέρον αέριο αντί του Ar, λόγω του χαμηλότερου κόστους του, για τις δοκιμές αιώρησης. Ο καταλύτης τοποθετήθηκε σε ειδικό πλέγμα το οποίο προσαρτήθηκε στη βάση του σωλήνα, ενδιάμεσα στους μεταλλικούς συνδέσμους (φλάτζες). Εν συνεχεία, εισήχθηκε το αδρανές αέριο και παρατηρήθηκε η αιώρηση με γυμνό μάτι, για ένα εύρος παροχών, με μέγιστη δυνατή παροχή τα 2L/min.

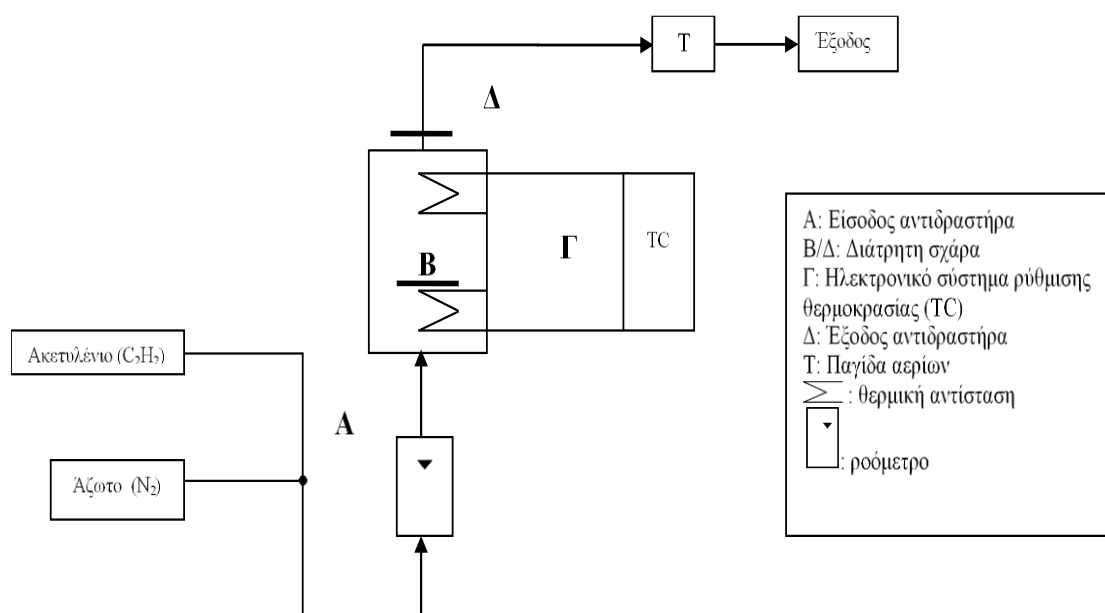
Ο καταλύτης από ζεόλιθο λόγω της μεγάλης πυκνότητας του, αποδείχθηκε ότι δεν μπορούσε να αιωρηθεί ακόμα και με αυξημένη ροή. Γι'αυτό προτιμήθηκε να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα του καταλύτη η πυριτική παιπάλη (fumed silica powder), που έχει αξιοσημείωτα μικρότερη πυκνότητα (25-60g/L), ακολουθώντας την ίδια διαδικασία σύνθεσης, όπως με το ζεόλιθο [91]. Μετά από δοκιμές, ο καταλύτης από πυριτική παιπάλη αιωρήθηκε με μια αποδεκτή ροή αζώτου (~350ml/min) και γι'αυτό εξετάστηκε για την ανάπτυξη των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα στο κατακόρυφο σύστημα TC-CVD.



Σχήμα 23: Στοιχειακή ανάλυση με EDX για ανίχνευση Fe στους υπό δοκιμή καταλύτες.

3.2.1.2. Σχεδιασμός και κατασκευή πειραματικής διάταξης

Καθώς ήταν αδύνατο να αιωρηθεί ο καταλύτης ζεολίθου, δοκιμάστηκε μια εναλλακτική διάταξη του αντιδραστήρα, με στόχο να δημιουργηθεί μια σταθερή κλίνη. Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε μεταλλικός σωλήνας ίδιας διαμέτρου με τον σωλήνα από χαλαζία, στον οποίο προσαρτήθηκε ένας διάτρητος μεταλλικός φορέας (σχάρα) για την υποστήριξη του καταλύτη μέσα στον σωλήνα σε σημείο εντός της ενεργούς ζώνης του φούρνου, για να διασφαλιστεί η δυνατότητα αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη. Η σχάρα τοποθετήθηκε σε απόσταση πάνω από την είσοδο περίπου ίση με το 1/3 του ύψους του αντιδραστήρα (βλ. Β στο Σχήμα 24), ώστε ο καταλύτης να έχει χώρο για να αιωρηθεί μέσα στην θερμή ζώνη του φούρνου.



Σχήμα 24: Διαγραμματική απεικόνιση κατακόρυφου αντιδραστήρα TC-CVD.

Ο κατακόρυφος σωλήνας τοποθετείται μέσα στον φούρνο όπου θα γίνει η αντίδραση. Η είσοδος των αντιδρώντος και του φέροντος αερίου μπορεί να γίνει είτε από το ανώτερο είτε από το κατώτερο σημείο του σωλήνα, αλλά προτιμάται η 2^η περίπτωση, ώστε να επιτευχθεί αιώρηση του καταλύτη, εάν και εφόσον είναι αυτό δυνατόν. Πριν την είσοδο του αντιδραστήρα τοποθετείται αναλογικό ροόμετρο ώστε να ελέγχεται η συνολική παροχή των αερίων στο σύστημα στο κατώτατο σημείο της διάταξης (βλ. Α στο Σχήμα 24). Κατά την διάρκεια του πειράματος δίνεται η ελάχιστη δυνατή παροχή και για τα δυο αέρια με μέτρηση μέσω του ροόμετρου. Τα αέρια μεταφέρονται από τις 2 φιάλες στον αντιδραστήρα μέσω εύκαμπτων μεταλλικών σωλήνων, ώστε να αποφεύγονται οι χωρικοί περιορισμοί αλλά και για λόγους ασφαλείας, λόγω χρήσης σπειρώματος στις συνδέσεις.

Ο ρυθμός θέρμανσης του φούρνου μπορεί να ρυθμιστεί μέσα από το ηλεκτρονικό σύστημα (βλ. Γ στο Σχήμα 24) μεταβάλλοντας τις κατάλληλες παραμέτρους. Επιλέχθηκε ο αυτόματος ρυθμός θέρμανσης, όπου η θερμοκρασία ανεβαίνει με την μεγαλύτερη δυνατή ταχύτητα. Η επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης του φούρνου ορίζεται από το set value (SV) και η τρέχουσα θερμοκρασία απεικονίζεται από την τιμή present value (PV). Μετά το πέρας της αντίδρασης, διακόπτεται η θέρμανση του φούρνου και το

σύστημα εντός λίγων ωρών φτάνει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος, μειώνοντας σημαντικά το συνολικό χρόνο της πειραματικής διαδικασίας. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να διεξαχθεί ένα πείραμα μέσα σε μια ημέρα, αυξάνοντας την παραγωγικότητα ανά ημέρα.

Τέλος, τοποθετήθηκε ακόμα μια διάτρητη σχάρα στην έξοδο, για να εμποδίσει τα σωματίδια του καταλύτη και τους παραγόμενους νανοσωλήνες να παρασυρθούν έξω από τον αντιδραστήρα. Η έξοδος του αντιδραστήρα συνδέεται σε έναν μεταλλικό σωλήνα (βλ. Δ στο Σχήμα 24) που οδηγεί τα αέρια σε πληντρίδα με συνθετικό έλαιο για την συγκράτηση των οργανικών ρύπων και πιθανών σωματιδίων μέσα σε απαγωγό.



Εικόνα 20: Κατακόρυφο σύστημα TC-CVD εν ώρα λειτουργίας.

3.2.1.2. Αξιολόγηση λειτουργίας

Από όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν, επιλέχθηκαν συγκεκριμένα δείγματα για να χαρακτηριστούν ως προς την μορφολογία και την ποιότητα των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών. Η επιλογή βασίστηκε στην εξέταση των παραμέτρων που έχουν μελετηθεί (χρόνος, είδος καταλύτη, κτλ). Επίσης έγινε σύγκριση μεταξύ των δυο συστημάτων, του οριζόντιου και του κατακόρυφου αντιδραστήρα, με χρήση του ίδιου καταλύτη και κοντινών συνθηκών λειτουργίας. Έμφαση δόθηκε στα πειράματα που είχαν αυξημένη παραγωγικότητα. Παρακάτω παρατίθεται συγκριτικός πίνακας με όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στον οριζόντιο και στον κατακόρυφο αντιδραστήρα:

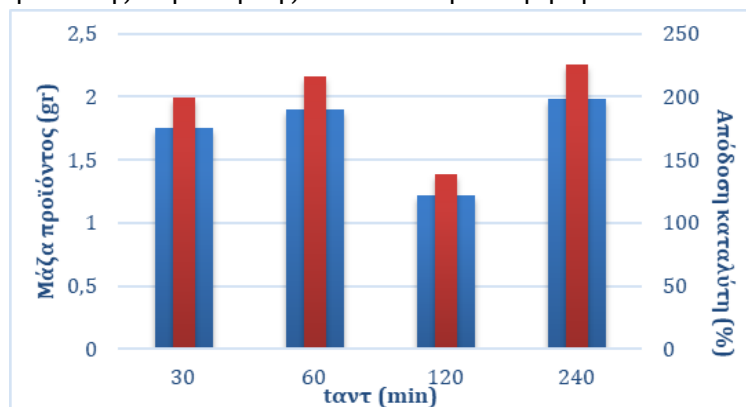
Πίνακας 14: Σύγκριση παραμέτρων και αποτελεσμάτων για την αρχικοποίηση του κατακόρυφου συστήματος CVD.

A/A	Διάταξη	Καταλύτης (g)	Χρόνος (min)	Αναλογία αερίων	Μάζα προϊόντος (g)	Απόδοση (%)	Λόγος I_D/I_G	d (nm)
1H	Οριζόντια	Fe/Z: 0.22	60	5:7	1,85	840.9	0,6	20-55
2H		Fe/Si: 0.14	60	5:7	1,05	750.0	0,75	43-57
3H		Fe/Si: 0.23	180	15:25	2,42	1052.1	-	33-40
1V	Κατακόρυφη	Fe/Z: 0.88	60	15:25	1,00	113,6	0,85	-
2V		Fe/Z: 0.88	60	5:7	1,90	215,9	0,74	36-241
3V		Fe/Si: 0.88	60	15:25	0,20	22,7	0,59	157-266
4V		Fe/Z: 0.88	30	15:25	1,75	198,9	0,52	37-60
5V		Fe/Z: 0.88	120	15:25	1,22	138,6	0,92	-
6V		Fe/Si: 0.88	180	15:25	0,25	28,4	-	-
7V		Fe/Z: 0.44	60	15:25	0,42	95,5	-	-
8V		Fe/Z: 0.88	240	15:25	1,98	225	-	-

Για τη συγκριτική μελέτη, επιλέγεται να αποτιμηθεί η απόδοση των δύο συστημάτων ως προς τον καταλύτη, η ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος, η οποία εκτιμήθηκε μέσω του λόγου των εντάσεων των κορυφών D και G της φασματοσκοπίας Raman, και τέλος, των μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονοδιάστατων νανοδομών που παράχθηκαν, με έμφαση στην αξιολόγηση της διαμέτρου.

Όσον αφορά τον καταλύτη με ζεόλιθο, τα πειράματα 1H και 2V έγιναν στις ίδιες συνθήκες, αλλά παρατηρείται μικρότερη απόδοση καταλύτη στο πείραμα που έλαβε χώρα στον κατακόρυφο αντιδραστήρα, παρ' ότι η παραγόμενη μάζα είναι κοντινή. Το παραγόμενο προϊόν μάλιστα, εμφανίζει περισσότερες ατέλειες, καθώς ο λόγος I_D/I_G είναι μεγαλύτερος για τα δείγματα του κατακόρυφου συστήματος. Οι διάμετροι επίσης που μετρήθηκαν είχαν μεγαλύτερο εύρος, ενώ εμφανίζοντας και αρκετά CNFs.

Εντύπωση προκαλεί ότι ο καταλύτης με παιπάλη είχε πολύ καλή απόδοση στα πειράματα του οριζόντιου αντιδραστήρα (2H και 3H), ενώ στον κατακόρυφο εμφανίζεται ελάχιστα αποδοτικός. Στο οριζόντιο σύστημα, τριπλασιάζοντας το χρόνο αντίδρασης, αυξήθηκε η παραγόμενη ποσότητα κατά 40%, υποδηλώνοντας ότι ο καταλύτης με παιπάλη μπορεί να έχει υψηλή απόδοση σε μεγάλους χρόνους αντίδρασης (π.χ. 4 ώρες). Αντιθέτως, στο κατακόρυφο (3V και 6V), η αντίστοιχη αύξηση του χρόνου αντίδρασης, δεν οδήγησε σε αξιοσημείωτη αύξηση της παραγωγικότητας (αύξηση μόνο 25%). Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης δεν αποδίδει στο κατακόρυφο σύστημα, πιθανότατα λόγω του ροϊκού πεδίου που αναπτύσσεται σε αυτή τη γεωμετρία ή πιθανής παράσυρσής του κατά την αιώρηση.



Σχήμα 25: Παραγωγικότητα κατακόρυφου συστήματος σε συνάρτηση με το χρόνο. Μάζα: Κόκκινες ράβδοι, Απόδοση: Μπλε ράβδοι.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι MWCNTs που αναπτύχθηκαν στον οριζόντιο αντιδραστήρα με πυριτική παιπάλη έχουν μικρό εύρος διαμέτρων και μικρές διαστάσεις που δεν ξεπερνούν τα 60 nm. Αντίθετα, οι μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα που παράχθηκαν στο κατακόρυφο σύστημα, παρουσιάζουν μεγάλο εύρος και μεγάλες τιμές διαμέτρων, παραπέμποντας στην ανάπτυξη CNFs, ενώ ήταν έντονη η παρουσία αμόρφου άνθρακα (Εικόνα 21).

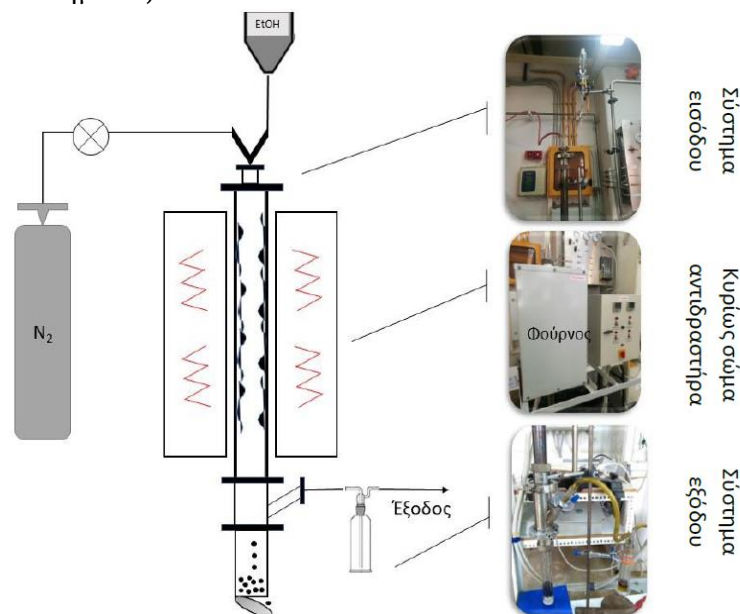


Εικόνα 21: MWCNTs από οριζόντιο TC-CVD (αριστερά), CNFs από κατακόρυφο TC-CVD (δεξιά). Υπόστρωμα καταλύτη: Πυριτική παιπάλη.

3.2.2. Μετάβαση σε κατακόρυφο αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας

Κατόπιν της ανωτέρω μελέτης, κρίθηκε απαραίτητη η μετάβαση σε ένα σύστημα συνεχούς λειτουργίας, ειδικότερα ως προς την παραλαβή του προϊόντος. Για το λόγο αυτό, η διάταξη τροποποιήθηκε, με κύρια διαφορά τη χρήση υγρής πρόδρομης ένωσης άνθρακα (αιθανόλη) και μεταφορά του συστήματος εισόδου στο άνω μέρος του αντιδραστήρα. Στην περίπτωση αυτή, αξιοποιήθηκαν τα τοιχώματα του θαλάμου αντίδρασης για την ανάπτυξη του προϊόντος, καθώς ο ανοξείδωτος χάλυβας αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη MWCNTs [112]. Στο

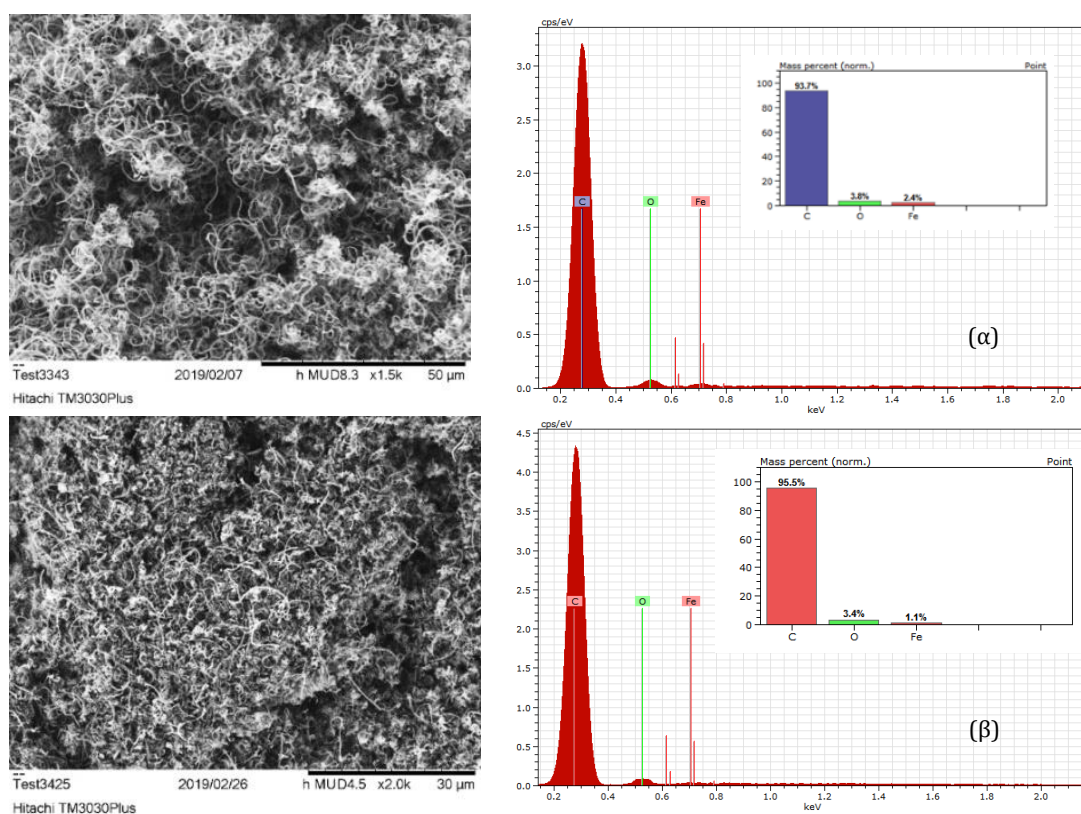
Σχήμα 26, παρουσιάζεται η διαγραμματική απεικόνιση του τροποποιημένου κατακόρυφου συστήματος TC-CVD.



Σχήμα 26: Διαγραμματική απεικόνιση κατακόρυφου CVD [54].

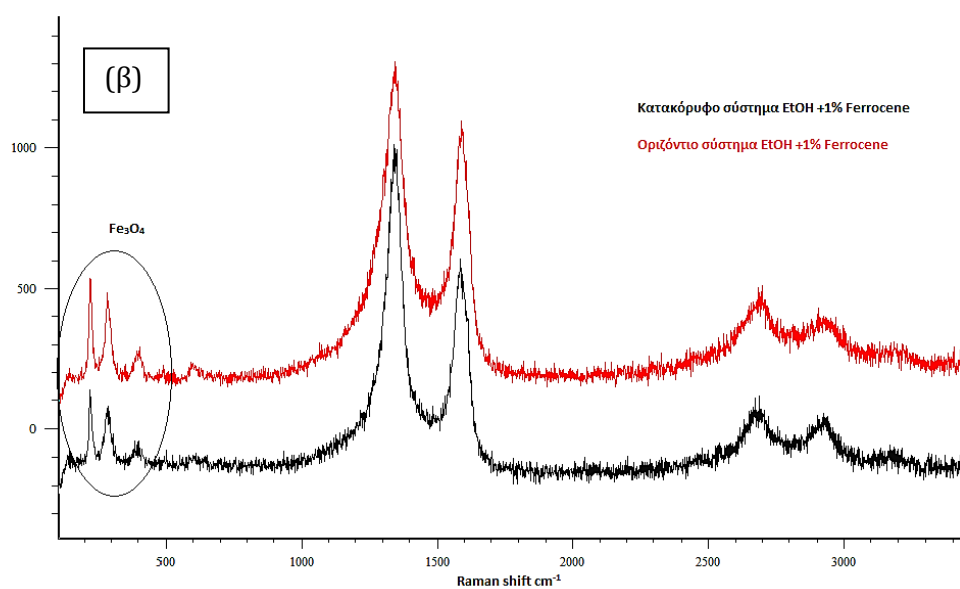
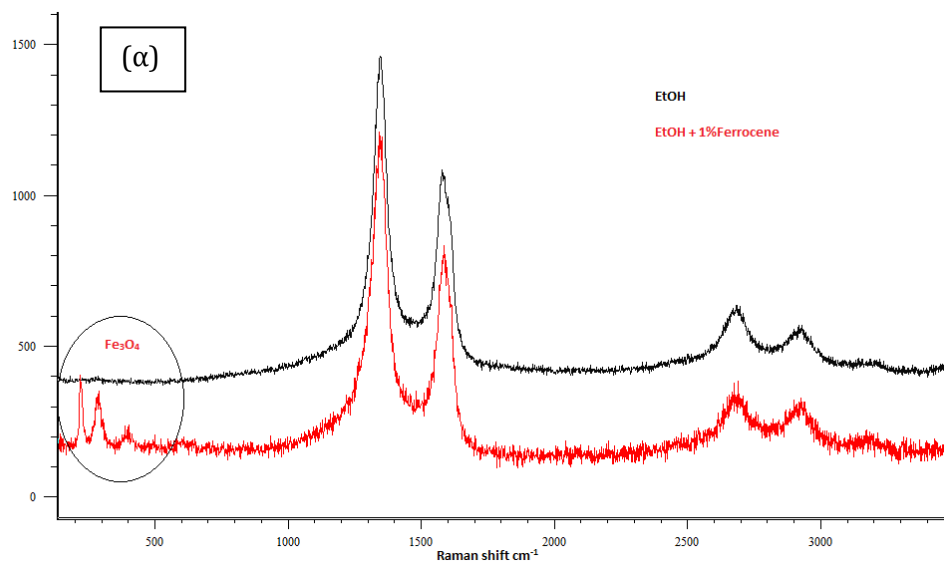
3.2.2.1 Χαρακτηρισμοί παραγόμενου προϊόντος

Παρακάτω παρατίθενται αποτελέσματα που αφορούν δύο χαρακτηριστικές συνθέσεις στο υπό ανάπτυξη σύστημα. Από την αντιπροσωπευτική παρατήρηση των δομών με SEM (Σχήμα 27), αποδεικνύεται ότι αναπτύχθηκαν CNTs και CNFs. Οι δύο εξεταζόμενες περιπτώσεις (προσθήκη φερροκενίου στην πρόδρομη ένωση ή αξιοποίηση αποκλειστικά του καταλυτικού τοιχώματος του αντιδραστήρα), κατέληξαν στην ανάπτυξη επιμηκών, μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα με διάμετρο $223 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$ (Σχήμα 27α) και $206 \text{ nm} \pm 45 \text{ nm}$ (Σχήμα 27β), παρουσιάζοντας επιφανειακή τραχύτητα. Από τη στοιχειακή ανάλυση αποδείχθηκε ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε φερροκενίο σε συνδυασμό με την πρόδρομη ένωση (αιθανόλη), παρατηρήθηκε το διπλάσιο ποσοστό σιδήρου κατά βάρος στις παραγόμενες νανοδομές, εν συγκρίσει με την περίπτωση χρήσης του σωλήνα ως αποκλειστικό καταλυτικό υπόστρωμα. Κατά τ' άλλα, οι μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα που παρήχθησαν είχαν κοντινά μορφολογικά χαρακτηριστικά.



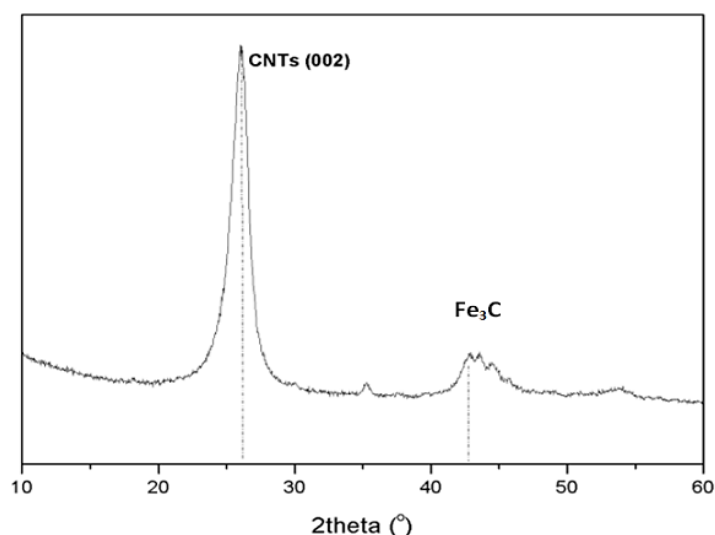
Σχήμα 27: SEM/EDX CNTs/CNFs με πρόδρομη ένωση αιθανόλη. (α) Παρουσία φερροκενίου, (β) Απουσία φερροκενίου

Από την ανάλυση με φασματοσκοπία Raman διαπιστώνεται η ύπαρξη των χαρακτηριστικών κορυφών στους 1342 , 1588 και 2686 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις κορυφές D, G και 2D των νανοσωλήνων άνθρακα, αντίστοιχα. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 218 , 281 και 267 cm^{-1} αποδίδονται στον σχηματισμό οξειδίου του σιδήρου από την παρουσία του φερροκενίου στη πρόδρομη ένωση.



Σχήμα 28: (α) Σύγκριση διαγραμμάτων φασματοσκοπίας Raman προϊόντων που παρασκευάστηκαν στο κατακόρυφο σύστημα με πρόδρομη ένωση αιθανόλη παρουσία ή απουσία φερροκενίου. (β) Σύγκριση διαγραμμάτων φασματοσκοπίας Raman προϊόντων που παρασκευάστηκαν στο κατακόρυφο και το οριζόντιο σύστημα με πρόδρομη ένωση αιθανόλη παρουσία φερροκενίου.

Από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X των προϊόντων διακρίνεται η ύπαρξη της χαρακτηριστικής κορυφής (002) των γραφιτικών δομών των νανοσωλήνων για τιμή γωνίας $2\theta = 26,2^\circ$. Επιπροσθέτως, από την ανάλυση εμφανίζονται και κορυφές που οφείλονται στην παρουσία σεμεντίτη (Fe_3C) που παράγεται κατά την πυρόλυση.



Σχήμα 29: Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα παραγόμενου προϊόντος.

3.3. Τελική αποτίμηση συστημάτων CVD

Από την ανωτέρω μελέτη, συμπεραίνεται ότι η κατακόρυφη διάταξη του αντιδραστήρα, επιτρέπει την άμεση παραλαβή του παραγόμενου υλικού, το οποίο κατακρημνίζεται λόγω βαρύτητας με τη βοήθεια του παρεχόμενου αδρανούς αερίου. Έτσι, το υπόστρωμα είναι εφικτό να ανανεωθεί για τη συνεχή ανάπτυξη υλικού. Σε μελλοντική έρευνα, η διεργασία συνεχούς ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα, μπορεί να εξελιχθεί με προσθήκη επιπλέον σταδίων για τον καθαρισμό των παραγόμενων υλικών, με στόχο την κατασκευή μίας ολοκληρωμένης προσέγγισης συνθέσεως ενός σταδίου, από την εισαγωγή του καταλύτη έως το τελικό προϊόν.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, φαίνεται ότι η τήρηση ενός κύκλου παραγωγής συνεχούς λειτουργίας έχει το πλεονέκτημα της βελτίωσης της παραγόμενης ποσότητας προϊόντος, εξαλείφοντας καθυστερήσεις μεταξύ διαφορετικών παρτίδων, όπως συμβαίνει σε εργαστηριακό επίπεδο. Η απουσία νεκρών χρόνων, οι οποίες οφείλονται σε δευτερεύουσες δραστηριότητες, μπορεί να αντισταθμίσει μια δυνητικά μειωμένη παραγωγή που μπορεί να προκύψει στη συνεχή λειτουργία. Στην περίπτωση της ημισυνεχούς παραγωγής, ο μη παραγωγικός χρόνος περιορίζεται στις περιφερειακές δραστηριότητες (απομάκρυνση του προϊόντος που λαμβάνεται, ενδεχόμενος καθαρισμός, αντικατάσταση οποιουδήποτε από τα αντιδραστήρια κ.λπ.). Ένα επίσης σημαντικό πλεονέκτημα των συνεχών μεθόδων παραγωγής CNTs/CNFs είναι η διατήρηση σταθερής ποιότητας στο προϊόν, όταν οι παράμετροι παραγωγής διατηρούνται σταθερές. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αποφευχθούν σφάλματα που μπορεί να προκύψουν από αλλαγή μιας ή περισσότερων παραμέτρων σε διαφορετικές παρτίδες.

Ένας επιπλέον παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη σχετίζεται με την ανάγκη επανατροφοδότησης και συνεχούς παρουσίας καταλύτη, ειδικότερα κατά την προσέγγιση του υποστηριζόμενου καταλύτη. Σε αυτό εντάσσεται και η διαδικασία προετοιμασίας του καταλύτη. Αντίστοιχα, ο καθαρισμός του προϊόντος μετά την παραλαβή του για την απομάκρυνση των καταλυτικών υπολειμμάτων είναι μια διεργασία που έπεται της σύνθεσης, αλλά πρέπει αντίστοιχα να ενσωματωθεί σε ένα σύστημα συνεχούς παραγωγής.

Όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος, τα CNTs/CNFs που παρασκευάζονται με μεθόδους CVD συνεχούς λειτουργίας, είναι συνήθως μεγαλύτερων διαστάσεων. Ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, είναι δυνατό να αναπτυχθούν πυκνές συστοιχίες CNTs/CNFs. Επιπλέον, τα CNTs/CNFs που παρασκευάζονται από συστήματα συνεχούς λειτουργίας, περιέχουν συνήθως περισσότερα δομικά ελαττώματα, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας αντίδρασης, η οποία δεν επιτρέπει δομικές αναδιατάξεις.

Από τις σχεδιαστικές παραμέτρους που μπορούν να ρυθμιστούν, διακρίνονται οι ακόλουθες: η βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης, η κατάλληλη πρόδρομη ένωση, σε συνδυασμό με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη, η ρύθμιση των ροών των αντιδρώντων αερίων, μαζί με τη ρύθμιση των πιέσεων και αναλογιών των αερίων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Ακόμα, ο τρόπος εισόδου του αντιδρώντος μίγματος, είτε αυτό είναι σε αέρια, είτε σε υγρή, ακόμα και σε στερεά φάση, φαίνεται να επιδρά στο μηχανισμό ανάπτυξης των CNTs/CNFs. Τέλος, το υλικό κατασκευής του αντιδραστήρα αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην ανάπτυξη των CNTs/CNFs, καθώς μπορεί να λειτουργήσει ως καταλυτικό υπόστρωμα, όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Ο Πίνακας 15 παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των δυο διαθέσιμων συστημάτων CVD, τα οποία μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν στη διατριβή. Συμπεραίνεται ότι το κατακόρυφο σύστημα προσφέρει ποικιλία πλεονεκτημάτων, τα οποία αντιμετωπίζουν τα μειονεκτήματα που παρουσιάζεται στο οριζόντιο σύστημα.

Πίνακας 15: Συγκριτική παράθεση συστημάτων CVD.

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Οριζόντιο CVD	<ol style="list-style-type: none"> 1. Εύκολη συνδεσμολογία 2. Αξιοποίηση διαφορετικών υποστρωμάτων 3. Προσέγγιση υποστηριζόμενου καταλύτη ευκολότερη 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Απαραίτητη η απομάκρυνση/αλλαγή υποστρώματος 2. Μικρότερη επιφάνεια αντίδρασης 3. Απαραίτητη η ατμοποίηση των υγρών πρόδρομων ενώσεων
Κατακόρυφο CVD	<ol style="list-style-type: none"> 1. Συνεχής παραγωγή 2. Χρήση τοιχωμάτων αντιδραστήρα ως καταλυτικό υπόστρωμα 3. Εύκολη χρήση υγρών πρόδρομων ενώσεων 4. Αξιοποίηση βαρύτητας για συλλογή προϊόντος 5. Προσέγγιση αιωρούμενου καταλύτη ευκολότερη 6. Ταχεία ψύξη/Μείωση χρόνου παραγωγής 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Μικρότερο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας 2. Παραμένον προϊόν στα τοιχώματα του αντιδραστήρα 3. Ανάπτυξη κυρίως CNFs

3.4. Ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα σε εναλλακτικά υποστρώματα

Η συγκεκριμένη ενότητα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη ποικιλίας νανοδομών άνθρακα, όπως αυτές αναπτύχθηκαν σε διάφορα εναλλακτικά υποστρώματα στα πλαίσια της διατριβής, είτε κατά τη διάρκεια δοκιμών, είτε κατά την προσπάθεια αύξησης της παραγωγικότητας των ανωτέρω συστημάτων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι μονοκρυσταλλοί πυριτίου, οι κεραμικές επιφάνειες, όπως σφαίρες αλούμινας (Al_2O_3) και ζirkονίας (ZrO_2), ίνες άνθρακα, μαγνητικά νανοσωματίδια και νανοσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου. Οι συνθήκες όλων των πειραμάτων αναφέρονται αναλυτικά στο Παράρτημα Ι.

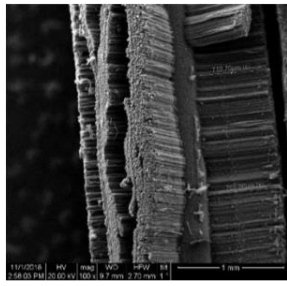
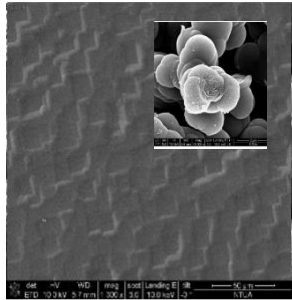
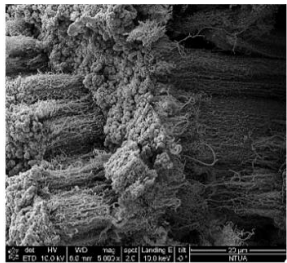
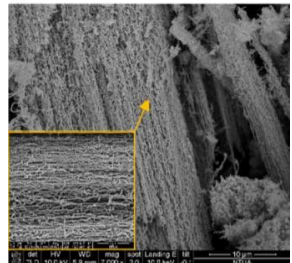
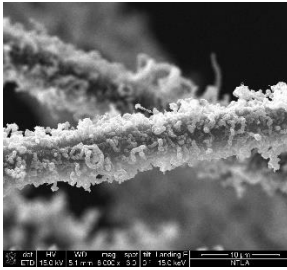
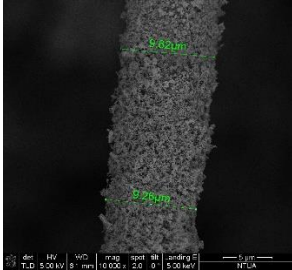
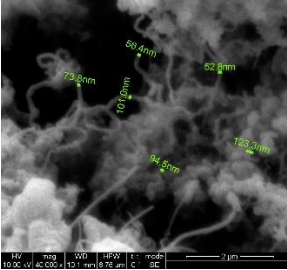
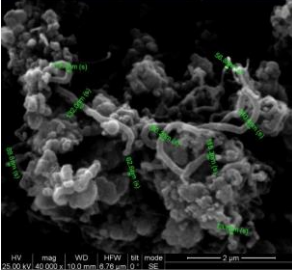
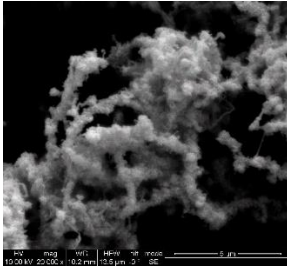
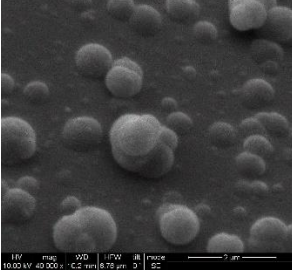
Οι δύο κύριες προσεγγίσεις του αιωρούμενου και του υποστηριζόμενου καταλύτη, όπως αυτές έχουν αναλυθεί παραπάνω, έλαβαν χώρα στην πλειοψηφία των πειραμάτων. Παράλληλα, δοκιμάστηκαν διαφορετικές πηγές άνθρακα, σε αέρια, υγρή ή στερεή φάση, για κάθε περίπτωση. Στόχος ήταν σε αυτή την περίπτωση η μελέτη της μορφολογίας των παραγόμενων νανοδομών.

Ο Πίνακας 16 περιλαμβάνει επιλεγμένες χαρακτηριστικές εικόνες από τις δομές που αναπτύχθηκαν στα διαφορετικά υποστρώματα. Αρχικά παρουσιάζονται εικόνες SEM από δομές άνθρακα που σχηματίστηκαν σε υπόστρωμα μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Με τη προσέγγιση του αιωρούμενου καταλύτη, ευνοείται η ανάπτυξη προσανατολισμένων νανοσωλήνων άνθρακα (carpet/forest) σε δεσμίδες, κάθετα στο επίπεδο του υποστρώματος, μήκους έως και 700 μm . Με χρήση ακετυλενίου όμως, χωρίς την παρουσία καταλύτη, ευνοείται η ανάπτυξη υμενίου αμόρφου άνθρακα στη μη στιλβωμένη επιφάνεια του μονοκρυστάλλου, ακολουθώντας το κρυσταλλογραφικό του επίπεδο. Επιπλέον, σε ορισμένα σημεία αναπτύσσονται και μικροσφαίρες onion-like άνθρακα. Στο σημείο θραύσης της σφαίρας είναι ευδιάκριτα και τα γραφικά επίπεδα που απαρτίζουν το εσωτερικό (υπό μορφή φλοιών).

Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες που αντιστοιχούν σε ανάπτυξη προσανατολισμένων δομών άνθρακα σε σφαιρικά κεραμικά υποστρώματα, των οποίων η επιφάνεια είναι μη καταλυτική και η ανάπτυξη πραγματοποιήθηκε με την προσέγγιση του αιωρούμενου καταλύτη. Τόσο σε σφαίρες ZrO_2 όσο και σε σφαίρες Al_2O_3 , παρατηρείται πως η ανάπτυξη των CNTs είναι προσανατολισμένη ακτινικά και ευθύγραμμη. Συγκεκριμένα, διακρίνονται προσανατολισμένες δεσμίδες, πολλαπλών στρωμάτων, των οποίων η ανάπτυξη έγινε σε διαφορετικά επίπεδα, ενώ ένα νέφος αμόρφου άνθρακα εμφανίζεται στο πέρας της ανάπτυξης των δεσμίδων. Αξίζει να αναφερθεί πως ενώ η αντίδραση πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα στις ίδιες συνθήκες, και στα δύο υποστρώματα, το πάχος των αναπτυσσόμενων νανοσωλήνων στις δύο περιπτώσεις ήταν διαφορετικό. Συγκεκριμένα, στις σφαίρες ZrO_2 αναπτύχθηκαν δομές 50-100nm, εν αντιθέσει με τις σφαίρες Al_2O_3 , οι οποίες οδήγησαν στην ανάπτυξη λεπτότερων δομών CNTs, με διαμέτρους έως 40nm.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες μικροσκοπίας για ανθρακικά ινώδη υποστρώματα, όπως ίνες άνθρακα. Τόσο μέσω του αιωρούμενου όσο και μέσω του υποστηριζόμενου καταλύτη, παρατηρείται ομοιόμορφη ανάπτυξη νανοσωλήνων περιμετρικά των ινών. Καλύτερη πρόσδεση επιτυγχάνεται μέσω της μεθόδου του αιωρούμενου καταλύτη, όμως η υψηλή θερμοκρασία (850°C) επιδρά αρνητικά στις μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα.

**Πίνακας 16: Ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα σε εναλλακτικά υποστρώματα.
Μορφολογικός χαρακτηρισμός με SEM.**

Υπόστρωμα	Συνθήκες	SEM	Συνθήκες	SEM
Si wafer	<u>Αιωρούμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: $C_{10}H_{16}O$ Καταλύτης: $C_{10}H_{10}Fe$ $T_{αντ}: 830^{\circ}C$		<u>Υποστηριζόμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: C_2H_2 $T_{αντ}: 900^{\circ}C$	
Κεραμικές σφαίρες	<u>Αιωρούμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: $C_{10}H_{16}O$ Καταλύτης: $C_{10}H_{10}Fe$ $T_{αντ}: 850^{\circ}C$ Σφαίρα: Al_2O_3		<u>Αιωρούμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: $C_{10}H_{16}O$ Καταλύτης: $C_{10}H_{10}Fe$ $T_{αντ}: 850^{\circ}C$ Σφαίρα: ZrO_2	
Τρες άνθρακα	<u>Αιωρούμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: $C_{10}H_{16}O$ Καταλύτης: $C_{10}H_{10}Fe$ $T_{αντ}: 830^{\circ}C$		<u>Υποστηριζόμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: C_2H_2 Καταλύτης: Fe/ζεόλιθος $T_{αντ}: 700^{\circ}C$	
Μαγνητικά νανοσωματίδια	<u>Υποστηριζόμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: C_2H_2 Καταλύτης: Fe_3O_4 $T_{αντ}: 700^{\circ}C$		<u>Υποστηριζόμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: C_2H_2 Καταλύτης: $ZnFe_2O_4$ $T_{αντ}: 700^{\circ}C$	
Νανο-σωματίδια SiC	<u>Αιωρούμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: C_8H_{10} Καταλύτης: $C_{10}H_{10}Fe$ $T_{αντ}: 750^{\circ}C$		<u>Υποστηριζόμενος Καταλύτης</u> Πρόδρομη ένωση: C_2H_2 $T_{αντ}: 700^{\circ}C$	

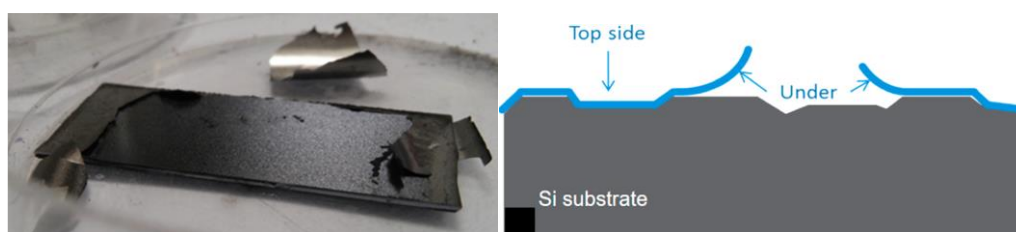
Ακολούθως, παρουσιάζονται αποτελέσματα που αφορούν τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη, μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου (Fe_3O_4 και ZnFe_2O_4). Και στις δύο περιπτώσεις αναπτύσσονται MWCNTs με διαμέτρους από 50nm έως 120nm.

Τέλος, επιχειρήθηκε η ανάπτυξη μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα σε νανοδομημένο καρβίδιο πυριτίου [113] και με τις δύο μεθόδους, χωρίς τη χρήση καταλύτη για την περίπτωση του υποστηριζόμενου καταλύτη, με στόχο να διερευνηθεί εάν το SiC δρα καταλυτικά από τη φύση του. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση καταλύτη είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη CNTs, τα οποία ανιχνεύτηκαν μόνο στην περίπτωση του αιωρούμενου καταλύτη, διαμορφώνοντας συσπειρωμένες δομές ινώδους μορφής.

Συμπεραίνεται ότι ανάλογα με το είδος και τη γεωμετρία του υποστρώματος, οι δομές που αναπτύσσονται παρουσιάζουν διαφορές στο μέγεθος, το πάχος, το σχήμα, τη διεύθυνση ανάπτυξης καθώς και στη δομική τους ακεραιότητα, επιτρέποντας έτσι την επιλεκτική τους χρήση, με στόχο τη μέγιστη λειτουργικότητα στα υλικά που πρόκειται να ενσωματωθούν. Για το λόγο αυτό, αναλύεται παρακάτω η περίπτωση του υμενίου αμόρφου άνθρακα, καθώς αποτελεί μία ιδιαίτερη περίπτωση νανοδομημένου άνθρακα για την παρούσα διατριβή.

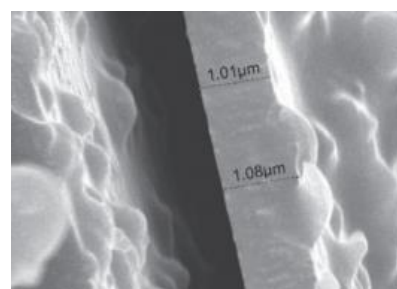
3.4.1. Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Άνθρακα

Κατά τη διάρκεια των ανωτέρω πειραμάτων, τόσο με τη μέθοδο του αιωρούμενου, όσο και με τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη, παρατηρήθηκε η ανάπτυξη υμενίων εντός του θαλάμου αντίδρασης. Συγκεκριμένα, τα υμένια εναποτίθενται είτε πάνω στο μονοκρυστάλλο πυριτίου (βλ. Εικόνα 22), είτε στα τοιχώματα του χαλαζιακού σωλήνα. Λόγω της επαναληψιμότητας στην εμφάνιση του συγκεκριμένου υλικού, ως παραπροϊόν της αντίδρασης, κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω διερεύνηση αυτού.

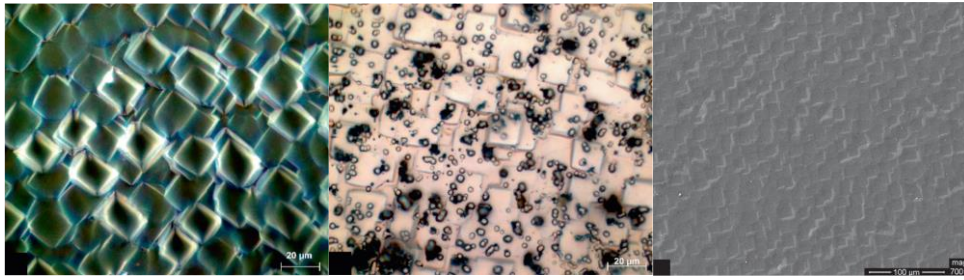


Εικόνα 22: Λεπτό υμένιο το οποίο έχει αποκολληθεί από τον μονοκρυστάλλο Si στον οποίο εναποτέθηκε (αριστερά). Απεικόνιση της διατομής του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα (δεξιά) [114].

Λόγω της ιδιαίτερης τοπογραφίας της μη στιλβωμένης επιφάνειας του μονοκρυστάλλου Si, το υμένιο που αναπτύσσεται έχει επίσης το ίδιο μοτίβο (αλληπάλληλα τετράγωνα με ίσες πλευρές). Αυτό είναι εμφανές, τόσο στην εικόνα του οπτικού μικροσκοπίου, όσο και στην εικόνα SEM που έχει παρθεί από την πλευρά του υμενίου που έρχεται σε επαφή με τον μονοκρυστάλλο (Εικόνα 24). Το πάχος του υμενίου είναι 1 μm (Εικόνα 23).

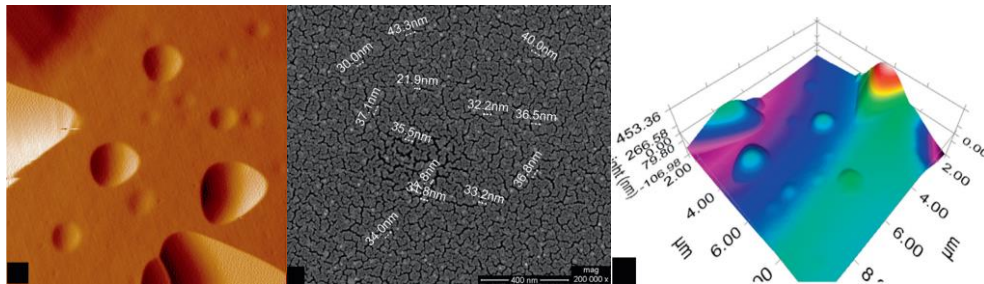


Εικόνα 23: Διατομή υμενίου σε SEM [114].



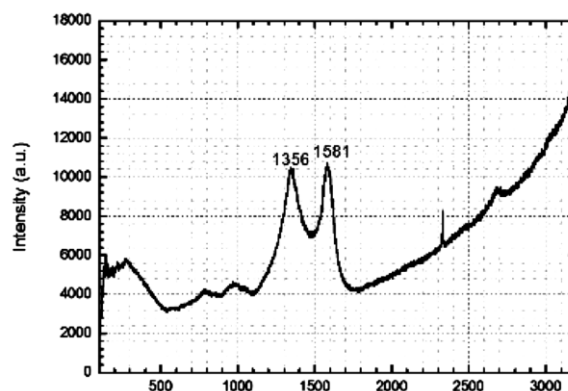
Εικόνα 24: Τοπογραφία επιφάνειας υποστρώματος. Αριστερά: Μονοκρυσταλλός Si από τη μη στιλβωμένη του όψη, προ αντίδρασης, Κέντρο: Υμένιο που έχει εναποτεθεί. Δεξιά: Εικόνα SEM του υμενίου [114].

Η επιπλέον διερεύνηση ξεκινά με τη μελέτη του υλικού μέσω SPM. Εντύπωση προκαλεί η επιφάνεια, η οποία εμφανίζει σφαιρικής μορφής δομές, όπως αυτές είχαν εντοπιστεί και στο οπτικό μικροσκόπιο. Οι δομές αυτές, πιθανότατα λειτουργούν ως πυρήνες ανάπτυξης των CNTs, σε περίπτωση που οι συνθήκες αντίδρασης το ευνοούν. Αυξάνοντας τη μεγέθυνση, γίνεται εμφανές ότι το υμένιο έχει μια χαρακτηριστική μικροδομή, καθώς είναι ευκρινή τα όρια των κόκκων σε διαστάσεις 30-40nm.



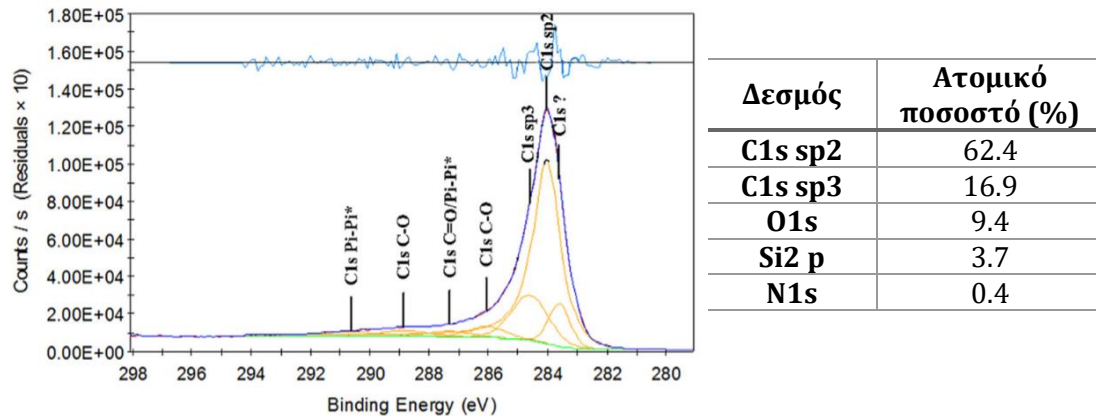
Εικόνα 25: Μορφολογία και μικροδομή λεπτού υμενίου με τις τεχνικές SEM και SPM [114].

Για την ταυτοποίηση της χημείας του υμενίου, χρησιμοποιείται η τεχνική Raman, με χρήση λέιζερ μήκους κύματος 532 nm. Το φάσμα Raman παρουσιάζεται στο Σχήμα 30, στο οποίο είναι εμφανείς οι κορυφές G και D, που είναι χαρακτηριστικές για τις γραφιτικές δομές. Συμπληρωματικά, η κορυφή D που εμφανίζεται στα 1356cm^{-1} αποδεικνύει την ύπαρξη ατελειών στα γραφιτικά επίπεδα [115]. Επιπλέον, στο φάσμα εμφανίζεται η κορυφή στα 2700cm^{-1} , που συνδέεται με τη την κορυφή D. Από το σχήμα των κορυφών και τη συνένωση της G με τη D, γίνεται φανερό ότι το υμένιο στο σύνολο του αποτελείται από περιοχές με άμορφο και κρυσταλλικό άνθρακα.



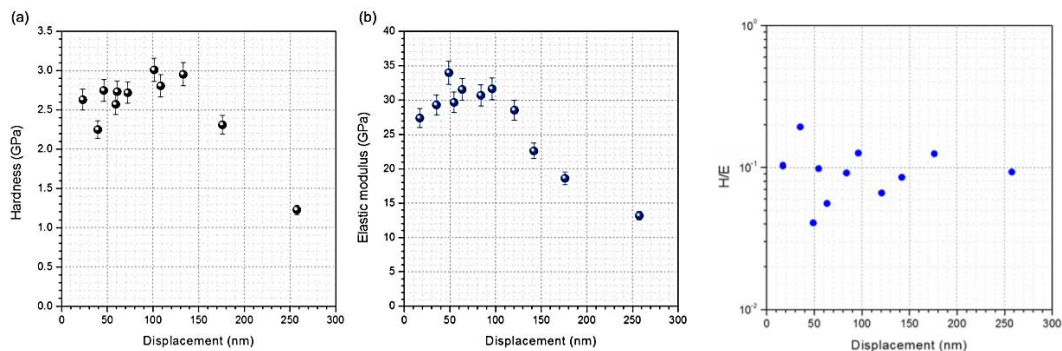
Σχήμα 30: Φάσμα Raman του λεπτού υμενίου [114].

Συμπληρωματικά χρησιμοποιείται και η τεχνική X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), με μονοχρωματική πηγή AlK α (1486.6 eV), ενεργειακής ανάλυσης 0.8eV και ενέργειας 15 eV. Η μελέτη με XPS αποκαλύπτει την ενέργεια δεσμού των ατόμων του άνθρακα και ως συνέπεια τον υβριδισμό αυτού (sp 2 ή sp 3). Από τα αποτελέσματα, όπως αυτά παρουσιάζονται στο αντίστοιχο φάσμα και ποσοτικοποιούνται στον πίνακα (βλ. Σχήμα 31), είναι εμφανές ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των ατόμων είναι sp 2 υβριδισμένα, γεγονός που αποδεικνύει ότι το υπό μελέτη υμένιο είναι πιο κοντά στη γραφιτική δομή. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μακροσκοπικές του ιδιότητες, όπως είναι η αδιαφάνεια και η μεταλλική λάμψη.



Σχήμα 31: Φάσμα XPS και ποσοστό δεσμών [114].

Τέλος, πραγματοποιήθηκε δοκιμή νανοδιείδυσης στο λεπτό υμένιο, με στόχο να ποσοτικοποιηθούν οι μηχανικές του ιδιότητες. Μετρήθηκε η νανοσκληρότητά του η οποία είναι κοντά στα 2,8GPa, το μέτρο ελαστικότητάς του που πλαισιώνει τα 30GPa και υπολογίστηκε ο λόγος τους, ώστε να αποτιμηθεί η αντίσταση στην τριβή [116]. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυξανόμενο βάθος, και όπως είναι λογικό, τα εξωτερικά στρώματα (έως 100-120nm) έφεραν μεγαλύτερη αντίσταση στη διείδυση του εντυπωτή. Το υμένιο κατατάσσεται με βάση αυτά τα μεγέθη στα «μαλακά» υμένια αμόρφου άνθρακα [117].



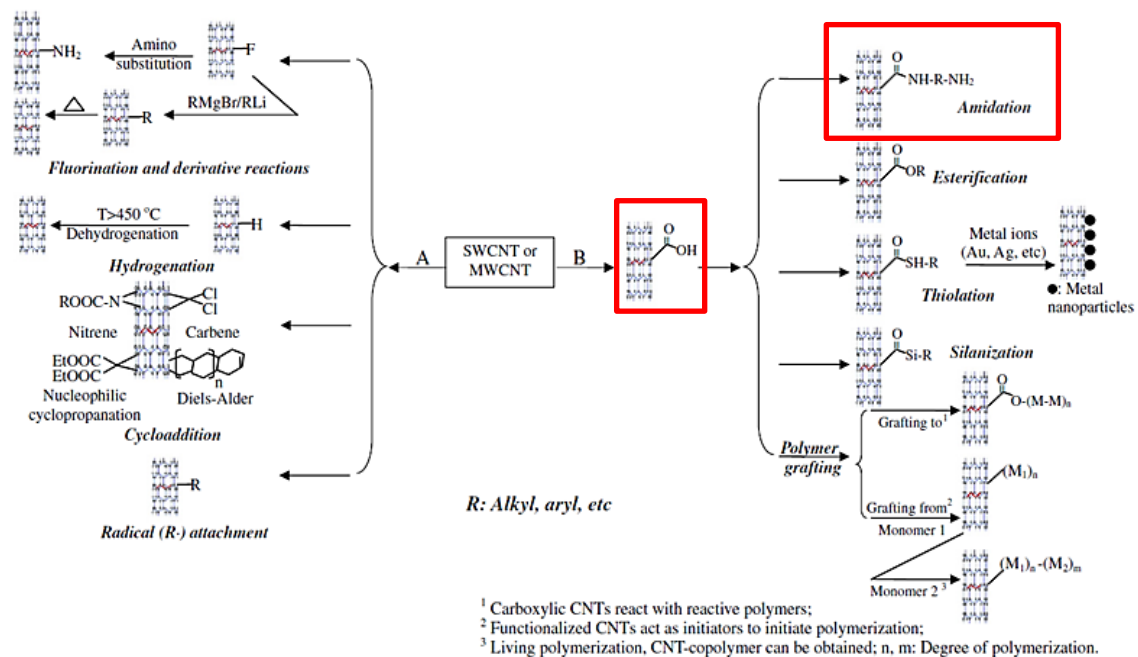
Σχήμα 32: Δοκιμή νανοδιείδυσης. (α) Νανοσκληρότητα, (β) Μέτρο ελαστικότητας, (γ) Ανίσταση στην τριβή.

Η ανάπτυξη του συγκεκριμένου υμενίου στα σημεία που δεν εναποτίθεται ο καταλύτης, υποδηλώνει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης έχουμε περίσσεια από την πρόδρομη ένωση άνθρακα, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται εναπόθεση αμόρφου άνθρακα, χωρίς επιταξιακή ανάπτυξη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

4.1. Χημική Τροποποίηση Μονοδιάστατων Νανοδομών Άνθρακα

Οι μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα που παράγονται μέσω της CVD είναι αδρανείς και απαιτούν ειδικό καθαρισμό για την απομάκρυνση υπολειμμάτων του καταλύτη. Επιπλέον, δεν διασπείρονται εύκολα στους φορείς, είτε αυτοί είναι διαλύτες είτε κάποια μήτρα (π.χ. πολυμερές) [118]. Ακόμα, η μελέτη της τοξικότητάς τους δυσχεραίνεται λόγω της αδυναμίας διάλυσης και διασποράς τους στα βιολογικά μέσα. Για τους ανωτέρω λόγους έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι χημικής τροποποίησης της επιφάνειας των νανοδομών άνθρακα, προκειμένου να γίνει ενεργοποίηση αυτών. Κυρίαρχη θέση έχει η ομοιοπολική χημική τροποποίηση, η οποία αξιοποιεί όλες τις γνωστές αντιδράσεις οργανικής χημείας, αρκεί να πραγματοποιηθεί η αρχική ενεργοποίηση της επιφάνειας (λ.χ. προσάρτηση καρβοξυλομάδων). Στο Σχήμα 33 παρουσιάζονται όλες οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και κατ' επέκταση όλων των νανοδομών άνθρακα εξαγωνικού πλέγματος.



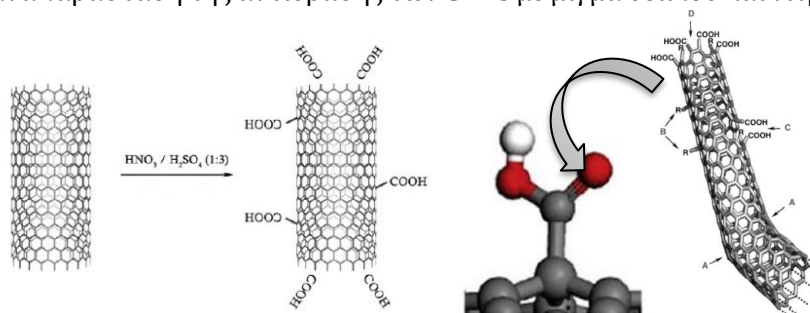
Σχήμα 33: Οδοί ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα [119].

4.1.1. Χημική τροποποίηση με ισχυρά οξειδωτικά μέσα

Από τις διάφορες μεθόδους χημικής τροποποίησης, η προσάρτηση δραστικών ομάδων μέσω οξείδωσης από ανόργανα οξέα είναι η πιο σύνηθης και αποδοτική. Η πλειονότητα των ατόμων άνθρακα των CNTs βρίσκονται σε υβριδισμό sp^2 , δηλαδή το κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με άλλα 3 άτομα. Όμως, ορισμένες φορές εμφανίζονται και άτομα με υβριδισμό sp^3 , που οφείλονται στη καμπυλότητα του νανοσωλήνα ή σε ατέλειες της δομής. Στα σημεία όπου υπάρχουν διπλοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα ($C=C$) πραγματοποιείται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη από το ηλεκτρόφιλο μέρος του οξέος

και έτσι οι αρωματικοί δακτύλιοι ανοίγουν. Κατά την αντίδραση αυτή, σπάνε οι π δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα και ένα άτομο άνθρακα συνδέεται με το ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο, ενώ το άλλο έχει οξειδωθεί. Στη συνέχεια, τα άτομα με αυξημένο αριθμό οξείδωσης συνδέονται ομοιοπολικά με ιόντα υδροξειδίου και έτσι σχηματίζονται αρχικά οι δραστικές ομάδες -C-OH. Με περαιτέρω οξείδωση οι υδροξυλικές ομάδες μετατρέπονται σε καρβονυλικές (-C=O) και σε ακόμα πιο ισχυρά οξειδωτικό περιβάλλον μπορούν να οξειδωθούν σε καρβοξυλικές ομάδες (-COOH). Για την οξείδωση συνήθως χρησιμοποιείται νιτρικό (HNO₃) ή θειικό οξύ (H₂SO₄) ή μίγμα τους, σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, αφού σχηματιστούν αυτές οι ομάδες, είναι δυνατή η προσάρτηση επιπλέον λειτουργικών ομάδων μέσω αντιδράσεων υποκατάστασης, όπως για παράδειγμα, η προσθήκη αμινομάδων (-NH₂) [120].

Παρ' ό,τι το πλήθος των λειτουργικών ομάδων που προσαρτάται στα τοιχώματα των CNTs, δεν μπορεί να καθοριστεί, δεδομένου ότι ο σχηματισμός των οξυγονούχων ομάδων είναι βηματικός (C-H → C-OH → C=O → COOH) και η δραστηριότητα της επιφάνειας του νανοσωλήνα ποικίλει [121], οι νανοσωλήνες οι οποίοι τροποποιούνται με αυτή τη μέθοδο καθίστανται πλέον διασπαρτοί σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό. Οι προσαρτημένες πολικές ομάδες αλλάζουν την υδρόφοβη φύση των νανοδομών άνθρακα, μετατρέποντάς τη σε υδρόφιλη και έτσι μπορούν να αναπτυχθούν ισχυροί διεπιφανειακοί δεσμοί μεταξύ των νανοδομών και μητρικού υλικού, επιτρέποντας στο σύνθετο να αποκτήσει υψηλές μηχανικές αντοχές [122]. Ακολουθεί εικόνα με τη σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης των CNTs με μίγμα θειικού και νιτρικού οξέος.



Σχήμα 34: Χημική αντίδραση CNT με μίγμα οξέων [123, 124].

4.1.1.1 Παραμετρική Μελέτη Χημικής Τροποποίησης με Ανόργανα Οξέα

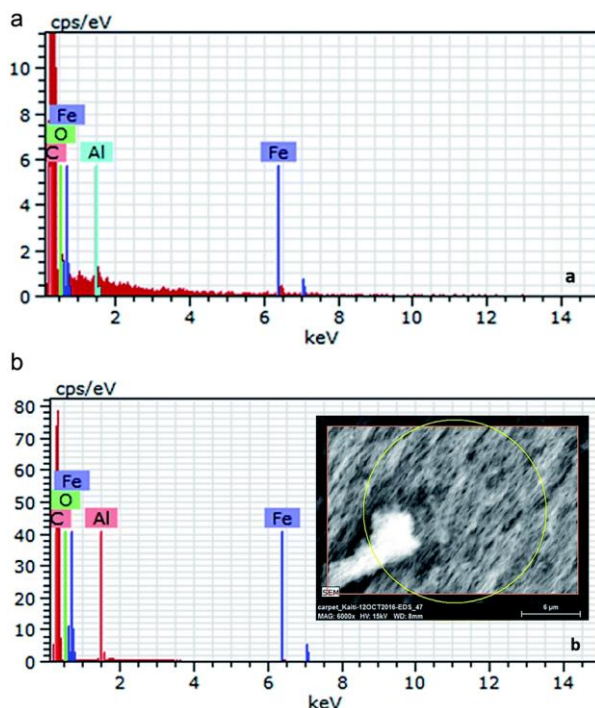
Η επιστημονική κοινότητα έχει προτείνει ποικιλία παραμέτρων για την ικανοποιητική ενεργοποίηση των νανοδομών άνθρακα με ανόργανα οξειδωτικά μέσα. Ενδεικτικά, στον ακόλουθο πίνακα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διαφορετικών μελετών.

Πίνακας 17: Αποτελέσματα μελετών χημικής τροποποίησης CNTs με ανόργανα οξέα.

Μελέτη	Οξέα	Μοριακότητα	Αποτέλεσμα
[125]	HNO ₃ & H ₂ SO ₄	3M	Μη ικανοποιητική τροποποίηση
[125]	HNO ₃ & H ₂ SO ₄	8M	Καταστροφή της δομής
[123]	HNO ₃ (65% wt.) & H ₂ SO ₄ (96% wt.) (1:3)	14M & 18M	Βράχυνση του μήκους
[126]	HNO ₃ (65% wt.) & H ₂ SO ₄ (96% wt.) (1:3)	14M & 18M	Εξάρτηση από το χρόνο αντίδρασης

Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι απαιτείται η παραμετροποίηση της συγκεκριμένης αντίδρασης στα πλαίσια της διατριβής, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την χημική τροποποίηση των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα. Για το λόγο αυτό, επιλέγονται τα MWCNTs που έχουν συντεθεί με βάση τις βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD, για τις δοκιμές χημικής τροποποίησης.

Η διαδικασία καθαρισμού και λειτουργικοποίησης των MWCNTs απαρτίζεται από αρκετά στάδια. Τα ληφθέντα MWCNT αλέθονται αρχικά μηχανικά σε γουδί για να κονιοροποιηθούν. Η λεπτή σκόνη των MWCNTs θερμαίνεται σε ατμόσφαιρα στους 400°C για 1 ώρα, προκειμένου να απομακρυνθούν άμορφα υπολείμματα άνθρακα. Στη συνέχεια, τα MWCNTs εκχυλίζονται με υδροχλωρικό οξύ (5 M) σε συσκευή Soxhlet, για την απομάκρυνση των σωματιδίων Fe που είναι ενσωματωμένα στην κοιλότητα των MWCNTs. Τέλος, πραγματοποιούνται εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό στην ίδια διάταξη εκχύλισης Soxhlet, μέχρι την ουδετεροποίηση. Η επιτυχής απομάκρυνση του μεταλλικού καταλύτη (Fe) αποδεικνύεται από την ανάλυση EDS, προ και μετά του χημικού καθαρισμού (Σχήμα 35, Πίνακας 18). Το ποσοστό κατά βάρος του σιδήρου μειώνεται από 3.08wt% σε 1.27wt%.



Σχήμα 35: (α) Φάσμα EDS των παραγόμενων MWCNTs, (β) Φάσμα EDS κατόπιν χημικού καθαρισμού των MWCNTs.

Πίνακας 18: Ημιοσοτικός χαρακτηρισμός με EDS, προ και μετά του χημικού καθαρισμού.

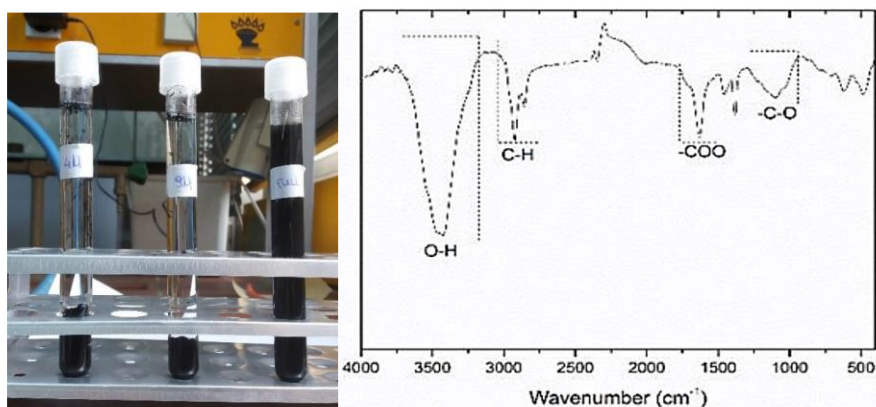
Στοιχείο	wt%		at%		%	
	Προ	Μετά	Προ	Μετά	Προ	Μετά
C	93.17	90.16	96.60	93.24	12.0	9.3
O	3.11	8.00	2.42	6.21	1.3	1.0
Fe	3.08	1.27	0.69	0.28	0.1	0.1
Al	0.64	0.57	0.30	0.26	0.1	0.1

Αρχικά έγιναν πειράματα στα οποία μεταβαλλόταν η συγκέντρωση των οξέων σε σταθερή θερμοκρασία. Ακολούθησαν τα πειράματα στα οποία μεταβαλλόταν η θερμοκρασία της αντίδρασης, έχοντας σταθερή τη συγκέντρωση, έπειτα από αξιολόγηση των προηγούμενων πειραμάτων. Για τα συγκεκριμένα πειράματα θεωρήθηκε ότι οι μεταβλητές οι οποίες εξετάζονται είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Η συγκέντρωση επιλέχθηκε να ερευνηθεί πρώτη επειδή κρίθηκε ως η σημαντικότερη των παραμέτρων. Οι συνθήκες της διαδικασίας χημικής τροποποίησης ερευνήθηκαν σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 19: Συνθήκες αντίδρασης για βελτιστοποίηση της χημικής τροποποίησης.

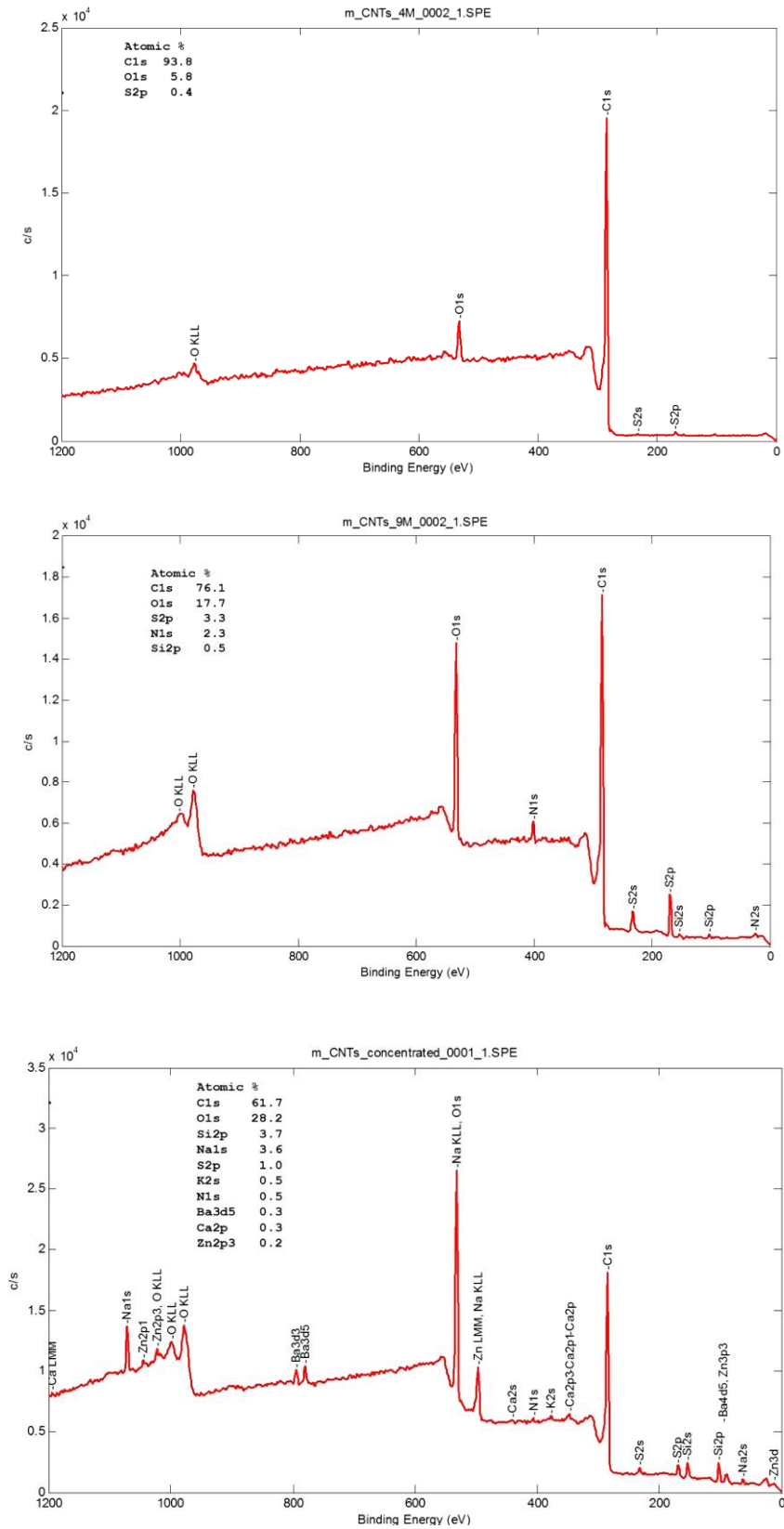
	Μάζα (g)	Μοριακότητα (M)	Όγκος (mL)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)
1A	1	4	100	50	24
1B	1	9	100	50	24
1Γ	1	Concentrated	100	50	24
2A	1	9	100	20	24
2B	1	9	100	50	24
2Γ	1	9	100	80	24
3A	1	9	100	50	1
3B	1	9	100	50	24
3Γ	1	9	100	50	48
3Δ	1	9	100	50	72

Ο χαρακτηρισμός της αποτελεσματικότητας της τροποποίησης για τις επιλεγμένες συνθήκες, έγινε αρχικά με ποιοτικό προσδιορισμό των διασπορών. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν υδατικές διασπορές 0.1 % w/v (0.01gr CNTs σε 10ml απιονισμένου H₂O). Χρησιμοποιήθηκαν υπέρηχοι για την διασπορά των CNTs (1hr σε λουτρό υπερήχων). Οι διασπορές αφέθηκαν στη συνέχεια σε ηρεμία για διάστημα μίας εβδομάδας. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 26, η τροποποίηση ήταν επιτυχής για την περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκαν ισχυρά οξέα, χωρίς αραίωση. Στις άλλες περιπτώσεις παρατηρήθηκε καθίζηση. Στο δείγμα με τη βέλτιστη διασπορά, πραγματοποιήθηκε αρχικά ταυτοποίηση των οξυγονούχων ομάδων με FT-IR. Η ευρεία κορυφή στα 1000 - 1218 cm⁻¹ σχετίζεται με την έκταση των ομάδων C-O, ενώ η κορυφή στα 1600 cm⁻¹ αντιστοιχεί στην ασύμμετρη έκταση των ομάδων O-C-O. Ο ώμος στα 1715 cm⁻¹ αντιστοιχεί στην έκταση των ομάδων C=O. Οι κορυφές στα 2860 και 2930 cm⁻¹ αποδίδονται στην ασύμμετρη και συμμετρική έκταση των ομάδων C-H, ενώ η κορυφή στα 3450 cm⁻¹ σχετίζεται με την έκταση των ομάδων O-H [127].



Εικόνα 26: Αποτίμηση υδατικών διασπορών CNTs, οξειδωμένων με οξέα διαφορετικής συγκέντρωσης.

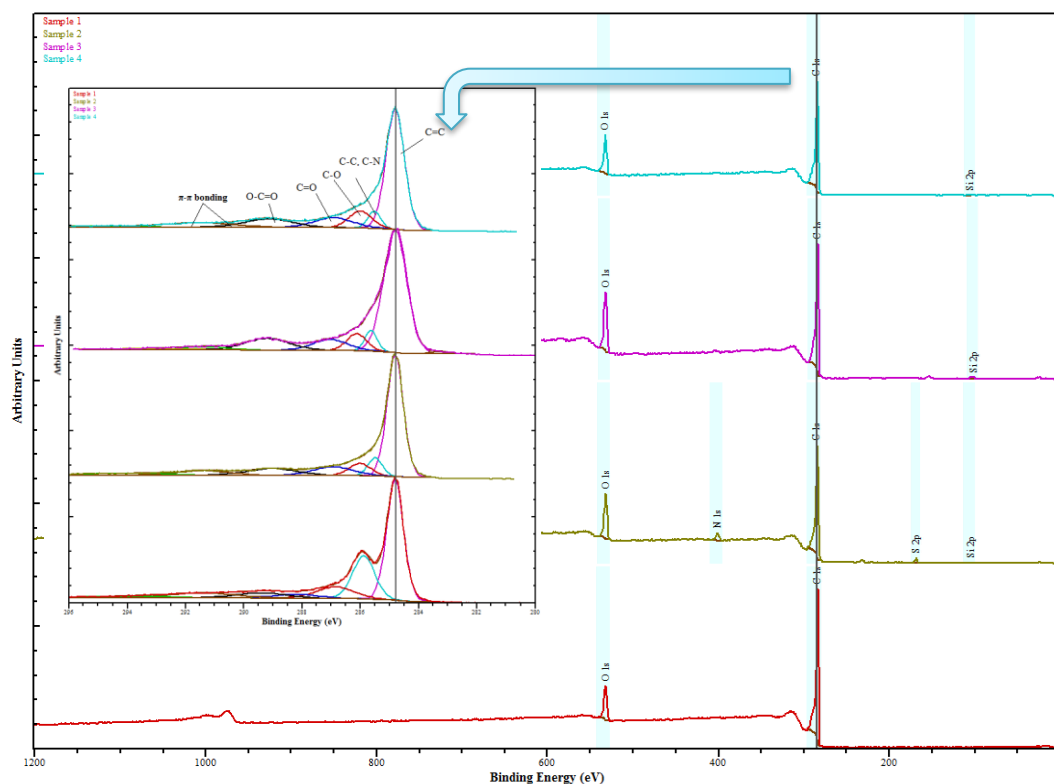
Για τον ποσοτικό χαρακτηρισμό των οξυγονούχων ομάδων που προσαρτήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XPS (Σχήμα 36).



Σχήμα 36: Φάσματα XPS για χημικά τροποποιημένους MWCNTs για διαφορετική συγκέντρωση οξέων.

Η τροποποίηση νανοσωλήνων με μίγμα οξέων μοριακότητας 4M φαίνεται να επηρεάζει ελάχιστα τους νανοσωλήνες καθώς το ποσοστό τους σε οξυγόνο αυξήθηκε μόνο σε 5.8% από 3.1%. Το αντίστοιχο ποσοστό άνθρακα είναι 93.8%. Για την τροποποίηση των νανοσωλήνων με οξέα συγκέντρωσης 9M παρατηρείται μια αρκετά ικανοποιητική αύξηση των δεσμών άνθρακα-οξυγόνου, με το ποσοστό του οξυγόνου να φτάνει στο 17.7% και του άνθρακα στο 76.1%. Ανιχνεύθηκαν σε μικρές ποσότητες άζωτο (2.3%) και θείο (3.3%), γεγονός που σημαίνει ότι το δείγμα μάλλον δεν είχε καθαριστεί καλά από τα οξέα. Το ποσοστό του πυριτίου παραμένει σχεδόν αμετάβλητο στο 0.5%. Τέλος, το δείγμα με την τροποποίηση από οξέα χωρίς αραίωση φαίνεται να περιέχει πολλές προσμίξεις που οφείλονται πιθανότατα από την αντίδραση των γυάλινων σκευών με τα ισχυρά οξέα. Επίσης το ποσοστό του άνθρακα είναι πολύ μικρότερο από αυτά των προηγούμενων τροποποιήσεων, μόλις 61.7%. Αυτό σημαίνει ότι οι δομές άνθρακα έχουν επηρεαστεί, και παρόλο που το ποσοστό οξυγόνου είναι υψηλό (28.2%), οι νανοσωλήνες έχουν υποστεί αλλοίωση. Σύμφωνα με τα παραπάνω, κρίνεται ότι η βέλτιστη συγκέντρωση των οξέων για την τροποποίηση των νανοσωλήνων είναι 9M.

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε παράλληλα και ανεξάρτητα από την πρώτη. Η μεταβλητή αυτή τη φορά ήταν η θερμοκρασία, η οποία πέραν από την επίδρασή της στην τροποποίηση, εξετάζεται και για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα αποτελέσματα της τροποποίησης δεν ήταν τα επιθυμητά. Απορρίφθηκε επίσης και η τροποποίηση στους 80°C, καθώς είναι πιο ενεργοβόρα, ενώ έχει την ίδια επίδραση με την αντίδραση στους 50°C. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η τρίτη σειρά πειραμάτων που αφορούσε το χρόνο αντίδρασης. Η αξιολόγηση της χημικής τροποποίησης πραγματοποιήθηκε με XPS (Σχήμα 37). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 20.

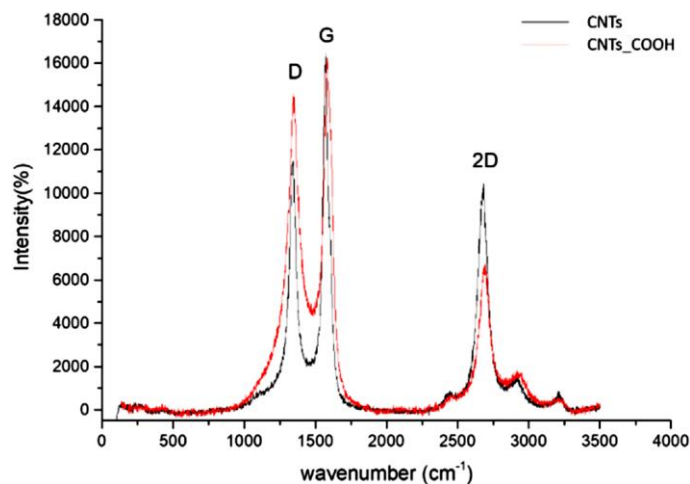


Σχήμα 37: Ανάλυση XPS χημικά τροποποιημένων MWCNTs για διαφορετική διάρκεια αντίδρασης.

Πίνακας 20: Ποσοτικοποίηση οξυγονούχων ομάδων από ανάλυση XPS.

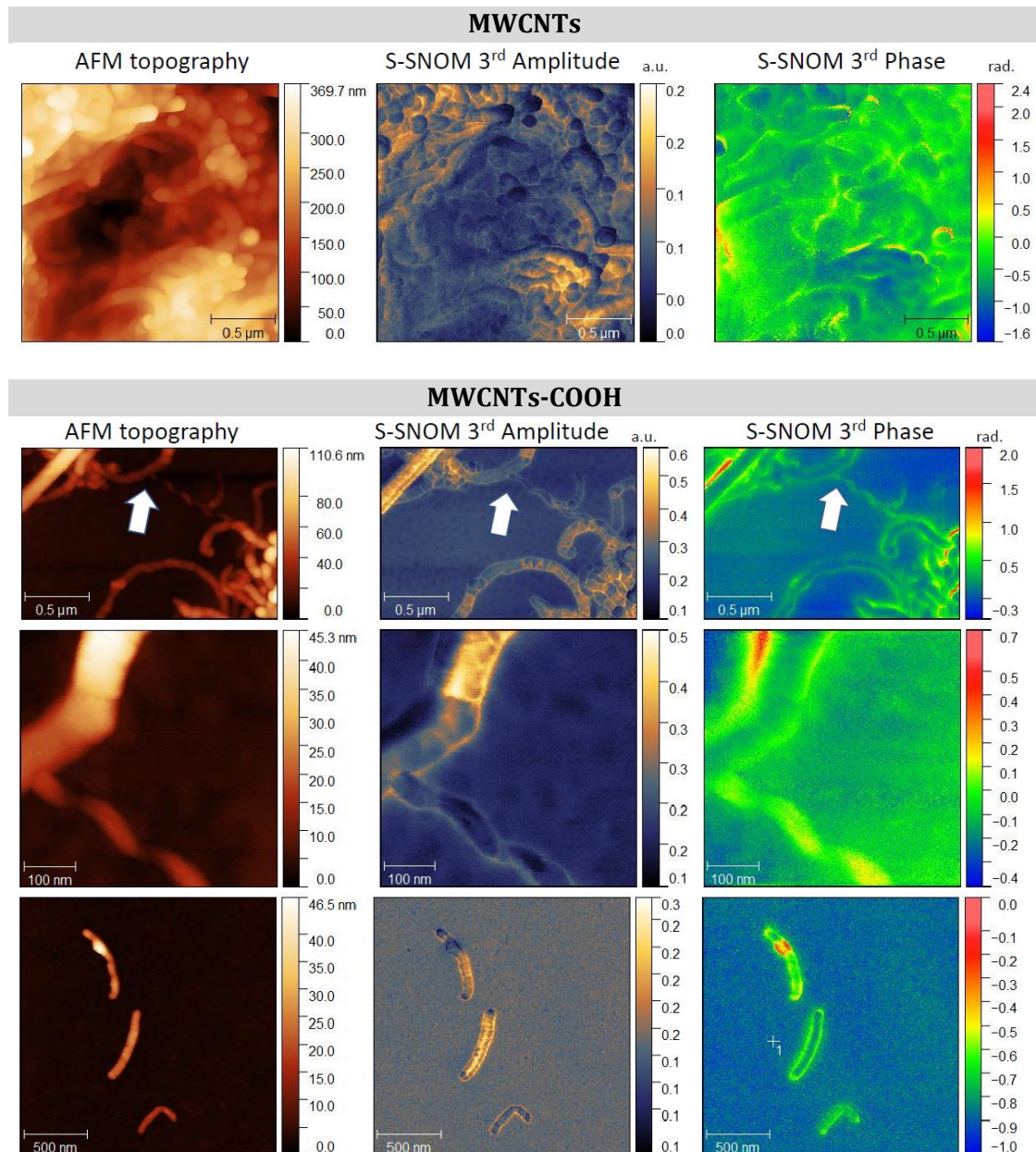
Δείγμα	O 1s				C1s								
	O=C	O-C	O from H ₂ O	Total	C-X	C=C	C-C, C-N	C-O	C=O	O-C=O	π-π	π-π	Total
3A	2.4	5.5	-	7.9	-	44.3	20.8	9.5	3.5	5.3	6.5	2.1	92.1
3B	4.8	5.2	0.6	10.6	-	49.9	6.7	6.9	8.9	8.3	5.7	3.1	89.4
3Γ	8.8	5.1	2.2	16.0	1.0	51.2	4.7	6.3	7.1	9.5	2.4	1.8	84.0
3Δ	5.4	6.0	1.0	12.4	-	48.3	4.9	8.7	8.8	9.0	6.5	1.3	87.6

Συνοψίζοντας, προκύπτει ότι οι βέλτιστες συνθήκες για την ζητούμενη τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η χρήση οξέων σε συγκέντρωση 9M και θερμοκρασία αντίδρασης 50°C για 24h. Σε αυτές τις συνθήκες, όπως αποδεικνύεται από τη αξιολόγηση Raman, οι δομές φαίνεται να διατηρούν την κρυσταλλικότητα και ακεραιότητά τους, ενώ παράλληλα έχουν εισαχθεί ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα (αύξηση έντασης κορυφής D). Πριν από τη χημική τροποποίηση, οι κορυφές G και D διαχωρίζονται και είναι διακριτές. Ωστόσο είναι προφανές, ότι μετά από αυτήν τη διαδικασία, οι δύο κορυφές ενοποιούνται στη βάση τους. Επιπλέον, η 2D κορυφή έχει μειωμένη ένταση. Ωστόσο, η κορυφή G παραμένει η ίδια, πράγμα που σημαίνει ότι η δομή των MWCNT δεν έχει αλλάξει. Ο λόγος I_D/I_G είναι 0,67 (<1) προ χημικής τροποποίησης και 1.09 (> 1) κατόπιν αυτής, επιβεβαιώνοντας έτσι την προσάρτηση των οξυγονούχων ομάδων.



Σχήμα 38: Φάσμα Raman, προ και μετά της χημικής τροποποίησης με οξειδωτικά μέσα.





















Τα ανωτέρω επιβεβαιώνονται και από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των νανοδομών, μέσω μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy: AFM) και οπτικής μικροσκοπία σάρωσης κοντινού πεδίου (Scattering Scanning Near-Field Optical Microscopy: S-SNOM). Με την τεχνική S-SNOM μπορεί να γίνει διάκριση των CNTs ως προς τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες και να αξιολογηθεί εάν παρουσιάζουν μεταλλική ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Όσο πιο έντονη είναι η σκέδαση (άρα η χρωματική αντίθεση στους χρωματικούς χάρτες (βλ. Εικόνα 27), τόσο πιο αγωγοί είναι οι CNTs [128]. Από τις εικόνες AFM φαίνεται ότι η κυλινδρική δομή των MWCNT-COOH παραμένει αναλλοίωτη, αλλά έχει προκληθεί βράχυνση αυτών. Οι έντονες αντιθέσεις που εμφανίζονται στο εσωτερικό των νανοσωλήνων αφορούν τα υπολείμματα των μεταλλικών καταλυτικών σωματιδίων.



Εικόνα 27: Απεικόνιση MWCNTs σε AFM, προ και μετά χημικής τροποποίησης με οξέα.

Τέλος, η δοκιμή η οποία αποδεικνύει την απόδοση της χημικής τροποποίησης είναι ο έλεγχος της διασποράς σε ποικιλία διαλυτών (πολικών και μη πολικών). Ο Πίνακας 21 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των δοκιμών, για τους νανοσωλήνες, προ και μετά χημικής τροποποίησης. Οι διαλύτες που επιλέχθηκαν σχετίζονται με τις εφαρμογές οι οποίες εξετάζονται στη συνέχεια και περιλαμβάνουν: ξυλένιο (XY), ισοπροπυλική αλκοόλη (IPA), αιθανόλη (EtOH), μεθυλική ισοβουτυλική κετόνη (MIBK) και απεσταγμένο νερό (H₂O). Η περιεκτικότητα είναι σε όλες τις διασπορές 1% w/v και ο έλεγχος πραγματοποιείται μετά από 1h ηρεμίας, κατόπιν έκθεσης των διασπορών σε υπερήχους. Τα MWCNTs χωρίς χημική τροποποίηση αδυνατούν να δημιουργήσουν σταθερές διασπορές. Αντιθέτως, τα MWCNT-COOH έχουν διαφορετική συμπεριφορά και η σταθερότητα της διασποράς αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς των διαλυτών. Στην περίπτωση του ξυλενίου (αρωματικός διαλύτης) δεν είναι εφικτή η διασπορά ούτε των τροποποιημένων MWCNT-COOH.

Πίνακας 21: Δοκιμή διασποράς MWCNTs σε πολικούς και άπολους διαλύτες [129].

Solvent	$\epsilon_r/20^\circ\text{C}$	Pristine MWCNT/ t_0	Pristine MWCNT/ $t = 1 \text{ h}$	MWCNT-COOH/ t_0	MWCNT-COOH/ $t = 1 \text{ h}$
XY	2.2				
IPA	18.3				
EtOH	24.5				
H ₂ O	80				
MIBK	13.1				

4.1.2. Χημική τροποποίηση με αμίνες

Μία επιπλέον χημική τροποποίηση που εξετάστηκε στα πλαίσια της διατριβής είναι η προσάρτηση αμινομάδων. Δύο αμίνες επιλέχθηκαν, μία πρωτοταγής και μία δευτεροταγή, οι οποίες προσαρτήθηκαν στα καρβοξύλια, μέσω αντίδρασης υποκατάστασης. Οι αμίνες που δοκιμάστηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:

Αιθυλενοδιαμίνη (Πρωτοταγής): NCCCN

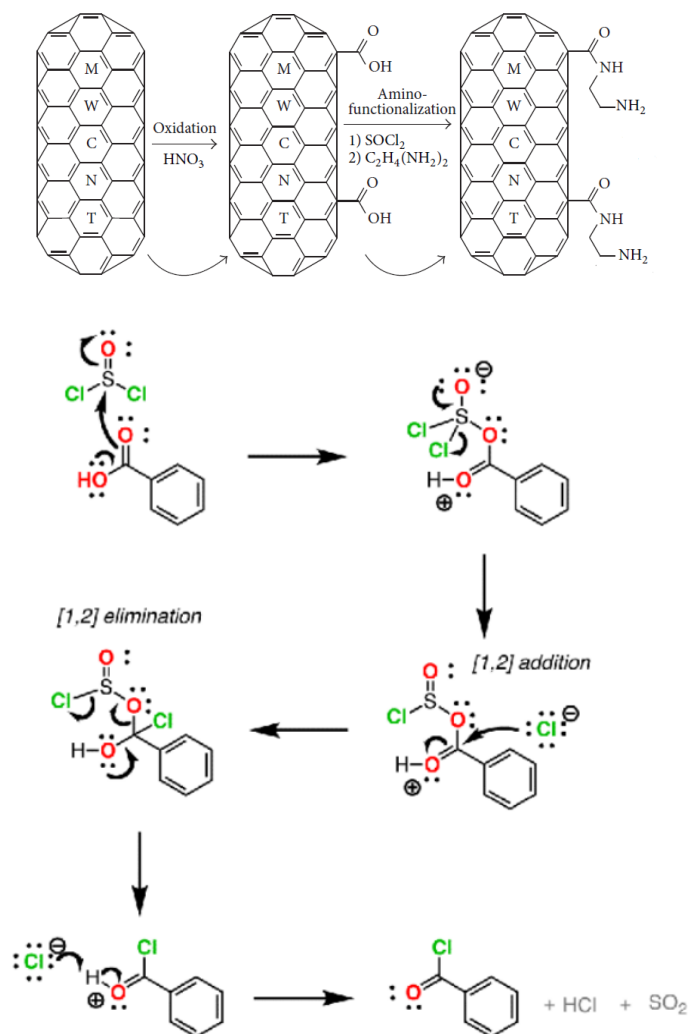
Διαιθυλενοτριαμίνη (Δευτεροταγής): NCCNCCN

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 39. Σημαντικότερο ρόλο σε όλη τη διαδικασία της συγκεκριμένης χημικής τροποποίησης είναι η προσθήκη του θειονυλοχλωριδίου (SOCl_2) (Σχήμα 40). Τα καρβοξυλικά οξέα μετατρέπονται σε χλωρίδια οξέων, κατά την κατεργασία με SOCl_2 . Η

αντίδραση πραγματοποιείται μέσω μια πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης, κατά την οποία το καρβοξυλικό οξύ μετατρέπεται αρχικά σε ένα δραστικό χλωροθειώδη ανυδρίτη ως ενδιάμεσο, ο οποίος κατόπιν προσβάλλεται από ένα πυρηνόφιλο ιόν χλωρίου [130].

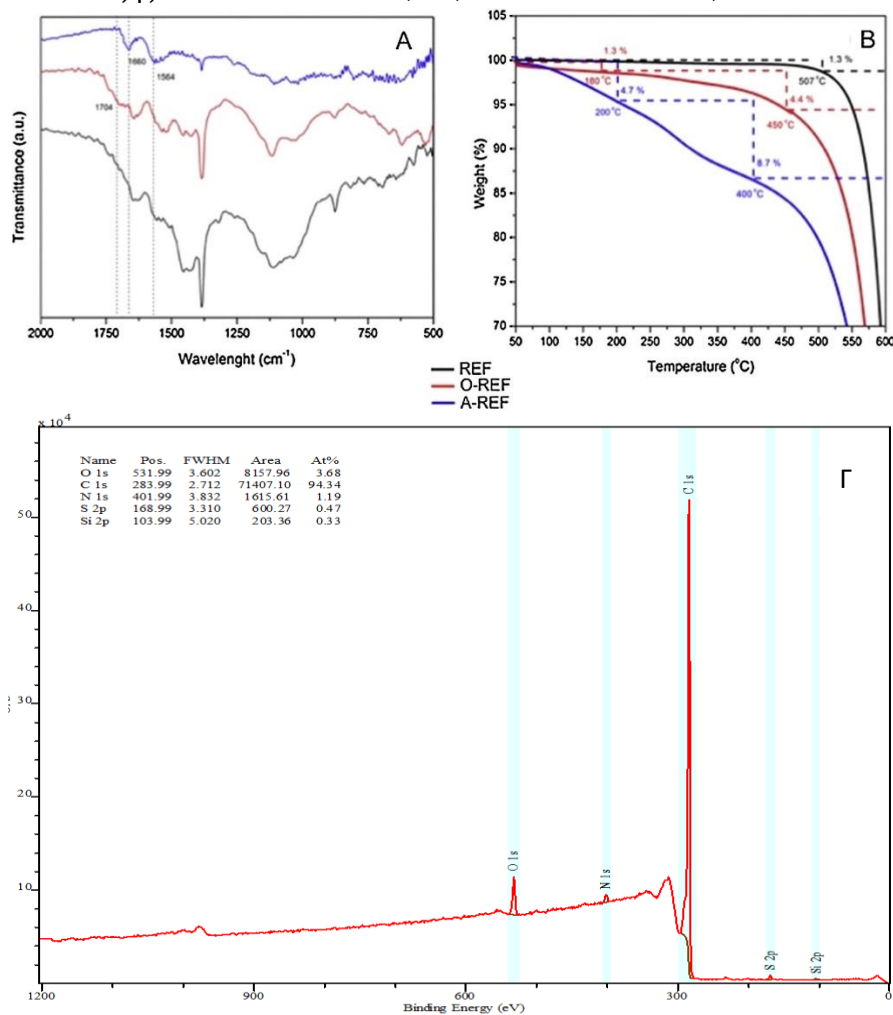


Σχήμα 39: Πειραματική διαδικασία χημικής τροποποίησης MWCNTs με αμινομάδες.



Σχήμα 40: Αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο-υποκατάστασης καρβοξυλικού οξέος [130].

Η χημική τροποποίηση για την περίπτωση της αιθυλενοδιαμίνης μελετήθηκε μέσω φασματοσκοπίας FT-IR, XPS και ανάλυσης TG Σχήμα 41. Στο FT-IR παρατηρείται η εμφάνιση νέων κορυφών για την περίπτωση των αμινομάδων. Πιο συγκεκριμένα, ο διπλός δεσμός C=O μετατοπίστηκε από τη συχνότητα των 1704 cm^{-1} (MWCNT - COOH) στα 1660 cm^{-1} (MWCNT-amino), ενώ μια νέα κορυφή εμφανίστηκε στα 1564 cm^{-1} , η οποία αφορά το δεσμό H-N. Οι δεσμοί αυτοί αποδεικνύουν την ύπαρξη μιας δευτεροταγούς αμίνης στα τοιχώματα των MWCNT-amino. Το ποσοστό αζώτου που εντοπίστηκε από το γενικό φάσμα XPS είναι 1.2%, ενώ από την ανάλυση των κορυφών προκύπτουν τα εξής ποσοστά: C-N 0.5%, N+, azide 0.6% and C-N, C-C 12%.



Σχήμα 41: (A) FT-IR, (B) TGA, (Γ) XPS, για χημικά τροποποιημένους MWCNTs με αμινομάδες.

Από το TGA μπορεί να υπολογιστεί ο βαθμός της τροποποίησης των δειγμάτων. Η θερμική αποικοδόμηση των τροποποιημένων CNTs είναι μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων. Η πρώτη απώλεια βάρους εμφανίζεται σε θερμοκρασίες έως $160\text{--}200^\circ\text{C}$ και σχετίζεται με την απελευθέρωση υγρασίας που απορροφάται φυσικά ή χημικά. Τα δείγματα CNT-COOH και CNT-amino εμφανίζουν απώλεια βάρους επίσης στους $180\text{--}450^\circ\text{C}$ ($\sim 44,4\%$) και $200\text{--}400^\circ\text{C}$ ($\sim 8,7\%$) που αντιστοιχούν στην καύση των ομάδων καρβοξυλίου και $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, αντίστοιχα. Η απώλεια βάρους σε θερμοκρασίες άνω των $400\text{--}450^\circ\text{C}$ οφείλεται στην καύση των CNTs. Οι λειτουργικές ομάδες εκτιμήθηκαν ίσες με $\sim 1,3\text{mol}\%$ και στις δύο περιπτώσεις, υποδηλώνοντας την επιτυχή διαδικασία χημικής τροποποίησης.

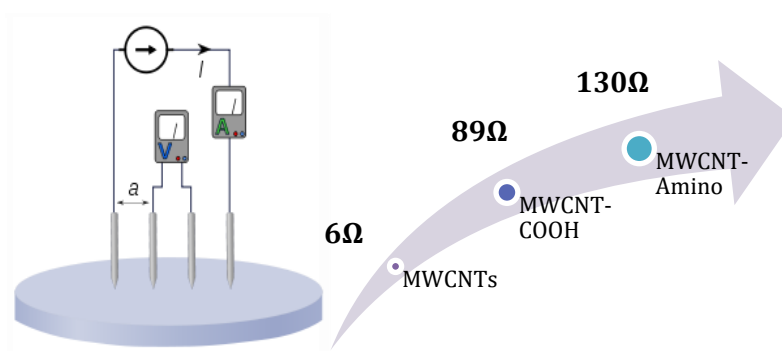
4.1.3. Αποτίμηση ηλεκτρικών ιδιοτήτων κατόπιν χημικών τροποποιήσεων

Ένας επιπλέον παράγοντας που οφείλει να εξεταστεί σε σχέση με τη χημική τροποποίηση των MWCNTs είναι η αγωγιμότητά τους. Καθώς τα MWCNTs τροποποιούνται χημικά, ελαττώματα και ατέλειες προστίθενται στην επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα των CNTs σχετίζεται τόσο με την λειτουργικότητά τους σε εφαρμογές που απαιτούν συγκεκριμένες ηλεκτρικές ιδιότητες, όσο και με την τοξικότητά τους.

Για το λόγο αυτό, εξετάστηκε η επιφανειακή τους αντίσταση, με τη μέθοδο 4-probe (Σχήμα 42). Για να είναι εφικτή η μέτρηση της επιφανειακής αντίστασης, παρασκευάστηκαν δοκίμια διαστάσεων 3cm x 1cm σε ειδικούς υποδοχείς, πακτώνοντας και πρεσσάροντας τη σκόνη του υλικού. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ελάχιστος διαλύτης (αιθανόλη) στην περίπτωση των MWCNT-COOH για να δημιουργηθεί ένα ενιαίο υμένιο. Όπως είναι φανερό από τις μετρήσεις που παρατίθενται στον Πίνακα 22, η ηλεκτρική αντίσταση αυξάνεται κατά μία τάξη μεγέθους όταν προσαρτούνται οξυγονούχες ομάδες, ενώ η προσάρτηση αμινομάδων οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης επιπλέον κατά 46%.

Πίνακας 22: Τιμές ηλεκτρικής αντίστασης χημικά τροποποιημένων MWCNTs.

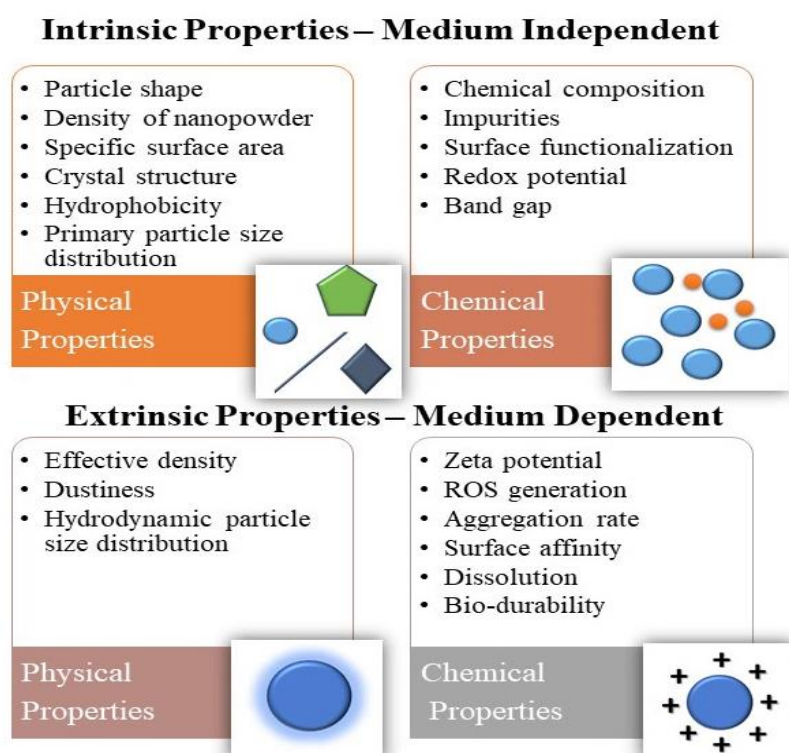
	MWCNT	MWCNT-COOH	MWCNT-Amino
Auto Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης	$R_{\text{meas}} = 6.37 \Omega$	$R_{\text{meas1}} = 90.87 - 90.86 \Omega$ $R_{\text{meas2}} = 97.3 - 97.2 \Omega$ $R_{\text{meas3}} = 101.0 - 100.9 \Omega$	$R_{\text{meas1}} = 124.4 - 124.5 \Omega$ $R_{\text{meas2}} = 139.4 - 139.3 \Omega$ $R_{\text{meas3}} = 127.8 - 127.7 \Omega$
I_{source} = 100mA	$R_{\text{meas}} = 6.38 \Omega$	$R_{\text{meas1}} = 90.85 - 90.86 \Omega$ $R_{\text{meas2}} = 41.6 - 41.5 \Omega$ $R_{\text{meas3}} = 100.4 - 100.3 \Omega$	$R_{\text{meas1}} = 124.8 - 124.9 \Omega$ $R_{\text{meas2}} = 139.2 - 139.8 \Omega$ $R_{\text{meas3}} = 127.2 - 127.6 \Omega$
I_{source} = 10μA	$R_{\text{meas}} = 5.0 - 5.3 \Omega$	$R_{\text{meas1}} = 89 - 88 \Omega$ $R_{\text{meas2}} = 93.8 - 94.1 \Omega$ $R_{\text{meas3}} = 99 \Omega$	$R_{\text{meas1}} = 123 \Omega$ $R_{\text{meas2}} = 138 \Omega$ $R_{\text{meas3}} = 126 \Omega$
M.O. Μετρούμενης Αντίστασης	$R_{\text{mean}} = 6\Omega$	$R_{\text{mean}} = 89\Omega$	$R_{\text{mean}} = 130\Omega$



Σχήμα 42: Διάταξη μέτρησης επιφανειακής ηλεκτρικής αντίστασης (4 probe) και αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τα διάφορα στάδια χημικής τροποποίησης.

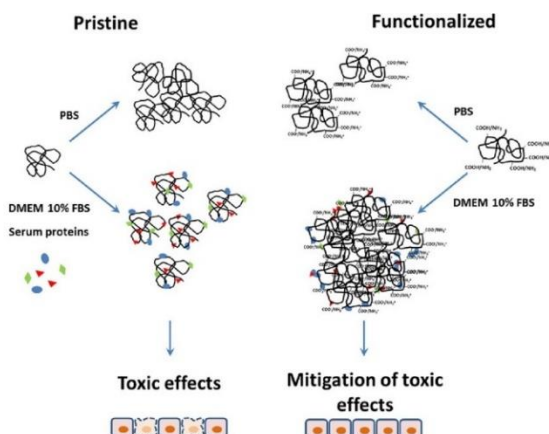
4.2. Έλεγχος Τοξικότητας

Λόγω των διαφόρων τύπων μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα που έχουν αναπτυχθεί, δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο στην ερευνητική κοινότητα, πώς αυτές επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία και αλληλεπιδρούν με τα κύτταρα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μονοδιάστατων νανοδομών αποτελούν καθοριστικό παράγοντα για την τοξικότητά τους (Σχήμα 43). Η αναλογία μήκους προς τη διάμετρο, έχει αποδειχθεί να συσχετίζεται με την οξεία ή μακροχρόνια τοξικότητα. Συγκεκριμένα, οι διαστάσεις, η ύπαρξη καταλυτών και η επιφανειακή τροποποίηση των CNTs έχουν αξιολογηθεί και έχει αποδειχθεί ότι οι SWCNTs είναι περισσότερο τοξικοί από τους MWCNTs, λόγω της αυξημένης ειδικής επιφάνειας και την υψηλότερη τάση συσσωμάτωσής τους. Στο Σχήμα 43 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοϋλικών οι οποίες παίζουν ρόλο στην εμφάνιση και ένταση της τοξικότητας που μπορούν να εμφανίσουν.



Σχήμα 43: Ιδιότητες νανοϋλικών που επηρεάζουν την τοξικότητά τους [131].

Η τοξικότητα των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα εξαρτάται από χαρακτηριστικά, όπως το μέγεθος, το μήκος, η διάμετρος, ο τύπος της χημικής τροποποίησης, η καθαρότητα και επιφανειακή χημεία (Σχήμα 44). Πράγματι, όπως έχει αποδειχθεί, το μήκος και η διάμετρος των CNTs μπορούν να επηρεάσουν την τοξικότητα, με τα μεγάλα μήκους CNTs να είναι πιο τοξικά. Το μήκος των CNT σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να υπερβεί το μέγεθος των μακροφάγων, με συνέπεια να μην μπορούν να αποδομηθούν και να προκαλείται παραμόρφωση της μορφολογίας των κυττάρων και χρόνια φλεγμονή [132].

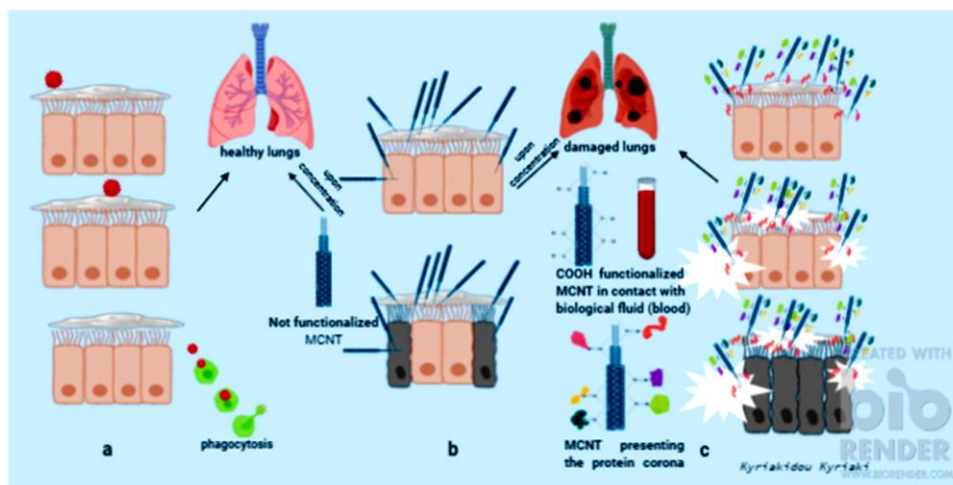


Σχήμα 44: Επίδραση της συσσωμάτωσης των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα στην αλληλεπίδρασή με πρωτεΐνες [133].

4.2.1. In Vitro μελέτες

Ο έλεγχος της τοξικότητας, σε in vitro μελέτες πρέπει να γίνεται στοχευμένα σε κυτταρικές σειρές που αναπαριστούν τις οδούς εισόδου στον οργανισμό, δηλαδή την αναπνευστική, γαστρεντερική, δερματική ή ενδοφθάλμια. Η τοξικότητα των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα έχει εξεταστεί με ποικιλία κυτταρικών σειρών και η ομοιότητα με τις ίνες αμιάντου έχει αποδειχθεί από πολλές πειραματικές μελέτες. Ως εκ τούτου, η εισπνοή των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα έχει αναγνωριστεί ως ο κυρίαρχος κίνδυνος για την υγεία κατά το χειρισμό τους, δεδομένου ότι μπορούν να συσσωρευτούν στην κοιλότητα των πνευμόνων και να οδηγήσει σε σοβαρή φλεγμονή [132].

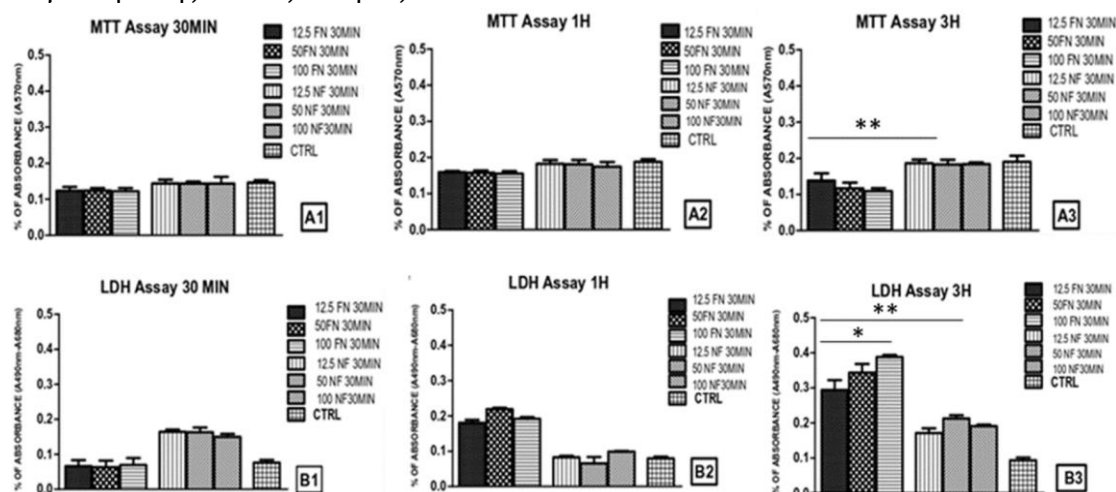
Αρκετοί μηχανισμοί τοξικότητας έχουν προταθεί, συμπεριλαμβανομένης της διακοπής μεταφοράς ηλεκτρονίων διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης, της διακοπής και διάτρησης της ίδιας της κυτταρικής μεμβράνης, της οξείδωσης κυτταρικών συστατικών, της φυσικής παρεμπόδισης λειτουργιών, της ενεργοποίησης των φαγοκυττάρων, της αλλοίωσης της γονιδιακής έκφραση, της βλάβης του DNA, καθώς και έμμεσες επιπτώσεις που προκαλούνται από την απελευθέρωση μετάλλων στον οργανισμό (από κατάλοιπα καταλύτη) και παραγωγή ιόντων ή δραστικών ομάδων οξυγόνου (ROS) [131].



Σχήμα 45: Σχηματική αναπαράσταση απόκρισης κυττάρων στην παρουσία νανοϋλικών (α) σφαιρικά νανοσωματίδια, (β) MWCNTs, (γ) MWCNT-COOH [132].

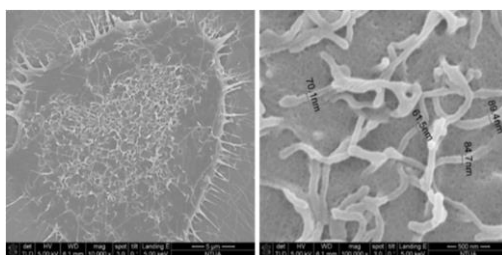
Στη διδακτορική διατριβή, επιλέχθηκε να εξεταστεί αρχικά η τοξικότητα των MWCNTs στη σειρά κυττάρων A549 (επιθηλιακά), λόγω των ομοιοτήτων αυτών των κυττάρων με τα πρωτεύοντα πνευμονικά κυψελιδικά κύτταρα. Σε αυτό το πλαίσιο, αξιολογήθηκε για αρχή η κυτταροτοξική επίδραση των MWCNTs, προ και μετά της χημικής τους τροποποίησης για την προσάρτηση οξυγονούχων ομάδων.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν τα τεστ MTT και LDH. Το τεστ MTT είναι μια χρωματομετρική ανάλυση που εντοπίζει τη φορμαζάνη, υποδεικνύοντας έτσι τον αριθμό των ζωντανών κυττάρων. Από την άλλη, το τεστ LDH (γαλακτική αφυδρογονάση) αξιοποιεί το ομώνυμο ένζυμο για την ποσοτικοποίηση της θνησιμότητας των κυττάρων. Και οι δύο αναλύσεις καταλήγουν στο ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση του χρόνου έκθεσης με την τοξικότητα, όχι όμως ευθεία αναλογία της συγκέντρωσης των νανοδομών με την τοξικότητα. Επίσης, για μικρούς χρόνους έκθεσης (30min και 1h), δεν γίνεται αντιληπτή η επίδραση της χημικής τροποποίησης. Στο χρόνο των 3h όμως, φαίνεται ότι οι τροποποιημένοι MWCNTs είναι πιο τοξικοί, και μάλιστα υπάρχει ευθεία συσχέτιση συγκέντρωσης και τοξικότητας.

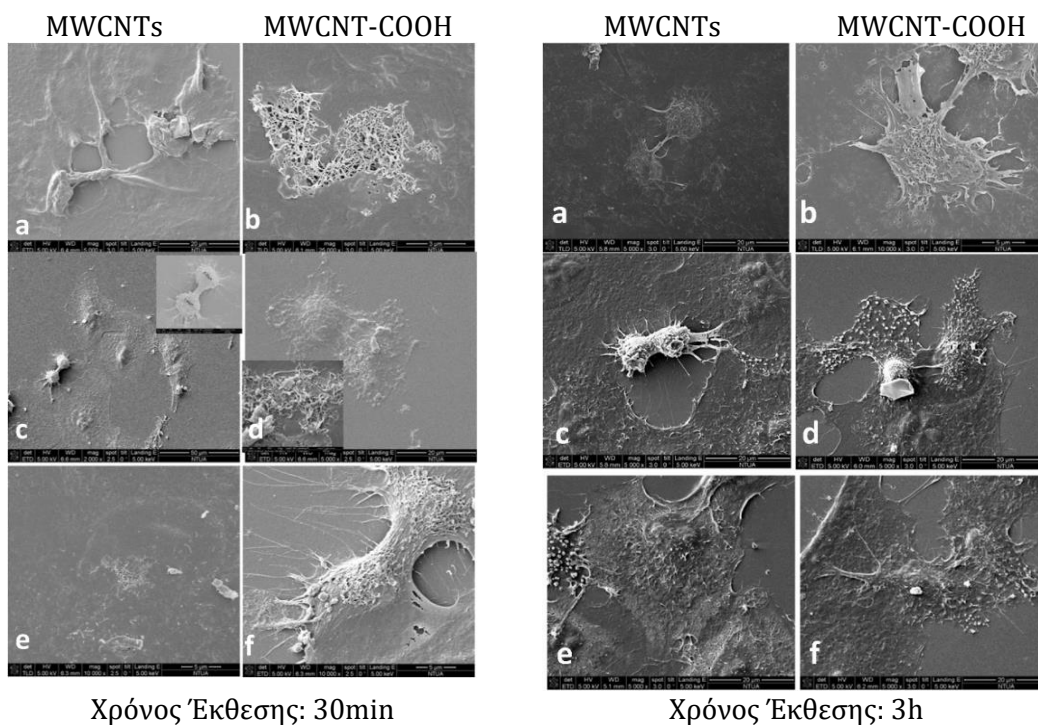


Σχήμα 46: Αποτελέσματα αναλύσεων MTT & LDH [132].

Οι μικρογραφίες SEM των κυττάρων A549 που έχουν έρθει σε επαφή για 30min και 3h, με 12,5 µg/ml, 50 µg/ml και 100 µg/ml MWCNTs και MWCNT-COOH παρουσιάζονται παρακάτω (Εικόνα 28). Για το σύντομο χρόνο έκθεσης (30min), διαφορές στη μορφολογία των κυττάρων αποδίδονται κυρίως στην ύπαρξη ή μη οξυγονούχων ομάδων στα MWCNTs και όχι τόσο στην συγκέντρωση αυτών. Αυξάνοντας το χρόνο επαφής και τη συγκέντρωση των MWCNTs από 12,5 µg/ml έως 100 µg/ml, παρατηρείται έντονη αλληλεπίδραση των νανοδομών με την κυτταρική μεμβράνη. Μάλιστα οι μικροβίλοι των κυττάρων εξαφανίζονται αυξανόμενου του χρόνου έκθεσης. Η μορφολογία των κυττάρων εμφανίζεται αλλοιωμένη και παραμορφωμένη σε σύγκριση με τη μορφολογία των υγείων κυττάρων, υποδεικνύοντας έτσι ότι η παρουσία των MWCNTs επηρεάζει αρνητικά τη βιωσιμότητα των κυττάρων. Τα MWCNTs δημιουργούν απολήξεις με την κυτταρική μεμβράνη, η οποία αρχίζει να διασπάται, υποδηλώνοντας ότι τα κύτταρα έχουν ξεκινήσει την αποπτωτική διαδικασία. Στην περίπτωση των μη τροποποιημένων MWCNTs, η δράση αυτή είναι πιο ήπια, γεγονός που αποδεικνύει ότι η ύπαρξη των οξυγονούχων ομάδων επιδρά στην τοξικότητα των MWCNTs. Επιπλέον, η ύπαρξη των οξυγονούχων ομάδων συσχετίζεται και με το σχηματισμό της πρωτεϊνικής κορώνας, η οποία είναι υπεύθυνη για την κατάληξη των νανοϋλικών μέσα στον οργανισμό.

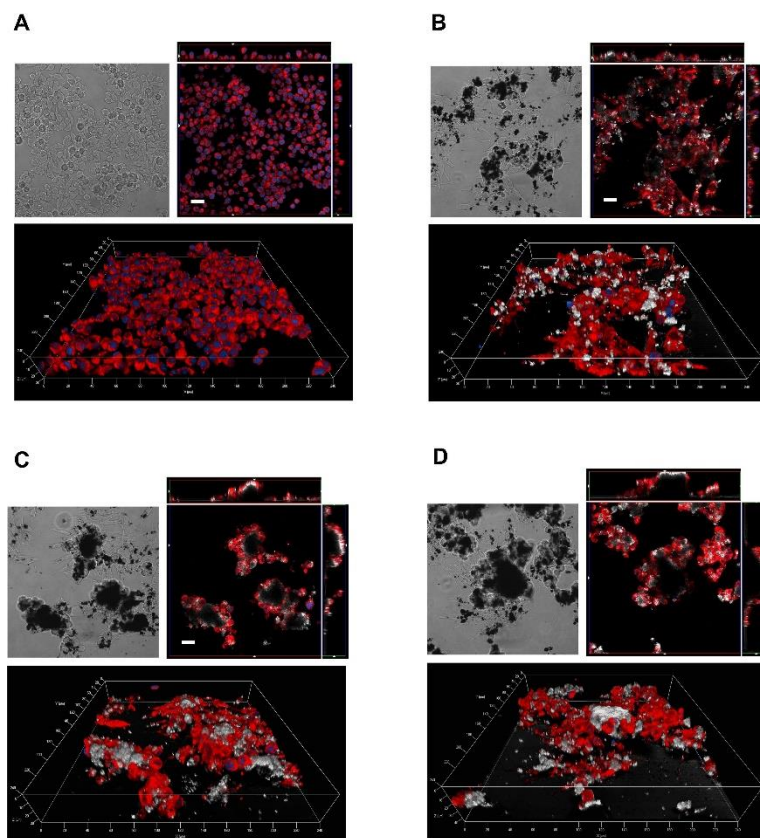


Υγιές Κύτταρο A549



Εικόνα 28: Εικόνες SEM από κύτταρα A549 κατόπιν έκθεσής τους σε MWCNTs & MWCNT-COOH [132].

Το επόμενο βήμα ήταν ο έλεγχος τοξικότητας των τροποποιημένων MWCNTs με αμινομάδες. Σε αυτή την περίπτωση επιλέχθηκε η χρήση της συνεστιακής μικροσκοπίας (confocal) και η διερεύνηση της επίδρασης των MWCNTs σε μακροφάγα κύτταρα. Η Εικόνα 29 περιλαμβάνει τις συνεστιακές εικόνες των μακροφάγων Raw264,7 κυττάρων που ήρθαν σε επαφή με $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ MWCNTs. Ενδιαφέρον προκαλεί το ποσοστό συσσωμάτωσης των νανοσωλήνων παρουσία των μακροφάγων κυττάρων. Το μη τροποποιημένο δείγμα διασπείρεται με μεγαλύτερη ευκολία στο βιολογικό μέσο, σε αντίθεση με τα τροποποιημένα. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα μακροφάγα φαίνεται να προσκολλώνται στα συσσωματώματα των MWCNTs, να αγκαλιάζουν τα MWCNTs και να επιμηκύνονται. Το μικρότερο μέγεθος συσσωματωμάτων για τα μη τροποποιημένα MWCNTs φαίνεται να διευκολύνει τη φαγοκυτταρική δράση του μακροφάγου, σε αντίθεση με τα μεγάλα συσσωματώματα που δημιουργούνται στα χημικά τροποποιημένα MWCNTs, τα οποία δεν είναι δυνατόν να αποδομηθούν από τα μακροφάγα.



Εικόνα 29: Εικόνες συνεστιακής μικροσκοπίας μακροφάγων κυττάρων. (A) Raw264.7, (B) Raw264.7 σε επαφή με MWCNTs, (Γ) Raw264.7 σε επαφή με MWCNT-COOH, (Δ) Raw264.7 σε επαφή με MWCNT-Amino [134].

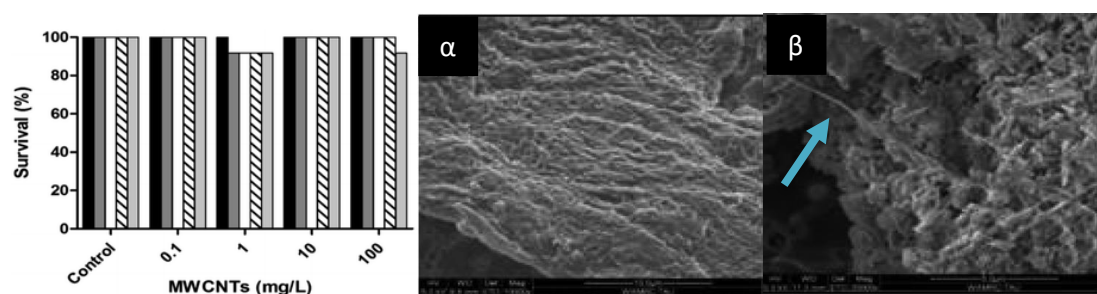
4.2.2. Μελέτη σε υδρόβιους οργανισμούς

Λόγω της χρήσης των CNTs σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών που σχετίζονται με το υδάτινο οικοσύστημα, όπως αυτές εξετάζονται στο επόμενο κεφάλαιο, είναι απαραίτητος ο έλεγχος της τοξικότητάς τους τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον. Μέχρι στιγμής, οι δυνητικά επικίνδυνες επιπτώσεις των CNTs στο υδάτινο οικοσύστημα δεν έχουν πλήρως γίνει κατανοητές. Μία βασική δυσκολία στον έλεγχο της τοξικότητας των CNTs είναι η υδρόφοβη φύση τους και η τάση τους να συσσωματώνονται στους υδατικούς φορείς. Η μεταφορά των CNTs μέσω της τροφικής αλυσίδας και η βιοσυσσώρευση σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα, είναι βαρύνουσας σημασίας, ειδικότερα όταν επιβαρύνονται θαλάσσιοι οργανισμοί που αποτελούν τροφή για τον άνθρωπο [135].

Προκειμένου να μελετηθεί η τοξικότητα των CNTs που προορίζονται για εφαρμογές που θα βρουν χρήση στο θαλάσσιο περιβάλλον, λ.χ. αντιβιοεπιστρωτικές επιστρώσεις, επιλέχθηκαν τρεις σειρές ελέγχου τοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς. Συγκεκριμένα τα υλικά που εξετάστηκαν, προήλθαν από την ανάπτυξη στο οριζόντιο σύστημα με τη μέθοδο του αιωρούμενου καταλύτη, καθώς τα συγκεκριμένα CNTs είναι πιο επιρρεπή στη χημική τροποποίηση λόγω του οξυγόνου που εμπεριέχουν, με αποτέλεσμα η διασπορά τους στο νερό να είναι βελτιωμένη. Η καλή διασπορά είναι προϋπόθεση για την τοξικολογική μελέτη με υδρόβιους οργανισμούς, καθώς τα CNTs πρέπει να έρθουν σε επαφή με τους οργανισμούς και να αλληλεπιδράσουν και όχι να καθιζάνουν.

4.2.2.1. Δοκιμή τοξικότητας σε *Daphnia magna*

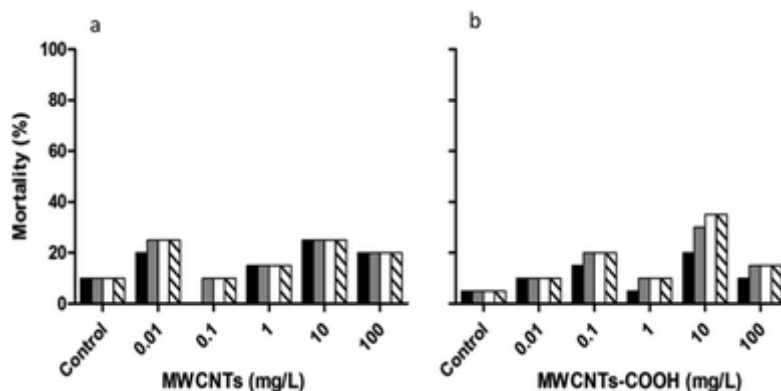
Η *Daphnia magna* είναι ένας πρότυπος οργανισμός που χρησιμοποιείται σε οικοτοξικολογικές μελέτες. Ο οργανισμός απορροφά μεγάλες ποσότητες νερού και διασπαρμένων σωματιδίων, επομένως κρίνεται κατάλληλος για μελέτες τοξικότητας βαρέων μετάλλων και συνδυασμό αυτών με CNTs. Έχει αποδειχθεί ότι η ύπαρξη των CNTs εντείνει την τοξικότητα των μετάλλων, ειδικότερα λόγω της ύπαρξης υπολειμμάτων καταλύτη, της υψηλής ρόφησης τους (στην περίπτωση των χημικά τροποποιημένων CNTs) και της συσσώρευσης που προκαλείται. Η διασπορά των MWCNTs-COOH σε τεχνητό θαλασσινό νερό δεν ήταν επαρκής και συσσωματώματα ήταν εμφανή στον πυθμένα του δοχείου. Για το λόγο αυτό, δεν προκύπτει επίδραση των MWCNTs-COOH στη θνησιμότητα του συγκεκριμένου οργανισμού, για έκθεση 144h. Παρ' όλα αυτά, τα MWCNTs-COOH ανιχνεύτηκαν στο πεπτικό σύστημα των οργανισμών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 30.



Εικόνα 30: Ποσοστό επιβίωσης *Daphnia magna* παρουσία MWCNTs-COOH. Μικρογραφία από το έντερο του οργανισμού απουσία (α) και παρουσία (β) MWCNT-COOH [135].

4.2.2.2. Δοκιμή τοξικότητας σε έμβρυα ιχθύων (FET)

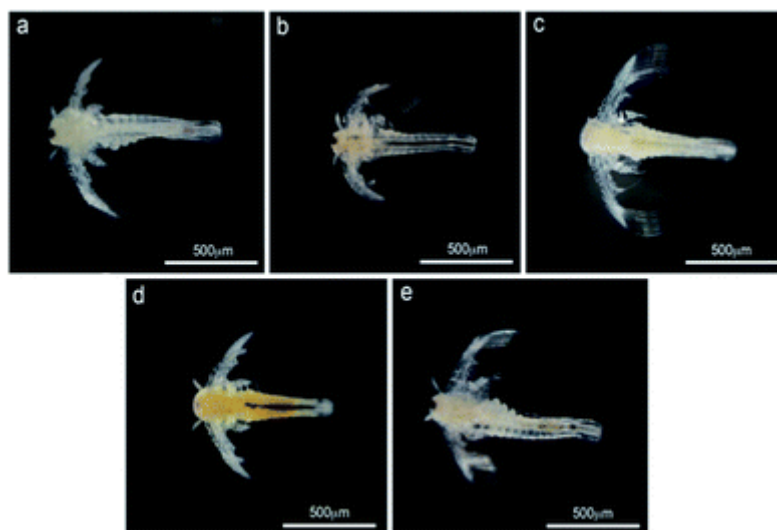
Η συγκεκριμένη δοκιμή αποτελεί ένα πρότυπο τεστ για βιοκόνα υλικά. Με το FET ελέγχεται η ανάπτυξη των εμβρύων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του υπό μελέτη υλικού. Η μεγαλύτερη θνησιμότητα (40%) παρατηρήθηκε για τα MWCNTs-COOH στη συγκέντρωση των 10mg/L και για χρόνο έκθεσης άνω των 72h. Δεν φαίνεται να υπάρχει ευθεία συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων και της θνησιμότητας των εμβρύων. Σε γενικές γραμμές, η οποιαδήποτε επίδραση στην επιβίωση των οργανισμών, παρατηρείται μετά από 48h.



Σχήμα 47: Ποσοστό θνησιμότητας FET για MWCNTs (a) & MWCNT-COOH (b). Μαύρο: 24h, Γκρι: 48h, Άσπρο: 72h, Διαγράμμιση: 96h [135].

4.2.2.3. Δοκιμή τοξικότητας σε ναύπλιο *Artemia salina*

Το ναύπλιο της *Artemia salina* είναι ένα απλό και κατάλληλο μοντέλο για τη μελέτη της οξείας τοξικότητας. Το ναύπλιο εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία σε τοξικούς παράγοντες σε σύγκριση με τον ενήλικο οργανισμό. Και σε αυτή την περίπτωση, δεν αποδείχθηκε σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των MWCNTs και την θνησιμότητας των οργανισμών. Παρ' όλα αυτά, MWCNTs ανιχνεύτηκαν στο πεπτικό σύστημα της *A. salina*. Ενδιαφέρον προκαλεί το ότι μετά από 24h σε θαλασσινό νερό, η *A. Salina* απέβαλε τα MWCNTs από τον οργανισμό της, και το πεπτικό της σύστημα εξετάστηκε και ήταν καθαρό.



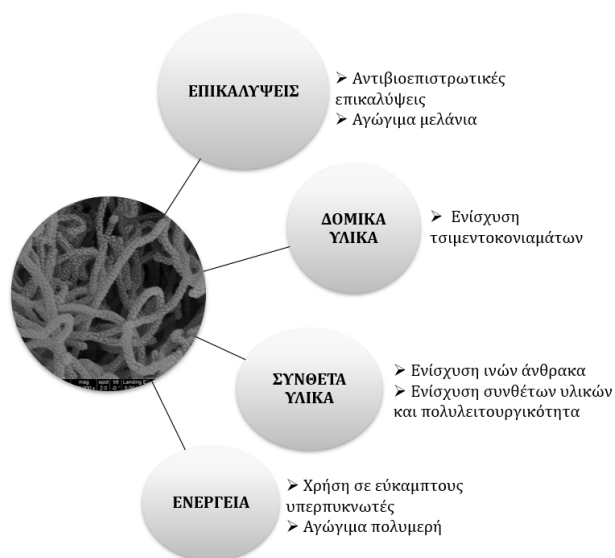
Εικόνα 31: *A. Salina* σε συνθήκες: (a) Αναφοράς, (b) 100mg/L MWCNTs-COOH, (c) μετά από 24h, (d) επανέκθεση σε) 100mg/L MWCNTs-COOH, (e) μετά από 24h.

Το υψηλό ποσοστό επιβίωσης των *D. magna* και *D. rerio* υπό την παρουσία των MWCNTs-COOH υποδηλώνει τη μειωμένη τοξικότητά τους που οφείλεται μεν στη μη ικανοποιητική διασπορά τους στο θαλασσινό νερό, αλλά αποδεικνύει την κατάληξη των συγκεκριμένων νανοϋλικών σε πραγματικές συνθήκες. Τα MWCNT-COOH ανιχνεύτηκαν στο πεπτικό σύστημα των οργανισμών, γεγονός που αποδεικνύει ότι παρά τη μειωμένη διασπορά τους, αυτά ήρθαν σε επαφή με τους οργανισμούς και εισήχθησαν στο πεπτικό τους σύστημα. Παρ' όλα αυτά, στην *A. salina* εξαφανίστηκαν μετά από 24 ώρες ανάκαμψης. Αντίστοιχες έρευνες που χρησιμοποιούν επίσης μικροσκοπικές μεθόδους, έδειξαν ότι μεγάλες ποσότητες CNTs έχουν βρεθεί στο πεπτικό σύστημα πολλών οργανισμών, αλλά μέχρι και σήμερα καμία μελέτη δεν έχει δείξει την απορρόφηση και αποβολή των CNT σε οποιονδήποτε υδρόβιο οργανισμό.

Παρ' όλα αυτά, τα CNTs ενδέχεται να θέσουν σε κίνδυνο το θαλάσσιο περιβάλλον με άλλους τρόπους πέραν της βιοσυσσώρευσης. Είναι ικανά να προσροφούν κατιόντα μετάλλων και αρωματικούς ρύπους. Λειτουργούν συνεπώς ως φορείς τοξικών μεταλλικών κατιόντων, και είτε προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς ή συσσωρεύονται στο θαλάσσιο ίζημα, λόγω καταβίθισης ή μετά την απέκκρισή τους από τους οργανισμούς που έχουν προσληφθεί. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητος ο έλεγχος τοξικότητας των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, ειδικότερα όταν αυτές χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοδομές άνθρακα έχουν εξαιρετικές προοπτικές ως προς τα πεδία εφαρμογών τους [136], λόγω των ιδιοτήτων και της δομής τους, όπως αυτά αναλύθηκαν στο 1^ο Κεφάλαιο. Για το λόγο αυτό, στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται οι εφαρμογές στις οποίες βρήκαν χρήση οι νανοσωλήνες άνθρακα που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Συγκεκριμένα, θα αναφερθούν εφαρμογές σε πολυμερή, επικαλύψεις, σύνθετα υλικά και τσιμεντοκονιάματα, που αφορούν τον κατασκευαστικό κλάδο, την αεροναυπηγική και τη ναυτιλιακή βιομηχανία (βλ. Σχήμα 48). Επιπλέον, οι μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα που συντέθηκαν, εξετάστηκαν για τη χρήση τους σε αγωγή μελάνια, για εφαρμογή τους στον κλάδο της ενέργειας (λ.χ. εύκαμπτοι υπερκυκνωτές).



Σχήμα 48: Εφαρμογές CNTs στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής.

5.1. Πολυμερικά Νανοςύνθετα

5.1.1. Νανοςύνθετα εποξικής μήτρας: Διερεύνηση θερμικών, ηλεκτρικών, μηχανικών ιδιοτήτων

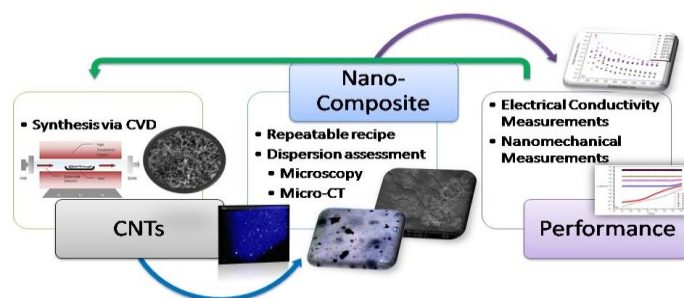
5.1.1.1. Εισαγωγή

Ως σύνθετο υλικό ορίζεται αυτό που έχει τουλάχιστον δύο διακριτές φάσεις. Επιπλέον κριτήρια για τον χαρακτηρισμό ενός υλικού ως συνθέτου είναι το τελικό προϊόν να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των φάσεων που το αποτελούν. Συνήθως το σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο φάσεις, μία συνεχή (μήτρα) και μία διασπαρμένη (έγκλεισμα). Το έγκλεισμα μπορεί να έχει τη μορφή σωματιδίων, ινών, φύλλων ή και τριδιάστατου πλέγματος. Σε τυπικά σύνθετα υλικά, οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται από τις μακροσκοπικές ιδιότητες της μήτρας και του εγκλείσματος. Για να χαρακτηριστεί κάποιο υλικό ως νανοςύνθετο, πρέπει το έγκλεισμα να έχει μία τουλάχιστον διάσταση σε τάξη μεγέθους μερικών νανομέτρων. Τα υλικά αυτά έχουν προσελκύσει πολλές ερευνητικές προσπάθειες λόγω της σημαντικής βελτίωσης που προσφέρουν ως προς τις μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές κ.ά. ιδιότητες, με προσθήκη μικρού μόνο ποσοστού εγκλείσματος.

Οι ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών είναι συνήθως τροποποιημένες σε σχέση με ένα αντίστοιχο σύνθετο υλικό με την ίδια σύσταση. Δύο παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών: τα φαινόμενα μεγέθους και η τροποποίηση των ιδιοτήτων του πολυμερούς κοντά στις διεπιφάνειες. Τα φαινόμενα μεγέθους είναι καθαρά κβαντικά φαινόμενα, η εμφάνιση των οποίων οφείλεται στις πολύ μικρές διαστάσεις των ενισχυτικών μέσων και αναφέρονται στην εμφάνιση νέων ιδιοτήτων στα νανοσωματίδια, που δεν υπήρχαν στα αντίστοιχα μακροσκοπικά. Επίσης καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται το συνολικό εμβαδόν της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλείσματος. Στις διεπιφάνειες έχουμε μια ιδιαίτερη ενεργειακή κατάσταση των ατόμων/μορίων. Επίσης, το πολυμερές στις διεπιφάνειες είναι τροποποιημένο λόγω των χημικών αλληλεπιδράσεων μήτρας/εγκλείσματος. Καθώς, λοιπόν, αυξάνεται το εμβαδό της συνολικής διεπιφάνειας, αυξάνεται και το ποσοστό του τροποποιημένου διεπιφανειακού πολυμερούς και οι ιδιότητές του συνεισφέρουν στις ιδιότητες του νανοσύνθετου [137]. Συχνά, η διασπορά του νανοεγκλείσματος στη μήτρα δεν είναι καλή. Τα εγκλείσματα τείνουν να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα σωματίδια, τάξης μεγέθους μερικών μικρομέτρων ή και παραπάνω και ως αποτέλεσμα έχουμε ένα απλά σύνθετο και όχι νανοσύνθετο υλικό. Γι' αυτό έχει μεγάλη σημασία η διαδικασία παρασκευής του νανοσύνθετου υλικού και η καλή διασπορά του εγκλείσματος μέσα στη μήτρα. Ο μηχανισμός της ενίσχυσης εξαρτάται από το τύπο του εγκλείσματος, την ποσότητα του, τη διασπορά του καθώς και από τη χημική φύση του εγκλείσματος και της μήτρας. Η προσθήκη αυτή οδηγεί επίσης σε αλλαγές των ηλεκτρικών, διηλεκτρικών, θερμικών, φυσικοχημικών και πολλών άλλων ιδιοτήτων [138].

Νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται για παράδειγμα ως ψύκτρες θερμότητας σε ηλεκτρικά ή ηλεκτρονικά συστήματα, όπου απαιτούνται σύνθετα υλικά με θερμική αγωγιμότητα περίπου 1-30 W/mK. Η προσθήκη CNTs στα πολυμερή προσδίδει αυξημένη θερμική αγωγιμότητα, γι' αυτό τα νανοσύνθετα πολυμερών/CNTs θεωρούνται εξετάζονται για τέτοιου είδους εφαρμογές [139]. Γενικά, πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν γίνει για την παραγωγή σύνθετων με CNTs και πολυμερή για λειτουργικές και δομικές εφαρμογές. Όμως, η πλήρης εφαρμογή των CNTs ως ενισχυτικά είναι αρκετά περιορισμένη, λόγω των δυσκολιών σχετικά με την διασπορά τους στο πολυμερές και λόγω της κακής διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στους CNTs και την μήτρα του πολυμερούς [119].

Στα πλαίσια της διατριβής εξετάστηκαν αρχικά οι MWCNTs που παράγονται από το οριζόντιο σύστημα TC-CVD, στις βέλτιστες των συνθηκών και ενσωματώθηκαν σε εποξική πολυμερική μήτρα, χωρίς να υποστούν κάποια χημική τροποποίηση, με στόχο να εξεταστούν οι ηλεκτρικές, θερμικές και νανομηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου.



Σχήμα 49: Πειραματική πορεία για την εξέταση ιδιοτήτων πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού εποξικής μήτρας [138].

5.1.1.2. Πειραματική Διαδικασία

Για την προετοιμασία των νανοσύνθετων υλικών, αρχικά τα MWCNTs λειοτριβήθηκαν σε αχάτινο γουδί, ώστε η σπογγώδης δομή που παραλαμβάνεται από το σύστημα TC-CVD να γίνει μια λεπτόκοκκη σκόνη ομοιόμορφης κοκκομετρίας. Στη συνέχεια, επιλεγμένη ποσότητα σκόνης MWCNTs προστέθηκε στο εποξειδικό σύστημα, αποτελούμενο από το Α' συστατικό της υγρής εποξικής ρητίνης και τον αντίστοιχο σκληρυντή (διαιθυλενοτριαμίνη, αναλογία 1:0,05). Η εποξειδική ρητίνη που επιλέχθηκε ήταν χαμηλού ιξώδους (500-700 MPa·s) (Araldite® GY 257), με κύριο συστατικό τη διφαινόλη Α τροποποιημένη με αρωματικό γλυκιδυλαιθέρα. Η συγκεκριμένη ρητίνη βρίσκει εφαρμογή στο χώρο της αεροναυπηγικής και επιλέχθηκε προκειμένου να αποφευχθούν δυσκολίες στην ανάμιξη των MWCNTs ειδικά για την υψηλή περιεκτικότητα αυτών. Ο τελικός όγκος του νανοσυνθέτου σε ρευστή κατάσταση ήταν 50 mL για κάθε δείγμα. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν ως προς τη σύστασή τους:

Πίνακας 23: Δείγματα νανοσύνθετων εποξικής μήτρας με MWCNTs.

Δείγμα	Συγκέντρωση (PHR) ¹
Αναφορά	0
EP01	0.1
EP05	0.5
EP1	1
EP3	3
EP5	5
EP10	10
EP15	15

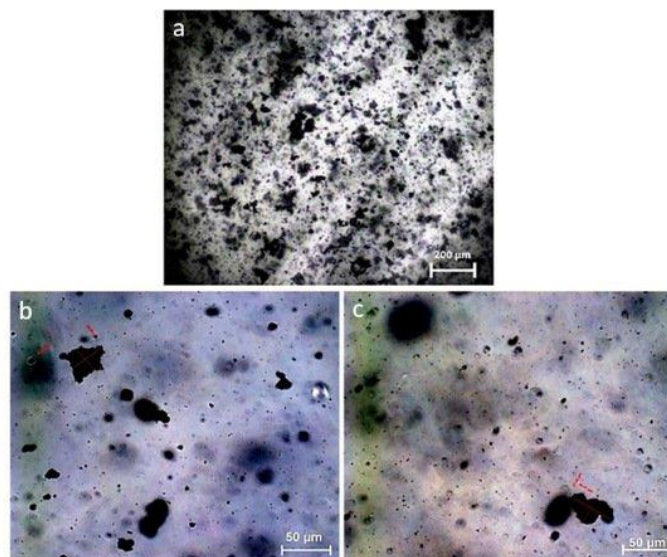
Τα νανοσύνθετα παρασκευάστηκαν μέσω μηχανικής ανάμιξης σε υψηλή διάτμηση (1000rpm), χρησιμοποιώντας μηχανικό αναδευτήρα με πτερωτή διαμέτρου 2 cm. Ο χρόνος ανάμιξης για όλα τα δείγματα ήταν 30min [140]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [141], η ανάμιξη υψηλής διάτμησης έχει αποδειχθεί πιο αποτελεσματική σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, όπως οι υπέρηχοι, για την παρασκευή νανοσύνθετων εποξικής μήτρας, καθώς επιτρέπει την ικανή διασπορά των ενισχυτικών μέσων στο πολυμερές. Η αύξηση της θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται διευκολύνει τον αποχωρισμό των συσσωματωμάτων [142]. Τα νανοσύνθετα όσο ήταν σε ρευστή κατάσταση αποχύθηκαν σε καλούπια κυκλικής διατομής, διαμέτρου 3 cm (δύο δοκίμια ανά σύσταση) και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού για 24h προκειμένου να απομακρυνθεί εγκλωβισμένος αέρας και τυχόν διαλύτης από το Α' συστατικό της ρητίνης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε σκλήρυνση στους 70°C για 4 ημέρες. Για τη διεξαγωγή των ηλεκτρικών και νανομηχανικών μετρήσεων ήταν απαραίτητη η μορφοποίηση των δοκιμίων σε λεπτούς δίσκους (πάχους 2mm).

¹ PHR: Parts per Hundred Rubber (Χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη έκφραση συγκέντρωσης, ώστε η μάζα του ενισχυτικού μέσου να υπολογιστεί με βάση το Α' συστατικό της εποξικής ρητίνης)

5.1.1.3 Αποτελέσματα

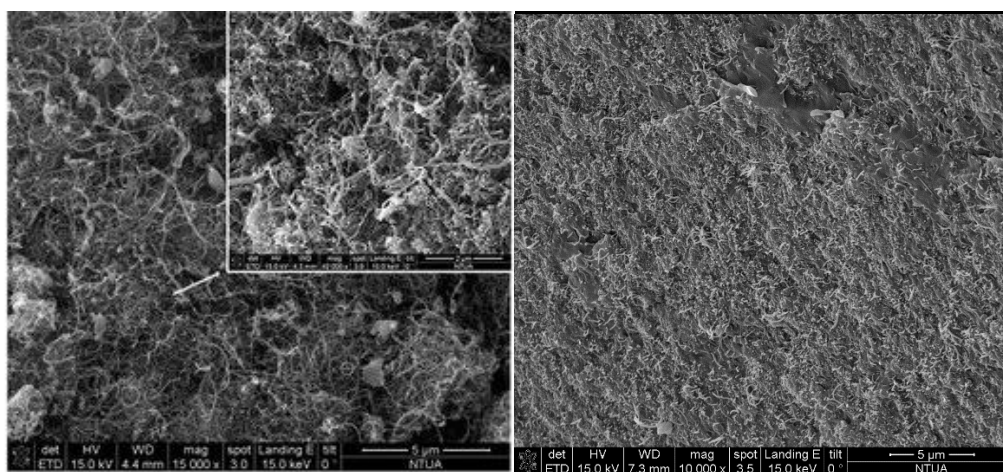
Αξιολόγηση Διασποράς

Για την αξιολόγηση της διασποράς των MWCNTs στην εποξική μήτρα, επιστρατεύτηκαν τεχνικές μικροσκοπίας καθώς και η υπολογιστική μικροτομογραφία ακτίνων X, με στόχο την ανίχνευση των συσσωματωμάτων. Αρχικά, οι εικόνες από το οπτικό μικροσκόπιο σε διαμόρφωση διαπερατού φωτός, για τα δείγματα τα οποία είχαν οπτική διαύγεια, έδειξαν ότι υπάρχουν συσσωματώματα έως 50 μ m (Εικόνα 32).



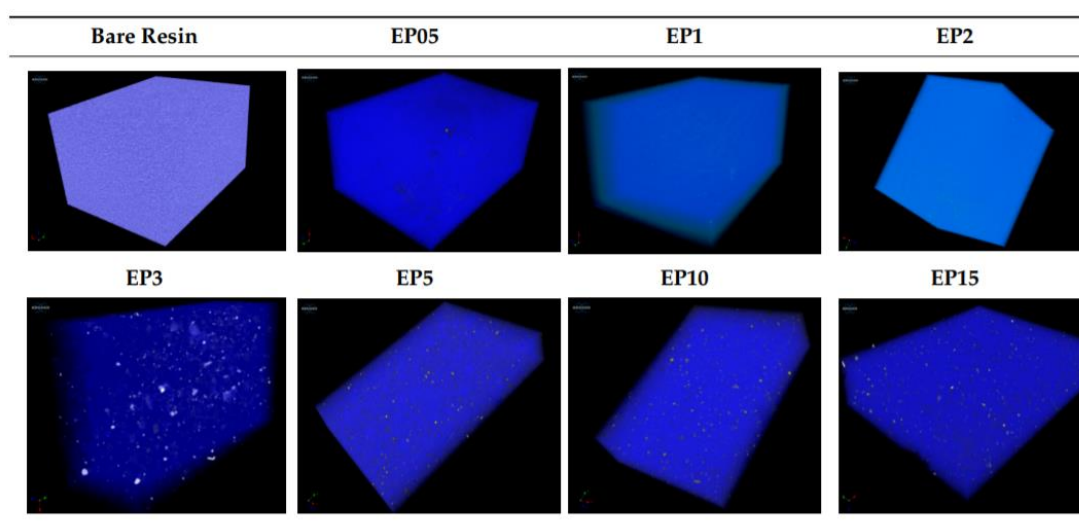
Εικόνα 32: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας για το δείγμα EP01. (a) Μεγέθυνση $\times 100$, (b,c) Μεγέθυνση $\times 500$ [138].

Μέσω SEM εξετάστηκε η μορφολογία των MWCNTs στα σημεία όπου ανιχνεύτηκαν. Στην Εικόνα 33 παρουσιάζονται τα MWCNTs μετά τη σύνθεσή τους και ενσωματωμένα στην πολυμερική μήτρα. Οι δομές φαίνεται να αγκαλιάζονται από το πολυμερές, ενώ για την επιλεγμένη συγκέντρωση (μέγιστη εφικτή, 15% phr), αποδεικνύεται ότι όλος ο όγκος του πολυμερούς έχει καλυφθεί από MWCNTs.



Εικόνα 33: MWCNTs που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εφαρμογή (αριστερά), επιφάνεια θραύσης νανοςύνθετου υλικού, στην οποία αποκαλύπτονται τα MWCNTs που ενσωματώθηκαν (δεξιά) [138].

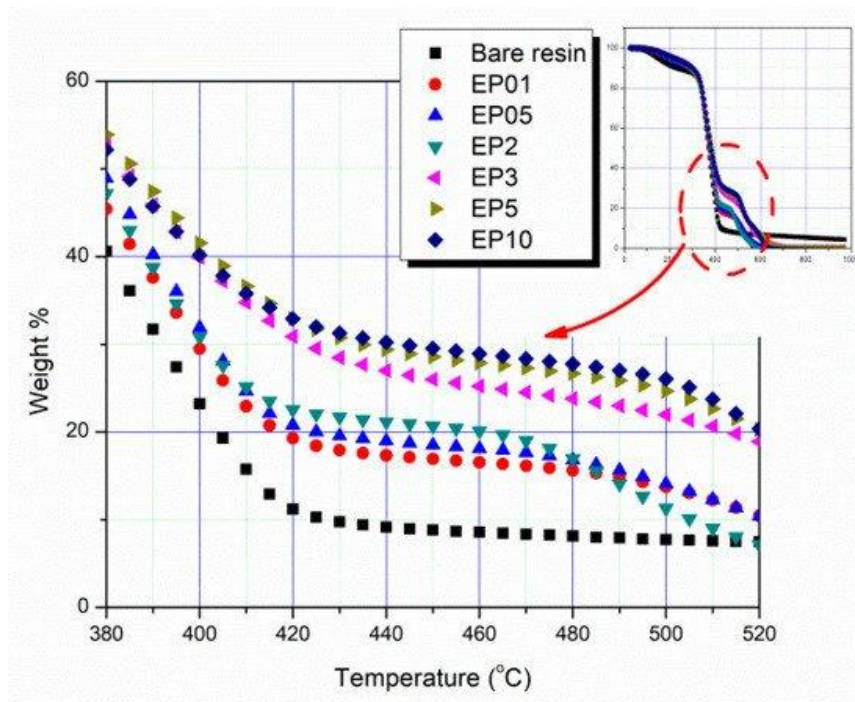
Καθώς η πραγματική διασπορά των νανοσωματιδίων μέσα στα πολυμερή δεν μπορεί εύκολα να αξιολογηθεί χρησιμοποιώντας SEM, λόγω της επιλεκτικής απεικόνισης, επιστρατεύτηκε η υπολογιστική μικροτομογραφία ακτίνων X (mCT), η οποία αποδίδει τριδιάστατες απεικονίσεις της εσωτερικής διαμόρφωσης του νανოსύνθετου. Η Εικόνα 34 περιλαμβάνει χαρακτηριστικούς όγκους ελέγχου από επιλεγμένα δείγματα. Όπως φαίνεται, για συγκεντρώσεις έως 2 phr, η διασπορά των MWCNTs στην εποξική μήτρα είναι αρκετά αραιή. Ωστόσο, για συγκεντρώσεις άνω των 3 phr, μπορεί να επιτευχθεί ομοιογενής διασπορά, καλύπτοντας ολόκληρο τον όγκο του δείγματος. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί ένα αγωγίμο δίκτυο, το οποίο να επιφέρει αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επιπλέον, μέσω της μελέτης με mCT, αποδεικνύεται ότι δεν υπάρχουν ατέλειες στα δοκίμια (κενά ή εγκλωβισμένος αέρας), επομένως οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στη συνέχεια αφορούν αποκλειστικά τις ιδιότητες του συστήματος εποξική μήτρα-MWCNTs.



Εικόνα 34: Αντιπροσωπευτικοί όγκοι ελέγχου για έκαστο δείγμα, από ανάλυση mCT [138].

Θερμική Σταθερότητα

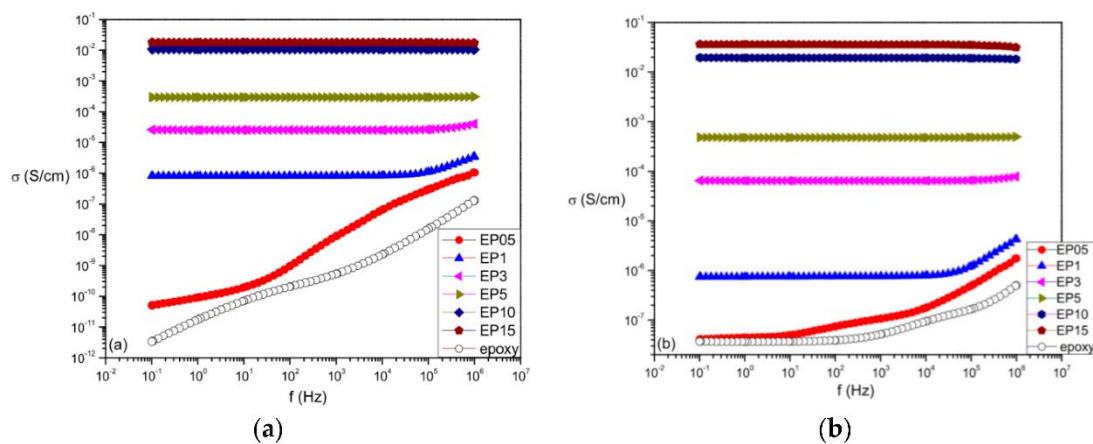
Η θερμική σταθερότητα των νανოსύνθετων υλικών αξιολογήθηκε μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα. Το Σχήμα 50 περιλαμβάνει τις καμπύλες TGA, για το εύρος θερμοκρασιών 380 έως 520°C, στο οποίο παρουσιάζονται τα φαινόμενα θερμικής αποδόμησης. Η καθαρή εποξική ρητίνη (αναφορά) παρουσιάζει μια σημαντική απώλεια βάρους περίπου στους 360°C, η οποία αντιστοιχεί στην αποδόμηση των ομάδων δισφαινόλης Α. Τα ίδια τα MWCNTs έδειξαν καλή θερμική σταθερότητα έως τους 520 ° C, με πλήρη αποσύνθεσή τους στους 690°C. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την υψηλότερη θερμική σταθερότητα του εποξειδικού νανοςύνθετου υλικού, αυξανόμενη της συγκέντρωσης των MWCNTs. Από το Σχήμα 50 φαίνεται ότι σε δεδομένη θερμοκρασία, η απώλεια βάρους των νανοςύνθετων υλικών μειώνεται. Επιπλέον, μπορούν να παρατηρηθούν δύο διαφορετικές περιοχές: Η πρώτη περιλαμβάνει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις (0.1 έως 2 phr), ενώ η δεύτερη αναφέρεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (3 έως 10 phr). Μπορεί να σημειωθεί ότι η θερμική σταθερότητα του νανοςύνθετου υλικού αυξήθηκε σε σύγκριση με την καθαρή ρητίνη, ειδικότερα στο κατώφλι των 3 phr.



Σχήμα 50: Διάγραμμα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης νανοσύνθετων εποξικής μήτρας [138].

Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών εξετάστηκαν μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σάρωσης (BDS), σε ένα εύρος συχνοτήτων (10^{-1} – 10^6 Hz) και θερμοκρασιών (30–150 °C), σε τάση 1V. Στο Σχήμα 51 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μετρούμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε δύο θερμοκρασίες. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται, αυξανόμενη της συγκέντρωσης των MWCNTs, ενώ εξαρτάται τόσο από την συχνότητα, όσο και από τη θερμοκρασία μέτρησης. Ειδικότερα το δοκίμιο αναφοράς και το δείγμα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση MWCNTs (0.5phr) παρουσιάζουν την εξής ιδιομορφία: σε χαμηλές συχνότητες οι τιμές αγωγιμότητας τείνουν να είναι σταθερές, ενώ μετά από τα 10^3 Hz, η αγωγιμότητα αυξάνεται εκθετικά με τη συχνότητα.

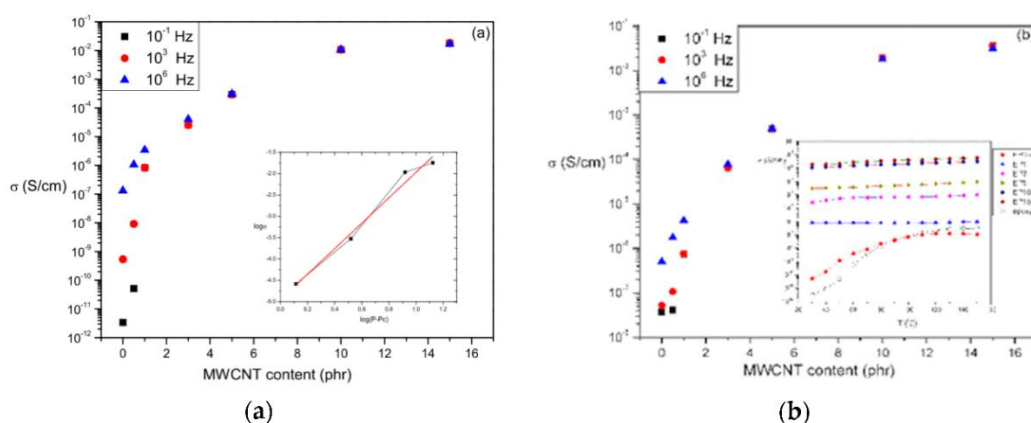


Σχήμα 51: Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας. (a) 30 °C, (b) 90 °C [138].

Το γεγονός αυτό εξηγείται με το ότι σε καθεστώς χαμηλών συχνοτήτων, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο διατηρεί την κατεύθυνση του για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με το καθεστώς υψηλών συχνοτήτων, επιτρέποντας έτσι στα ηλεκτρόνια να μεταναστεύσουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις εντός του υλικού. Ωστόσο, η μονωτική φύση της μήτρας ασκεί ισχυρούς περιορισμούς σε αυτήν την κίνηση, μειώνοντας τον αριθμό των φορέων που είναι σε θέση να ξεπεράσουν τα υπάρχοντα εμπόδια. Επομένως, ένας περιορισμένος αριθμός ηλεκτρονίων μεταναστεύει σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Αντιθέτως, σε υψηλές συχνότητες, η εναλλαγή του πεδίου δεν παρέχει επαρκή χρόνο για να μεταναστεύσουν τα ηλεκτρόνια σε μεγάλες αποστάσεις. Από την άλλη, οι φορείς φορτίων μπορούν να μεταπηδούν σε γειτονικές περιοχές. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι οι αυξημένες τιμές αγωγιμότητας, που οφείλονται στο μεγάλο αριθμό φορτίων που συμμετέχουν μεταβαίνοντας μεταξύ γειτονικών θέσεων, καλύπτοντας πολύ μικρές αποστάσεις. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η σχέση της αγωγιμότητας με συχνότητα γίνεται ασθενέστερη, επειδή η κινητική ενέργεια που προσδίδεται από την παρεχόμενη θερμότητα, διευκολύνει τη μετανάστευση των φορέων φορτίου σε μεγάλες αποστάσεις [143, 144].

Όσον αφορά την επίδραση της περιεκτικότητας των νανოსύνθετων σε MWCNTs, είναι φανερό η έντονη αύξηση της αγωγιμότητας για σχεδόν επτά τάξεις μεγέθους στην περίπτωση του δείγματος EP3. Το συγκεκριμένο δοκίμιο μετέβη από τη μονωτική στην αγωγική περιοχή. Επιπλέον, αυξανόμενης της συγκέντρωσης (άνω του 1phr) φαίνεται ότι η επίδραση της συχνότητας στην αγωγιμότητα είναι αμελητέα. Στην κρίσιμη συγκέντρωση, ένας αγωγικός δρόμος διαμορφώνεται, επιτρέποντας τους φορείς των φορτίων να διέρχονται διαμέσω του νανοσύνθετου.

Η μεταβολή της αγωγιμότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε MWCNTs παρουσιάζεται στο Σχήμα 52. Γίνεται φανερό, ότι ακόμα και για μια μικρή μεταβολή της περιεκτικότητας του νανοεγκλείσματος, έντονη αύξηση της αγωγιμότητας μπορεί να προκύψει. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι εντονότερη σε χαμηλές συχνότητες και κάτω της κρίσιμης συγκέντρωσης.



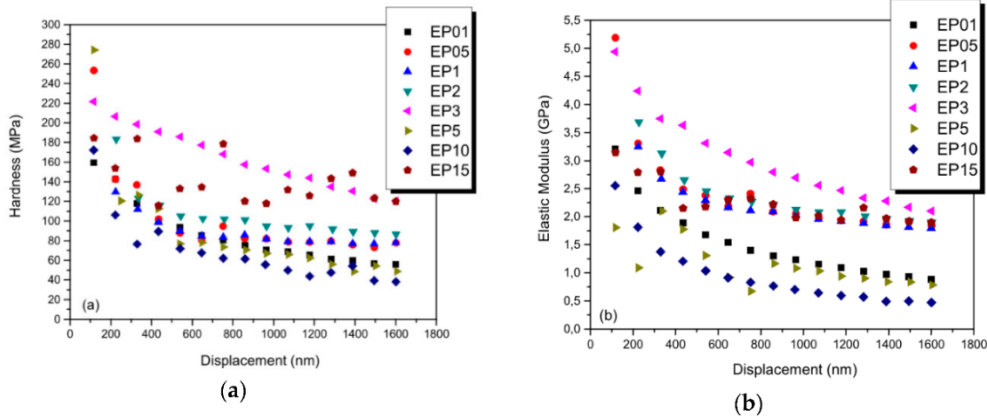
Σχήμα 52: Αγωγιμότητα σε σχέση με την περιεκτικότητα MWCNTs. (a) 30°C, (b) 90°C [138].

Νανομηχανικές Ιδιότητες

Μέσω της τεχνικής της νανοδιείσδυσης, μετρήθηκε η νανοσκληρότητα και το ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας των νανοσύνθετων υλικών. Σε όλα τα δοκίμια, η διείσδυση πραγματοποιήθηκε έως το βάθος των 400nm, με στόχο να εξαλειφθούν τα επιφανειακά φαινόμενα και να μελετηθούν οι ιδιότητες όγκου (Σχήμα 53). Ο Πίνακας 24 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των μετρήσεων νανοσκληρομέτρησης.

Πίνακας 24: Νανομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετου εποξικής μήτρας με MWCNTs.

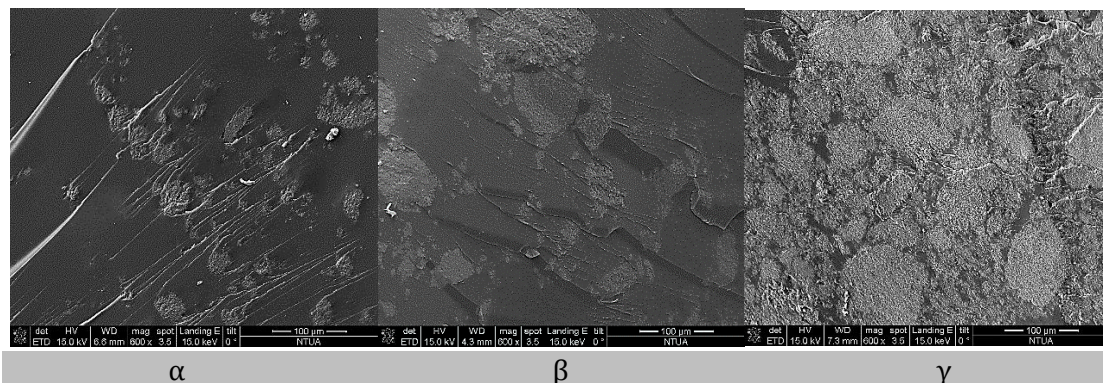
Δείγμα	Νανοσκληρότητα (MPa)	Ανηγμένο Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)
EP01	60 ± 3	0.8 ± 0.4
EP05	80 ± 3	2.0 ± 0.1
EP1	80 ± 4	2.0 ± 0.2
EP3	140 ± 6	2.4 ± 0.1
EP5	50 ± 4	0.7 ± 0.1
EP10	40 ± 3	0.5 ± 0.1
EP15	140 ± 5	2.0 ± 0.1



Σχήμα 53: Νανοσκληρότητα (a) και Ανηγμένο Μέτρο Ελαστικότητας (b) ως προς το βάθος διείσδυσης [138].

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποκαλύπτουν ότι δεν υπάρχει ευθεία συσχέτιση των νανομηχανικών ιδιοτήτων με την περιεκτικότητα σε MWCNTs των νανοσύνθετων. Παρ' όλα αυτά, είναι ξεκάθαρο ότι τα δοκίμια με 3phr και 10phr MWCNTs εμφανίζουν αυξημένη νανοσκληρότητα και ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι τιμές των νανομηχανικών ιδιοτήτων μειώνονται μετά τα 3phr, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα πιθανά συσσωματώματα που ανιχνεύτηκαν λειτουργούν ως ατέλειες στο νανοσύνθετο.

Για την εξακρίβωση του ανωτέρου ισχυρισμού, μελετήθηκε η επιφάνεια θραύσης επιλεγμένων νανοσύνθετων (EP05, EP3, EP15). Η θραύση πραγματοποιήθηκε με υγρό άζωτο, με στόχο να είναι ψαθυρή και να μελετηθεί η επιφάνεια και τα φαινόμενα διάδοσης των ατελειών. Οι γραμμικές ατέλειες φαίνεται να παρεμποδίζονται από τα συσσωματώματα των MWCNTs στην περίπτωση των δοκιμίων EP05 και EP3.



Εικόνα 35: Επιφάνεια θραύσης νανοσύνθετων, (α) EP05, (β) EP3, (γ) EP15.

5.2. Οργανικές Επιστρώσεις με Αντιβιοεπιστρωτική Δράση

Οι CNTs βρίσκουν ολοένα και αυξανόμενη χρήση σε επικαλύψεις, επειδή προσδίδουν τις επιθυμητές ιδιότητες σε μικρή συγκέντρωση. Συνήθως προσδίδουν λείες επιφάνειες, με βελτιωμένο φινίρισμα και λεπτότερες επιστρώσεις. Πολλές εταιρίες έχουν προχωρήσει ήδη σε μαζική παραγωγή CNTs για χρήση σε επικαλύψεις πλοίων, αεροπλάνων, ηλεκτροστατικές επιφάνειες και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή CNTs σε επικαλύψεις πλοίων διευκολύνει την απομάκρυνση των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την βιοεπίστρωση, και καθιστά τις επικαλύψεις φιλικές προς το περιβάλλον [145].

Μία εκ των εφαρμογών που εξετάζονται επομένως στην παρούσα διδακτορική διατριβή, είναι η ενίσχυση υφαλοχρωμάτων με αντιβιοεπιστρωτική δράση, μέσω των MWCNTs που συντέθηκαν. Η μελέτη αυτή επικεντρώνεται στην αξιολόγηση της επίδοσης καινοτόμων αντιβιοεπιστρωτικών συστημάτων που περιέχουν MWCNTs, τα οποία ερευνούνται για τη χρήση τους στη ναυτιλιακή βιομηχανία.

5.2.1. Επιστρώσεις πολυδιμεθυλοξάνης (Fouling Release)

5.2.1.1. Εισαγωγή

Μέχρι τώρα, διαφορετικοί τύποι αντιρρυπαντικών επιστρώσεων χρησιμοποιούνται για την πρόληψη της βιοεπίστρωσης από τις επιφάνειες που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ωστόσο, λόγω των αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών, η έρευνα εστιάζεται στην ανάπτυξη μη τοξικών επικαλύψεων αποδέσμευσης (Fouling Release), οι οποίες αξιοποιούν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των επιφανειών, είτε για την αποτροπή των οργανισμών από την εναπόθεσή τους στην επιφάνεια ή τη μείωση της πρόσφυσής τους και τη σταδιακή απομάκρυνση αυτών [146]. Η προσκόλληση σχετίζεται κυρίως με την υδροφιλικότητα της επιφάνειας και της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας. Επηρεάζεται επίσης από άλλες παραμέτρους όπως η τραχύτητα της επιφάνειας και οι μηχανικές ιδιότητες αυτής (σκληρότητα, ελαστικότητα κ.λπ.). Στην διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν επιστρώσεις με βάση την πολυδιμεθυλοξάνη (PDMS).

Οι επικαλύψεις με βάση το πυρίτιο είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες εμπορικές επιστρώσεις αποδέσμευσης. Παρουσιάζουν τη χαμηλότερη πρόσφυση με τους βιοεπιστρωτικούς οργανισμούς, λόγω της μαλακής τους επιφάνειας και της χαμηλής τους επιφανειακής τους ενέργειας. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα τους μπορεί να αποδοθεί στις μειωμένες μηχανικές τους ιδιότητες. Οι καινοτόμες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις αποδέσμευσης με βάση το πυρίτιο, περιλαμβάνουν την προσθήκη νανοϋλικών, την τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας με πολυουρεθάνη ή εποξικές ομάδες, καθώς και τη χρήση βιοκτόνων [147].

Οι CNT θεωρούνται πολλά υποσχόμενα νανοπρόσθετα λόγω των εξαιρετικών μηχανικών τους ιδιοτήτων. Η προσθήκη CNT, ακόμη και σε χαμηλές ποσότητες, επιδρά τόσο στη βελτίωση των επιφανειακών και μηχανικών ιδιοτήτων, αλλά μειώνει παράλληλα και την πρόσφυση των βιοεπιστρωτικών οργανισμών [148]. Η ομάδα του Nitodas et al., ανέπτυξε νανοςύνθετα με CNTs επιλέγοντας διαφορετικές μήτρες (εποξειδικές και σιλικονούχες), με στόχο τη δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών [149]. Αποδείχθηκε ότι οι ιδιότητες αποδέσμευσης προκύπτουν από την ινώδη μορφή των CNTs, που παρεμποδίζει την επικάθιση των μικροοργανισμών. Στην περίπτωση αυτή, τα CNTs είχαν υποστεί χημική τροποποίηση, για να έχουν συμβατότητα με τη μήτρα [150].

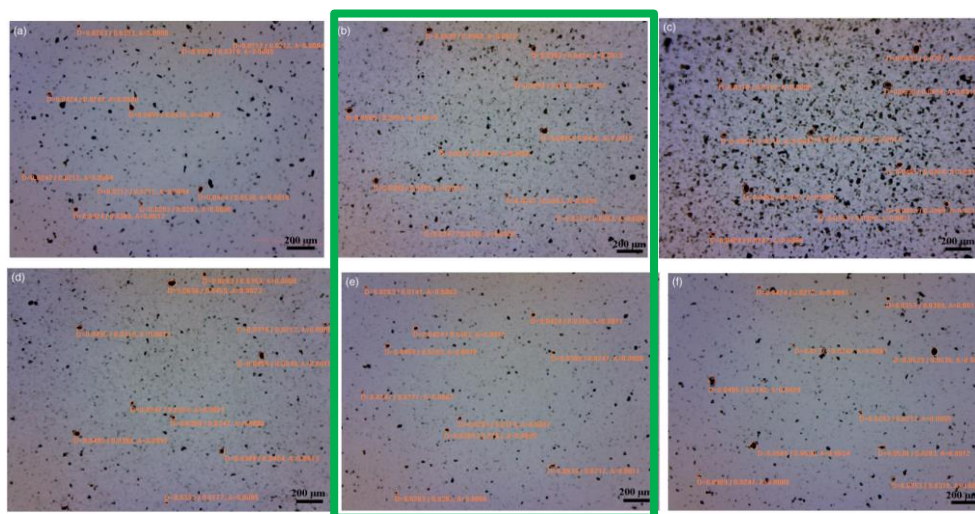
5.2.1.2. Πειραματική Διαδικασία

Οι νανοσύνθετες επικαλύψεις PDMS/MWCNT παρασκευάστηκαν με μηχανική ανάμιξη σε υψηλή διάτμηση. Τρεις συγκεντρώσεις MWCNT-COOH δοκιμάστηκαν (0.05, 0.10 και 0.20% κ.β.). Η μέθοδος προετοιμασίας περιλαμβάνει τη διασπορά των MWCNT-COOH σε ισοπροπυλική αλκοόλη (IPA), όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4, και εν συνεχεία, την προσθήκη της παραγόμενης διασποράς στο Α' συστατικό του PDMS. Ακολούθησε ανάδευση μέχρι την εξάτμιση του διαλύτη, στα 1200 rpm, στους 50°C. Στη συνέχεια προστέθηκε ο σκληρυντής και το μίγμα αναδεύτηκε για 20 λεπτά στα 1200 rpm. Προκειμένου να βελτιωθεί η διασπορά των MWCNT-COOH στη μήτρα πολυμερούς, δοκιμάστηκαν οι εξής διασπορές: (i) διάλυμα συμπολυμερούς με βασικές ομάδες (Disperbyk 2150), (ii) υπερδιακλαδισμένος πολυεστέρας (Disperbyk 2152), και (iii) υψηλού μοριακού βάρους συμπολυμερές (BYK 9077). Οι διασπορές προστέθηκαν στη φάση ανάμιξης των MWCNT-COOH με το Α' συστατικό του πολυμερούς. Οι επικαλύψεις που προέκυψαν εναποτέθηκαν με φιλμογράφο σε μεταλλικές και γυάλινες επιφάνειες, προκειμένου να εξεταστούν.

5.2.1.3. Αποτελέσματα

Αποτίμηση Διασποράς

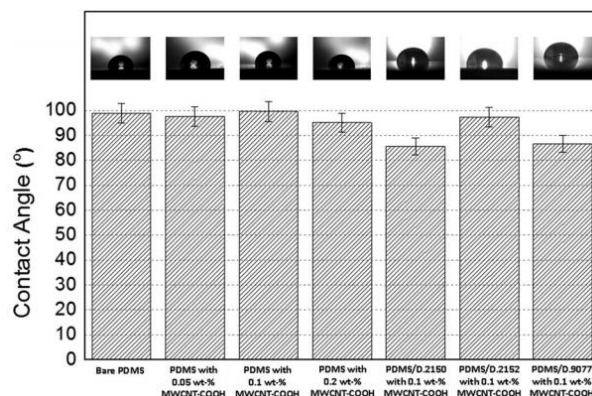
Για την αποτίμηση της διασποράς χρησιμοποιήθηκε οπτική μικροσκοπία ($\times 500$) σε διαμόρφωση διαπερατού (Εικόνα 36). Για την αξιολόγηση αξιοποιήθηκαν οι επικαλύψεις που είχαν εφαρμοστεί σε γυάλινα υποστρώματα. Τα δείγματα με 0,05% κ.β. και 0,1% κ.β. MWCNT-COOH εμφάνισαν ομοιόμορφη διασπορά. Εντοπίστηκαν συσσωματώματα διαμέτρου 50 μm . Η 0.1% κ.β. σε MWCNT-COOH θεωρήθηκε η μέγιστη δυνατή, καθώς η περαιτέρω αύξηση είχε ως αποτέλεσμα τον εντοπισμό αυξημένου μεγέθους συσσωματωμάτων. Η προσθήκη του διασπορέα Disperbyk 2152 συντέλεσε στην πιο ομοιόμορφη διασπορά των MWCNT-COOH στη μήτρα του πολυμερούς. Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων δυστυχώς δεν μπορεί να αποφευχθεί πλήρως με τον συγκεκριμένο τρόπο παρασκευής.



Εικόνα 36: Έλεγχος διασποράς MWCNT-COOH σε PDMS με οπτική μικροσκοπία. (a) 0,05 % κ.β. (b) 0,1% κ.β. (c) 0,2 % κ.β. (d) 0,1% κ.β. & D2150 (e) 0,1% κ.β. & D2152 (f) 0,1% κ.β. & D9077 [129].

Διαβροχή Επιφανείας

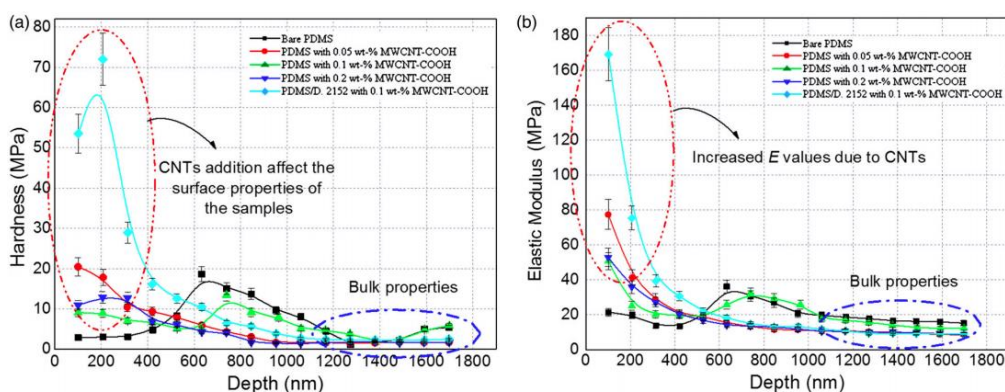
Η βασικότερη ιδιότητα στις επικαλύψεις αποδέσμευσης είναι η διαβροχή της επιφάνειάς τους, η οποία πρέπει να είναι η μικρότερη δυνατή. Μια επικάλυψη με βάση το PDMS θεωρείται υδρόφοβη, όταν οι γωνίες επαφής με απιονισμένο νερό κυμαίνονται από 90° έως 120° [147]. Στο δείγμα αναφοράς μετρήθηκαν γωνίες $98.8^\circ \pm 3^\circ$. Αυξημένη τιμή γωνιών παρατηρήθηκε μόνο για την περίπτωση του δείγματος με 0.1% κ.β. MWCNT-COOH ($99.5^\circ \pm 3^\circ$). Ωστόσο, τα δείγματα που περιείχαν τους διασπορείς, παρουσίασαν χαμηλότερες γωνίες επαφής και από το δείγμα αναφοράς, γεγονός που αποδεικνύει ότι τα επιφανειοδραστικά επιδρούν αρνητικά στις επιφανειακές ιδιότητες της επικάλυψης.



Σχήμα 54: Αποτίμηση διαβροχής με απιονισμένο νερό [129].

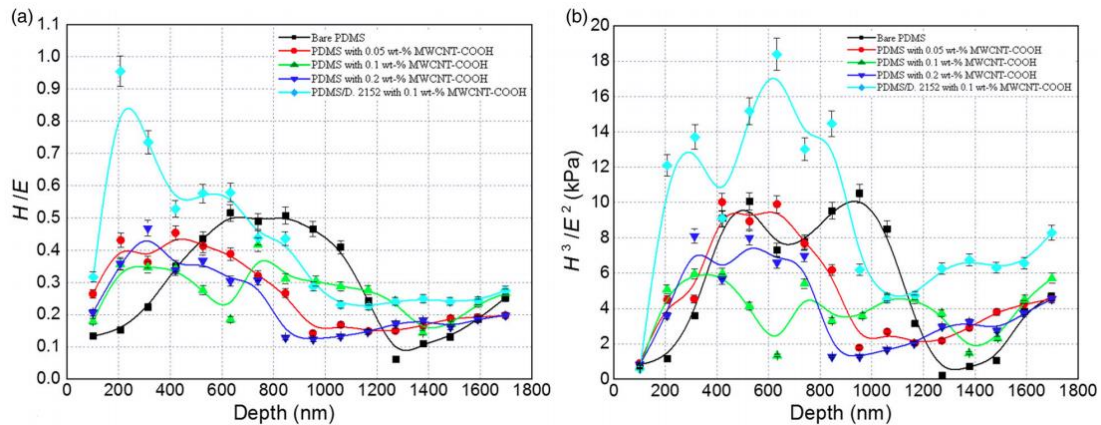
Νανομηχανικές Ιδιότητες

Η δοκιμή της νανοδιείσδυσης χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση για την αποτίμηση των νανομηχανικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων. Επιλέχθηκε ένα βάθος διείσδυσης έως 500 nm. Οι τιμές σκληρότητας και ανηγμένου μέτρου ελαστικότητας φαίνεται να αυξάνονται με την προσθήκη των MWCNT-COOH. Οι υψηλότερες τιμές H και E αφορούν το δείγμα PDMS με D.2152 και με 0.1% κ.β. MWCNT-COOH.



Σχήμα 55: (α) Νανοσκληρότητα, (β) Ανηγμένο Μέτρο Ελαστικότητας επιστρώσεων PDMS με MWCNT-COOH [129].

Για τις συγκεκριμένες επιστρώσεις, ενδιαφέρον για τη λειτουργία τους έχει η αντίστασή τους στη φθορά, επομένως υπολογίζονται επιπλέον οι λόγοι H/E και H^3/E^2 . Ο λόγος H/E εκφράζει την αντίσταση των υλικών στη φθορά, ενώ ο λόγος H^3/E^2 περιγράφει την ελαστικότητα μιας επικάλυψης [151]. Και στις δύο περιπτώσεις, το δείγμα PDMS με D.2152 και 0.1% κ.β. MWCNT-COOH έδειξε τις υψηλότερες τιμές.



Σχήμα 56: (α) Λόγος H/E και (β) Λόγος H^3/E^2 σε σχέση με το βάθος διείσδυσης [129].

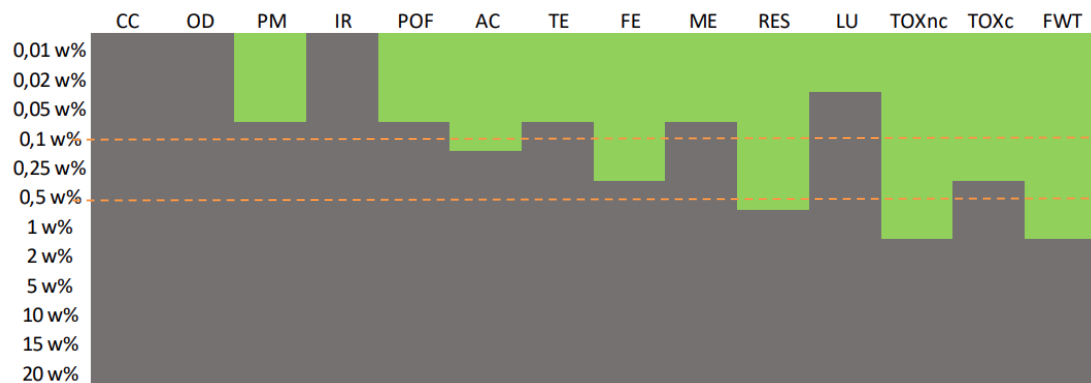
5.2.2. Αντιρρυπαντικές επικαλύψεις (Antifouling)

5.2.2.1. Εισαγωγή

Αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η δραστηριότητα των αντιρρυπαντικών / αντιβιοεπιστρωτικών επικαλύψεων βελτιώνεται με την προσθήκη CNTs [152, 147]. Πρόσφατα, η επίδραση των CNTs στις μηχανικές ιδιότητες ενός αυτολειαινόμενου χρώματος, με βάση το κολοφώνιο, εξετάστηκε από την ομάδα του Dustebek et al [153].

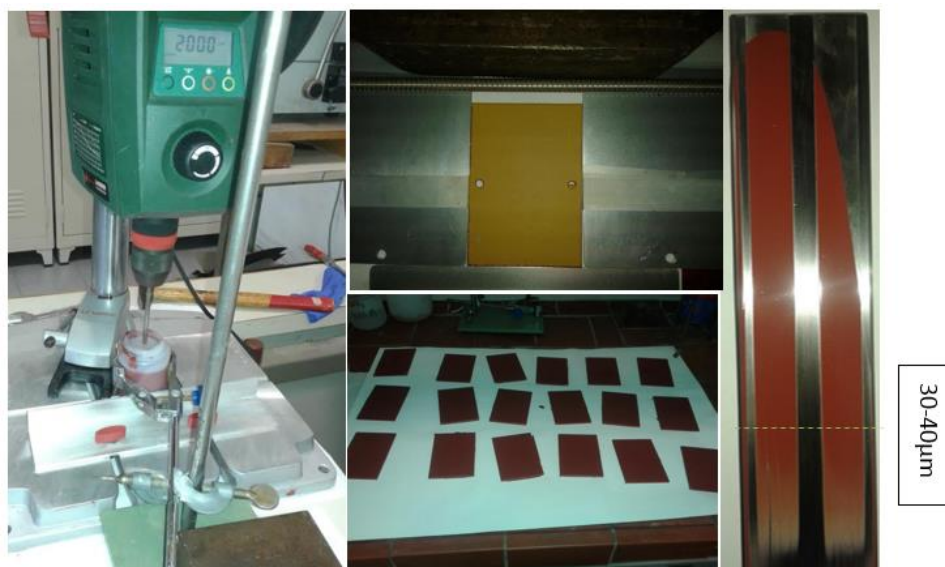
5.2.2.2. Πειραματική Διαδικασία

Στην συγκεκριμένη περίπτωση εξετάστηκε ένα πολυστρωματικό σύστημα επιστρώσεων, το οποίο αποτελείται από υπόστρωμα εποξειδικής βάσης, εν συνεχεία ενδιάμεση επίστρωση βασισμένη σε εποξικό βινύλιο και τέλος, την τελική επίστρωση – με αυτολειαινόμενες ιδιότητες –, μέσα στην οποία έχουν ενσωματωθεί τα MWCNTs (τόσο στην αρχική τους μορφή, όσο και τροποποιημένα με οξυγονούχες ομάδες και αμινομάδες). Τα MWCNTs αναμίχθηκαν με την τελική αντιρρυπαντική επικάλυψη μέσω μηχανικής ανάδευσης (Εικόνα 37). Επιλέχθηκε ο έλεγχος των συγκεντρώσεων 0.1% και 0.5% κ.β., ο οποίος βασίζεται σε προκαταρκτική μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων, μέσω του λογισμικού SimaPro (Σχήμα 57). Οι επιστρώσεις εναποτέθηκαν σε υποστρώματα PVC.



Σχήμα 57: Επιλογή συγκεντρώσεων με βάση τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Γκρι: Περιβαλλοντικά επιβλαβής. Πράσινο: Περιβαλλοντικά αποδεκτή συγκέντρωση.

Η μορφολογία των επικαλύψεων εξετάστηκε με οπτική μικροσκοπία. Η διαβροχή των δειγμάτων ελέγχθηκε με μετρήσεις γωνίας επαφής και αξιολογήθηκε με βάση την τραχύτητα της επιφάνειας. Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης των MWCNTs στην τελική επίστρωση, ως προς την ενίσχυση της βιοεπιστρωτικής τους δράσης, με δοκιμές πεδίου στη Μεσόγειο θάλασσα.

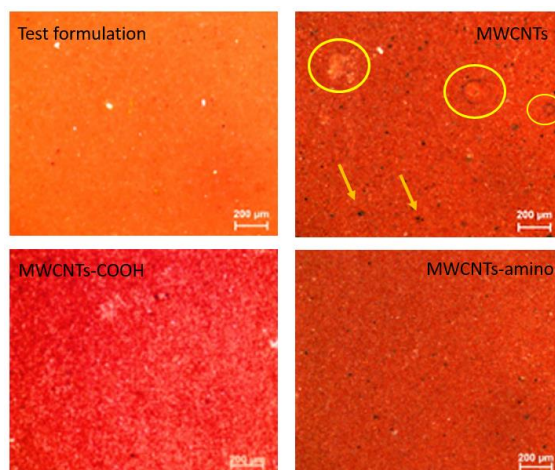


Εικόνα 37: Πειραματική διαδικασία παρασκευής αντιβιοεπιστρωτικής επικάλυψης με MWCNTs, επικάλυψη δοκιμών και έλεγχος συσσωματωμάτων.

5.2.2.3. Αποτελέσματα

Αποτίμηση Διασποράς

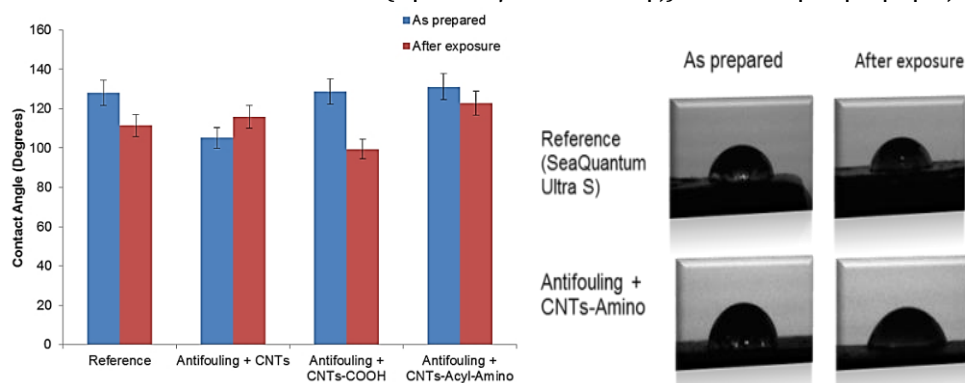
Σε αντιστοιχία με την περίπτωση των επιστρώσεων αποδέσμευσης, οι συγκεκριμένες επικαλύψεις εξετάστηκαν επιπλέον με οπτική μικροσκοπία για την ανίχνευση των συσσωματωμάτων. Λόγω του ότι οι επιστρώσεις δεν είναι διαυγείς, καθώς περιέχουν χρωστικές, επιλέχθηκε η διαμόρφωση του προσπίπτοντος φωτός. Στην Εικόνα 38 φαίνονται τόσο τα συσσωματώματα (30-40µm), όσο και οι αλλοιώσεις στην επιφάνεια της επίστρωσης για την περίπτωση των MWCNTs και MWCNT-COOH, αντίστοιχα.



Εικόνα 38: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας για έλεγχο διασποράς MWCNTs.

Διαβροχή Επιφανείας

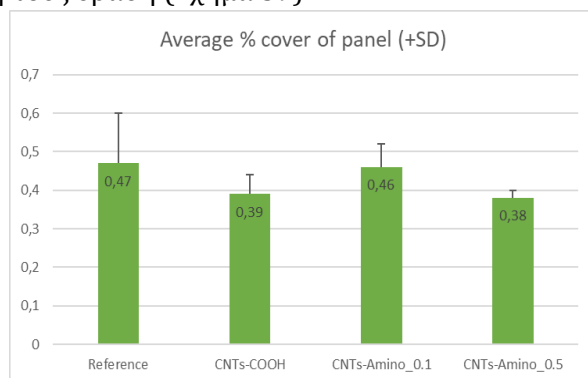
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαβρεξιμότητας της επιφάνειας με απεσταγμένο νερό, για όλα τα δείγματα, προ και μετά την εμβάπτισή τους σε θαλασσινό νερό για τρεις μήνες. Κατ' αυτόν τον τρόπο, αξιολογήθηκε τόσο η επίδραση των MWCNTs στη διαβροχή της αρχικής επικάλυψης μετά την εφαρμογή, όσο και επίδραση στην ανθεκτικότητα της επικάλυψης και της διατήρησης των ιδιοτήτων της (σε αυτή την περίπτωση, στην υδρόφοβη συμπεριφορά). Όπως φαίνεται από το Σχήμα 58, η πρόσθηκη τροποποιημένων MWCNTs με αμινομάδες, ενισχύει την υδρόφοβη συμπεριφορά της επικάλυψης, πριν και μετά την έκθεσή της στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι επικαλύψεις παρουσιάζουν γωνίες επαφής άνω των 90°, είναι δηλαδή υδρόφοβες. Μάλιστα, τόσο το δείγμα αναφοράς, όσο και οι επικαλύψεις με MWCNT-COOH και MWCNT-Amino (προ και μετά έκθεσης) είναι υπερυδρόφοβες.



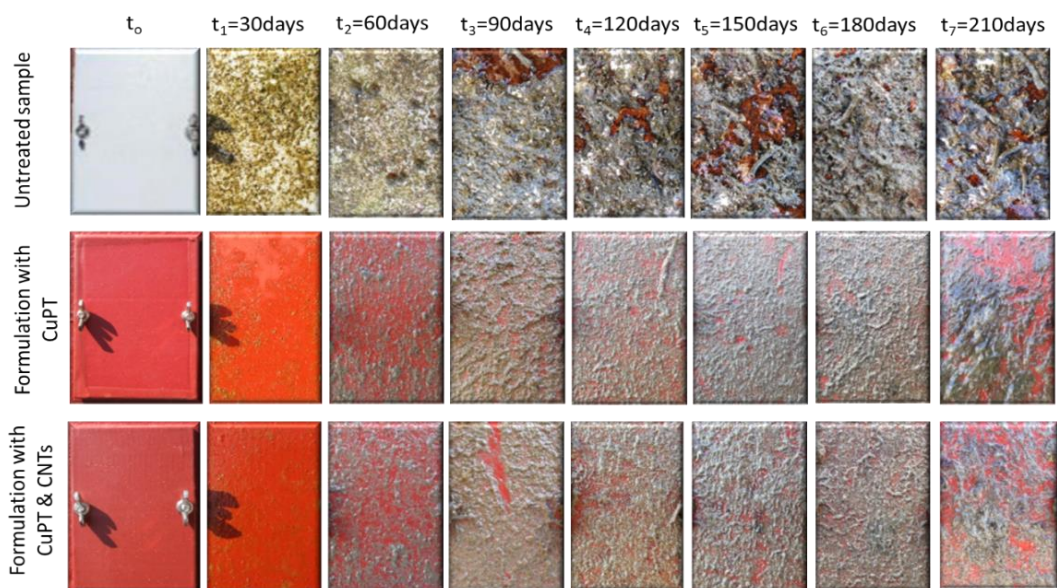
Σχήμα 58: Αποτελέσματα διαβρεξιμότητας αντιρρυπαντικών επικαλύψεων.

Αντιβιεπιστρωτική Δράση

Για την αποτίμηση της αντιβιεπιστρωτικής δράσης, τα δοκίμια εστάλησαν στη Μάλτα και σε συνεργασία με την εταιρεία AquaBioTech, εμβάπτιστηκαν στη Μεσόγειο θάλασσα για τρεις μήνες, σε ειδική στατική κατασκευή. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, τα δείγματα ανασύρονταν και φωτογραφίζονταν. Στα πλαίσια της διατριβής πραγματοποιήθηκαν δύο επισκέψεις στο χώρο των δοκιμών. Η Εικόνα 39 περιλαμβάνει όλες τις εικόνες που πάρθηκαν σε διάστημα 7 μηνών, για τα δείγματα αναφοράς (αρνητικό και θετικό) και για τις επικαλύψεις με MWCNTs τροποποιημένα με αμινομάδες. Διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση MWCNTs-Amino, σε 0.5% κ.β. περιεκτικότητα, βελτιώνει σημαντικά την απόδοση της τελικής επίστρωσης, χωρίς να επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, ενώ παράλληλα ενισχύει την αντιβιεπιστρωτική τους δράση (Σχήμα 59).



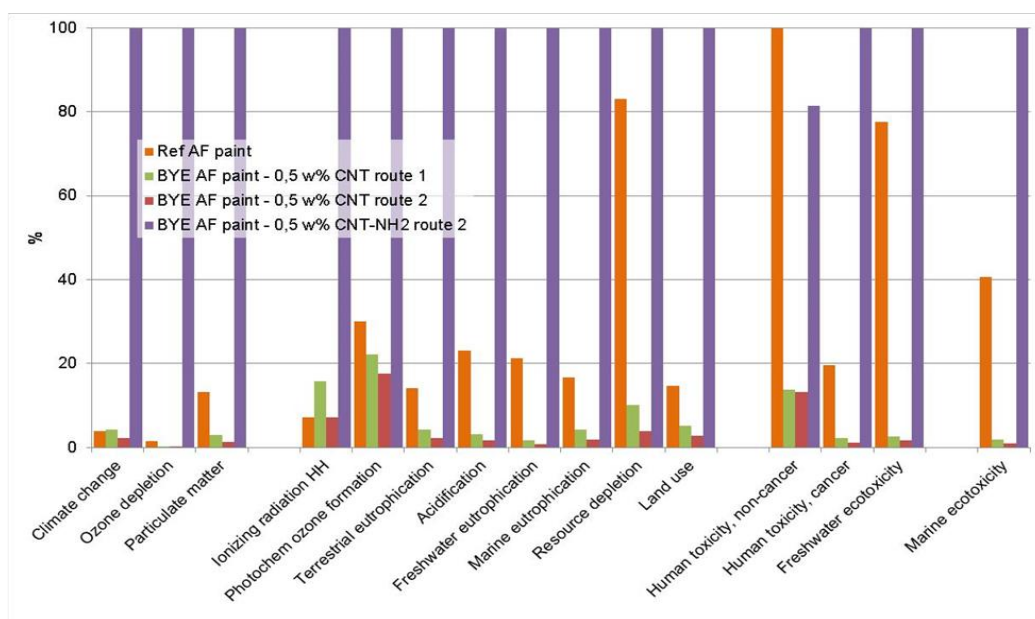
Σχήμα 59: Αντιβιεπιστρωτική δράση οργανικών επικαλύψεων ενισχυμένων με MWCNTs.



Εικόνα 39: Αξιολόγηση αντιβιοεπιστρωτικής δράσης συστήματος βαφής, ενισχυμένου με MWCNTs, σε δοκιμή πεδίου στη Μάλτα.

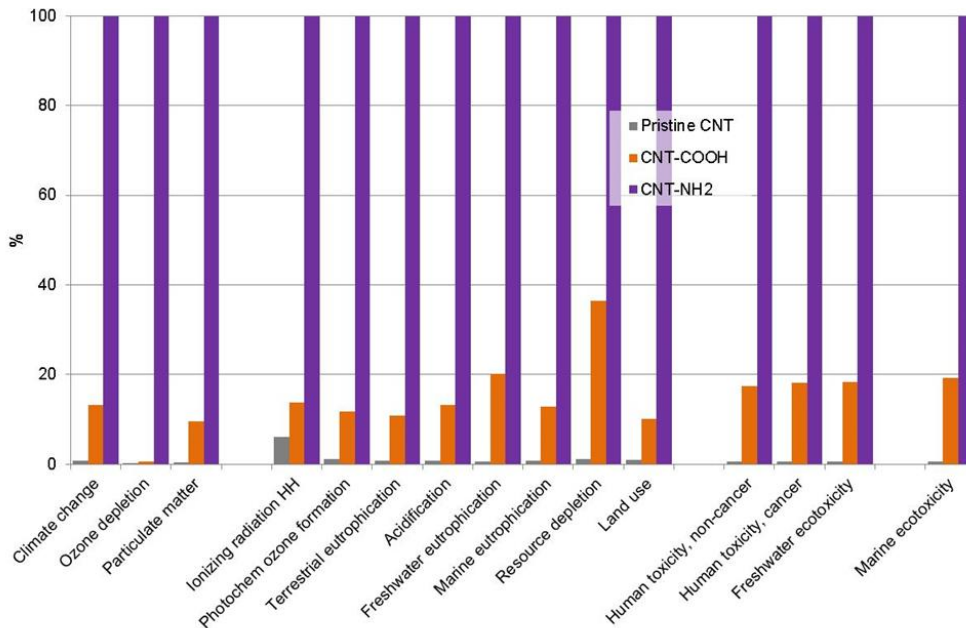
Μελέτη Βιωσιμότητας

Κατ' αντιστοιχία με τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 3, για την αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των δύο μεθοδολογιών TC-CVD, έτσι και στην περίπτωση αξιοποίησης των χημικά τροποποιημένων μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, είναι απαραίτητη η αποτίμηση των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων. Ειδικότερα, στη συγκεκριμένη εφαρμογή που προορίζεται για χρήση των νανوسύνθετων υλικών στο υδάτινο περιβάλλον, θα πρέπει να ελεγχθεί η επίδραση των υλικών σε ένα εύρος περιβαλλοντικών κατηγοριών. Έτσι, στο Σχήμα 60 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετά από μοντελοποίηση στο λογισμικό SimaPro, των επικαλύψεων που εξετάστηκαν. Η επίδραση των αμινομάδων είναι εντονότατη και αποδεικνύει ότι επιβαρύνει σημαντικά τις επιστρώσεις, σχεδόν σε όλες τις κατηγορίες.

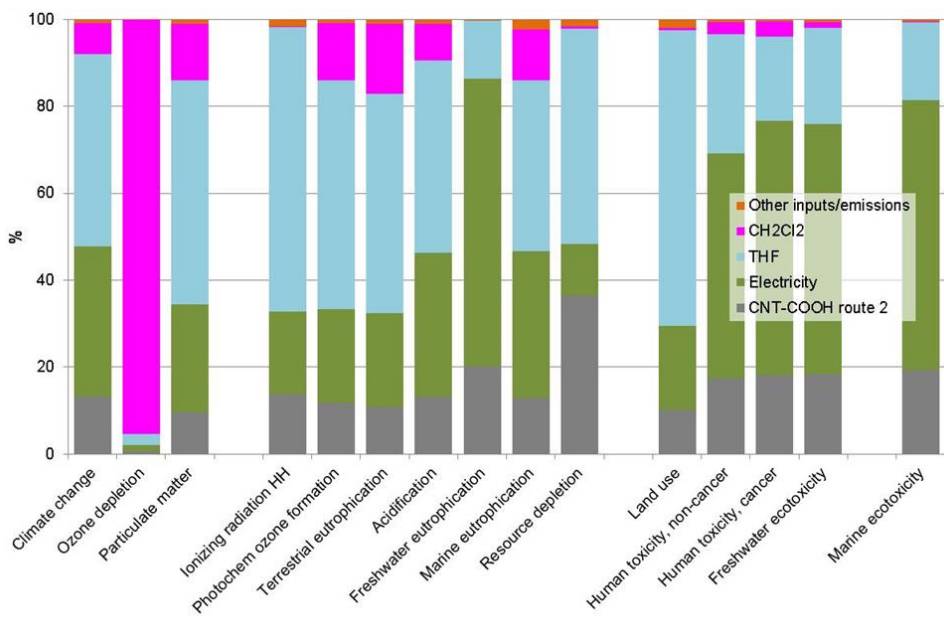


Σχήμα 60: Συγκριτικά αποτελέσματα περιβαλλοντικών επιπτώσεων αντιρρυπαντικών επικαλύψεων με MWCNTs.

Για το λόγο αυτό, επιλέγεται να γίνει μια λεπτομερής αξιολόγηση στην επίδραση που έχει η χημική τροποποίηση στους νανοσωλήνες άνθρακα, με στόχο να ποσοτικοποιηθεί το επιπλέον περιβαλλοντικό φορτίο. Στο Σχήμα 61 παρουσιάζονται οι επιπτώσεις σε όλες τις περιβαλλοντικές κατηγορίες, για τα τρία είδη MWCNTs (προ και μετά χημικής τροποποίησης). Είναι φανερό ότι η χημική τροποποίηση με αμινομάδες μπορεί να αυξήσει το περιβαλλοντικό φορτίο από 60% έως 90% σε σχέση με την προσάρτηση οξυγονούχων ομάδων. Αυτό οδηγεί στο ερώτημα εύρεσης των παραγόντων που προκαλούν τη συγκεκριμένη επιβάρυνση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 62, οι κύριοι επιβαρυντικοί παράγοντες είναι οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες (CCl₄ και THF).



Σχήμα 61: Συγκριτική παράθεση περιβαλλοντικών επιπτώσεων για κάθε βήμα χημικής τροποποίησης.



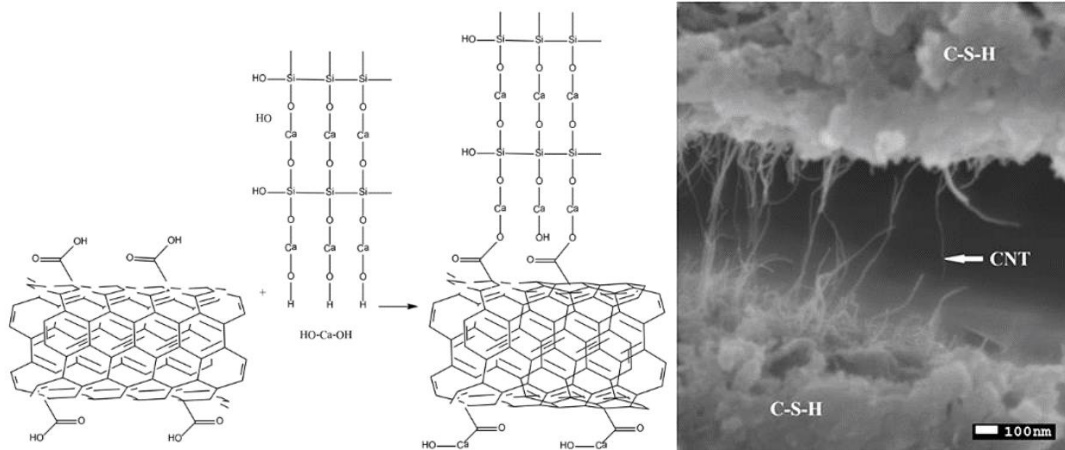
Σχήμα 62: Ανάλυση συνεισφοράς για την περίπτωση των MWCNTs με αμινομάδες.

5.3. Τσιμεντοκονιάματα

5.3.1. Επίδραση MWCNTs-COOH στις μηχανικές ιδιότητες τσιμεντοκονιαμάτων

5.3.1.1. Εισαγωγή

Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, τα CNTs χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς κυρίως ως πρόσθετα για να αυξήσουν την αντοχή των υλικών. Ένας κλάδος της βιομηχανίας στον οποίο υπάρχουν αρκετές προοπτικές για τη χρήση CNTs, είναι η βιομηχανία δομικών υλικών. Όπως έχει παρατηρηθεί ήδη από τους Nochaiya et al. [154], η προσθήκη MWCNTs σε τσιμέντο Portland αύξησε την αντοχή στην συμπίεση. Αυτό επιτεύχθηκε με την μείωση του πορώδους του τσιμέντου κατά την προσθήκη των νανοσωλήνων. Παρατηρήθηκαν επίσης καλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου και των νανοσωλήνων, με τους CNTs να δρουν ως πληρωτικό μέσο. Η χρήση των ινωδών δομών οδηγεί δυνητικά σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των κατασκευών από τσιμέντο, καθυστερώντας την ανάπτυξη των μικρορωγμών σε μακρορωγμές [155] (Εικόνα 40).

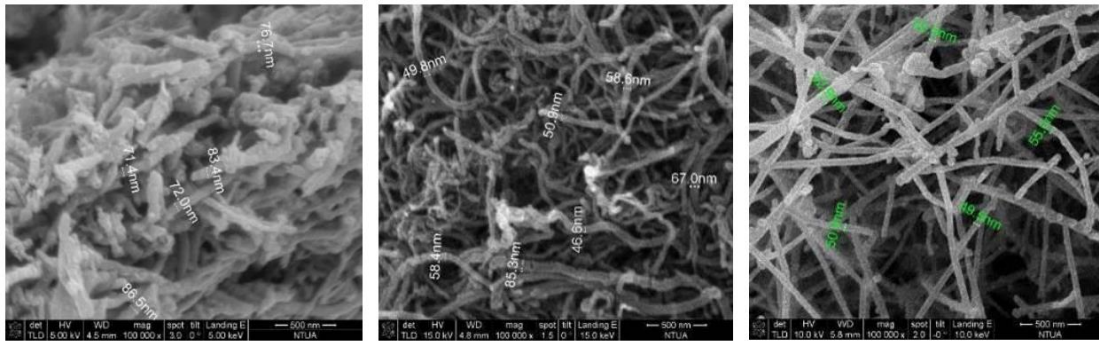


Εικόνα 40: Δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ καρβοξυλομάδων και προϊόντων ενυδάτωσης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H) τσιμεντοκονιάματος [124].

Έχοντας τις καλύτερες αποδόσεις μεταξύ των ανθρακικών υλικών, αναμένεται από τους νανοσωλήνες άνθρακα να ενισχύσουν σημαντικά τις αντοχές των σύνθετων από τσιμέντο [156]. Όμως, η ένταξη των νανοσωλήνων στο τσιμέντο οδηγεί σε πιο σύνθετες αλληλεπιδράσεις μέσα στο υλικό και νέοι παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψιν για την παραγωγή συνθέτων τσιμέντου – νανοσωλήνων άνθρακα. Οι παράγοντες αυτοί είναι: α) ο τύπος των νανοσωλήνων που θα χρησιμοποιηθούν, β) η τεχνική που θα υιοθετηθεί για την διασπορά των νανοσωλήνων στην μήτρα του τσιμέντου και γ) η εργασιμότητα της φρέσκιας πάστας τσιμέντου [157]. Τα συγκεκριμένα εξετάζονται στην πειραματική διαδικασία που προτείνεται παρακάτω.

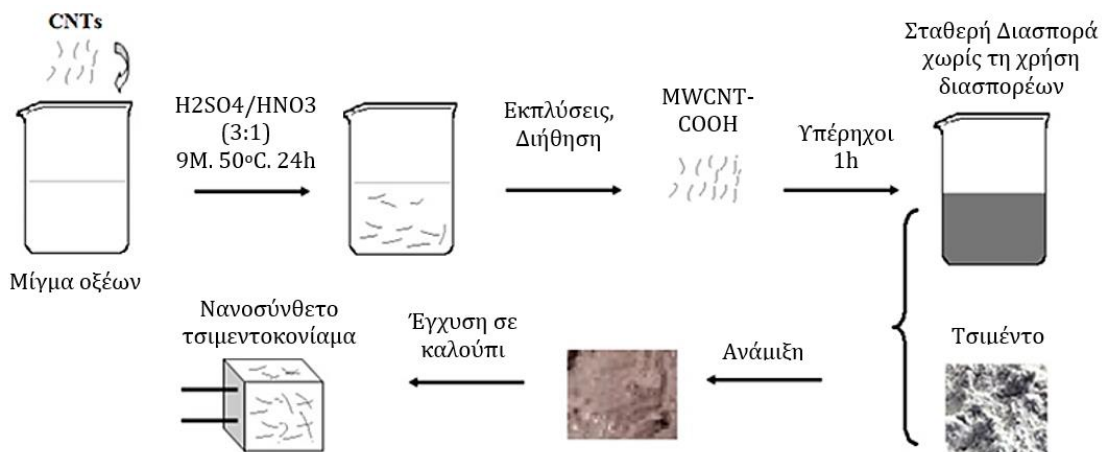
5.3.1.2. Πειραματική διαδικασία

Από τις μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα που συντέθηκαν στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής, επιλέχθηκαν τα MWCNTs που αναπτύχθηκαν στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD, με τις δύο μελετούμενες μεθόδους, στις βέλτιστες συνθήκες, καθώς και ένα εκ των δειγμάτων CNFs (Εικόνα 41).



Εικόνα 41: Εικόνες SEM μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα: MWCNTs από αιωρούμενο καταλύτη, MWCNTs από υποστηριζόμενο καταλύτη (κέντρο), CNFs (δεξιά)

Οι μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα, τροποποιήθηκαν χημικά στις βέλτιστες εκ των συνθηκών, όπως περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 4, για την προσάρτηση οξυγονούχων ομάδων. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν διασπορές σε νερό, οι οποίες προστέθηκαν στη σκόνη του τσιμεντοκονιάματος για τη δημιουργία πάστας (βλ. Σχήμα 63). Το μίγμα αποχύθηκε σε καλούπια για τη δημιουργία δοκιμίων, για μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 63: Πειραματική διαδικασία προετοιμασίας δοκιμίων τσιμεντοκονιαμάτων με MWCNT-COOH.

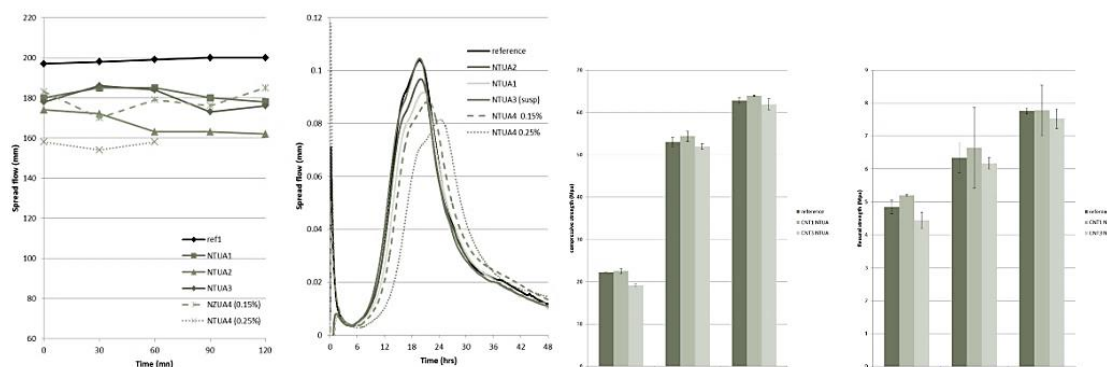
5.3.1.3. Αποτελέσματα

Εργασιμότητα της φρέσκιας πάστας τσιμέντου

Για τον έλεγχο της εργασιμότητας της φρέσκιας πάστας τσιμέντου, χρησιμοποιήθηκε μια αυτοσχέδια διάταξη δόνησης. Με τη διάταξη αυτή, είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν κύκλοι δόνησης χειροκίνητα και να μετρηθεί η διάμετρος της πάστας, όπως αυτή απλώνεται στην επιφάνεια. Για δεδομένο όγκο πάστας και μετά από 15 δονήσεις, μετρήθηκε η εξάπλωση της πάστας από διάμετρο 100mm σε διάμετρο 200mm. Εκ των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν, η περίπτωση των MWCNT-COOH που προήλθαν από τη μέθοδο του αιωρούμενου καταλύτη, έδειξαν αποδεκτά αποτελέσματα σε σχέση με την εργασιμότητα της πάστας (Πίνακας 25). Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκαν προκειμένου να εξεταστούν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Πίνακας 25: Μελέτη εργασιμότητας.

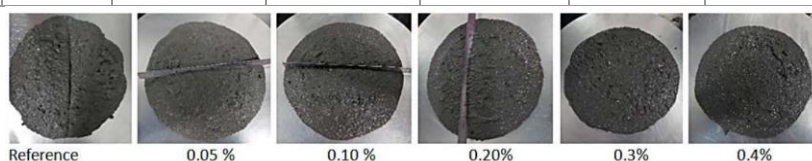
Δοκίμιο	Περιεκτικότητα (bwoc)	Ρεολογία	Κινητική	Μηχανικές Ιδιότητες
MWCNT-COOH (αιωρούμενος καταλύτης)	0.25%	Αποδεκτή	Αποδεκτή	Ικανοποιητικές
MWCNT-COOH (υποστηριζόμενος καταλύτης)	0.25%	Μη αποδεκτή	Αποδεκτή	Ασυμβατότητα
CNF-COOH	0.25%	Μη αποδεκτή	Μη αποδεκτή	Ασυμβατότητα



Από τις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν, αποδεικνύεται ότι οι περιεκτικότητες σε 0.3% και 0.4% MWCNT-COOH είχαν παραπλήσια εργασιμότητα με το δείγμα αναφοράς (Πίνακας 26).

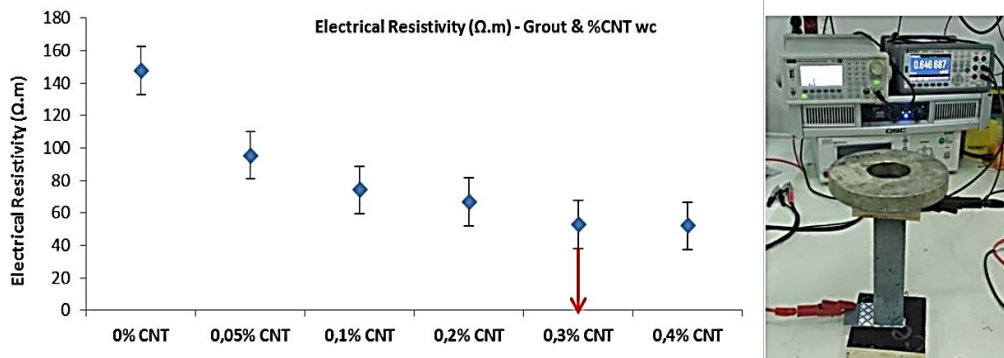
Πίνακας 26: Εργασιμότητα τσιμέντου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις MWCNT-COOH από αιωρούμενο καταλύτη.

Μίγμα	Ref	0.05% CNT	0.10% CNT	0.20% CNT	0.30% CNT	0.40% CNT
Τσιμέντο (Kg)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
% H ₂ O (wc)	12.5%	12.6%	13.0%	13.3%	13.8%	14.2%
Εργασιμότητα (mm)	190	175	200	175	180	190



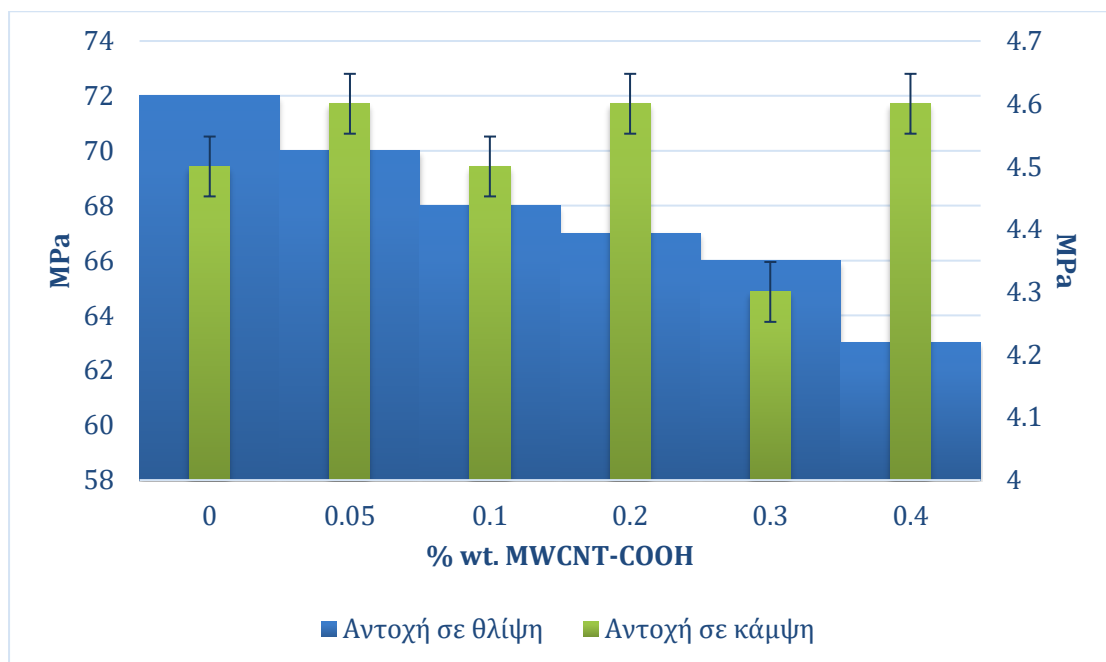
Αποτίμηση ηλεκτρικών & μηχανικών ιδιοτήτων τσιμεντοκονιαμάτων με MWCNT-COOH

Εν συνεχεία, εξετάστηκε η ηλεκτρική αντίσταση των δοκιμών κατά μήκος, για όλες τις συγκεντρώσεις. Από 0.3% κ.β. MWCNT-COOH και πάνω, φαίνεται η ηλεκτρική αντίσταση του δοκιμίου να μειώνεται σημαντικά, αποδεικνύοντας ότι τα CNTs επιδρούν στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του τσιμεντοκονιάματος.



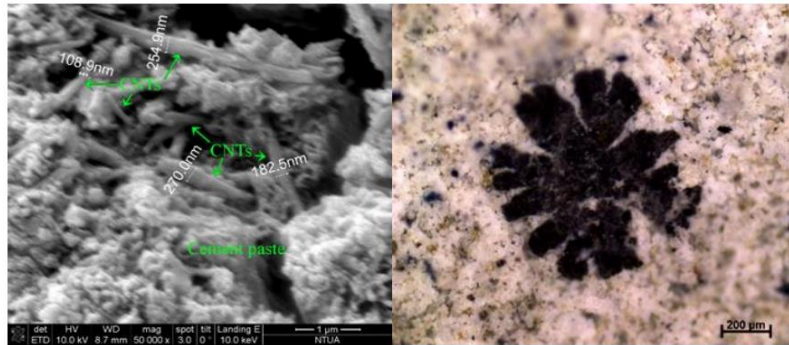
Σχήμα 64: Ηλεκτρική αντίσταση νανοσύνθετων τσιμεντοκονιαμάτων.

Τέλος, εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων σε δοκιμή συμπίεσης και κάμψης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 65. Στη δοκιμή συμπίεσης είναι εμφανές ότι όλα τα δοκίμια με MWCNT παρουσιάζουν μειωμένες αντοχές. Αντιθέτως, στη δοκιμή κάμψης, τα δοκίμια με 0.05%, 0.20% και 0.40% κ.β. MWCNT-COOH, έδειξαν αυξημένη αντοχή. Αντιθέτως, το δοκίμιο με 0.30% κ.β MWCNT-COOH, έδειξε τη μεγαλύτερη μείωση στην αντοχή κάμψης.



Σχήμα 65: Αντοχή σε θλίψη και κάμψη.

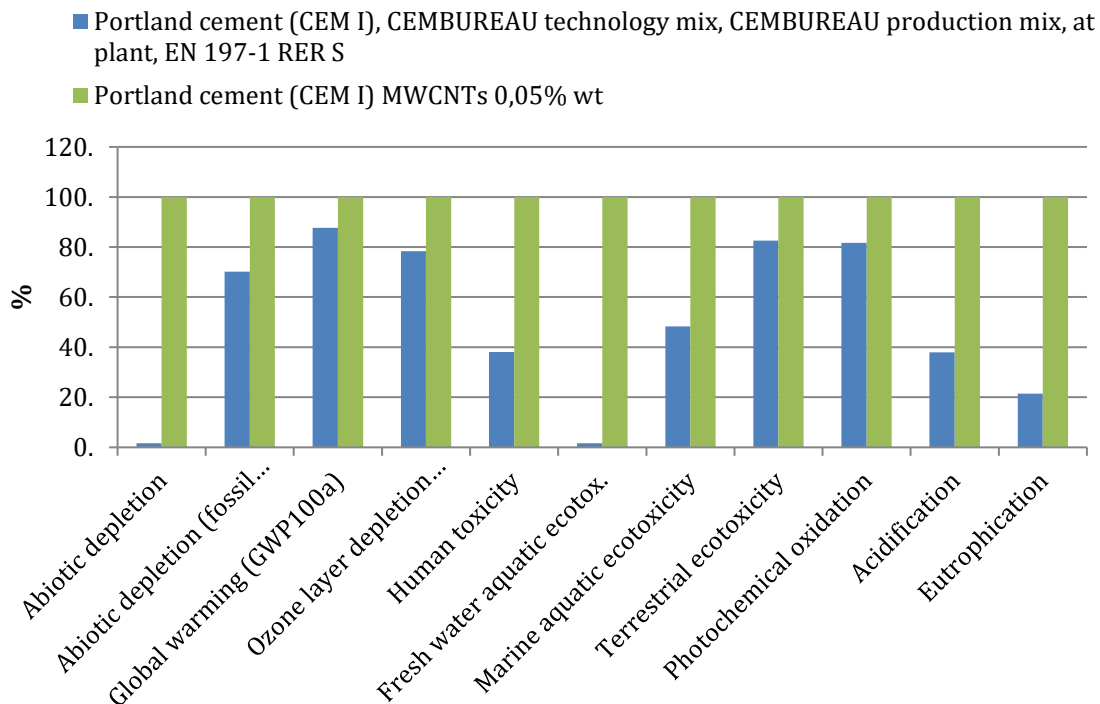
Το συγκεκριμένο δοκίμιο εξετάστηκε με οπτική μικροσκοπία και SEM (Εικόνα 42) και παρατηρήθηκε ότι τα MWCNT-COOH αλληλεπιδρούν επαρκώς με τη μήτρα και δημιουργούν επαφές μεταξύ τους, διευκολύνοντας τη ροή των φορτίων. Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται η αγωγιμότητα του δοκιμίου. Όμως, δημιουργούν παράλληλα συσσωματώματα τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων τσιμεντοκονιαμάτων να υποβαθμίζονται.



Εικόνα 42: Εικόνα SEM (αριστερά) και οπτικού μικροσκοπίου (δεξιά) διασπαρμένων MWCNT-COOH στο τσιμεντοκονίαμα.

Μελέτη Βιωσιμότητας

Κατ' αντιστοιχία με τη μελέτη βιωσιμότητας που πραγματοποιήθηκε στην περίπτωση των υφαλοχρωμάτων, που αφορούν μια βιομηχανική χρήση, γίνεται μια πρώτη εκτίμηση της αύξησης των περιβαλλοντικών κινδύνων στην περίπτωση χρήσης MWCNT-COOH στο τσιμεντοκονίαμα. Επιλέγεται η μικρότερη συγκέντρωση που δοκιμάστηκε (0.05% κ.β.) και αποδεικνύεται ότι σε ορισμένες περιβαλλοντικές κατηγορίες η επιβάρυνση μπορεί να φτάσει και το 100% (π.χ. οικοτοξικότητα υδάτων). Από την άλλη, σε άλλες βαρύνουσες κατηγορίες, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η επιβάρυνση είναι μόνο 10%.



Σχήμα 66: Περιβαλλοντικές επιπτώσεις προσθήκης MWCNT-COOH σε τσιμεντοκονίαμα.

Τα δεδομένα αυτά οφείλουν να συγκριθούν με την αύξηση του χρόνου ζωής ενός τσιμεντοκονιάματος που έχει ενισχυθεί με μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα, με στόχο να γίνει εξισορρόπηση της επιβάρυνσης σε σχέση με τη λειτουργικότητα αυτού σε βάθος χρόνου.

5.4. Αγωγή Μελάνια

5.4.1. Μη πτητικές μνήμες παραγόμενες με τη μέθοδο ψεκασμού

Λόγω του ότι στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής δόθηκε έμφαση στη δημιουργία σταθερών διασπορών σε υγρούς φορείς (νερό & οργανικοί διαλύτες), η τελευταία εφαρμογή που εξετάζεται είναι η χρήση των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα που συντέθηκαν, σε εφαρμογές ηλεκτρονικής και σε μη πτητικές μνήμες, ως αγωγή μελάνια.

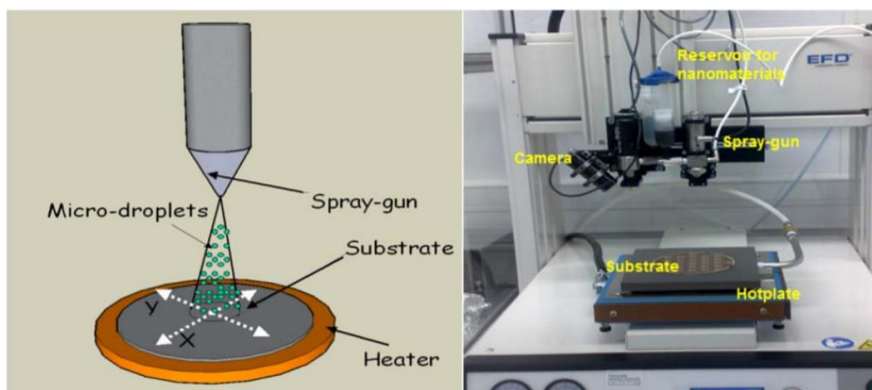
5.4.1.1. Εισαγωγή

Μια ιδιαίτερα καινοτόμος εφαρμογή που μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο δυναμικής εναπόθεσης με ψεκασμό είναι η κατασκευή ηλεκτρονικών μνημών χαμηλού κόστους που θα μπορούσαν να ενσωματωθούν σε εύκαμπτα, πλαστικά ή χάρτινα υποστρώματα [158]. Πράγματι, νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα έχουν βρει μεγάλο ενδιαφέρον για χρήση τους σε χαμηλού κόστους μνήμες, οι οποίες μπορούν να ενσωματωθούν σε ταυτότητες, άδειες οδήγησης, έξυπνες κάρτες ή έξυπνες συσκευασίες. Οι εφαρμογές αυτές δεν είναι υψηλών απαιτήσεων όπως προϋποθέτουν οι υπολογιστές, που αξιοποιούν μαγνητικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης, αλλά μπορούν να εφαρμοστούν σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά κυκλώματα, ακόμα και μιας χρήσης. Οι νανοδομές άνθρακα υπερέχουν έναντι άλλων πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες περιπτώσεις (π.χ. ευγενή μέταλλα), τόσο λόγω του κόστους τους όσο και λόγω των μειωμένων επιπτώσεών τους στο περιβάλλον [159].

5.4.1.2. Πειραματική Διαδικασία

Για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, χρησιμοποιήθηκαν CNFs που παράχθηκαν από το οριζόντιο σύστημα TC-CVD. Τα CNFs τροποποιήθηκαν χημικά σύμφωνα με τη διαδικασία χημικής τροποποίησης που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4, με στόχο την προσάρτηση οξυγονούχων ομάδων. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν διασπορές, χρησιμοποιώντας 10mg CNF-COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθησε φυγοκέντρηση για 20 λεπτά, στις 3000στροφές, με στόχο την απομάκρυνση πιθανών συσσωματωμάτων, που μπορούν να δημιουργήσουν δενδρίτες και να οδηγήσουν σε βραχυκύκλωμα της συσκευής.

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε μονοκρυστάλλος πυριτίου, ο οποίος επιμεταλλώθηκε με Ti/Pt. Για τον ξεκασμό τα δείγματα εστάλησαν στο Thales Research and Technology, προκειμένου να αξιοποιηθεί μια πρωτότυπη διάταξη δυναμικού ψεκασμού [160] (Εικόνα 43). Το ακροφύσιο κινείται στο επίπεδο σε εύρος 15cm × 15cm. Το υπόστρωμα τοποθετείται σε θερμαινόμενη βάση που φτάνει τους 250 °C. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας είναι σημαντική παράμετρος, καθώς η απότομη εξάτμιση του διαλύτη κατά την εναπόθεσή του στο υπόστρωμα αποτρέπει το “Coffee Ring Effect”, δηλαδή τη δημιουργία δακτυλίων στις σταγόνες της αγωγίμης διασποράς όπως αυτές εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ομοιόμορφη εναπόθεση του αγωγίμου μελανιού.

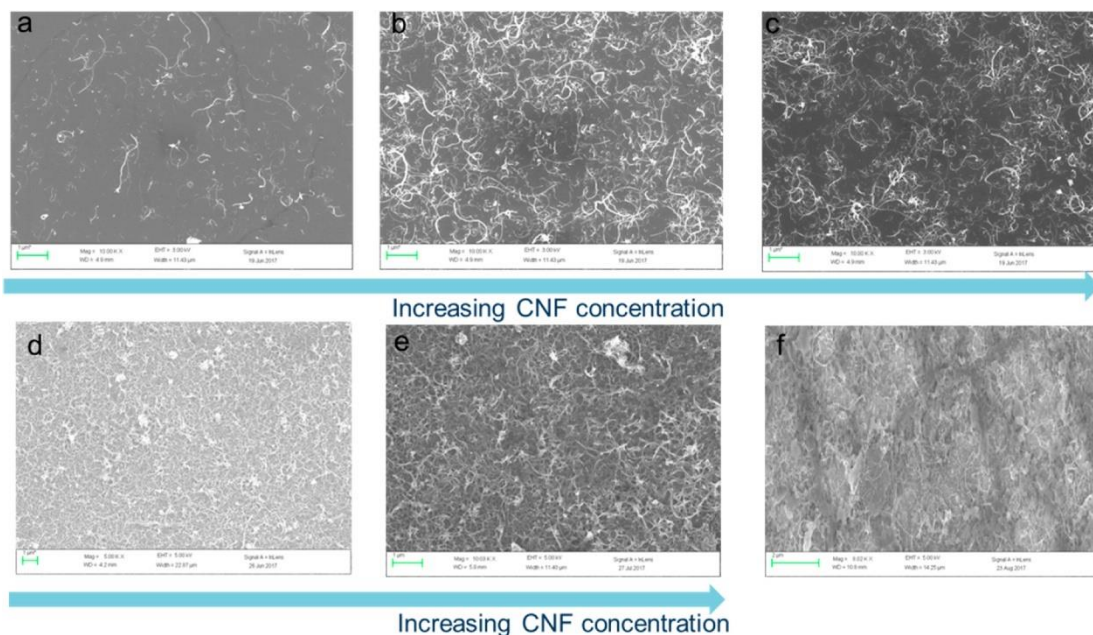


Εικόνα 43: Αρχή λειτουργίας και πρωτότυπη διάταξη δυναμικού ψεκασμού [159].

5.4.1.3. Αποτελέσματα

Αξιολόγηση Εναπόθεσης

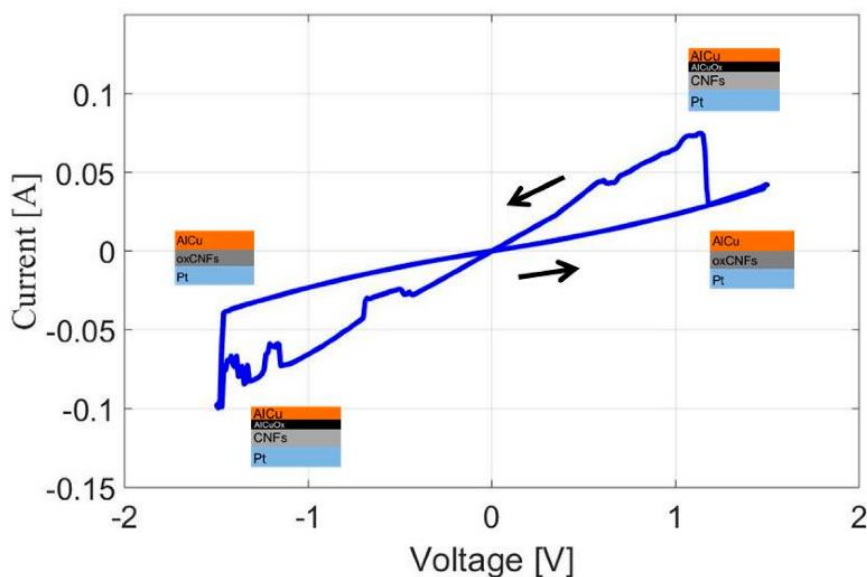
Στις παρακάτω εικόνες SEM (Εικόνα 44), μελετάται η εναπόθεση της διασποράς σε σχέση με το χρόνο, που συνεπάγεται τη συγκέντρωση των CNFs στην επιφάνεια. Η τελευταία εικόνα (f) αντιστοιχεί στον ψεκασμό 1L διασποράς, που αντιστοιχεί σε τελικό πάχος επικάλυψης 150 nm (πλήρης κάλυψη).



Εικόνα 44: Εικόνες SEM του αγώγιμου μελανιού μετά τον ψεκασμό: (a) $3 \mu\text{m}^{-1}$, (b) $6 \mu\text{m}^{-1}$, (c) $10 \mu\text{m}^{-1}$, (d) $15 \mu\text{m}^{-1}$, (e) $30 \mu\text{m}^{-1}$, (f) $60 \mu\text{m}^{-1}$ [161].

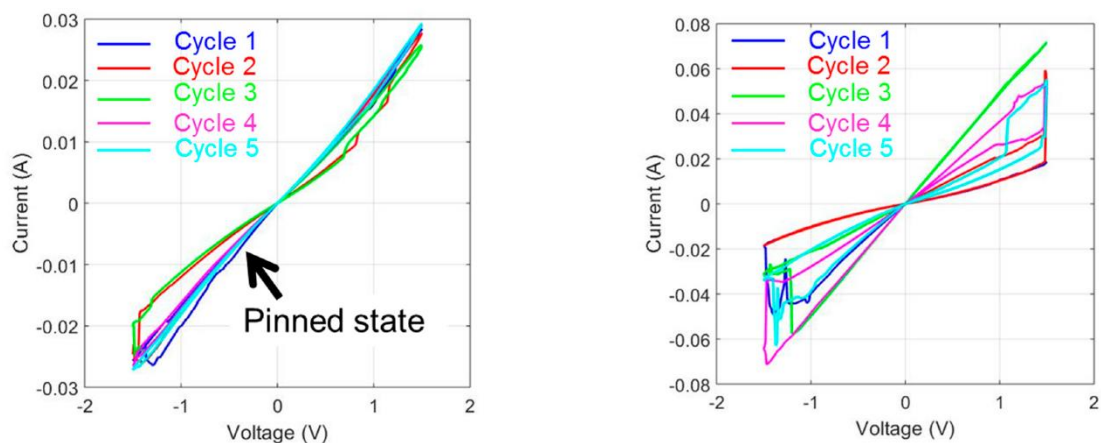
Αξιολόγηση Ηλεκτρικής Αντίστασης

Για να διερευνηθεί η αλλαγή στην αντίσταση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V), δύο επαφών (άνω και κάτω του δοκιμίου). Εφαρμόστηκε τάση από $0\text{V} \rightarrow +1.5\text{V} \rightarrow 0\text{V} \rightarrow -1.5\text{V}$ και μετρήθηκε το ρεύμα (Σχήμα 67). Η υστέρηση που εμφανίζεται στο διάγραμμα οφείλεται στη μετανάστευση των ατόμων οξυγόνου από τα CNF-COOH στο ηλεκτρόδιο AlCu (άνω πλάκα) και στην επιστροφή αυτών κατά την αντιστροφή της τάσης.



Σχήμα 67: Καμπύλη υστέρησης τάσης-ρεύματος.

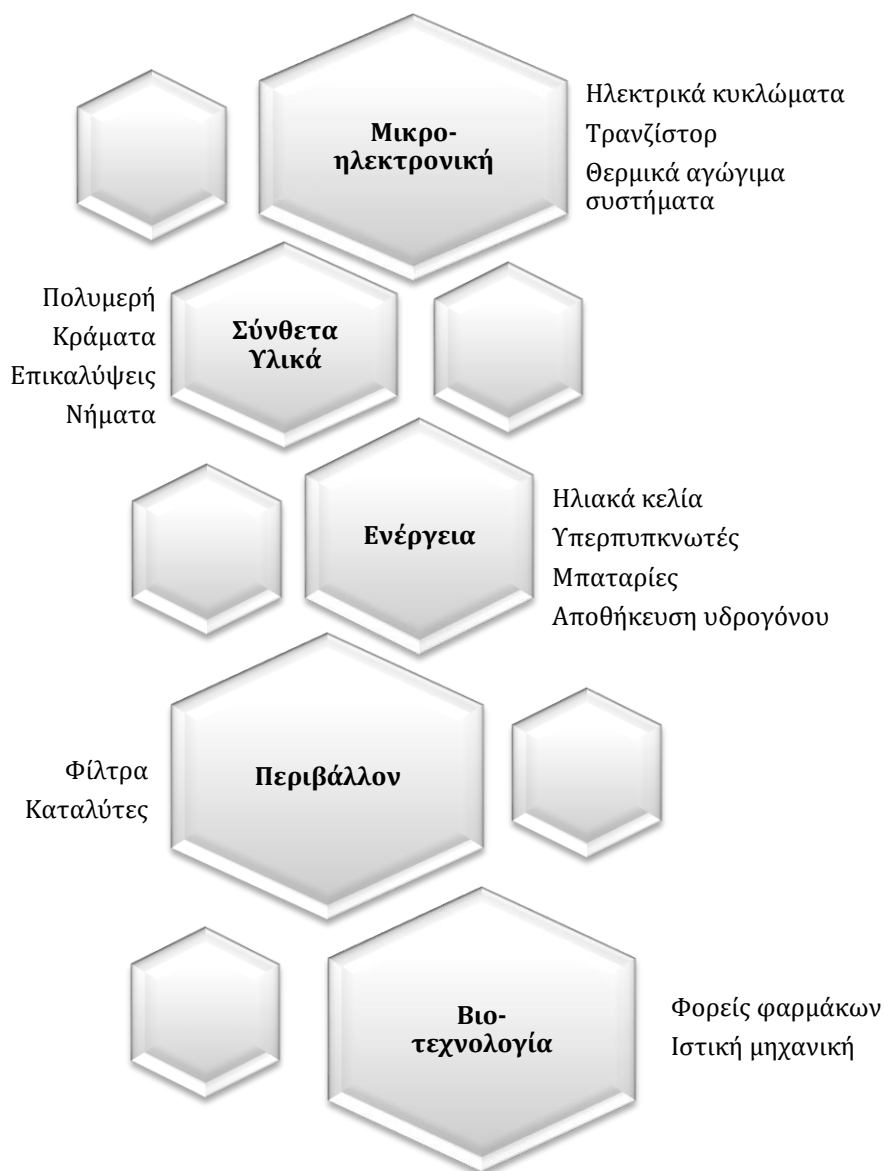
Πρέπει να σημειωθεί ότι η υψηλή καθαρότητα των CNFs είναι απαραίτητη για την επίτευξη της αγωγικής αυτής συμπεριφοράς. Στην περίπτωση των μη καθαρισμένων CNF, παρατηρήθηκε αλλοίωση της καμπύλης υστέρησης, δηλαδή εμφάνιση των ίδιων τιμών ρεύματος μετά από μερικούς κύκλους, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μνήμη παραμένει σε σταθερή και όχι δυναμική κατάσταση. Αντιθέτως, η χρήση CNFs υψηλής καθαρότητας (απομάκρυνση αμόρφου άνθρακα και υπολειμμάτων καταλύτη, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4), αποδεικνύει ότι η μνήμη παραμένει λειτουργική για 100 κύκλους (Σχήμα 68).



Σχήμα 68: Καμπύλες υστέρησης για CNF χωρίς καθαρισμό και χημική τροποποίηση (αριστερά), CNF-COOH (δεξιά) [161].

Η ανωτέρω προκαταρκτική μελέτη αποδεικνύει ότι οι αγωγικές διασπορές με μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα μπορούν να βρουν εφαρμογή σε ηλεκτρονικά μικροσυστήματα ως αγωγικά μελάνια.

Κλείνοντας το παρόν κεφάλαιο, αξίζει να αναφερθεί ότι οι μονοδιάστατες νανοδομές άνθρακα, μπορούν να βρουν χρήση σε ποικιλία εφαρμογών, όπως αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 69.



Σχήμα 69: Επιπλέον εφαρμογές μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η μελέτη που έλαβε χώρα στην παρούσα διδακτορική διατριβή ξεκίνησε αρχικά από ένα οριζόντιο σύστημα CVD εργαστηριακής κλίμακας, το οποίο και βελτιστοποιήθηκε. Στη συνέχεια, σχεδιάστηκε ένα απλό σύστημα CVD, σταθερής καταλυτικής κλίνης, με στόχο να αποδειχθεί η εφικτότητα ανάπτυξης μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα σε έναν κατακόρυφο αντιδραστήρα ιδιοκατασκευής. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε μετάβαση από τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη, σε μια αντίδραση με αιωρούμενο καταλύτη. Η διάταξη τροποποιήθηκε και λόγω της ευελιξίας της μεθόδου CVD, μια σειρά παραλλαγών έλαβαν χώρα. Η ανάπτυξη των CNTs φάνηκε να είναι εφικτή στις περισσότερες εκ των περιπτώσεων.

Αναλυτικότερα, στο οριζόντιο CVD εργαστηριακής κλίμακας, μελετήθηκαν αρχικά οι παράμετροι που επηρεάζουν την ανάπτυξη των μονοδιάστατων νανοδομών. Για την παραμετρική μελέτη που πραγματοποιήθηκε, διεξήχθη σειρά πειραμάτων με τον ίδιο καταλύτη (20% Fe σε υπόστρωμα ζεόλιθο) σε διαφορετικές συνθήκες ροής και θερμοκρασίας. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρατηρήθηκε ότι η ροή των αερίων επηρεάζει το μήκος, τη διάμετρο και το είδος των νανοδομών που παράγονται.

Συγκρίνοντας πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία και σε διαφορετικές ροές προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα: για ροή 200ml/min, αναπτύχθηκαν νανοσωλήνες με μεγαλύτερο μήκος σε σχέση με τη ροή των 300ml/min και 500 ml/min. Ειδικότερα για τη ροή 500ml/min, το μήκος των μονοδιάστατων νανοδομών ήταν ιδιαίτερα μικρό, λόγω του μικρού χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα.

Διεξήχθησαν επίσης πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης για MWCNTs, στο συγκεκριμένο σύστημα, αποδείχθηκε να είναι οι 700°C, ενώ αντίστοιχα η ανάπτυξη CNFs ευνοήθηκε στους 750°C. Οι δομές που αναπτύχθηκαν είχαν υψηλή καθαρότητα (>95%) και ικανοποιητική απόδοση. Τα βέλτιστα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν για ροή 300 ml/min, με το συγκεκριμένο συνδυασμό συνθηκών. Επίσης η κατανομή της διαμέτρου σε αυτές τις συνθήκες ήταν ομοιόμορφη και ίση με 60-70 nm. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες τα δείγματα παρουσίασαν μικρότερη καθαρότητα και σχηματίστηκαν και σφαιρικές δομές άνθρακα. Μάλιστα στην μέγιστη θερμοκρασία (850°C) και για τις μεγαλύτερες ροές (300 ml/min, 500 ml/min) ευνοήθηκε η ανάπτυξη μόνο νανοϊνών και όχι νανοσωλήνων.

Προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι προκλήσεις που εντοπίστηκαν στο οριζόντιο σύστημα CVD που μελετήθηκε, στην παρούσα διατριβή επιχειρήθηκε επιπλέον ο σχεδιασμός και η λειτουργία ενός κατακόρυφου συστήματος συνεχούς παραγωγής μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα, από το μηδέν, αξιοποιώντας τα οφέλη της CVD και διερευνώντας όλες τις παραμέτρους λειτουργίας, με στόχο το βέλτιστο σχεδιασμό για την επίτευξη συνεχούς παραγωγής CNTs/CNFs. Στην κατακόρυφη διευσθέτηση, ήταν δυνατή η συλλογή του παραγόμενου υλικού αξιοποιώντας τη δύναμη της βαρύτητας, εξοικονομώντας ένα επιπλέον στάδιο στη διεργασία. Έτσι, το υπόστρωμα μπορούσε να ανανεωθεί για την ανάπτυξη υλικού εκ νέου.

Πλέον, καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε νέες προκλήσεις, οι οποίες σχετίζονται με την αύξηση της παραγωγής ανά ώρα, κατόπιν διερεύνησης του βέλτιστου συνδυασμού πύδρων ενώσεων: πηγής άνθρακα και καταλύτη, λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση, αλλά και τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο των ουσιών. Παράλληλα, απαιτείται ο πλήρης έλεγχος της αντίδρασης. Τέλος, για τη βιώσιμη λειτουργία της διεργασίας, ανανεώσιμες πηγές άνθρακα οφείλουν να εξεταστούν, προκειμένου να ενισχυθεί η κυκλική οικονομία. Η παρούσα διατριβή δίνει το έναυσμα για περαιτέρω διερεύνηση γύρω από την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα. Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία και μπορούν να μελετηθούν. Αρχικά θα μπορούσε να γίνει μελέτη και των υπόλοιπων συνθηκών του αντιδραστήρα πέραν της θερμοκρασίας και της ροής του αερίου, όπως είναι η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει και η εύρεση διαφορετικού καταλύτη σε συνδυασμό με διαφορετικό υπόστρωμα και διαφορετικής πύδρου ένωσης του άνθρακα. Η αλούμινα είναι ένα υπόστρωμα που θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί χρησιμοποιώντας τους ήδη εξεταζόμενους μεταλλικούς καταλύτες, αλλά και με άλλα μέταλλα όπως το κοβάλτιο και το νικέλιο. Οι ίνες άνθρακα αποτελούν επίσης ένα πολλά υποσχόμενο υπόστρωμα για την ανάπτυξη νανοσωλήνων.

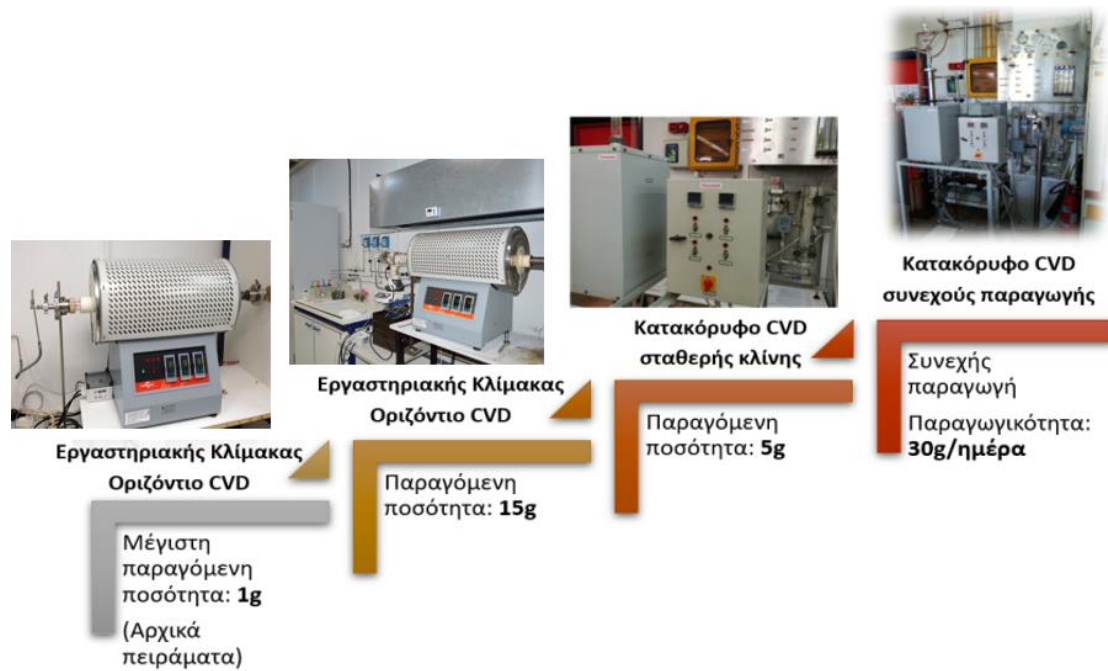
Όσον αφορά το κατακόρυφο σύστημα, προτείνεται να διερευνηθεί η χρήση του με τις κατάλληλες τροποποιήσεις, ώστε να συλλέγονται τα παραγόμενα CNTs στην έξοδο του αντιδραστήρα με αύξηση της ροής αζώτου. Έπειτα με τροφοδοσία νέου καταλύτη στο σύστημα μπορεί να συνεχιστεί η ανάπτυξη νανοσωλήνων και να μετατραπεί σε σύστημα συνεχούς παραγωγής. Ακόμα μένει να διερευνηθεί γιατί ο καταλύτης με παιπάλη δεν βοήθησε στην ανάπτυξη νανοσωλήνων στο κατακόρυφο σύστημα, ενώ στον οριζόντιο αντιδραστήρα παράχθηκαν νανοσωλήνες με καλή απόδοση και μάλιστα καλής ποιότητας. Η πιθανή αιτία εντοπίζεται στη γεωμετρία του κατακόρυφου αντιδραστήρα και προτείνεται να γίνουν δοκιμές σύνθεσης αφού τροποποιηθεί η διάταξη.

Σε ένα επόμενο βήμα θα μπορούσε να μελετηθεί η περιβαλλοντική επίδραση της διεργασίας. Τα απαέρια που προκύπτουν κατά την αντίδραση μπορούν να αναλυθούν ως προς την σύστασή τους και κριθεί με ποιον τρόπο μπορεί να γίνει η διαχείρησή τους που θα οδηγήσει και στη βελτίωση της διεργασίας και τη βιωσιμότητά της.

Η έρευνα βελτιστοποίησης των συνθηκών τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα, ώστε να καθίστανται υδρόφιλοι χωρίς να υποστούν αλλοίωση της δομής τους κρίνεται επιτυχής, με τις βέλτιστες συνθήκες να είναι η θερμοκρασία των 50°C και η συγκέντρωση των οξείων 9M. Ωστόσο η διαδικασία αφήνει περαιτέρω περιθώρια αριστοποίησης. Σε μελλοντική έρευνα, η διαδικασία συνεχούς ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα, μπορεί να εξελιχθεί με προσθήκη επιπλέον σταδίων για τον καθαρισμό των παραγόμενων υλικών, με στόχο την κατασκευή μίας πλήρους ολοκληρωμένης μεθόδου συνθέσεως ενός σταδίου από την εισαγωγή καταλύτη έως το τελικό προϊόν. Αυτή η ολοκληρωμένη διαδικασία θα μπορούσε να αναπτύξει μεγάλες ποσότητες CNTs/CNFs, υψηλής καθαρότητας, σε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με τις τρέχουσες διεργασίες που αφορούν ξεχωριστή διαδικασία καθαρισμού, επιτρέποντας την οικονομική και μαζική παραγωγή υψηλής ποιότητας νανοδομών άνθρακα.

Πλέον οι CNTs απαιτούνται σε μεγάλες ποσότητες για χρήση σε τόσες πολλές εφαρμογές και γίνεται κατανοητό ότι είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός μιας διάταξης που οδηγεί στη μαζική, και ιδανικά στην συνεχή, παραγωγή τους. Το κυρίως πρόβλημα στην

ανάπτυξη μιας τέτοιας τεχνολογίας βασισμένης στους CNTs είναι η δυσκολία στην κατανόηση των μηχανισμών ανάπτυξης και του ελέγχου στη δομή και τις διαστάσεις τους. Μια σημαντική συνέπεια είναι ότι τα υπάρχοντα δείγματα νανοσωλήνων είναι γενικά ένα μείγμα νανοσωλήνων με διαφορετικές δομές (διάμετρος και χειρομορφική γωνία). Αν και η ταξινόμηση των νανοσωλήνων ως συνάρτηση του τύπου τους έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο, ξεκινώντας από μια μη τυχαία διανομή σωλήνων θα μπορούσε να καταστήσει την εργασία της διαλογής ευκολότερη. Η ιδανική κατάσταση θα ήταν ο έλεγχος των χαρακτηριστικών των CNTs (διάμετρος, χειρομορφία, ελαττώματα, μήκος) απευθείας στο στάδιο σύνθεσης.



Σχήμα 70: Προοδευτική ανάπτυξη συστημάτων CVD από εργαστηριακή κλίμακα σε σύστημα συνεχούς παραγωγής.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, D. M. S., «Carbon nanofibers,» *Handbook of Nanomaterials*, Springer, 2011.
- [2] Y. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M. Dresselhaus, «Carbon nanofibers,» *Handbook of Nanomaterials*, Springer, 2011.
- [3] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, 354, pp. 56-58, 1991.
- [4] K. A. Χαριτίδης, «Νανοδομές, Νανοϋλικά,» pp. 125, 129, 134, 2012.
- [5] R. S. Ruoff et al., *C. R. Physique*, 4, pp. 994-995, 998, 1001, 2003.
- [6] L.-C. Qin, «Determination of the chiral indices (n,m) of carbon nanotubes by electron diffraction,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, pp. 31-48, 2007.
- [7] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, «Carbon Nanotubes,» *Topics in Applied Physics*, 111, pp. 5, 103-104, 168-170, 172, 2007.
- [8] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, «Unusual properties and structure of carbon nanotubes,» *Annual Review Of Materials Research*, 34, pp. 249-250, 2004.
- [9] R. Rajter, R. French, W. Ching, R. Podgornik, V. Parsegian, «Chirality-dependent properties of carbon nanotubes: electronic structure, optical dispersion properties, Hamaker coefficients and van der Waals–London dispersion interactions,» *RSC Advances*, . 3, 2013.
- [10] J. P. Salvetat et al., «Mechanical properties of carbon nanotubes,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, pp. 255, 258, 1999.
- [11] J. Wang; et al., «Study of Carbon Nanotubes Based on Higher Order Cauchy-Born Rule,» *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, pp. 230-231, 233, 2011.
- [12] E. Wong, P. Sheehan, C. Lieber, «Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength and Toughness of Nanorods and Nanotubes,» *Science*, 277, p. 1974, 1997.
- [13] M. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, «Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes,» *Nature*, 381, p. 678–680, 1996.
- [14] A. Krishnan, E. Dujardin, T. Ebbesen, P. Yianilos, M. Treacy, «Young's modulus of single-walled nanotubes,» *Physical Review B*, 58, pp. 14013-14019, 1998.

- [15] J.-P. Salvetat; et al, «Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes,» *Physical Review Letters*, 82, . 5, p. 947, 1999.
- [16] Z.W. Pan; et al., «Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes,» *Applied Physics Letters*, 74, pp. 3153-3154, 1999.
- [17] C. Li,T.-W. Chou, «A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes,» *International journal of solids and structures*, 40, p. 2497, 2003.
- [18] J. Lu, «Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes,» *Physical Review Letters*, 79, . 7, p. 1299, 1997.
- [19] M. Yu; et al., «Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties,» *Physical Review Letters*, 84, pp. 5552-5555, 2000.
- [20] T. Belytschko; et al., «Atomistic simulations of nanotube fracture,» *Physical Review*, 65.
- [21] D.A. Walters; et al., «Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes,» *Applied Physics Letters*, 74, pp. 3803-3085, 1999.
- [22] H.D. Wagner; et al., «Stress induced fragmentation of multiwall carbon nanotues in polymer matrix,» *Applied Physics Letters*, 72, p. 189, 1998.
- [23] F. Li et al., «Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes,» *Applied Physics Letters*, 77, p. 3163, 2000.
- [24] K. Jensen; et al., «Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes,» *Physical Review B*, 76, 2007.
- [25] M. R. Falvo et al., «Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain,» *Nature*, 389, p. 584, 1997.
- [26] O. Lourie, D. Cox,H. Wagner, «Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes,» *Physical Review Letters*, 81, . 8, pp. 1639-1641, 1998.
- [27] M. Nardelli, B. I. Yakobson,J. Bernholc, «Brittle and Ductile Behavior in Carbon Nanotubes,» *Physical Review Letters*, 81, 1998.
- [28] Κ. Κορδάτος, Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα "Φουρελένια - Νανοσωλήνες Άνθρακα", Αθήνα: ΕΜΠ, 2019.
- [29] J. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. Hurst,V. Meunier, «Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,» *Carbon*, 49, pp. 2581-2602, 2011.

- [30] K. Wepasnick, B. Smith, J. Bitter, D. Fairbrother, «Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, p. 1003–1014, 2010.
- [31] P. Bondavalli, G. Pognon, C. Galindo, «Method of depositing oxidized carbon-based micro-particles and nanoparticles». France Ευρεσιτεχνία WO2016124756, 2016.
- [32] C. Gommès, S. Blacher, K. Masenelli-Varlot, Ch. Bossuot, E. McRae, A. Fonseca, J.-B. Nagy, J.-P. Pirard, «Image analysis characterization of multi-walled carbon nanotubes,» *Carbon*, 41, pp. 2561-2572, 2003.
- [33] W. Zhu, D. Miser, W. Chan, M. Hajaligol, «Characterization of multiwalled carbon nanotubes prepared by carbon arc cathode deposit,» *Mater. Chem. Phys*, 82, p. 638, 2003.
- [34] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, «X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes,» *Chem. Phys. Lett.*, 344, . 1-2, pp. 13-17, 2001.
- [35] P. Lambin, A. Loiseau, C. Culot, L. Biro, «Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes,» *Carbon*, 40, pp. 1635-1648, 2002.
- [36] T. Belin, F. Epron, «Characterization methods of carbon nanotubes: a review,» *Materials Science and Engineering B*, 119, pp. 105-118, 2005.
- [37] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, «Raman spectroscopy of carbon nanotubes,» *Physics Reports*, 409, . 2, pp. 47-99, 2005.
- [38] L. Bokobza, J. Zhang, «Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites,» *Express Polymer Letters*, 6, pp. 601-608, 2012.
- [39] A. Jorio, M. Pimenta, A. Souza, R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, «Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering,» *New J. Phys.*, 139, . 1-17, 2003.
- [40] R. DiLeo, B. Landi, R. Raffaele, «Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy,» *J. Appl. Phys.*, 101, . 6, pp. 064301-1–5, 2007.
- [41] Y. Liu, C. Pan, J. Wang, «Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames,» *J. Mater. Sci.*, 39, από 21091-1094, p. 39, 2004.
- [42] L. Pang, J. Saxby, S. Chatfield, «Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles,» *J. Phys. Chem.*, 97, . 27, pp. 6941-2, 1993.

- [43] A. Lima, A. Musumeci, H.-W. Liu, E. Waclawik, G. Silva, «Purity evaluation and influence of carbon nanotube on carbon nanotube/graphite thermal stability.,» *Therm Anal Calorim*, 97, . 1, pp. 257-63, 2009.
- [44] O. Dunens, K. MacKenzie, A. Harris, «Synthesis of multiwalled carbon nanotubes on fly ash derived catalysts.,» *Environ. Sci. Technol.*, 43, . 20, pp. 7889-94, 2009.
- [45] M. Terrones, W. Hsu, H. Kroto, D. Walton, «Nanotubes: A Revolution in Materials Science and Electronics.,» *Mauricio Terrones 1 · Wen Kuang Hsu 2 · Harold W. Kroto 3 · David R.M. Walton 4*, 199, pp. 189-234, 1999.
- [46] A. Misra, P. Tyagi, P. Rai, D. Misra, «FTIR spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: a simple approach to study the nitrogen doping.,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7, . 6, pp. 1820-3, 2007.
- [47] N. Kouklin, M. Tzolov, D. Straus, A. Yin, J. Xu, «Infrared absorption properties of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition.,» *Appl. Phys. Lett.*, 85, . 19, p. 4463-5., 2004.
- [48] S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, «Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy.,» *J. Raman Spectrosc.*, 38, . 6, pp. 728-36, 2007.
- [49] C. Pham-Huu, N. Keller, V. Roddatis, G. Mestl, R. Schlogl, M. Ledoux, «Large scale synthesis of carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethane on nickel nanoclusters decorating carbon nanotubes.,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, p. 514, 2002.
- [50] Y. Lee, T. Cho, B. Lee, J. Rho, K. An, Y. Lee, «Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes.,» *J. Fluorine Chem.*, 120, p. 99, 2003.
- [51] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji, K. Tan, «Electronic Structure and Optical Limiting Behavior of Carbon Nanotubes.,» *Phys. Rev. Lett.*, 82, p. 2548, 1999.
- [52] R. Moraes, C. Matos, E. Castro, W. Schreiner, M. Oliveira, A. Zarbin, «The Effect of Different Chemical Treatments on the Structure and Stability of Aqueous Dispersion of Iron- and Iron Oxide-Filled Multi-Walled Carbon Nanotubes.,» *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, . 11, 2011.
- [53] C. Charitidis, P. Georgiou, M. Koklioti, A. Trompeta, V. Markakis, «Manufacturing nanomaterials: from research to industry.,» *Manufacturing Rev.*, 1, p. 11, 2014.
- [54] Α. Τρομπέτα, Α. Ντζιούνη, Γ. Κωνσταντόπουλος, Κ. Κορδάτος, Κ. Χαριτίδης, «Σχεδιασμός Κατακόρυφου Συστήματος Συνεχούς Παραγωγής Νανοσωλήνων Άνθρακα: Προκλήσεις, Προοπτικές,» *12ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*, Αθήνα, 2019.

- [55] P. M. Martin, «Handbook of deposition technologies for films and coatings,» *Science, Applications And Technology*, pp. 314-317, 2010.
- [56] A. Κουραβέλου, «Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης από ατμό,» Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών, 2008.
- [57] J. Sengupta, «Carbon Nanotube Fabrication at Industrial Scale: Opportunities and Challenges,» *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, Micro and Nano Technologies*, 9, pp. 172-194, 2018.
- [58] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, Y. Yang, «Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications,» 2014.
- [59] K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, W. Milne, «Catalytic synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers,» *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, USA, American Scientific Publishers, 2003, pp. 1-22.
- [60] C. See, A. Harris, «A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 997-1012, 2007.
- [61] Y. Li, K. Ji, Y. Duan, G. Meng, Z. Dai, «Effect of Hydrogen Concentration on the Growth of Carbon Nanotube Arrays for Gecko-Inspired Adhesive Applications,» *Coatings*, 7, p. 221, 2017.
- [62] Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu, «Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition,» *Carbon*, 42, . 4, p. 829, 2004.
- [63] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, «Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds,» *Appl. Catal.*, 199, . 2, p. 45, 2000.
- [64] Y. T. Lee, N. S. Kim, J. Park, J. B. Han, Y. S. Choi, H. Ryu, H. J. Lee, «Temperature dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000°C,» *Chem. Phys. Lett.*, 372, . 5-6, p. 853, 2003.
- [65] B. Liu, S. Lyu, S. Jung, H. Kang, C. Yang, J. Park, C. Park, C. Lee, «Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst,» *Chem. Phys. Lett.*, 383, . 1-2, p. 104, 2004.
- [66] C. Cullis, N. Franklin, «The pyrolysis of acetylene at temperatures from 500 to 1000°C,» *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 280, p. 139-152, 1964.

- [67] M. Kumar, Y. Ando, «Chemical Vapour Deposition of Carbon Nanotubes: Review of Growth Mechanism and Mass Production,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, p. 3741, 2010.
- [68] S. Musso, S. Porro, M. Giorcelli, A. Chiodoni, C. Ricciardi, A. Tagliaferro, «Macroscopic growth of carbon nanotube mats and their mechanical properties,» *Carbon*, 45, . 5, pp. 1133-1136, 2007.
- [69] Y. T. Lee, J. Park, «Temperature dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800-1100°C,» *J. Phys. Chem. B*, 106, . 31, p. 7614, 2002.
- [70] M. Kumar, Y. Ando, «Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support,» *Carbon*, 43, . 3, p. 533, 2005.
- [71] O. A. Nerushev, R. E. Morjan, D. I. Ostrovskii, M. Sveningsson, M. Jonsson, F. Rohmund, E. E. B. Campbell, «The temperature dependence of Fe-catalysed growth of carbon nanotubes on silicon substrates,» *Physica B* 2002, 323 (1-4), 51, . 323, . 1-4, p. 51, 2002.
- [72] W. Li, J. Wen, Y. Tu, Z. Ren, «Effect of gas pressure on the growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition,» *Appl. Phys. A*, 73, . 2, p. 259, 2001.
- [73] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, «In Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the hipco process: A parametric study,» *Proceedings of The 47th international symposium: Vacuum, thin films, surfaces/interfaces, and processing NAN06*, Boston, MA, 2001.
- [74] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, «Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide,» *Chem. Phys. Lett.*, 313, . 1-2, p. 91, 1999.
- [75] C. Lin, S. Lee, C. Hsu, C. Kuo, «Comparisons on properties and growth mechanisms of carbon nanotubes fabricated by highpressure and low-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition,» *Diamond Relat. Mater.*, 13, . 11-12, p. 2147, 2004.
- [76] M. Kumar, «Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism,» *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, London, InTechOpen, 2011.
- [77] L. Ying, Mohd-Salleh, M.A., H. Mohamed-Yusoff, S. Abdul-Rashid, J. Razak, «Continuous production of carbon nanotubes – A review,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, . 3, p. 367-376, 2011.

- [78] L. Su, J. Wang, F. Yu, Z. Sheng, H. Chang, C. Pak, «Continuous production of single wall carbon nanotubes by spray pyrolysis of alcohol with dissolved ferrocene,» *Chemical Physics Letters*, 420, . 4-6, p. 421–425, 2006.
- [79] R. Andrews, D. Jacques, A. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, et al, «Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization,» *Chemical Physics Letters*, 303, pp. 467-474, 1999.
- [80] S. Shukrulah, N. Mohamed, M.S.Shaharun, M.Y.Naz, «Mass Production of Carbon Nanotubes Using Fluidized Bed Reactor: A Short Review,» *Trends in Applied Sciences Research* 9, pp. 121-131, 2014.
- [81] Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-Z. Qian, F. Wei, «Carbon Nanotube Mass Production: Principles and Processes,» *CHEMSUSCHEM*, 2011.
- [82] H. Yu, Q. Zhang, F. Wei, W. Qian, G. Luo, «Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor: agglomerate structure and formation mechanism,» *Carbon*, 14, . 41, p. 2855–2863, 2003.
- [83] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, «The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor,» *Chem. Phys. Lett.*, 364, p. 568–572, 2002.
- [84] N. Popovska, K. Danova, I. Jipa, U. Zenneck, «Catalytic growth of carbon nanotubes on zeolite supported iron, ruthenium and iron/ruthenium nanoparticles by chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor,» *Powder Technol.*, . 207, pp. 17-25, 2011.
- [85] H. Kathyayini, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, «,» *J. Mol Catal. A: Chem.*, . 223, p. 129–136, 2004.
- [86] M. Corrias, B. Caussat, A. A., J. Durand, Y. Kihn, P. Kalck, P. Serp, «Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process,» *Chem. Eng. Sci.*, 58, . 19, p. 4475–4482, 2003.
- [87] C. Xu, Z. Zhu, «One-step preparation of highly dispersed metal-supported catalysts by fluidized-bed MOCVD for carbon nanotube synthesis,» *Nanotechnology*, . 15, p. 1671–1681, 2004.
- [88] M. Cabero, I. Ramos, A. Ruiz, «Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor,» *J. Catal.*, . 215, p. 305–316, 2003.
- [89] S. Porro, S. Musso, M. Vinante, L. Vanzetti, M. Anderle, F. Trotta, A. Tagliaferro, «Purification of carbon nanotubes grown by thermal CVD,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 37, . 1-2, pp. 58-61, 2007.

- [90] S. Musso, G. Fanchini, A. Tagliaferro, «Growth of vertically aligned carbon nanotubes by CVD by evaporation of carbon precursors,» *Diamond and Related Materials*, 14, . 3-7, pp. 784-789, 2005.
- [91] A. Trompeta, M.A. Koklioti, D. Perivoliotis, I. Lynch, C. Charitidis, «Towards a holistic environmental impact assessment of carbon nanotube growth through chemical vapour deposition,» *J. Clean. Prod.*, 129, pp. 384-394, 2016.
- [92] H. Chen, A. Roy, J. Baek, L. Zhu, J. Qu, L. Dai, «Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications,» *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 70, . 3-6, pp. 63-91, 2010.
- [93] C. Veríssimo I, S. Moshkalyov, A. Ramos II, J. Gonçalves I, O. Alves III, J. Swart, «Different carbon nanostructured materials obtained in catalytic chemical vapor deposition,» *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, . 6, 2006.
- [94] S. Nasir, M. Hussein, Z. Zainal, N. Yusof, S. Zobir, I. Alibe, «Potential Valorization of By-product Materials from Oil Palm: A review of Alternative and Sustainable Carbon Sources for Carbon-based Nanomaterials Synthesis,» *BioResources*, 14, . 1, pp. 2352-2388, 2019.
- [95] M. Scarselli, P. Castrucci, F. Nicola, I. Cacciotti, F. Nanni, E. Gatto, M. Venanzi, M. Crescenzi, «Applications of three-dimensional carbon nanotube networks,» *Beilstein J. Nanotechnology*, 5, pp. 792-798, 2015.
- [96] N. Das, A. Dalai, J. Mohammadzadeh, J. Adjaye, «The effect of feedstock and process conditions on the synthesis of high purity CNTs from aromatic hydrocarbons,» *Carbon*, 44, 11, pp. 2236-2245, 2006.
- [97] B. Louis, G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, T. Dintzer, S. Galvagno, G. Centi, M. Ledoux, C. Pham-Huu, «High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst,» *Catal. Today*, 102-103, pp. 23-28, 2005.
- [98] K. Flemström, A. Pålsson, «An Interpretation of the CPM Data Quality Requirements in Terms of ISO/TS 14048 Data Documentation Format,» CHALMERS University of Technology, Göteborg, 2003.
- [99] C. Frizzo, A. Santos, N. Paroul, L. Serafini, E. Dellacassa, D. Lorenzo, P. Moyna, «Essential oils of camphor tree (*cinnamomum camphora* nees & eberm) cultivated in Southern Brazil,» *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 43, 3, pp. 313-316, 2000.
- [100] H. Stichnothe, F. Schuchardt, «Life cycle assessment of two palm oil production systems,» *Biomass Bioenergy*, 35, 9, pp. 3976-3984, 2011.

- [101] O. Griffiths, J. O'Byrne, L. Torrente–Murciano, M. Jones, D. Mattia, M. McManus, «Identifying the largest environmental life cycle impacts during carbon nanotube synthesis via chemical vapour deposition,» *J. Clean. Prod.*, 42, pp. 180-189, 2013.
- [102] H. Cordes, «Production of ferrocene compounds». USA Ευρεσιτεχνία US3217022 A, 9 November 1965.
- [103] D. Plata, P. Gschwend, C. Reddy, «Industrially synthesized single-walled carbon nanotubes: compositional data for users, environmental risk assessments, and source apportionment,» *Nanotechnology*, 19, 18, p. 185706, 2008.
- [104] D. Plata, A. Hart, C. Reddy, P. Gschwend, «Early evaluation of potential environmental impacts of carbon nanotube synthesis by chemical vapor deposition,» *Environ. Sci. Technol.*, 43, 21, pp. 8367-8373, 2009.
- [105] W. Liu, A. Aziz, S. Chai, A. Mohamed, C. Tye, «The effect of carbon precursors (methane, benzene and camphor) on the quality of carbon nanotubes synthesised by chemical vapour decomposition,» *Physica*, 43, 8, pp. 1535-1542, 2011.
- [106] T. Schmitt, A. Biris, D. Miller, A. Biris, D. Lupu, S. Trigwell, Z. Rahman, «Analysis of effluent gases during the CCVD growth of multi-wall carbon nanotubes from acetylene,» *Carbon*, 44, 10, pp. 2032-2038, 2006.
- [107] S. Musso, M. Zanetti, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, L. Costa, «Gas chromatography study of reagent degradation during chemical vapor deposition of carbon nanotubes,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, 6, pp. 3593-3598, 2009.
- [108] F. Petrakli, A. Gkika, A. Bonou, P. Karayannis, E. Koumoulos, D. Semitekolos, A. Trompeta, N. Rocha, R. Santos, G. Simmonds, G. Monaghan, G. Valota, G. Gong, C. Charitidis, «End-of-Life Recycling Options of (Nano)Enhanced CFRP Composite Prototypes Waste—A Life Cycle Perspective,» *Polymers*, 12, 9, p. 2129, 2020.
- [109] V. Upadhyayula, D. Meyer, M. Curran, M. Gonzalez, «Life cycle assessment as a tool to enhance the environmental performance of carbon nanotubes: a review,» *J. Clean. Prod.*, 26, pp. 37-47, 2012.
- [110] G. Norris, «The requirement for congruence in normalisation,» *Int. J. LCA*, 6, 2, pp. 85-88, 2001.
- [111] A. Sleeswijk, L. Oers, J. Guinée, J. Struijs, M. Huijbregts, «Normalisation in product life cycle assessment: an LCA of the global and European economic systems in the year 2000,» *Sci. Total. Environ.*, 390, 1, pp. 227-240, 2008.
- [112] M. Abad, J. Sánchez-López, A. Berenguer-Murcia, V. Golovko, M. Cantoro, A. Wheatley, A. Fernández, B. Johnson, J. Robertson, «Catalytic growth of carbon

nanotubes on stainless steel: Characterization and frictional properties,» *Diamond and Related Materials*, 17, 11, pp. 1853-1857, 2008.

- [113] T. Maruyama, S. Naritsuka, «Initial Growth Process of Carbon Nanotubes in Surface Decomposition of SiC,» p. 30.
- [114] A. Trompeta, E. Koumoulos, I. Kartsonakis, C. Charitidis, «Advanced characterization of by-product carbon film obtained by thermal chemical vapor deposition during CNT manufacturing,» *Manufacturing Rev.*, 4, p. 9, 2017.
- [115] A. Ferrari, «Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,» *Solid State Communications*, 143, pp. 47-57, 2007.
- [116] A. Leyland, A. Matthews, «Design criteria for wear-resistant nanostructures and glassy-metal coatings,» *Surface and Coatings Technology*, 17-178, pp. 317-324, 2004.
- [117] C. Charitidis, E. Koumoulos, D. Dragatogiannis, «Nanotribological behavior of carbon based thin films: friction and lubricity mechanisms at the nanoscale,» *Lubricants*, 2, pp. 22-47, 2013.
- [118] S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim, H. S. Choi, H. J. Lim, S. J. Yang, C. R. Park, «Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers,» *Carbon*, 50, pp. 3-33, 2012.
- [119] P.-C. Maa, N. A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Composites: Part A*, . Composites: Part A, p. 1345-1367, 2010.
- [120] M. Lebron-Colon, e. al., «Surface oxidation study of single wall carbon nanotubes,» *Nanotechnology*, 22, pp. 1,4, 2011.
- [121] X. Devaux et al., «Covalent Functionalization of HiPco Single-Walled Carbon Nanotubes: Differences in the Oxidizing Action of H₂SO₄ and HNO₃ during a Soft Oxidation Process,» *ChemPhysChem*, pp. 2692-2693, 2015.
- [122] P.-C. Ma et al., «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Composites : Part A*, pp. 1351-1352, 2010.
- [123] D. Bikiaris et al., «Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene,» *Polymer Degradation and Stability*, p. 954, 2008.

- [124] O. Kharissova, L. Martínez, B. Kharisov, «Advances in Carbon Nanostructures,» *Recent Trends of Reinforcement of Cement with Carbon Nanotubes and Fibers*, InTech, 2016.
- [125] F. Aviles et al., «Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization,» *Carbon*, 47, pp. 2971, 2975, 2009.
- [126] K. Esumi et al., «Chemical treatment of carbon nanotubes,» pp. 279-280, 1995.
- [127] F. Ferreira, L. Cividanes, F. Brito, B. de Menezes, W. Franceschi, E. Simonetti, G. Thim, *Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes*, Springer, 2016.
- [128] G. Németh, D. Datz, H. Tóháti, Á. Pekker, K. Kamarás, «Scattering near-field optical microscopy on metallic and semiconducting carbon nanotube bundles in the infrared,» *Phys. Status Solidi B*, 253, . 12, pp. 2413-2416, 2016.
- [129] E. Koumoulos, T. Parousis, A. Trompeta, I. Kartsonakis, C. Charitidis, «Investigation of MWCNT addition into poly-dimethylsiloxane-based coatings,» *Plastics, Rubber and Composites*, 45, . 3, pp. 106-117, 2016.
- [130] J. McMurry, «Οργανική Χημεία,» *Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων, αντιδράσεις πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης*, Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2008, pp. 987-989.
- [131] P. Vardakas, Z. Skaperda, F. Tekos, A. Trompeta, C. Charitidis, D. Kouretas, «An integrated approach for assessing the in vitro and in vivo redox-related effects of nanomaterials,» *Under preparation*, 2021.
- [132] K. Kyriakidou, D. Brasinika, A. Trompeta, E. Bergamaschi, I. Karoussis, C. Charitidis, «In vitro cytotoxicity assessment of pristine and carboxyl-functionalized MWCNTs,» *Food and Chemical Toxicology*, 141, p. 111374, 2020.
- [133] M. Allegri, D. Perivoliotis, M. Bianchi, M. Pagliaro, M. Koklioti, A. Trompeta, E. Bergamaschi, O. Bussolati, C. Charitidis, «Toxicity determinants of multi-walled carbon nanotubes: The relationship between functionalization and agglomeration,» *Toxicology Reports*, 3, pp. 230-243, 2016.
- [134] M. Allegri, D. K. Perivoliotis, M. Bianchi, M. Chiu, A. Pagliaro, M. Koklioti, A.-F. Trompeta, E. Bergamaschi, O. Bussolati, C. Charitidis, «Toxicity determinants of multi-walled carbon nanotubes: The relationship between functionalization and agglomeration,» *Toxicology Reports*, 3, pp. 230-243, 2016.
- [135] A. Trompeta, I. Preiss, F. Ben-Ami, Y. Benayahu, C. Charitidis, «Toxicity testing of MWCNTs to aquatic organisms,» *RSC Advances*, 9, . 63, pp. 36707-36716, 2019.
- [136] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. d. Heer, «Carbon Nanotubes - The Route Toward Applications,» *Science*, 297, p. 787, 2002.

- [137] Z. Spitalskya, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, «Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,» *Prog. Polym. Sci.*, 35, pp. 357-401, 2010.
- [138] A. Trompeta, E. Koumoulos, S. Stavropoulos, T. Velmachos, G. Psarras, C. Charitidis, «Assessing the critical multifunctionality threshold for optimal electrical, thermal, and nanomechanical properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites for aerospace applications,» *Aerospace*, 6, 1, p. 7, 2019.
- [139] Z. Hana, A. Fina, «Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review,» *Progress in Polymer Science*, 36, p. 914–944, 2011.
- [140] A. Berkovich, J. Hower, D. Jacques, T. Rantell, «Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing,» https://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2001_37.3.pdf, Online, 2001.
- [141] M. AlQadhi, N. Merah, Z. Khan, K. Mezghani, Z. Gasem, M. Adinoyi, «Effect of sonication and high shear mixing parameters on nanoclay dispersion in epoxy,» *ECCM15—15th European Conference on Composite Materials*, Venice, Italy, 2012.
- [142] Y. Huang, S. Ahir, E. Terentjev, «Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix,» *Phys. Rev. B*, 73, p. 125422, 2006.
- [143] G. Psarras, «Conductivity and dielectric characterization of polymer nanocomposites,» *Polymer Nanocomposites: Physical Properties and Applications*, Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, 2010, pp. 31-69.
- [144] G. Psarras, «Charge transport properties in carbon black/polymer composites,» *J. Polym. Sci. Part B*, 45, p. 2535–2545, 2007.
- [145] Y. Sun, Y. Lang, T. Sun, Q. Liu, Y. Pan, Z. Qi, N. Ling, Y. Feng, M. Yu, Y. Ji, Z. Zhang, «Antifouling potential of multi-walled carbon nanotubes-modified chlorinated rubber-based composites on the colonization dynamics of pioneer biofilm-forming eukaryotic microbes,» *Biodegradation*, 149, p. 104921, 2020.
- [146] M. Callow, J. Callow, «Marine biofouling: a sticky problem,» *Biologist*, 49, 1, pp. 1-5, 2002.
- [147] E. Koumoulos, A. Darivaki, C. Charitidis, «CNTs/polymer nanocomposites for antifouling activity: surface properties and perspectives,» *10th Panhellenic Conference of Chemical Engineering*, Patra, 2015.
- [148] L. Cavas, P. Yildiz, P. Mimigianni, A. Sapalidis, S. Nitodas, «Reinforcement effects of multiwall carbon nanotubes and graphene oxide on PDMS marine coatings,» *Journal of Coatings Technology and Research*, 15, pp. 105-120, 2018.

- [149] S. F. Nitodas, A. Stefopoulos, F. Katsaros, Z. Sideratou, «Novel Carbon Nanotubes-Based Coatings for Marine Applications,» *Nanotech Conference & Expo*, Washington DC, 2013.
- [150] A. Beigbeder, R. Mincheva, M. Pettitt, M. Callow, M. C. J. A. Callow, P. Dubois, «Marine Fouling Release Silicon/Carbon Nanotube Nanocomposite Coatings: On the Importance of the Nanotube Dispersion State,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, pp. 2972-2978, 2010.
- [151] A. Leyland, A. Matthews, «On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour,» *Wear*, 246, . 1-2, pp. 1-11, 2000.
- [152] A. Beigbeder, P. Degee, S. Conlan, R. Mutton, A. Clare, M. Pettitt, M. Callow, J. Callow, P. Dubois, «Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings,» *Biofouling*, 24, pp. 291-302, 2008.
- [153] J. Dustebek, C. Kandemir-Cavas, S. Nitodas, L. Cavas, «Effects of carbon nanotubes on the mechanical strength of self-polishing antifouling paints,» *Prog. Org. Coat.*, 98, pp. 18-27, 2016.
- [154] T. Nochaiya, A. Chaipanich, «Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials,» *Applied Surface Science*, . 257, p. 1941–1945, 2011.
- [155] S. Parveen et al., «A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites,» *Journal of Nanomaterials*, p. 1, 2013.
- [156] G.Y. Li; et al., «Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes,» *Carbon*, p. 1240, 2005.
- [157] S. J. Chen et al., «Carbon nanotube-cement composites: A retrospect,» *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*, pp. 254-260, 2011.
- [158] P. Bondavalli, *Graphene and related nanomaterials: Properties & Applications*, Amsterdam: Elsevier, 2017.
- [159] P. Bondavalli, D. Pribat, P. Legagneux, M. Martin, L. Hamidouche, L. Qassym, G. Feugnet, A. Trompeta, C. Charitidis, «Deposition of graphene and related nanomaterials by dynamic spray-gun method: a new route to implement nanomaterials in real applications,» *Journal of Physics: Materials*, 3, 2, p. 032002, 2019.

- [160] P. Bondavalli, P. Legagneux, L. Gorintin, «Method for Depositing Nanoparticles on a Surface and Corresponding Nanoparticle Depositing Appliance.». France WO2012049428, 2012.
- [161] P. Bondavalli, M. Martin, L. Hamidouche, A. Montanaro, A. Trompeta, C. Charitidis, «Nano-Graphitic based Non-Volatile Memories Fabricated by the Dynamic Spray-Gun Deposition Method,» *Micromachines*, 10, 2, p. 95, 2019.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΟΡΙΖΟΝΤΙΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ TC-CVD

A/A	Precursor	Precursor Quantity (gr)	Catalyst	Catalyst Mass (g)	Catalyst Approach	Substrate	Inert Gas	Inert Gas Flow (mL/min)	Precursor Flow (mL/min)	Temperature (°C)	Reaction Time (min)	Product Form	Product Quantity (g)
2	C10H16O	4,000	C10H10Fe	0.2	Floating	Quartz tube	Nitrogen	300	-	800	-	powder	-
3	C10H16O	4,000	C10H10Fe	0.2	Floating	Si wafer	Nitrogen	-	-	900	-	powder	-
4	C10H16O	4,000	C10H10Fe	0.2	Floating	Si wafer	Nitrogen	-	-	850	-	powder	-
5	C10H16O	4,000	C10H10Fe	0.2	Floating	Si wafer	Nitrogen	-	-	750	-	powder	-
6	C10H16O	4,000	C10H10Fe	0.2	Floating	Si wafer	Nitrogen	-	-	750	-	powder	-
7	C2H2	-	C10H10Fe	0.2	Floating	Quartz tube	Nitrogen	220	80	950	-	film & powder	-
8	C2H2	7,898	Al2O3/Fe	0.2	Supported	Quartz	Nitrogen	210	120	780	60	powder	-
9	C2H2	6,582	Al2O3/Fe	0.3	Supported	Boat	Nitrogen	210	120	800	50	powder	-
10	C2H2	-	-	-	Supported	Boat	Nitrogen	-	-	-	-	powder	-
11	C2H2	-	-	0.338	Supported	Boat	Nitrogen	200	100	800	-	powder	0.08
12	C2H2	3,291	-	0.226	Supported	Si wafer & Ceramic Boat	Nitrogen	200	150	700	20	powder	0.066
13	C2H2	3,291	-	0.220	Supported	Si wafer & Ceramic Boat	Nitrogen	200	150	700	20	powder	0.57
14	C2H2	7,405	Al2O3/Fe	0,305	Supported	Si wafer & Ceramic Boat	Nitrogen	200	150	800	45	powder	3,67
15	C2H2	7,405	Al2O3/Fe	0.503	Supported	Si wafer	Nitrogen	200	150	800	45	powder	0.138
16	C2H2	9,873	Al2O3/Fe	0,215	Supported	Si wafer	Nitrogen	200	150	800	60	powder	2,5
17	C2H2	9,873		0,215	Supported	Si wafer	Nitrogen	200	150	800	60	powder	0,815
18	C2H2	9,873		0,215	Supported	SI wafer	Nitrogen	200	150	800	60	powder	0,61
19	C10H16O	12,560	C10H10Fe	0,61	Floating	Quartz tube	Nitrogen	300	-	800	-	powder	0,275
20	C2H2	9,873		0,215	Supported	Si wafer	Nitrogen	200	150	800	60	powder	1,45
21	C2H2	9,873		0,215	Supported	Si wafer	Nitrogen	200	150	800	60	powder	1,54
22	C2H2	7,898	Fe/Zeolite	0,215	Supported	-	Nitrogen	230	120	700	60	powder	2,291
23	C2H2	1,975	Fe/Zeolite	0,215	Supported	-	Nitrogen	70	30	800	60	powder	0,954

24	C2H2	1,975	Fe/Alumina	0,215	Supported	-	Nitrogen	70	30	700	60	powder	1,06
25	C10H16O	24,000	C10H10Fe	1,2	Floating	-	Nitrogen	100	-	700	-	powder	0,174
26	C10H16O	12,000	C10H10Fe	0.6	Floating	-	Nitrogen	100	-	700	-	powder	0.034
27	C10H16O	12,000	C10H10Fe	0.6	Floating	-	Nitrogen & Oxygen	100	-	800	-	powder	0.342
28	C10H16O	12,000	C10H10Fe	0.6	Floating	-	Nitrogen & Oxygen	330	-	700	-	powder	0.048
29	C2H2	6,582	Al2O3/Fe	0,215	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	700	60	powder	2,234
30	C2H2	6,582	Fe/Alumina	0,215	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	800	60	powder	1,18
31	C2H2	6,582	Fe,Mo/Alumina	0,215	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	60	powder	2,656
32	C10H16O	30,000	C10H10Fe	1,5	Floating	-	Nitrogen	330	-	800	20	powder	0,212
33	C2H2	6,582	Al2O3/Fe	0,807	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	60	powder	3,88
34	C2H2	6,582	Al2O3/Fe	0,4	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	60	powder	2,2
35	C2H2	13,164	Al2O3/Fe	0,4	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	120	powder	3,4
36	C2H2	13,164	Al2O3/Fe	0,4	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	120	powder	4,01
37	C2H2	14,810	Al2O3/Fe	0,415	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	135	powder	4,832
38-F1	C2H2	18,101	Al2O3/Fe	0,33	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	165	powder	5,309
38-F2	C2H2	18,101	Al2O3/Fe	0,33	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	165	powder	5,309
39	C2H2	19,746	Al2O3/Fe	0,35	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	180	powder	6,77
40	C10H16O	4,000	C10H10Fe	0.2	Floating	-	Nitrogen	330	-	800	20	carpet	0.130
41	C2H2	14,810	Al2O3/Fe	0,22	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	135	powder	0,514
42-F1	C2H2	19,746	Al2O3/Fe	0,31	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	180	powder	6,54
42-F2	C2H2	19,746	Al2O3/Fe	0,31	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	180	powder	6,54
43	C10H16O	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	-	Nitrogen	330	-	-	80	carpet	5,77
44	C10H16O	114,286	C10H10Fe	5,714	Floating	-	Nitrogen	330	-	850	75	carpet	3,8
45	C10H16O	104,762	C10H10Fe	5,238	Floating	-	Nitrogen	450	-	850	90	carpet	3,8
46	C10H16O	104,762	C10H10Fe	5,238	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	500	-	850	100	carpet	3,8

47	C10H160	104,762	C10H10Fe	5,238	Floating	Si wafer	Nitrogen	450	-	850	120	carpet	2,55
47B	C10H160	104,762	C10H10Fe	5,238	Floating	Metal Tube	Nitrogen	450	-	850	120	powder	5,3
48	C10H160	104,762	C10H10Fe	5,238	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	400	-	850	105	carpet	4,1
49	C10H160	104,762	C10H10Fe	5,238	Floating	3x Si wafer	Nitrogen	400	-	850	120	carpet	4,11
50	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	400	-	850	105	carpet	4,1
51	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	400	-	850	150	carpet	5
52	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	380	-	850	105	carpet	4,575
53	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	400	-	850	100	carpet	4,4
54	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	400	-	850	105	carpet	4,13
55	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	380	-	850	100	carpet	3,35
56	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	380	-	850	110	carpet	5,55
57	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	380	-	850	130	carpet	5,08
58	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	380	-	850	110	carpet	3,77
58w	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	Metal Tube	Nitrogen	380	-	850	110	powder	2,155
59	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	380	-	850	90	carpet	5,335
60	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	380	-	850	140	carpet	3,71
61	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0,217	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	240	powder	5,314
62	C10H160	50,000	C10H10Fe	2,5	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	300	-	960	45	film	-
63	C2H2	52,656	Fe/Zeolite	0,217	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	700	480	powder	5,26
64	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	390	-	850	60	carpet	4,56
65	C2H2	39,492	Al2O3/Fe	0,35	Supported	-	Nitrogen	230	100	800	360	powder	5,5
66	C2H2	43,441	Al2O3/Fe	0,35	Supported	-	Nitrogen	230	110	700	360	powder	7,55
67	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	360	-	850	120	carpet	4,675
68	C10H160	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	360	-	850	90	carpet	4,245
69	C2H2	13,164	Fe/Zeolite	0,222	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	800	120	powder	-
70	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0,216	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	800	240	powder	7,00
71	C2H2	26,328	Al2O3/Fe	0,226	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	800	240	powder	5,60

72	C2H2	26,328	Al2O3/Fe	0,217	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	700	240	powder	5,424
73	C2H2	44,758	Fe/Zeolite	0,221	Supported	Si wafer	Nitrogen	400	170	800	240	powder	8,336
74	C10H16O	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	Si wafer	Nitrogen	390	-	850	50	carpet	1
75	C2H2	18,430	Fe/Zeolite	0,23	Supported	Si wafer	Nitrogen	160	70	700	240	powder	3,95
76	C2H2	44,758	Fe/Zeolite	0,217	Supported	Si wafer	Nitrogen	400	170	700	240	powder	6,53
77	C2H2	18,430	Fe/Zeolite	0,226	Supported	Si wafer	Nitrogen	160	70	850	240	powder	1,13
78	C2H2	44,758	Fe/Zeolite	0,232	Supported	Si wafer	Nitrogen	400	170	850	240	powder	6,96
79	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0,225	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	7,76
80	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0,217	Supported	Si wafer	Nitrogen	230	100	850	240	powder	4,185
81	C2H2	18,430	Fe/Zeolite	0,216	Supported	Si wafer	Nitrogen	160	70	750	240	powder	3,436
82	C2H2	44,758	Fe/Zeolite	0,21	Supported	Si wafer	Nitrogen	400	170	750	240	powder	6,813
83	C2H2	18,430	Fe/Zeolite	0,227	Supported	Si wafer	Nitrogen	160	70	800	240	powder	2,044
84	C10H16O	95.24g	C10H10Fe	4,762	Floating	Si Wafer	Nitrogen	380	-	850	115-120	carpet	-
85	C10H16O	95.24g	C10H10Fe	4,762	Floating	Si Wafer	Nitrogen	410	-	850	130	carpet	-
86	C10H16O	95.24g	C10H10Fe	4,762	Floating	Si Wafer	Nitrogen	350	-	850	105	carpet	-
87	C2H2	32,910	Fe, Mo/Zeolite	0,224	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	300	powder	5,428
88	C2H2	26,328	Fe, Mo/Zeolite	0,217	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	4,088
89	C2H2	26,328	Fe, Mo/Zeolite	0,215	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	9,3
90	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0,21	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	4,85
91	C2H2	26,328	Fe, Mo/Zeolite	0,22	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	3,225
92	C2H2	26,328	Fe, Mo/Zeolite	0,215	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	4,64
93	C2H2	26,328	Al2O3/Fe	0,22	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	2,68
94	C2H2	26,328	Al2O3/Fe	0,218	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	3,75
95	C2H2	26,328	Al2O3/Fe	0,231	Supported	Si Wafer	Nitrogen	230	100	750	240	powder	3,65
96	C10H16O	95.24g	C10H10Fe	4,762	Floating	2x Si wafer	Nitrogen	380	-	850	60	carpet	-
97	C10H16O	95.24g	C10H10Fe	4,762	Floating	SI wafer & Iron nanoparticles	Nitrogen	380	-	850	60	carpet	-
98	C10H16O	95.24g	C10H10Fe	4,762	Floating	SI wafer & Iron nanoparticles	Nitrogen	380	-	850	15	carpet	-

99	C2H2	6,582	Fe/Alumina	0,115	Supported	-	Nitrogen	230	100	700	60	powder	0,99
100	C10H16O	95,240	C10H10Fe	4,762	Floating	Si wafer & CFs	Nitrogen	380	-	850	10	carpet & coating	-
101	C10H16O	100,000	C10H10Fe	5	Floating	2x Si wafer (1 with woven CFs)	Nitrogen	380	-	850	30	carpet & coating	-
102	C2H2	6,582	Fe/Alumina	0,155	Supported	-	Nitrogen	230	100	750	60	powder	1,551
103	C10H16O	100,000	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer	Nitrogen	380	-	850	150	carpet	-
104	C6H12	194,525	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer & Si wafer with ferrocene & boat with Al ₂ O ₃ spheres & boat with ZrO ₂ spheres	Argon	600	-	800	60		-
105	C6H12	194,525	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer & SiO ₂ microscope glass & boat with 5x Al ₂ O ₃ & 5x ZrO ₂ spheres	Argon	600	-	800	60		-
106	C2H2	7,635	Fe/Alumina	0,32	Supported	-	Argon	290	58	750	120	powder	-
107	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0.702+0.421	Supported	2x Si wafer	Argon	290	100	700	240	powder	3.99+9.643
108	C2H2	5,726	Cu ₂ O	0,412	Supported	Boat	Argon	290	87	700	60	-	-
109	C2H2	7,635	Cu ₂ O	0,185	Supported	Si wafer	Argon	333	116	700	60	-	-
110	C10H16O	50,000	C10H10Fe	2,5	Floating	Boat with 15x Al ₂ O ₃ & 15x ZrO ₂ spheres	Argon	380	-	850	40	coating	-
111	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0.443+0.21	Supported	2x Si wafer	Argon	290	100	700	240	powder	-
112	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0.499+0.392+0.155	Supported	3x Si wafer	Argon	290	100	700	240	powder	15,636
113	C2H2	19,746	Fe/Zeolite	0.27+9.117+0.033	Supported	3x Si wafer	Argon	290	100	700	180	powder	-
114	C10H16O	100,000	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer	Argon	333,5	-	800	157		
115	C10H16O	100,000	C10H10Fe	5	Floating	2x Si wafer	Argon	333,5	-	800	120	carpet & powder on the reactor walls	4
116	C2H2	6,582	Fe ₃ O ₄ & Fe ₂ O ₃ nanoparticles	0.084+0.077+0.133	Supported	3x Si wafer	Argon	290	100	700	60		
117	C2H2	19,746	Al ₂ O ₃ /Fe	0,35	Supported	Si wafer	Argon	230	100	700	180	powder	
118	C2H2	3,061	Fe ₃ O ₄ & Fe ₂ O ₃ nanoparticles	-	Supported	ZnO ₂ sphere, Al ₂ O ₃ sphere, Si wafer	Argon	246	93	700	30		
119	C2H2	15,797	Fe/Zeolite	0.489+0.439+0.364	Supported	3x Si wafer	Argon	240	60	700	240	powder	

120	C10H16O	50,000	C10H10Fe	2,5	Floating	CF HTA 40 6K	Argon	261	-	800	120	carbon spheres	NA
121	C2H2	3,818	Fe/Zeolite	-	Supported	CF HTA 40 6K	Argon	246,5	58	700	60	powder	NA
122	C10H16O	50,000	C10H10Fe	2,5	Floating	CF HTA 40 6K (sized & desized)	Argon	261	-	800	105		NA
123	C2H2	3,293	Fe/Zeolite on G1156 and G0926 (powder form) FeCl2 on G0926	-	Supported	CF Fabric (G1156) on Si wafer & CF Fabric G0926 (x2)	Argon	290	66,7	700	45		NA
124	C2H2	0,916	Fe3O4 nanoparticles (reduced)	-	Supported	CF HTA 40 6K desized through Cyclic Voltametry	Argon	246,5	69,6	700	12		NA
125	C2H2	0,916	Fe/Zeolite	0,026	Supported	CF Fabric (G0926)	Argon	217,5	69,6	700	12		NA
126	C2H2	0,534	Fe3O4 nanoparticles (reduced)	-	Supported	CF HTA 40 6K x3 (desized)	Argon	246,5	40,6	700	12		NA
127	C10H16O	50,000	C10H10Fe	2,5	Floating	CF fabrics G0926 & G1156 (desized thermally)	Argon	246	-	800	90		NA
128	C2H2	0,573	SiO2-FeCl2	NA	Supported	Si wafer X3 (chemically oxidised and laser etched)	Argon	246	52,2	700	10		
129	C2H2	0,509	SiO2-FeCl2 & SiO2-Mn(NO3)2	NA	Supported	Si wafers (X2)	Argon	246,5	46,4	700	10		
130	C2H2	0,573	Fe/Zeolite (powder form or dispersion in EtOH)	0.702+0.981	Supported	CF fabric G1157 & G0926	Argon	275,5	52,2	700	10	powder	
131	C2H2	5,726	Fe/Zeolite		Supported	Si wafer	Nitrogen	170	87	650	60	-	-
132	C2H2	0,891	SiO2-FeCl2	NA	Supported	Quartz tube	Argon	246	40,6	700	20	powder	0,03
133	C2H2	0,764	SiO2-FeCl2	NA	Supported	Si wafer	Argon	246	46,4	700	15		
134	C2H2	0,954	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	15	powder	
135	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
136	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
137	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
138	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
139	C2H2	0,382	SiO2-FeCl2	NA	Supported	Si wafer & quartz	Argon	217,5	23,2	700	15		

140	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
141	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
142	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
143	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
144	C2H2	15,797	Fe/Zeolite	0.489+0.439+0.364	Supported	3x Si wafer	Argon	240	60	700	240	powder	
145	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
146	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
147	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
148	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
149	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
150	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
151	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
152	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
153	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
154	C2H2	0,636	Fe/Zeolite	0,06	Supported	CF fabric G1157	Argon	203	58	700	10	powder	
155	C2H2	0,573	SiO2-FeCl2	NA	Supported	Si wafer	Argon	246	52,2	700	10		
156	C2H2	1,050	Fe/Zeolite		Supported	Ceramic boat	Argon	246,5	63,8	700	15	powder	
157	C2H2	3,818	Co-Mn-Al-Mg	0,09	Supported	Si wafer	Argon	58	58	650	60	powder	
158	C2H2	3,818	Co-Mn-Al-Mg	0,27	Supported	Si wafer	Argon	58	58	650	60	powder	
159	C2H2	1,909	SiO2-FeCl2	0,031	Supported	Si wafer	Argon	72,5	58	700	30	None	None
160	C2H2	1,718	SiO2-FeCl2	0,031	Supported	Si wafer	Argon	217,5	52,2	700	30		
161	C2H2	7,635	Co-Mn-Al-Mg	0,023	Supported	Si wafer	Argon	58	58	650	120	powder	5,133
162	C2H2	4,199	Fe/Zeolite		Supported	Ceramic boat	Argon	246	63,8	700	60		
163	C2H2	3,436	Fe/Zeolite	0,495	Supported	Ceramic boat	Argon	246	52,2	700	60		
164	C2H2	15,270	Fe/Zeolite		Supported	Si wafer	Argon	246	58	700	240	powder	11
165	C2H2	3,818	Fe/Si	0,14	Supported	Ceramic boat	Argon	246	58	700	60	powder	
166	C2H2	2,545	SiO2-FeCl2	0,067	Supported	Si wafer	Argon	232	58	700	40		

167	C2H2	3,818	Fe/Zeolite		Supported	Ceramic boat	Argon	261	58	700	60	powder	2
168	CH4/Ar	6,582	Co-Mn-Al-Mg	0,034	Supported	Ceramic boat	Ar (included in precursor)	100	100	700	60	None	None
169	C2H5OH	78,9	C10H10Fe	1	Floating	CF HTA 40 6K & Si wafer	Argon	230	-	800	30	powder	NA
170	C2H2	7,635	Co-Mn-Al-Mg	0,37	Supported	Ceramic boat (X2)	Argon	261	58	700	120	powder	
171	C2H2	7,635	Co-Mn-Al-Mg	0,37	Supported	Ceramic boat (X2)	Argon	261	58	700	120	powder	
172	C2H2	9,544	Co-Mn-Al-Mg	0,37	Supported	Ceramic boat (X2)	Argon	261	58	700	150	powder	5,45
173	C2H2	7,635	Co-Mn-Al-Mg	0,37	Supported	Ceramic boat (X2)	Argon	261	58	700	120	powder	9,2
174	C2H2	7,635	Co-Mn-Al-Mg	0,37	Supported	Ceramic boat (X2)	Argon	261	58	700	120	powder	10,2
175	C2H2	7,635	Co-Mn-Al-Mg	0,37	Supported	Ceramic boat (X2)	Argon	261	58	700	120	powder	9,6
176	C2H2	7,635	Co-Mn-Al-Mg	0,37	Supported	Ceramic boat (X2)	Argon	261	58	700	120	powder	9,2
177	C2H2	20,009	Fe/Zeolite	0,2	Supported	Si wafer	Nitrogen	304	76	650	240	powder	5,28
178	C2H2	23,169	Fe/Zeolite	0,2	Supported	Si wafer	Nitrogen	352	88	650	240	powder	6,2
179	C2H2	26,328	Fe/Zeolite	0,2	Supported	Si wafer	Nitrogen	400	100	650	240	powder	7,46
180	C2H2	29,487	Fe/Zeolite	0,2	Supported	Si wafer	Nitrogen	448	112	650	240	powder	7,38
181	C2H2	35,806	Fe/Zeolite	0,22	Supported	Si wafer	Nitrogen	544	136	650	240	powder	6,8
182	C2H2	15,270	Co-Mn-Al-Mg	0,36	Supported	Ceramic boat (X2)	Nitrogen	600	58	650	240	powder	
183	C2H2	42,125	Fe/Zeolite	0,2	Supported	Si wafer	Nitrogen	640	160	650	240	powder	8,2
184	C2H2	49,628	Fe/Zeolite		Supported	Si wafer	Argon	700	188,5	700	240	powder	8,073
185	C2H5OH	78,9	C10H10Fe	1	Floating	Chopped CFs (0.2g)	Argon	188,5	-	700	30	grafted powder	
186	C2H2	13,822	Fe/Si	0,23	Supported	Ceramic boat	Argon	116,7	70	700	180		
187	C2H2	9,162	C10H10Fe	-	Supported	Quartz tube walls	Argon	159,5	46,4	700	180	metallic film	
188	C2H5OH	78,9	C10H10Fe	1	Floating	Chopped CFs (16.315g)	Argon	304,5	-	700	60	grafted powder	
189	C2H5OH	78,9	C10H10Fe	1	Floating	Chopped CFs (20g)	Argon	290	-	700	120	grafted powder	1,375
190	C2H5OH	78,9	C10H10Fe	1	Floating	Chopped CFs (16g)	Argon	290	-	750	120	grafted powder	0,315
191	C10H16O	100	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer (x2)	Argon	275,5	-	850	170	None	

192	C10H16O	100	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer	Argon	275,5	-	850	-	None	
193	C10H16O	75	C10H10Fe	3,75	Floating	Si wafer (3.88g)	Argon	261	-	830	120	carpet	0,817
194	C10H16O	100	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer & CF fabric	Argon	159,5	-	830	30	grafted powder	
195	C7H8	99,963	C10H10Fe	2,5	Floating	Si wafer	Argon	188,5	-	830	40	powder	
196	C2H2	10,307	Co-Mn-Al-Mg		Supported	Si wafer	Argon	58	52,2	650	180	powder	
197	C7H8	99,963	C10H10Fe	2,5	Floating	Si wafer & CF fabric	Argon	130,5	-	900	35	carbon spheres	
198	C2H5OH & C2H2	109,128444	C10H10Fe	2,5	Floating	Si wafer & CF fabric (0.957g)	Argon	130,5	4,06	830	35	None	
199	C7H8	99,963	C10H10Fe	1	Floating	Si wafer & CF fabric	Argon	87	-	900	35	carbon spheres	
200	C7H8	99,963	C10H10Fe	1	Floating	Si wafer & CF fabric	Argon	87	-	900	35	carbon spheres	
201	C10H16O	100	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer	Argon	203	-	800	120	powder	negligible
202	C10H16O	100	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer (reused)	Argon	130,5	-	800	90	carpet	
203	C10H16O	100	C10H10Fe	5	Floating	CF fabric	Argon	130,5	-	800	30	grafted powder	
204	C2H5OH	78,9	C10H10Fe	1,2	Floating	CF fabric	Argon	261	-	800	50	amorphous carbon	
205	C2H2	1,909	C10H10Fe	1,2	Supported	CF fabric	Argon	72,5	58	750	30	grafted powder	
207	C7H8	50	C10H10Fe	1	Floating	CF fabric	Argon	290	-	900	5	grafted powder	
208	C7H8	50	C10H10Fe	1	Floating	CF fabric (1,583g)	Argon	435	-	900	40	carbon spheres	1,591
209	C7H8	50	C10H10Fe	1	Floating	CF fabric	Argon	261	-	900	30	Spiral carbon structures	
210	C10H16O & C3H6O	18,75	C10H10Fe	0,625	Floating	CF fabric	Argon	290	-	850	40	grafted powder	negligible
211	C10H16O & C3H6O	50	C10H10Fe	2,5	Floating	CF fabric (1,855g)	Argon	203	-	850	10	grafted powder	1,89
212	C2H5OH	98	C10H10Fe	2	Floating	CF fabric G0926	Argon	348	-	850	30	grafted powder	
213	C2H2	12,216	Fe/Zeolite		Supported	Si wafer (X2)	Argon	159,5	46,4	700	240	powder	10,5
214	C10H16O	100	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer (reused)	Argon	232	-	800	240	carpet	
215	C2H2	6,108	Fe/Zeolite	0,827	Supported	Si wafer (X3)	Argon	159,5	46,4	700	120	powder	6

216	C2H2	6,108	Fe/Zeolite	0,543	Supported	Si wafer (X3)	Argon	159,5	46,4	700	120	powder	4,7
217	C2H2	9,162	Fe/Zeolite	0,543	Supported	Si wafer (X3)	Argon	159,5	46,4	700	180	powder	5,103
218	C2H2	12,216	Fe/Zeolite	0,702	Supported	Si wafer (X3)	Argon	159,5	46,4	700	240	powder	8,856
219	C2H5OH	78,9	C10H10Fe	2,5	Floating	SiO2 nanospheres	Argon	580	-	700	90	None	
220	C2H2	13,743	Fe/Zeolite	1,154	Supported	Si wafer (X4)	Argon	145	46,4	700	270	powder	8
221	C2H2	6,108	Fe/Zeolite	1,03	Supported	Si wafer (X4)	Argon	145	46,4	700	120	powder	6
222	C2H2	12,216	Fe/Zeolite	1,2	Supported	Si wafer (X4)	Argon	145	46,4	700	240	powder	10,086
223	C2H2	9,162	Fe/Zeolite	0,859	Supported	Si wafer (X4)	Argon	159,5	46,4	700	180	powder	7,497
224	C2H2	12,216	Fe/Zeolite	0,592	Supported	Si wafer (X4)	Argon	159,5	46,4	700	240	powder	8,497
225	C2H2	13,743	Fe/Zeolite	1,003	Supported	Si wafer (X4)	Argon	159,5	46,4	700	270	powder	8,48
226	C10H16O	100	C10H10Fe	5	Floating	Si wafer	Nitrogen	160	-	850	120	carpet	
227	C2H2	6,872	Fe3O4	0,2348	Supported	Ceramic Boat	Nitrogen	110	52,2	700	120	carbon spheres	negligible
228	C10H16O	50	C10H10Fe	2,5	Floating	Si wafer	Nitrogen	110	-	850	150		

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΤΟ ΟΡΙΖΟΝΤΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ TC-CVD

Πίνακας 27: Παράμετροι λειτουργίας για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.

Designation	Reaction Temperature (°C)	Total Flow Rate (ml/min)	Carbon Feed Concentration (% vol)	Carbon Feed Mass (g)	Reaction Time (h)
CNT_L700	700	200	20	10,64	4
CNT_M700	700	300	20	15,20	4
CNT_H700	700	500	20	25,84	4
CNT_L750	750	200	20	10,64	4
CNT_M750	750	300	20	15,20	4
CNT_H750	750	500	20	25,84	4
CNT_L800	800	200	20	10,64	4
CNT_M800	800	300	20	15,20	4
CNT_H800	800	500	20	25,84	4
CNT_L850	850	200	20	10,64	4
CNT_M850	850	300	20	15,20	4
CNT_H850	850	500	20	25,84	4

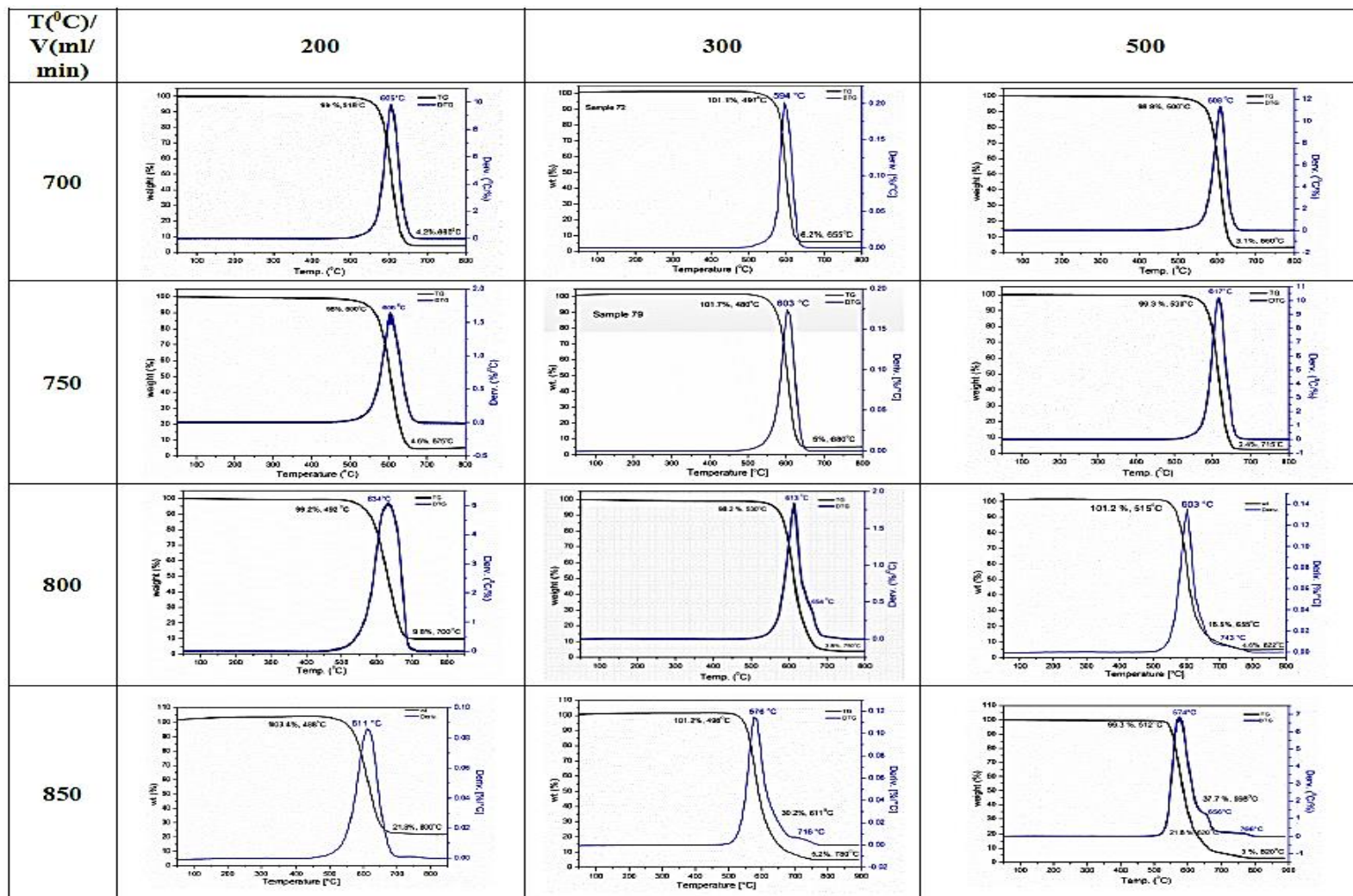
Πίνακας 28: Αποδόσεις καταλύτη και μετατροπή για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.

Designation	Catalysts			Product		
	Fe content (%)	Substrate	Quantity (g)	Mass (g)	Carbon conversion (%)	Catalyst efficiency (%)
CNT_L700	20	Zeolite	0,230	3,95	37,88	1617,39
CNT_M700	20	Zeolite	0,217	5,314	36,33	2348,85
CNT_H700	20	Zeolite	0,217	6,53	26,47	2909,22
CNT_L750	20	Zeolite	0,216	3,436	32,79	1490,74
CNT_M750	20	Zeolite	0,225	7,76	53,70	3348,89
CNT_H750	20	Zeolite	0,210	6,813	27,68	3144,29
CNT_L800	20	Zeolite	0,227	2,044	18,50	800,44
CNT_M800	20	Zeolite	0,216	7	48,35	3140,74
CNT_H800	20	Zeolite	0,221	8,336	34,02	3671,95
CNT_L850	20	Zeolite	0,226	1,13	9,20	400,00
CNT_M850	20	Zeolite	0,217	4,185	28,28	1828,57
CNT_H850	20	Zeolite	0,232	6,96	28,21	2900,00

Πίνακας 29: Ποσοτικά αποτελέσματα SEM για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.

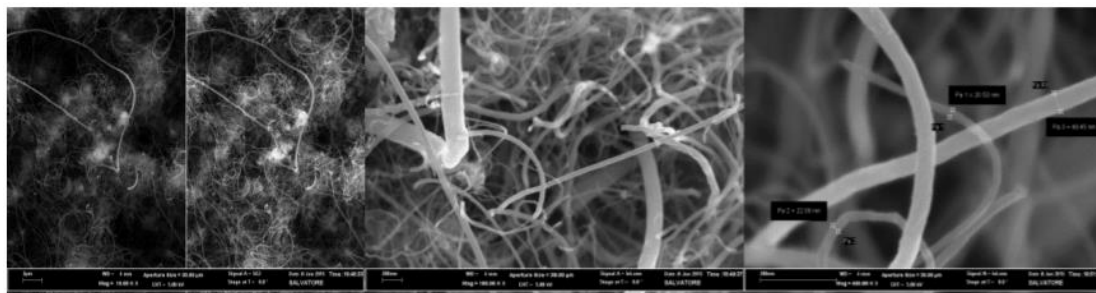
Designation	External Diameter		(nm)										Mean	SD
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10				
CNT_L700	214,2	165,7	69,3	51,2	20,5	22,1	49,5					84,6	69,7	
CNT_M700	20,40	40,90	49,50	56,30	25,10	41,40	56,10	31,00	38,00	43,80		40,3	11,5	
CNT_H700	79,96	67,98	92,51	70,94	68,69	87,57						77,9	9,5	
CNT_L750	75,70	62,53	94,12	44,22	49,40	75,36						66,9	17,0	
CNT_M750	60,98	68,90	68,42									66,1	3,6	
CNT_H750	184,00	139,60	50,32	62,75								109,2	55,1	
CNT_L800	127,70	125,10	67,98	42,49								90,8	36,7	
CNT_M800	58,70	88,20	115,90	81,20	82,60	106,00	60,50	70,10				82,9	19,1	
CNT_H800	145,60	154,60	251,20									183,8	47,8	
CNT_L850	154,40	30,78	138,10	311,00	74,09	162,30	153,40	195,20	154,40	148,60		152,2	69,5	
CNT_M850	140,00	148,70	115,50	168,80								143,3	19,1	
CNT_H850	303,80	304,80	124,20	177,80	264,10	177,60	187,20	158,90				212,3	64,5	

Πίνακας 30: Αποτελέσματα TGA για τη συστηματική παραμετρική μελέτη στο οριζόντιο σύστημα TC-CVD.



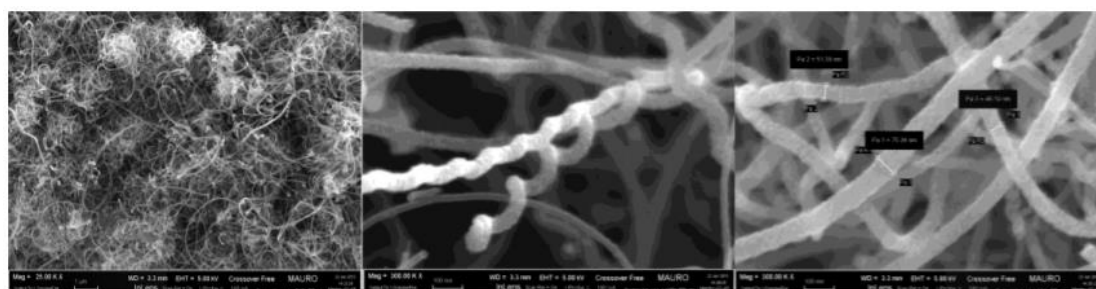
Παράθεση Εικόνων SEM & TEM Συστηματικής Παραμετρικής Μελέτης στο Οριζόντιο Σύστημα TC-CVD

Δείγμα CNT_L700: Το δείγμα αποτελείται από ινώδεις νανοδομές άνθρακα (CNTs & CNFs) με σημαντική διακύμανση στην διάμετρο. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ανάπτυξη MWCNTs με διάμετρο που κυμαίνεται από 40 έως 70 nm καθώς και CNFs με διάμετρο από 100 μέχρι 200 nm. Απόδοση αντίδρασης: 16.2g_C/g_{cat}.



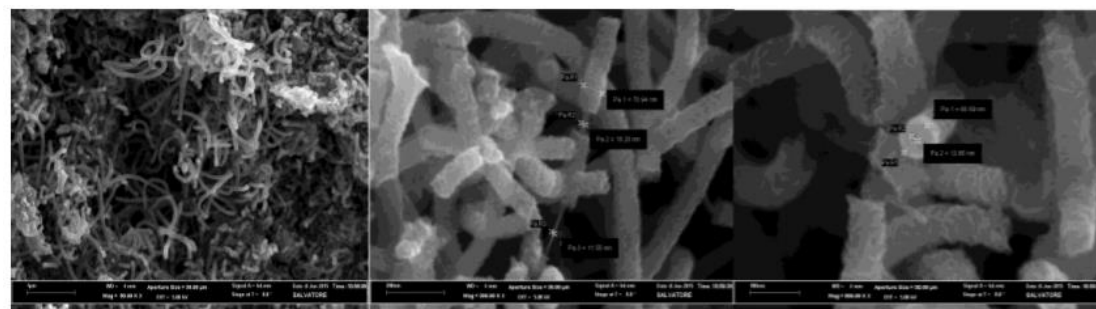
Εικόνα 45: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_L700

Δείγμα CNT_M700: Το δείγμα αποτελείται από MWCNTs και σπειροειδείς CNFs. Χαρακτηρίζεται από υψηλή καθαρότητα και ομοιογένεια ως προς την διάμετρο συγκρινόμενο με το προηγούμενο δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, η διάμετρος των MWCNTs κυμαίνεται από 30 έως 75 nm. Απόδοση αντίδρασης: 24g_C/g_{cat}.



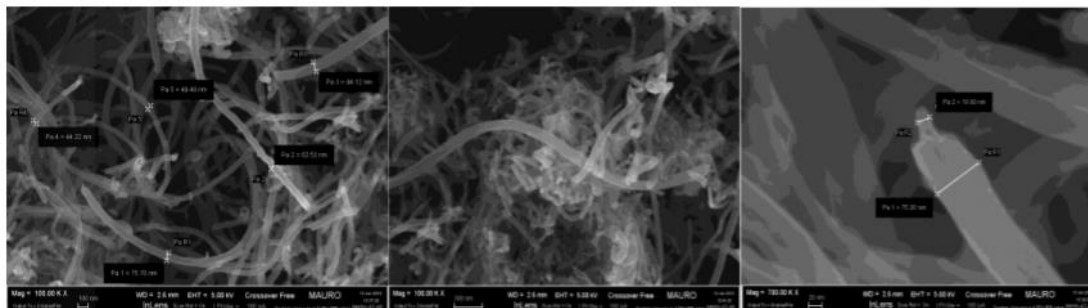
Εικόνα 46: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_M700

Δείγμα CNT_H700: Στο δείγμα αναπτύχθηκαν MWCNTs με εσωτερική διάμετρο 10nm και εξωτερική έως 70nm. Παρατηρείται ακόμη ότι η επιφάνεια είναι αρκετά τραχιά. Απόδοση αντίδρασης: 29,1 g_C/g_{cat}.



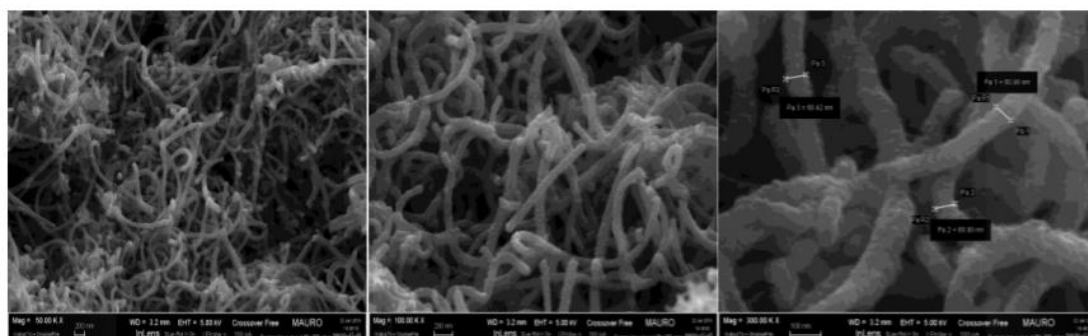
Εικόνα 47: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_H700

Δείγμα CNT_L750: Στο δείγμα παρατηρείται υψηλή καθαρότητα και ανάπτυξη MWCNTs με ομοιόμορφη διάμετρο η οποία είναι μεταξύ των 40 και 70 nm. Η επιφάνειά τους είναι αρκετά λεία. Η τρίτη εικόνα δείχνει σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (X 70000) περιοχή του δείγματος, στην οποία εντοπίζεται εσωτερικός φλοιός από το MWCNT.



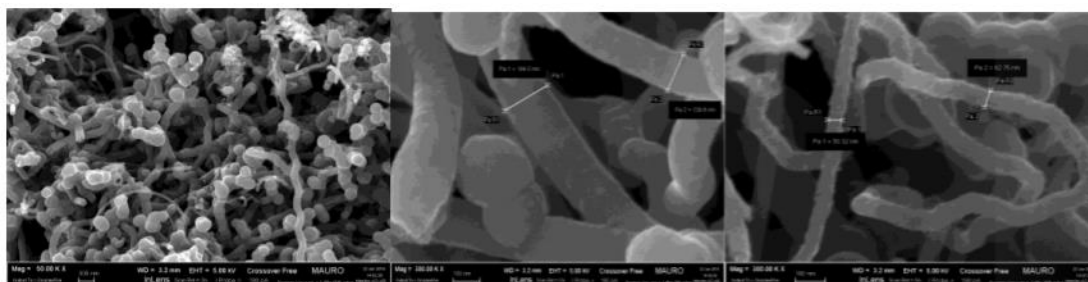
Εικόνα 48: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_L750

Δείγμα CNT_M750: Παρατηρείται ανάπτυξη MWCNTs με υψηλή καθαρότητα. Επίσης, η κατανομή της διαμέτρου είναι ομοιόμορφη και κυμαίνεται από 60 μέχρι 70 nm. Η επιφάνεια τους είναι αρκετά τραχιά. Απόδοση αντίδρασης: 33,5 g_c/g_{cat}.



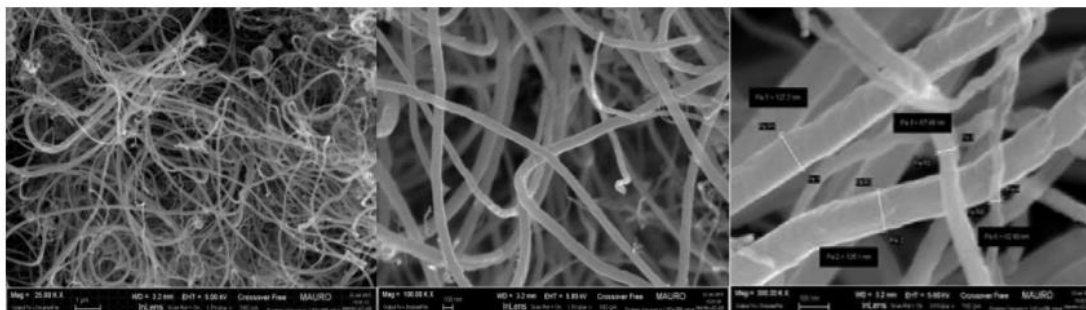
Εικόνα 49: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_M750

Δείγμα CNT_H750: Επικρατεί η ανάπτυξη CNFs και ακαθόριστων ινωδών δομών. Η διάμετρός τους ξεπερνά τα 140 nm και φτάνει μέχρι τα 180 nm. Το δείγμα παρουσιάζει μεγάλο ποσοστό ακαθαρσιών και επίσης παρατηρείται ανάπτυξη σφαιρικών γραφιτικών σωματιδίων (spherical graphitic particles) διαμέτρου που κυμαίνεται περίπου στα 200 nm. Η επιφάνεια των CNFs και των σφαιρικών σωματιδίων είναι σχετικά λεία. Απόδοση αντίδρασης: 31,4 g_c/g_{cat}.



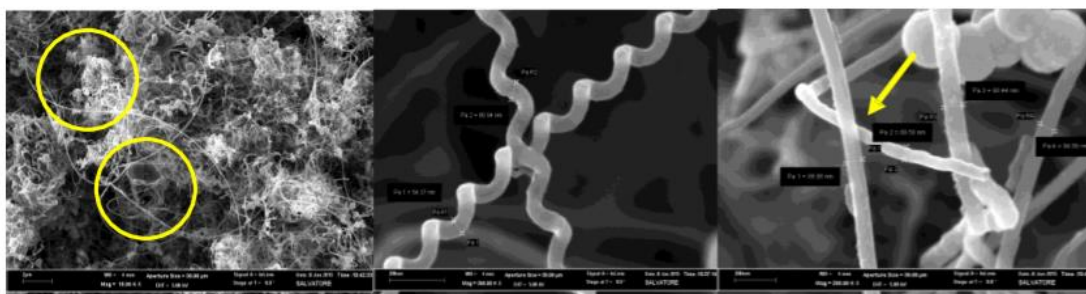
Εικόνα 50: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_H750

Δείγμα CNT_L800: Το δείγμα αποτελείται από μείγμα MWCNTs και CNFs με μεγάλο μήκος. Εμφανής είναι και η ύπαρξη προσμίξεων. Η επιφάνεια των νανοδομών είναι λεία και η διάμετρός τους κυμαίνεται από 40nm για τους MWCNTs μέχρι 150nm για τα CNFs. Απόδοση αντίδρασης: 8 g_C/g_{cat}.



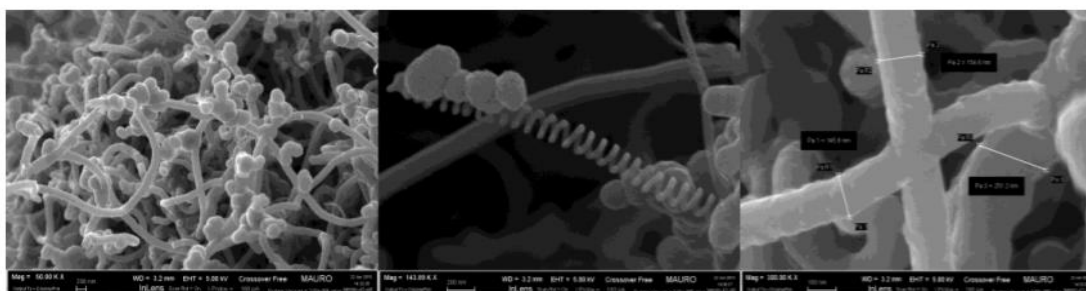
Εικόνα 51: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_L800

Δείγμα CNT_M800: Στο δείγμα παρατηρούνται περιοχές με άμορφο άνθρακα (carbon balls) αλλά και συσσωματώματα του καταλύτη. Το δείγμα δεν χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια. Εφρανίζονται επίσης σπирάλ δομές CNFs με ομοίμορφη κατανομή διαμέτρου περίπου στα 60nm. Γενικότερα, η διάμετρος των ινωδών νανοδομών κυμαίνεται από 60 μέχρι 100nm. Στο δείγμα υπάρχουν και CNTs, γεγονός που επαληθεύεται από την τρίτη εικόνα του SEM, στην οποία φαίνεται εσωτερική κοιλότητα. Τέλος, η επιφάνεια των νανοδομών είναι αρκετά λεία. Απόδοση αντίδρασης: 31,4 g_C/g_{cat}.



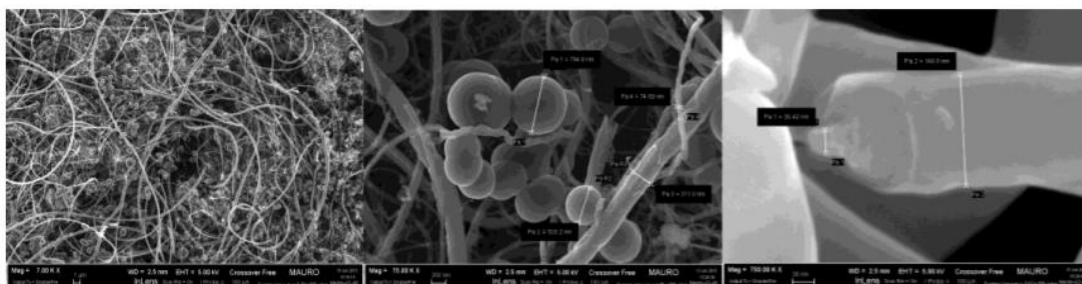
Εικόνα 52: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_M800

Δείγμα CNT_H800: Στο δείγμα αναπτύχθηκε ένα μείγμα δομών άνθρακα αποτελούμενο από CNFs και σφαιρικά γραφιτικά σωματίδια. Όσον αφορά την διάμετρο των ινωδών δομών, αυτή κυμαίνεται από 140 μέχρι 250nm. Στο δείγμα αυτό αναπτύσσονται παράλληλα και άλλες ινώδεις νανοδομές με μορφολογία σπирάλ ή σταυρού (junction). Η επιφάνεια των παραγόμενων νανοδομών είναι σχετικά λεία. Απόδοση αντίδρασης: 36,7 g_C/g_{cat}.



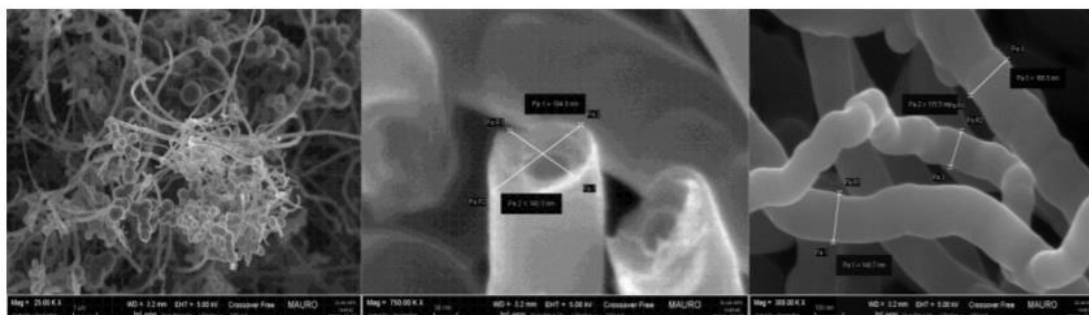
Εικόνα 53: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_H800

Δείγμα CNT_L850: Το δείγμα παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια αποτελούμενο από ένα μείγμα δομών. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ανάπτυξη τόσο ινωδών (CNTs & CNFs) όσο και άλλων δομών άνθρακα όπως μικρο-σφαιρών (micro-spheres). Η επιφάνειά τους είναι λεία και η διάμετρος κυμαίνεται από 30 μέχρι 150 nm. Οι μικρο-σφαίρες έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 200 έως 800 nm. Επιπλέον, φαίνεται η ανάπτυξη ινώδους σωληνοειδούς (tubular) δομής MWCNTs εσωτερικής διαμέτρου 30 nm και εξωτερικής 145 nm. Απόδοση αντίδρασης: 4 gc/g_{cat}.



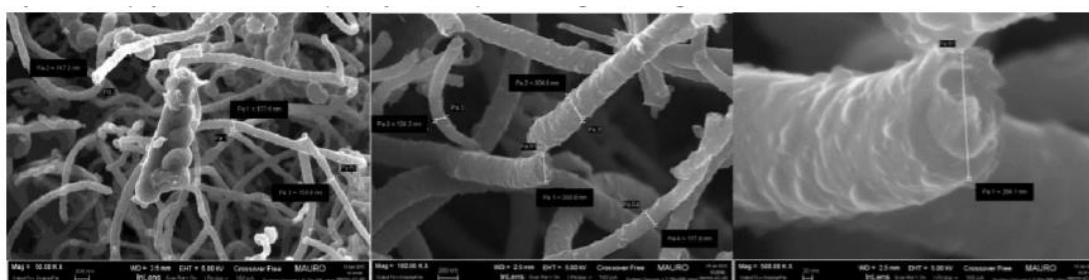
Εικόνα 54: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_L850

Δείγμα CNT_M850: Το δείγμα χαρακτηρίζεται από υψηλή ανομοιογένεια, καθώς παρατηρείται η ανάπτυξη μείγματος CNFs, CNTs και μικρο-σφαιρών άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, η διάμετρος των CNFs κυμαίνεται από 100 μέχρι 190nm, ενώ η επιφάνειά τους είναι λεία. Η διάμετρος των μικροσφαιρών κυμαίνεται μεταξύ 200 και 300 nm. Απόδοση αντίδρασης: 18,3 gc/g_{cat}.



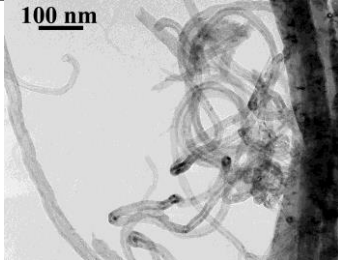
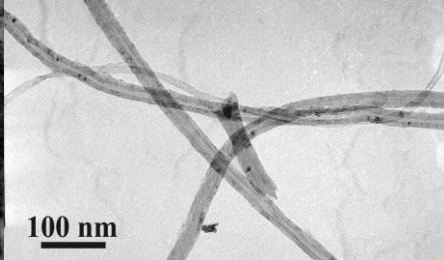
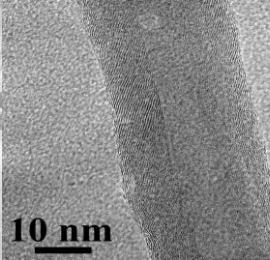
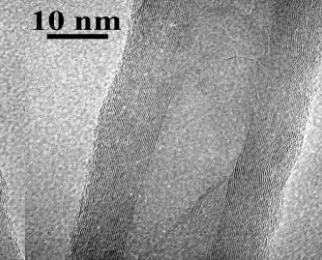
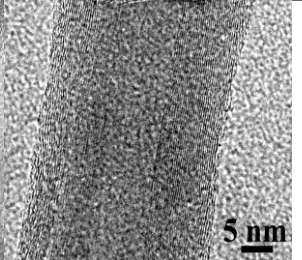
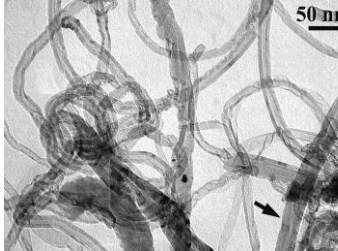

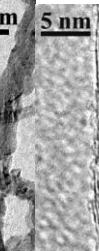
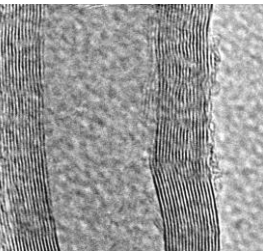
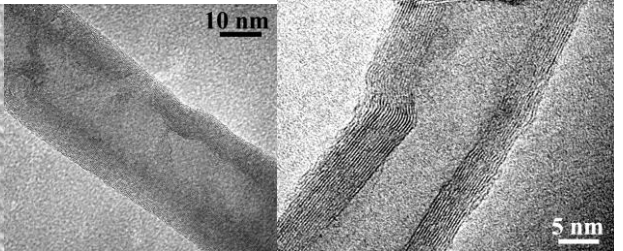
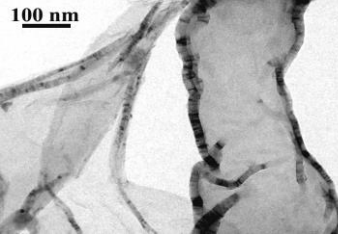
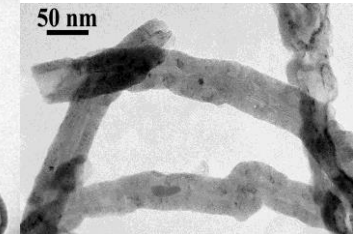
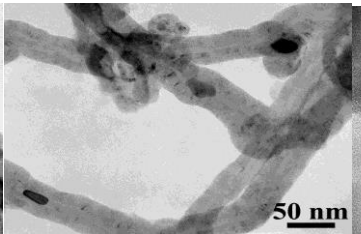
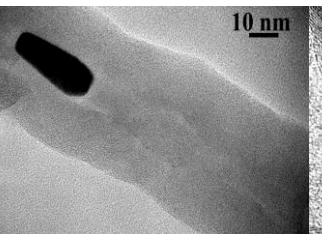
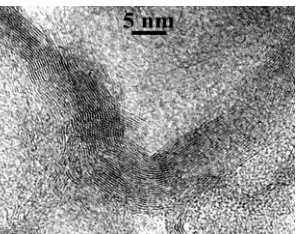
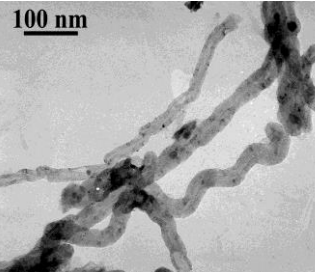
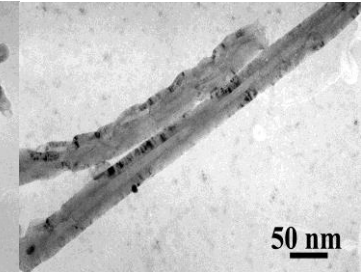
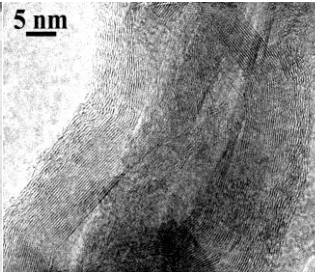
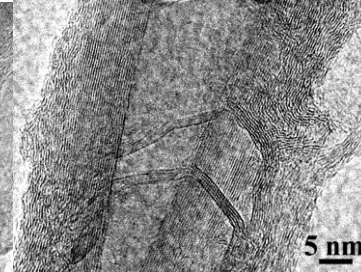
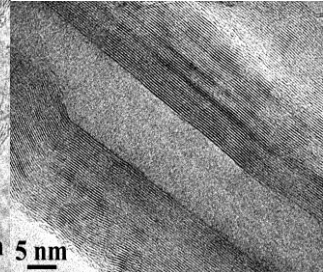
Εικόνα 55: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_M850

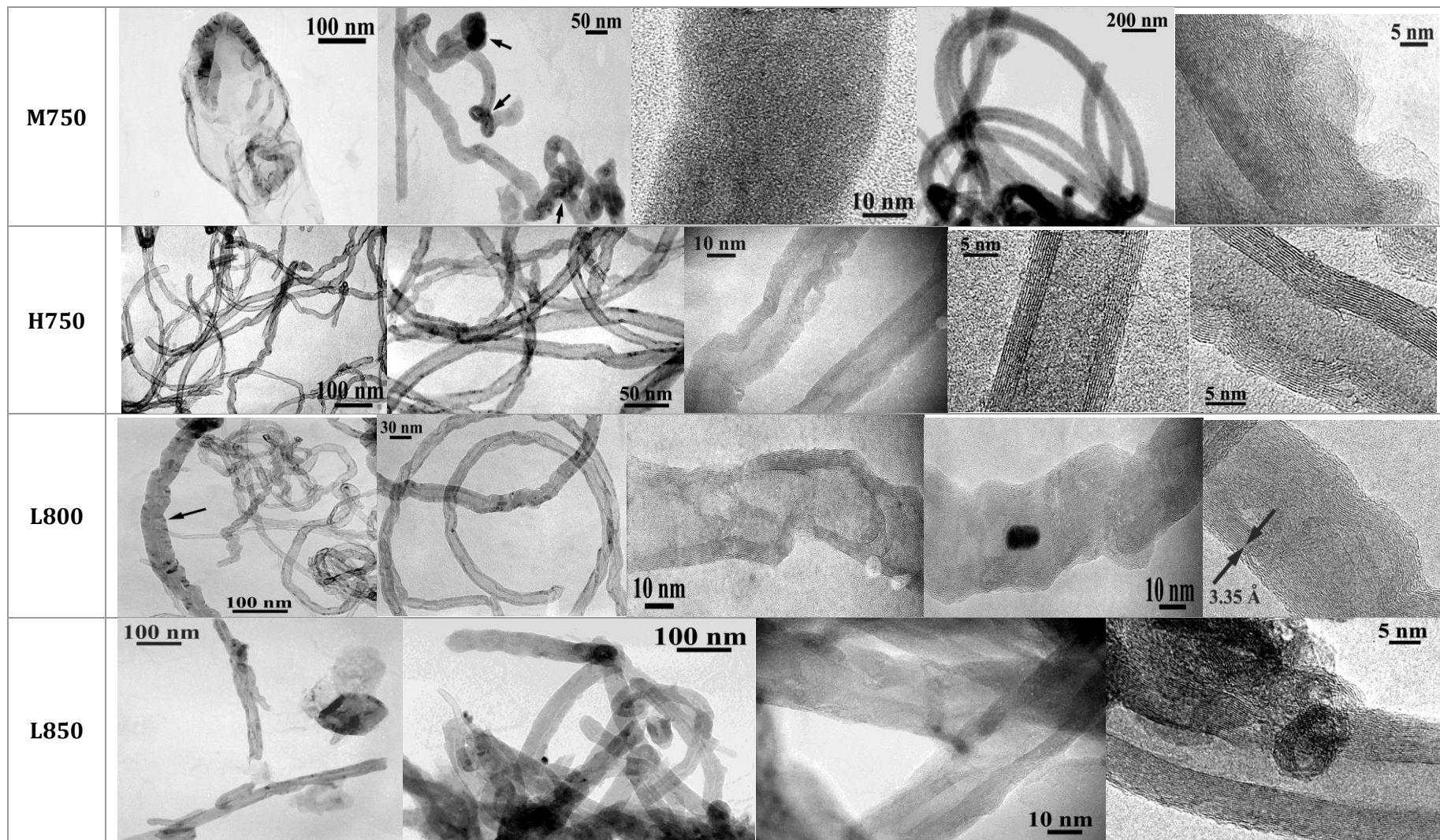
Δείγμα CNT_H850: Το δείγμα αποτελείται από μείγμα με CNFs (συμπαγείς και με τραχειά επιφάνεια) και μικρο-σφαίρες άνθρακα. Επίσης, οι CNFs αναπτύχθηκαν σε μεγάλο εύρος διαμέτρων από 100 μέχρι 300nm, ενώ οι σφαίρες είναι της τάξης των μικρομέτρων ανεπτυγμένες σε συστάδες. Απόδοση αντίδρασης: 29,3 gc/g_{cat}.



Εικόνα 56: Αντιπροσωπευτικά SEM του δείγματος CNT_H850

Πίνακας 31: Ανάλυση TEM επιλεγμένων δειγμάτων για μελέτη της εσωτερικής τους διαμόρφωσης.

Δείγμα	Εικόνες TEM σε αυξανόμενη κλίμακα μεγέθυνσης				
L700	 <p>100 nm</p>	 <p>100 nm</p>	 <p>10 nm</p>	 <p>10 nm</p>	 <p>5 nm</p>
M700	 <p>50 nm</p>	 <p>50 nm</p>	 <p>5 nm</p>	 <p>10 nm</p>	 <p>5 nm</p>
H700	 <p>100 nm</p>	 <p>50 nm</p>	 <p>50 nm</p>	 <p>10 nm</p>	 <p>5 nm</p>
L750	 <p>100 nm</p>	 <p>50 nm</p>	 <p>5 nm</p>	 <p>5 nm</p>	 <p>5 nm</p>



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Aikaterini-Flora Trompeta



📍 3, Stereas Ellados str., N. Penteli, 15239, Greece

✉ ktrompeta@chemeng.ntua.gr

ktrombeta@gmail.com

🌐 www.linkedin.com/in/kate-trombeta-9a663155

Sex Female | Date of birth 07/04/1990 | Nationality Greek

WORK EXPERIENCE

2013 - present Researcher

Research Lab of Advanced, Composites, Nanomaterials and Nanotechnology (R-NanoLab)

School of Chemical Engineering, Department of Material Science and Technology, National Technical University of Athens, 9 Heroon Polytechniou str., Zographos, Athens, 15780, Greece

<http://nanolab.chemeng.ntua.gr/>

- Research and development in nanomaterials
 - Academic/Educational responsibilities
 - Project Management
- Business or sector Academia

01/04/2012 – 12/04/2013 Quality control of industrial and marine paints (Internship)
Wilckens Paints S.A. (119, Archimidous, 19400, Profarta, Koropi, Greece)

<https://www.wilckens.com/en/>

- Rheology & Viscosity testing for resins and paints
 - Quality control for paints during production
- Business or sector Paints Industry

30/07/2012 – 31/08/2012 Chemical Analysis (IAESTE Internship)
Bálint Analitika Ltd (1116 Budapest, Fehérvári út 144, Hungary)

www.balintanalitika.hu

- UV – Vis Spectroscopy
 - Calorimetry
 - Chemical Analysis (wasted water, ground)
 - Analytical Chemistry
- Business or sector Chemical Analysis Company

EDUCATION AND TRAINING

- 2016-2020 PhD candidate
 Research Lab of Advanced, Composites, Nanomaterials and Nanotechnology
 School of Chemical Engineering, Department of Material Science and
 Technology, National Technical University of Athens, Greece
 •Dissertation: Optimised growth and functionalization of 1-D carbon
 nanostructures for the reinforcement of advanced nanocomposite materials
 •Supervisor: Prof. Costas A. Charitidis
- 02/2014-10/2015 Master of Material Science and Engineering Grade: 9.6/10
 Research Lab of Advanced, Composites, Nanomaterials and Nanotechnology
 School of Chemical Engineering, Department of Material Science and
 Technology, National Technical University of Athens, Greece
 •Thesis: Study on the carbon nanotubes incorporation in organic coatings
 (Grade: 10/10)
 •Supervisor: Prof. Costas A. Charitidis
- 10/2008-06/2013 Chemical Engineering Diploma Grade:8.34/10
 Research Lab of Advanced, Composites, Nanomaterials and Nanotechnology
 School of Chemical Engineering, Department of Material Science and
 Technology, National Technical University of Athens, Greece
 •Thesis: Quality control for industrial and marine paints with emphasis on
 viscosity (Grade: 10/10)
 •Supervisor: Prof. Costas A. Charitidis
- 09/2002-06/2008 High School Diploma Grade: 19.6/20
 Arsakeio Tositseio Ekalis, Greece
 •Science Direction

PERSONAL SKILLS

Mother tongue Greek

Other language(s)	UNDERSTANDING		SPEAKING		WRITING
	Listening	Reading	Spoken interaction	Spoken production	
English	C2	C2	C2	C2	C2
Certificate of Proficiency in English (University of Michigan)					
German	B1	B1	B1	B1	B1
Zertifikat Deutsch (Goethe – Istitut) / Befriedigend					

- Communication skills Good communication skills gained through my experience as:
- Collaborations in European level, through EC funded projects
 - Speaker in International and National Conferences
 - Researcher in the School of Chemical Engineering of NTUA
 - Handling of R-Nano Social Media websites (LinkedIn, Facebook)
- Organisational / managerial skills
- Project management of EU and National Projects
 - Organisation of R-Nano participation in JEC World
 - Organisation of R-Nano participation in Researcher's Night (2016-2020)
 - Organisation of R-Nano participation in Athens Science Festival (2018-19)
 - Organisation Committee of Paints Symposium (2016-2020)
 - Volunteer work for the 10th Pan-Hellenic Chemical Engineering Conference
 - Global management challenge participation
 - Supervising students' theses (5 postgraduate and 6 master students)
 - Teamwork in the lab

Lab courses assisted Master Program: Materials Science and Engineering

- 2016-present •Technologies for production and applications of carbon based materials (Growth of Carbon-based nanomaterials through CVD)
- 2016-present •Synthesis, Processes and Production of Nanomaterials (Synthesis and Functionalisation of CNTs)

Lab courses assisted Postgraduate Program: School of Chemical Engineering

- 2016-present •Nanomaterials & Nanotechnology (Chemical Vapour Deposition) Materials Direction/10th & 8th Semester
- 2016-2018 •Structure-Properties Relations of Materials (Growth of CNTs through CVD) Materials Direction/8th Semester
- 2016-2018 •Metallic Materials (Preparation of metallic samples and optical microscopy) – Materials Direction/7th Semester
- 2016-2018 •Physicochemistry II (Viscometry/Rheometry) – 3rd Semester
- 2010-2013 •Programming (PC Lab Assistant) – 1st Semester

ICT-certificate from NTUA

- Assistant in the PC lab of the School of Chemical Engineering for the Course: "Programming and use of PCs"
- Excellent command of office suite (word processor, spread sheet, presentation software)
- Windows (XP, Vista, 2007, 2008, 2010) ▪ Programming Languages: Fortran
- Life Cycle Assessment: SimaPro

Eu and National Projects participation

1. Injection Moulding Repurposing for Medical Supplies enabled by Additive Manufacturing (**impPURE**) H2020 – currently occupied
2. FAST and Nano-Enabled SMART Materials, Structures and Systems for Energy Harvesting (**FAST-SMART**) H2020 – currently occupied
3. Recycling and Repurposing of Plastic Waste for Advanced 3D Printing Applications (**REPAIR3D**) H2020 – currently occupied
4. Smart by Design and Intelligent by Architecture for turbine blade fan and structural components systems (**SMARTFAN**) H2020 – currently occupied
5. Modified cost effective fibre based structures with improved multi-functionality and performance (**MODCOMP**) H2020 – completed on March 2020
6. Low-toxic cost-efficient environment-friendly antifouling materials (**BYEFOULING**) FP7 – completed in 2017
7. Novel Self-Healing Eco-friendly Coatings with Antifouling and Anticorrosion Properties for Maritime Applications (**MARIPAINTS**) ESPA-SYNERGASIA 2007-2013 – completed in 2015

Honours and awards

- **Limmat Stiftung** award for excellence in Master Studies (1st graduate)
- **IKY** Fellowships of Excellence for Postgraduate Studies in Greece – **Siemens**
- Joint **Seafront-Byefouling** Workshop 2016 3rd award for poster presentation
- **Thomaideio award 2019** for the publication: AFA Trompeta, I Preiss, F Ben-Ami, Y Benayahu, CA Charitidis, Toxicity testing of MWCNTs to aquatic organisms, RSC Advances 9 (63), 36707-36716, 2019.
- **Thomaideio award 2017** for the publication: A.F.A. Trompeta, EP Koumoulos, IA Kartsonakis, CA Charitidis, Advanced characterization of by-product carbon film obtained by thermal chemical vapor deposition during CNT manufacturing, Manufacturing Review 4, 7, 2017.
- **Thomaideio award 2016** for the publication: AF Trompeta, MA Koklioti, DK Perivoliotis, I Lynch, CA Charitidis, Towards a holistic environmental impact assessment of carbon nanotube growth through chemical vapour deposition, J. Clean. Prod. 2016, 129, 384-394.
- **Thomaideio award 2015** for the publication: CA Charitidis, AF Trompeta, N Vlachou, V Markakis, Risk management of engineered nanomaterials in EU-The case of carbon nanotubes and carbon nanofibers: A review, Transactions of the Materials Research Society of Japan 2015, 41 (1), 1-11
- **Thomaideio award 2014** for the publication: Charitidis CA, Georgiou P, Koklioti MA, Trompeta A-F and Markakis V: Manufacturing nanomaterials: from research to industry. Manufacturing Rev. 2014, 1, 11.
- **Thomaideio award 2013** for the presentation: Rheological Properties of Alkyd Resins & Alkyd Paints (Oral), A.F. Trompeta, C.A. Charitidis 29th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science, 22-25 Sept 2013, Athens

Memberships

- Member of the Technical Chamber of Greece (TEE-TCG) since 2013
- Member of the Section Paints – Varnishes – Inks of the Association of Greek Chemist

PUBLICATIONS IN PEER REVIEWED JOURNALS

1. P. Vardakas, Z. Skaperda, F. Tekos, A.F. Trompeta, C.A. Charitidis, D. Kouretas, An integrated approach for assessing the *in vitro* and *in vivo* redox-related effects of nanomaterials, in Environmental Research Journal (Minor Revision) (I.F. 5.026).
2. F. Petrakli, A. Gkika, A. Bonou, P. Karayannis, E.P. Koumoulos, D. Semitekolos, A.F. Trompeta, N. Rocha, R.M. Santos, G. Simmonds, G. Monaghan, G. Valota, G. Gong, C.A. Charitidis, End-of-Life Recycling Options of (Nano) Enhanced CFRP Composite Prototypes Waste—A Life Cycle Perspective, Polymers, 12 (9), 2129, 2020 (I.F. 3.426)
3. K Kyriakidou, D Brasinika, AFA Trompeta, E Bergamaschi, IK Karoussis, CA Charitidis, In vitro cytotoxicity assessment of pristine and carboxyl-functionalized MWCNTs, Food and Chemical Toxicology, 111374, 2020 (I.F. 4.6)
4. D Semitekolos, AF Trompeta, I Husarova, T Man'ko, A Potapov, O Romenskaya, Y Liang, X Li, M Giorcelli, H Dong, A Tagliaferro, CA Charitidis, Comparative Physical–Mechanical Properties Assessment of Tailored Surface-Treated Carbon Fibres, Materials, 13 (14), 3136, 2020 (I.F. 3.130)
5. A.F.A. Trompeta, EP Koumoulos, SG Stavropoulos, TG Velmachos, G Psarras, C.A. Charitidis, Assessing the Critical Multifunctionality Threshold for Optimal Electrical, Thermal, and Nanomechanical Properties of Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposites for Aerospace, Aerospace 6 (1), 3, 2019 (I.F. 2.6)
6. AFA Trompeta, I Preiss, F Ben-Ami, Y Benayahu, CA Charitidis, Toxicity testing of MWCNTs to aquatic organisms, RSC Advances 9 (63), 36707-36716, 2019 (I.F. 3.07)
7. EP Koumoulos, AF Trompeta, et.al, C.A. Charitidis, Research and Development in Carbon Fibers and Advanced High-Performance Composites Supply Chain in Europe: A Roadmap for Challenges and the Industrial Uptake, Journal of Composites Science 3 (3), 86, 2019
8. S Termine, AFA Trompeta, DA Dragatogiannis, CA Charitidis, Novel CNTs grafting on carbon fibres through CVD: investigation of epoxy matrix/fibre interface via nanoindentation, MATEC Web of Conferences 304, 01014, 2019. (I.F. 0.44)

9. P Kavouras, AF Trompeta, S Larroze, M Maranhão, T Teixeira, M Beltri, E. Koumoulos, C.A. Charitidis, Correlation of mechanical properties with antifouling efficacy of coatings containing loaded microcapsules, Progress in Organic Coatings, 105249, 2019 **(I.F. 4.469)**
10. P Bondavalli, D Pribat, P Legagneux, MB Martin, L Hamidouche, A.F. Trompeta, C.A. Charitidis, Deposition of graphene and related nanomaterials by dynamic spray-gun method: a new route to implement nanomaterials in real applications. Journal of Physics: Materials 2 (3), 032002, 2019
11. P Bondavalli, MB Martin, L Hamidouche, A Montanaro, AF Trompeta, C.A. Charitidis, Nano-Graphitic based Non-Volatile Memories Fabricated by the Dynamic Spray-Gun Deposition Method, Micromachines 10 (2), 95, 2019 **(I.F. 2.523)**
12. A.-F.A. Trompeta, EP Koumoulos, IA Kartsonakis, CA Charitidis, Advanced characterization of by-product carbon film obtained by thermal chemical vapor deposition during CNT manufacturing, Manufacturing Review 4, 7, 2017. **(I.F. 1.44)**
13. A.-F. Trompeta, et al., Towards a holistic environmental impact assessment of carbon nanotube growth through chemical vapour deposition, J. Clean. Prod. 2016, 129, 384–394 **(I.F. 7.246)**
14. M. Allegri, D. K. Perivoliotis, M. G. Bianchi, M. Chiu, A. Pagliaro, M. A. Koklioti, A.-F. A. Trompeta, E. Bergamaschi, O. Bussolati, C. A. Charitidis, Toxicity determinants of Multi-Walled Carbon Nanotubes: the relationship between functionalization and agglomeration, Toxicology Reports 2016, 3, 230-343 **(I.F. 2.63)**
15. E. P. Koumoulos, Th. Parousis, A.-F. A. Trompeta, I. A. Kartsonakis and C. A. Charitidis, Investigation of MWCNT addition into poly- dimethylsiloxane-based coatings, Plast. Rubber. Compos. 2016, 45:3, 106- 117 **(I.F. 1.543)**
16. C. A. Charitidis, A.-F. Trompeta, N. Vlachou and V. Markakis, Risk management of engineered nanomaterials in EU-The case of carbon nanotubes and carbon fibers, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 2016, 41:1, 1-11.

Scholar: h-Index: 8, Citations: 384

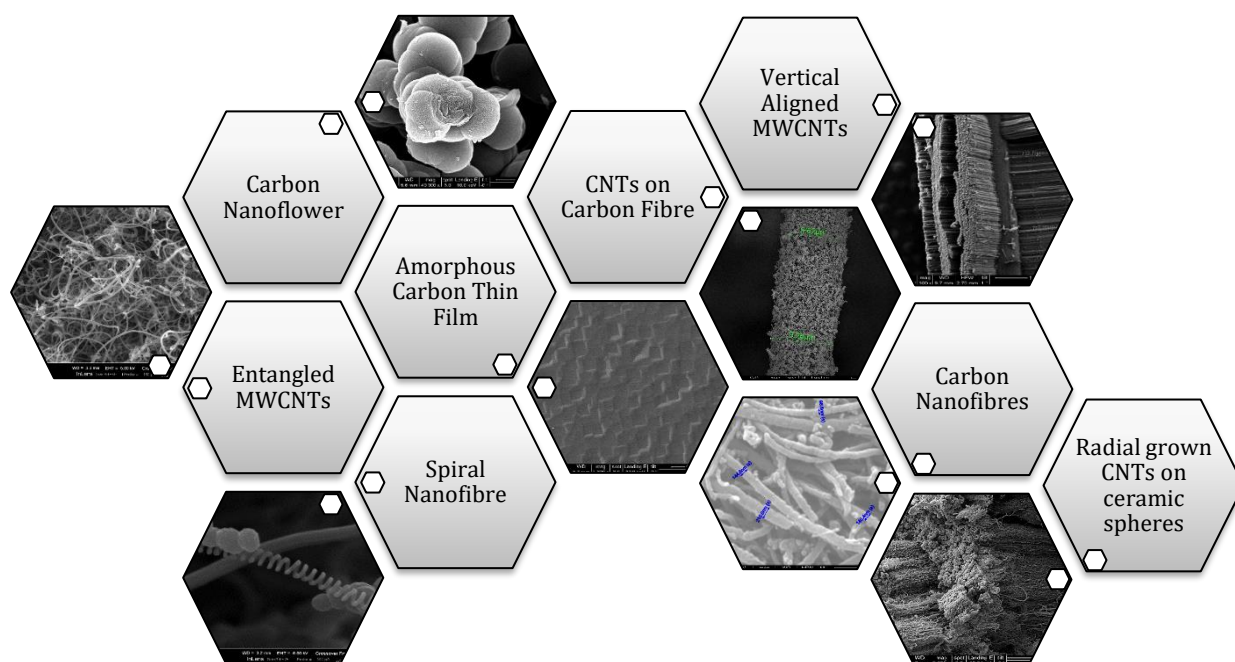
Scopus: h-index: 6 Citations: 239

PUBLICATIONS IN CONFERENCES

1. A.F. Trompeta, C.A. Charitidis, Carbon Based (Nano)Materials in Paints & Coatings: An Overview, 14th Paints Symposium, 2022 (submitted, oral)
2. A.F. Trompeta, C.A. Charitidis, Tailored Growth of 1D Carbon Nanostructures via Chemical Vapour Deposition and their Application in Advanced Nanocomposite Materials, TNT 2021 (submitted, oral)
3. A.F. Trompeta, S. Termine, A. Ntziouni, C.A. Charitidis, Hybrid CNTs nanostructures for smart applications (Oral), EUROMAT 2021 (submitted, oral)
4. I. Aviziotis, G. Gakis, S. Termina, A.F. Trompeta, C.A. Charitidis, Computational modeling supported by experiments for the CVD of CNTs, EUROMAT 2021 (submitted, Oral, co-author)
5. M.Giorcelli, P. Mandracci, S. Guastella, D. Semitekolos, A.F. Trompeta, X. Li, Y. Liang, C. Charitidis, A. Tagliaferro, Carbon Fibers/ Epoxy Resin Composite for Aerospace Applications, 7th International Conference on Space Technologies: Present and Future, Dnepr, Ukraine, 2019
6. J.G. Cordon, A.F. Trompeta, G. Leen, P. Lyons, C.A. Charitidis, Formulation and printing of new carbon based inks on different substrates for sensor and lab-on-a-chip applications, (oral, co-author), ISE17 2019
7. S. Termine, A.F. Trompeta, D. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, Novel CNTs grafting on carbon fibres through CVD: investigation of epoxy matrix/fibre interface via nanoindentation (Oral, co-author), EASN September, 2019, Athens, Greece
8. A.F. Trompeta, T. Kosanovic, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, Composite materials circular economy. The case of green fibres and nanoenhanced fibrous polymer composites (Poster) EuroNanoForum June 12-14, 2019, Bucharest, Romania
9. A. Gkika, F. Petrakli, N. Romanos, V. Stergiou, A.F. Trompeta, E.P. Koumoulos, C. A. Charitidis, Combining LCC and LCA for sustainability assessment in nanoenhanced high performance composites (Poster), EuroNanoForum June 12-14, 2019, Bucharest, Romania
10. A.F. Trompeta, A. Ntziouni, G. Konstantopoulos, K. Kordatos, C.A. Charitidis, Design of vertical CVD system for continuous CNTs production (Oral), 12th Pan-Hellenic Conference of Chemical Engineering, 23-31 May 2019, Athens, Greece
11. S. Termine, A.F. Trompeta, C.A. Charitidis, Growth of exotic nanostructures on challenging substrates through CVD (Poster), 12th Pan-Hellenic Conference of Chemical Engineering, 23-31 May 2019, Athens, Greece
12. M. Giorcelli, A.F. Trompeta, A. Tagliaferro, C.A. Charitidis, Investigation of Carbon Nanotubes Surface Functionalisation through RAMAN and XPS analysis (Oral, Co-author), 21st Green Chemistry and Technology Conference, Edinburg, 12-13 November 2018.
13. A-F.A. Trompeta, I.A. Kartsonakis, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, Novel Antifouling Systems Containing Carbon Nanotubes, 13th Paints Symposium: Building a lasting future, 15-16 March 2018, Athens.
14. A-F.A. Trompeta, I.A. Kartsonakis, C.A. Charitidis, Life Cycle Assessment and End-Of-Life Treatment of Coatings Including Nanomaterials, 13th Paints Symposium: Building a lasting future, 15-16 March 2018, Athens.

15. P. Doganis, A.F. Trompeta, D. Dragatogiannis, C. Charitidis, H. Sarimveis, An Image Analysis Workflow for the Automatic Characterization of Entangled Carbon Nanotubes (Poster), OpenTox Euro 2018, Athens.
16. S.D. Pandita, G.F. Fernando, C. Madueke, Z. Zhang, H. Dong, G. Simmonds, G. Monaghan, A.F. Trompeta, V. Markakis, C.A. Charitidis. Composite Material Selection for Rapid Development Secure Emergency Shelter, Warsaw, 2017
17. E.P. Koumoulos, A.F. Trompeta, P. Bondavalli, C.A. Charitidis, Integrity and performance of graphene based sprayed electrodes for high performance supercapacitors (Poster), Graphene Week 25-29 September 2017, Athens
18. A.-F.A. Trompeta, I.A. Kartsonakis, E.P. Koumoulos, D. Mata, M.J. Ferreira, F. Maia, J. Tedim, C.A. Charitidis, Corrosion and mechanical performance of a novel antifouling system containing nanoreservoirs, (Oral, Coauthor), EUROCORR 2017, 4-8 September 2017, Prague
19. S. B. Larroze, M. M. Maranhão, T. P. Teixeira, T. Bardócz, C. Jost, A. Antipov, B. Volkert, F. Maia, J. Tedim, K. Josefsen, P. Flammang, R. Onderwater, I. Freire, A. Otero, L. Sanchez, X. Fernandez, A.F. Trompeta, C.A. Charitidis, M. Weis, R. Mailick, R. Wengier and Y. Benayahu, Testing Effective and Environmentally Friendly Antifouling Coatings for the Aquaculture Sector (Oral, Co-author), Aquaculture Europe 2017 conference, Dubrovnik.
20. A.F. Trompeta, I.A. Kartsonakis, V. Markakis, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, Improved surface properties of antifouling coatings by incorporation of carbon nanotubes, Joint Seafront -Byefouling Workshop 2016, 24 June, Toulon.
21. E. Gutner-hoch, R. Mailick, M. Weis, M. Axelsson, A.-F. A. Trompeta, C. A. Charitidis, F. Maia, J. Tedim, T. Teixeira, S. B. Larroze, Y. Benayahu, Short- and Long-Term Efficacy Mesocosm Tests: A Novel Approach, 18th International Congress on Marine Corrosion and Fouling - ICMCF 2016, June 19-24, 2016 - Toulon, France
22. E. Gutner-Hoch, E. Langseth, M. Weis, F. Maia, J. Tedim, S. B. Larroze, A-F. Trompeta, C.A. Charitidis, Y. Benayahu, The Mediterranean Sea Urchin *Paracentrotus lividus*: an effective embryotoxicity model (Oral, co-author), 18th International Congress on Marine Corrosion and Fouling - ICMCF 2016, June 19-24, 2016 - Toulon, France
23. A.-F. Trompeta, V. Markakis, E.P. Koumoulos, C. A. Charitidis, CNTs and antifouling coatings: sustainable synthesis, safe-by design and release assessment (Oral), 24th - 25th May 2016, European Technical Coatings Congress, National Exhibition Centre (NEC) in Birmingham
24. I.A. Kartsonakis, E.K. Karaxi, A.-F. Trompeta, E. Koumoulos, C.A. Charitidis, Intrinsic healing protective coatings based on ionomers reinforced with nanocontainers, 24th - 25th May 2016, European Technical Coatings Congress, National Exhibition Centre (NEC) in Birmingham

Only imagination can limit the nanostructures that can be developed...



2

Carbon offers all the potentials...

² S. Termine, A.F.Trompeta, C.A.Charitidis, Growth of exotic nanostructures on challenging substrates through CVD (Poster), 12th Pan-Hellenic Conference of Chemical Engineering, 23-31 May 2019, Athens, Greece