



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Τομέας Χημικών Επιστημών (I)  
Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

**Διπλωματική Εργασία**

«Σύνθεση εμπλουτισμένων με άζωτο νανοσωλήνων άνθρακα και χρήση τους ως ηλεκτρόδια σε χημικούς αισθητήρες»

**Μαρία Χιωτέλη**

Επιβλέπων  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ  
Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Αθήνα  
Φεβρουάριος 2022



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Σύνθεση εμπλουτισμένων με άζωτο νανοσωλήνων άνθρακα και χρήση τους ως ηλεκτρόδια σε χημικούς αισθητήρες» εκπονήθηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Κορδάτου Κωνσταντίνου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας κύριο Κορδάτο Κωνσταντίνο για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την καθοδήγηση του κατά την εκπόνησή αυτού. Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Τσιερκέζο από το Ινστιτούτο Χημείας και Βιοτεχνολογίας του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου του Ίλμεναου (Technische Universität Ilmenau) για την συνεπίβλεψη της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες και θερμές ευχαριστίες μου στην Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αδαμαντία Ζούρου, για τη σημαντική συνδρομή της στη διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας, τη συνεχή επίβλεψη, και τις γνώσεις που μου προσέφερε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις φίλες μου από τη σχολή που είμασταν συνοδοιπόροι όλα αυτά τα χρόνια και τελειώνουμε τη σχολή με εμπειρίες, γνώσεις και όνειρα για το μέλλον. Κλείνοντας, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για τη συνεχή στήριξη και συμπαράσταση καθ'ολη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, 2022

## Περίληψη

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν μία από τις πιο σημαντικές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, η οποία έχει μελετηθεί ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των αξιοσημείωτων ηλεκτρικών, μηχανικών και θερμικών τους ιδιοτήτων, με αποτέλεσμα τη χρήση τους σε πληθώρα εφαρμογών. Αποτελούνται από ένα εξαγωνικό πλέγμα  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα (γραφενικό πλέγμα), τα άκρα του οποίου αναδιπλώνονται σχηματίζοντας μία σωληνοειδή μορφή με διάμετρο της τάξης των νανομέτρων. Λόγω της υψηλής αναλογίας μήκους προς διάμετρο, ανήκουν στην κατηγορία των μονοδιάστατων (1-D) υλικών. Ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα διαφέρουν ως προς τον αριθμό τοιχωμάτων (μονού τοιχώματος, διπλού τοιχώματος και πολλαπλών τοιχωμάτων), τη διάμετρο, το μήκος, κλπ. Επιπρόσθετα, η νόθευση των νανοσωλήνων άνθρακα με άτομα διαφορετικών στοιχείων έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητές τους και κατά συνέπεια διευρύνει το φάσμα των εφαρμογών τους. Μεταξύ των διαφόρων εφαρμογών των νανοσωλήνων άνθρακα, η χρήση τους στον τομέα των χημικών αισθητήρων έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια. Συνήθως, οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια σε χημικούς αισθητήρες είναι νοθευμένοι με κάποιο στοιχείο, όπως το άζωτο, με σκοπό την ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα, νοθευμένων με άζωτο, σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου ( $SiO_2$ ), ο χαρακτηρισμός αυτών με διάφορες τεχνικές (XRD, FT-IR, Raman, SEM) και ο έλεγχος της καταλληλότητάς τους για χρήση σε ηλεκτρόδια χημικών αισθητήρων με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας. Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση των νοθευμένων με άζωτο νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της θερμόλυσης, χρησιμοποιώντας την μελαμίνη ως πηγή άνθρακα και αζώτου και το φερροκένιο ως καταλύτη. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων σύνθεσης, όπως η θερμοκρασία θερμόλυσης και η ποσότητα των πρόδρομων ενώσεων, στα τελικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα.

## Abstract

Carbon nanotubes are one of the most significant allotropic forms of carbon, which have been widely studied in the last decades due to their remarkable electrical, mechanical, and thermal properties, resulting in their utilization in a wide range of applications. They consist of a hexagonal lattice of  $sp^2$  hybridized carbon atoms (graphene lattice), the ends of which fold up to form a tubular shape with a diameter of nanometers. They are considered a one-dimensional material (1-D), due to their high length to diameter ratio. Depending on the method of synthesis, carbon nanotubes differ in the number of layers (single-walled, double-walled, multi-walled), diameter or length, etc. In addition, doping of carbon nanotubes with atoms of other chemical elements has a significant effect on their properties and consequently the range of applications is expanded. Among several applications of carbon nanotubes, their utilization in chemical sensing has attracted the interest of the scientific community in recent years. Typically, carbon nanotubes that are utilized as electrodes in chemical sensors are mostly doped with nitrogen in order to enhance their electrical conductivity.

The aim of this thesis is the synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes (N-doped CNTs) on silica ( $SiO_2$ ) substrate, their characterization with several techniques (XRD, FT-IR, Raman, SEM) and the study of their suitability as electrodes in chemical sensors through cyclic voltammetry. More specifically, N-doped CNTs were synthesized by the method of thermolysis, using melamine as a source of both carbon and nitrogen and ferrocene as the catalyst. Furthermore, the physicochemical characteristics of carbon nanotubes were studied by altering several parameters during synthesis, such as the temperature and the amount of precursors.

## Πίνακας Περιεχομένων

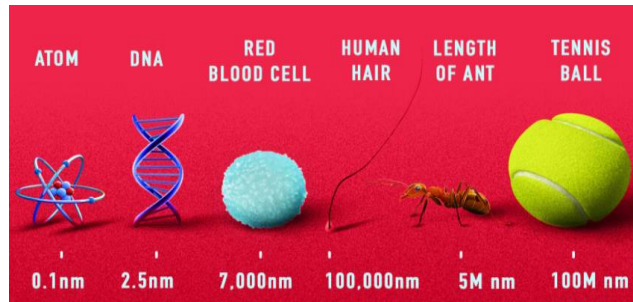
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στη Νανοτεχνολογία .....	8
1.1 Ταξινόμηση νανοϋλικών.....	8
1.1.1 Μηδενικής διάστασης νανοϋλικά (0-D).....	9
1.1.2 Μονοδιάστατα νανοϋλικά (1-D).....	10
1.1.3 Δισδιάστατα νανοϋλικά (2-D).....	10
1.1.4 Τρισδιάστατα νανοϋλικά (3-D).....	11
1.2 Ιστορική Αναδρομή.....	11
Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στον Άνθρακα και στις αλλοτροπικές μορφές του.....	13
2.1 Υβριδισμός του άνθρακα.....	13
2.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα .....	14
2.2.1 Γραφένιο .....	15
2.2.2 Γραφίτης.....	16
2.2.3 Διαμάντι.....	18
2.2.4 Άμορφος Άνθρακας.....	18
2.2.5 Φουλερένιο .....	19
2.2.6 Νανοσωλήνες άνθρακα.....	19
Κεφάλαιο 3: Νανοσωλήνες άνθρακα .....	21
3.1 Δομή .....	21
3.2 Ιδιότητες .....	23
3.2.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	23
3.2.2 Μηχανικές ιδιότητες .....	24
3.2.3 Θερμικές ιδιότητες.....	25
3.2.4 Οπτικές ιδιότητες.....	25
3.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα .....	26
3.3.1 Τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου (Arc-Discharge) .....	26
3.3.2 Τεχνική εξάχνωσης με Laser (Laser Ablation) .....	28
3.3.3 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition).....	29
3.4 Μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα .....	31
3.4.1 Μηχανισμός ανάπτυξης ατμού-στερεού-στερεού (VSS).....	31
3.4.2 Μηχανισμός ανάπτυξης ατμού-υγρού-στερεού (VLS) .....	32
3.5 Νόθευση νανοσωλήνων άνθρακα με άζωτο .....	33
3.6 Εφαρμογές.....	35
3.6.1 Ηλεκτρονικές εφαρμογές .....	36
3.6.2 Ηλεκτροχημικές εφαρμογές .....	37
3.6.3 Σύνθετα υλικά .....	39
3.6.4 Εφαρμογές στην Ιατρική .....	39
3.6.5 Ακίδες ανίχνευσης.....	40
3.6.6 Χημικοί αισθητήρες .....	40

<b>Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....</b>	<b>45</b>
4.1 Φασματοσκοπία Raman.....	45
4.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	45
4.1.2 Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω φασματοσκοπίας σκέδασης Raman.....	46
4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	48
4.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	48
4.2.2 Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.....	49
4.3 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	51
4.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	51
4.3.2 Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω περίθλασης ακτίνων Χ.....	52
4.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	53
4.4.1 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	53
4.4.2 Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier.....	54
4.5 Κυκλική βολταμετρία.....	55
4.5.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	55
4.5.2 Κυκλική βολταμετρία στους νανοσωλήνες άνθρακα.....	57
<b>Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία.....</b>	<b>58</b>
5.1 Σκοπός.....	58
5.2 Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα νοθευμένων με άζωτο (N-CNTs) μέσω Θερμόλυσης.....	58
5.2.1 Αντιδραστήρια και Υλικά.....	58
5.2.2 Προετοιμασία υποστρωμάτων SiO <sub>2</sub> και σωλήνων χαλαζία.....	59
5.2.3 Διαδικασία Θερμόλυσης.....	60
5.2.4 Παρουσίαση Δειγμάτων.....	62
<b>Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και Συζήτηση.....</b>	<b>63</b>
6.1 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....	63
6.2 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD).....	68
6.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman.....	73
6.4 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	79
6.5 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας.....	81
<b>Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία.....</b>	<b>83</b>
7.1 Συμπεράσματα.....	83
7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	84
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>85</b>

# Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στη Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία είναι ο κλάδος της επιστήμης που μελετά δομές με μέγεθος από 1 έως 100 νανόμετρα (nm) και συνδυάζει διαφορετικούς τομείς όπως η Φυσική, η Χημεία, η Επιστήμη των Υλικών, η Βιολογία, η Ιατρική και η Πληροφορική. Πιο συγκεκριμένα, ένα νανόμετρο αντιστοιχεί σε ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου, είναι δηλαδή περίπου 100.000 φορές μικρότερο από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας (Σχήμα 1.1) <sup>[1]</sup>. Άλλα ενδεικτικά παραδείγματα:

- Υπάρχουν 25.400.000 νανόμετρα σε μια ίντσα
- Ένα φύλλο εφημερίδας έχει πάχος περίπου 100.000 νανόμετρα
- Σε συγκριτική κλίμακα, εάν το μάρμαρο ήταν νανόμετρο, τότε ένα μέτρο θα ήταν το μέγεθος της Γης <sup>[2]</sup>



Σχήμα 1.1: Ενδεικτικά παραδείγματα για κατανόηση της νανοκλίμακας <sup>[3]</sup>

Η Νανοτεχνολογία προσδίδει ουσιαστικά τη δυνατότητα ελέγχου ή χειρισμού υλικών σε ατομική κλίμακα, με στόχο τη παραγωγή δομών με πρωτότυπες ιδιότητες και λειτουργίες που οφείλονται στο μέγεθος, στο σχήμα ή στη σύνθεσή τους. Η αρχή της είναι απλή: αντί να συρρικνώνεται η ύλη μέχρις ότου επιτευχθεί η μικρότερη μονάδα, η ομάδα αυτή αποσπάται από την ύλη. Οι δομές αυτές είναι σε μέγεθος μικρότερες από 100 nm, ενώ ο έλεγχος των φυσικών και χημικών παραμέτρων της ύλης πραγματοποιείται με ακρίβεια που προσεγγίζει τις διαστάσεις του ατόμου ή μορίου. <sup>[1]</sup>

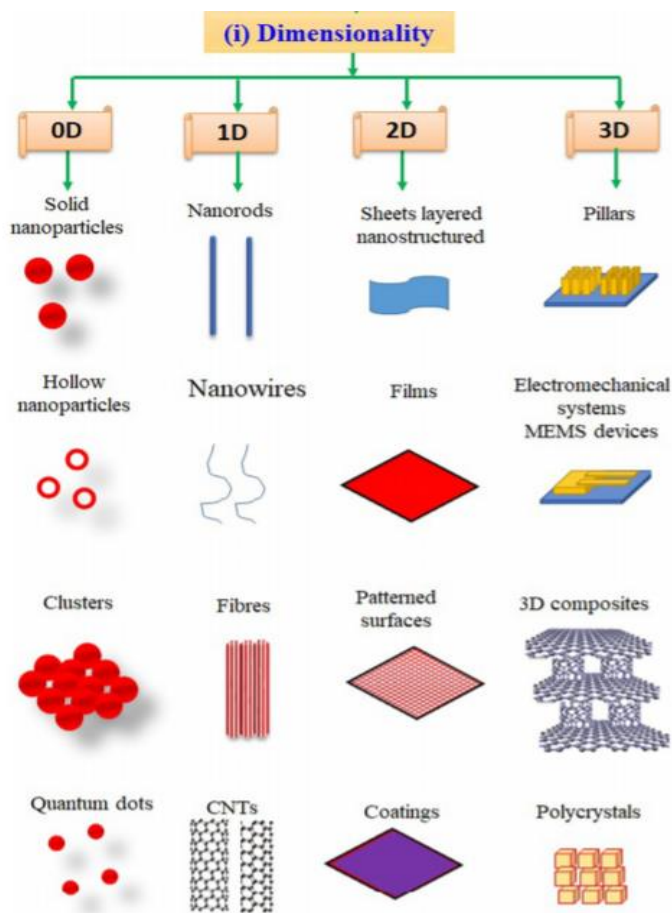
## 1.1 Ταξινόμηση νανοϋλικών

Ως νανοϋλικά χαρακτηρίζονται τα υλικά που έχουν τουλάχιστον μία διάσταση στη νανοκλίμακα <sup>[4]</sup>. Οι περιορισμοί μεγέθους των νανοϋλικών τα καθιστούν πολύ ξεχωριστά καθώς έχουν τα περισσότερα από τα άτομα τους στην επιφάνεια ή κοντά στην επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες από εκείνες της bulk μορφής τους. <sup>[5]</sup> Στα υλικά bulk μορφής, οι φυσικές ιδιότητες είναι ανεξάρτητες από το μέγεθος, ενώ στην περίπτωση των νανοϋλικών, οι φυσικές ιδιότητες μπορεί να εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα τους. <sup>[6]</sup> Για το λόγο αυτό, οι σημερινοί επιστήμονες και μηχανικοί αναζητούν διάφορους τρόπους κατασκευής υλικών στη νανοκλίμακα, ώστε να επωφεληθούν από τις βελτιωμένες ιδιότητές τους όπως μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο, υψηλότερη αντοχή, μικρότερο βάρος, αυξημένος έλεγχος του φάσματος φωτός και μεγαλύτερη χημική αντιδραστικότητα. <sup>[2]</sup>

Διακρίνονται σε φυσικά νανοϋλικά και σε τεχνητά νανοϋλικά. Τα φυσικά νανοϋλικά είναι εκείνα που συναντώνται στη φύση, όπως για παράδειγμα τα ανόργανα νανοσωματίδια τέφρας, τα νανοσωματίδια θείου, τα ορυκτά νανοσωματίδια, ακόμη και ορισμένα μόρια στο ανθρώπινο σώμα όπως η αιμοσφαιρίνη στο αίμα <sup>[7],[8]</sup>. Τα τεχνητά νανοϋλικά είναι εκείνα που δημιουργούν οι επιστήμονες και οι μηχανικοί με σκοπό τη χρήση τους στη βιομηχανία. <sup>[7]</sup> Οι μοναδικές ιδιότητες αυτών των νανοϋλικών τους προσδίδουν νέα ηλεκτρικά, καταλυτικά, μαγνητικά, μηχανικά, οπτικά ή και θερμικά χαρακτηριστικά που είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για πληθώρα εφαρμογών. <sup>[9]</sup>

Ένας απλός διαχωρισμός των νανοϋλικών στηρίζεται στη δομή τους και συγκεκριμένα στον αριθμό των διαστάσεων που βρίσκονται εκτός της περιοχής της νανοκλίμακας (>100 nm). Έτσι, διακρίνονται σε μηδενικής διάστασης (0-D), μονοδιάστατα (1-D), δισδιάστατα (2-D) και τρισδιάστατα (3-D) νανοϋλικά. <sup>[4]</sup> Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα από κάθε κατηγορία



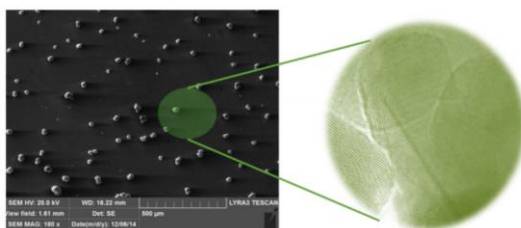


Σχήμα 1.2: Κατηγοριοποίηση νανοϋλικών με βάση τον αριθμό των διαστάσεων που βρίσκονται εκτός της περιοχής της νανοκλίμακας [6]

### 1.1.1 Μηδενικής διάστασης νανοϋλικά (0-D)

Στα νανοϋλικά μηδενικής διάστασης (0-D), καμία διάσταση δεν είναι μεγαλύτερη από 100 nm και τα περισσότερα από αυτά τα υλικά έχουν σφαιρικό σχήμα (Εικόνα 1.1). Ωστόσο, σε αυτήν την κατηγορία βρίσκονται, επίσης, κύβοι και πολυγωνικά σχήματα με νανο-διαστάσεις. Συνήθως, τα 0-D νανοϋλικά είναι τα νανοσωματίδια, όπως για παράδειγμα νανοσωματίδια αργύρου και χρυσού καθώς και κβαντικές τελείες [4]

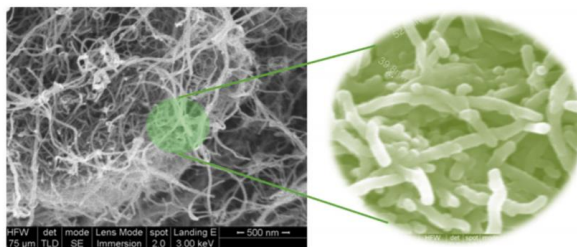
Μέχρι σήμερα, διάφορα 0-D νανοϋλικά έχουν διερευνηθεί εκτενώς, όπως οι κβαντικές τελείες γραφενίου, κβαντικές τελείες άνθρακα, φουλερένια, μαγνητικά νανοσωματίδια, νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων και νανοσωματίδια πολυμερών, με πιθανές εφαρμογές στην επιστήμη υλικών, φωτοβολταϊκών, κατάλυσης, ενέργειας, αισθητήρων, βιοϊατρικής και νανο-συσκευών. Μάλιστα, τα τελευταία χρόνια, έχουν προσελκύσει εκτεταμένο ερευνητικό ενδιαφέρον στον τομέα των βιοαισθητήρων. Λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους, του φαινομένου κβαντικού περιορισμού (quantum confinement effect), των εξαιρετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων και της καλής βιοσυμβατότητας, έχουν μεγάλες δυνατότητες στην ανίχνευση ιόντων, στην βιομοριακή αναγνώριση, στη διάγνωση νόσων και στην ανίχνευση παθογόνων μικροοργανισμών. [11]



Εικόνα 1.1: Τυπική εικόνα 0-D νανοδομημένου υλικού από μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) [4]

### 1.1.2 Μονοδιάστατα νανοϋλικά (1-D)

Στα μονοδιάστατα νανοϋλικά (1-D), δύο διαστάσεις (x, y) βρίσκονται στη νανοκλίμακα ενώ η τρίτη διάσταση είναι μεγαλύτερη από 100 nm (Εικόνα 1.2). Παραδείγματα 1-D νανοϋλικών είναι τα νανοκαλώδια, οι νανοράβδοι και οι νανοσωλήνες από μέταλλα ή οξείδια μετάλλων, οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι νανοϊνες. [4] Τρεις τυπικές εφαρμογές των μονοδιάστατων νανοϋλικών είναι στις πιεζοηλεκτρικές συσκευές με τη χρήση πιεζοηλεκτρικών νανοκαλωδίων όπως οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), στις μπαταρίες ιόντων λιθίου με τη χρήση ανόδου από νανοκαλώδια όπως οξείδιο του κασσίτερου (SnO<sub>2</sub>) και στις συσκευές εκπομπής ηλεκτρονίων με επίδραση πεδίου με τη χρήση πομπών ηλεκτρονίων που έχουν ως βάση νανοσωλήνες άνθρακα, καθώς παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. [12] Επιπροσθέτως, 1-D νανοϋλικά χρησιμοποιούνται και για τη κατασκευή νανομεμβράνων για καθαρισμό του νερού. Λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και της ελεγχόμενης νανοδομής, τα μονοδιάστατα νανοϋλικά βελτιώνουν τις αποδόσεις των μεμβρανών καθώς προσδίδουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης, υψηλή διαπερατότητα, επιλεκτικό διαχωρισμό, ελεγχόμενη διαβρεξιμότητα, καταλυτική δράση, βελτιωμένες επιδόσεις φωτοκαταλυτικής αποδόμησης, αντιρρυπαντικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες. [13]

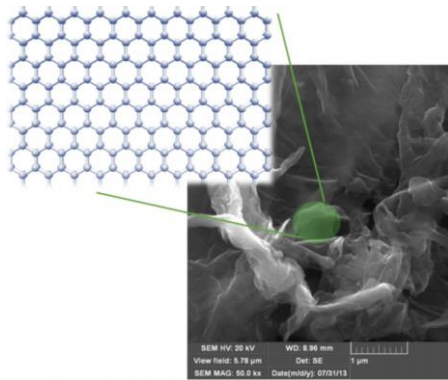


Εικόνα 1.2: Τυπική εικόνα 1-D νανοδομημένου υλικού από μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) [4]

### 1.1.3 Δισδιάστατα νανοϋλικά (2-D)

Στα δισδιάστατα νανοϋλικά (2-D), μόνο μία διάσταση βρίσκεται στη νανοκλίμακα και οι δύο άλλες διαστάσεις είναι μεγαλύτερες από 100 nm (Εικόνα 1.3). Υπάρχουν πολλά παραδείγματα νανοϋλικών σε αυτήν την κατηγορία, με τα πιο συνηθισμένα να είναι λεπτά υμένα όπως το γραφένιο, νανοφίλμ, νανοστρώματα και νανοεπικαλύψεις. [4]

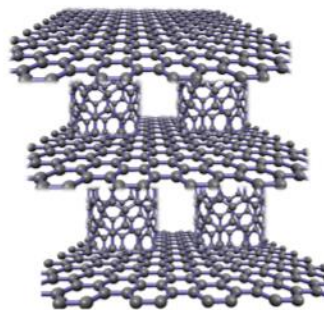
Από την ανακάλυψη του γραφενίου, το 2004, τα δισδιάστατα νανοϋλικά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων εξαιτίας των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και των διαφόρων υποσχόμενων εφαρμογών σε επιστημονικά πεδία όπως ηλεκτρονική, βιοϊατρική, κατάλυση, μπαταρίες, ενεργειακά υλικά και υπερπυκνωτές. [14] Συγκεκριμένα, ένα από τα μοναδικά πλεονεκτήματά τους είναι ο περιορισμός των ηλεκτρονίων σε δύο διαστάσεις, που διευκολύνει τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, καθιστώντας τα ιδανικά για ηλεκτρονικές/οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Ακόμη, χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική επιφάνεια με αποτέλεσμα να καθίστανται ιδανικά για εφαρμογές όπως η κατάλυση ή η εξυγίανση υδάτων [15] Επιπρόσθετα, ο λόγος που τα 2-D νανοϋλικά έχουν συμβάλει σημαντικά στον τομέα της νανοϊατρικής, ειδικά σε συστήματα παράδοσης φαρμάκων/γονιδίων και βιοαισθητήρων, είναι οι μηχανικές, χημικές, και οπτικές ιδιότητές τους, η βιοσυμβατότητα, η αποικοδομησιμότητα καθώς και η υψηλή ειδική επιφάνειά τους, η οποία παρέχει διαθέσιμα σημεία πρόσδεσης για τη σύνδεση και μεταφορά θεραπευτικών ουσιών [14],[16]. Τέλος, λόγω του ατομικού πάχους, των μοναδικών πολυεπίπεδων δομών, της πορώδους δομής τους και της υψηλής ειδικής επιφάνειας, τα 2-D νανοϋλικά είναι ελκυστικά και για τους υπερπυκνωτές, καθώς συμβάλλουν στη μείωση της διαδρομής μεταφοράς φορτίου και στην επιτάχυνση μεταφοράς ιόντων. Κάποια τυπικά 2-D νανοϋλικά για εφαρμογές σε υπερπυκνωτές είναι τα νανο-φύλλα άνθρακα, το γραφένιο, τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (Transition Metal Oxides, TMOS) και τα διπλά στρώματα υδροξειδίων (Layered Double Hydroxides, LDHs) [17].



Εικόνα 1.3: Τυπική εικόνα 2D νανοδομημένου υλικού από μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) [4]

### 1.1.4 Τρισδιάστατα νανοϋλικά (3-D)

Οι τρισδιάστατες (3-D) δομές είναι υλικά που έχουν και τις τρεις διαστάσεις εκτός της νανοκλίμακας (> 100 nm). Ωστόσο, τα υλικά αυτά διαθέτουν μια νανοκρυσταλλική δομή, αποτελούνται δηλαδή από μια πολλαπλή διάταξη νανοκρυστάλλων (συνήθως σε διαφορετικούς προσανατολισμούς) ή περιλαμβάνουν χαρακτηριστικά της νανοκλίμακας. Πρόκειται δηλαδή για ογκώδη υλικά με δομικά στοιχεία νανοϋλικά όπως φουλερίτες, γραφένιο, δέσμες ινών, νανοσωλήνες κ.α [4]. Για παράδειγμα, το υποστυλωμένο γραφένιο με νανοσωλήνες άνθρακα (Pillared Graphene), το οποίο αποτελείται από νανοσωλήνες άνθρακα κάθετα στοιβαγμένους στο επίπεδο των γραφενίων (Σχήμα 1.3), αποτελεί 3-D νανοϋλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση υδρογόνου ή και για τον διαχωρισμό αερίων [18]



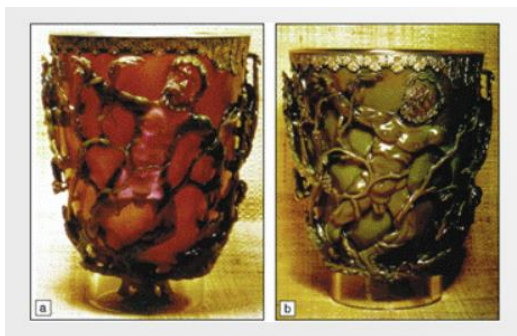
Σχήμα 1.3: Υποστυλωμένο γραφένιο με νανοσωλήνες άνθρακα [4]

Ακόμη, οι 3-D νανοσπόγγοι και οι 3-D υδρογέλες, αποτελούν ένα επιπλέον παράδειγμα 3-D νανοϋλικών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ικανοποιητικά και ως προσροφητικά υλικά για το καθαρισμό του νερού. Αν και οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά προσρόφησης, διάφορα μειονεκτήματά τους είναι η δυσκολία διαχωρισμού τους από την υδατική φάση, η συσσωμάτωση σωματιδίων, η υποχρεωτική επιπλέον επεξεργασία του αναλωμένου προσροφητικού, το ακριβό κόστος παραγωγής και οι σοβαροί κίνδυνοι που μπορεί να προκαλέσει η άμεση εφαρμογή τους για την υγεία και το οικοσύστημα. Γι' αυτό, μπορούν να ενσωματωθούν σε 3-D υδρογέλες ή νανοσπάγγους, μέσω δομικής τροποποίησης (functionalization), αποφεύγοντας έτσι τους σχετικούς κινδύνους και παρέχοντας επιπλέον λειτουργίες [21].

## 1.2 Ιστορική Αναδρομή

Στοιχεία χρήσης νανοϋλικών στην ανθρώπινη ιστορία χρονολογούνται από τον 4<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ. Αν και δεν γνώριζαν τότε τα φυσικά φαινόμενα για να τα ερμηνεύσουν, χρησιμοποιούσαν νανοσωματίδια χρυσού ένθετα σε γυαλί για να αλλάξουν τις οπτικές ιδιότητες υλικών, όπως για παράδειγμα το “Κύπελλο του Λυκούργου”, στο οποίο ανάλογα με τη γωνία που προσπίπτει το φως πάνω του αλλάζει το χρώμα του. Αντίστοιχες κατασκευές έγιναν την περίοδο του Μεσαίωνα από υαλοτεχνίτες για τη δημιουργία των βυτρώ. [22] Οι ασυνήθιστες αυτές οπτικές ιδιότητες προκύπτουν από μεταλλικά νανοσωματίδια που κάνουν το κύπελλο να εμφανίζεται είτε κόκκινο είτε πράσινο σε μεταδιδόμενο ή ανακλώμενο φως, αντίστοιχα (Σχήμα 1.4). Αυτές οι μοναδικές ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων αναλύθηκαν από τον Michael Faraday το 1857, ο οποίος κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο χρυσός σε κλίμακες μικρού μεγέθους παράγει ασυνήθιστα χρώματα. [23] Ωστόσο, η πρώτη επιστημονική αναφορά στη νανοτεχνολογία (χωρίς τη χρήση αυτού του ονόματος) έγινε

σε μια ομιλία που έκανε ο Richard Feynman, το 1959, με τίτλο «There is Plenty of Room at the Bottom». Στην ομιλία αυτή περιέγραψε το όραμά του για χειρισμό και παρατήρηση πραγμάτων σε μικρή κλίμακα και πώς αυτό θα φέρει επανάσταση σε πολλές βιομηχανίες, καθώς θα παρέχει απαντήσεις σε πολλά θεμελιώδη ερωτήματα, ιδίως στο πλαίσιο της κατανόησης της βιολογίας.



Σχήμα 1.4: Το “κύπελλο του Λυκούργου” χρονολογημένο από τον 4ο π.Χ αιώνα σε (a) μεταδιδόμενο φως και (b) σε ανακλώμενο φως. [22]

Κατόπιν, ο όρος Νανοτεχνολογία αποδίδεται στον καθηγητή του Πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο, Norio Taniguchi, που υπέβαλε το 1974 τη διατριβή του με τίτλο “Σχετικά με τη βασική έννοια της Νανοτεχνολογίας” η οποία αναφερόταν σε κατασκευή υλικών στη νανοκλίμακα. Κατά την δεκαετία του '80 ο όρος διαφοροποιήθηκε και ο προσδιορισμός της έννοιας του διευρύνθηκε από τον Eric Drexler, ιδιαίτερα στο βιβλίο του που εκδόθηκε το 1986 “Μηχανές Δημιουργίας: Η επερχόμενη Εποχή της Νανοτεχνολογίας”. Λίγο αργότερα, η πρακτική εφαρμογή ξεκίνησε το 1990, με την IBM να τοποθετεί 35 άτομα ξένου για τη συλλαβή των τριών γραμμάτων της, που αποτέλεσε το μικρότερο λογότυπο εταιρείας στον κόσμο.

Το σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγας STM (Scanning Tunneling Microscopy), το οποίο χρησιμοποιεί μια αιχμηρή ακίδα που κινείται τόσο κοντά σε μία αγώγιμη επιφάνεια ώστε οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων των ατόμων της ακίδας να αλληλεπιδρούν με τις κυματοσυναρτήσεις των ατόμων της επιφάνειας, θεωρείται ότι άνοιξε τις πύλες του νανόκοσμου. Κατόπιν, η εξέλιξη της Νανοτεχνολογίας συμπληρώθηκε με την ανάπτυξη της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy - AFM), τεχνική που βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις ακίδας-επιφάνειας (μη αγώγιμη) και καταγράφονται δυνάμεις της τάξης των pN, van der Waals, ηλεκτροστατικές, μαγνητικές, τριχοειδείς και δυνάμεις πρόσφυσης-τριβής.

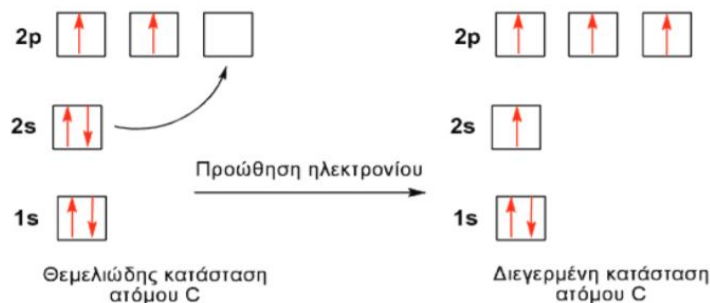
[1] [23]

## Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στον Άνθρακα και στις αλλοτροπικές μορφές του

Το στοιχείο άνθρακας (carbon) με σύμβολο C, που προέρχεται από τη λατινική λέξη carbo (κάρβουνο), είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και το πρώτο στοιχείο της 14<sup>ης</sup> ομάδας, με ατομικό αριθμό 6 και ατομικό βάρος 12. Είναι το προϊόν καύσης του ηλίου, κατά την οποία τρεις πυρήνες He (ατομικού αριθμού 2) ενώνονται για να παραχθεί ένας πυρήνας άνθρακα (ατομικού αριθμού 6). Βρίσκεται ελεύθερο στη φύση σε διάφορες μορφές, κρυσταλλικές (αδάμας, γραφίτης) ή άμορφες (γαιάνθρακες) και είναι μη μεταλλικό και τετρασθενές - καθιστώντας τέσσερα ηλεκτρόνια διαθέσιμα για να σχηματίσουν ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς. Επιπροσθέτως, εμφανίζει τρία φυσικά ισότοπα, από τα οποία ο <sup>12</sup>C και ο <sup>13</sup>C είναι σταθερά, ενώ ο <sup>14</sup>C είναι ραδιενεργός. Η αφθονία του άνθρακα, η μοναδική ποικιλομορφία των οργανικών ενώσεων και η ασυνήθιστη ικανότητά του να σχηματίζει πολυμερή σε θερμοκρασίες που συναντώνται συνήθως στη Γη, κάνει τον άνθρακα να είναι το κοινό στοιχείο όλων των ζώντων οργανισμών. Μάλιστα, είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο, κατά βάρος, στο ανθρώπινο σώμα (περίπου 18,5%) μετά το οξυγόνο. Επιπλέον, είναι το 19<sup>ο</sup> στοιχείο σε σειρά αφθονίας, κατά βάρος, στο φλοιό της γης και το 4ο στο σύμπαν μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. <sup>[24][25][26]</sup>

### 2.1 Υβριδισμός του άνθρακα

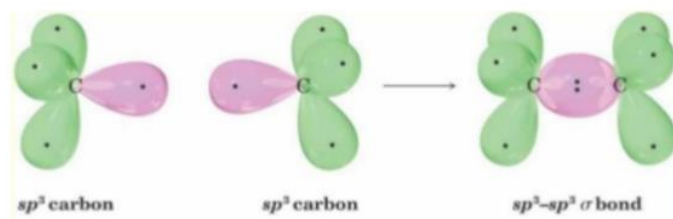
Κάθε άτομο άνθρακα έχει έξι ηλεκτρόνια με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$  στα ατομικά τροχιακά. Το  $1s^2$  τροχιακό περιέχει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια. Τέσσερα πιο χαλαρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα  $2s^2 2p^2$ . Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα 2p και τα κατώτερα 2s στον άνθρακα είναι μικρή σε σύγκριση με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την προώθηση ηλεκτρονίου από το 2s στο 2p τροχιακό (Σχήμα 2.1). <sup>[24]</sup> Η διεγερμένη αυτή κατάσταση του ατόμου άνθρακα δίνει τη δυνατότητα σχηματισμού τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα και τεσσάρων άλλων ατόμων. Έτσι, παρά το γεγονός ότι έχει 2 μονήρη ηλεκτρόνια, μπορεί να σχηματίσει 4 δεσμούς αντί για 2. <sup>[27]</sup> Επομένως, οι κυματοσυναρτήσεις για αυτά τα τέσσερα ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα να αναμειχθούν μεταξύ τους αλλάζοντας έτσι την κατανομή των 2s και των 2p ατομικών τροχιακών προκειμένου να ενδυναμωθεί η ενέργεια δέσμευσης του ατόμου C με τα γειτονικά του άτομα. Για τον λόγο αυτό εισάγεται η έννοια του υβριδισμού των ατομικών τροχιακών. <sup>[24]</sup>



Σχήμα 2.1: Ο μηχανισμός προώθησης ενός ηλεκτρονίου από το 2s στο 2p τροχιακό του C και η τελική διεγερμένη κατάσταση <sup>[28]</sup>

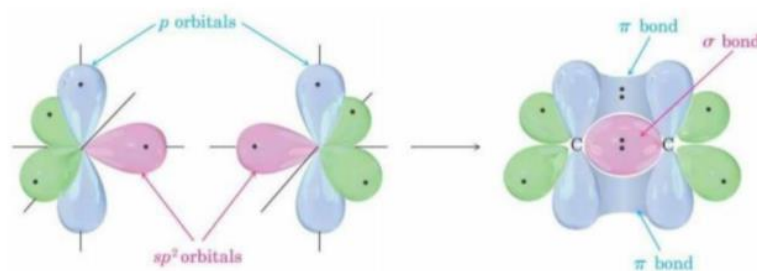
Ο υβριδισμός (hybridization) είναι η μίξη των ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου που οδηγεί στη δημιουργία νέων ισότιμων τροχιακών, τα οποία ονομάζονται υβριδικά τροχιακά (hybrid orbitals). <sup>[24]</sup> Ο σχηματισμός των υβριδικών τροχιακών ευνοείται, καθώς η συνολική τους ενέργεια είναι μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των ατομικών τροχιακών που συγχωνεύονται. <sup>[27]</sup> Η ανάμιξη του μονού 2s ηλεκτρονίου με ένα, δύο ή τρία 2p ηλεκτρόνια ονομάζεται  $sp^n$  υβριδισμός, όπου  $n = 1, 2, 3$  ατομικά τροχιακά. Γι' αυτό μπορούν να προκύψουν τρεις πιθανοί υβριδισμοί στον άνθρακα:  $sp$ ,  $sp^2$  και  $sp^3$ . Οι δομικές διατάξεις που προκύπτουν από τους διάφορους τύπους δεσμών είναι δομές αλυσίδας που προκαλεί ο δεσμός  $sp$ , επίπεδες δομές που προκαλεί ο δεσμός  $sp^2$  και τετραεδρικές δομές που προκαλεί ο δεσμός  $sp^3$ , όπως εξηγούνται αναλυτικότερα ακολούθως. <sup>[24]</sup>

Ο υβριδισμός  $sp^3$  στον άνθρακα προκύπτει από το συνδυασμό ενός τροχιακού s και τριών τροχιακών p, ώστε να σχηματιστούν τέσσερα ισοδύναμα ατομικά τροχιακά με τετραεδρική κατεύθυνση, τα οποία ονομάζονται υβρίδια  $sp^3$ . Στην περίπτωση όπου δύο  $sp^3$ -υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας απλός δεσμός σ από την αλληλοεπικάλυψη  $sp^3-sp^3$  υβριδικών τροχιακών (Σχήμα 2.2). <sup>[29]</sup>



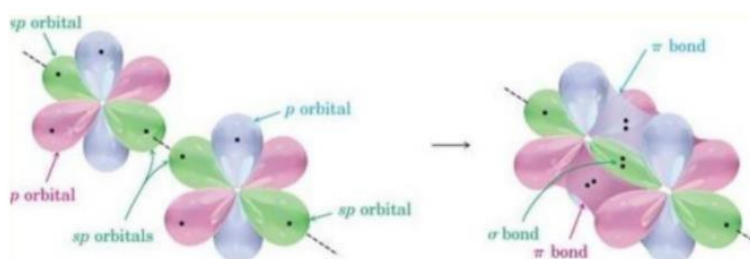
Σχήμα 2.2: Ο σχηματισμός του απλού δεσμού C-C από την αλληλοεπικάλυψη δύο υβριδικών  $sp^3$  τροχιακών. [29]

Ο υβριδισμός  $sp^2$  στον άνθρακα προκύπτει από τη συγχώνευση ενός τροχιακού s και δύο τροχιακών p του ίδιου ατόμου. Τότε, σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά, τα οποία ονομάζονται υβρίδια  $sp^2$  και βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, σχηματίζοντας γωνίες  $120^\circ$  μεταξύ τους. Κάθετο στο επίπεδο των  $sp^2$  είναι το μη-υβριδισμένο τροχιακό p, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3. Σε περίπτωση που δύο  $sp^2$ -υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας δεσμός σ από την αλληλοεπικάλυψη  $sp^2$ - $sp^2$  υβριδικών τροχιακών. Παράλληλα, τα μη-υβριδισμένα p τροχιακά κάθε ατόμου C επικαλύπτονται και σχηματίζουν έναν δεσμό π. Ο συνδυασμός ενός σ δεσμού και ενός π δεσμού έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διπλού δεσμού C=C, που είναι πιο ισχυρός από τον απλό δεσμό (Σχήμα 2.3). [29]



Σχήμα 2.3: Ο σχηματισμός του δεσμού C=C από την αλληλοεπικάλυψη τροχιακών μεταξύ δύο  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων C. [29]

Ο υβριδισμός  $sp$  στον άνθρακα προκύπτει από τη συγχώνευση ενός s και ενός p τροχιακού του ίδιου ατόμου. Τότε δημιουργούνται δύο ισότιμα υβριδικά τροχιακά, τα οποία ονομάζονται υβρίδια  $sp$  και είναι γραμμικά μεταξύ τους. Τα δύο μη-υβριδισμένα τροχιακά p είναι κάθετα στους άξονες y και z, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 2.4. Όταν δύο  $sp$ -υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας δεσμός σ από την αλληλοεπικάλυψη  $sp$ - $sp$  υβριδικών τροχιακών. Παράλληλα, τα μη-υβριδισμένα  $p_y$  τροχιακά κάθε ατόμου C επικαλύπτονται και σχηματίζουν έναν δεσμό π. Το ίδιο συμβαίνει και με τα μη-υβριδισμένα  $p_z$  τροχιακά. Ο συνδυασμός ενός σ δεσμού και δύο π δεσμών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τριπλού δεσμού  $C\equiv C$ , που είναι πιο ισχυρός από τον διπλό (Σχήμα 2.4). [29]



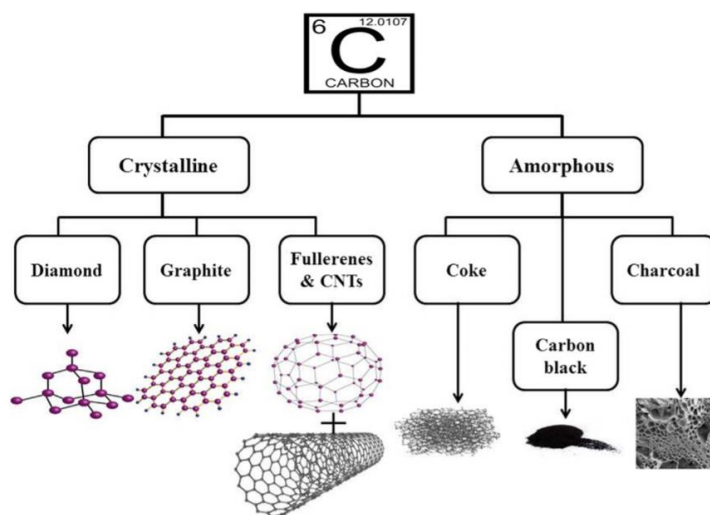
Σχήμα 2.4: Ο σχηματισμός του δεσμού  $C\equiv C$  από την αλληλοεπικάλυψη τροχιακών μεταξύ δύο  $sp$  υβριδισμένων ατόμων C. [29]

## 2.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Αλλοτροπία είναι η μοναδική ιδιότητα που διαθέτουν ορισμένα στοιχεία, η οποία τους επιτρέπει να υπάρχουν σε πολλές μορφές ή διαφορετικές φυσικές καταστάσεις, επηρεάζοντας τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Ο άνθρακας μπορεί να σχηματίσει πολλά αλλότροπα, καθώς έχει τη δυνατότητα να μπορεί να συνδεθεί ομοιοπολικά και με διαφορετικό υβριδισμό με άλλα άτομα άνθρακα για να σχηματίσει αλυσίδες και δακτυλίους. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, οι οποίες παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα φυσικών ιδιοτήτων, μπορεί να είναι είτε κρυσταλλικές, έχοντας μια σταθερή κρυσταλλική δομή και σχηματίζοντας πλέγμα, είτε άμορφες με ελεύθερη δομή (Σχήμα 2.5). [30][31] Τα δύο πιο κοινά αλλότροπα του άνθρακα είναι το διαμάντι και ο γραφίτης, τα οποία λόγω του διαφορετικού τρόπου σύνδεσης των ατόμων άνθρακα, έχουν

πολύ διαφορετικές ιδιότητες. Το διαμάντι είναι διαφανές, σκληρό, πολύ καλό λειαντικό μέσο και ηλεκτρικός μονωτής ενώ αντίθετα, ο γραφίτης είναι αδιαφανής, μαλακός, πολύ καλό λιπαντικό και πολύ καλός αγωγός ηλεκτρικής ενέργειας. Άλλες γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι επίσης και τα φουλερένια, ο άμορφος άνθρακας, το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

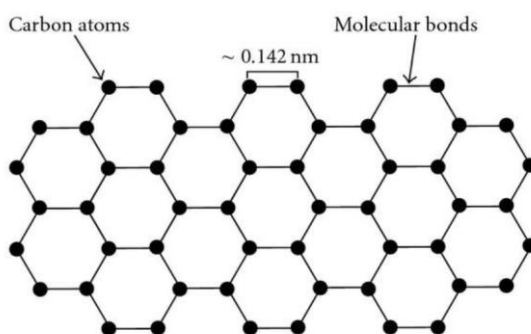
Τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα είναι από τα πιο μελετημένα υλικά στον τομέα της νανοτεχνολογίας, εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους. <sup>[11]</sup> Οι διάφορες νανοδομές του άνθρακα μπορούν να διαχωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες με βάση τους κυρίαρχους τύπους ομοιοπολικών δεσμών που συνδέουν τα άτομα τους. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τις γραφενικές νανοδομές, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα με  $sp^2$  υβριδισμό, όπως για παράδειγμα το γραφένιο, ο γραφίτης, οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι νανοτελείες άνθρακα (C-dots). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει νανοδομές οι οποίες αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα με  $sp^3$  υβριδισμό ή μίγματα ατόμων άνθρακα με  $sp^3$  και  $sp^2$  υβριδισμό σε διάφορες αναλογίες. Προς το παρόν, το διαμάντι είναι το μόνο γνωστό μέλος αυτής της ομάδας. Ωστόσο, ορισμένοι τύποι C-dots με μη-γραφενικές δομές θα μπορούσαν επίσης να θεωρηθούν ως μέλη. <sup>[10][32]</sup>



Σχήμα 2.5: Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα <sup>[30]</sup>

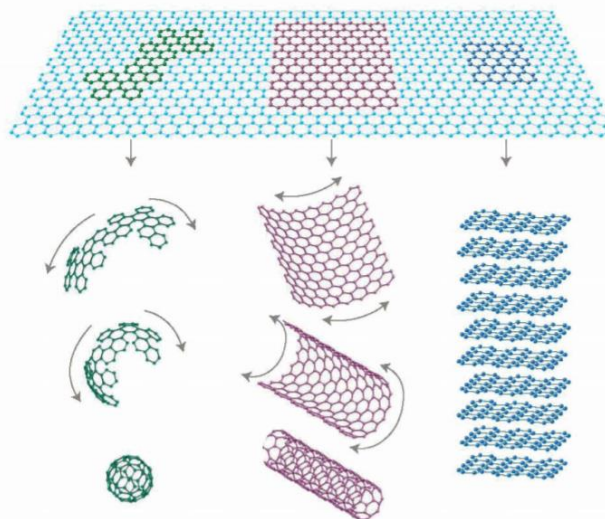
### 2.2.1 Γραφένιο

Η πιο πρόσφατα απομονωμένη νανοδομή άνθρακα είναι το γραφένιο, το δομικό στοιχείο του γραφίτη. Ενώ η ύπαρξή του είχε προβλεφθεί πριν από δεκαετίες και πειραματικά αναγνωρίστηκε το 1962 από τους Boehm et al., απομονώθηκε για πρώτη φορά και χαρακτηρίστηκε το 2004 από τους Andre Geim και Konstantin Novoselov, μετά από μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση κολλητικής ταινίας (Scotch tape). Έκτοτε, έχει προσελκύσει τεράστια προσοχή και ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των πολλών μοναδικών ιδιοτήτων του. Πρόκειται για ένα δισδιάστατο φύλλο πάχους ενός ατόμου, που αποτελείται από άτομα άνθρακα με  $sp^2$  υβριδισμό, διατεταγμένα σε ένα εξαγωνικό πλέγμα (Σχήμα 2.6). <sup>[10]</sup>



Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση δομής φύλλου γραφενίου <sup>[33]</sup>

Από θεωρητική άποψη, το γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί ως το «δομικό στοιχείο» των άλλων γραφενικών αλλοτροπικών μορφών άνθρακα. Για παράδειγμα, ένα φύλλο γραφενίου θα μπορούσε να τυλιχτεί για να σχηματίσει το 0-D φουλλερένιο, 1-D νανοσωλήνα άνθρακα ή να στοιβαχτεί με άλλα φύλλα γραφενίου για να σχηματίσει πολυστρωματικά 2-D νανο φύλλα άνθρακα ή γραφίτη (Σχήμα 2.7).<sup>[10]</sup> Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα σε ένα μόνο φύλλο είναι περίπου 1,42 Å. Όταν τα μεμονωμένα στρώματα στοιβάζονται μεταξύ τους, μέσω των δυνάμεων van der Waals, για να σχηματίσουν τον γραφίτη, η απόσταση μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων είναι περίπου 3,35 Å.<sup>[15]</sup>



Σχήμα 2.7: Σχηματισμός 0D φουλλερενίων, 1D νανοσωλήνων ή 3D γραφίτη από γραφένιο<sup>[34]</sup>

Λόγω των εξαιρετικών φυσικών ιδιοτήτων του, όπως υψηλή ειδική επιφάνεια, εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα, εξαιρετικά υψηλή μηχανική ευκαμψία και ηλεκτρική αγωγιμότητα, το γραφένιο έχει προσελκύσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η αξιόπιστη και κλιμακωτή παραγωγή παραγώγων γραφενίου, όπως το οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide - GO) και το αναγόμενο οξείδιο του γραφενίου (reduced Graphene Oxide - rGO), προσφέρει ένα ευρύ φάσμα δυνατοτήτων σύνθεσης λειτουργικών υλικών με βάση το γραφένιο για διάφορες εφαρμογές.<sup>[19]</sup> Κατά τη τελευταία δεκαετία, το γραφένιο και τα παράγωγά τους έχουν βρει εφαρμογή στους τομείς της φωτοκατάλυσης, της ηλεκτροκατάλυσης, της επεξεργασίας νερού σε αισθητήρες, σε ψηφιακές οθόνες, σε τρανζίστορ και σε βιοϊατρικά υλικά. Μεταξύ αυτών των εφαρμογών, τα νανοϋλικά με βάση το γραφένιο έχουν μελετηθεί ενεργά ως πολλά υποσχόμενα υλικά ηλεκτροδίων σε ηλεκτροχημικές συσκευές όπως υπερπυκνωτές, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου, κυψέλες καυσίμου και ηλιακά κελιά (fuel and solar cells). Σε αυτές τις μελέτες, το γραφένιο μπορεί να παίζει είτε το ρόλο του αγωγίμου υποστρώματος είτε το ηλεκτροδραστικό κέντρο. Επιπλέον, έχει επίσης διερευνηθεί από πολλούς ερευνητές η θετική επίδραση του στις μηχανικές ιδιότητες των νανოსύνθετων.<sup>[20]</sup> Συγκεκριμένα, ένα μεμονωμένο φύλλο γραφενίου παρουσιάζει εξαιρετικό συντελεστή Young των 1100 GPa και αντοχή εφελκυσμού 130 GPa, χαρακτηριστικά που τα καθιστούν ιδανικά πληρωτικά μέσα για νανοσύνθετα πολυμερών.<sup>[19]</sup>

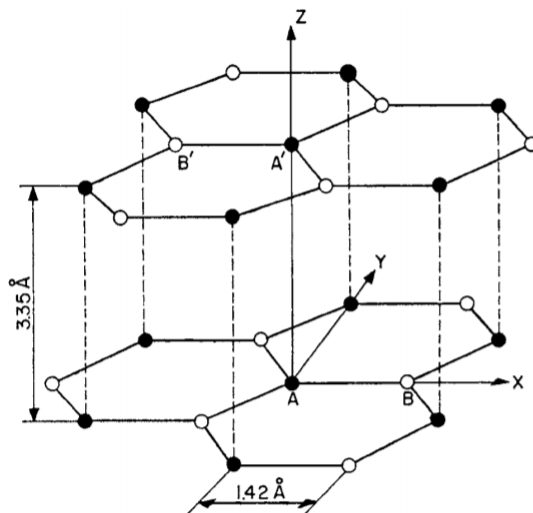
## 2.2.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης, το οποίο είναι ένα μαύρο, αδιαφανές και μαλακό υλικό με πολύ χαμηλό ειδικό βάρος, αποτελεί μία ακόμα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Η δομή του, η οποία διασαφηνίστηκε το 1917 από τους Debye, Scherrer, Grimm, Otto και Bernal, είναι επίπεδη και αποτελείται από στρώματα εξαγωνικά διατεταγμένων ατόμων άνθρακα με  $sp^2$  υβριδισμό (στρώματα γραφενίου), τα οποία στοιβάζονται μεταξύ τους, προσδίδοντας έτσι τη τρισδιάστατη δομή του γραφίτη. Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα σε ένα μόνο στρώμα είναι περίπου 1,42 Å και η απόσταση μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων είναι περίπου 3,35 Å (Σχήμα 2.8). Σε κάθε στρώμα, κάθε ένα από τα τρία  $sp^2$  τροχιακά επικαλύπτεται με τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα, σχηματίζοντας έτσι τρεις νέους  $\sigma$  δεσμούς σε τριγωνική διάταξη. Το απομένον απεντοπισμένο  $p_z$  ατομικό τροχιακό, δηλαδή το τέταρτο ηλεκτρόνιο του άνθρακα, διατηρεί την κατεύθυνση του κάθετα προς το επίπεδο της υβριδίσωσης και επικαλύπτεται με παρόμοιο τροχιακό γειτονικού ατόμου σχηματίζοντας έναν  $\pi$  δεσμό. Ο δεσμός αυτός, που λαμβάνει χώρα μεταξύ των γειτονικών στρώσεων γραφίτη, είναι αρκετά ασθενής και είναι τύπου van der Waals. Έτσι, τα στρώματα αυτά μπορούν χωριστούν



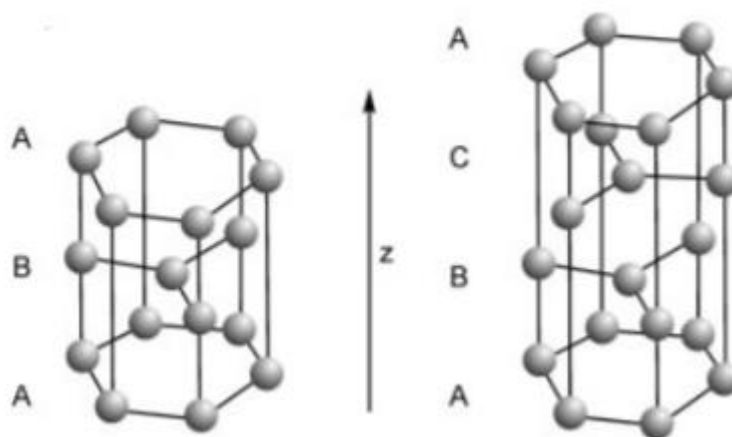
ή να γλιστρήσουν εύκολα το ένα πάνω στο άλλο, εάν υποστούν μικρή ποσότητα δύναμης, γεγονός στο οποίο οφείλεται η πολύ χαμηλή σκληρότητα του γραφίτη, η εύκολη διάσπαση του και η ολισθηρή του αίσθηση.

[24][35][36]



Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση κρυσταλλικής δομής του Γραφίτη [36]

Οι δύο γνωστές μορφές του γραφίτη είναι η εξαγωνική (α-γραφίτης) και η ρομβοεδρική (β-γραφίτης), οι οποίες έχουν πολύ παρόμοιες φυσικές ιδιότητες, εκτός από το ότι τα στρώματα στοιβάζονται ελαφρώς διαφορετικά. Στην πρώτη περίπτωση, τα φύλλα του γραφίτη στοιβάζονται σύμφωνα με μία ακολουθία ABAB, κατά την οποία τα άτομα άνθρακα ενός στρώματος B βρίσκονται πάνω από τα κέντρα των εξάγωνων ενός στρώματος A και αντίστροφα. Στη δεύτερη περίπτωση, τα φύλλα γραφίτη στοιβάζονται σύμφωνα με την ακολουθία ABCABC, δημιουργώντας μία μεγαλύτερη μοναδιαία κυψελίδα (Σχήμα 2.9). Ο α-γραφίτης, υπό κανονικές συνθήκες, είναι η θερμοδυναμικά πιο σταθερή μορφή άνθρακα. Ωστόσο, με την εφαρμογή πίεσης και ταυτόχρονης θέρμανσης μπορεί να μετατραπεί σε διαμάντι. [35] Η μορφή άλφα μπορεί να μετατραπεί στη μορφή βήτα μέσω μηχανικής επεξεργασίας και η μορφή βήτα επανέρχεται στη μορφή άλφα όταν θερμαίνεται πάνω από 1300 °C. [37]



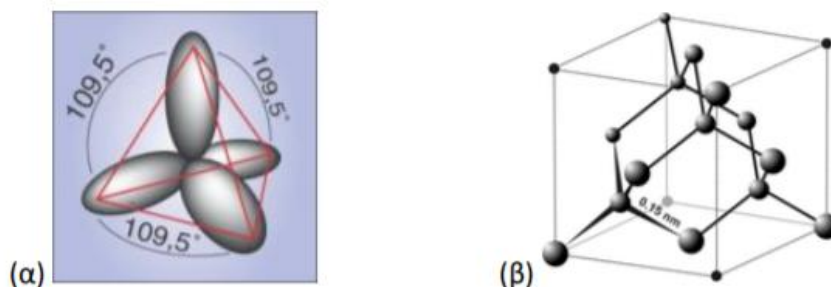
Σχήμα 2.9: Οι δύο γνωστές μορφές του γραφίτη, η εξαγωνική (αριστερά) και η ρομβοεδρική (δεξιά) [35]

Οι ιδιότητες του γραφίτη εξαρτώνται από τη διεύθυνση κατά μήκος της οποίας μετρείται. Συγκεκριμένα, λόγω της ανισοτροπίας του, συμπεριφέρεται είτε ως καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρικού ρεύματος στη κατεύθυνση παράλληλα και εντός των στρωμάτων γραφενίου (λόγω των μεταλλικών-ομοιοπολικών δεσμών), είτε ως κακός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας σε κατεύθυνση κάθετη προς τα στρώματα γραφίτη (λόγω των ασθενών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των στρωμάτων). Επιπλέον, ως αποτέλεσμα αυτής της ανισοτροπίας, τα στρώματα άνθρακα μπορούν να γλιστρήσουν το ένα με το άλλο αρκετά εύκολα, καθιστώντας έτσι τον γραφίτη ένα καλό λιπαντικό και υλικό μολυβιού. [36] Ακόμη, είναι εξαιρετικά ανθεκτικός στη θερμότητα και σχεδόν αδρανές όταν έρχεται σε επαφή με οποιοδήποτε άλλο υλικό (χημικά σταθερός), εξαιτίας της δομής του και των εξαιρετικά ασθενών δυνάμεων που συγκρατούν τα φύλλα γραφενίου μεταξύ τους. Λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητας και της ηλεκτρικής και θερμικής

αγωγιμότητας, ο γραφίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως ηλεκτρόδιο καθώς και στα πυρίμαχα υλικά για εφαρμογές επεξεργασίας υλικών υψηλής θερμοκρασίας πχ στα χωνευτήρια μεταλλουργίας. [37]

### 2.2.3 Διαμάντι

Το διαμάντι, το οποίο είναι ένα διαφανές και πολύ σκληρό υλικό, αποτελεί μία ακόμα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Αν και αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα, όπως και ο γραφίτης, οι ιδιότητές τους είναι πολύ διαφορετικές λόγω του διαφορετικού τρόπου σύνδεσης των ατόμων άνθρακα σε κάθε περίπτωση. Το διαμάντι αποτελείται από τετραεδρικά άτομα άνθρακα με  $sp^3$  υβριδισμό (Σχήμα 2.10) που σχηματίζουν κρυσταλλικό πλέγμα με κυβική εδροκεντρωμένη δομή (FCC), ανάλογη του σφαλερίτη. Συγκεκριμένα, κάθε άτομο άνθρακα βρίσκεται στο κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου και συνδέεται με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα, τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Πέρα από τον κυβικό τύπο, ο οποίος είναι ο πιο άφθονος, υπάρχει και ο εξαγωνικός τύπος, ο οποίος συναντάται σπάνια στη φύση. [24][35]



Σχήμα 2.10: α) Η τετραεδρική διάταξη του  $sp^3$  υβριδισμού, β) Μοναδιαία κυψελίδα διαμαντιού. [24]

Η ισχύς των ομοιοπολικών  $\sigma$  δεσμών C-C και η συνοχή της εξαιρετικά άκαμπτης κρυσταλλικής δομής προσδίδουν στο διαμάντι τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες, όπως η υψηλή σκληρότητα, όπου σύμφωνα με τον Mohs είναι 10 και αποτελεί την υψηλότερη τιμή που μετρήθηκε ποτέ για ένα φυσικό υλικό. Επιπλέον, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα μεταξύ όλων των φυσικών υλικών (περίπου πέντε φορές υψηλότερη από εκείνη του χαλκού), ενώ επίσης συμπεριφέρεται και ως καλός ηλεκτρικός μονωτής, καθώς όλα τα ηλεκτρόνια αποδίδονται στους δεσμούς μέσα στο δίκτυο  $sp^3$ . Επιπροσθέτως, οι οπτικές ιδιότητες είναι ο λόγος που το διαμάντι χρησιμοποιείται ως πολύτιμος λίθος, καθώς διαθέτει υψηλό δείκτη διάθλασης και σημαντική διασπορά. Έτσι, η ποικίλη διάθλαση διαφορετικών μηκών κύματος συνδέεται με διαφορετικά χρώματα, ανάλογα το σχήμα του λίθου. Επιπλέον, το καθαρό διαμάντι είναι διαφανές τόσο στην υπεριώδη όσο και στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος. Τέλος, λόγω της εξαιρετικής κρυσταλλικής δομής του, είναι χημικά ανθεκτικό και μπορεί να υποβληθεί σε χημικές αντιδράσεις μόνο σε εξαιρετικά μεγάλες θερμοκρασίες. [35]

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων του, το διαμάντι ως πολύτιμος λίθος, πέρα από διακοσμητικό υλικό χρησιμοποιείται εκτενώς στη μεταλλευτική βιομηχανία, τη μεταλλουργία και στις κατασκευές. Επιπλέον, οι οπτικές του ιδιότητες σε συνδυασμό με την υψηλή θερμική σταθερότητα και την αντοχή του στην ακτινοβολία το καθιστούν ένα μοναδικό υλικό για παράθυρα διαφόρων φωτοαισθητήρων, συσκευών μικροκυμάτων και συστημάτων λέιζερ. Είναι επίσης και ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για παράθυρα ανιχνευτών ακτίνων X, σωλήνες ακτίνων X και μεμβράνες για λιθογραφία ακτίνων X. [38]

### 2.2.4 Άμορφος Άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας είναι μία μη κρυσταλλική αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, με ελεύθερη δομή, που βρίσκεται συνήθως ως ακαθαρσίες μαζί με άλλες ενώσεις άνθρακα. [10] Υπάρχουν γενικά δύο μορφές άμορφου άνθρακα: ο άμορφος άνθρακας - τύπου γραφίτη (a-C) και ο υδρογονωμένος άμορφος άνθρακας-τύπου διαμαντιού (a-C:H), ο οποίος προσέλκυσε πρόσφατα την προσοχή λόγω της σκληρότητας, της χημικής αδράνειας, της οπτικής διαφάνειας και της ικανότητά του να μπορεί να νοθευτεί. Στον άμορφο άνθρακα παρατηρείται τόσο ο  $sp^2$  υβριδισμός όσο και ο  $sp^3$  υβριδισμός, και οι ιδιότητες του εξαρτώνται από την αναλογία μεταξύ των ατόμων με  $sp^2$  και με  $sp^3$  υβριδισμό. Ο άμορφος άνθρακας (a-C) αποτελείται κυρίως από  $sp^2$  άτομα, ενώ ο άμορφος άνθρακας (a-C:H) αποτελείται και από άτομα με  $sp^3$  υβριδισμό. [39]

Επειδή τα μήκη των δεσμών τους δεν είναι όλα ίσα, οι στερεοί άμορφοι άνθρακες δεν έχουν σταθερό σημείο τήξης αλλά ένα εύρος στο οποίο σπάζουν οι δεσμοί τους. Ο ενεργός άνθρακας, η αιθάλη, το κάρβουνο, ο ξυλάνθρακας, το κοκ και η καπνιά είναι μερικά παραδείγματα άμορφου άνθρακα και είναι γενικά είτε προϊόντα αποσύνθεσης είτε προϊόντα οξειδωσης των οργανικών ενώσεων. Το κοκ και το κάρβουνο χρησιμοποιούνται κυρίως ως καύσιμο, ο ξυλάνθρακας χρησιμοποιείται σε μηχανισμούς φιλτραρίσματος και η αιθάλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη παρασκευή χρωμάτων και μελανιών, καθώς επίσης και στο καουτσούκ για ενίσχυση των ελαστικών. Τέλος, ορισμένοι άμορφοι άνθρακες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως αντιανακλαστική επίστρωση έναντι των ηλιακών στοιχείων (solar-cells) που είναι κατασκευασμένα από κρυσταλλικό πυρίτιο. [10]

### 2.2.5 Φουλερένιο

Τα φουλερένια, τα οποία είναι οι μικρότερες γνωστές σταθερές νανοδομές άνθρακα που βρίσκονται στο όριο μεταξύ μορίων και νανοϋλικών, αποτελούνται από ένα φύλλο γραφενίου το οποίο τυλίγεται σε σχήμα σφαίρας και μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική αλλοτροπική μορφή μηδενικών διαστάσεων (0-D). [10] Ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Kroto και Smalley, οι οποίοι παρατήρησαν ότι κατά την εξάχνωση γραφίτη, υπό την επίδραση μιας δέσμης λέιζερ σε ατμόσφαιρα ηλίου, σχηματίζονταν μόρια τα οποία αποτελούνταν από έναν μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα. [24][40] Ωστόσο, παρατήρησαν ότι το πιο σταθερό μόριο από αυτά ήταν το φουλερένιο ή  $C_{60}$ , το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα και είναι το πιο άφθονο, το πιο ευρέως μελετημένο και αυτό που έχει χρησιμοποιηθεί περισσότερο μέχρι σήμερα. [35]

Συγκεκριμένα, κάθε μόριο φουλερενίου  $C_{60}$  αποτελείται από ένα κοίλο σφαιρικό συγκρότημα 60 ατόμων άνθρακα με  $sp^2$  υβριδισμό, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους ώστε να σχηματίσουν τόσο εξαγωνικές (6 άτομα άνθρακα) όσο και πενταγωνικές (5 άτομα άνθρακα) γεωμετρικές διαμορφώσεις. Ένα τέτοιο μόριο σχηματίζεται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα, τα οποία διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε δύο πεντάγωνα να μην μοιράζονται ποτέ μια κοινή πλευρά, σχηματίζοντας έτσι μια σφαιρική δομή που μοιάζει με ποδοσφαιρική μπάλα ή περικεκομμένου εικοσάεδρου (Σχήμα 2.11). Άλλα γνωστά φουλερένια είναι τα  $C_{50}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{82}$  και  $C_{84}$ , τα οποία επίσης σχηματίζουν κοίλα σφαιροειδή συγκροτήματα. Καθένα από αυτά αποτελείται από 12 πεντάγωνα, ενώ ο αριθμός των εξαγώνων ποικίλλει ανάλογα τον αριθμό ατόμων άνθρακα. [10]



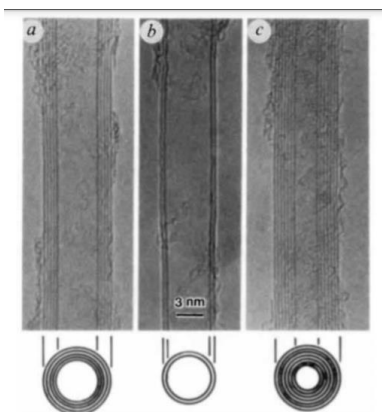
Σχήμα 2.11: Ένα μοριακό μοντέλο φουλερενίου  $C_{60}$  όπου τα πεντάγωνα απεικονίζονται με έντονες γραμμές. [35]

Το  $C_{60}$  και τα άλλα φουλερένια διαθέτουν ενδιαφέρουσες και συχνά μοναδικές ιδιότητες που αποτελούν τη βάση για πολλές προτεινόμενες χρήσεις. Καθώς αποτελούνται καθαρά από άνθρακα, έχουν το πλεονέκτημα του χαμηλού ατομικού αριθμού, καθιστώντας την απορρόφηση από ακτίνες X και άλλες ακτινοβολίες ελάχιστη. Επιπλέον, το  $C_{60}$  είναι το ελαφρύτερο από τις τρεις μορφές κρυσταλλικού άνθρακα, με πυκνότητα  $1,7 \text{ g / cm}^3$  σε σύγκριση με  $2,3 \text{ g / cm}^3$  για γραφίτη και  $3,5 \text{ g / cm}^3$  για διαμάντι. Ακόμη, με τη προσθήκη κατάλληλων προσμίξεων, όπως τα αλκαλικά μέταλλα και αλκαλικές γαίες, το στερεό  $C_{60}$  γίνεται υπεραγωγός έχοντας την υψηλότερη θερμοκρασία μετάβασης που παρατηρείται σε οποιονδήποτε μοριακό υπεραγωγό. Ορισμένες εφαρμογές που έχουν προταθεί βάσει αυτών των ιδιοτήτων είναι συσκευές υπεραγωγών, σύνθετα υψηλής αντοχής, μάσκες για λιθογραφία ακτίνων X κ.α. Επιπλέον, το  $C_{60}$  είναι εξαιρετικά ηλεκτρωνητικό, καθώς αποφεύγει να σχηματίζει διπλούς δεσμούς στα πεντάγωνα, με αποτέλεσμα την κακή μετεγκατάσταση των π-ηλεκτρονίων. Για το λόγο αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα φωτοβολταϊκά κελιά δρώντας ως ημιαγωγός τύπου-n. Τέλος, τα φουλερένια είναι ισχυρά αντιοξειδωτικά και περιέχουν τα μεγαλύτερα κλειστά μοριακά κλουβιά, καθιστώντας τα πολλά υποσχόμενα και στο τομέα της ιατρικής. [41][42]

### 2.2.6 Νανοσωλήνες άνθρακα

Ένα ακόμη σημαντικό βήμα στην ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα έγινε έξι χρόνια αργότερα, το 1991, με την ανακάλυψη νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes - CNTs) από τον S.Iijima στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία. Ο Iijima επανέλαβε τα πειράματα που είχαν χρησιμοποιηθεί για την μαζική παραγωγή του  $C_{60}$ ,

δηλαδή εξάτμιση ηλεκτροδίων γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου σε μερική ατμόσφαιρα ηλίου. Εστίασε την προσοχή του όμως όχι στην σχηματιζόμενη αιθάλη αλλά στο υλικό εναπόθεσης που δημιουργούνταν πάνω στην κάθοδο. Χρησιμοποιώντας για τις παρατηρήσεις του υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης δέσμης και περίθλαση ηλεκτρονίων διαπίστωσε το σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-Walled Carbon Nanotubes – MWCNTs). Οι νανοσωλήνες αυτοί αποτελούνταν από ομοαξονικούς κυλίνδρους, το μήκος των οποίων έφτανε το ένα μικρόμετρο ενώ η μικρότερη διάμετρος που παρατηρήθηκε ήταν 2,2 nm. (Εικόνα 2.1)<sup>[43]</sup>



Εικόνα 2.1: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες μικροσωλήνων από γραφίτη άνθρακα όπου ο σωλήνας a) αποτελείται από πέντε γραφενικά φύλλα και έχει διάμετρο 6,9 nm b) από δύο γραφενικά φύλλα και έχει διάμετρο 5,5 nm και c) από επτά γραφενικά φύλλα και έχει διάμετρο 6,5 nm, με τη μικρότερη εσωτερική διάμετρο 2,2 nm <sup>[43]</sup>

Ωστόσο, η πραγματική ανακάλυψη έγινε δύο χρόνια αργότερα, όταν οι προσπάθειες επί τόπου πλήρωσης των νανοσωλήνων με διάφορα μέταλλα οδήγησαν στην ανακάλυψη - και πάλι απροσδόκητων - νανοσωλήνων άνθρακα ενός τοιχώματος (Single-Walled Carbon Nanotubes - SWCNTs) ταυτόχρονα από τους Iijima et al. και τους Bethune et al. <sup>[44][45]</sup> Συγκεκριμένα, ο Iijima τροποποίησε την μέθοδο παραγωγής χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια γραφίτη-σιδήρου σε μερική ατμόσφαιρα μεθανίου-αργού. Η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος που παρατήρησε ήταν ~1,4 nm. Η ομάδα του Bethune χρησιμοποίησε επίσης την τεχνική εκφόρτισης τόξου και παρήγαγε σημαντική ποσότητα νανοσωλήνων μονού τοιχώματος. Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος αποτελούν την δομική μονάδα των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων και είναι θεμελιώδους σημασίας. <sup>[24]</sup>

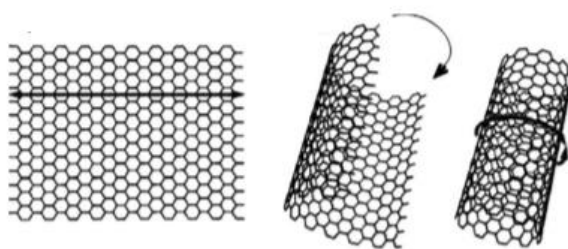
Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολλές δομές που διαφέρουν σε μήκος, πάχος και αριθμό στρωμάτων. Τα χαρακτηριστικά τους μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τον τρόπο περιέλιξης του γραφενικού φύλλου, με αποτέλεσμα να συμπεριφέρεται είτε ως αγωγός είτε ως ημιαγωγός. Λόγω των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών και των ποικίλων μηχανικών, ηλεκτρονικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν ολοένα και μεγαλύτερη εφαρμογή σε πάρα πολλούς τομείς της επιστήμης. Επί του παρόντος, περίπου πέντε ερευνητικές εργασίες με κύριο θέμα τους νανοσωλήνες άνθρακα δημοσιεύονται κάθε μέρα από ερευνητικές ομάδες από όλο τον κόσμο, γεγονός που υποδηλώνει το πόσο εξαιρετικά δραστήριος και ανταγωνιστικός είναι αυτός ο τομέας της έρευνας. <sup>[46]</sup> Η δομή, οι ιδιότητες, οι μέθοδοι σύνθεσης, ο μηχανισμός ανάπτυξης, η νόθευση νανοσωλήνων και το πεδίο εφαρμογών τους θα εξεταστούν στο επόμενο κεφάλαιο.

## Κεφάλαιο 3: Νανοσωλήνες άνθρακα

Από όταν ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα το 1991 από τον Iijima έχουν αποτελέσει το επίκεντρο σημαντικής έρευνας. Έκτοτε, πολλοί ερευνητές έχουν αναφέρει αξιοσημείωτες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, όπως θερμική αγωγιμότητα καλύτερη από κάθε άλλο υλικό πέρα από το καθαρό διαμάντι, μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες (ηλεκτρική αγωγιμότητα παρόμοια με το χαλκό αλλά με ικανότητα μεταφοράς πολύ υψηλότερων ρευμάτων) καθώς και μηχανικές ιδιότητες όπου η ακαμψία, η αντοχή και η ανθεκτικότητα υπερβαίνουν οποιοδήποτε τρέχον υλικό (αντοχή εφελκυσμού εκατό φορές μεγαλύτερη από του χάλυβα). Έτσι, οι μοναδικές ιδιότητες σε συνδυασμό με τη ποικιλία στη δομή του έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, καθιστώντας το υποψήφιο υλικό για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών.

### 3.1 Δομή

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) αποτελούνται από ένα εξαγωνικό πλέγμα  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα (γραφενικό πλέγμα), τα άκρα του οποίου διπλώνονται για να σχηματίσουν έναν κυλινδρικό σωλήνα με υψηλή αναλογία διαστάσεων (μήκος προς διάμετρο) που συχνά υπερβαίνει τα 10000 (Σχήμα 3.1). Για το λόγο αυτό, οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται ως τα πιο ανισότροπα υλικά που έχουν παραχθεί ποτέ. Ο απλούστερος νανοσωλήνας άνθρακα έχει ένα μόνο γραφενικό τοίχωμα και τα άκρα του καλύπτονται από ημισφαιρικές δομές που μοιάζουν σαν το μισό του μορίου του φουλερενίου, με αποτέλεσμα να απαρτίζονται από εξαγωνικές και πενταγωνικές δομές. Γεωμετρικά, δεν υπάρχει περιορισμός στη διάμετρο και στο μήκος του σωλήνα, το οποίο συνήθως εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής και τις ειδικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται. Συγκεκριμένα, οι νανοσωλήνες αυτοί ονομάζονται νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (**Single-Walled Carbon Nanotubes - SWCNTs**) και έχουν διάμετρο περίπου 0,4–2 nm και μήκος αρκετά μικρόμετρα ή και χιλιοστά, με κενό εσωτερικό χώρο.<sup>[10][46]</sup> Είναι αδιάλυτοι στους οργανικούς διαλύτες και στο νερό και χημικά αντιδραστικοί, κυρίως στις άκρες τους, όπου λόγω της δομής τους, έχουν τις πενταγωνικές δομές. Ωστόσο, σε αντίθεση με το γραφένιο, παρουσιάζουν αντιδραστικότητα και στην επιφάνεια τους διότι, παρά το γεγονός ότι τα άτομα του άνθρακα συμμετέχουν σε αρωματικούς δακτυλίους, η γωνία του διπλού δεσμού C=C δεν είναι επίπεδη. Άρα, ο υβριδισμός των ατόμων άνθρακα δεν είναι μόνο  $sp^2$  αλλά και  $sp^3$ , σε ποσοστό που αυξάνεται όσο μειώνεται η ακτίνα καμπυλότητας. Επιπροσθέτως, αυτό προκαλεί και διάφορες αλληλεπικαλύψεις ενεργειακών ζωνών, με αποτέλεσμα τη μοναδική ηλεκτρονική συμπεριφορά των νανοσωλήνων.<sup>[46]</sup>



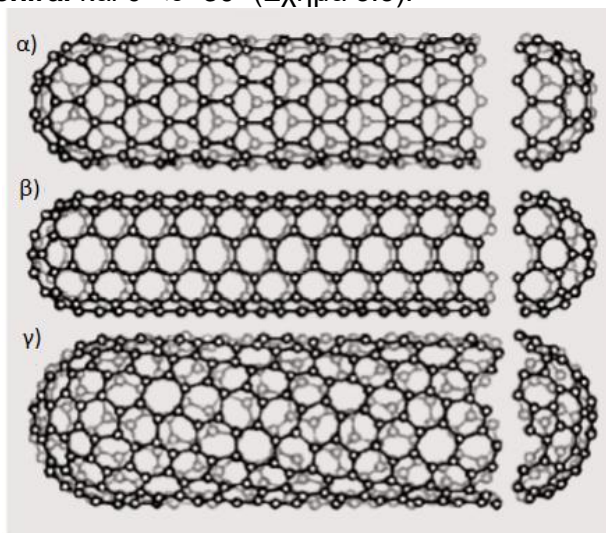
Σχήμα 3.1: Φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε νανοσωλήνα άνθρακα<sup>[47]</sup>

Η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται από τη διάμετρο, το μήκος και τη χειρικότητα (η γωνία μεταξύ των εξαγώνων και του άξονα του νανοσωλήνα), η οποία είναι μια βασική παράμετρος. Έτσι, ανάλογα τον τρόπο με τον οποίο περιελίσσεται και αναδιπλώνεται το δισδιάστατο γραφενικό φύλλο προς σχηματισμό του κυλινδρικού τμήματος, οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος διακρίνονται σε τρεις τύπους: zig-zag, armchair και chiral (Σχήμα 3.2). Η χειρικότητα καθορίζεται από ένα ζεύγος δεικτών  $(n,m)$  που ονομάζεται χειρικό διάνυσμα  $Ch$ , το οποίο ορίζεται ως το διάνυσμα πάνω σε ένα γραφενικό φύλλο που ορίζει τα δύο σημεία ένωσης, δηλαδή την αρχή και το τέλος κατά την αναδίπλωση του φύλλου. Το διάνυσμα περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

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

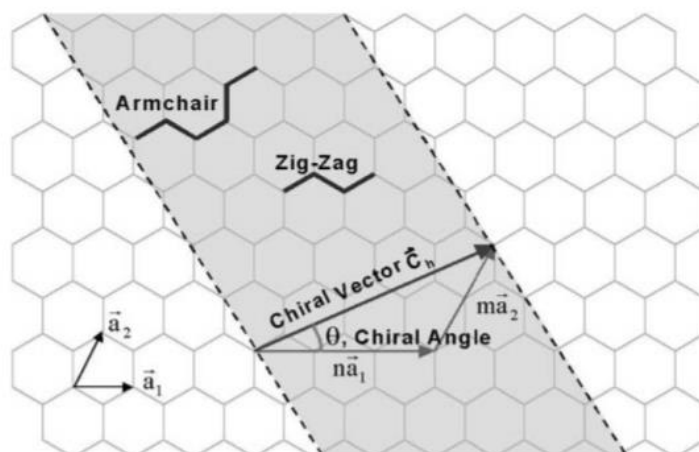
όπου:  $n,m$  οι δείκτες του νανοσωλήνα, οι οποίοι είναι ακέραιοι αριθμοί και  $\hat{a}_1, \hat{a}_2$  τα μοναδιαία διανύσματα κατά τις δύο κατευθύνσεις του εξαγωνικού πλέγματος του γραφενικού επιπέδου. Η γωνία μεταξύ του  $Ch$  και του  $\hat{a}_1$  είναι η χειρόμορφη γωνία  $\theta$  (chiral angle). Ανάλογα με τις τιμές των  $n$  και  $m$  ορίζονται τα διάφορα είδη

CNTs, όπου αν  $n=m$  τότε ο CNT είναι τύπου **armchair** ( $\theta=30^\circ$ ), αν  $n=0$  ή  $m=0$  είναι τύπου **zig-zag** ( $\theta=0^\circ$ ), ενώ αν  $n \neq m$  τότε είναι τύπου **chiral** και  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  (Σχήμα 3.3). [48] [49]



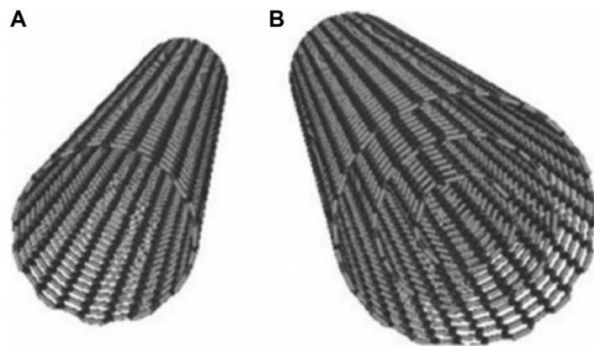
Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της δομής τύπου (α) armchair, (β) zigzag και (γ) chiral [46]

Η χειρικότητα που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ισχυρή επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα, ενώ ο γραφίτης θεωρείται ημι-μέταλλο, έχει αποδειχθεί ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να είναι είτε μεταλλικοί είτε ημιαγωγοί, ανάλογα με τη χειρικότητα των σωλήνων [48]



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση ενός φύλλου γραφενίου, όπου φαίνεται το χειρικό διανυσμα (roll-up vector) [48]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, πέρα από μονού τοιχώματος, μπορεί επίσης να είναι διπλού (**Double-walled carbon nanotubes - DWCNTs**) ή πολλαπλών τοιχωμάτων (**Multi-Walled carbon nanotubes - MWCNTs**) ανάλογα με τον αριθμό των γραφενικών στρωμάτων του κυλινδρικού τοιχώματος (Σχήμα 3.4). Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται από ομοαξονικούς κυλίνδρους, με μήκος δέκατα του μικρομέτρου αλλά διαμέτρους οι οποίες έχουν συνήθως τιμές από 2-100 nm. Σε περίπτωση που η διάμετρος ξεπερνά τα 100 nm, τότε η νηματοειδής μορφή που σχηματίζεται αποτελεί ένα άνθρακα. Οι διαδοχικές ομοαξονικές κυλινδρικές επιφάνειες απέχουν μεταξύ τους 3,4 Å, τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη από την απόσταση των φύλλων γραφίτη που είναι 3,35 Å. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε από τον Iijima στον συνδυασμό της καμπυλότητας του γραφενικού φύλλου και στις ασθενέστερες δυνάμεις Van der Waals που ασκούνται ανάμεσα στους διαδοχικούς κυλίνδρους. [24] Υπάρχουν δύο μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τη δομή των MWCNTs: το “Russian Doll” στο οποίο τα γραφενικά στρώματα είναι διατεταγμένα με τη μορφή ομόκεντρων κυλίνδρων και το “Parchment” στο οποίο ένα μόνο στρώμα γραφενίου τυλίγεται για να σχηματίσει ομόκεντρους σωλήνες. Επιπλέον, ένας συνηθισμένος τύπος ατελειών στη δομή των MWCNTs είναι η δομή τύπου μπαμπού (bamboo), στην οποία παρατηρείται το σταδιακό, και σε διαφορετικά μήκη του νανοσωλήνα, κλείσιμο των τοιχωμάτων από ημισφαιρικές δομές (παρόμοιες με αυτές των φουλερενίων). [50]



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση A) SWCNT και B) MWCNT [51]

Οι DWCNTs είναι μια ενδιαφέρουσα κατηγορία νανοσωλήνων άνθρακα επειδή η μορφολογία και οι περισσότερες φυσικές ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές των SWCNTs, αλλά ταυτόχρονα οι χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά. Συγκεκριμένα, στη περίπτωση των SWCNTs, όταν απαιτείται κάποια τροποποίηση (functionalization) για τη προσθήκη νέων ιδιοτήτων, θα γίνει σπάζοντας μερικούς διπλούς δεσμούς άνθρακα C=C και αφήνοντας ατέλειες στο νανοσωλήνα. Ωστόσο, στη περίπτωση των DWCNTs, μόνο το εξωτερικό τοίχωμα θα είναι τροποποιημένο και ως εκ τούτου, πολλές ιδιότητες θα έχουν διατηρηθεί. [50]

## 3.2 Ιδιότητες

Οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το τρόπο με τον οποίο συνδέονται τα άτομα άνθρακα μεταξύ τους. Έτσι, η φυσική και χημική συμπεριφορά σχετίζεται άμεσα με τα μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά τους. [46] Συγκεκριμένα, οι μοναδικές νανοδομές τους έχουν ως αποτέλεσμα πολλές εξαιρετικές ιδιότητες όπως ελαφρύ βάρος, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ολκιμότητα, και υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, που τις καθιστούν κατάλληλες για διάφορες εφαρμογές. [50] Αποτελεί δηλαδή ένα εξαιρετικά ευέλικτο υλικό καθώς είναι ένα από τα ισχυρότερα υλικά και ταυτόχρονα ελαστικό, αγωγίμο, μικρό σε μέγεθος, αλλά σταθερό και αρκετά ανθεκτικό στα περισσότερα χημικά περιβάλλοντα. [52] Επιπλέον, λόγω των ανισοτροπικών ιδιοτήτων του γραφίτη κατά μήκος των κατευθύνσεων ενός επιπέδου, οι φυσικές ιδιότητες των CNTs είναι επίσης ανισοτροπικές. [50] Ωστόσο, εξαιτίας της πολύ σταθερής δομής τους, λόγω της μεγάλης ελκτικής ενέργειας μεταξύ των σωλήνων, οι CNTs είναι αδιάλυτοι στους περισσότερους διαλύτες.

### 3.2.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Οι διαστάσεις των νανοσωλήνων άνθρακα, σε συνδυασμό με τη μοναδική ηλεκτρονική δομή του γραφενικού φύλλου, κάνουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες τους εξαιρετικά ασυνήθιστες. Ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες είναι το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια τους υπόκεινται σε κβαντικό περιορισμό, είναι δηλαδή χωρικά περιορισμένα. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να διαδίδονται κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα και όχι κατά την ακτινική διεύθυνση του, σε αντίθεση με τον γραφίτη. Ακόμη, καθώς το μήκος τους είναι πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους, οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση θα είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή. [1][66]

Οι αγωγιμες ιδιότητες των CNTs καθορίζονται από τον τρόπο με τον οποίο το στρώμα γραφενίου τυλίγεται για να σχηματίσει τον κύλινδρο, πράγμα που σημαίνει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να συμπεριφέρονται είτε ως μέταλλα με ενεργειακό χάσμα 0 eV είτε ως ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα  $\sim 0,5$  eV. [31] Με άλλα λόγια, τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτώνται από τη διάμετρο και τη χειρικήτητα των νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα, οι νανοσωλήνες τύπου Armchair (δηλαδή, σωλήνες για τους οποίους  $n = m$ ) αναμένεται να εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά. Οι μεταλλικοί CNTs έχουν εξαιρετική αγωγιμότητα και μπορούν να μεταφέρουν πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος. [10] Για παράδειγμα, μπορούν να μεταφέρουν έως  $4 \times 10^9$  A / cm<sup>2</sup>, πυκνότητα η οποία είναι 1000 φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με μέταλλα όπως ο χαλκός. [50] Ωστόσο, μπορεί να γίνουν ημιαγωγοί εάν η διάμετρος τους πέσει κάτω από μια οριακή τιμή, καθώς το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγιμων CNTs είναι αντιστρόφως ανάλογο της διαμέτρου τους. Οι νανοσωλήνες τύπου Chiral, για τους οποίους ισχύει  $m \neq n$  και  $m - n$  πολλαπλάσιο των 3, είναι ημιαγωγοί. Οι νανοσωλήνες αυτοί διαθέτουν ένα μικρό ενεργειακό διάκενο λόγω του μέτριου βαθμού υβριδοποίησης  $sp^2 - sp^3$  που προκαλείται από τη μη επίπεδη φύση των εξαγώνων στο κυλινδρικό τοίχωμα

του νανοσωλήνα. <sup>[10]</sup> Από τα παραπάνω προκύπτει επίσης ότι το ένα τρίτο των νανοσωλήνων τύπου Zigzag (όπου  $n=0$  ή  $m=0$ ) είναι μεταλλικοί. Επιπλέον, έχει δειχθεί ότι στους MWCNTs το ρεύμα άγεται από το εξωτερικό στρώμα μόνο και όχι από όλον τον όγκο του νανοσωλήνα. <sup>[1]</sup> Όμως, οι αλληλεπιδράσεις με εσωτερικούς σωλήνες συχνά δεν μπορούν να παραληφθούν και εξαρτώνται από την χειρικότητα των γειτονικών σωλήνων. <sup>[46]</sup> Παρόλα αυτά, πρέπει να τονιστεί ότι τα θεωρητικά προβλεπόμενα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά αλλάζουν στην πραγματικότητα λόγω παρουσίας ελαττωμάτων, συμπεριλαμβανομένων των πενταγώνων, των επταγώνων, των κενών θέσεων και των υπολειμμάτων κατά τη διαδικασία σύνθεσης όπως άμορφος άνθρακας ή καταλυτικά νανοσωματίδια, τα οποία επηρεάζουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων προκαλώντας σκέδαση. <sup>[10]</sup>

Ωστόσο, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των ημιαγωγών μπορούν να τροποποιηθούν αν ατέλειες όπως επιπρόσθετοι πενταγωνικοί και επταγωνικοί δακτύλιοι εισαχθούν στο επικρατέστερο εξαγωνικό δίκτυο ή αν άτομα άνθρακα αντικατασταθούν από άλλα άτομα, όπως βόριο (B) ή άζωτο (N). Ατέλειες της πρώτης μορφής δημιουργούν μη ευθύγραμμες δομές, οι οποίες μπορούν να μετατρέψουν έναν armchair νανοσωλήνα σε zig zag λόγω αλλαγής της κλίσης και κατ' επέκταση του χειρικού διανύσματος. <sup>[1][66]</sup>

Τέλος, όσον αφορά την ανισοτροπία των νανοσωλήνων άνθρακα, η οποία αυξάνεται αναλογικά με τον λόγο των διαστάσεών τους, η ηλεκτρική αντίσταση στην κατεύθυνση του άξονα είναι πολύ χαμηλότερη από αυτήν στην ακτινική διεύθυνση. Αυτό συμβαίνει διότι όταν τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν κάθετα στον άξονα του σωλήνα, πρέπει να μεταπηδήσουν από το ένα γραφενικό στρώμα στο άλλο, προκαλώντας υψηλότερη ηλεκτρική αντίσταση. <sup>[50]</sup>

### 3.2.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα από τα πιο σκληρά και ανθεκτικά υλικά που έχουν συντεθεί ως τώρα. Αυτό οφείλεται κυρίως στους ομοιοπολικούς δεσμούς  $\sigma$ , που είναι από τους πιο ισχυρούς στη φύση και επικρατούν μεταξύ των  $sp^2$  ατόμων άνθρακα στα γραφενικά φύλλα, αλλά και στα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά όπως η διάμετρος. <sup>[46]</sup> Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να έχουν διαφορετικές ιδιότητες ανάλογα με τον προσανατολισμό των εξαγωνικών δακτυλίων άνθρακα στο ατομικό τους πλέγμα. Οι νανοσωλήνες τύπου Armchair είναι πιο εύκαμπτα υλικά ενώ οι νανοσωλήνες τύπου zigzag είναι πιο εύθραυστα. Κατά συνέπεια, η ακαμψία και η αντοχή των νανοσωλήνων εξαρτάται επίσης από την χειρικότητα τους, η οποία μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα των ατομικών πλεγμάτων τους να υποστούν διαμητική παραμόρφωση. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι αλλαγές στη διάμετρο των νανοσωλήνων άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα αξιοσημείωτες αλλαγές στην ακτινική ευκαμψία τους. Συγκεκριμένα, η καμπυλότητα των νανοσωλήνων άνθρακα, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη διάμετρό τους, αυξάνει την ακαμψία των νανοσωλήνων άνθρακα. Έτσι, οι νανοσωλήνες άνθρακα με μεγάλες διαμέτρους, παρουσιάζουν μικρότερη καμπυλότητα, και άρα είναι πιο εύκαμπτοι ενώ εκείνοι με μικρές διαμέτρους έχουν μεγαλύτερη ακαμψία. <sup>[53]</sup>

Πολλοί ερευνητές αναφέρουν μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα που υπερβαίνουν αυτές των υπάρχοντων υλικών. Τα θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα έχουν δείξει εξαιρετικά υψηλό συντελεστή ελαστικότητας, μεγαλύτερο από 1 TPa (του διαμαντιού είναι 1,2 TPa) <sup>[48]</sup> και υψηλή αντοχή εφελκυσμού που μπορεί να είναι 20 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χάλυβα και έχει μετρηθεί σχεδόν 45 GPa για SWCNTs και έως 150 GPa για MWCNTs. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν λοιπόν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, όπως ευκαμψία, αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή σε θραύση, καθώς έχει βρεθεί ότι αντέχουν σε πολύ υψηλές πιέσεις χωρίς ενδείξεις ευθραυστότητας, πλαστικότητας και ατομικών αναδιατάξεων. <sup>[10]</sup> Μάλιστα, οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται ως το δεύτερο γνωστό σκληρότερο υλικό μετά το γραφένιο, καθώς ένας SWCNT μπορεί να αντέξει πίεση έως και 24 GPa χωρίς καμία αλλοίωση. <sup>[31]</sup> Από διάφορες μετρήσεις που έχουν γίνει, έχει βρεθεί ότι το μέτρο ελαστικότητας του Young για το γραφένιο είναι σχεδόν 0.1 TPa ενώ παρόμοιες μετρήσεις έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας του Young για MWCNTs μπορεί να είναι μεταξύ 1.3 και 1.8 TPa ή μεταξύ 270–950 GPa, χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές. Ομοίως, το μέτρο ελαστικότητας του Young για SWCNTs έχει βρεθεί να είναι 1,25 TPa. <sup>[10]</sup> Το μέτρο Young για ένα νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι μεγαλύτερο από έναν νανοσωλήνα μονού τοιχώματος, λόγω της επιπλέον συνεισφοράς στο μέτρο Young από την δυναμική σύζευξη ανάμεσα στους ομοαξονικούς νανοσωλήνες. <sup>[24]</sup>

Όσον αφορά την ανισοτροπία των νανοσωλήνων άνθρακα, απλές γεωμετρικές εκτιμήσεις υποδηλώνουν ότι οι CNTs είναι λιγότερο σκληροί κατά την ακτινική κατεύθυνση, όπου ο συντελεστής Young είναι της τάξης των μερικών GPa, από ό,τι κατά μήκος του άξονα του σωλήνα όπου ο συντελεστής Young είναι γύρω στο 1 TPa. <sup>[50]</sup> Τέλος, η ανθεκτικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται επίσης από την κρυσταλλικότητα τους και



από το πλήθος ατελειών που παρευρίσκονται στην δομή. Έτσι, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής τους και τις ατέλειες που φέρουν λόγω αυτής, οι πειραματικές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων μεταβάλλονται. <sup>[54]</sup>

### 3.2.3 Θερμικές ιδιότητες

Εκτός από τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες που σχετίζονται με τους νανοσωλήνες άνθρακα, διαθέτουν επίσης και πολύ καλές θερμικές ιδιότητες, όπως θερμοχωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν θερμική αγωγιμότητα περίπου διπλάσια από το διαμάντι, έχουν τη μισή πυκνότητα σε σχέση με το αλουμίνιο και είναι πολύ ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς αντέχουν έως 750 °C στον αέρα, 1500–1800 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα και 2800 °C σε κενό. <sup>[46][48]</sup>

Εμφανίζουν ένα ευρύ φάσμα συμπεριφορών που σχετίζονται τόσο με τη γραφενική τους φύση όσο και με τη μοναδική δομή και μέγεθος τους. Αναλυτικότερα, λόγω της ανισοτροπίας τους, όλοι οι νανοσωλήνες άνθρακα αναμένεται να είναι πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί κατά την κατεύθυνση του άξονα, λόγω των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών C=C και της σκέδασης φωνονίων, αλλά ταυτόχρονα και καλοί θερμομονωτές κάθετα στον άξονα. Μετρήσεις έχουν δείξει ότι η θερμική αγωγιμότητα των SWCNTs είναι περίπου 3500 W/mK κατά τη κατεύθυνση του άξονα, τιμή η οποία είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη του χαλκού (385 W/mK). Η μεγαλύτερη τιμή που βρέθηκε για έναν απομονωμένο νανοσωλήνα άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου είναι 6600 W/mK από την ομάδα του Berber. Βρέθηκε επίσης ότι ατέλειες των CNTs επηρεάζουν τις θερμικές ιδιότητες μειώνοντας τη θερμική αγωγιμότητα. <sup>[50]</sup>

Σε ό,τι αφορά τη θερμοχωρητικότητα, οι MWCNTs παρουσιάζουν παρόμοια τιμή με αυτή του γραφίτη, ενώ για τους SWCNTs είναι μεγαλύτερη. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα φωνόνια του κρυστάλλου χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή (περίπου 100 nm), αφού δεν υπάρχουν επιπλέον στρώματα γραφενίου για να επηρεάσουν την κίνησή τους μέσω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης. <sup>[1]</sup>

### 3.2.4 Οπτικές ιδιότητες

Κατά την τελευταία δεκαετία, έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στη μελέτη οπτικών και οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs). Η πρόοδος αυτή ξεκίνησε από το 2002, όταν ο O'Connell παρατήρησε ότι ημιαγωγιμοί SWCNTs που είχαν ενσωματωθεί σε μικκύλια έδειξαν φωτοφωταύγεια (PL). <sup>[55]</sup> Ο τρόπος με τον οποίο αυτά τα υλικά αλληλεπιδρούν με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μοναδικός από πολλές απόψεις, όπως αποδεικνύεται από την ιδιαίτερη απορρόφηση, την φωτοφωταύγεια (φθορισμό) και τη σκέδαση Raman. <sup>[46]</sup>

Αρχικά, όσον αφορά τη φωτοφωταύγεια, οι ελκυστικές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ του οπτικά διεγερμένου ελεύθερου ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας και της ελεύθερης οπής στη ζώνη σθένους παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανόηση των οπτικά διεγερμένων καταστάσεων στους ημιαγωγιμους SWCNTs. Όταν το ηλεκτρόνιο και η οπή περιορίζονται έντονα σε ένα μονοδιάστατο σύστημα με διάμετρο 1 nm, όπως οι SWCNTs, η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ του ηλεκτρονίου και της οπής είναι πολύ πιο ενισχυμένη σε σύγκριση με τα τρισδιάστατα υλικά μεγαλύτερης κλίμακας, επηρεάζοντας το οπτικό φάσμα. <sup>[55]</sup> Λεπτομερείς χάρτες φωτοδιέγερσης παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την χειρικότητα - τις εξαρτώμενες ενέργειες μετάπτωσης καθώς και τη δομή των ηλεκτρονικών ζωνών των CNTs. Ωστόσο, τα φαινόμενα συσσωμάτωσης των νανοσωλήνων επηρεάζουν τις οπτοηλεκτρονικές καταστάσεις τους, καθώς οι συσσωματωμένοι νανοσωλήνες δεν παρουσιάζουν φωτοφωταύγεια λόγω αλληλεπιδράσεων που προκύπτουν με νανοσωλήνες μεταλλικού χαρακτήρα. Για το λόγο αυτό, γίνεται προσθήκη τασιενεργών ουσιών οι οποίες αποτρέπουν τη συσσωμάτωση και προσδίδουν στους SWCNTs υδατική διαλυτότητα. <sup>[46]</sup>

Ακόμη, λόγω της 1D φύσης τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν έντονη συντονισμένη σκέδαση Raman. Η πειραματική μέτρηση των δονητικών συχνοτήτων πραγματοποιείται κυρίως όταν η ενέργεια του φωτός λέιζερ είναι κοντά στην ενέργεια των επιτρεπόμενων μεταπτώσεων ηλεκτρονίων (από μια ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη) και οι μετατοπίσεις στο μήκος κύματος εξαρτώνται από τη δομή των μορίων που προκαλούν τη σκέδαση. Δεδομένου λοιπόν ότι οι συνθήκες συντονισμού είναι διαφορετικές για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων, η φασματοσκοπία Raman επιτρέπει τον εντοπισμό των πιθανών νανοσωλήνων που υπάρχουν στο δείγμα και άρα το προσδιορισμό της διαμέτρου και της χειρικότητας τους. Σε αντίθεση με τη φωτοφωταύγεια, η χαρτογράφηση Raman ανιχνεύει όχι μόνο τους ημιαγωγούς αλλά και τους μεταλλικούς σωλήνες και είναι λιγότερο ευαίσθητη στις συσσωματώσεις νανοσωλήνων. <sup>[56][57]</sup>

Τέλος, οι οπτικές απορροφήσεις των νανοσωλήνων, οι οποίες συνοδεύονται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, εμφανίζονται σε ενέργειες 0.98-0.99 eV, οι οποίες αντιστοιχούν σε ηλεκτρομαγνητικά κύματα από τη περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (~200 nm) έως τη περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας (~200 μm) του φάσματος. Επομένως, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν μερικές φορές ως “πρακτικά μελανά σώματα”, που σημαίνει ότι δεν ανακλούν ούτε διαχέουν το προσπίπτον σε αυτό φως αλλά ούτε το αφήνουν να τα διαπεράσει. <sup>[10]</sup> Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης  $\lambda_p$  (σε μm) είναι ανάλογο με τη διάμετρο του σωλήνα d (σε nm), το οποίο μπορεί να προκύψει από την εξίσωση:

$$\lambda_p = 1.49d \text{ (}\mu\text{m)}$$

Ωστόσο, στις περισσότερες μεθόδους σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα, το ληφθέν δείγμα είναι ένα μείγμα διαφόρων ειδών SWCNTs και MWCNTs με ποικιλία διαμέτρων. Έτσι, το μήκος κύματος που εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση καθορίζεται από τη μέση διάμετρο του δείγματος των νανοσωλήνων, ενώ το εύρος του φάσματος της ζώνης απορρόφησης εξαρτάται από την κατανομή των διαμέτρων των νανοσωλήνων. Επιπροσθέτως, σημειώνεται ότι η οπτική απορρόφηση σε ένα μόνο νανοσωλήνα είναι ανισοτροπική, δηλαδή απορροφά φως με οπτική πόλωση παράλληλα με την αξονική κατεύθυνση του σωλήνα. Επομένως, ένας ευθυγραμμισμένος νανοσωλήνας άνθρακα εξαρτάται από τη πόλωση. Τα περισσότερα δείγματα όμως αποτελούνται από δέσμες νανοσωληνων με τυχαίο προσανατολισμό και επομένως είναι ανεξάρτητα από την πόλωση. <sup>[58]</sup>

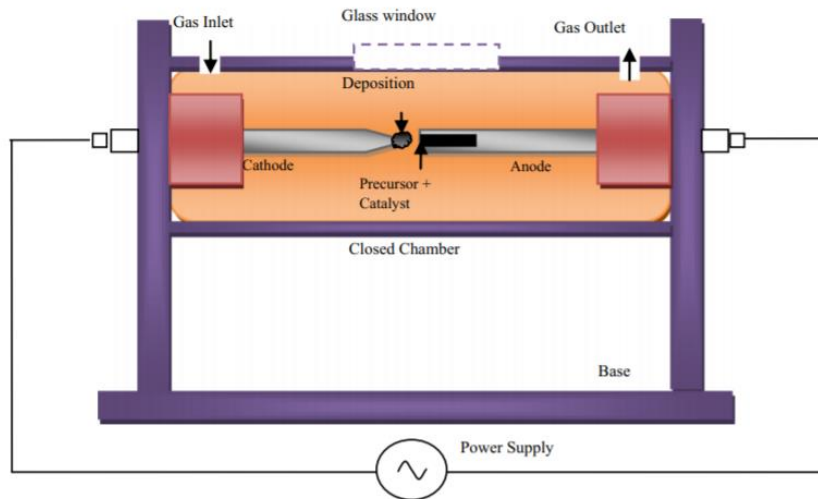
### 3.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μελετηθεί ευρέως τις τελευταίες δύο δεκαετίες λόγω των εκπληκτικών φυσικών τους ιδιοτήτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος εφαρμογών. Αναφορές έχουν δείξει ότι παράγονται εκατοντάδες τόνοι ετησίως. Ωστόσο, η κλιμακούμενη παραγωγή νανοσωλήνων εξακολουθεί να αποτελεί ζήτημα περαιτέρω εξέτασης, λόγω των προκλήσεων σύνθεσης <sup>[31]</sup> όπως ο έλεγχος τη χειρικότητας, της καθαρότητας, της ποσότητας που απαιτείται για τη κάθε εφαρμογή <sup>[46]</sup> και της τάσης των νανοσωλήνων να συσσωματώνονται. Ακόμη, η σύνθεση τους είναι δαπανηρή και δύσκολη λόγω των απαιτούμενων υψηλών θερμοκρασιών (περίπου 500 °C ) και πιέσεων. Παρόλα αυτά, πολλές αναφορές είναι διαθέσιμες για την εύκολη και φθηνή προετοιμασία νανοσωλήνων, σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από 70 °C ) χωρίς να ασκείται πίεση. <sup>[59]</sup>

Στόχος των επιστημόνων είναι λοιπόν η κατανόηση του μηχανισμού ανάπτυξης των νανοσωλήνων, το οποίο παραμένει ένα αμφιλεγόμενο θέμα, παρά την έντονη και παγκόσμια πειραματική προσπάθεια. Το πρόβλημα αυτό οφείλεται στη δυσκολία ελέγχου των διαφόρων παραμέτρων κατά τη σύνθεση. Δεδομένου το μεγάλο αριθμό πειραματικών παραμέτρων, και λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο εύρος συνθηκών των μεθόδων σύνθεσης, είναι πολύ θεμιτό να υπάρχουν περισσότεροι από έναν μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του σχηματισμού νανοσωλήνων. <sup>[46]</sup> Μερικές από τις κύριες και κοινώς χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι η ηλεκτρική εκκένωση τόξου (arc discharge), η εξάχνωση με laser (laser ablation) και η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition ή CVD). Κάθε μία από τις τεχνικές αυτές παράγει νανοσωλήνες με διαφορετικές αποδόσεις, εύρος ηλεκτρονικών και μηχανικών ιδιοτήτων καθώς και διαφορετικό μήκος. <sup>[60]</sup>

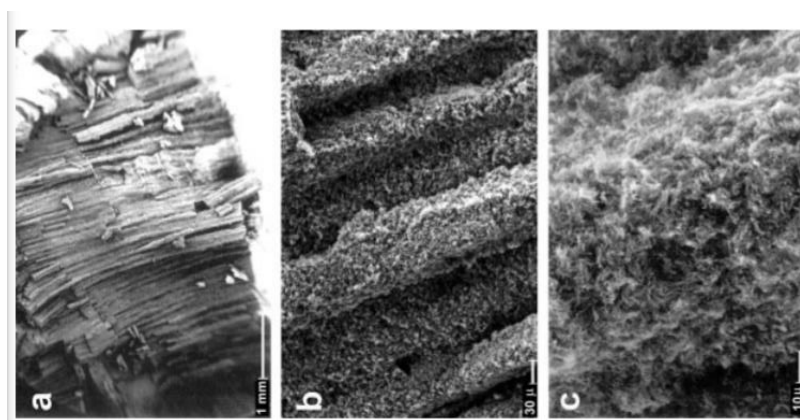
#### 3.3.1 Τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου (Arc-Discharge)

Η τεχνική εκκένωσης τόξου είναι η παλαιότερη μέθοδος για τη παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. Αν και έχει διερευνηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων και η συσχέτιση μεταξύ των συνθηκών ανάπτυξης και του παραγόμενου προϊόντος εξακολουθούν να είναι ασαφείς. <sup>[61]</sup> Πρωτοεμφανίστηκε από τον Krätschmer και τους συνεργάτες του, οι οποίοι τη χρησιμοποίησαν για τη παραγωγή φουλερενίων σε μακροσκοπικές ποσότητες και στη συνέχεια από τον Iijima, ο οποίος ανακάλυψε το σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Κατόπιν, ο σχηματισμός νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, με τη τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου παρουσία καταλύτη, ανακαλύφθηκε κατά λάθος μετά την εισαγωγή ορισμένων ποσοτήτων μετάλλων μετάβασης στην άνοδο, σε μια προσπάθεια πλήρωσης των MWCNTs με μέταλλα. Έκτοτε, πολλά πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί από πολλές ομάδες που χρησιμοποιούν αυτήν την τεχνική, προκειμένου να κατανοήσουν τους μηχανισμούς ανάπτυξης και τον ρόλο που διαδραματίζουν οι καταλύτες (εάν υπάρχουν) στη σύνθεση των MWCNTs και / ή SWCNTs. <sup>[46]</sup> Στο παρακάτω Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου.



Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου [61]

Ο θάλαμος, ο οποίος βρίσκεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού Ar ή ηλίου He σε πίεση που κυμαίνεται από 300-700 Torr, αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια που είναι τοποθετημένα οριζόντια ή κάθετα σε κοντινή απόσταση 1-2mm. Το ένα ηλεκτρόδιο (άνοδος) περιέχει τη πηγή άνθρακα σε σκόνη μαζί με τον καταλύτη και το άλλο ηλεκτρόδιο (κάθοδος) είναι συνήθως μια ράβδος υψηλής καθαρότητας γραφίτη. Μεταξύ των ηλεκτροδίων εφαρμόζεται τάση (15-30 V) με αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού τόξου συνεχούς ρεύματος στο οποίο και οφείλεται η εξάχνωση του άνθρακα. Συγκεκριμένα, το ηλεκτρικό τόξο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ασταθούς πλάσματος (το οποίο αποτελείται από μείγμα ατμών άνθρακα, το αδρανές αέριο και τους ατμούς καταλύτη) πολύ υψηλής θερμοκρασίας (4000-6000 K), το οποίο εξαχνώνει τον άνθρακα της ανόδου. Οι ατμοί άνθρακα συσσωρεύονται στην αέρια φάση και κατόπιν μετακινούνται προς την κάθοδο όπου συμπυκνώνονται λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς, με αποτέλεσμα την εναπόθεση τους υπό μορφή νανοσωλήνων, οι οποίοι και συλλέγονται μαζί με την αιθάλη από τα τοιχώματα του θαλάμου. Σημειώνεται ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος ευνοούνται με τη παρουσία μεταλλικού καταλύτη (όπως σίδηρο, νικέλιο, κοβάλτιο, βόριο, ύτριο, γαδολίνιο και δημήτριο ή κράματα τους) σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων οι οποίοι συντίθενται συνήθως με απουσία καταλύτη. [61] Κατά τη μελέτη της καθόδου χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), παρατηρείται ένα υλικό με δύο διαφορετικές υφές και μορφολογίες: Το γκριζό εξωτερικό κέλυφος (το οποίο αποτελείται από καμπυλωτά και πυκνά στρώματα γραφενίου) και το μαλακό, σκούρο πυρήνα. Στον πυρήνα αυτό παρατηρούνται εναποθέσεις αποτελούμενες από δομές που μοιάζουν με δέσμες, οι οποίες εμφανίζουν τυχαία διατεταγμένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και διάφορα είδη γραφιτικών σωματιδίων (Εικόνα 3.1). [62]



Εικόνα 3.1: Εικόνες SEM που λήφθηκαν από τον εσωτερικό πυρήνα στον οποίο έχει εναποτεθεί άνθρακας σε δομές που μοιάζουν με δέσμες: (α) χαμηλή ανάλυση μιας δέσμης που αποτελείται από μικρότερες ευθυγραμμισμένες δέσμες, (β) υψηλότερη μεγέθυνση των ευθυγραμμισμένων δεσμών, (γ) μεμονωμένη δέσμη που εμφανίζει τυχαία προσανατολισμένους νανοσωλήνες [62]

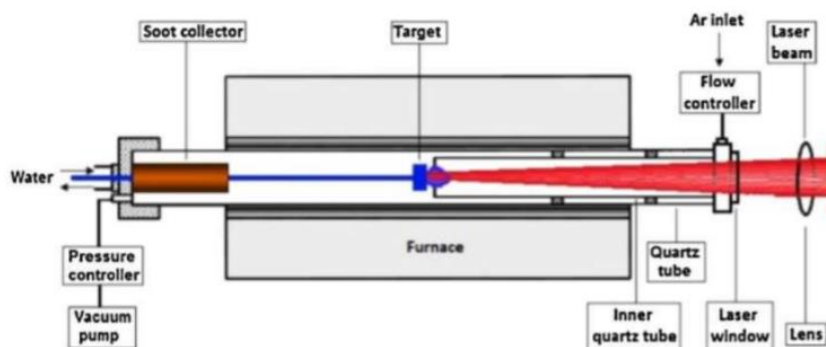
Λαμβάνοντας υπόψη πολυάριθμα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί με τη τεχνική ηλεκτρικού τόξου, είναι σαφές ότι τόσο η μορφολογία και η καθαρότητα όσο και η απόδοση παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται όπως ο τύπος της ανόδου (ομογενής ή ετερογενής διασπορά καταλύτη), η φύση και η συγκέντρωση καταλύτη, η φύση και η πίεση του αδρανούς αερίου, η ένταση ρεύματος του τόξου και η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. [46] Οι

βέλτιστες συνθήκες για τη δημιουργία νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση αυτής της τεχνικής περιλαμβάνουν τη διέλευση συνεχούς ρεύματος (80-100 A) μέσω δύο ηλεκτροδίων (οπτικής πυκνότητας 6-10 mm) γραφίτη υψηλής καθαρότητας που διαχωρίζονται από ~1–2 mm, σε ατμόσφαιρα He (500 torr). Κατά τη διάρκεια του τόξου, οι ατμοί άνθρακα εναποτίθενται με ρυθμό 1 mm / min στην κάθοδο. [62]

Το κύριο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι το δυναμικό παραγωγής μεγάλης ποσότητας νανοσωλήνων. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η σχετικά υψηλή ποσότητα ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Συγκεκριμένα, τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν αποτελούνται αποκλειστικά από νανοσωλήνες άνθρακα αλλά και από μη κυλινδρικές μορφές άνθρακα όπως νανοσωματίδια, δομές τύπου φουλερενίου, συμπεριλαμβανομένου του C<sub>60</sub>, κακώς οργανωμένους πολυαρωματικούς άνθρακες, σχεδόν άμορφες νανοσίνες, κελύφη πολλαπλών τοιχωμάτων, νανοκάψουλες μονού τοιχώματος και άμορφο άνθρακα. Επιπλέον, στη περίπτωση σύνθεσης νανοσωλήνων μονού τοιχώματος, λαμβάνονται και κατάλοιπα του καταλύτη. [46] Τέλος, μιας και η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει ηλεκτρόδια γραφίτη υψηλής καθαρότητας, μεταλλικές σκόνες (μόνο για την παραγωγή SWCNTs) και αέρια He και Ar υψηλής καθαρότητας, το κόστος που σχετίζεται με την παραγωγή των νανοσωλήνων είναι υψηλό. Τέλος, αν και η κρυσταλλικότητα του υλικού είναι επίσης υψηλή, οι διαστάσεις των νανοσωλήνων (μήκος και διάμετρος) δε μπορούν να ελεγχθούν. [62]

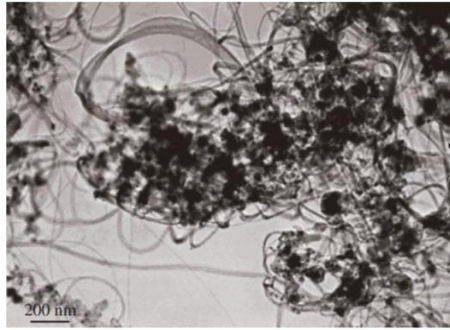
### 3.3.2 Τεχνική εξάχνωσης με Laser (Laser Ablation)

Το 1995 ο Αμερικανός επιστήμονας Smalley και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που πραγματοποίησαν τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιώντας τη τεχνική εξάχνωσης με λέιζερ. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην θέρμανση και ατμοποίηση γραφίτη με δέσμη παλμικού ή συνεχούς λέιζερ υψηλής ισχύος. [31] Ο γραφίτικος στόχος, ο οποίος βρίσκεται σε σωλήνα χαλαζία (διάμετρος ~ 25mm, μήκος 1000-1500mm) γεμάτο με αδρανές αέριο συνεχούς ροής (He ή Ar) για να διατηρείται η πίεση στα 500 Torr, τοποθετείται σε φούρνο διατηρούμενο σε θερμοκρασία 1200 °C όπου και πραγματοποιείται η σύνθεση. [31] [63] Συγκεκριμένα, η ενέργεια της δέσμης λέιζερ εξατμίζει και εξουδετερώνει το γραφίτη βομβαρδίζοντας ομοιόμορφα την επιφάνεια του. Κατόπιν, οι διάφορες μορφές άνθρακα, που παρασύρονται από τη ροή του αδρανούς αερίου, εναποτίθενται ως αιθάλη στον υδρόψυκτο συλλέκτη χαλκού και στα τοιχώματα του σωλήνα χαλαζία. [46] Στο παρακάτω Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της μεθόδου εξάχνωσης με Laser.



Σχήμα 3.6: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της μεθόδου εξάχνωσης με laser [60]

Εν απουσία καταλυτικών σωματιδίων από το γραφίτικό στόχο, η αιθάλη που συλλέγεται περιέχει κυρίως νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs), με μήκος που μπορεί να φτάσει τα 300 nm. Όταν όμως ενσωματωθούν στο γραφίτη μικρές ποσότητες μεταλικών καταλυτικών σωματιδίων (νικέλιο ή κοβάλτιο), σχηματίζονται νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) αντί πολλαπλών. [46] Οι νανοσωλήνες αυτοί έχουν κλειστά άκρα, εξαιρετικά ομοιόμορφες διαμέτρους και σχηματίζουν σχοινιά (ή δέσμες) με διάμετρο 5-20nm και μήκος δεκάδων έως εκατοντάδων μικρομέτρων (Εικόνα 3.2). Επιπλέον, αναφορές έχουν δείξει ότι ευνοείται η ανάπτυξη νανοσωλήνων τύπου armchair με τον πιο πιθανό τύπο (10,10). [56] Όσον αφορά τη ποσότητα και ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα, εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως τη ποσότητα και το τύπο των καταλυτών, τη θερμοκρασία του φούρνου, την ισχύς και το μήκος κύματος του λέιζερ, τη πίεση και το τύπο του αδρανούς αερίου. [64] Σε θερμοκρασίες φούρνου χαμηλότερες από 1200 °C, η ποιότητα δομής μειώνεται και οι νανοσωλήνες αρχίζουν να παρουσιάζουν ακαθαρσίες. [46] Επιπλέον, όταν η ισχύς του παλμού λέιζερ αυξάνεται, η διάμετρος των σωλήνων γίνεται λεπτότερη [62]



Εικόνα 3.2: Εικόνες χαμηλής μεγέθυνσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscope - TEM) όπου φαίνονται οι ινώδεις δομές των SWCNTs σε δέσμες και τα μαύρα σωματίδια τα οποία είναι τα κατάλοιπα του καταλύτη. [46]

Η τεχνική εκκένωσης τόξου παράγει συνήθως ένα μείγμα SWCNTs και MWCNTs. Αντίθετα, η τεχνική εξάχνωσης λέιζερ μπορεί να παρέχει ένα πιο ομοιογενές προϊόν SWCNTs, το οποίο διευκολύνει καλύτερα τη μελέτη των φυσικών τους ιδιοτήτων. [65] Το κύριο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής συνίστανται σε μια υψηλή σχετικά απόδοση και σε σχετικά χαμηλές ακαθαρσίες από άτομα μετάλλου του καταλύτη, δεδομένου ότι τα άτομα μετάλλου έχουν την τάση να εξατμίζονται από το άκρο του σωλήνα μόλις κλείσει. Το κύριο μειονέκτημα είναι όμως ότι οι λαμβανόμενοι νανοσωλήνες από αυτή την τεχνική δεν είναι ευθύγραμμοι αλλά δημιουργούν δέσμες χωρίς διατεταγμένη δομή ή συγκεκριμένο προσανατολισμό. Τέλος, η μέθοδος αυτή δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα επειδή η διαδικασία περιλαμβάνει ράβδους γραφίτη υψηλής καθαρότητας, η απαιτούμενη ισχύς λέιζερ είναι υψηλή (σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτούνται δύο ακτίνες λέιζερ) και η ποσότητα των νανοσωλήνων που μπορούν να παραχθούν ανά ημέρα δεν είναι τόσο υψηλές σε σύγκριση με άλλους μεθόδους. [46] [62]

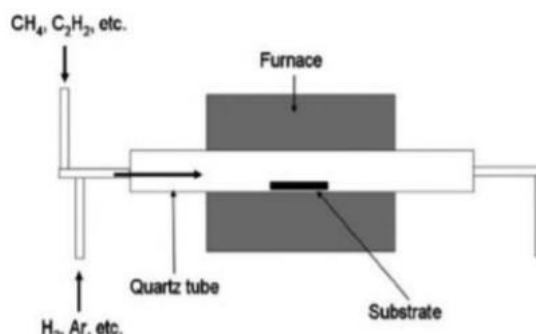
Έχουν γίνει διάφορες βελτιώσεις προκειμένου να αυξηθεί η αποδοτικότητα παραγωγής. Για παράδειγμα, ο Thess και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν ένα δεύτερο παλμικό λέιζερ με διαφορετική συχνότητα προκειμένου να εξασφαλιστεί μια πιο ολοκληρωμένη και αποτελεσματική ακτινοβολήση του γραφίτικού στόχου. Ακόμη, ο Rinzler και οι συνεργάτες του εισήγαγαν ένα δεύτερο σωλήνα χαλαζία μικρότερης διαμέτρου ομοαξονικά μέσα στον πρώτο. Ο δεύτερος σωλήνας μειώνει τη ζώνη εξάτμισης και επιτρέπει έτσι τη συλλογή μεγαλύτερης ποσότητας καταναλισκόμενου άνθρακα. Επιπλέον, κάποιες ομάδες ερευνητών διαπίστωσαν ότι όταν ο στόχος είναι μείγμα γραφίτη και καταλύτη, ο γραφίτης εξατμίζεται πρώτος και η επιφάνεια-στόχος γίνεται όλο και πιο μεταλλική, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση παραγωγής. Για να λύσουν αυτό το πρόβλημα, ο Yudasaka και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν δύο αντικριστούς στόχους, τον ένα φτιαγμένο εξ ολοκλήρου από σκόνη γραφίτη και τον άλλο από κάποιο κράμα μετάλλων (καταλύτη) και τους ακτινοβόλησαν ταυτόχρονα. [46]

### 3.3.3 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition)

Οι τεχνικές που μόλις αναφέρθηκαν υπόκεινται στους περιορισμούς του όγκου του γραφίτικού στόχου. Έτσι, δεν μπορούν να παράγουν πολύ μεγάλες ποσότητες νανοσωληνων και δεν προσφέρονται για συνεχή παραγωγή που απαιτείται από τη βιομηχανία. Επιπροσθέτως, οι παραγόμενοι νανοσωληνες χρειάζονται πάντα επιπλέον βήματα επεξεργασίας, καθώς είναι απαραίτητος ο καθαρισμός τους από τα παραπροϊόντα που παράγονται, κάτι που αυξάνει το κόστος και το χρόνο παραγωγής. Έτσι, τα μειονεκτήματα αυτά οδήγησαν στην ανάπτυξη τεχνικών αέριας φάσης, με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) να έχει θεωρηθεί ως η καλύτερη μέθοδος παραγωγής νανοσωληνων άνθρακα υψηλής καθαρότητας. [59] Η μέθοδος αυτή, η οποία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1993 από τον Yacaman και τους συνεργάτες του για την ανάπτυξη MWCNTs, [56] υπερτερεί των άλλων δύο μεθόδων λόγω του γεγονότος ότι οι θερμοκρασίες που τη χαρακτηρίζουν είναι αρκετά χαμηλότερες και έχει επίσης και καλύτερη ικανότητα ελέγχου της δομής του τελικού προϊόντος.

Ο συνθετέστερος τύπος της μεθόδου είναι η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (CCVD). Για να ξεκινήσει η ανάπτυξη των νανοσωληνων άνθρακα διοχετεύονται δύο αέρια στον αντιδραστήρα: το αδρανές αέριο (όπως  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  ή  $\text{H}_2$ ) και το αέριο που περιέχει τη πηγή άνθρακα. Συγκεκριμένα, στη τεχνική αυτή χρησιμοποιείται αντιδραστήρας που αποτελείται από έναν σωλήνα χαλαζία (quartz tube) τοποθετημένο σε έναν κυλινδρικό φούρνο με ελεγχόμενη θερμοκρασία. Στο εσωτερικό του σωλήνα χαλαζία τοποθετείται το υπόστρωμα (συνήθως silicon wafer), στο οποίο αναπτύσσονται οι νανοσωληνες. Η ανάπτυξη αυτή γίνεται με την παρουσία σωματιδίων κατάλληλου καταλύτη που τοποθετούνται στο υπόστρωμα. Τα μέταλλα μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες είναι κυρίως Ni, Co, Fe και κράματα τους, διότι σε υψηλές θερμοκρασίες

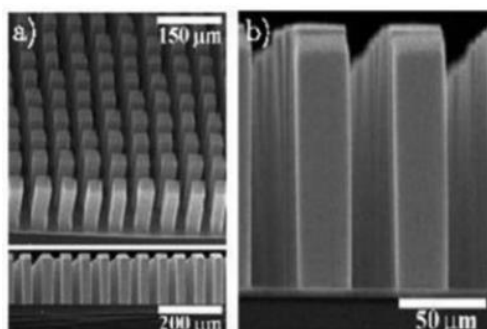
ο άνθρακας εμφανίζει ορισμένη διαλυτότητα σε αυτά. Η πηγή του άνθρακα (ή πρόδρομη ένωση) συνήθως είναι κάποιος πτητικός υδρογονάνθρακας, όπως ακετυλένιο ( $C_2H_2$ ), αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ), αιθανόλη ( $C_2H_5OH$  ή άλλες αλκοόλες), οξείδια του άνθρακα ή μεθάνιο ( $CH_4$ ), ο οποίος εισέρχεται στο φούρνο και άμεσα μεταβαίνει στην επιθυμητή θερμοκρασία όπου και αποσυντίθεται ή αντιδρά στην επιφάνεια του υποστρώματος για να δημιουργήσει την επιθυμητή εναπόθεση. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται είναι μεταξύ  $500-1000\text{ }^\circ\text{C}$ , στην οποία τα άτομα του άνθρακα διαλύονται στο μεταλλικό καταλύτη με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ανθρακομεταλλικό στερεό διάλυμα. Όταν το διάλυμα κορεστεί, ο άνθρακας καθιζάνει και σχηματίζει κυρίως σωληνοειδείς δομές. Η διάμετρος και το μήκος των CNTs που πρόκειται να αναπτυχθούν εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων καταλύτη. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής παράγονται επίσης και πτητικά παραπροϊόντα τα οποία μπορούν να διαχωριστούν με τη ροή αερίου μέσω του θαλάμου αντίδρασης. [31][66] Στο Σχήμα 3.7 φαίνεται η πειραματική διάταξη της μεθόδου.



Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών [31]

Η τεχνική αυτή, η οποία χρησιμοποιείται τόσο για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος όσο και πολλαπλών τοιχωμάτων, περιλαμβάνει είτε μια ετερογενή διαδικασία, εάν εμπλέκεται ένα στερεό υπόστρωμα, είτε μια ομοιογενή διαδικασία εάν όλα συμβαίνουν στην αέρια φάση. Στη περίπτωση αυτή, μαζί με τη πηγή άνθρακα εισάγεται και αιωρούμενος καταλύτης (πχ φερροκένιο, νικελοκένιο ή κοβαλτοκένιο), χωρίς την παρουσία υποστρώματος. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που παρασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο είναι γενικά πολύ μεγαλύτεροι (μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες μικρόμετρα) από αυτούς που λαμβάνονται με εκκένωση τόξου (λίγα μικρόμετρα). Επιπλέον, περιέχουν περισσότερες δομικές ατέλειες λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας αντίδρασης, η οποία δεν επιτρέπει δομικές αναδιατάξεις. Ωστόσο, οι ατέλειες αυτές μπορούν να αφαιρεθούν εφαρμόζοντας στα προϊόντα θερμική επεξεργασία υπό κενό ή αδρανή ατμόσφαιρα. [46]

Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων σύνθεσης νανοσωλήνων, η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες μεθόδους για τη παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα σε βιομηχανική κλίμακα. Αυτό συμβαίνει λόγω του χαμηλού κόστους, της υψηλής καθαρότητας παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα και της ικανότητας για συνεχή παραγωγή, αφού η πηγή άνθρακα είναι ένα ρέον αέριο που μπορεί να ανανεώνεται. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή, σε αντίθεση με τις δύο προηγούμενες, παρέχει και τη δυνατότητα ανάπτυξης ευθυγραμμισμένων και διατεταγμένων δομών νανοσωλήνων άνθρακα, πάνω σε μια επιλεγμένη περιοχή του υποστρώματος, με ελεγχόμενη διάμετρο και μήκος (Εικόνα 3.3). [31][69]



Εικόνα 3.3: Εικόνες SEM από δομές πύργων που αποτελούνται από ευθυγραμμισμένους CNTs [31]

Το σημαντικότερο μειονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η απομάκρυνση του καταλύτη, όπου για το καθαρισμό του απαιτείται επεξεργασία με οξύ, η οποία μερικές φορές μπορεί να προκαλέσει στους νανοσωλήνες δομική παραμόρφωση. Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί μερικά εξαιρετικά υποστρώματα καταλυτών, τα οποία είναι πλήρως διαλυτά στο νερό, και έχουν αποδειχθεί χρήσιμα για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα ανάλογα με τις ανάγκες. [31]

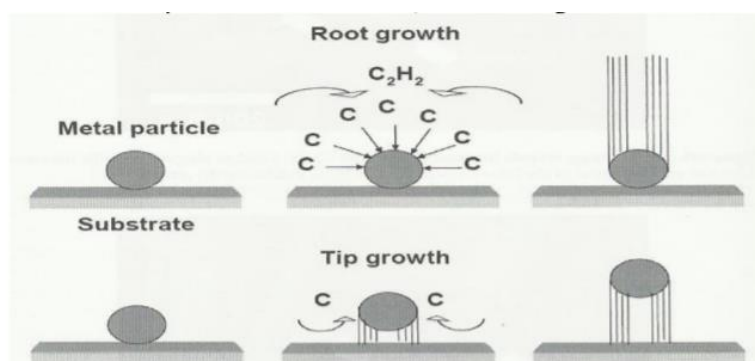
### 3.4 Μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα

Οι μηχανισμοί ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα εξακολουθούν να αποτελούν την πηγή πολλών συζητήσεων. Αυτό συμβαίνει διότι οι συνθήκες που επιτρέπουν την ανάπτυξη τους είναι πολύ διαφορετικές, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν πολλοί σχετικοί μηχανισμοί ανάπτυξης. Για ένα δεδομένο σύνολο συνθηκών, ο πραγματικός μηχανισμός είναι πιθανώς ένας συνδυασμός ή ένας συμβιβασμός μεταξύ ορισμένων από τους μηχανισμούς που έχουν προταθεί. Ακόμη, ένας άλλος λόγος είναι ότι τα φαινόμενα που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης είναι αρκετά γρήγορα με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να παρατηρηθούν. [46]

Ανάλογα τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων μπορούν να αναπτυχθούν με ή χωρίς κάποιο μεταλλικό καταλύτη. Συγκεκριμένα, ενώ στις μεθόδους εκκένωσης τόξου και λέιζερ δε χρειάζεται καταλύτης για την ανάπτυξη MWCNTs, στη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών χρειάζεται. Αντίθετα, τα μεταλλικά σωματίδια του καταλύτη είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και στις τρεις αυτές μεθόδους. Έτσι, ο μηχανισμός ανάπτυξης του νανοσωλήνα είναι διαφορετικός για διαφορετικούς μεθόδους. Οι ερευνητές έχουν αναφέρει διάφορους μηχανισμούς με κυριότερους το μοντέλο ατμού-στερεού-στερεού (Vapor-Solid-Solid - VSS) και το μοντέλο ατμού-υγρού-στερεού (Vapor-Liquid-Solid ή VLS). [67]

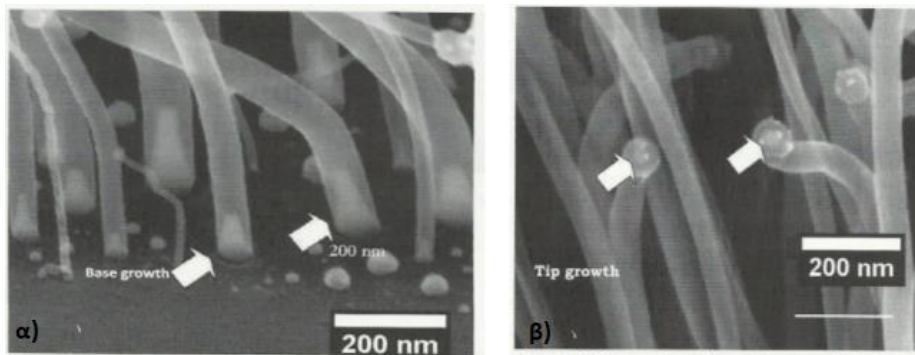
#### 3.4.1 Μηχανισμός ανάπτυξης ατμού-στερεού-στερεού (VSS)

Ο μηχανισμός αυτός αποτελείται από τέσσερα στάδια τα οποία εξηγούνται από τον Jourdain και τους συνεργάτες του. Στο πρώτο στάδιο, μεταλλικά σωματίδια νανο-μεγέθους σχηματίζονται πάνω στο υπόστρωμα. Το δεύτερο στάδιο είναι η αποσύνθεση του αερίου υδρογονάνθρακα πάνω από την επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη ώστε να απελευθερωθεί το υδρογόνο και ο άνθρακας και να διαλυθούν στο μεταλλικό σωματίδιο του καταλύτη. Το τρίτο στάδιο είναι η διάχυση του άνθρακα μέσω του μεταλλικού σωματιδίου και η καθίζηση του. Τέλος, πραγματοποιείται επικάλυψη και απενεργοποίηση του καταλύτη καθώς και τερματισμός της ανάπτυξης νανοσωλήνων. Τα μεταλλικά σωματίδια καταλύτη μπορούν είτε να αιωρούνται (να βρίσκονται στην αέρια φάση) είτε να στηρίζονται σε γραφίτη ή σε άλλο υπόστρωμα. Επιπλέον, έχουν υποθέσει ότι το σωματίδιο του καταλύτη έχει σφαιρικό σχήμα ή σχήμα αχλαδιού και η απόθεση θα πραγματοποιηθεί μόνο στο μισό της επιφάνειας. Ο άνθρακας διαχέεται κατά μήκος των βαθμίδων συγκέντρωσης και καθιζάνει στο υπόλοιπο μισό, γύρω και κάτω από τη διχοτομημένη διάμετρο. Ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος και των μεταλλικών καταλυτικών σωματιδίων, δυο μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα είναι δυνατοί και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8. [67]



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης κατά βάση (Root growth) και του μηχανισμού ανάπτυξης κατά κορυφή (Tip growth) [67]

Ο πρώτος καλείται “ανάπτυξη κατά βάση” (root - base growth), κατά τον οποίο, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης υποστρώματος και καταλύτη, το καταλυτικό σωματίδιο παραμένει προσκολλημένο στο υπόστρωμα και ο νανοσωλήνας αναπτύσσεται προς τα πάνω. Ο δεύτερος μηχανισμός ονομάζεται “ανάπτυξη κατά κορυφή” (tip growth) και σημειώνεται συνήθως στα μεγάλα καταλυτικά σωματίδια. Εμφανίζεται όταν η αλληλεπίδραση είναι αδύναμη και το σωματίδιο αποκολλάται και εμφανίζεται στην κορυφή του νανοσωλήνα. Στον base growth μηχανισμό, φαίνεται να κυριαρχεί η επιφανειακή διάχυση του άνθρακα, ενώ στον tip growth κυριαρχεί η διαχυση στην κύρια μάζα (bulk) του σωματιδίου, που συνήθως είναι μεγαλύτερη από εκείνο του base growth μηχανισμού. Εάν η εναπόθεση άνθρακα δεν απομακρυνθεί από την επιφάνεια των μεταλλικών σωματιδίων, ο άνθρακας θα ενθυλακώσει τη μεταλλική επιφάνεια και θα απενεργοποιήσει τον καταλύτη. Στην Εικόνα 3.4 απεικονίζονται τα μεταλλικά σωματίδια που βρίσκονται στις άκρες των νανοσωλήνων. [67]



Εικόνα 3.4: Εικόνες SEM από α) τα μεταλλικά σωματίδια στις βάσεις των νανοσωλήνων και β) τα μεταλλικά σωματίδια στις άκρες των νανοσωλήνων [67]

Επιπλέον, υπάρχει και ο συνδυασμός των μηχανισμών αυτών, δηλαδή ο μηχανισμός ανάπτυξης κατά βάση-κορυφή (Base-tip growth), ο οποίος συνδυάζει τους δύο παραπάνω μηχανισμούς. Συγκεκριμένα, ο υδρογονάνθρακας αποσυντίθεται στην ελεύθερη επιφάνεια του μεταλλικού σωματιδίου σε υδρογόνο και άνθρακα. Σε αυτή τη θερμοκρασία, το μεταλλικό σωματίδιο θα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση και όχι σε στερεά κατάσταση και η συγκέντρωση του άνθρακα στα μεταλλικά σωματίδια θα αυξάνεται έως ότου επιτευχθεί υπερκορεσμός. Αυτή η κατάσταση αναγκάζει το άτομο άνθρακα να συσσωρευτεί στην επιφάνεια του μεταλλικού σωματιδίου και στη συνέχεια να ξεκινήσει την ανάπτυξη σχηματίζοντας το πρώτο γραφικό στρώμα. Το υγρό μεταλλικό σωματίδιο επιμηκύνεται και διασπάται σε δύο μέρη. Το κάτω μέρος του μετάλλου έχει ισχυρή πρόσφυση στο υπόστρωμα και έτσι παραμένει σε αυτό, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη των νανοσωλήνων. Τα μεταλλικά σωματίδια που βρίσκονται στα άκρα των νανοσωλήνων είναι ανενεργά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, καθώς είναι ενθυλακωμένα πλήρως από γραφική στιβάδα. Η μορφολογία των CNTs, όπου τα μεταλλικά σωματίδια βρίσκονται στη κορυφή και στη βάση των CNTs, φαίνεται στην Εικόνα 3.5. [67]

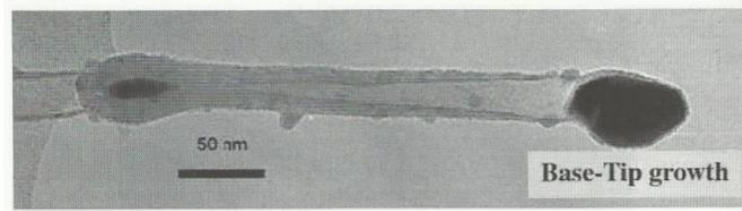


Fig. 9. TEM image of metallic particles situated at the tip & base of CNT

Εικόνα 3.5: Εικόνα TEM των μεταλλικών σωματιδίων τα οποία βρίσκονται στη κορυφή και στη βάση των νανοσωλήνων άνθρακα [67]

Ακόμη, είναι φανερό από τους παραπάνω μηχανισμούς ότι 1 καταλυτικό σωματίδιο = 1 τοίχωμα νανοσωλήνα άνθρακα και άρα το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη επηρεάζει τη διάμετρο και τον αριθμό τοιχωμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα που αναπτύσσονται. Τα μεγάλα καταλυτικά σωματίδια ακολουθούν συνήθως το μηχανισμό ανάπτυξης tip growth ενώ τα μικρά σωματίδια ακολουθούν συνήθως το μηχανισμό ανάπτυξης bottom growth. Επιπλέον, όσο πιο μεγάλη είναι η ισοθερμοκρασιακή ζώνη τόσο μεγαλύτερο είναι το μήκος του νανοσωλήνα (σε συνθήκες περίσσειας αέριου άνθρακα). Γι' αυτό και τα μήκη των νανοσωλήνων μπορούν να είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτά που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας μεθόδους με βάση τον στερεό άνθρακα. [46]

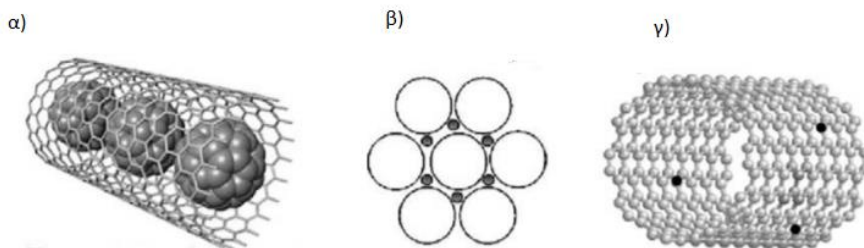
### 3.4.2 Μηχανισμός ανάπτυξης ατμού-υγρού-στερεού (VLS)

Ο μηχανισμός ατμού-υγρού-στερεού (VLS) αποτελείται από τρία κύρια στάδια: τη πυρήνωση, τη καθίζηση και την εναπόθεση. Όταν το μέταλλο εξατμίζεται μαζί με τον άνθρακα κατά τη διάρκεια της εκκένωσης τόξου, σωματίδια κράματος μετάλλου άνθρακα σχηματίζονται στην επιφάνεια της καθόδου. Στο αρχικό στάδιο, τα σωματίδια κράματος είναι πιθανώς σε υγρή φάση, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας στην επιφάνεια της καθόδου και της μείωσης του σημείου τήξεως εξαιτίας της δημιουργίας του κράματος. Δεδομένου ότι η αιθάλη μεταλλικής ένωσης άνθρακα παράγεται σε ατμόσφαιρα πλούσια σε άνθρακα, τα αρχικά σωματίδια κράματος στην υγρή φάση περιέχουν περισσότερο άνθρακα από το όριο διαλυτότητας στη στερεή κατάσταση. Επομένως, με τη μείωση της θερμοκρασίας στην κάθοδο, τα σωματίδια του υγρού κράματος αρχίζουν να διαχωρίζουν τον άνθρακα στις επιφάνειές τους. [67]



### 3.5 Νόθευση νανοσωλήνων άνθρακα με άζωτο

Ο εμπλουτισμός ή νόθευση (doping) με άλλα χημικά στοιχεία είναι ένας πρακτικός και εφικτός τρόπος για τη ρύθμιση των ιδιοτήτων (ηλεκτρικών, χημικών και άλλων) των νανοσωλήνων άνθρακα για προσαρμοσμένες εφαρμογές. Όταν ένα ξένο άτομο εισάγεται στο πλέγμα, η συμμετρία των νανοσωλήνων αλλάζει με αποτέλεσμα να αλλάζουν η δομή και οι ιδιότητές τους. [69] Υπάρχουν τρεις κατηγορίες νόθευσης ανάλογα με τις θέσεις των ετεροατόμων στους νανοσωλήνες άνθρακα (Σχήμα 3.9): Ο ενδοεδρικός εμπλουτισμός στον οποίο τα άτομα ή μόρια εγκλωβίζονται στο κοίλο πυρήνα των σωλήνων (endohedral doping), ο εξωεδρικός εμπλουτισμός στον οποίο παγιδεύονται μέσα σε δέσμες που παρεμβάλλονται μεταξύ των εξωτερικών κελύφων (exohedral doping) και ο εμπλουτισμός μέσω αντικατάστασης (substitutional doping), ο οποίος έχει μελετηθεί εκτενώς στη περίπτωση του αζώτου και του βορίου. [70]



Σχήμα 3.9: Τρεις κατηγορίες νόθευσης ετεροατόμων ανάλογα τη θέση τους: α) Ενδοεδρικός εμπλουτισμός β) Εξωεδρικός εμπλουτισμός και γ) Εμπλουτισμός μέσω αντικατάστασης [70]

Ο εμπλουτισμός μπορεί να γίνει είτε με την εισαγωγή ξένων ατόμων στον ατμό είτε μέσω στερεών πηγών κατά τη διάρκεια των παραδοσιακών μεθόδων σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα. [71] Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών επηρεάζεται δραστικά με την εισαγωγή μικρής ποσότητας προσμίξεων (impurities) στο πλέγμα τους, καθώς η εισαγωγή ενός ξένου στοιχείου, με διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα σε σχέση με τον ημιαγωγό, μπορεί να δημιουργήσει επιπλέον ενεργειακά επίπεδα ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας του κρυστάλλου (Σχήμα 3.10). Υπάρχουν δύο δυνατές περιπτώσεις νόθευσης. Πρώτον, η πρόσμιξη με στοιχεία-δότες, των οποίων τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας, έχοντας ως αποτέλεσμα πλειονότητα αρνητικού φορτίου. Δεδομένου ότι το ενεργειακό διάκενο μειώνεται με όσο περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια υπάρχουν στη ζώνη αγωγιμότητας, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγού ενισχύεται σημαντικά. Και δεύτερον, η πρόσμιξη με στοιχεία-αποδέκτες, όπου τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους του ημιαγωγού μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη των στοιχείων-αποδεκτών, έχοντας ως αποτέλεσμα πλειονότητα θετικού φορτίου, δημιουργώντας οπές αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους. Η πρόσμιξη με άτομο-αποδέκτη έχει ως αποτέλεσμα ημιαγωγό τύπου p (positive) και τα νέα ενεργειακά επίπεδα δημιουργούνται κοντά στη ζώνη σθένους. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου η πρόσμιξη γίνεται με άτομο-δότη ηλεκτρονίων, ο ημιαγωγός είναι τύπου n (negative) και οι ενεργειακές στάθμες δημιουργούνται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. [72]



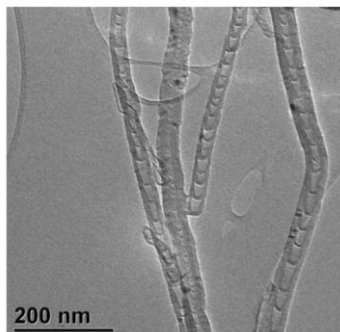
Σχήμα 3.10: Σχηματικό διάγραμμα δομής ζωνών σε έναν ημιαγωγό προσμίξεων [72]

Τα άτομα βορίου και αζώτου, τα οποία εξυπηρετούν ως μέσα νόθευσης τύπου p και τύπου n αντίστοιχα, είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα άτομα στον εμπλουτισμό με αντικατάσταση, καθώς έχουν ατομικά μεγέθη παρόμοια με εκείνα του άνθρακα και άρα έχουν μεγάλη πιθανότητα να εισέλθουν στο ανθρακούχο πλέγμα. Παρ' όλα αυτά, άλλα στοιχεία όπως το κοβάλτιο, το κάλιο, το πυρίτιο, ο φωσφόρος και το οξυγόνο μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και να τροποποιήσουν τις ιδιότητες των CNTs. [69] Έχει παρατηρηθεί ότι η νόθευση με βόριο αυξάνει το συνολικό μήκος των νανοσωλήνων, εμποδίζοντας το κλείσιμο των σωλήνων τύπου ζιγκ-ζαγκ, ενώ το η νόθευση με άζωτο αποδίδει μικρούς σωλήνες, με μικρότερη διάμετρο και συχνά κυματοειδείς δομές τύπου μπαμπού. [73]

Ειδικότερα, ο εμπλουτισμός με άτομα αζώτου έχει ιδιαίτερη απήχηση, καθώς έχουν θεωρητικά προβλεφθεί και πειραματικά παρατηρηθεί σημαντικές αλλαγές στη σκληρότητα, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη χημική

δραστικότητα των εμπλουτισμένων με άζωτο νανοσωλήνων άνθρακα (**Nitrogen-doped Carbon Nanotubes N-CNTs**).<sup>[74]</sup> Δεδομένου ότι το άζωτο έχει ισχυρότερη ηλεκτραρνητικότητα από τον άνθρακα, η σύνδεση C-N έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μόνιμων διπόλων στο ανθρακικό πλέγμα, ενισχύοντας την χημική δραστηριότητά του. Ακόμη, οι ατέλειες που προκύπτουν από τα άτομα του αζώτου καθιστούν το ανθρακικό πλέγμα ενεργειακά λιγότερο σταθερό από ένα πλέγμα καθαρού άνθρακα, με αποτέλεσμα οι επιφάνειες του νανοσωλήνα να καθίστανται χημικά ενεργές, αυξάνοντας τη χημική δραστηριότητα του. Έτσι, καθίσταται δυνατή η διασκόρπιση του σε διάφορους διαλύτες, κάτι το οποίο ήταν αδύνατον με τους καθαρούς νανοσωλήνες άνθρακα.<sup>[75]</sup> Επιπλέον, τα επιπρόσθετα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων επί των ατόμων N μπορούν να ενισχύσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Έχει βρεθεί ότι οι N-CNTs είναι αποκλειστικά μεταλλικοί αγωγοί ή έχουν ένα μικρό ενεργειακό χάσμα, προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα μεγαλύτερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με τους μη νοθευμένους CNTs.<sup>[74]</sup>

Είναι πιθανοί διάφοροι τύποι ατελειών που σχετίζονται με την εισαγωγή ή προσρόφηση αζώτου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το άζωτο (πεντασθενές) που εισάγεται στο πλέγμα άνθρακα (τετρασθενές) συμπεριφέρεται σαν δότης, αυξάνοντας τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων έως το επίπεδο αγωγιμότητας του μετάλλου. Ωστόσο, με την εισαγωγή αζώτου, το πλέγμα γραφενίου παραμορφώνεται, διότι ο χημικός δεσμός C-N είναι βραχύτερος από τον δεσμό C-C. Αυτό προκαλεί πρόσθετες πιέσεις στο δικτυωτό πλέγμα, οδηγώντας σε μείωση της διαμέτρου του νανοσωλήνα και αλλαγή στη μορφολογία του όπως στο σχηματισμό της λεγόμενης δομής «τύπου μπαμπού»<sup>[76]</sup> Οι N-SWCNTs παρουσιάζουν παρόμοιες μορφολογίες με τους μη νοθευμένους SWCNTs ενώ οι N-MWCNTs έχουν πάντα τη λεγόμενη δομή «μπαμπού» (Εικόνα 3.6). Η ευθυγράμμιση και ο αριθμός των τοιχωμάτων τους εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αζώτου και τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε.<sup>[75]</sup> Επομένως, η εισαγωγή του αζώτου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα, αλλάζοντας τις γωνίες χειρικότητας, μειώνοντας τις διαμέτρους και μειώνοντας τους ρυθμούς ανάπτυξης.<sup>[68]</sup>

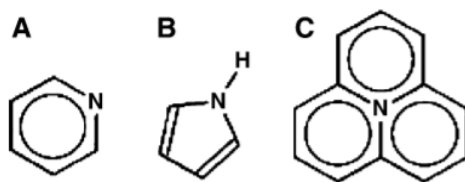


Εικόνα 3.6: Αντιπροσωπευτική TEM μικρογραφία των N-CNTs με δομή παρόμοια με μπαμπού κατά μήκος του άξονα του σωλήνα.<sup>[74]</sup>

Αναλυτικότερα, η ενσωμάτωση αζώτου στους νανοσωλήνες άνθρακα παράγει τρεις κύριες δομές σύνδεσης C-N. Η πρώτη είναι μια άμεση αντικατάσταση σε εξαγωνικό δακτύλιο (graphite-like ή αλλιώς «τεταρτοταγής» ή « $sp^2$ » δομή), η δεύτερη είναι μια δομή τύπου πυριδίνης - με  $sp^2$  υβριδισμό σε εξαγωνικό δακτύλιο (pyridine-like defect structure) και η τρίτη είναι μια δομή τύπου πυρρολίου - με  $sp^3$  υβριδισμό σε πενταγωνικό δακτύλιο (pyrrole-like).<sup>[77][75]</sup> (Σχήμα 3.11) Τόσο στη πυριδινική όσο και στη πυρρολική δομή, απομακρύνονται επιπλέον άτομα άνθρακα με αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών. Παρόλα αυτά, οι μηχανικές ιδιότητες των CNTs δεν μεταβάλλονται ουσιαστικά όταν η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι μικρότερη από 0,5%.<sup>[78]</sup>

Συγκεκριμένα, ένα πλέγμα που αποτελείται από άτομα άνθρακα σχηματίζεται από τρεις δεσμούς σ και έναν δεσμό π. Στη διαμόρφωση τύπου γραφίτη (graphite-like), το άζωτο, το οποίο έχει πέντε ηλεκτρόνια, αντικαθιστά το άτομο άνθρακα (το οποίο έχει 4 ηλεκτρόνια) στο πλέγμα γραφενίου και ενώνεται με τρία άτομα άνθρακα. Μια τέτοια αντικατάσταση είναι ένα κλασικό παράδειγμα νόθευσης με στοιχείο-δότη. Τέσσερα από τα πέντε ηλεκτρόνια αζώτου δημιουργούν χημικούς δεσμούς (τρεις σ-δεσμούς και έναν π-δεσμό) ενώ το πέμπτο ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο και δημιουργεί τις προϋποθέσεις για την εμφάνιση ενός δεσμού δότη. Στη διαμόρφωση τύπου πυριδίνης, ένα άτομο αζώτου ενώνεται με δύο άτομα άνθρακα, με ταυτόχρονη απομάκρυνση ενός ατόμου άνθρακα από το πλέγμα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κοιλότητες στη δομή των νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα, δύο ηλεκτρόνια σχηματίζουν σ δεσμούς και 2 σχηματίζουν  $p_x$  δεσμούς. Το πέμπτο ηλεκτρόνιο σχηματίζει π-δεσμό με τους γείτονές του, δίνοντας έτσι μια γεμάτη ζώνη σθένους χωρίς αλλαγή στην αγωγιμότητα. Στη πυρρολική δομή, τρία ηλεκτρόνια σθένους αζώτου σχηματίζουν σ-δεσμούς και τα υπόλοιπα δύο δημιουργούν π-δεσμούς γύρω από τον πενταγωνικό δακτύλιο, ο οποίος έχει τώρα 6 ηλεκτρόνια και είναι αρωματικός.<sup>[69][75][76]</sup> Έχει παρατηρηθεί ότι καθώς η περιεκτικότητα σε N αυξάνεται, η δομή τύπου πυριδίνης γίνεται κυρίαρχη έναντι της δομής τύπου γραφίτη. Ωστόσο, δεν υπάρχει γενικός κανόνας που να επιτρέπει την πρόβλεψη της ευνοϊκής δομής σύνδεσης για δεδομένες σύνθεσης ανάπτυξης.

[77] Η διαμόρφωση τύπου γραφίτη οδηγεί σε ημιαγωγό τύπου  $n$  ενώ η διαμόρφωση τύπου πυριδίνης οδηγεί σε ημιαγωγό τύπου  $p$  ή τύπου  $n$ , ανάλογα με το επίπεδο νόθευσης (ο τύπος  $p$  είναι πιο συνηθισμένος). Εάν η νόθευση έχει διαμόρφωση τύπου πυρρολίου, οι πενταγωνικοί δακτύλιοι μπορεί να καμπυλωθούν, προωθώντας το κλείσιμο του σωλήνα. [71] Συνεπάγεται λοιπόν ότι οι διαφορετικές θέσεις του αζώτου παίζουν διαφορετικούς ρόλους στη δομή ενός N-CNT και επομένως και στην απόδοσή του.



Σχήμα 3.11: Οι δομές σύνδεσης C-N στους CNTs. α) τύπου πυριδίνης β) τύπου πυρρολίου και γ) τύπου γραφίτη [74]

Οι περισσότερες προηγούμενες μελέτες αποσκοπούσαν στην εισαγωγή υψηλής περιεκτικότητας N σε SWCNTs, έτσι ώστε το ενεργειακό διάκενο των SWCNTs να αλλάξει σημαντικά. Ωστόσο, η δημιουργία δομικών ατελειών είναι αναπόφευκτη, [68] με αποτέλεσμα την επιδείνωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων που σχετίζονται με πρόσθετη σκέδαση ηλεκτρονίων, μείωση της θερμικής αγωγιμότητας και επιδείνωση των μηχανικών ιδιοτήτων. [76] Επιπλέον, οι N-CNTs είναι λιγότερο σταθεροί από τους αντίστοιχους καθαρούς νανοσωλήνες, με αποτέλεσμα να σπάνε εύκολα κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy - TEM) και να οξειδώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τους μη νοθευμένους CNTs. Αυτό συμβαίνει διότι οι ατέλειες που προκύπτουν από τα άτομα του αζώτου καθιστούν το πλέγμα ενεργειακά λιγότερο σταθερό από ένα πλέγμα καθαρού άνθρακα. [75] Συνεπάγεται λοιπόν ότι οι συνολικές επιδράσεις της νόθευσης με άζωτο στις ιδιότητες των CNTs αποδεικνύονται περίπλοκες και ασαφείς. Επομένως, υπάρχει μεγάλη ανάγκη να επιτευχθεί η ρύθμιση των ενεργειακών διακένων μέσω νόθευσης χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά οι φυσικές ιδιότητες τους. Ένας εφικτός τρόπος για να διατηρηθεί η υψηλή κρυσταλλικότητα των τοιχωμάτων των σωλήνων, είναι να νοθευτούν με μικρές μόνο ποσότητες αζώτου. [68]

Τέλος, η νόθευση με άζωτο των νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων, πέρα από το μεγάλο ενδιαφέρον που παρουσιάζει για τη διερεύνηση της επίδρασης των ατελειών στους ηλεκτρικούς αγωγούς, παρουσιάζει εξίσου ενδιαφέρον και για εφαρμογές όπως συσκευές εκπομπής ηλεκτρονίων υπό την επίδραση πεδίου, σύνθετα υλικά, νανοηλεκτρονικές συσκευές, [75] μπαταρίες ιόντων λιθίου, υποστρώματα καταλύτων, αισθητήρες και ηλεκτροχημικές συσκευές. [78] Για παράδειγμα, θεωρητικές και πειραματικές έρευνες έχουν δείξει ότι ενισχύει την απόδοση εκπομπών πεδίου (το εκπεμπόμενο ρεύμα μπορεί να αυξηθεί μέχρι  $10 \text{ mA/cm}^2$  σε πεδία της τάξης των  $3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$  [76]) και τη χημική και ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. [77] Ακόμη, οι N-CNTs παρουσιάζουν αποτελεσματική και αναστρέψιμη αποθήκευση λιθίου ( $480 \text{ mAh/g}$ ), που είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη που υπάρχει στα εμπορικά υλικά άνθρακα που χρησιμοποιούνται για μπαταρίες λιθίου ( $330 \text{ mAh/g}$ ). [62] Ωστόσο, για να χρησιμοποιηθούν οι N-CNTs ως μελλοντικά δομικά στοιχεία σε νανοσύνθετα και νανοηλεκτρονικές συσκευές είναι επιτακτική ανάγκη να μπορεί να ρυθμιστεί η αντιδραστικότητα των τοιχωμάτων τους, η μηχανική τους αντοχή και το ενεργειακό διάκενο μεταξύ των ηλεκτρονικών ζωνών, ελέγχοντας την ποσότητα των ξένων ατόμων που εισάγονται στα πλέγματα των σωλήνων. [69]

### 3.6 Εφαρμογές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών επιστημόνων παγκοσμίως και έχουν αποτελέσει ένα από τα πιο επιστημονικά μελετημένα υλικά τα τελευταία χρόνια από όταν ανακαλύφθηκαν. Αποτελούν ένα εξαιρετικά ευέλικτο υλικό καθώς είναι αδρανή, έχουν υψηλή αναλογία διαστάσεων, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, χαμηλή πυκνότητα μάζας, υψηλή αγωγιμότητα θερμότητας, μεγάλη επιφάνεια και μια ευέλικτη ηλεκτρονική συμπεριφορά, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής αγωγιμότητας ηλεκτρονίων. Έτσι, οι μικρές διαστάσεις, η αντοχή και οι αξιοσημείωτες φυσικές ιδιότητες της δομής τους, καθιστούν τους νανοσωλήνες άνθρακα ένα μοναδικό υλικό με μεγάλο εύρος και πολλά υποσχόμενες, εφαρμογές.

Ωστόσο, σημαντική προϋπόθεση είναι το κόστος, το οποίο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό τόσο από την ποιότητα όσο και από τη διαδικασία παραγωγής. Οι υψηλής ποιότητας νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος μπορεί να κοστίζουν έως και 50-100 φορές περισσότερο από τον χρυσό. Παρ' όλα αυτά, η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα βελτιώνεται συνεχώς και οι τιμές πώλησης πέφτουν γρήγορα. Οι εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα είναι επομένως ένας τομέας που εξελίσσεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς, με νέες

πιθανές εφαρμογές να βρίσκονται κάθε χρόνο, ακόμη και αρκετές φορές το χρόνο. <sup>[46]</sup> Εντούτοις, σημαντική πρόκληση αποτελεί η μαζική παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος υψηλής καθαρότητας και ο έλεγχος του μήκους, της διαμέτρου και της χειρικότητας. <sup>[79]</sup> Στατιστικές έρευνες έχουν δείξει ότι το έτος 2012-2013 η εμπορική παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα υπερέβη αρκετές χιλιάδες τόνους ετησίως λόγω των εκτεταμένων εφαρμογών τους, όπως τη χρήση τους για αποθήκευση ενέργειας, ανταλλακτικά αυτοκινήτων, αθλητικά είδη, φίλτρα νερού, ηλεκτρονικές συσκευές κ.α. Επί του παρόντος, χρησιμοποιούνται κυρίως σε δομικά σύνθετα υλικά, οθόνες επίπεδης απεικόνισης (Flat Panel Display - FPD), υπερπυκνωτές, μπαταρίες με βελτιωμένη διάρκεια ζωής, βιοαισθητήρες, χημικούς αισθητήρες, στη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) ως ακίδα, στην αποθήκευση αερίων και ενέργειας και ούτω καθεξής. <sup>[31]</sup> Μερικές από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα αναλύονται παρακάτω.

### 3.6.1 Ηλεκτρονικές εφαρμογές

Οι εξαιρετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σε συνδυασμό με τις διαστάσεις νανοκλίμακας παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρήση τους σε ηλεκτρονικές εφαρμογές.

#### 3.6.1.1 Νανοηλεκτρονική

Λόγω της ευελιξίας των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους ανάλογα τη δομή τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κατάλληλοι για την προετοιμασία μεταλλικών - ημιαγωγών, ημιαγωγών - ημιαγωγών και μεταλλικών - μεταλλικών διασταυρώσεων (**on-tube junctions**). Αυτό επιτυγχάνεται είτε ενώνοντας μεταξύ τους νανοσωλήνες με διαφορετική χειρικότητα, είτε εισάγοντας ζεύγη πενταγώνου-επταγώνου στο εξαγωνικό δίκτυο ενός νανοσωλήνα άνθρακα ή με χημική νόθευση τμημάτων του νανοσωλήνα. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως δομικά στοιχεία νανοηλεκτρικών συσκευών. <sup>[56]</sup> Συγκεκριμένα, η ιδιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να είναι είτε μεταλλικοί είτε ημιαγωγιμοί έχει εμπνεύσει το σχεδιασμό πολλών εξαρτημάτων και συσκευών για τη νανοηλεκτρονική. Πρώτον, οι μεταλλικοί νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως απλοί βαλλιστικοί αγωγοί. Επιπλέον, ήδη από το 1995, έχει διαπιστωθεί από τους Lambin, Chico, Yao και τους συνεργάτες τους ότι από την ένωση ενός μεταλλικού SWCNT σε έναν ημιαγωγιμο SWCNT (hetero-junction) προκύπτουν διόδοι ανόρθωσης (**rectifying diodes**). Επίσης, τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (**Field Effect Transistor, FET**), με υψηλή απόδοση και με λειτουργία σε θερμοκρασία δωματίου, μπορούν να κατασκευαστούν με την προσάρτηση ενός ημιαγωγιμου SWCNT σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια που εναποτίθενται σε ένα μονωτικό υπόστρωμα που χρησιμεύει ως ηλεκτρόδιο πύλης. <sup>[46]</sup> Εφαρμόζοντας τάση στο ηλεκτρόδιο πύλης, ο νανοσωλήνας μπορεί να αλλάξει από την αγωγιμη κατάσταση σε μη αγωγιμη κατάσταση. <sup>[56]</sup> Ο συνδυασμός δύο τέτοιων FET μπορεί να δημιουργεί έναν μετατροπέα τάσης. <sup>[46]</sup> Επιπλέον, με βάση τα FET νανοσωλήνων μπορούν να κατασκευαστούν πολύ καλής απόδοσης λογικές πύλες οι οποίες είναι πολύ σημαντικές στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών υπολογιστών. <sup>[24]</sup>

#### 3.6.1.2 Συσκευές εκπομπής ηλεκτρονίων με επίδραση πεδίου

Λόγω του νανομεγέθους τους, της δομής τους, της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της χημικής σταθερότητας, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κατάλληλοι και ως υλικά εκπομπής ηλεκτρονίων με επίδραση πεδίου (**electron field emitters**). <sup>[56]</sup> Συγκεκριμένα, καθώς εφαρμόζεται δυναμικό μεταξύ μιας επιφάνειας νανοσωλήνα άνθρακα και μιας ανόδου, ηλεκτρόδια εκπέμπονται εύκολα από τα οξειδωμένα άκρα τους ή από τα άκρα των πενταγώνων των νανοσωλήνων. <sup>[62]</sup> Όταν τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια επιταχυνθούν προς την άνοδο και βομβαρδίσουν ένα φωσφορίζων στρώμα παράγουν ορατό φως, <sup>[80]</sup> επιτρέποντας έτσι την εφαρμογή τους σε επίπεδες οθόνες απεικόνισης (**flat-panel displays**) όπως τη τηλεόραση και τον υπολογιστή (πρωτότυπο μιας τέτοιας οθόνης επιδείχθηκε πρώτη φορά από τη Samsung το 1999) <sup>[46]</sup>. Όταν τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το πεδίο βομβαρδίζουν έναν μεταλλικό στόχο, και όχι φωσφορίζων υλικό, τότε αντί για φως εκπέμπονται ακτίνες Χ. Έτσι, συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης και ως πηγές ακτινοβολίας x (**x-ray generators**) με εφαρμογή στην ιατρική. Κάποιες επιπλέον εφαρμογές, βάσει των μοναδικών ιδιοτήτων εκπομπής πεδίου των νανοσωλήνων, είναι σε συσκευές ενίσχυσης μικροκυμάτων (**microwave amplifiers devices**) και σε μικρο-φασματομέτρο μάζας χρόνου πτήσης (**time-of-flight mass spectrometer**). <sup>[80]</sup>

Σε αντίθεση με τα μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές ακίδες εκπομπής ηλεκτρονίων, η τέλεια δομή των νανοσωλήνων άνθρακα επιτρέπει υψηλότερη σταθερότητα εκπομπής ηλεκτρονίων, υψηλότερη μηχανική αντοχή και υψηλότερη διάρκεια ζωής. Το πιο σημαντικό όμως είναι ότι η χρήση τους εξοικονομεί ενέργεια καθώς λειτουργούν σε χαμηλότερη θερμοκρασία θέρμανσης και χρειάζονται πολύ

χαμηλότερη τάση κατωφλίου για την εκπομπή ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, με τη χρήση νανοσωλήνων μπορεί να παραχθεί ρεύμα ενέργειας  $1 \text{ mA/cm}^2$  από τάση  $3 \text{ V/}\mu\text{m}$  ενώ με τη χρήση σκόνης γραφίτη απαιτείται  $20 \text{ V/}\mu\text{m}$  και με τη χρήση πυριτίου (Si) ή μολυβδαίνιου (Mo) απαιτείται  $100 \text{ V/}\mu\text{m}$ . Η ικανότητα μεταφορά ρεύματος και η σταθερότητα εκπομπής ηλεκτρονίων των διαφόρων νανοσωλήνων άνθρακα ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα τη διαδικασία και τις συνθήκες σύνθεσης.<sup>[46]</sup> Επομένως, οι νανοσωλήνες άνθρακα ως υλικά εκπομπής ηλεκτρονίων εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα, όσον αφορά τη τάση κατωφλίου και τη πυκνότητα ρεύματος, σε σχέση με τα συμβατικά υλικά εκπομπής. Ωστόσο, ο αριθμός των λειτουργικών εκπομπών ανά μονάδα επιφάνειας (emission site density) εξακολουθεί να είναι πολύ χαμηλός για συσκευές απεικόνισης υψηλής ανάλυσης.<sup>[52]</sup>

### 3.6.2 Ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν τεράστιο δυναμικό στις ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Οι μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, η ηλεκτροχημική σταθερότητα και η μεγάλη επιφάνεια, τους καθιστά κατάλληλο υλικό για την κατασκευή ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, λόγω της εξαιρετικά υψηλής επιφάνειας, της θερμικής αγωγιμότητας, της κινητικότητας ηλεκτρονίων και της μηχανικής αντοχής αποκτούν ιδιαίτερη προσοχή ως νέα υλικά για μετατροπή και αποθήκευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Πιθανές εφαρμογές αποτελούν οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, οι ηλιακές κυψέλες και οι κυψέλες καυσίμου.<sup>[31][81]</sup>

#### 3.6.2.1 Μπαταρίες ιόντων λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium-Ion Batteries - LIB), οι οποίες εμφανίζουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με άλλες τεχνολογίες επαναφορτιζόμενης μπαταρίας, έχουν τραβήξει τη προσοχή για διάφορες εφαρμογές από φορητές ηλεκτρονικές συσκευές έως ηλεκτρικά οχήματα (ως βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις για κινητήρες καύσης). Στις μπαταρίες αυτές, η άνοδος κατασκευάζεται γενικά από γραφίτη και άλλα υλικά άνθρακα ενώ η κάθοδος από ενώσεις λιθίου (καθώς έχει τη χαμηλότερη ηλεκτραρνητικότητα).<sup>[81][82]</sup> Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, η μπαταρία λειτουργεί μεταφέροντας ιόντα λιθίου από την κάθοδο στην άνοδο μέσω ενός μη υδατικού ηλεκτρολύτη. Κατά την εκφόρτιση, η κάθοδος ανάγεται ηλεκτροχημικά με παρεμβολή ιόντων λιθίου από τον ηλεκτρολύτη, ενώ η άνοδος οξειδώνεται ταυτόχρονα. Έτσι, ένα ηλεκτρικό ρεύμα ρέει σε ένα εξωτερικό κύκλωμα για να εκτελέσει την επιθυμητή εργασία.

Η επιλογή των κατάλληλων υλικών για τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια (τόσο άνοδο όσο και κάθοδο) επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ενεργειακή πυκνότητα, τους ρυθμούς φόρτισης και εκφόρτισης, την διάρκεια ζωής του κύκλου και την ευελιξία. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ως ιδανικό πρόσθετο υλικό για ηλεκτρόδια, καθώς η μοναδική δομή, η χειρικήτητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η υψηλή θερμική / ηλεκτρική αγωγιμότητα τους είναι επωφελείς για τη χρήση τους σε συσκευές αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας. Συγκεκριμένα, βελτιώνουν την αγωγιμότητα και τη μηχανική ακεραιότητα της ανόδου και της καθόδου, σε αντίθεση με τον γραφίτη συγκρατούν τα ιόντα λιθίου τόσο εντός όσο και εκτός λόγω της σωληνοειδούς δομής τους και τέλος, η χειρικήτητα τους τροποποιεί τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Ο μηχανισμός αποθήκευσης αποδίδεται δηλαδή στην πλήρωση του εσωτερικού χώρου των CNTs από ιόντα λιθίου. Από την άποψη αυτή, εμφανίζουν χωρητικότητα αποθήκευσης που είναι περίπου δύο φορές μεγαλύτερη από τα υλικά ανόδου γραφίτη. Επομένως, η λειτουργία των νανοσωλήνων άνθρακα είναι είτε να ενισχύουν την άνοδο ή να ενεργούν ως υλικό αποθήκευσης ιόντων λιθίου. Η μέγιστη χωρητικότητα αποθήκευσης των LIB βάσει CNTs μπορεί να υπερβεί τα  $1000 \text{ mA h/g}$ , το οποίο εξαρτάται από διαφορετικούς πειραματικούς παράγοντες. Αυτή η τιμή είναι τρεις φορές υψηλότερη σε σύγκριση με τις συμβατικές μπαταρίες ιόντων λιθίου.<sup>[81]</sup> Το 1990, η Sony ήταν η πρώτη εταιρεία που εμπορεύτηκε τέτοιες μπαταρίες και προς το παρόν χρησιμοποιούνται κυρίως σε φορητούς υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές κ.λπ.<sup>[83]</sup>

#### 3.6.2.2 Υπερπυκνωτές υψηλής ισχύος

Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές, γνωστοί και ως υπερπυκνωτές, είναι μία από τις εξαιρετικά αποδοτικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια διαχωρίζοντας τα θετικά και αρνητικά φορτία με διαφορετικό τρόπο από ότι οι μπαταρίες, οι οποίες το κάνουν με διάφορες χημικές αντιδράσεις. Η ενέργεια η οποία αποθηκεύουν οι υπερπυκνωτές μοιάζει με τον στατικό ηλεκτρισμό αλλά είναι μεγαλύτερη, λόγω της εξαιρετικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας των υλικών από τα οποία είναι κατασκευασμένοι. Βρίσκονται σε διάφορα πεδία εφαρμογών, όπως ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης (π.χ. κινητά τηλέφωνα, κάμερα και παιχνίδια), ιατρικές συσκευές, μέσα μεταφοράς και ηλεκτρικές συσκευές.<sup>[81]</sup> Έχουν χωρητικότητα πολύ

μεγαλύτερη από άλλους συμβατικούς πυκνωτές και γεφυρώνουν το κενό μεταξύ ηλεκτρολυτικών πυκνωτών και επαναφορτιζόμενων μπαταριών καθώς συνδυάζουν τις μοναδικές ιδιότητες των συμβατικών πυκνωτών (υψηλή πυκνότητα ισχύος) και εκείνων των παραδοσιακών μπαταριών (υψηλή ενεργειακή πυκνότητα).<sup>[82]</sup>

Συγκεκριμένα, οι υπερπυκνωτές αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια βυθισμένα σε έναν ηλεκτρολύτη και διαχωρίζονται από μια μονωτική μεμβράνη διαπερατή από ιόντα. Η φόρτιση των πυκνωτών επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας ένα δυναμικό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, γεγονός που κάνει τα κατιόντα και τα ανιόντα να κινούνται προς το αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Τα κατάλληλα ηλεκτρόδια πρέπει να εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια, καθώς η χωρητικότητα είναι ανάλογη με αυτές τις παραμέτρους. Στην πραγματικότητα, η επιφάνεια πρέπει να αποτελείται από έναν κατάλληλο συνδυασμό μεσοπόρων (για να επιτρέπεται η καλή κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη, η οποία σχετίζεται με την ταχύτητα φόρτισης) και μικροπόρων (των οποίων τα τοιχώματα παρέχουν την επιφάνεια και τις θέσεις στερέωσης για τα ιόντα).<sup>[46]</sup> Μάλιστα, η χωρητικότητα είναι μέγιστη όταν το μέγεθος του ηλεκτροδίου πλησιάζει το μέγεθος των ιόντων, επιβεβαιώνοντας τη συνεισφορά χωρητικότητας από πόρους με μεγέθη μικρότερα από το μέγεθος των διαλυμένων ιόντων. Οι συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα διαθέτουν δομές πόρων με ρυθμιζόμενα μεγέθη. Ως εκ τούτου, είναι οι καλύτεροι υποψήφιοι για ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών, καθώς διαθέτουν χαμηλότερη αντίσταση διάχυσης ιόντων, υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και πορώδης δομή.<sup>[82]</sup> Κάθε ηλεκτρόδιο έχει δηλαδή τη μέγιστη δυνατή επαφή με τον ηλεκτρολύτη και ταυτόχρονα μειώνεται η απόσταση που πρέπει να διανύσουν τα ιόντα, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη χωρητικότητα και ταχύτερη φόρτιση.

### 3.6.2.3 Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells), ένα είδος ηλεκτροχημικών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας, αποτελούνται από μια άνοδο, μια κάθοδο και έναν ηλεκτρολύτη σε κελί αντίδρασης. Σε αντίθεση με τους υπερπυκνωτές και τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στα οποία η ενέργεια αποθηκεύεται στα κελιά και καταναλώνεται, η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται εντός των κυψελών καυσίμου από τις αντιδράσεις μεταξύ ενός εξωτερικού καυσίμου και ενός οξειδωτικού παρουσία ηλεκτρολύτη. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η χαμηλή αντίσταση και η υψηλή σταθερότητα των νανοσωλήνων άνθρακα τα καθιστά κατάλληλα υλικά για ηλεκτρόδια και καταλύτες σε κυψέλες καυσίμου. Τα ηλεκτροκαταλυτικά νανοσωματίδια μπορούν είτε να έρχονται σε επαφή με τα εξωτερικά τοιχώματα των νανοσωλήνων ή να εγκλωβίζονται στο εσωτερικό τους. Επιπλέον, η δομή και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων είναι επωφελείς για την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του οξυγόνου, καθώς έχουν την ικανότητα να προωθούν τις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων.<sup>[82]</sup> Ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων, ο οποίος καθορίζει την απόδοση των κυψελών καυσίμου στα ηλεκτρόδια, εξαρτάται από τις διαστάσεις, το μέγεθος και την ειδική επιφάνεια του ηλεκτροδίου για αυτό και οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα από τα πιο ιδανικά υλικά για ηλεκτρόδια.<sup>[52]</sup>

### 3.6.2.4 Ηλιακές κυψέλες

Οι ηλιακές κυψέλες (solar cells) μετατρέπουν την ενέργεια του φωτός απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω φυσικοχημικών αντιδράσεων. Τις δύο τελευταίες δεκαετίες έχουν σημειωθεί σημαντικές βελτιώσεις που κυμαίνονται από κρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα με βάση το πυρίτιο έως οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα, όσον αφορά την αυξημένη διάρκεια ζωής και το μειωμένο κόστος. Ωστόσο, η αποδοτικότητα μετατροπής ισχύος των ηλιακών κυττάρων πρέπει να βελτιωθεί. Σε αντίθεση με τα συμβατικά ενεργειακά υλικά (π.χ. πυρίτιο), οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν κάποια ενδιαφέροντα οπτικοηλεκτρονικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά εξαρτώμενα από την επιφάνεια (π.χ. υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα, υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, καλή οπτική διαφάνεια, χαμηλό κόστος και αντοχή).<sup>[82]</sup> Για παράδειγμα, ημιαγωγιμοί νανοσωλήνες άνθρακα με βέλτιστη χειρομορφία και διάμετρο μπορεί να έχουν ενεργειακό χάσμα περίπου 1 eV (Τυπικές τιμές ενεργειακών διάκενων είναι 0eV για τα μέταλλα, 0.5—5eV για τους ημιαγωγούς και πάνω από 5eV για μονωτές), με αποτέλεσμα η φωτοβόληση τους να μπορεί να αυξήσει ραγδαία την αγωγιμότητά τους, καθώς η χειρομορφία που παρουσιάζουν επιτρέπει τη δημιουργία οπών ηλεκτρονίων όταν εκτίθενται στο φως.<sup>[80]</sup> Οι ιδιότητες αυτές είναι σημαντικές για την ενίσχυση της ενεργειακής μετατροπής και της απόδοσης αποθήκευσης για αυτό και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα πολλά υποσχόμενο υποψήφιο υλικό για χρήση σε ηλιακά κύτταρα επόμενης γενιάς.<sup>[82]</sup>

### 3.6.2.5 Αποθήκευση υδρογόνου και άλλων αερίων

Εξαιτίας του κυλινδρικού σχήματος, του κοίλου εσωτερικού τους και των μικρών τους διαστάσεων, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αποθηκεύσουν αέρια στο εσωτερικό τους μέσω του τριχοειδούς φαινομένου και να χρησιμοποιηθούν στην αποθήκευση αερίων. Ιδιαίτερα, έχει αναφερθεί εξαιρετικά υψηλή

και αναστρέψιμη προσρόφηση υδρογόνου, καθιστώντας τα κατάλληλα υλικά για τη κατασκευή κυψελίδων καυσίμων με σκοπό τη παροχή ενέργειας σε ηλεκτροκίνητα οχήματα. <sup>[83]</sup> Μελέτες έχουν δείξει ότι η ποσότητα του υδρογόνου που απορροφάται είναι 5-10% κ.β. σε θερμοκρασία δωματίου, κοντά στο στόχο 6,5% κ.β. του αυτοκινήτου. Ωστόσο, υπάρχει έλλειψη κατανόησης των βασικών μηχανισμών αποθήκευσης υδρογόνου και οι πειραματικές αναφορές για υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης είναι τόσο αμφιλεγόμενες που είναι αδύνατο να εκτιμηθεί το πραγματικό δυναμικό. Πιο προσεκτικά πειράματα έχουν δείξει ότι το υψηλότερο ποσοστό απορρόφησης υδρογόνου είναι μικρότερο από 0,1% κ.β. σε θερμοκρασία δωματίου. Απαιτούνται λοιπόν περισσότερες προσπάθειες και άρα η εφαρμογή νανοσωλήνων στην αποθήκευση υδρογόνου απέχει πολύ από τις πρακτικές εφαρμογές. <sup>[82]</sup>

### 3.6.3 Σύνθετα υλικά

Οι παραδοσιακές ίνες άνθρακα έχουν περίπου πενήντα φορές την ειδική αντοχή (αντοχή / πυκνότητα) του χάλυβα και είναι εξαιρετικές για την ενίσχυση σύνθετων υλικών. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε σύνθετα υψηλής αντοχής, ελαφρού βάρους και υψηλής απόδοσης και μπορεί κανείς να τα βρει συνήθως σε μια σειρά προϊόντων που κυμαίνονται από ακριβές ρακέτες τένις έως και μέρη αεροσκάφους. Επομένως, είναι αναμενόμενο ότι και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα ιδανικό υποψήφιο υλικό για δομικές εφαρμογές. Μάλιστα, η NASA έχει επενδύσει μεγάλα χρηματικά ποσά στην ανάπτυξη σύνθετων νανοσωλήνων άνθρακα για εφαρμογές όπως η φουτουριστική αποστολή του Άρη. Αναλυτικότερα, οι εξαιρετικές μηχανικές (συντελεστή Young ~1.2 TPa και αντοχή σε εφελκυσμό ~100 GPa) και φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων, σε συνδυασμό με τη χαμηλή τους πυκνότητα, τα καθιστούν εξαιρετικά για την ενίσχυση σύνθετων υλικών. Τα οφέλη των νανοσωλήνων άνθρακα ως ενισχυτικά υλικά είναι αρκετά. Συγκεκριμένα, λόγω της ευέλικτης ελαστικής συμπεριφοράς τους, μπορούν να αυξήσουν τη σκληρότητα των σύνθετων, απορροφώντας ενέργεια κατά την επιβολή εξωτερικών φορτίων. Προσφέρουν πολυλειτουργικότητα όπως αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και προσφέρουν επίσης και καλύτερη απόδοση κατά τη συμπίεση, σε σύγκριση με τις παραδοσιακές ίνες άνθρακα, λόγω της ευελιξίας τους και της μικρής τάσης να θραύονται υπό θλιπτικά φορτία. Ωστόσο, δεν έχουν υπάρξει πολλά επιτυχημένα πειράματα, τα οποία να δείχνουν το πλεονέκτημα της χρήσης νανοσωλήνων ως πληρωτικών έναντι των παραδοσιακών ινών άνθρακα. Το κύριο πρόβλημα είναι η δημιουργία μιας καλής διεπαφής μεταξύ των νανοσωλήνων και της πολυμερικής μήτρας και η επίτευξη καλής μεταφοράς φορτίου από τη μήτρα στους νανοσωλήνες. <sup>[52][10]</sup> Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των νανοσωλήνων άνθρακα ως ενισχυτικό υλικό θα πρέπει να απομονωθούν και να κατανεμηθούν ομοιόμορφα μέσα στην μήτρα αλλά και να τροποποιηθούν χημικά στην επιφάνεια τους ώστε να αυξηθεί η συνοχή τους με τις πολυμερικές αλυσίδες. <sup>[24]</sup>

### 3.6.4 Εφαρμογές στην Ιατρική

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν τα χαρακτηριστικά για να χρησιμεύσουν ως πρότυπο σύστημα παράδοσης φαρμάκων, αποφεύγοντας κοινά εμπόδια των παραδοσιακών μεθόδων όπως η κακή κατανομή φαρμάκων μεταξύ των κυττάρων, η ανεπιθύμητη βλάβη στους ιστούς, η τοξικότητα και η έλλειψη ικανότητας επιλογής ενός συγκεκριμένου κυτταρικού τύπου για θεραπεία. Συγκεκριμένα, έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν φάρμακα στον οργανισμό μέσω κυτταρικών μεμβρανών, καθώς είναι κοίλα και πολύ μικρότερα από τα κύτταρα του αίματος. Επίσης, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους εμφανίζουν περισσότερες πιθανές θέσεις πρόσδεσης και είναι κατάλληλοι για την προσκόλληση-σύζευξη με διάφορα βιολογικά μόρια όπως πρωτεΐνες, ένζυμα, ορισμένα φάρμακα, νουκλεϊκό οξύ κ.λπ. Ακόμη, μπορούν να τροποποιηθούν χημικά ώστε να προσκολληθούν πάνω τους συγκεκριμένα μόρια ή χαρακτηριστικές ομάδες, τα οποία θα τους προσδώσουν σημαντικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα και η βιοσυμβατότητα τους μπορούν να βελτιωθούν συνδέοντας διάφορες λειτουργικές ομάδες στα πλαϊνά τοιχώματα των νανοσωλήνων. Επιπλέον, εκτός από την ικανότητα των νανοσωλήνων να δρουν ως φορείς για ένα ευρύ φάσμα θεραπευτικών μορίων, η μεγάλη επιφάνεια τους και η δυνατότητα χειρισμού των επιφανειών και των φυσικών διαστάσεων τους έχουν αξιοποιηθεί και για χρήση στη φωτοθερμική καταστροφή καρκινικών κυττάρων. Ωστόσο, πέρα από τις εφαρμογές για παράδοση φαρμάκων και θεραπεία, οι εγγενείς οπτικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα τους καθιστούν χρήσιμους και ως αισθητήρες αναγνώρισης για διαγνωστικούς σκοπούς καθώς, λόγω της μονοδιάστατης φύσης τους, παρουσιάζουν έντονη σκέδαση Raman, υψηλή οπτική απορρόφηση και φωτοφωταύγεια στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου. <sup>[83][59]</sup>

### 3.6.5 Ακίδες ανίχνευσης

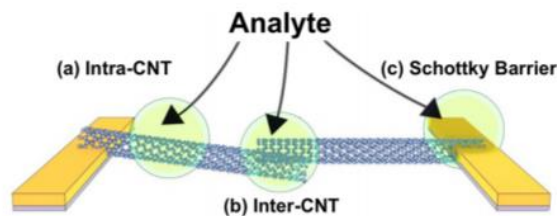
Λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους, της υψηλής αγωγιμότητας, της υψηλής μηχανικής αντοχής και της ευελιξίας (ικανότητα να κάμπτεται εύκολα ελαστικά), οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ακίδες ανίχνευσης (nanoprobes) στη σάρωση μικροσκοπίας σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy-STM) και στη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM).<sup>[52]</sup> Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης νανοσωλήνων, αντί των συμβατικών ακίδων από πυρίτιο ή μέταλλο, είναι η εξαιρετικά βελτιωμένη ανάλυση<sup>[31]</sup> και η δυνατότητα απεικόνισης χαρακτηριστικών (όπως πολύ μικρές, βαθιές ρωγμές επιφάνειας), τα οποία είναι σχεδόν αδύνατο να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας τις μεγαλύτερες, μεταλλικές συμβατικές ακίδες. Τα βιολογικά μόρια, όπως το DNA μπορούν επίσης να απεικονιστούν με υψηλότερη ανάλυση.<sup>[52]</sup> Επιπλέον, λόγω της υψηλής ελαστικότητας τους δεν φθείρονται κατά την επαφή με τις επιφάνειες. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα τους είναι οι δονήσεις του νανοσωλήνα λόγω του μεγάλου μήκους, πρόβλημα το οποίο μπορεί όμως να επιλυθεί στο μέλλον με την ελεγχόμενη ανάπτυξη των νανοσωλήνων.<sup>[31]</sup> Εκτός από τη χρήση νανοσωλήνων ως ακίδες για απεικόνιση υψηλής ανάλυσης, είναι επίσης δυνατή η χρήση τους ως ενεργά εργαλεία για χειρισμό επιφανειών. Έχει αποδειχθεί ότι εάν ένα ζευγάρι νανοσωλήνων τοποθετηθεί κατάλληλα σε μία ακίδα AFM, μπορεί να κατασκευαστεί μια λαβίδα, η οποία λειτουργεί με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωλήνων για να πάρει και να απελευθερώσει δομές νανοκλίμακας σε επιφάνειες.<sup>[52]</sup>

### 3.6.6 Χημικοί αισθητήρες

Οι αισθητήρες παίζουν σημαντικό ρόλο στην καθημερινή ζωή, γι αυτό και υπάρχει συνεχώς υψηλή ανάγκη για την παραγωγή εξαιρετικά ευαίσθητων, αποκριτικών και φθηνότερων αισθητήρων. Έτσι, η ζήτηση για κατασκευή νέων υλικών και τεχνολογιών ανίχνευσης αυξάνεται συνεχώς. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολλά ξεχωριστά χαρακτηριστικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη κατασκευή αισθητήρων επόμενης γενιάς.<sup>[31]</sup> Λόγω των μοναδικών ηλεκτρονικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, οι συσκευές που βασίζονται στο υλικό αυτό παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία σε πολλούς αναλύτες και γι' αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως σε χημικούς αισθητήρες, όπου και εκμεταλλεύονται τις μοναδικές ιδιότητες τους όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή ταχύτητα μεταφοράς ηλεκτρονίων (λόγω της επιφανειακής δομής). Οι χημικοί αισθητήρες νανοσωλήνων άνθρακα περιλαμβάνουν αισθητήρες ανίχνευσης αερίων και βιοαισθητήρες, καθώς οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων μπορούν να αλλάξουν σημαντικά όταν αέρια ή βιομόρια προσροφηθούν στην επιφάνειά τους. Έτσι, οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και η εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια κάνουν τους νανοσωλήνες άνθρακα πιο ευαίσθητους στο περιβάλλον, σε σχέση με τα υλικά μεγάλης κλίμακας, καθιστώντας τους ένα καλό υποψήφιο υλικό για ανίχνευση χημικών μορίων.<sup>[80]</sup> Οι αισθητήρες αυτοί είναι σημαντικοί για την παρακολούθηση περιβαλλοντικών παραγόντων, την ασφάλεια τροφίμων και την ιατρική. Έως σήμερα, έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση αρκετών αερίων όπως τα NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, βενζόλιο, τολουόλιο και O<sub>2</sub>. Έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση του DNA, της γλυκόζης και πτητικών οργανικών ενώσεων όπως η ακετόνη.<sup>[71]</sup>

Υπάρχουν τρεις κύριοι μηχανισμοί ανίχνευσης ανάλογα τις θέσεις αλληλεπίδρασης της αναλυόμενης ουσίας: Το "intra-CNT effect" (εντός), "to inter-CNT effect" (μεταξύ) και το "junction effect" που συμβαίνει στη διασταύρωση μεταξύ των CNTs και των ηλεκτροδίων (Σχήμα 4.1). Ο πρώτος μηχανισμός αναφέρεται στη μεταφορά φορτίου μεταξύ της αναλυόμενης ουσίας και των CNTs, η οποία οδηγεί στην αλλαγή της συγκέντρωσης του φορέα των CNTs ή στη δημιουργία ατελειών στα τοιχώματα. Ο δεύτερος μηχανισμός αφορά συσκευές που αποτελούνται από δίκτυα CNTs, στα οποία μικρές αλλαγές που δρουν στις αλληλεπικαλύψεις μεταξύ των νανοσωλήνων μπορούν να αλλάξουν την αντίσταση επαφής και να επηρεάσουν σημαντικά την συνολικές ηλεκτρονικές ιδιότητες (όπως για παράδειγμα πλήρωση του κενού μεταξύ των σωλήνων ή αλλαγή της μορφολογίας των πολυμερών που τυλίγονται έξω από τους νανοσωλήνες). Για παράδειγμα, ο Ishihara και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι εάν οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος είναι τυλιγμένοι με κάποιο μέταλλο-πολυμερές, η επαφή με έναν ηλεκτροφιλικό αναλύτη θα μπορούσε να προκαλέσει αποπολυμερισμό, προκαλώντας απομονωμένους SWCNTs να έρθουν σε επαφή και να αυξήσουν τη συνολική αγωγιμότητα κατά 5 φορές. Ο τρίτος μηχανισμός αναφέρεται στην αλλαγή του ενεργειακού φράγματος Schottky μόλις η αναλυόμενη ουσία δρα στη συσκευή. Μετά την εκτέλεση μιας σειράς πειραμάτων και προσομοιώσεων, ο Schroeder και οι συνεργάτες του επισήμαναν ότι για δίκτυα CNTs με υψηλή καθαρότητα, χωρίς ατέλειες και υψηλή αγωγιμότητα, η συμπεριφορά ανίχνευσης κυριαρχείται από το μηχανισμό "junction effect", ενώ για CNTs πλούσιους σε ατέλειες και χαμηλή αγωγιμότητα, η απόκριση της συσκευής κυριαρχείται από το μηχανισμό "intra-CNT effect". Οι συσκευές για αισθητήρες νανοσωλήνων άνθρακα είναι κυρίως τρανζίστορ (CNT field effect transistors), αγώγιμες συσκευές δύο ηλεκτροδίων, ηλεκτροχημικοί αισθητήρες και συστοιχίες συσκευών.<sup>[71]</sup>





Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών ανίχνευσης στους αισθητήρες νανοσωλήνων άνθρακα: a) στο πλευρικό τοίχωμα ή μήκος του CNT (intra-CNT effect) b) στη διεπιφάνεια μεταξύ των νανοσωλήνων (inter-CNT effect) και c) στη διεπιφάνεια μεταξύ του μεταλλικού ηλεκτροδίου και του CNT (φράγμα Schottky/junction effect) <sup>[85]</sup>

Γενικά, η ευαισθησία αυτών των νέων αισθητήρων που βασίζονται σε νανοσωλήνες άνθρακα είναι τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερες από αυτές των τυπικών συσκευών. Μερικοί ακόμη λόγοι για τη χρήση νανοσωλήνων, αντί για τους συμβατικούς αισθητήρες, είναι η επιλεκτικότητά τους, η απλότητά τους, το γεγονός ότι μπορούν να τοποθετηθούν σε πολύ μικρά συστήματα και το γεγονός ότι μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτά τα πλεονεκτήματα επιτρέπουν την κατασκευή περιορισμένου αριθμού συσκευών αισθητήρων για διάφορους βιομηχανικούς σκοπούς, ενώ η τρέχουσα τεχνολογία απαιτεί μεγάλη ποικιλία συσκευών που βασίζονται σε μεικτά μεταλλικά οξειδία, καταλυτές, ανθρακούχα πολυμερή, ηλεκτροχημεία, οπτομηχανική, κ.ο.κ. <sup>[46]</sup>

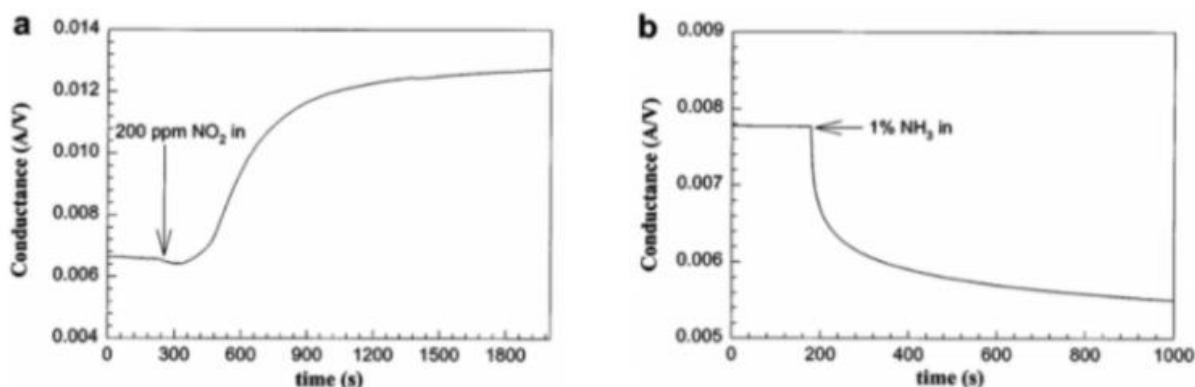
### 3.6.6.1 Αισθητήρες ανίχνευσης αερίων

Η ανίχνευση μορίων αερίων είναι σημαντική για τη παρακολούθηση του περιβάλλοντος, τον έλεγχο χημικών διεργασιών, διαστημικών αποστολών, γεωργικών και ιατρικών εφαρμογών. Για παράδειγμα, η ανίχνευση  $\text{NO}_2$  είναι σημαντική για την παρακολούθηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης που προκύπτει από την καύση ή τις εκπομπές αυτοκινήτων ενώ η ανίχνευση  $\text{NH}_3$  απαιτείται σε βιομηχανικά, ιατρικά και έμβια περιβάλλοντα. <sup>[86]</sup> Οι αισθητήρες αερίων πρέπει να έχουν υψηλή απόκριση, να είναι ευαίσθητοι και να είναι επιλεκτικοί στο συγκεκριμένο χημικό μόριο που αναλύεται. <sup>[80]</sup> Η εξαιρετικά υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο και η κοίλη δομή των νανοσωλήνων είναι ιδανικά χαρακτηριστικά για τη προσρόφηση μορίων αερίου. Δεδομένου ότι η προσρόφηση μιας μικρής ποσότητας χημικών ειδών μπορεί να οδηγήσει σε μια δραματική αλλαγή της αγωγιμότητάς τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κατάλληλοι για την ανίχνευση αερίων σε χαμηλές συγκεντρώσεις (π.χ. ppb). <sup>[87]</sup> Τα ήδη υπάρχοντα υλικά αισθητήρων περιλαμβάνουν ημιαγωγία μεταλλικά οξειδία (τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανίχνευση  $\text{NO}_2$  και  $\text{NH}_3$ ), πυρίτιο, οργανικά υλικά και σύνθετα ανθρακούχα πολυμερή. Οι αισθητήρες αυτοί λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (200 έως 600 °C), προκειμένου να επιτευχθεί αυξημένη χημική αντιδραστικότητα μεταξύ των μορίων και των υλικών των αισθητήρων για ουσιαστική ευαισθησία. Ωστόσο, με τη χρήση μεμονωμένων ημιαγωγίων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (s-SWCNTs) είναι δυνατόν να κατασκευαστούν μικροσκοπικοί χημικοί αισθητήρες, οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ευαισθησία έως και  $10^3$ . Επιπλέον, ένας μεμονωμένος αισθητήρας νανοσωλήνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση διαφορετικών τύπων μορίων. Η επιλεκτικότητα επιτυγχάνεται ρυθμίζοντας το δείγμα s-SWCNT σε αρχική κατάσταση αγωγιμότητας ή μόνωσης. Η γρήγορη απόκριση μπορεί να αποδοθεί στην πλήρη έκθεση της επιφάνειας του στα χημικά περιβάλλοντα. <sup>[86]</sup> Αναλυτικότερα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγίων νανοσωλήνων άνθρακα έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ ευαίσθητη σε αλλαγές της χημικής σύνθεσης της γύρω ατμόσφαιρας σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω της μεταφοράς φορτίου μεταξύ των νανοσωλήνων και των οξειδωτικών ή αναγωγικών μορίων του αερίου που προσροφάται στις επιφάνειές τους. Η παρουσία αερίων  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  και πολλών άλλων χημικών ουσιών και μορίων μπορεί είτε να δώσει είτε να δεχθεί ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα την αλλαγή της συνολικής αγωγιμότητας.

Έχει επίσης αποδειχθεί ότι υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ της συγκέντρωσης του προσροφημένου αερίου και της μεταβολής των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και ότι η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη. <sup>[46]</sup> Η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσιορόφηση (physisorption) και χημιορρόφηση (chemisorption). Στη χημιορρόφηση, τόσο η αναστρέψιμη όσο και η μη αναστρέψιμη αντίδραση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στην επιφάνεια ανίχνευσης. Οι δύο τύποι αντιδράσεων έχουν διαφορετικό ρυθμό προσρόφησης με διαφορετικές διαθέσιμες θέσεις και διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης. Ακόμη, έχει αποδειχθεί από την ανάλυση φασματοσκοπίας TEM και Raman ότι ορισμένες ατέλειες που υπάρχουν στα τοιχώματα των CNTs συμβάλλουν επίσης στις θέσεις προσρόφησης για χημιορρόφηση. Ο ρυθμός ανίχνευσης στη φυσική προσρόφηση είναι ταχύτερος στην αρχή, κατά την εισαγωγή του αερίου, αλλά σιγά σιγά, με τη περαιτέρω έκθεση στο αέριο, γίνεται πιο αργός λόγω κορεσμού των θέσεων προσρόφησης στη τελευταία φάση της αντίδρασης. Η αλλαγή στην ενέργεια κατά τη φυσιορόφηση συμβαίνει λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ της περιοχής ανίχνευσης του νανοσωλήνα και του αναλυόμενου αερίου, η οποία με τη σειρά της

οδηγεί στην αλλαγή της αντίστασης. Ένας άλλος λόγος για την αλλαγή στην αντίσταση μπορεί να αποδοθεί στην επιδείνωση της συνδεσιμότητας των νανοσωλήνων, λόγω της προσρόφησης των μορίων αερίου. Η χαλάρωση της σύνδεσης διευκολύνει την εκρόφηση των μορίων αερίου χωρίς την άσκηση εξωτερικής ενέργειας. Παρόλο που η φυσιορόφηση και η χημιορρόφηση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, η φυσιορόφηση κυριαρχεί, βοηθώντας έτσι τους γρήγορους χρόνους απόκρισης και ανάκαμψης.<sup>[60]</sup>

Οι αισθητήρες νανοσωλήνων άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση διαφόρων αερίων όπως  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , αιθανόλη και τολουόλιο.<sup>[60]</sup> Οι πρώτες δοκιμές περιλάμβαναν  $\text{NO}_2$  ή  $\text{NH}_3$  και  $\text{O}_2$ .<sup>[46]</sup> Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι όταν οι νανοσωλήνες εκτίθενται σε πολύ μικρή συγκέντρωση  $\text{NO}_2$  (200 ppm), η αγωγιμότητα τους αυξάνεται κατά 3 τάξεις μεγέθους σε μερικά δευτερόλεπτα. Τα μόρια του  $\text{NO}_2$  αποσπών ηλεκτρονιακό φορτίο οδηγώντας σε αύξηση της συγκέντρωσης των οπών και σε ενίσχυση της αγωγιμότητας τύπου p του νανοσωλήνα. Αντίθετα, η έκθεση τους σε πολύ μικρή συγκέντρωση (2%)  $\text{NH}_3$  οδηγεί στην ελάττωση της αγωγιμότητας κατά δύο τάξεις μεγέθους. Η  $\text{NH}_3$  προσδίδει ένα μικρό αριθμό ηλεκτρονίων στους νανοσωλήνες και ελαττώνει την συγκέντρωση των φορέων των οπών. Επειδή οι παραπάνω επιδόσεις είναι πολύ γρήγορες και πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, κάνουν τους αισθητήρες νανοσωλήνων να υπερέχουν σε σχέση με τους συμβατικούς.<sup>[24]</sup> Στο παρακάτω σχήμα 4.2 απεικονίζεται η ηλεκτρική απόκριση των SWCNTs στα μόρια  $\text{NO}_2$  και  $\text{NH}_3$ .

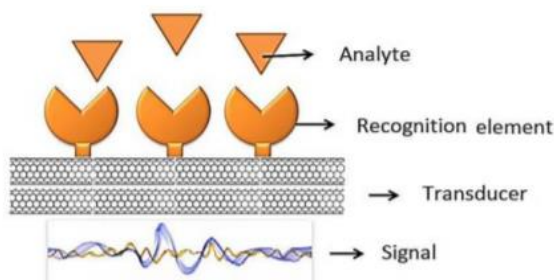


Σχήμα 4.2: Ηλεκτρική απόκριση SWCNTs στα μόρια  $\text{NO}_2$  και  $\text{NH}_3$ . α) Διάγραμμα αγωγιμότητα σε συνάρτηση με το χρόνο για 200 ppm  $\text{NO}_2$ . (β) Διάγραμμα αγωγιμότητα σε συνάρτηση με το χρόνο για 1%  $\text{NH}_3$ <sup>[62]</sup>

### 3.6.6.2 Αισθητήρες ανίχνευσης βιολογικών μορίων

Η παρακολούθηση της υγείας και η ανίχνευση βιολογικών μορίων είναι ζωτικής σημασίας για πολλούς τομείς της υγειονομικής περιθαλψής, από τη διάγνωση ασθενειών έως την παρακολούθηση των συνθηκών των ασθενών σε πραγματικό χρόνο.<sup>[85]</sup> Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη αξιόπιστων και φθηνών συσκευών που επιτρέπουν την άμεση, με υψηλή ευαισθησία και επιλεκτική ανάλυση αυτών των ειδών θα μπορούσε να επηρεάσει την ανθρωπότητα για να έχει μια πιο υγιή και αξιόπιστη ζωή. Είναι πολύ γνωστό ότι οι ιδιότητες (π.χ. ηλεκτρικές ή οπτικές) των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πολύ ευαίσθητες κατά την έκθεση σε βιομόρια, γι' αυτό και οι CNTs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρια στοιχεία για τους βιοαισθητήρες.<sup>[88]</sup> Βιοαισθητήρας είναι μια συσκευή η οποία συνδυάζει ένα βιολογικό στοιχείο αναγνώρισης-βιουποδοχέα (recognition element) με ένα φυσικό ή χημικό μετατροπέα (transducer) για την ανίχνευση ενός βιολογικού μορίου (analyte) (Σχήμα 4.3). Τα βιολογικά αυτά στοιχεία μπορεί να είναι ιστός, μικροοργανισμοί, οργανίδια, ένζυμα, αντισώματα, νουκλεϊκά οξέα, DNA βακτηρίων ή ιών, πρωτεΐνες που παράγονται από το ανοσοποιητικό σύστημα (αντισώματα, αντιγόνα), ή απλά μόρια όπως γλυκόζη.<sup>[5]</sup> Οι μετατροπείς μεταφράζουν την αλληλεπίδραση του αναλυόμενου μορίου με το βιολογικό στοιχείο αναγνώρισης σε ηλεκτροχημικά, μαγνητικά, βαρομετρικά ή οπτικά σήματα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τη χρήση τους ως ηλεκτρονικοί ή ηλεκτροχημικοί μετατροπείς λόγω της εξατομικευμένης και βελτιωμένης ηλεκτροχημείας τους που αυξάνει την ευαισθησία και μειώνει τα όρια ανίχνευσης ακόμη και σε μεμονωμένα άτομα. Συγκεκριμένα, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, της καλής βιοσυμβατότητας, της χημικής και ηλεκτροχημικής σταθερότητας, της ευκολίας συντονισμού και της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, οι CNTs οδηγούν σε αύξηση του φαραδαϊκού ρεύματος το οποίο προέρχεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά την αλληλεπίδραση του βιολογικού μορίου (που έχει προσκολληθεί στο νανοσωλήνα άνθρακα) και του στόχου ανίχνευσης.<sup>[84]</sup><sup>[89]</sup> Ωστόσο, εξαιτίας της πολύ σταθερής δομής τους, λόγω της μεγάλης ελκτικής ενέργειας μεταξύ των σωλήνων, οι CNTs είναι αδιάλυτοι στους περισσότερους διαλύτες. Επομένως, η κύρια πρόκληση για την παρασκευή βιοαισθητήρων από νανοσωλήνες άνθρακα είναι η διαλυτότητα των CNTs. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος, συντίθενται παράγωγα νανοσωλήνων άνθρακα (functionalization) με τη προσκόλληση άλλων νανοϋλικών όπως πολυμερή, πρωτεΐνες, DNA και ένζυμα, έτσι ώστε να βελτιώσουν τη διασπορά και τη συμβατότητά τους με τα βιολογικά μόρια. Σε σύγκριση

με τους συμβατικούς βιοαισθητήρες άνθρακα, οι βιοαισθητήρες που βασίζονται στους τροποποιημένους CNTs έχουν υψηλότερη ευαισθησία, ταχύτερη απόκριση και ευρύτερο εύρος ανίχνευσης. [88]



Σχήμα 4.3: Σχηματική απεικόνιση ενός βιοαισθητήρα [89]

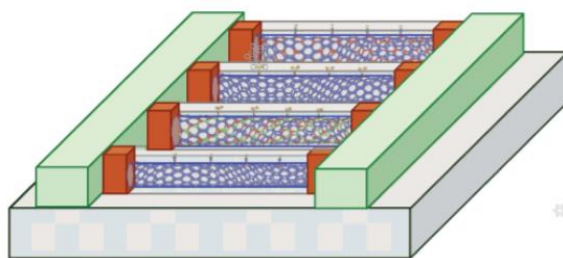
Οι χημικοί βιοαισθητήρες διακρίνονται σε αμπερομετρικούς (amperometric-based), ποτενσιομετρικούς (potentiometric-based) και μηδεντρικούς (impedimetric-based), με τους αμπερομετρικούς να είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι. Η αρχή του αμπερομετρικού βιοαισθητήρα είναι να μετατρέπει τα χημικά σήματα σε ηλεκτρικά σήματα. Συγκεκριμένα, μόλις το ηλεκτρόδιο ενζύμου βυθιστεί στο αναλυόμενο διάλυμα, οι αναλύτες θα εισέλθουν στο στρώμα ενζύμου μέσω της διάχυσης και θα έχουν αμέσως ενζυμική αντίδραση. Ο μηχανισμός ανίχνευσης χρησιμοποιεί δηλαδή το ηλεκτρόδιο ενζύμου για να καταλύσει την οξειδωση ή την αναγωγή. Η κοίλη δομή των CNTs είναι καλή για την προσρόφηση του ενζύμου. Επομένως, στους αμπερομετρικούς βιοαισθητήρες νανοσωλήνων άνθρακα, οι CNTs χρησιμοποιούνται για να ακινητοποιήσουν τα μόρια του ενζύμου και να ενισχύσουν το σήμα απόκρισης. Για διαφορετικούς αναλύτες, επιλέγονται διαφορετικά ένζυμα όπως NADH, οξειδάση της γλυκόζης, οξειδάση χοληστερόλης, οξειδάση γαλακτικού οξέος και ούτω καθεξής. [88]

Εν κατακλείδι, σε σύγκριση με τους περισσότερους διαθέσιμους στο εμπόριο αισθητήρες, που βασίζονται συνήθως σε μεταλλικά οξείδια, πυρίτιο και άλλα υλικά, οι βιοαισθητήρες νανοσωλήνων άνθρακα έχουν τα ακόλουθα μεγάλα πλεονεκτήματα: (i) υψηλή ευαισθησία λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, η οποία επιτρέπει τη γρήγορη ανίχνευση σε χαμηλές συγκεντρώσεις, και του κοίλου σωλήνα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση των μορίων ενζύμου (ii) γρήγορο χρόνο απόκρισης λόγω της εξαιρετικής ικανότητας τους για γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων (iii) χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγικής αντίδρασης και (iv) υψηλή σταθερότητα και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Αυτά τα βελτιωμένα χαρακτηριστικά έχουν υποκινήσει το αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον για την εφαρμογή των CNTs ως συστατικά στους βιοαισθητήρες. [88] Οι βιοαισθητήρες νανοσωλήνων άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για την παρακολούθηση της γλυκόζης αλλά και για την ανίχνευση φρουκτόζης, γαλακτόζης, νευροδιαβιβαστών, αμινοξέων, ανοσοσφαιρίνης, ινσουλίνης, DNA και άλλων βιομορίων. [5]

### 3.6.6.3 N-doped και B-doped αισθητήρες νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως προαναφέρθηκε, οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται ιδανικοί υποψήφιοι για το σχεδιασμό χημικών αισθητήρων, καθώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα τους είναι πολύ ευαίσθητη σε αλλαγές της χημικής σύνθεσης της γύρω ατμόσφαιρας. Οι αλλαγές στην ηλεκτρική αγωγιμότητα προέρχονται από την ευαισθησία της ηλεκτρονικής τους δομής σε αλληλεπιδρώντα μόρια όπως τα O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> και SO<sub>2</sub>. Ωστόσο, οι αισθητήρες εγγενών νανοσωλήνων έχουν τον περιορισμό ότι μπορούν να ανιχνεύσουν μόνο τα μόρια που μπορούν να προσροφώνται στο νανοσωλήνα άνθρακα. Έτσι, δεν μπορούν να εντοπίσουν ένα ευρύ φάσμα μορίων όπως σημαντικά τοξικά αέρια (π.χ. CO), H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> και βιομόρια, επειδή δεν προσροφώνται στην επιφάνεια του νανοσωλήνα. [78] Για να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί των εγγενών CNTs, έχουν προταθεί διάφορες εσωτερικές ή εξωτερικές τροποποιήσεις των νανοσωλήνων. Ωστόσο, παρόλο που έχουν δείξει ότι επιτυγχάνουν κάποιο βαθμό επιτυχίας στην ανίχνευση μοριακών ειδών που δεν είναι ανιχνεύσιμα σε εγγενή CNTs (π.χ. H<sub>2</sub>), προκύπτει ένα σοβαρό ζήτημα αξιοπιστίας. Συγκεκριμένα, οι υπάρχουσες προσπάθειες για εξωτερική τροποποίηση της επιφάνειας του νανοσωλήνα και εσωτερικής νόθευσης έχουν ως αποτέλεσμα μόνο τη προσωρινή ικανότητα ανίχνευσης, λόγω της αδύναμης αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ CNTs και νοθευμένων υλικών. Επομένως, είναι δύσκολο να ανιχνεύονται όλα τα είδη σημαντικών μοριακών ειδών, διατηρώντας παράλληλα τα πλεονεκτήματα των εγγενών νανοσωλήνων άνθρακα. Ως εκ τούτου, απαιτείται λεπτομερής διερεύνηση για να διευκρινισθούν μικροσκοπικοί μηχανισμοί ανίχνευσης που να μπορούν να οδηγήσουν σε ένα νέο σχεδιασμό αισθητήρων CNTs με ένα ευρύ φάσμα ικανότητας και αξιοπιστία μοριακής

ανίχνευσης. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αξιοπιστίας, κατασκευάζονται αισθητήρες από νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι εμπλουτίζονται με ετεροάτομα όπως βόριο ή άζωτο μέσω αντικατάστασης (substitutional doping) ή χρησιμοποιώντας σύνθετους νανοσωλήνες  $B_xC_yN_z$ .<sup>[90]</sup>



Σχήμα 4.4: Σχηματική απεικόνιση της δομής παρατεταγμένων νοθευμένων νανοσωλήνων άνθρακα ως χημικοί αισθητήρες για την ανίχνευση μονοξειδίου του άνθρακα και νερού.<sup>[90]</sup>

Το Σχήμα 4.4 απεικονίζει μια σχηματική δομή αυτού του νέου τύπου συσκευών που μπορούν να ανιχνεύσουν την παρουσία ορισμένων αερίων όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και τα μόρια νερού. Οι νανοσωλήνες άνθρακα με βόριο ή άζωτο υφίστανται μια δραστική αλλαγή στις ηλεκτρικές ιδιότητες τους όταν εκτίθενται σε μόρια μονοξειδίου του άνθρακα ή νερού. Αναλυτικότερα, όταν ένας εγγενής νανοσωλήνας άνθρακα προσβάλλεται είτε με άτομα βορίου είτε με άτομα αζώτου μέσω αντικατάστασης ατόμων άνθρακα, οι τοπικές φυσικές ιδιότητες γύρω από τα ετεροάτομα υφίστανται σημαντική αλλαγή, με αποτέλεσμα την αλλαγή της τοπικής χημικής αντιδραστικότητας. Αυτή η τοπική αλλαγή χημικής αντιδραστικότητας αυξάνει την ενέργεια δέσμευσης και την πιθανότητα αλληλεπίδρασης των μορίων αερίου με το νοθευμένο νανοσωλήνα. Τα μόρια αερίου που δεσμεύονται στους νοθευμένους νανοσωλήνες μπορούν να ανιχνευθούν μέσω μεταφοράς φορτίου μεταξύ των μορίων και του νανοσωλήνα, η οποία προκύπτει από την χημική αναπροσαρμογή του δυναμικού, και η οποία προκαλεί αλλαγές στην αγωγιμότητα του νανοσωλήνα. Η ικανότητα μεταφοράς φορτίου είναι διαφορετική για διαφορετικά ετεροάτομα.<sup>[90]</sup>

Επιπροσθέτως, η νόθευση με βόριο ή άζωτο τροποποιεί τη μορφολογία του σωλήνα και επιτρέπει την ανίχνευση των  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  και  $C_2H_4$  σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ppb), η οποία δεν είναι δυνατή στους εγγενείς νανοσωλήνες άνθρακα. Συγκεκριμένα, μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον Adjizian και τους συνεργάτες του έδειξαν ότι οι εγγενείς νανοσωλήνες άνθρακα ανταποκρίνονται ασθενώς στο  $NO_2$ , σε αντίθεση με τους N-doped και B-doped νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι παρουσιάζουν σημαντική απόκριση στο  $NO_2$ , ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Έδειξαν επίσης ότι η καλύτερη επιλογή για την ανίχνευση  $NO_2$  είναι οι N-CNTs, καθώς οι B-CNTs φαίνεται να αντιδρούν χημικά με το  $NO_2$ . Ακόμη, οι διαφορετικοί αισθητήρες που δοκιμάστηκαν ανταποκρίθηκαν πολύ λιγότερο στο  $CO$  από το  $NO_2$ . Ωστόσο, τόσο οι N-CNTs όσο και οι B-CNTs αισθητήρες ανταποκρίθηκαν στο  $CO$  σε θερμοκρασία δωματίου, με καλύτερη ευαισθησία για τους N-CNTs. Επιπλέον, παρουσίασαν παρόμοια ευαισθησία στο  $C_2H_4$ , πολύ λιγότερη από το  $NO_2$  και συγκρίσιμη με αυτό του  $CO$ . Τέλος, ορισμένες προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι το νερό απορροφάται μόνο φυσικώς στις επιφάνειες νανοσωλήνων. Ωστόσο, η μεγάλη απόκριση στην υγρασία είναι ενδεικτική της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του νερού και των CNTs.<sup>[91]</sup>

Εν κατακλείδι, με τον έλεγχο της διαδικασίας νόθευσης κατά την ανάπτυξη νανοσωλήνων, εισάγεται μια σημαντική ποσότητα ατελειών στη δομή τους, παρέχοντας περισσότερες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια τους. Η ελεγχόμενη αυτή νόθευση κάνει τους νανοσωλήνες άνθρακα πολύ πιο ευέλικτους για την ανίχνευση μεγάλου εύρους μοριακών ειδών και πολύ πιο επιλεκτικούς σε συγκεκριμένα μόρια. Συμπερασματικά, οι εμπλουτισμένοι CNTs παρέχουν μια προσεγγισμένη προσέγγιση για το σχεδιασμό και την κατασκευή αισθητήρων νανοσωλήνων άνθρακα με υψηλή ευαισθησία, αξιοπιστία, ευελιξία και επιλεκτικότητα.<sup>[90]</sup>

## Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι χαρακτηρισμού

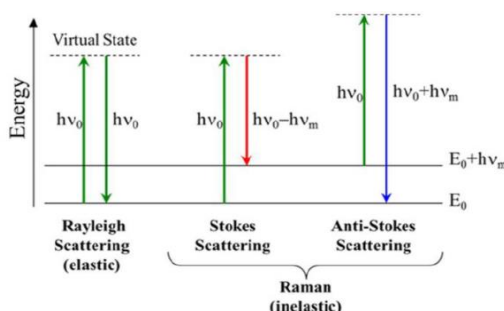
Για τη μελέτη των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί πλήθος πειραματικών τεχνικών ανάλυσης. Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι εξής μέθοδοι χαρακτηρισμού: φασματοσκοπία Raman, η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης, η περίθλαση ακτίνων Χ, η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier καθώς και η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας.

### 4.1 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία διαδεδομένη μέθοδος χαρακτηρισμού των νανοσωλήνων άνθρακα. Η τεχνική αυτή, η οποία αποτελεί μια γρήγορη και μη καταστρεπτική φασματοσκοπική τεχνική εκπομπής, δίνει πληροφορίες για τη δομή χημικών μορίων ή την ταυτοποίηση αγνώστων υλικών, με τη χρήση βάσεων δεδομένων ή βιβλιογραφικών αναφορών.<sup>[92]</sup> Όσον αφορά το φαινόμενο της σκέδασης κατά τη διάδοση της ακτινοβολίας στην ύλη, μπορεί να περιγραφεί ως μια στιγμιαία απορρόφηση της ακτινοβολούμενης ενέργειας από τα άτομα, ιόντα ή μόρια και επανεκπομπή της προς όλες τις κατευθύνσεις. Το φαινόμενο της σκέδασης επιφέρει μια παραμόρφωση της κατανομής των ηλεκτρονίων γύρω από έναν δεσμό του μορίου, με αποτέλεσμα το μόριο να είναι προσωρινά πολωμένο. Ο δεσμός επιστρέφει στην κανονική του κατάσταση και το δίπολο εξαφανίζεται μετά την επανεκπομπή της ακτινοβολίας.<sup>[93]</sup> Όλες οι αλλοτροπικές μορφές άνθρακα είναι ενεργές στη φασματοσκοπία Raman (φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα, άμορφος άνθρακας, πολυκρυσταλλικός άνθρακας κ.λπ.) και η θέση, το πλάτος και η σχετική ένταση των κορυφών στο φάσμα τροποποιούνται ανάλογα τη μορφή του άνθρακα. Όσον αφορά τους νανοσωλήνες άνθρακα, η φασματοσκοπία Raman δείχνει την πιθανή ύπαρξη ατελειών στα τοιχώματά τους και προσμείξεων στο δείγμα τους.<sup>[92]</sup> Επιπλέον, αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για το καθορισμό της διαμέτρου των νανοσωληνων και της χειρικότητάς τους (και άρα της μεταλλικής ή ημιαγωγικής φύσης τους), καθώς τα δυο αυτά χαρακτηριστικά καθορίζουν τις ενέργειες των επιτρεπτών μεταβάσεων που συμβαίνουν κατά τη φασματοσκοπία Raman.<sup>[56]</sup>

#### 4.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Όταν μια δέση μονοχρωματικής ακτινοβολίας προσπίπτει σε ένα δείγμα, τότε θα αλληλεπιδράσει με αυτό. Μπορεί να ανακλαστεί, να απορροφηθεί ή να σκεδαστεί. Η απορρόφησή του θα λάβει χώρα αν η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας των δυο ενεργειακών επιπέδων. Αν η ενέργεια του φωτονίου μετά την αλληλεπίδρασή του με το δείγμα ισούται με τη διαφορά ενέργειας των δυο ενεργειακών επιπέδων τότε το φωτόνιο ανακλάται. Στην περίπτωση που η ενέργεια του φωτονίου είναι διαφορετική από την διαφορά μεταξύ της θεμελιώδους ενεργειακής στάθμης και της πρώτης διεγερμένης στάθμης, τότε παρατηρείται σκέδαση του φωτονίου.<sup>[94]</sup> Η σκέδαση του φωτός διακρίνεται σε ελαστική και ανελαστική. Κατά την ανελαστική σκέδαση του φωτός, την οποία ανακάλυψαν το 1928 οι Ινδοί φυσικοί C.V.Raman και K.S.Krishnan, το μήκος κύματος ενός μικρού ποσοστού της ακτινοβολίας που ανακλάται από ορισμένα μόρια διαφέρει από αυτό της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, όταν το δείγμα ακτινοβολείται από ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή σχεδόν υπέρυθρης (near IR) μονοχρωματικής ακτινοβολίας, θα σκεδαστεί στο μεγαλύτερο βαθμό της ελαστικά, δηλαδή χωρίς αλλαγή ενέργειας και με το ίδιο μήκος κύματος. Η σκέδαση αυτή είναι γνωστή ως σκέδαση Rayleigh. Ωστόσο, ένα μικρό ποσοστό της ακτινοβολίας (περίπου 1 φωτόνιο στο 1 εκατομμύριο) θα σκεδαστεί ανελαστικά, οπότε η ενέργεια αυτής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας θα διαφέρει από αυτή της προσπίπτουσας. Η σκέδαση αυτή λέγεται σκέδαση Raman και αν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει μικρότερη ενέργεια (και συχνότητα) από την προσπίπτουσα, καλείται σκέδαση Stokes, ενώ αν έχει μεγαλύτερη ενέργεια, καλείται σκέδαση Anti-Stokes. Η μεταβολή στο μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από τη δομή των μορίων που προκαλούν τη σκέδαση και ουσιαστικά είναι αυτή που παρέχει τη χημική και δομική πληροφορία.<sup>[95]</sup>



Σχήμα 4.1: Jablonski διάγραμμα των μεταβολών κβαντικής ενέργειας κατά τη Rayleigh και Raman σκέδαση<sup>[95]</sup>

Στην κβαντική ερμηνεία, το φαινόμενο Raman περιγράφεται ως ανελαστική σκέδαση φωτονίου από μοριακό δεσμό. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και από το Jablonski διάγραμμα του Σχήματος 4.1, όταν μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας συναντήσει ένα δείγμα, τότε εφόσον δεν προκληθεί ηλεκτρονική μετάβαση, τα φωτόνια θα διεγερθούν και θα βρεθούν σε ένα συγκεκριμένο εικονικό ενεργειακό επίπεδο, που ονομάζεται φαινόμενη ενεργειακή στάθμη (virtual state). Στη συνέχεια, το μόριο συνήθως επανέρχεται στη θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη με ταυτόχρονη σκέδαση ενός φωτονίου ίσης ενέργειας με αυτή του προσπίπτοντας (σκέδαση Rayleigh). Αν όμως, αντί για τη θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη, βρεθεί στην πρώτη ενεργειακή στάθμη (με ταυτόχρονη σκέδαση του φωτονίου έχοντας μικρότερη ενέργεια και ίση με την διαφορά των δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών του μορίου), τότε λαμβάνει χώρα η μη ελαστική σκέδαση Stokes-Raman. Επειδή σε θερμοκρασία δωματίου το μόριο είναι συνήθως στη θεμελιώδη δονητική κατάστασή του, η σκέδαση Stokes-Raman είναι η πιο διαδεδομένη. Ένας μικρός αριθμός μορίων όμως μπορεί να είναι ήδη σε μια δονητικά διεγερμένη στάθμη, οπότε η αλληλεπίδρασή τους με ένα φωτόνιο μπορεί να προκαλέσει τη σκέδαση του τελευταίου σε υψηλότερη ενέργεια. Σε αυτή τη περίπτωση, λαμβάνει χώρα η σκέδαση Anti-Stokes-Raman και το κέρδος σε ενέργεια θα ισούται με τη ενεργειακή διαφορά των δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών του μορίου. <sup>[95]</sup>

Επομένως το φάσμα Raman παρουσιάζει την ένταση όλων των σκεδαζόμενων ακτινοβολιών με διαφορά στο μήκος κύματος από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, λόγω των ανελαστικών συγκρούσεων των φωτονίων της με διάφορα μόρια του δείγματος. Σημειώνεται ότι η διαφορά ενέργειας στην σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι αντίστοιχα η ενέργεια που απορροφά ένα μόριο κατά την απορρόφηση υπερύθρου ώστε να βρεθεί σε αυξημένη δονητική κατάσταση. Έτσι, η διαφορά στον κυματαριθμό (ενέργεια) λόγω σκέδασης Raman είναι ίση με τον κυματαριθμό για δονητική διέγερση και κορυφή απορρόφησης στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Αυτό κάνει τα φάσματα Raman και FTIR να μοιάζουν αρκετά μεταξύ τους, χωρίς όμως τα δείγματα να δίνουν πάντα την ίδια πληροφορία στα 2 φάσματα. <sup>[96]</sup> Το FTIR παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη μοριακή δομή, ειδικά για τις χημικές λειτουργικές ομάδες των οργανικών ενώσεων, ενώ η φασματοσκοπία Raman παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μικροκρυσταλλική δομή του άνθρακα. Αυτές οι δύο τεχνικές είναι συμπληρωματικές ως ένα βαθμό, και ο συνδυασμός τους μπορεί να παρέχει σαφέστερες γνώσεις σχετικά με την πολύπλοκη φύση της δομής του άνθρακα. <sup>[97]</sup>

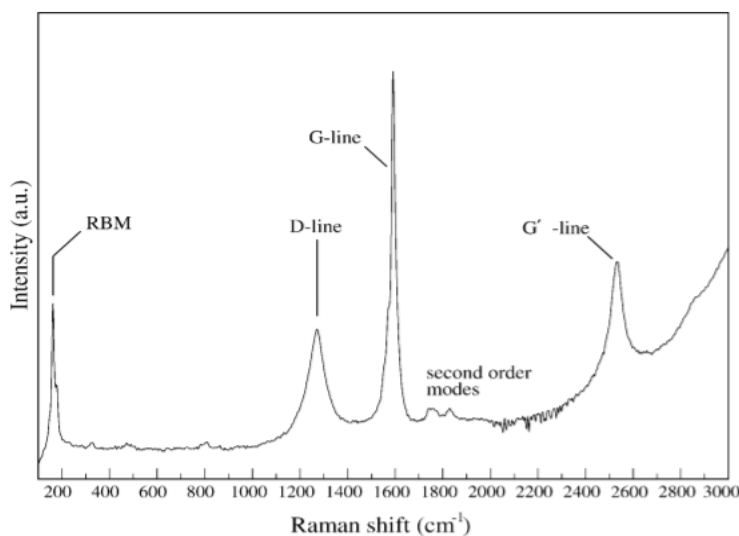
#### 4.1.2 Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω φασματοσκοπίας σκέδασης Raman

Για τον χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων άνθρακα, χρησιμοποιείται συνήθως η τεχνική της φασματοσκοπίας συντονισμού Raman, καθώς οι νανοσωλήνες που βρίσκονται σε συντονισμό με την ενέργεια διέγερσης της πηγής laser ( $E_{\text{laser}}$ ) εμφανίζουν έντονα ενισχυμένο σήμα. Στη σκέδαση συντονισμού Raman, η διέγερση των σωματιδίων γίνεται με μήκος κύματος που προσεγγίζει πολύ το μήκος κύματος μιας κορυφής ηλεκτρονικής απορρόφησης τους. <sup>[98]</sup> Αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο για την εξακρίβωση της διάταξης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα και τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών ενός δεδομένου δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα. Όπως προαναφέρθηκε, ένα λέιζερ ορισμένου μήκους κύματος προσπίπτει στο δείγμα και ένας μικρός αριθμός φωτονίων σκεδάζονται ανελαστικά. Η μεταβολή στην ενέργεια μεταξύ των προσπιπτόντων και των σκεδαζόμενων φωτονίων επιτρέπει το προσδιορισμό του υβριδισμού μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα <sup>[99]</sup>. Ο αριθμός των ενεργών δονήσεων Raman ενός νανοσωλήνα άνθρακα ( $n,m$ ) υπολογίζεται ίσος με  $(3N-4)$ , όπου  $N$  ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στη μοναδιαία κυψελίδα του νανοσωλήνα. Η τιμή του  $N$  είναι χαρακτηριστική για κάθε νανοσωλήνα. Σύμφωνα με τους κανόνες της θεωρίας των ομάδων, μόνο 15-16 τύποι δονήσεων είναι ενεργές στο Raman ( $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$ ) και ανεξάρτητοι από τη διάμετρο και την χειρικότητα (chirality) του σωλήνα. Ένας τύπος δόνησης μπορεί να είναι πολύ ασθενής και να μην ανιχνευθεί πειραματικά, αν και προβλέπεται θεωρητικά η ύπαρξή του. <sup>[100]</sup>

Αναλυτικότερα, σε ένα τυπικό φάσμα Raman νανοσωλήνων άνθρακα (Σχήμα 4.2), δύο κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή των υψηλών κυματαριθμών. Είναι χαρακτηριστικές της συγκεκριμένης μορφής άνθρακα και δεν εξαρτώνται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο σχήμα, η G κορυφή (G-band), η οποία σχετίζεται με τις αξονικές ατομικές δονήσεις, εντοπίζεται περίπου στα  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , κοντά στην συχνότητα της εφαιπτομενικής ελαστικής δόνησης ( $G^-$  κορυφή) των ατόμων του άνθρακα στον γραφίτη, και δηλώνει την παρουσία κρυσταλλικού γραφίτη άνθρακα στους νανοσωλήνες ( $sp^2$  υβριδισμό). Η κορυφή διαταραχών D (D-band) εμφανίζεται στα  $1350 \text{ cm}^{-1}$  όταν χαλαίει η συμμετρία στα εξαγωνικά πλέγματα του γραφίτη και των νανοσωλήνων άνθρακα. Η ύπαρξη της κορυφής διαταραχών στα φάσματα Raman, συνδέεται με την παρουσία ατελειών δομής ( $sp^3$  υβριδισμό) στα τοιχώματα των νανοσωλήνων (κενές θέσεις, προσμίξεις κ.α.) ή την παρουσία άμορφου άνθρακα στο δείγμα. Η κορυφή D συναντάται σε όλες τις

αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, συμπεριλαμβανομένου και του άμορφου άνθρακα. Θεωρητικά όμως, σε ένα τέλειο γραφίτικό κρύσταλλο δεν υφίσταται. Η κορυφή G' αποτυπώνει το φαινόμενο του συντονισμού δεύτερης τάξης της κορυφής D και παρατηρείται στα υλικά άνθρακα με  $sp^2$  υβριδισμό. <sup>[92][99][101]</sup>

Ο λόγος  $I_D / I_G$  των εντάσεων της D και G κορυφής θεωρείται ως δείκτης για την κρυσταλλική τάξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Ο λόγος μειώνεται όταν το πλέγμα των νανοσωλήνων παρουσιάζει λίγες ατέλειες και όταν η ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα είναι αμελητέα. <sup>[101]</sup> Επιπλέον, ο βαθμός της κρυσταλλικότητας στο υλικό μπορεί να εκτιμηθεί από το πλάτος της κορυφής G στο ύψος που συμπίπτει με το μισό της έντασης (Full Width Half Maximum, FWHM). Μια άμορφη δομή οδηγεί τυπικά σε μια τιμή του FWHM της τάξης των  $200 \text{ cm}^{-1}$  περίπου. Οι οξείες κορυφές (FWHM  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ) φανερώσουν πολύ μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικής τελειότητας. Είναι γενικά αποδεκτό ότι μικρότερα σωματίδια και ατέλειες στη δομή οδηγούν στην διαπλάτυνση των κορυφών του γραφίτη. <sup>[99]</sup>



Σχήμα 4.2: Φάσμα Raman ενός δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα <sup>[92]</sup>

Όταν στο δείγμα υπάρχουν SWCNTs, εμφανίζονται επιπλέον η G' κορυφή, περίπου στα  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , και οι RBM (Radial Breathing Mode) κορυφές, συνήθως στο εύρος  $200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ . Η G' κορυφή αντιστοιχεί στην εφασπτομενική δόνηση των ατόμων άνθρακα κατά μήκος της περιφερειακής διεύθυνσης του νανοσωλήνα. Εξαιτίας της καμπυλότητας του νανοσωλήνα, η έντασή της μειώνεται με την αύξηση της διαμέτρου, η οποία περιορίζει την εφασπτομενική δόνηση στην περιφερειακή διεύθυνση. Η δόνηση RBM έχει  $A_{1g}$  συμμετρία και όλα τα άτομα άνθρακα κινούνται σε φάση στην ακτινική διεύθυνση του νανοσωλήνα. <sup>[92][102][103]</sup> Σημειώνεται ότι, ο ακτινικός τρόπος αναπνοής (RBM) είναι μοναδικός για τους νανοσωλήνες άνθρακα και δεν παρατηρείται σε άλλες μορφές άνθρακα. Είναι επίσης χαρακτηριστικό γνώρισμα των SWCNTs και σχετίζεται με την περιοδικότητα που επιβάλλεται σε ένα γραφίτικό πλέγμα τυλίγοντας το σε ένα ελάχιστης διαμέτρου νανοσωλήνα. Ωστόσο, οι κορυφές RBM δεν εμφανίζονται στα φάσματα Raman των MWCNTs λόγω της πολύ χαμηλής έντασης των κορυφών RBM. Η χαμηλή ένταση οφείλεται στο ότι οι κορυφές διευρύνονται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων άνθρακα. Η συχνότητα μιας RBM κορυφής δεν εξαρτάται από τη γωνία χειρικότητας και είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη διάμετρο του σωλήνα. Έχει βρεθεί εμπειρικά ότι η διάμετρος του σωλήνα ( $d$ ) μπορεί να σχετίζεται με τη συχνότητα ( $\omega$ ) του RBM έως:

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

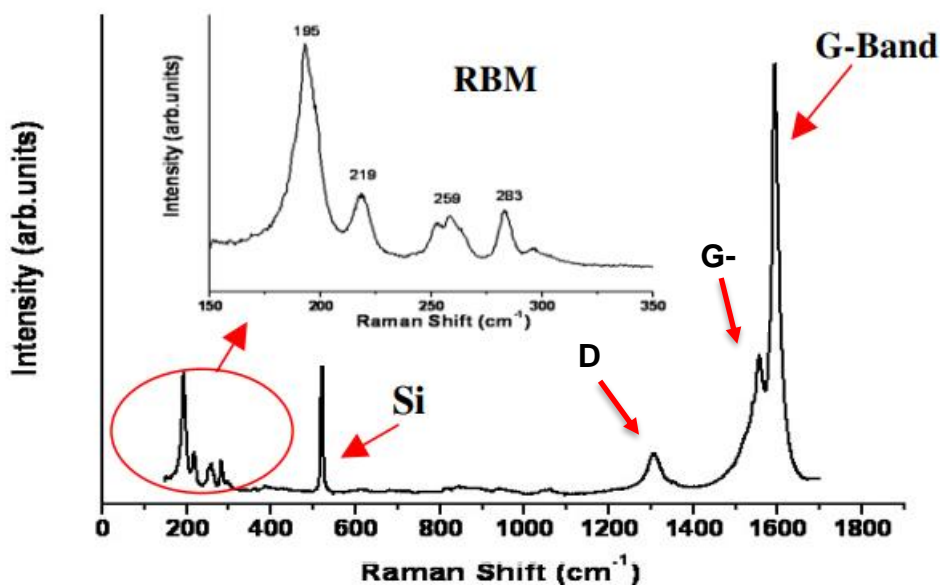
όπου,

$d$ : η διάμετρος των SWCNTs, nm

$\omega$ : ο κυματαριθμός εμφάνισης της κορυφής,  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[92][101]</sup>

Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι μεταβάλλοντας την ενέργεια των laser διέγερσης κατά τη φασματοσκοπία Raman, μπορεί να επιτευχθεί ακριβή περιγραφή της κατανομής των SWCNTs με τη μελέτη των κορυφών RBM. Ακόμα, μπορεί να προσδιοριστεί η μεταλλική ή ημιαγωγίμη φύση των νανοσωλήνων, μελετώντας τις εντάσεις των κορυφών G και G'. Συγκεκριμένα, στους νανοσωλήνες με ημιαγωγίμο χαρακτήρα, η κορυφή G' εμφανίζεται σε χαμηλότερη συχνότητα από ότι η κορυφή G, ενώ στους νανοσωλήνες με μεταλλικό χαρακτήρα συμβαίνει το αντίστροφο. Επιπλέον, η κορυφή G στους νανοσωλήνες με μεταλλικό χαρακτήρα εμφανίζεται με ασύμμετρη και πεπλατυσμένη μορφή. <sup>[92][99][101]</sup> Για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού

τοιχώματος του παρακάτω φάσματος RAMAN στο σχήμα 4.3 έχουν ημιαγώγιμο χαρακτήρα, καθώς, όπως φαίνεται, η G<sup>-</sup> κορυφή εμφανίζεται σε χαμηλότερη συχνότητα από τη κορυφή G.



Σχήμα 4.3: Φάσμα Raman ενός δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος <sup>[102]</sup>

## 4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

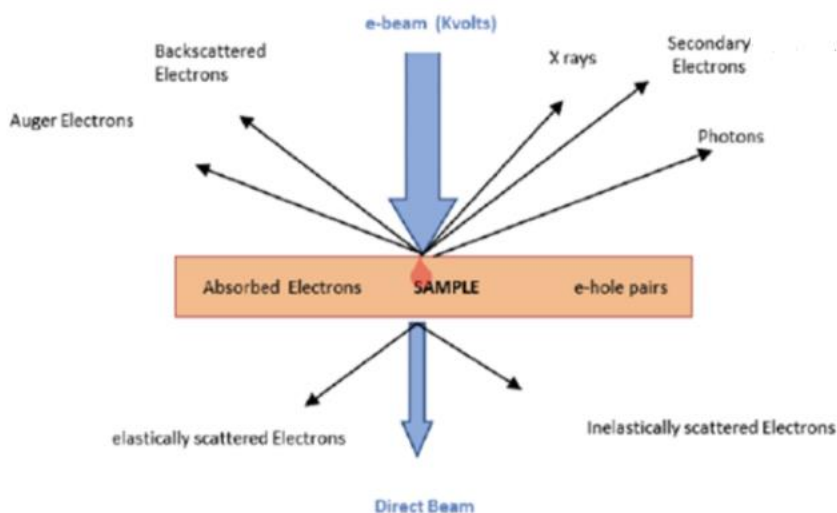
Μικροσκοπία είναι ο κλάδος της επιστήμης που ασχολείται με την παρατήρηση αντικειμένων τα οποία έχουν πολύ μικρό μέγεθος. Τα είδη μικροσκοπίας κατηγοριοποιούνται κυρίως σε οπτικά και ηλεκτρονικά, ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Στην οπτική μικροσκοπία, η παρατήρηση γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου φωτός, από το προς παρατήρηση αντικείμενο. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία, η παρατήρηση του αντικειμένου (δείγματος) γίνεται μέσω της αλληλεπίδρασης του με μια δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία επιτρέπει τη μεγεθυμένη απεικόνιση του δείγματος με διακριτή ικανότητα της τάξης του nm. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών. <sup>[104]</sup> Η οπτική μικροσκοπία είναι χρήσιμη επειδή έχει ένα ευρύτερο οπτικό πεδίο ενώ η ηλεκτρονική μικροσκοπία μπορεί να δώσει μια πιο λεπτομερή εικόνα στον καθορισμό μικροδομικών λεπτομερειών. <sup>[105]</sup>

### 4.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), είναι από τα πιο διαδεδομένα συστήματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με διακριτική ικανότητα που προσεγγίζει τα 3 nm. Παρέχει πληροφορίες για την τοπογραφία και τη μορφολογία του δείγματος, το σχήμα, το μέγεθος και τη διάταξη των σωματιδίων που αποτελούν την επιφάνειά του ή προέρχονται από χημική διάβρωση της. Επιπρόσθετα, με το SEM μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το είδος και τη σύσταση του υλικού σε κλίμακα περίπου 1 μm. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στη δημιουργία μιας ισχυρής εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων (primary electrons), τα οποία εκπέμπονται από μια πηγή ηλεκτρονίων υπό κενό, περνούν από κατάλληλους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς (πηνία) και διοχετεύονται στο δείγμα. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το δείγμα παράγει 2 είδη ηλεκτρονίων που παρέχουν εικόνα, τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή. Τα πρώτα προέρχονται από ανάκλαση της δέσμης ηλεκτρονίων ύστερα από ελαστικές αλληλεπιδράσεις με το δείγμα και είναι από βαθύτερες περιοχές του δείγματος, ενώ τα δεύτερα προέρχονται από αυτά του δείγματος ύστερα από ανελαστικές αλληλεπιδράσεις με τη δέσμη και είναι από περιοχές της επιφάνειας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία έχουν χαμηλή ενέργεια, είναι δυνατόν να διαφύγουν από το δείγμα, άρα και να ανιχνευθούν, μόνο βέβαια αν βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια. Έτσι, χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος και για τη λήψη της εικόνας της μορφολογίας της, λόγω του μικρού πάχους από το οποίο προέρχονται. Μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρονίων ή οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές ενώ οι σκοτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε εσοχές της επιφάνειας.



[106][107] Ακόμα, από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα παράγονται ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια και ακτίνες X, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση και ποσοτικοποίηση συγκεκριμένων στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα, σε κάθε σημείο που διεγείρεται από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Στο Σχήμα 4.4 φαίνονται σχηματικά τα παραγόμενα σήματα από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος. [108]



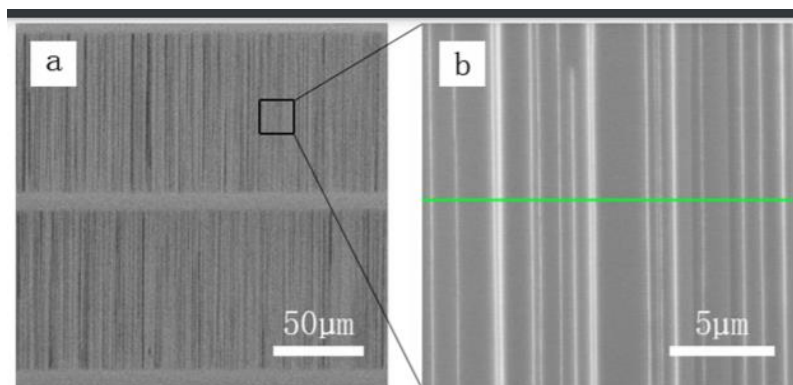
Σχήμα 4.4 Τα είδη ηλεκτρονίων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του δείγματος με τη δέσμη ηλεκτρονίων [109]

Τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας επηρεάζουν την ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων και με αυτό τον τρόπο αντλούνται πληροφορίες που αφορούν τη σύσταση και τη μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συλλέγονται από κατάλληλους ανιχνευτές και το σήμα επεξεργάζεται έτσι ώστε να δώσει την τελική εικόνα στην οθόνη του υπολογιστή. Κατά κανόνα, το ηλεκτρονιοσκόπιο είναι εφοδιασμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDAX). Οι ακτίνες X εκπέμπονται ισοτροπικά από το δείγμα, μετά από την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του, και περίπου το 1% συλλέγεται και αναλύεται από τον ανιχνευτή EDAX. [110] Η πληροφορία που αντλείται από την ανίχνευση των ακτίνων X έχει να κάνει με τη στιβάδα που είναι διαθέσιμη να ιονιστεί, δεδομένο που δίνει την δυνατότητα να προσδιοριστεί χημικά η σύσταση του υλικού, αφού η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική του είδους του ατόμου και της στιβάδας. Αν το υλικό αποτελείται από πολλά στοιχεία, είναι δυνατή τόσο η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων από τα οποία αποτελείται όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την αλληλεπίδραση του δείγματος και των ηλεκτρονίων της δέσμης μπορεί να συμβεί φόρτιση του δείγματος, η οποία θα εμποδίζει τη λήψη καλών φωτογραφιών λόγω ανάκλασης. Για το λόγο αυτό, το δείγμα πρέπει να είναι αγώγιμο και να αντέχει στο υψηλό κενό και στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων. Σε διαφορετική περίπτωση, αποτίθεται πάνω του ένα λεπτό στρώμα αγώγιμου υλικού, το οποίο συνήθως είναι γραφίτης, χρυσός ή λευκόχρυσος. [106][107]

#### 4.2.2 Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω ηλεκτρονιοσκόπιας σάρωσης

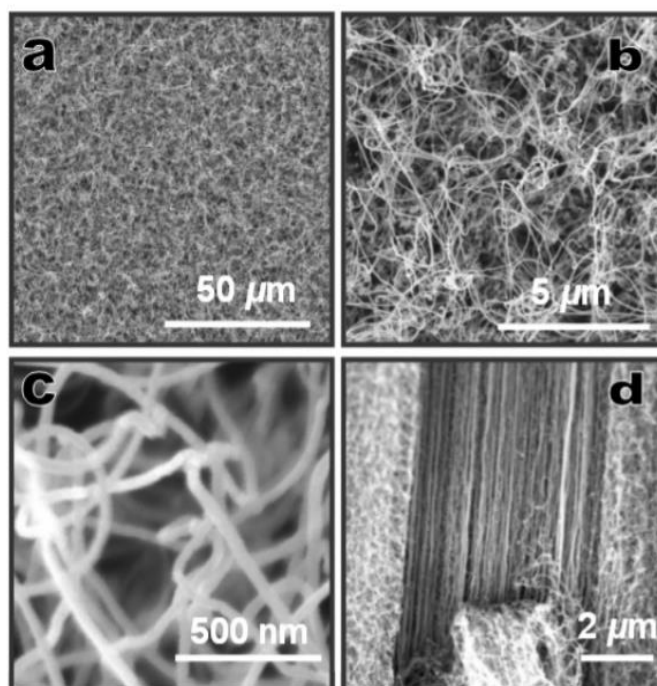
Η ηλεκτρονιοσκόπια σάρωσης (SEM) αποτελεί τη πιο ευέλικτη και αποτελεσματική μέθοδο για το χαρακτηρισμό των SWCNTs, καθώς διαθέτει το πλεονέκτημα της ταχείας απεικόνισης με υψηλή χωρική ανάλυση. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να εξεταστούν τόσο δείγματα σκόνης νανοσωλήνων άνθρακα όσο και νανοσωλήνες άνθρακα πάνω σε κάποιο υπόστρωμα. Αναλυτικότερα, επιτρέπει την άμεση και αποτελεσματική αναγνώριση των μεταλλικών και ημιαγωγών SWCNTs λόγω της αντίθεσης που δημιουργείται στο είδωλο της εικόνας SEM, η οποία έχει σχέση με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των SWCNTs. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.1, η εικόνα SEM των SWCNTs σε υψηλότερη μεγέθυνση δείχνει σαφώς ότι ορισμένοι σωλήνες είναι πολύ φωτεινοί ενώ άλλοι είναι πολύ πιο σκοτεινοί. Οι αγώγιμοι νανοσωλήνες αντιστοιχούν στα φωτεινότερα σημεία ενώ οι ημιαγωγοί στα σκοτεινά. Αυτό συμβαίνει διότι η εικόνα SEM είναι ευαίσθητη στο επιφανειακό δυναμικό του δείγματος (γνωστό ως voltage contrast). Έτσι, αν εφαρμοστεί τάση στα δείγματα CNTs, οι μεταλλικοί νανοσωλήνες θα έχουν το ίδιο ηλεκτρικό δυναμικό με τα ηλεκτρόδια, λόγω της καλής αγωγιμότητάς τους, το οποίο όμως δεν ισχύει για τους ημιαγωγούς, και με βάση αυτό γίνεται η διάκριση των νανοσωλήνων. [111] Επιπλέον, η κατανομή επιφανειακού φορτίου επηρεάζει την απεικόνιση SEM, καθώς τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι τόσο χαμηλής ενέργειας που διαταράσσονται εύκολα από το

τοπικό ηλεκτρικό πεδίο. Το θετικό φορτίο τραβάει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια πίσω στο δείγμα, προκαλώντας λιγότερα ηλεκτρόνια να φτάσουν στον ανιχνευτή. Έτσι, η εικόνα εμφανίζεται πιο σκούρα. Αντίθετα, η αρνητικά φορτισμένη περιοχή παρουσιάζει φωτεινότερο χρώμα. Αν ο νανοσωλήνας άνθρακα τοποθετηθεί σε υπόστρωμα, τότε στο σήμα ανίχνευσης συμβάλουν τόσο τα δευτερεύοντα όσο και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, γι' αυτό και το υπόστρωμα είναι απαραίτητο στο SEM. <sup>[112]</sup>



Εικόνα 4.1: Εικόνες SEM οριζόντια διατεταγμένων συστοιχιών νανοσωλήνων άνθρακα σε (a) μικρή μεγέθυνση και (b) μεγάλη μεγέθυνση. <sup>[111]</sup>

Ακόμη, για τον πλήρη χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων άνθρακα απαιτείται και η αξιολόγηση της κατανομής του μήκους τους και της διαμέτρου τους. Σε αυτόν τον τομέα, οι τεχνικές μικροσκοπίας πρωτοστατούν. Και οι δύο, η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι οι πιο συνηθισμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό. Ωστόσο, η απόκτηση εικόνων ευρείων περιοχών είναι χρονοβόρα, ειδικά στο AFM. Η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) προκύπτει ως μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για τον προσδιορισμό της κατανομής μήκους των CNTs. Το SEM είναι γενικά πιο προσιτό από τα AFM και TEM, καθώς παρέχει ακριβείς μετρήσεις για μεγάλες περιοχές του δείγματος με εύκολο, γρήγορο και αξιόπιστο τρόπο. Επιπλέον, τα περισσότερα δείγματα SEM απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία. <sup>[113]</sup> Στην εικόνα 4.2 παρουσιάζονται εικόνες SEM από MWCNTs στην οποία φαίνεται η μορφή των νανοσωλήνων.



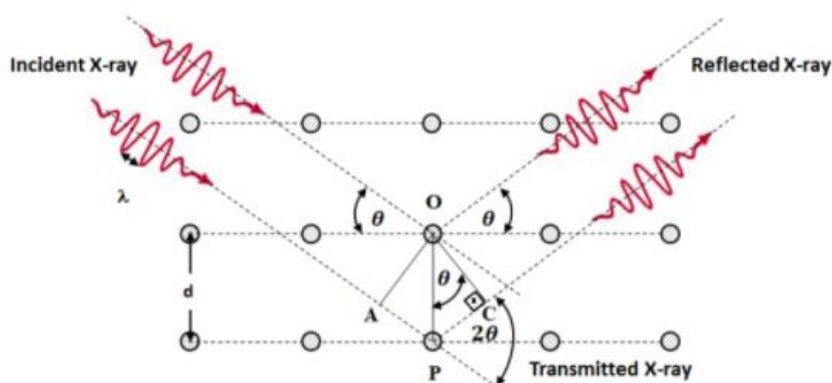
Εικόνα 4.2: Εικόνες SEM από συστοιχίες MWCNTs. (a-c) Κάτοψη μιας συστοιχίας MWCNTs με αυξανόμενη μεγέθυνση που δείχνει τη περιπλοκή των νανοσωλήνων στην επιφάνεια (οι διαμέτροι κυμαίνονται από 20 έως 30 nm). (d) Πλάγια όψη της συστοιχίας MWCNTs όπου δείχνει τη κάθετη ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων. <sup>[114]</sup>

### 4.3 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X είναι μία αναλυτική, μη καταστρεπτική τεχνική, η οποία προσφέρει πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Μέσω αυτής προσδιορίζεται η κρυσταλλική δομή των ενώσεων και τα διάφορα χαρακτηριστικά τους όπως η σταθερά πλέγματος, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων «d». Οι αποστάσεις «d» είναι ξεχωριστές για κάθε κρυσταλλική ουσία και με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει ταυτοποίηση μιας ουσίας. <sup>[115]</sup>

#### 4.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Οι ακτίνες X, οι οποίες δημιουργούνται από βομβαρδισμό ενός μετάλλου στόχου (συνήθως χαλκού) με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (με τη θέρμανση ενός νήματος βολφραμίου), φιλτράρονται από μονοχρωμάτορα για τη χρήση συγκεκριμένου μήκους κύματος και οδηγούνται προς το δείγμα (σε σκόνη). Πρόκειται δηλαδή για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται με την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι  $10^{-5}$ – $100 \text{ \AA}$ , αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή  $0,1$ – $25 \text{ \AA}$ . Στην τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων X, αλληλοεπιδρούν με μια κρυσταλλική ουσία και παράγεται το διάγραμμα περίθλασης, το οποίο μπορεί να παρομοιαστεί με το δακτυλικό αποτύπωμα της. Η ίδια ουσία δίνει πάντα το ίδιο διάγραμμα και σε ένα μείγμα ουσιών η καθεμία παράγει το δικό της διάγραμμα, ανεξάρτητα από τις άλλες. Αναλυτικότερα, η τεχνική αυτή εκμεταλλεύεται την ελαστική σκέδαση των ακτίνων X από τα ηλεκτρόνια των ατόμων σε ένα κρύσταλλο, δηλαδή την σκέδαση κατά την οποία μεταβάλλεται μόνο η διεύθυνση τους και όχι το μήκος κύματος. Συγκεκριμένα, όταν μια ακτίνα X χτυπήσει ένα άτομο, τότε τα ηλεκτρόνια γύρω από αυτό αρχίζουν να ταλαντώνονται με συχνότητα ίδια με εκείνη της προσπίπτουσας ακτίνας. Έπειτα, σχεδόν σε όλες τις κατευθύνσεις, παρατηρείται το φαινόμενο της καταστροφικής παρεμβολής, στο οποίο οι σκεδαζόμενες ακτίνες είναι εκτός φάσης και αλληλοεξουδετερώνονται. Στην περίπτωση όμως των κρυστάλλων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, τα άτομα διατάσσονται συμμετρικά και οι ανακλώμενες ακτίνες είναι συνήθως σε φάση, εγκαταλείποντας τον κρύσταλλο σε διάφορες διευθύνσεις. Αξίζει να σημειωθεί πως το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι παραπλήσιο με την ενδοατομική απόσταση στους κρυστάλλους ( $0,1 - 100 \text{ \AA}$ ). <sup>[115][116]</sup>



Σχήμα 4.5: Διαγραμμα νόμου του Bragg κατά την περίθλαση ακτίνων X από ένα κρύσταλλο <sup>[115]</sup>

Με βάση το σχήμα, η δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει με γωνία  $\theta$  στην επιφάνεια του κρυστάλλου και προκαλείται σκέδαση, ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O και P. Εάν ισχύει η σχέση  $AP + PC = n \cdot \lambda$ , όπου  $AP + PC$  η επιπλέον απόσταση που θα πρέπει να διανύσει η δεύτερη ακτίνα,  $n$ : ακέραιος αριθμός και  $\lambda$ : το μήκος κύματος των ακτίνων X, τότε οι δύο ακτίνες θα είναι παράλληλες μετά τη σκέδαση και ο κρύσταλλος θα ανακλά την ακτινοβολία X. Επιπλέον, από την τριγωνομετρία ισχύει ότι  $AP + PC = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ , όπου το  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυστάλλου. Από τις εξισώσεις αυτές συνεπάγεται ότι η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία  $\theta$  δίνεται από τη παρακάτω σχέση, η οποία ονομάζεται εξίσωση του Bragg και δίνει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του υλικού.

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

Όπου,

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

$\theta$  : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο ανακλαστικό επίπεδο (γωνία Bragg)

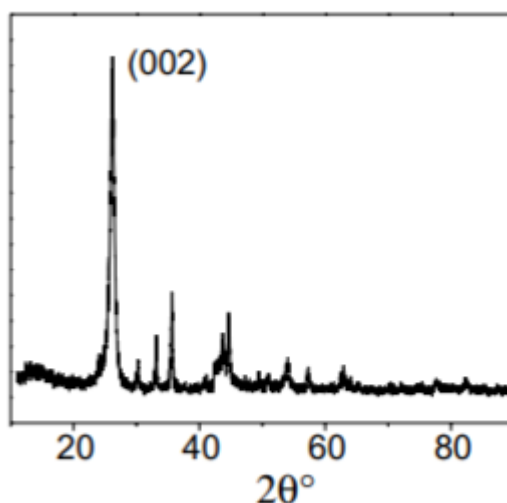
n : ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας

$\lambda$ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης

Ουσιαστικά, η παραπάνω εξίσωση δηλώνει ότι οι σκεδαζόμενες δέσμες θα είναι σε φάση μόνο σε διευθύνσεις κατά τις οποίες η ποσότητα  $2 \cdot d \cdot \sin\theta$  θα ισούται με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος  $\lambda$ . Σε αυτή την περίπτωση, μέρος της προσπίπτουσας δέσμης θα ανακλάται υπό γωνία  $\theta$ , παράγοντας ένα σημείο ανάκλασης στο διάγραμμα περίθλασης της. Οι ανακλώμενες ακτίνες συλλέγονται, καταγράφονται και επεξεργάζονται από X-ray ανιχνευτή που ύστερα δίνει κατάλληλο σήμα στον υπολογιστή ώστε να παρουσιαστεί η συγκεκριμένη κορυφή (ένταση ακτινοβολίας) σε διάγραμμα. Σε διαφορετική περίπτωση, παρατηρείται το φαινόμενο της καταστροφικής παρεμβολής. Σημειώνεται ότι το δείγμα περιστρέφεται σε σχέση με τις ακτίνες με γωνία  $\theta$ , ενώ ο ανιχνευτής που είναι από έξω είναι υπό γωνία  $2\theta$  και έτσι τελικά στο διάγραμμα εμφανίζεται η γωνία του ανιχνευτή ( $2\theta$ ). Συνήθεις γωνίες σάρωσης για χαρακτηρισμό δειγμάτων είναι από  $2\theta=5^\circ$  έως  $70^\circ$ . Ακόμη, οι γωνίες  $2\theta$  καθορίζονται από τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας αλλά η ένταση των ανακλάσεων εξαρτάται από την κατανομή των ηλεκτρονίων στην κυψελίδα. Η υψηλότερη πυκνότητα ηλεκτρονίων βρίσκεται γύρω από τα άτομα. Συνεπώς, οι εντάσεις εξαρτώνται από το είδος των διαθέσιμων ατόμων και από την κατανομή τους στην μοναδιαία κυψελίδα. Ατομικά επίπεδα με υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων θα ανακλούν έντονα, ενώ εκείνα με χαμηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων θα δίνουν χαμηλές εντάσεις. <sup>[115][116]</sup>

#### 4.3.2 Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω περίθλασης ακτίνων X

Η περίθλαση ακτίνων X έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για το χαρακτηρισμό των δομικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα και της κρυσταλλικότητάς τους. Συγκεκριμένα, σε ένα διάγραμμα XRD (Σχήμα 4.4), η ύπαρξη μεγάλων οξείων κορυφών φανερώνει κρυσταλλικότητα ενώ οι μικρές κυρτές κορυφές δηλώνουν ότι το υλικό είναι άμορφο. Επιπλέον, το XRD διάγραμμα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι παρόμοιο με εκείνο του γραφίτη (αν και η κύρια κορυφή (002) είναι πολύ πιο οξεία και κυρτή), υποδηλώνοντας ότι η δομή του εξαγωνικού δακτυλίου των φύλλων γραφενίου παραμένει αμετάβλητη στους νανοσωλήνες άνθρακα. <sup>[117]</sup> Ο Jip και οι συνεργάτες του έχουν αποδείξει ότι από την ένταση των κορυφών του XRD διαγράμματος (Σχήμα 4.6) (ένταση ακτινοβολίας) μπορεί να καθοριστεί επίσης και ο βαθμός προσανατολισμού και ευθυγράμμισης των CNTs σε μια πολυμερική μήτρα. Συγκεκριμένα, η ένταση της (002) κορυφής μειώνεται σημαντικά όσο αυξάνεται η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων και αυτό αποτελεί ένα πολύ απλό τρόπο για το χαρακτηρισμό ευθυγράμμισης των νανοσωλήνων, χωρίς να καταστραφεί ο αρχικός προσανατολισμός τους. <sup>[118]</sup>



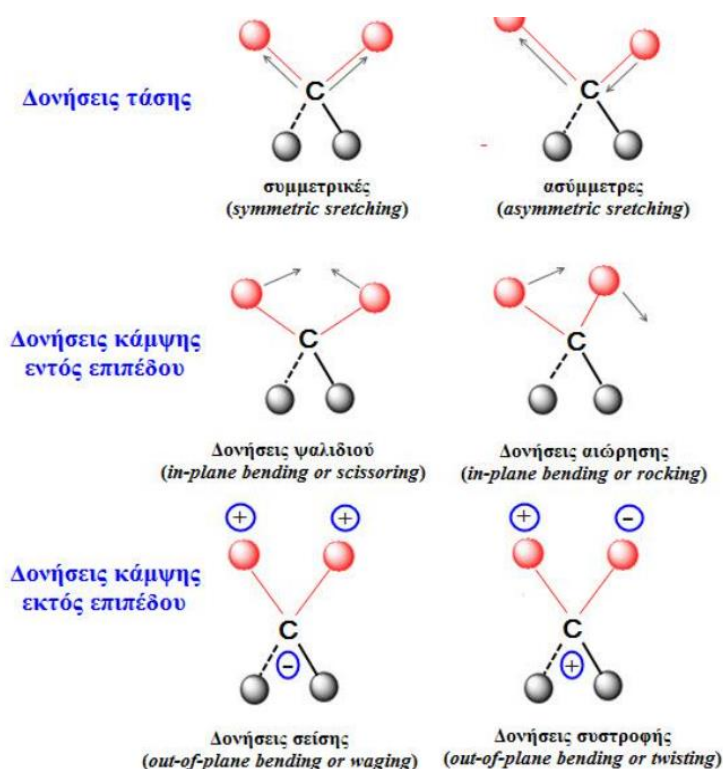
Σχήμα 4.6 Διάγραμμα XRD ενός δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα <sup>[118]</sup>

## 4.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

### 4.4.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

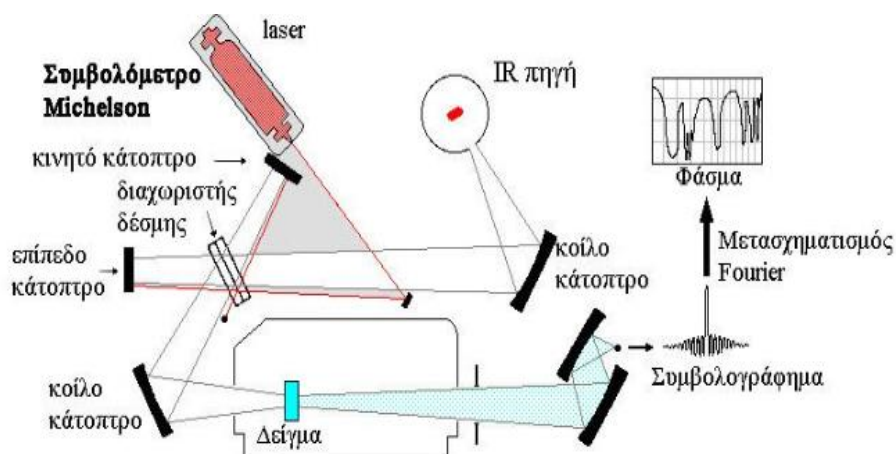
Η φασματοσκοπία υπέρυθρου αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες αναλυτικές μεθόδους και χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής και τη ταυτοποίηση μιας μεγάλης ποικιλίας ανόργανων, οργανικών, βιολογικών και άλλων υλικών. Κάθε φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό για το κάθε δείγμα και αποτελεί το «δακτυλικό του αποτύπωμα», με κορυφές απορρόφησης που προκύπτουν αντίστοιχα από τις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό. Έτσι λοιπόν, η φασματοσκοπία υπέρυθρου αποτελεί μια ποιοτική ανάλυση λόγω της μοναδικότητας αυτής του φάσματος κάθε υλικού. Ακόμη, αποτελεί επιπλέον και ποσοτική ανάλυση, καθώς η ένταση των κορυφών στο φάσμα υποδηλώνει την ποσότητα του υλικού που υπάρχει στο δείγμα. Τα δείγματα μπορεί να είναι υγρά στερεά ή αέρια και ανάλογα με τη φύση τους υπόκεινται σε ανάλογη κατεργασία πριν τη μέτρηση.

Αναλυτικότερα, η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν διαθέτει αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις αλλά μπορεί να απορροφηθεί από ένα μόριο και να προκαλέσει μεταβολή της δονητικής ή περιστροφικής του κίνησης γύρω από το κέντρο βάρους του. Αυτό μπορεί να συμβεί εάν η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης του μορίου, ώστε να ακολουθήσει μεταφορά ενέργειας. Απαραίτητη είναι η ύπαρξη μεταβολής στο μέγεθος και στη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,7  $\mu\text{m}$  έως 300  $\mu\text{m}$ , και διακρίνεται σε τρεις περιοχές: Το εγγύς υπέρυθρο - NIR φάσμα (0,8-2,5  $\mu\text{m}$  / 14.000-4.000  $\text{cm}^{-1}$ ), το μέσο υπέρυθρο - MIR (2,5-25  $\mu\text{m}$  / 4.000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) και το άπω υπέρυθρο - FIR φάσμα (25-300  $\mu\text{m}$  / 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Η πρώτη περιοχή (NIR) επιτρέπει τη μελέτη των υπερτονικών (overtone) και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού (harmonic or combination vibrations). Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR) παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (δονήσεις υποκαταστάτη-μετάλλου). Οι δονήσεις που συναντώνται στα μόρια μπορεί να είναι κάμψης ή τάσης. Οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους: δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης, αιώρησης, σείσης και συστροφής (Σχήμα 4.7). Οι δονήσεις τάσης μπορεί να είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες και παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού.



Σχήμα 4.7: Βασικοί τύποι δονήσεων και κάμψης των μοριακών δομών στην IR φασματοσκοπία [119]

Η αδυναμία των κοινών φασματομέτρων να εξετάζουν ταυτόχρονα πολλά σημεία του φάσματος ξεπεράστηκε με την υπέρυθη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier. Το βασικό πλεονέκτημα της FTIR φασματοσκοπίας έγκειται στη χρήση συμβολομέτρου αντί μονοχρωμάτορα, το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις αδυναμίες και τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτόμετρων διασποράς. Το σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματοφωτόμετρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8, όπου διακρίνονται τα εξής τρία βασικά μέρη: η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής υπέρυθρου.



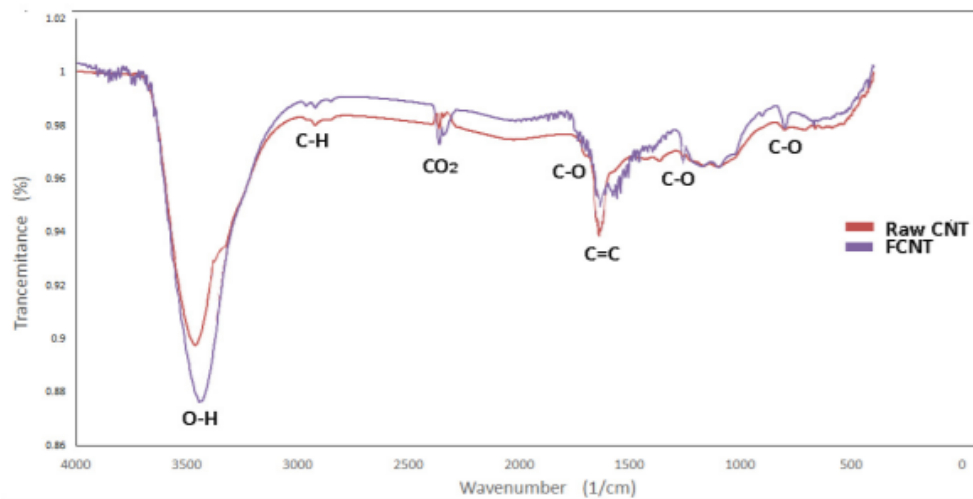
Εικόνα 7.6 Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου FTIR με συμβολόμετρο

Σχήμα 4.8: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου με συμβολόμετρο <sup>[119]</sup>

Το συμβολογράφημα που προκύπτει αποτελεί ένα φάσμα στον χώρο του χρόνου (time domain spectrum) που καταγράφει τις μεταβολές της απόκρισης του ανιχνευτή (ένταση) συναρτήσει του χρόνου κατά την κατοπτρική σάρωση, και παρέχει πληροφορίες για όλη την υπέρυθη φασματική περιοχή στην οποία αποκρίνεται ο ανιχνευτής. Το συμβολογράφημα αυτό υπόκειται σε μαθηματική επεξεργασία με τη χρήση του μετασχηματισμού Fourier, όπου τελικά μετατρέπεται στο ληφθέν φάσμα IR, το οποίο αναπαριστά την ένταση συναρτήσει της συχνότητας (frequency domain spectrum). Σε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματομετρίας διακρίνουμε την περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων  $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ , όπου οι ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση ομάδων και στην περιοχή  $1500-600\text{ cm}^{-1}$ , όπου οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις «δονήσεις» ολόκληρου του μορίου οπότε και η περιοχή αυτή αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» της κάθε ένωσης. Επιπλέον μπορεί να γίνει και ποσοτική μελέτη καθώς το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων. <sup>[119][120][121]</sup>

#### 4.4.2 Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier

Η φασματοσκοπία FTIR είναι μια γρήγορη και απλή τεχνική για τον ποιοτικό προσδιορισμό διαφόρων ενώσεων με βάση το είδος του δεσμού. Έτσι, αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο για το χαρακτηρισμό των λειτουργικών ομάδων που απορροφώνται από τους νανοσωλήνες άνθρακα, και άρα για τη μελέτη των προσμίξεων σε αυτούς. <sup>[122]</sup> Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται ένα φάσμα FTIR νανοσωλήνων άνθρακα, στο οποίο φαίνονται οι κορυφές απορρόφησης που προκύπτουν αντίστοιχα από τις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό.



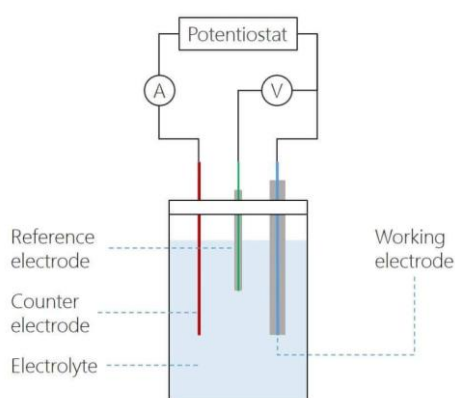
Σχήμα 4.9 Φάσμα FTIR ακατέργαστου και χημικά τροποποιημένου νανοσωλήνα άνθρακα [123]

## 4.5 Κυκλική βολταμετρία

Η θεμελιώδης διαδικασία στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και των μορίων στην περιοχή διεπιφάνειας είτε σε διάλυμα είτε ακινητοποιημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η κινητική αυτής της ετερογενούς διαδικασίας μπορεί να επηρεάζεται σημαντικά από τη μικροδομή και την τραχύτητα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, την κατάληψη των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με προσροφημένα υλικά, και τη φύση των λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί τη πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την απόκτηση ποιοτικής πληροφορίας σχετικά με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Το δυνατό της πλεονέκτημα είναι η ικανότητά της να παρέχει γρήγορα σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμοδυναμική των οξειδοαναγωγικών διεργασιών, την κινητική των ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων και τις συζευγμένες χημικές αντιδράσεις ή διεργασίες προσρόφησης

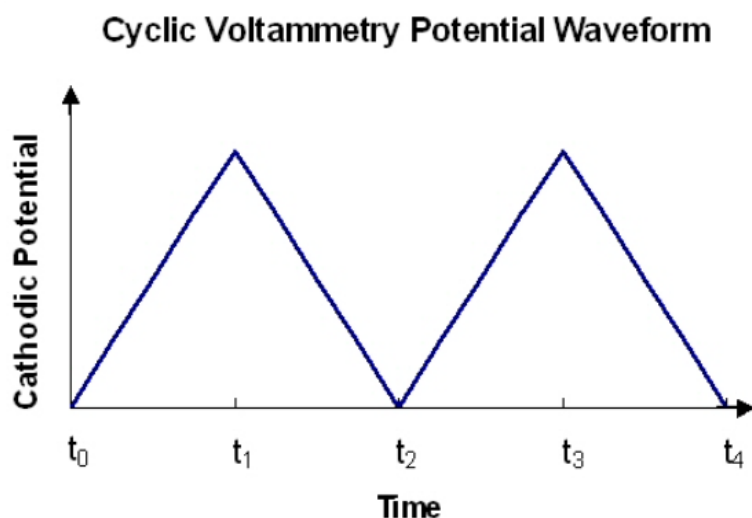
### 4.5.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την εκτέλεση κυκλικής βολταμετρίας αποτελείται από ένα συμβατικό ποτενσιοστάτη που συνδέεται με τρία ηλεκτρόδια (εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό) βυθισμένα σε ένα διάλυμα. Ο ποτενσιοστάτης εφαρμόζει και διατηρεί το δυναμικό μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς ενώ ταυτόχρονα μετράει το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Φορτίο ρέει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου [124]



Σχήμα 4.10: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης κυκλικής βολταμετρίας [125]

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια τεχνική σάρωσης δυναμικού, κατά την οποία το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυξάνει γραμμικά έναντι του χρόνου σε κυκλικές φάσεις (Σχήμα 4.11). Ο ρυθμός μεταβολής της τάσης με την πάροδο του χρόνου κατά τη διάρκεια καθεμιάς από αυτές τις φάσεις είναι γνωστός ως ρυθμός σάρωσης του πειράματος (V/s). Το δυναμικό μετράται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς, ενώ το ρεύμα μετράται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντίθετου ηλεκτροδίου.

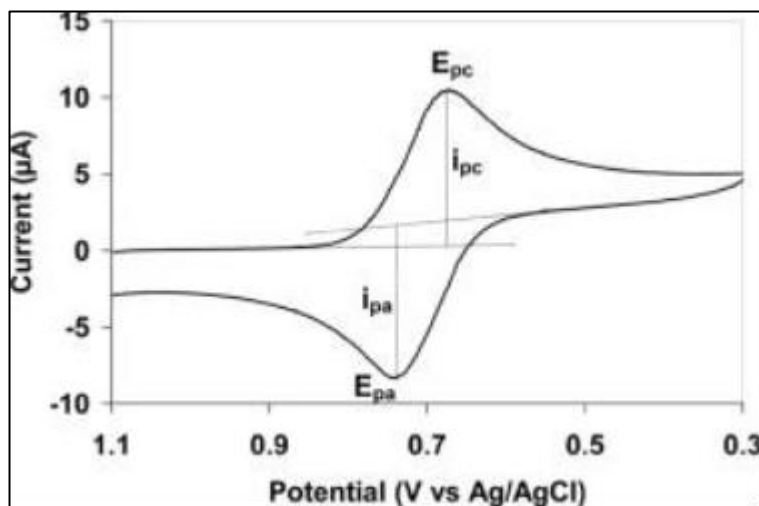


Σχήμα 4.11: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού ως συνάρτηση του χρόνου σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας. <sup>[126]</sup>

Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.12, κατά την αρχική σάρωση προς τα εμπρός (από  $t_0$  σε  $t_1$ ) εφαρμόζεται ένα ολοένα και πιο μειωμένο δυναμικό. Έτσι, το καθοδικό ρεύμα ( $i_{pc}$ ), τουλάχιστον αρχικά, θα αυξηθεί κατά τη διάρκεια αυτής της χρονικής περιόδου, με την προϋπόθεση ότι υπάρχουν αναγωγίμες αναλυόμενες ουσίες στο σύστημα. Σε κάποιο σημείο αφού επιτευχθεί το δυναμικό αναγωγής της αναλυόμενης ουσίας, το καθοδικό ρεύμα θα μειωθεί καθώς η συγκέντρωση της αναγωγίμης αναλυόμενης ουσίας εξαντλείται. Εάν το ζευγάρι οξειδοαναγωγής είναι αναστρέψιμο, τότε κατά τη διάρκεια της αντίστροφης σάρωσης (από  $t_1$  σε  $t_2$ ), η ανηγμένη αναλυόμενη ουσία θα αρχίσει να επαναοξειδώνεται, προκαλώντας ένα ρεύμα αντίστροφης πολικότητας (ανοδικό ρεύμα -  $i_{pa}$ ) από πριν. Όσο πιο αναστρέψιμο είναι το ζεύγος οξειδοαναγωγής, τόσο πιο παρόμοια θα είναι η κορυφή της οξείδωσης (δυναμικό της ανόδου -  $E_{pa}$ ) σε σχήμα με την κορυφή αναγωγής (δυναμικό της καθόδου -  $E_{pc}$ ). Ως εκ τούτου, τα δεδομένα CV μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τα δυναμικά οξειδοαναγωγής και τους ρυθμούς ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, εάν η μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας είναι γρήγορη και το ρεύμα περιορίζεται από τη διάχυση ειδών αναλυόμενης ουσίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τότε το ρεύμα αιχμής θα είναι ανάλογο με την τετραγωνική ρίζα του ρυθμού σάρωσης. Αυτή η σχέση περιγράφεται από την εξίσωση Randles-Sevcik .

Το ρεύμα που μετρείται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας συχνά κανονικοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αναφέρεται ως πυκνότητα ρεύματος. Η πυκνότητα ρεύματος τότε απεικονίζεται σε γράφημα συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου δυναμικού και το αποτέλεσμα αναφέρεται ως κυκλικό βολταμογράφημα. Ο άξονας του δυναμικού είναι επίσης ένας χρονικός άξονας που σχετίζεται με τον ρυθμό σάρωσης. Το πλάτος και το ύψος της κορυφής για μια συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να εξαρτάται από το ρυθμό σάρωσης, τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένο το ηλεκτρόδιο. Ένα τυπικό γράφημα του ρεύματος συναρτήσεως της απόκρισης δυναμικού για ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 4.12). <sup>[124][126]</sup>





Σχήμα 4.12: Τυπικό γράφημα κυκλικής βολταμετρίας του ρεύματος με το δυναμικό <sup>[126]</sup>

Η εμφάνιση των κορυφών στο διάγραμμα σημαίνει ότι τα ηλεκτρόδια ανταποκρίνονται στο σύστημα. Όταν στο διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας το ανοδικό ρεύμα είναι ίσο με το καθοδικό ρεύμα, δηλαδή  $i_{pa} / i_{pc} \approx 1$ , τότε οι ποσότητες της οξειδωμένης μορφής και της ανηγμένης μορφής στο διάλυμα παραμένουν ίσες και συμπεραίνεται ότι η διαδικασία ανταλλαγής ηλεκτρικού φορτίου είναι αντιστρεπτή. Με άλλα λόγια, εάν ένα σύστημα οξειδοαναγωγής παραμένει σε ισορροπία καθ' όλη τη σάρωση του δυναμικού, η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αναστρέψιμη.

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό το οποίο είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον είναι η διαφορά μεταξύ των δύο δυναμικών κορυφής,  $\Delta E_p$ , καθώς μέσω αυτής μπορεί να εκτιμηθεί η ετερογενή σταθερά του ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων ( $k_s$ ), η οποία είναι πολύ σημαντική για την εξέταση απόδοσης των υλικών ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, η  $\Delta E_p$  συνδέεται με τη  $k_s$ , με τη βοήθεια της παραμέτρου  $\psi$ , η οποία υποδηλώνει ηλεκτροχημική αναστρεψιμότητα. Από τη σχέση του Nicholson προκύπτει ότι ο παράγοντας  $\psi$  είναι ανάλογος της  $k_s$ . Επιπλέον, ο παράγοντας  $\psi$  σχετίζεται με τις πειραματικές τιμές της διαφοράς δυναμικού  $\Delta E_p$ , με τέτοιο τρόπο ώστε όταν η  $\Delta E_p$  αυξάνεται, η τιμή του παράγοντα  $\psi$  να μειώνεται (αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη). Επομένως, όσο μικρότερη είναι η διαφορά δυναμικού  $\Delta E_p$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς  $k_s$ , γεγονός που σημαίνει ταχύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων και κατ' επέκταση ταχύτερη απόκριση του ηλεκτροδίου. <sup>[127][128]</sup>

#### 4.5.2 Κυκλική βολταμετρία στους νανοσωλήνες άνθρακα

Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται στους νανοσωλήνες άνθρακα για την ανάλυση των ηλεκτροχημικών τους χαρακτηριστικών και την εξέταση της καταλληλότητάς τους για χρήση ως ηλεκτρόδια. Η εμφάνιση αναστρέψιμης συμπεριφοράς κατά τη σάρωση στις διάφορες τιμές του εύρους δυναμικού, υποδηλώνει καλή ηλεκτρική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου, δηλαδή ότι η διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου στο σύστημα είναι αντιστρεπτή και δεν υπάρχει κάποια άλλη παράλληλη αντίδραση. Έτσι, δεν δημιουργούνται χημικοί δεσμοί μεταξύ του ηλεκτροδίου και των ιόντων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και αποφεύγεται τόσο η αλλοίωση του ηλεκτροδίου όσο και η αλλοίωση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Επιπλέον, υψηλή τιμή σταθεράς  $k_s$  (υψηλή κινητική) δηλώνει καλή συμπεριφορά ηλεκτροδίου. <sup>[129]</sup>

## Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία

### 5.1 Σκοπός

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα νοθευμένων με άζωτο (N-CNTs) σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) μέσω της θερμόλυσης καθώς και ο χαρακτηρισμός τους. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: φασματοσκοπία σκέδασης Raman, φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Επιπρόσθετα, μέσω κυκλικής βολταμετρίας (CV), εξετάζεται η καταλληλότητά τους για χρήση τους ως ηλεκτρόδια σε χημικούς αισθητήρες.

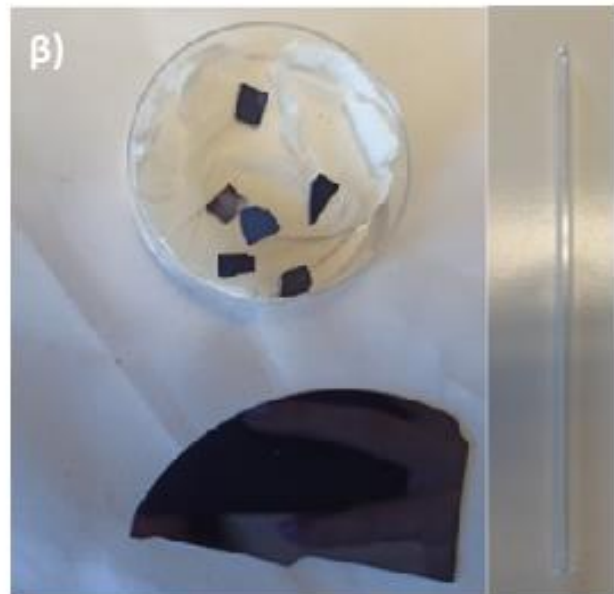
### 5.2 Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα νοθευμένων με άζωτο (N-CNTs) μέσω Θερμόλυσης

Η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα βασίστηκε στη μέθοδο της θερμόλυσης μίγματος μελαμίνης (μιας άχρωμης κρυσταλλικής ουσίας σε μορφή σκόνης με μοριακό τύπο  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ) και φερροκενίου. Το φερροκενίο είναι μια οργανομεταλλική ένωση, η οποία δρα ως πηγή άνθρακα αλλά και ως πηγή καταλύτη. Η μέθοδος της θερμόλυσης που χρησιμοποιήθηκε, αποτελεί μια παραλλαγή της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών, με βασική διαφορά ότι η σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται παρουσία κενού και όχι με συνεχή ροή αέριου μίγματος, καθώς και ότι η πηγή άνθρακα είναι στερεάς μορφής.

#### 5.2.1 Αντιδραστήρια και Υλικά

Τα αντιδραστήρια και τα υλικά (Εικόνα 5.1) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα εξής:

- Μελαμίνη ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ )
- Φερροκενίο ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ )
- Ακετόνη ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )
- Σωλήνες χαλαζία (quartz)
- Υποστρώματα πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ )



Εικόνα 5.1: α) Τα αντιδραστήρια μελαμίνης και φερροκενίου που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία της θερμόλυσης. β) Υποστρώματα  $\text{SiO}_2$  πάνω στα οποία έλαβε χώρα η ανάπτυξη των N-doped CNTs και ο σωλήνας χαλαζία.

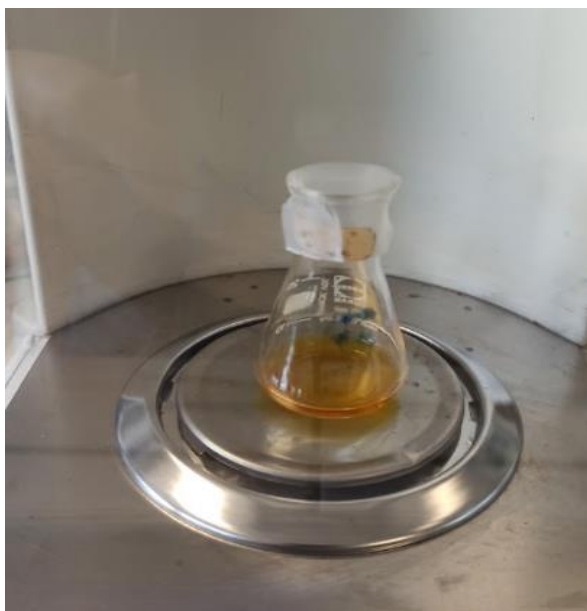
## 5.2.2 Προετοιμασία υποστρωμάτων SiO<sub>2</sub> και σωλήνων χαλαζία

### A. Διαδικασία Καθαρισμού

Αρχικά, τα υποστρώματα SiO<sub>2</sub> καθώς και ο σωλήνας χαλαζία καθαρίζονται σχολαστικά με ακετόνη προκειμένου να απομακρυνθούν πιθανές ακαθαρσίες αλλά και ρινίσματα που προέκυψαν κατά την διαδικασία κοπής των υποστρωμάτων.

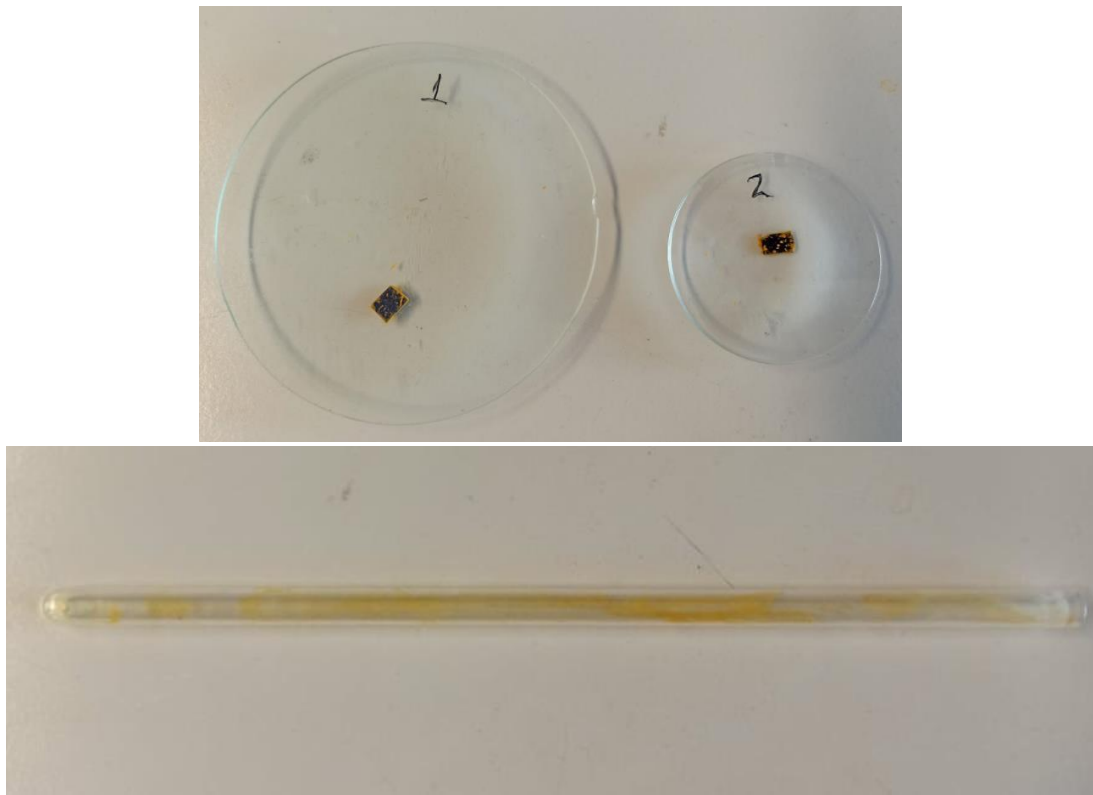
### B. Εφαρμογή Ακετονικού Διαλύματος Φερροκενίου (Καταλύτης)

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού των υποστρωμάτων SiO<sub>2</sub> και του σωλήνα χαλαζία, ακολουθεί η προσθήκη διαλύματος καταλύτη στην επιφάνειά τους. Για το λόγο αυτό, προετοιμάζεται ακετονικό διάλυμα φερροκενίου περιεκτικότητας 2 % w/w. (Εικόνα 5.2)



Εικόνα 5.2: Ακετονικό διάλυμα φερροκενίου 2 % w/w (Καταλύτης).

Κατόπιν, με την βοήθεια πιπέτας παστερ προστίθεται στάγδην ποσότητα του ανωτέρω διαλύματος, τόσο στην επιφάνεια των υποστρωμάτων SiO<sub>2</sub>, όσο και στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα χαλαζία. Στη συνέχεια, ακολουθεί η τοποθέτησή τους σε πυριατήριο στους 80°C με σκοπό την εξάτμιση της ακετόνης. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου παρατηρηθεί ομοιόμορφη εναπόθεση καταλύτη. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ανακρυστάλλωση του φερροκενίου, όπου προκύπτουν σωματίδια μικρότερων διαστάσεων από ότι τα αρχικά, τα οποία δρουν πιο αποτελεσματικά στη διαδικασία σύνθεσης των νανοσωλήνων. Στην Εικόνα 5.3, φαίνονται τα σωματίδια καταλύτη στα τοιχώματα του σωλήνα χαλαζία και τα σωματίδια καταλύτη στην επιφάνεια των υποστρωμάτων πυριτίου.



Εικόνα 5.3: Υποστρώματα και σωλήνας χαλαζία μετά την προσθήκη διαλύματος καταλύτη.

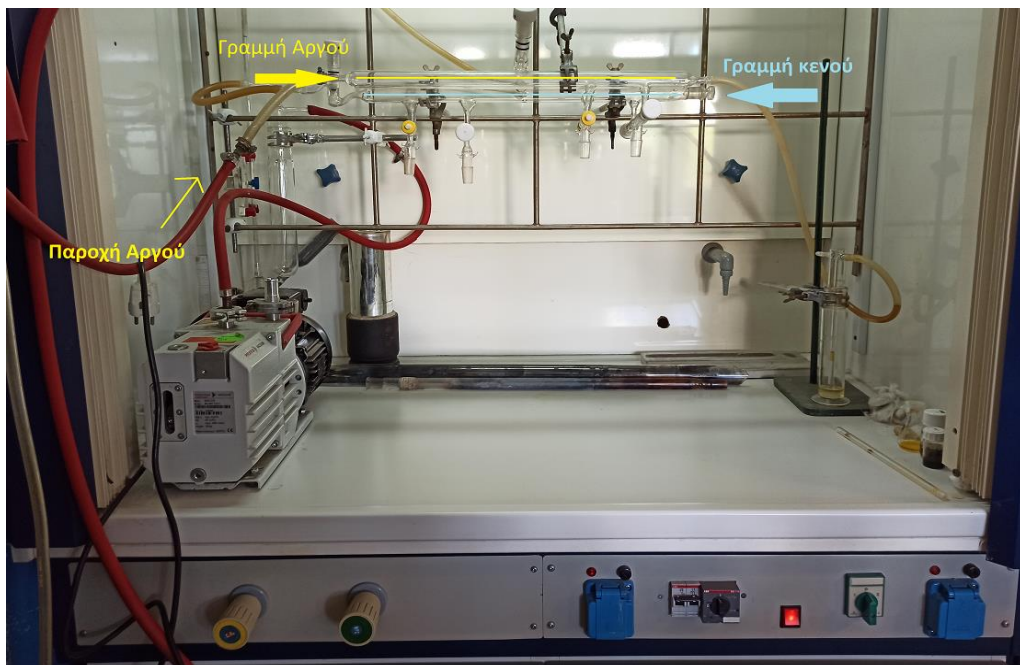
#### Γ. Προσθήκη Πηγής Άνθρακα και Αζώτου

Έπειτα, ακολουθεί η τοποθέτηση των υποστρωμάτων  $\text{SiO}_2$  εντός του σωλήνα χαλαζία, καθώς και η προσθήκη μελαμίνης, η οποία αποτελεί πηγή άνθρακα και αζώτου. Επίσης, προστίθεται επιπλέον ποσότητα στερεού καταλύτη (φερροκενίου). Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έλαβαν χώρα πειράματα με διαφορετικές ποσότητες μελαμίνης και φερροκενίου, ώστε να εξεταστεί η πιθανή επίδραση της ποσότητας τους στη σύνθεση των N-CNTs, οι οποίες αναφέρονται στην ενότητα 5.2.4.

#### **5.2.3 Διαδικασία Θερμόλυσης**

Μετά την προσθήκη των υποστρωμάτων  $\text{SiO}_2$ , καθώς και των απαραίτητων αντιδραστηρίων εντός του σωλήνα χαλαζία, ακολουθεί η δημιουργία δυναμικού κενού στο εσωτερικό αυτού. Για τον λόγο αυτό ο σωλήνας χαλαζία προσαρμόζεται στην διάταξη που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.4, η οποία αποτελείται από μία γραμμή κενού, συνδεδεμένη με μία αντλία κενού και από μία γραμμή αργού (Ar), συνδεδεμένη με φιάλη πεπιεσμένου Ar. Η διαδικασία με την οποία επιτυγχάνεται η δημιουργία κενού εντός του σωλήνα είναι η εξής:

- Αρχικά, τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού για 10 min
- Εν συνεχεία, ανοίγεται η παροχή Ar ώστε να υπάρχει ροή αργού μέσα από τον σωλήνα για 10 λεπτά, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου, του οποίου η παρουσία μπορεί να προκαλέσει οξείδωση του καταλύτη.
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2-3 φορές.
- Τέλος, δημιουργείται κενό εντός του σωλήνα και ακολουθεί η σφράγιση αυτού με οξυγονοκόλληση (Εικόνα 5.5)



Εικόνα 5.4: Διάταξη κενού



Εικόνα 5.5: Διαδικασία οξυγονοκόλλησης με σκοπό την σφράγιση του σωλήνα χαλαζία.

Μετά την σφράγιση του σωλήνα χαλαζία ακολουθεί η τοποθέτησή του στον φούρνο που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.6, όπου και λαμβάνει χώρα η διαδικασία θερμόλυσης για χρονικό διάστημα 12 h σε θερμοκρασίες 900°C και 950°C.



Εικόνα 5.6: Ο φούρνος εντός του οποίου τοποθετείται ο σωλήνας χαλαζία με σκοπό την διεξαγωγή της διαδικασίας θερμόλυσης.

Μετά το πέρας των 12 h, ο σωλήνας χαλαζία ανοίγεται με τη βοήθεια λίμας και συλλέγονται τα υποστρώματα πυριτίου, στα οποία έχει επιτευχθεί η σύνθεση των N-CNTs. Στην Εικόνα 5.7 παρουσιάζεται ο σωλήνας χαλαζία καθώς και τα υποστρώματα SiO<sub>2</sub> μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας θερμόλυσης.



Εικόνα 5.7: Ο σωλήνας χαλαζία και τα υποστρώματα SiO<sub>2</sub> μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας θερμόλυσης

## 5.2.4 Παρουσίαση Δειγμάτων

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι παράμετροι που μελετήθηκαν κατά την διαδικασία της θερμόλυσης. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι κωδικοί των δειγμάτων των N-CNTs που προετοιμάστηκαν με την μέθοδο της θερμόλυσης μελετώντας διάφορες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων μελαμίνης και στερεού καταλύτη φερροκενίου αλλά και δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.1. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων σύνθεσης N-CNTs.

Κωδικός Δείγματος	Ποσότητα Στερεού Φερροκενίου [mg]	Ποσότητα Μελαμίνης [mg]	Θερμοκρασία (°C)
Φ3M10_900	3	10	900
Φ3M20_900	3	20	900
Φ3M30_900	3	30	900
Φ3M40_900	3	40	900
Φ3M50_900	3	50	900
Φ6M20_900	6	20	900
Φ3M10_950	3	10	950
Φ3M20_950	3	20	950
Φ3M30_950	3	30	950
Φ3M40_950	3	40	950

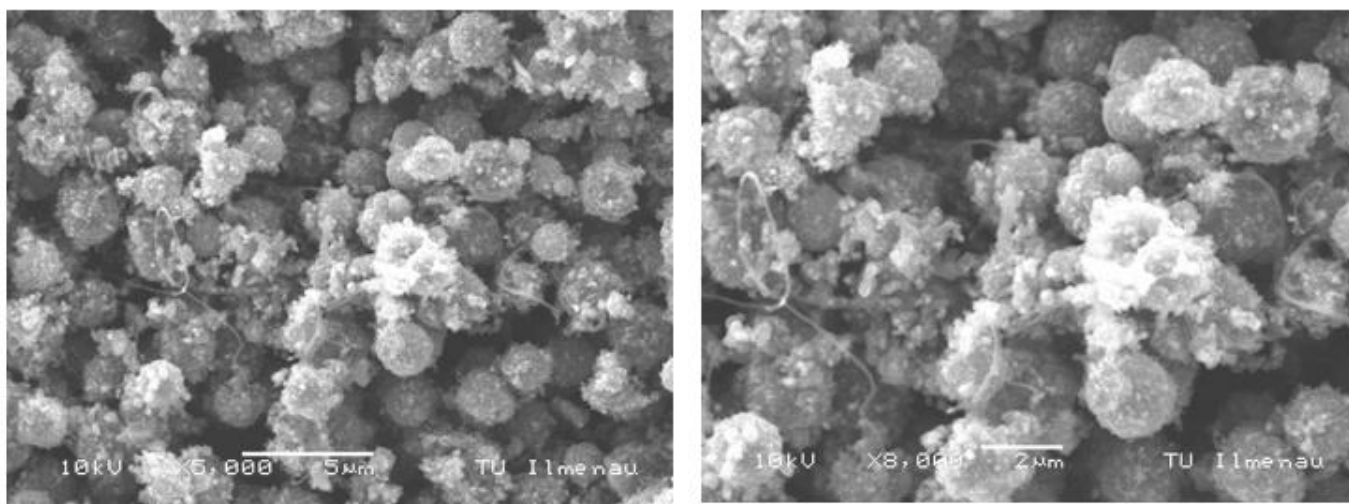
## Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και Συζήτηση

### 6.1 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

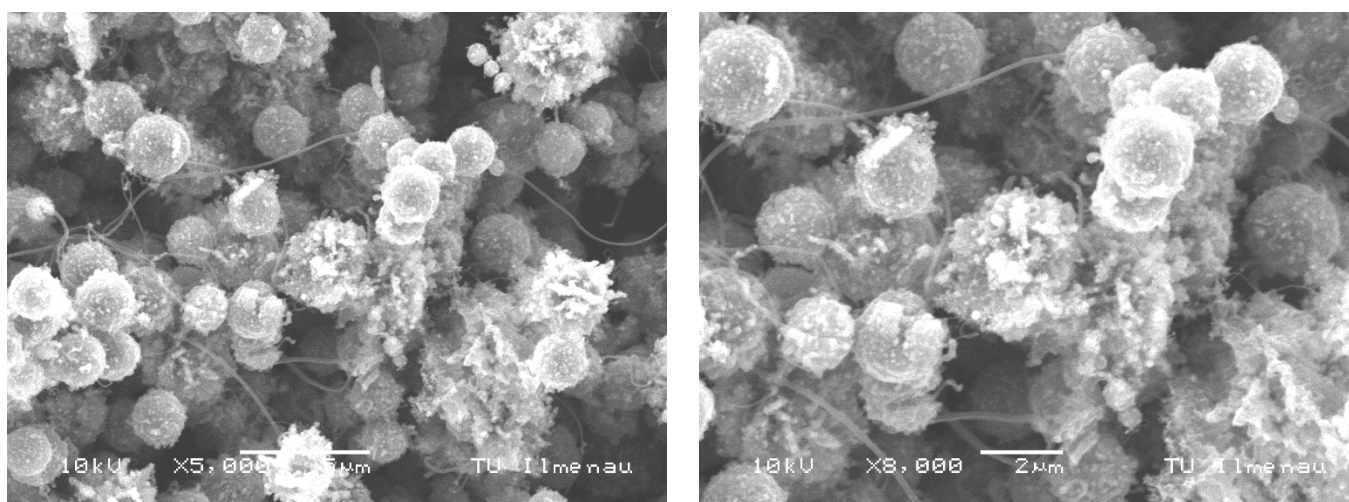
Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού SEM που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα των N-doped CNTs, που παρήχθησαν μέσω της θερμόλυσης, με σκοπό την μελέτη της μορφολογίας τους καθώς και της επίδρασης των παραμέτρων σύνθεσης (ποσότητες πρόδρομων ενώσεων, θερμοκρασία) στα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους.

Αρχικά, παρατίθενται οι εικόνες SEM των δειγμάτων Φ3\_M10\_900, Φ3\_M20\_900, Φ3\_M30\_900, Φ3\_M40\_900 και Φ3\_M50\_900, που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης σε θερμοκρασία 900 °C. Υπενθυμίζεται ότι σε όλα τα παραπάνω δείγματα έχει χρησιμοποιηθεί διαφορετική ποσότητα μελαμίνης (10 mg, 20 mg, 30 mg, 40 mg και 50 mg) κατά τη διαδικασία θερμόλυσης.

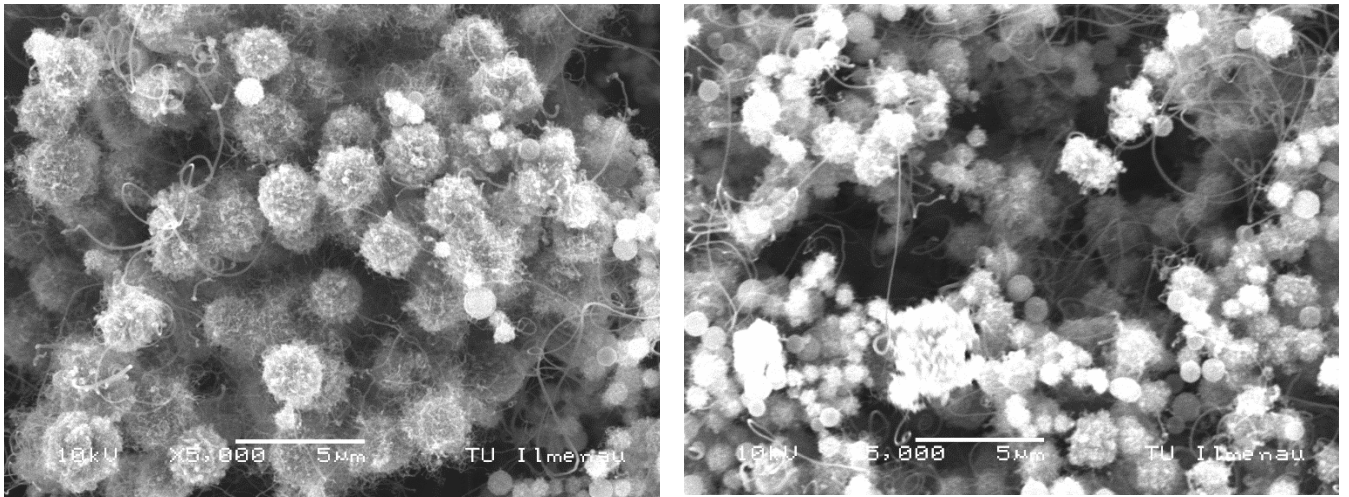
Από τις παρακάτω εικόνες SEM διαπιστώνεται ο σχηματισμός νανοσωλήνων άνθρακα σε όλα τα δείγματα καθώς και η παρουσία σωματιδίων σφαιρικού σχήματος. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι καθώς η ποσότητα της μελαμίνης αυξάνεται, ο αριθμός των νανοσωλήνων άνθρακα που σχηματίζεται στην επιφάνεια των υποστρωμάτων SiO<sub>2</sub> αυξάνεται, ενώ παράλληλα μειώνεται ο αριθμός των συσσωματωμένων σφαιριδίων. Έτσι, φαίνεται ότι στα δείγματα Φ3\_M30\_900, Φ3\_M40\_900 και Φ3\_M50\_900 έχει σχηματιστεί μεγαλύτερος αριθμός νανοσωλήνων άνθρακα. Σε ό,τι αφορά τα σφαιρικά σωματίδια, πιθανόν αποδίδονται σε άμορφο άνθρακα ή/και σε υπολείμματα καταλύτη, ο οποίος δεν αντέδρασε κατά τη διαδικασία της θερμόλυσης.



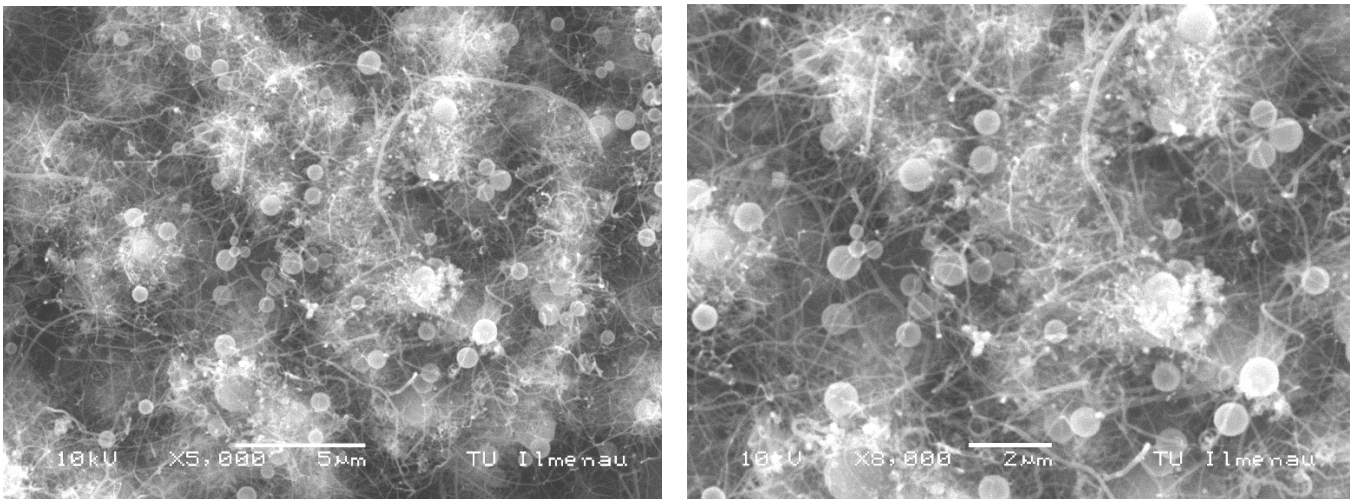
Εικόνα 6.1: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M10\_900 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



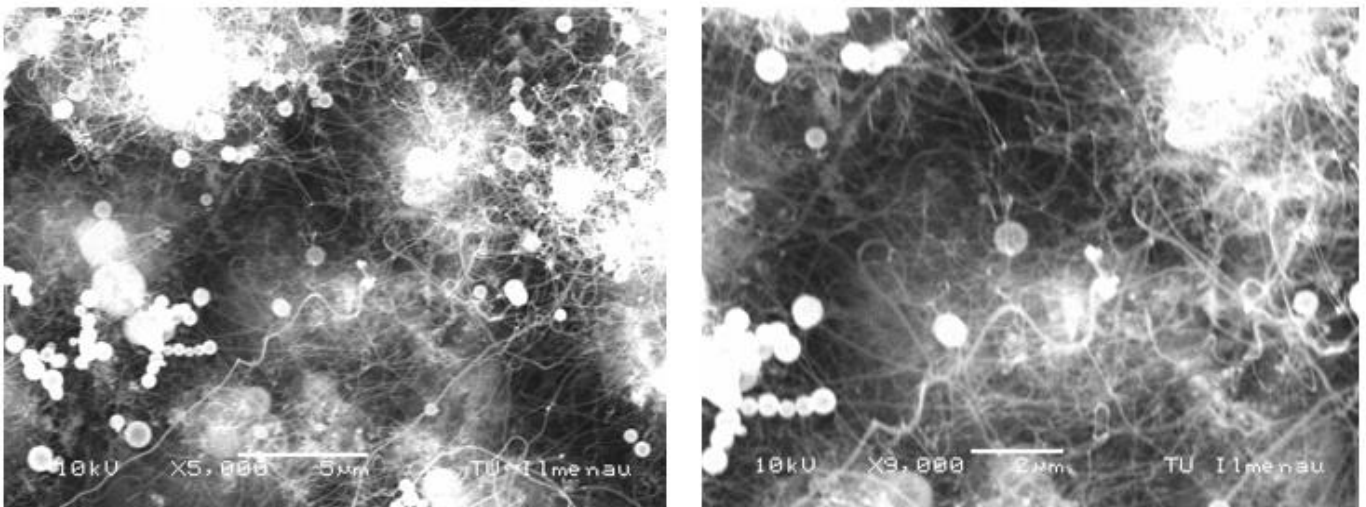
Εικόνα 6.2: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M20\_900 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 6.3: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M30\_900 στην ίδια μεγέθυνση.



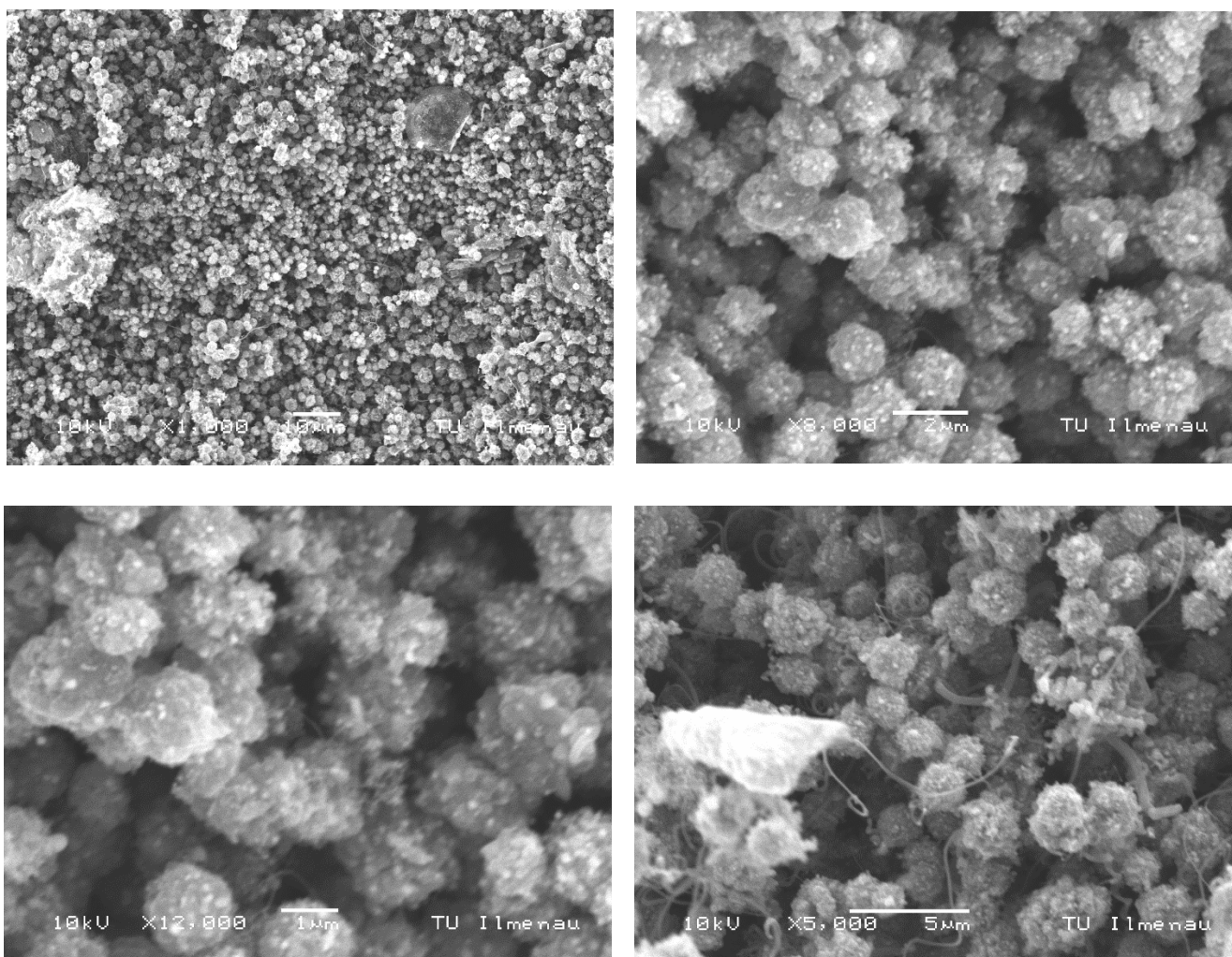
Εικόνα 6.4: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M40\_900 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 6.5: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M50\_900 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

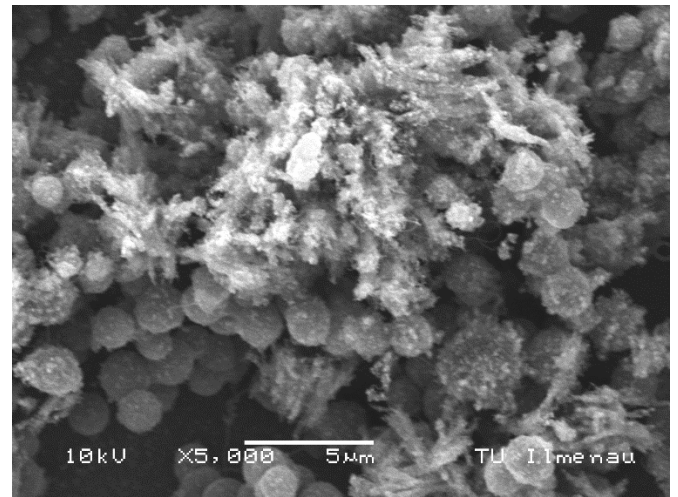
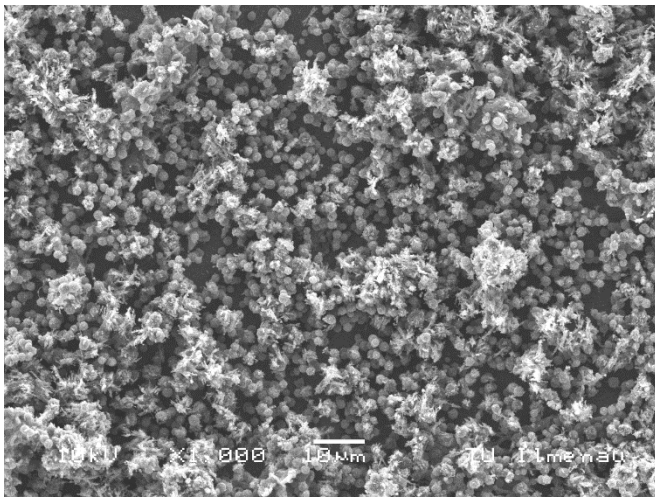


Στην συνέχεια, παρατίθενται εικόνες SEM του δείγματος Φ6\_M20\_900, προκειμένου να γίνει σύγκριση με την αντίστοιχη εικόνα SEM του δείγματος Φ3\_M20\_900, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας του καταλύτη στα τελικά μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα. Υπενθυμίζεται ότι το δείγμα Φ6\_M20\_900 συντέθηκε χρησιμοποιώντας διπλάσια ποσότητα στερεού φερροκενίου σε σύγκριση με το Φ3\_M20\_900, ενώ η ποσότητα μελαμίνης (20 mg) και η θερμοκρασία (900 °C) διατηρήθηκαν σταθερές. Ωστόσο, όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η μορφολογία του δείγματος Φ6\_M20\_900 είναι παρόμοια με αυτή του Φ3\_M20\_900, καθώς έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα σφαιρικού μεγέθους, τα οποία πιθανόν αποδίδονται σε άμορφο άνθρακα ή/και σε υπολείμματα καταλύτη, ενώ παράλληλα σχηματίζεται ένας μικρός αριθμός νανοσωλήνων άνθρακα. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στη μικρή ποσότητα μελαμίνης (20 mg), η οποία δεν ήταν αρκετή για μία επιτυχή ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα. Αντίθετα, φαίνεται ότι για ποσότητα μελαμίνης άνω των 30 mg, σχηματίζεται ένας ικανοποιητικός αριθμός νανοσωλήνων άνθρακα.

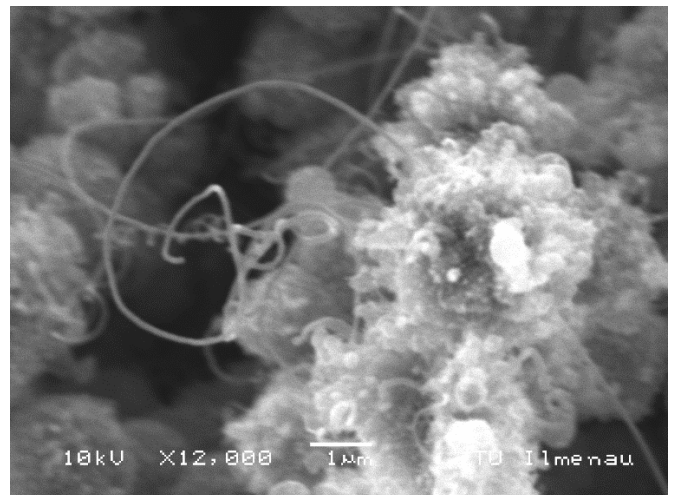
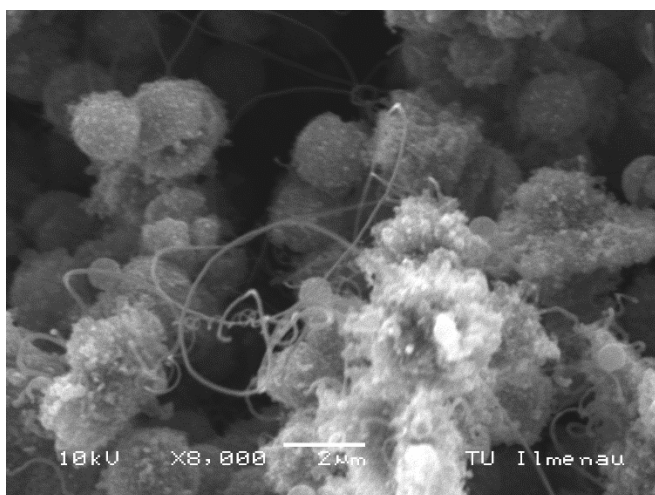
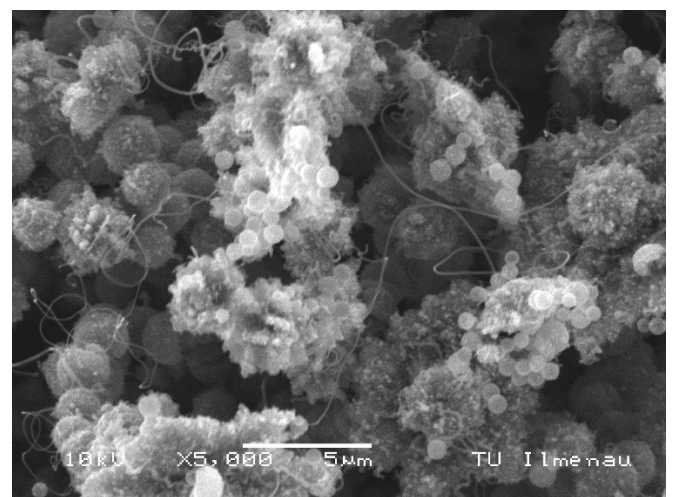
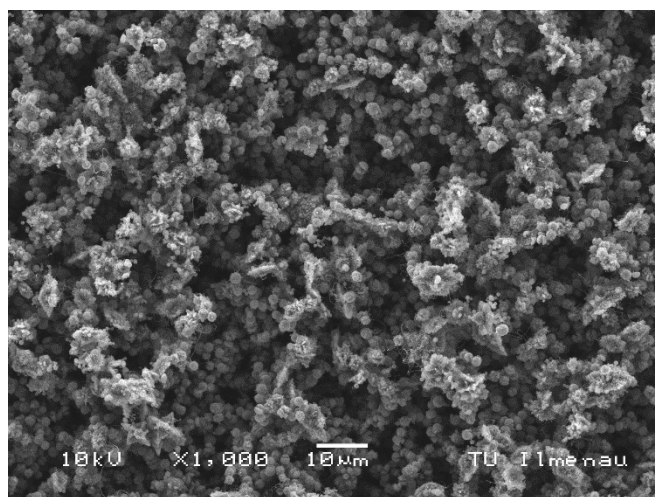


Εικόνα 6.6: Εικόνες SEM του δείγματος Φ6\_M20\_900 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

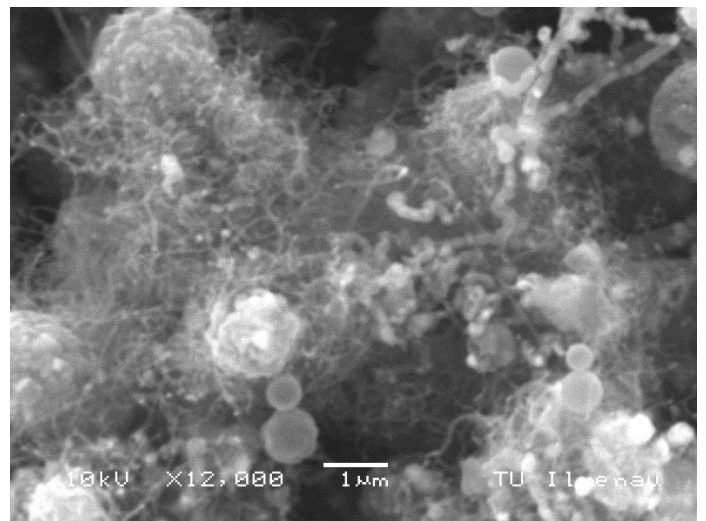
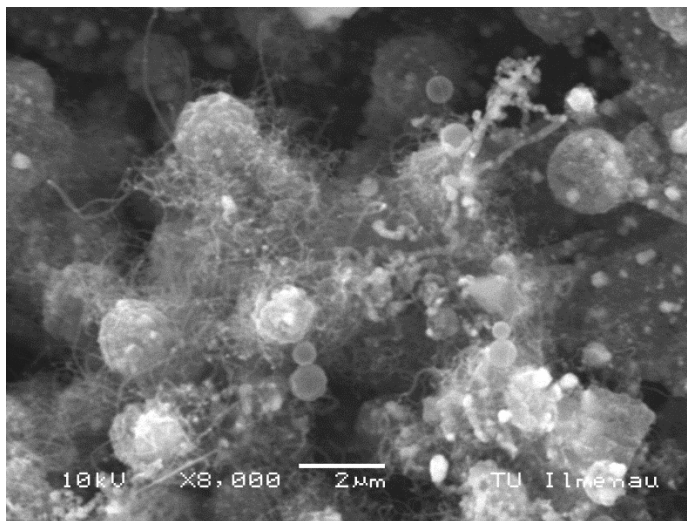
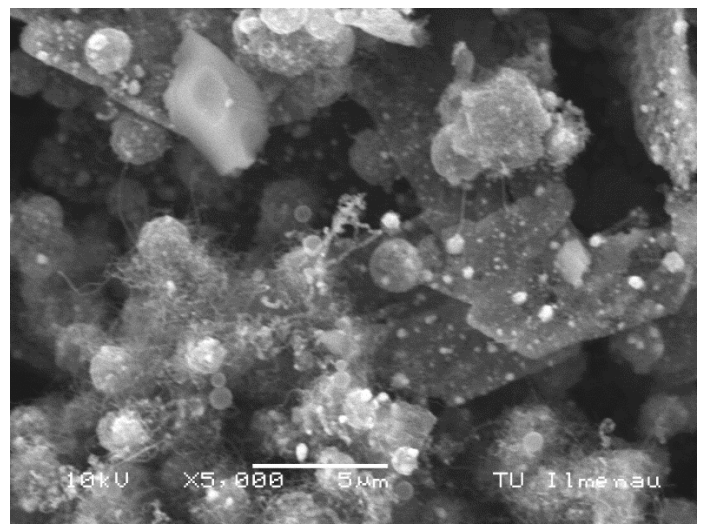
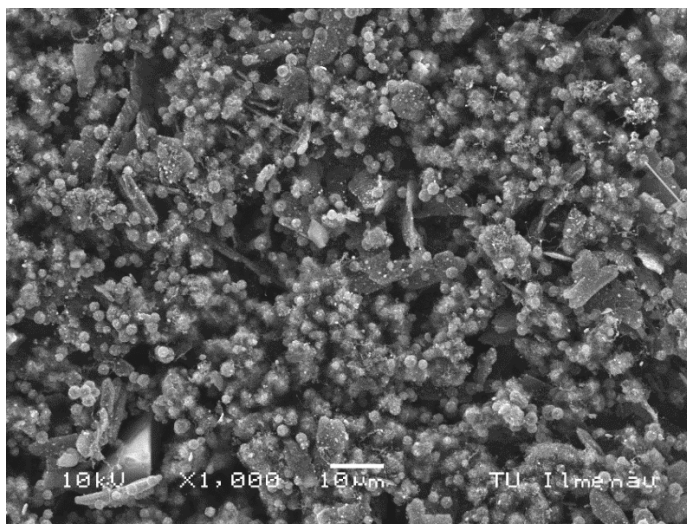
Ακολούθως, παρατίθενται οι εικόνες SEM των δειγμάτων Φ3\_M10\_950, Φ3\_M20\_950, Φ3\_M30\_950 και Φ3\_M40\_950 που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης σε θερμοκρασία 950 °C. Υπενθυμίζεται ότι σε όλα τα παραπάνω δείγματα έχει χρησιμοποιηθεί διαφορετική ποσότητα μελαμίνης (10 mg, 20 mg, 30 mg και 40 mg) κατά τη διαδικασία θερμόλυσης. Από τις εικόνες SEM των δειγμάτων που συντέθηκαν σε θερμοκρασία 950 °C παρατηρείται ο σχηματισμός νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς και σφαιρικών συσσωματωμάτων, τα οποία πιθανόν αποδίδονται σε άμορφο άνθρακα ή/και σε υπολείμματα καταλύτη. Όπως και στην περίπτωση θερμόλυσης σε θερμοκρασία 900 °C, έτσι και στους 950 °C φαίνεται ότι η ποσότητα μελαμίνης που χρησιμοποιείται έχει σημαντική επίδραση στον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα. Έτσι, καθώς αυτή αυξάνεται, ο αριθμός των νανοσωλήνων άνθρακα επίσης αυξάνεται.



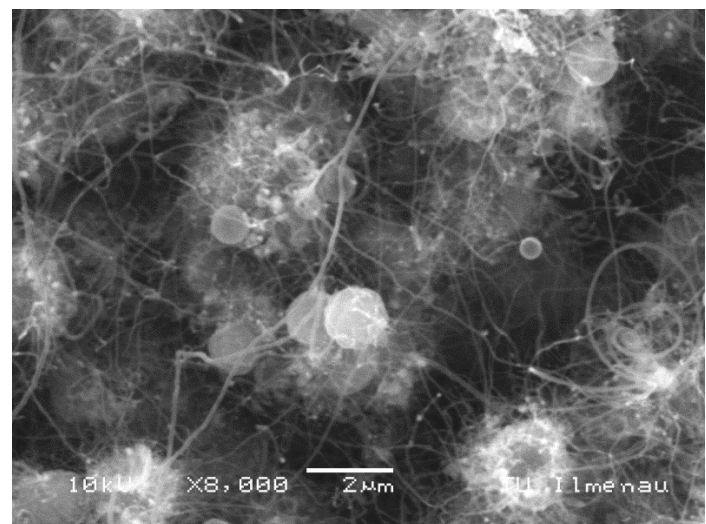
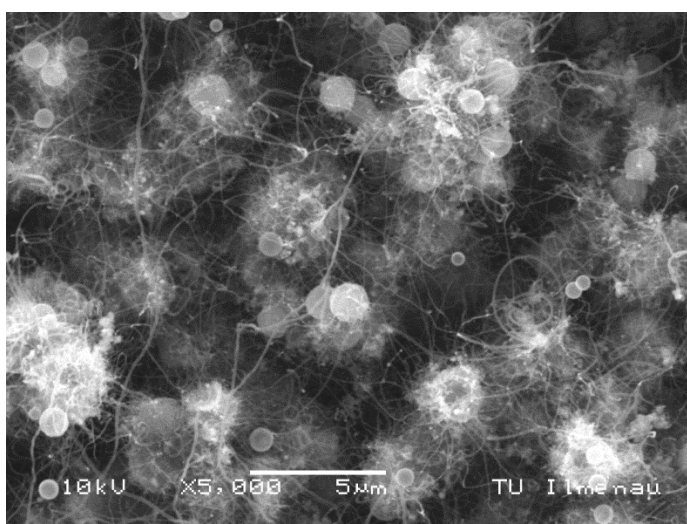
Εικόνα 6.7: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M10\_950 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 6.8: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M20\_950 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



*Εικόνα 6.9: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M30\_950 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.*

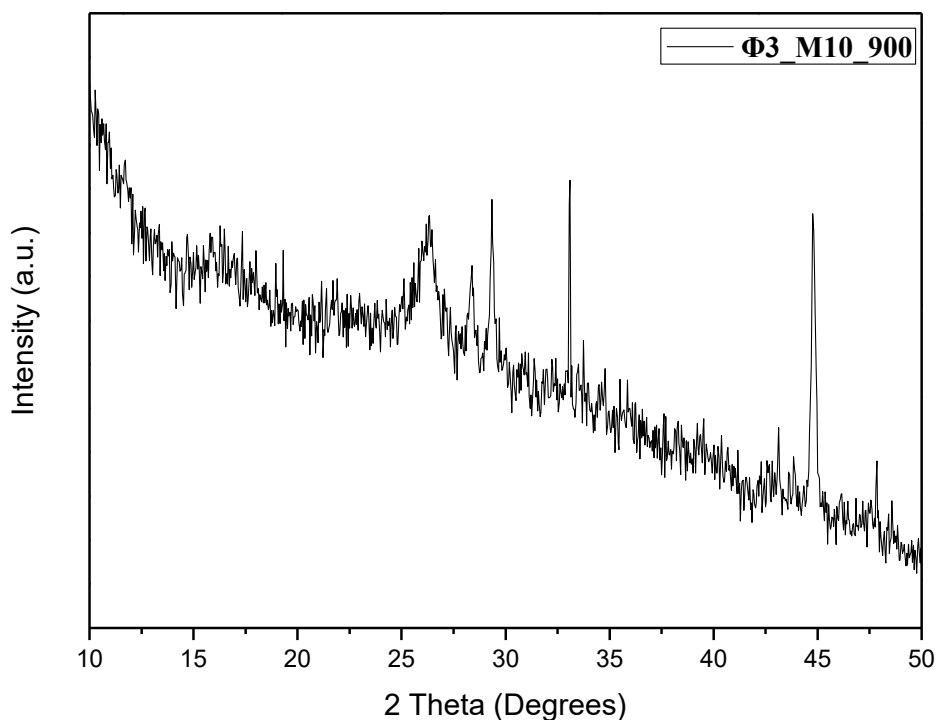


*Εικόνα 6.10: Εικόνες SEM του δείγματος Φ3\_M40\_950 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.*

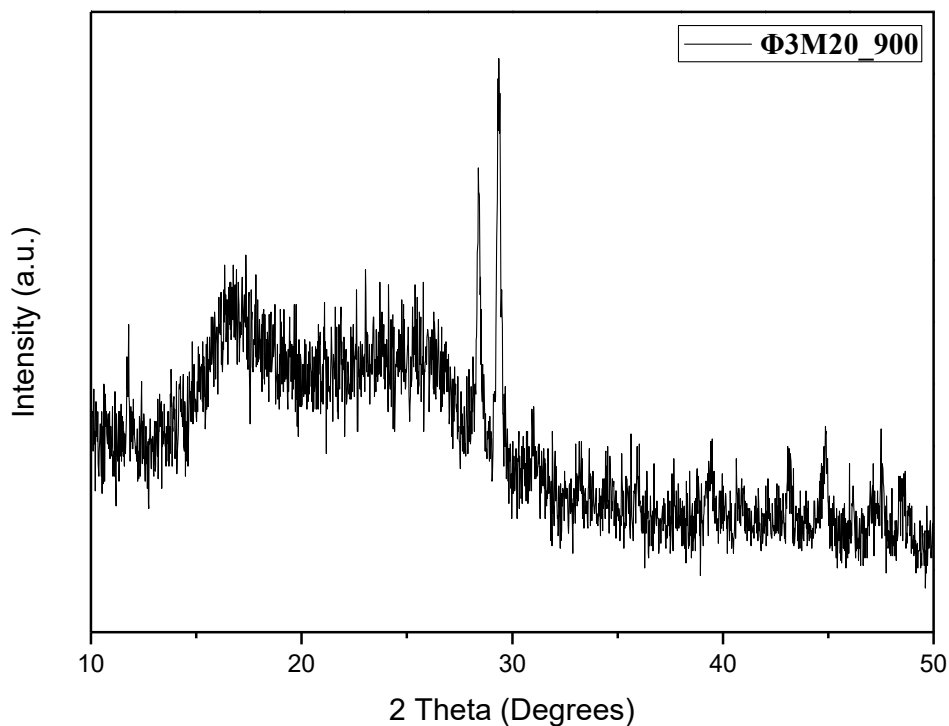
## 6.2 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ. Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα φάσματα XRD όλων των δειγμάτων N-doped CNTs.

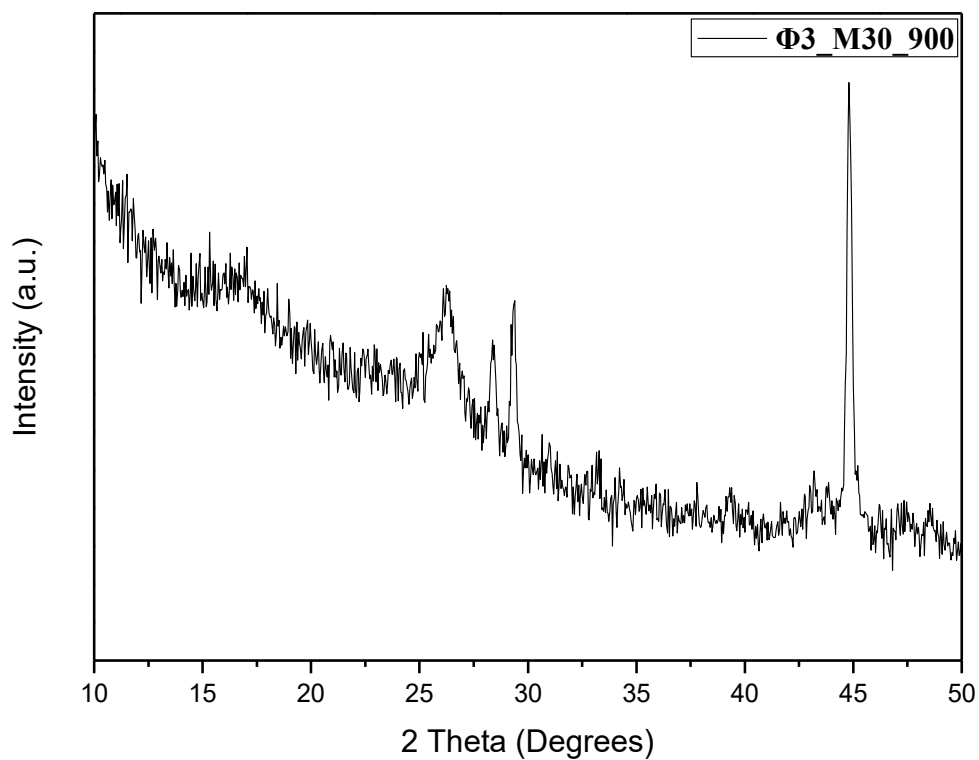
Αρχικά, παρουσιάζονται τα φάσματα XRD των δειγμάτων Φ3\_M10\_900, Φ3\_M20\_900, Φ3\_M30\_900, Φ3\_M40\_900, Φ3\_M50\_900 και Φ6\_M20\_900 που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης σε θερμοκρασία 900 °C.



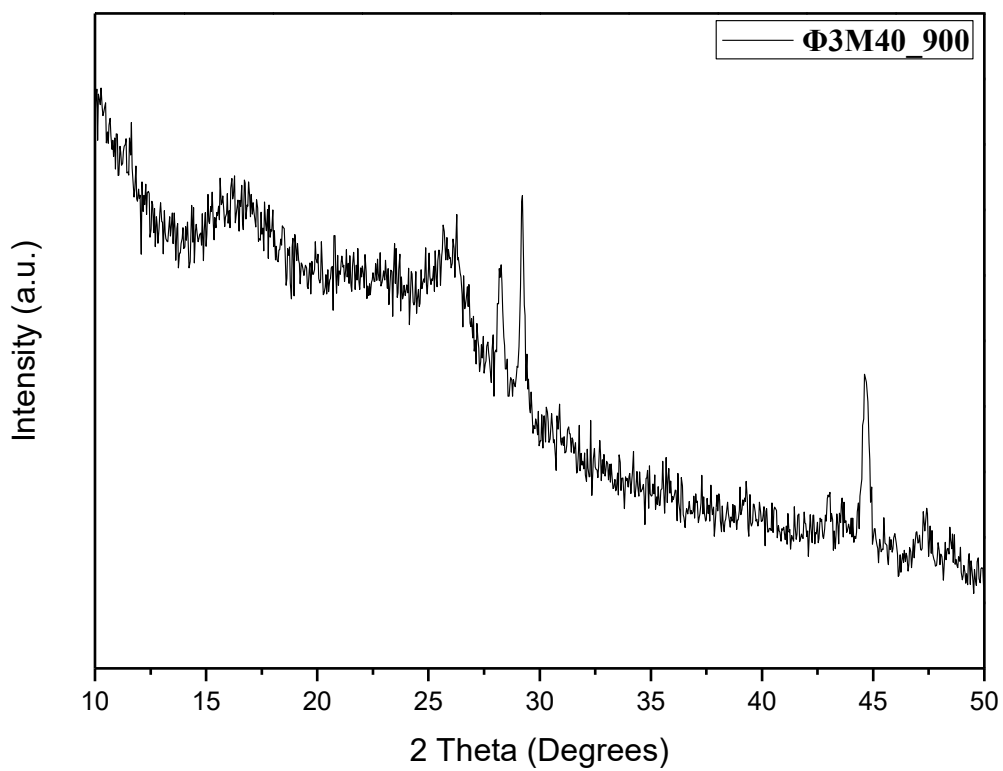
Σχήμα 6.1: Φάσμα XRD του δείγματος Φ3\_M10\_900.



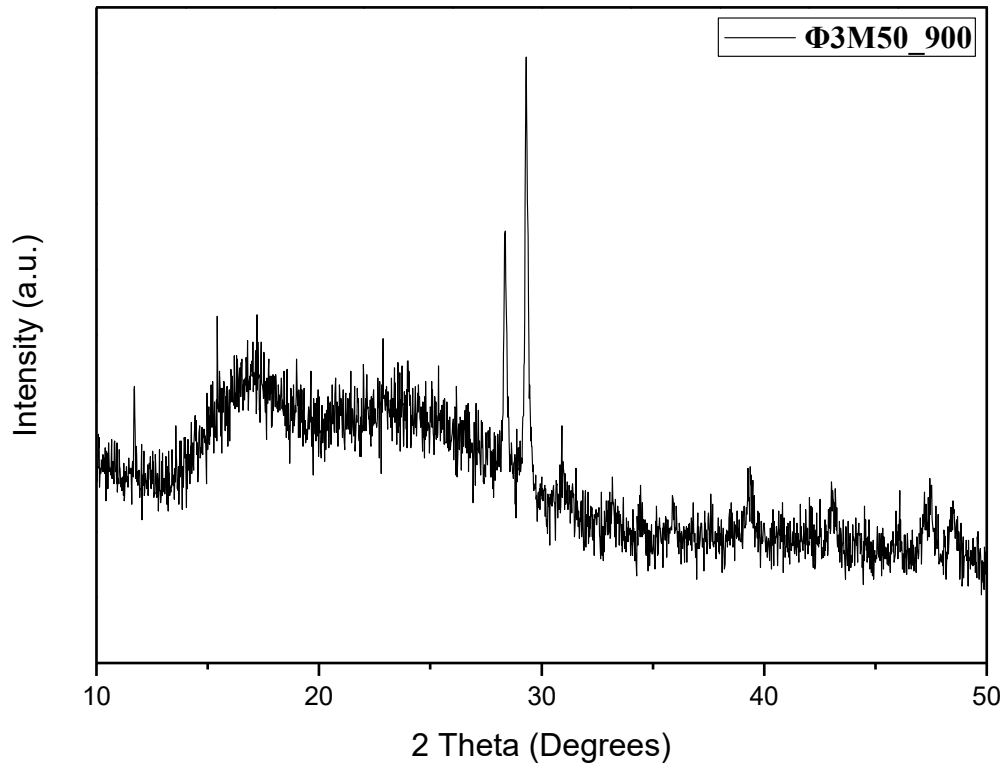
Σχήμα 6.2: Φάσμα XRD του δείγματος Φ3\_M20\_900.



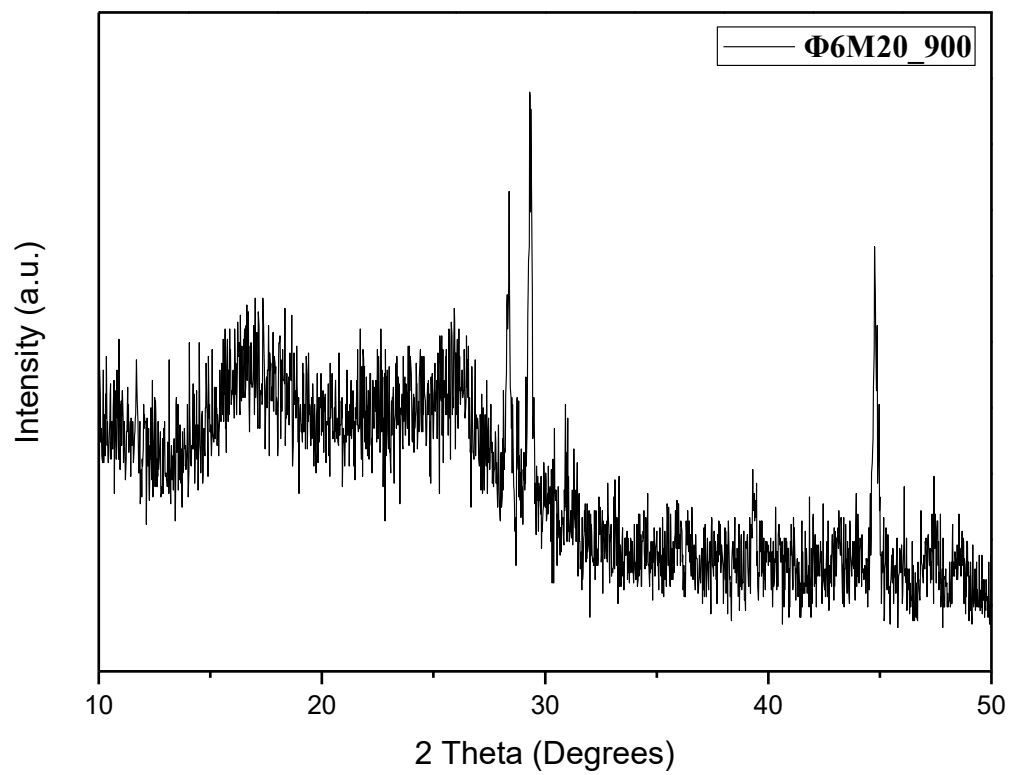
Σχήμα 6.3: Φάσμα XRD του δείγματος Φ3\_M30\_900.



Σχήμα 6.4: Φάσμα XRD του δείγματος Φ3\_M40\_900.



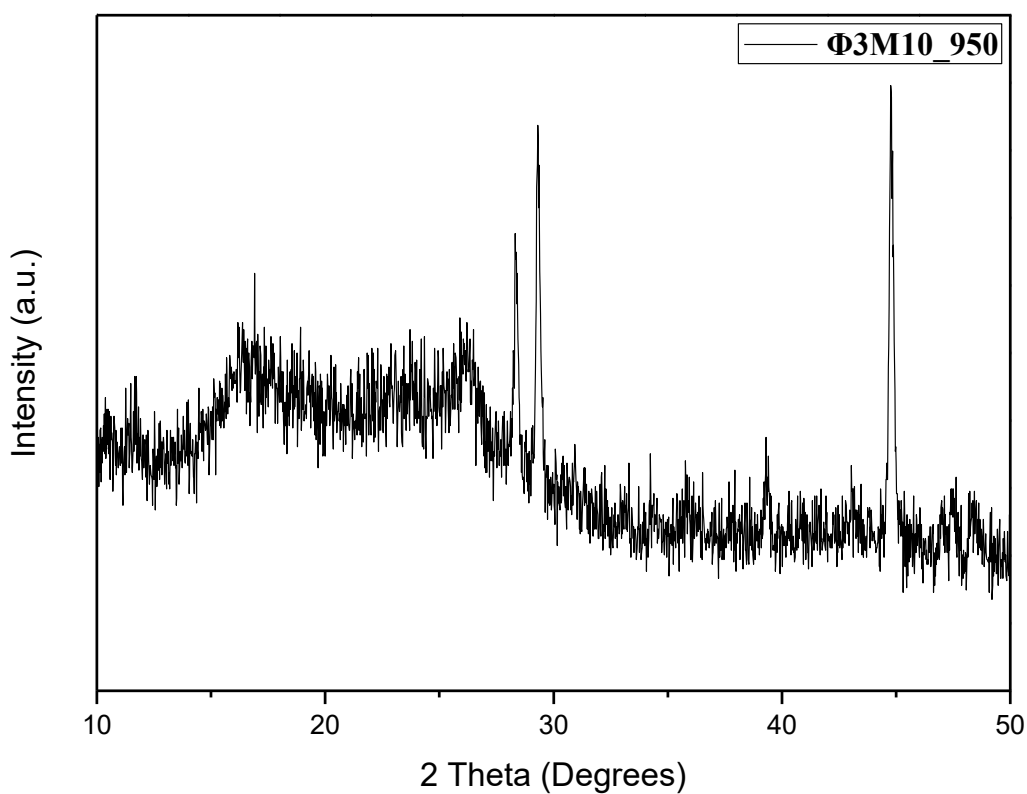
Σχήμα 6.5: Φάσμα XRD του δείγματος Φ3\_M50\_900.



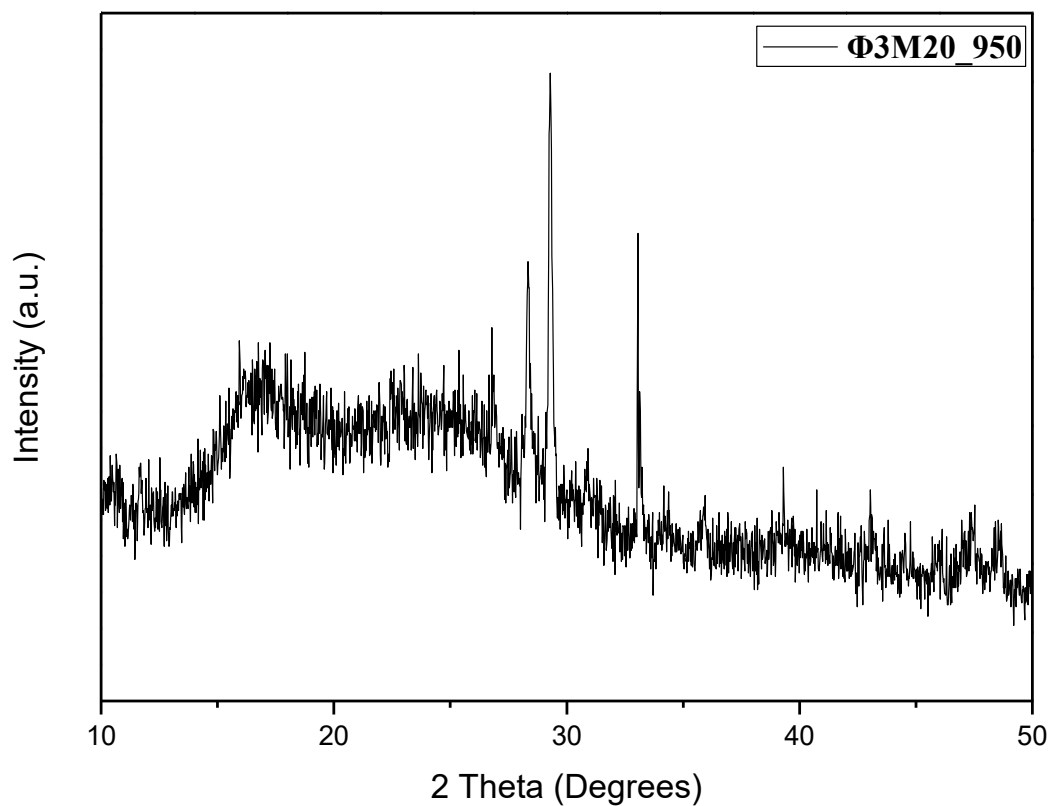
Σχήμα 6.6: Φάσμα XRD του δείγματος Φ6\_M20\_900.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, σε όλα τα φάσματα XRD παρουσιάζεται η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης των νανοσωλήνων άνθρακα σε τιμή  $2\theta$  ίση με  $26^\circ$ , η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρατηρείται ότι η κορυφή αυτή σε όλα τα δείγματα εμφανίζεται σχετικά ευρεία, γεγονός που πιθανόν υποδηλώνει ότι η εισαγωγή αζώτου έχει προκαλεί ατέλειες στο γραφενικό πλέγμα και άρα μείωση της κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, η εισαγωγή αζώτου επιβεβαιώνεται από τη παρουσία μίας ευρείας κορυφής σε τιμή  $2\theta \sim 16^\circ$ , η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποδίδεται σε νανοσωλήνες άνθρακα νοθευμένους με άζωτο. Ακόμη, η κορυφή σε τιμή  $2\theta$  ίση με  $45^\circ$  αντιστοιχεί στο καρβίδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), το οποίο αποτελεί κατάλοιπο της διαδικασίας σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα. <sup>[134-136]</sup> Οι κορυφές σε τιμές  $2\theta$  ίσες με  $28^\circ$  και  $29^\circ$  πολύ πιθανόν να αποδίδεται σε υπόστρωμα πυριτίου. <sup>[137-138]</sup>

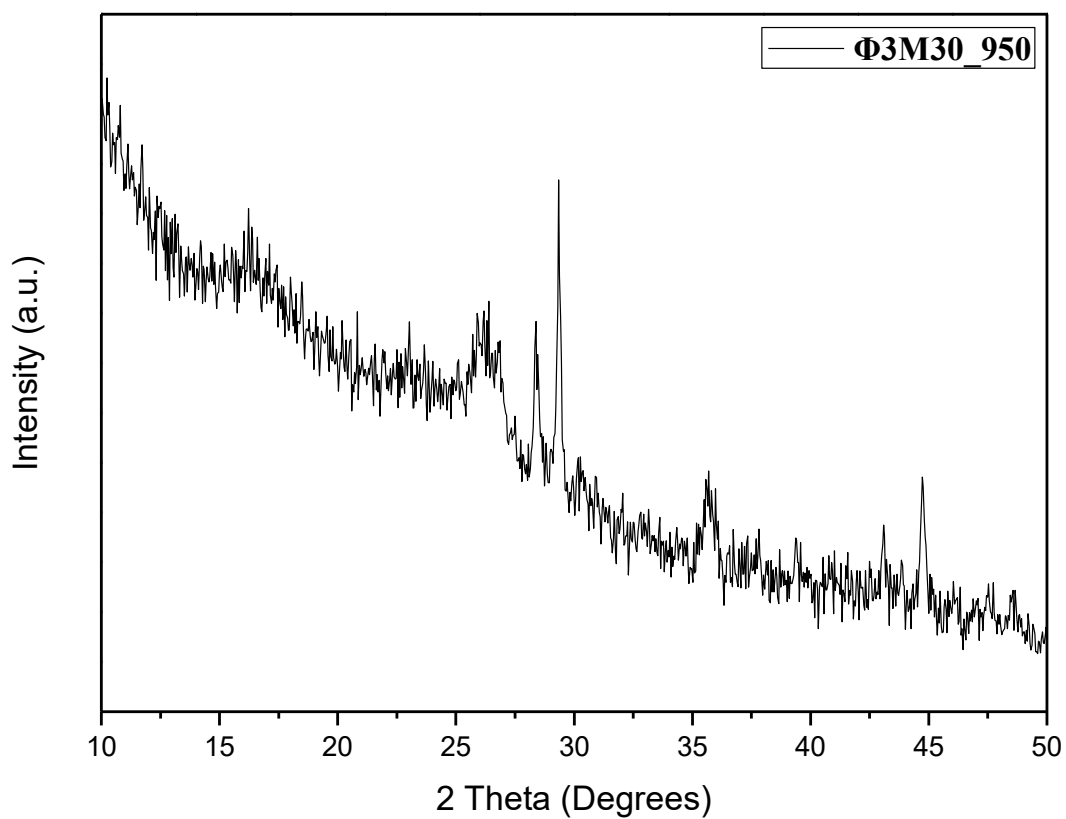
Εν συνεχεία ακολουθούν τα φάσματα XRD των δειγμάτων  $\Phi 3\_M10\_950$ ,  $\Phi 3\_M20\_950$ ,  $\Phi 3\_M30\_950$  και  $\Phi 3\_M40\_950$ , που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης σε θερμοκρασία  $950^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 6.7: Φάσμα XRD του δείγματος  $\Phi 3\_M10\_950$ .

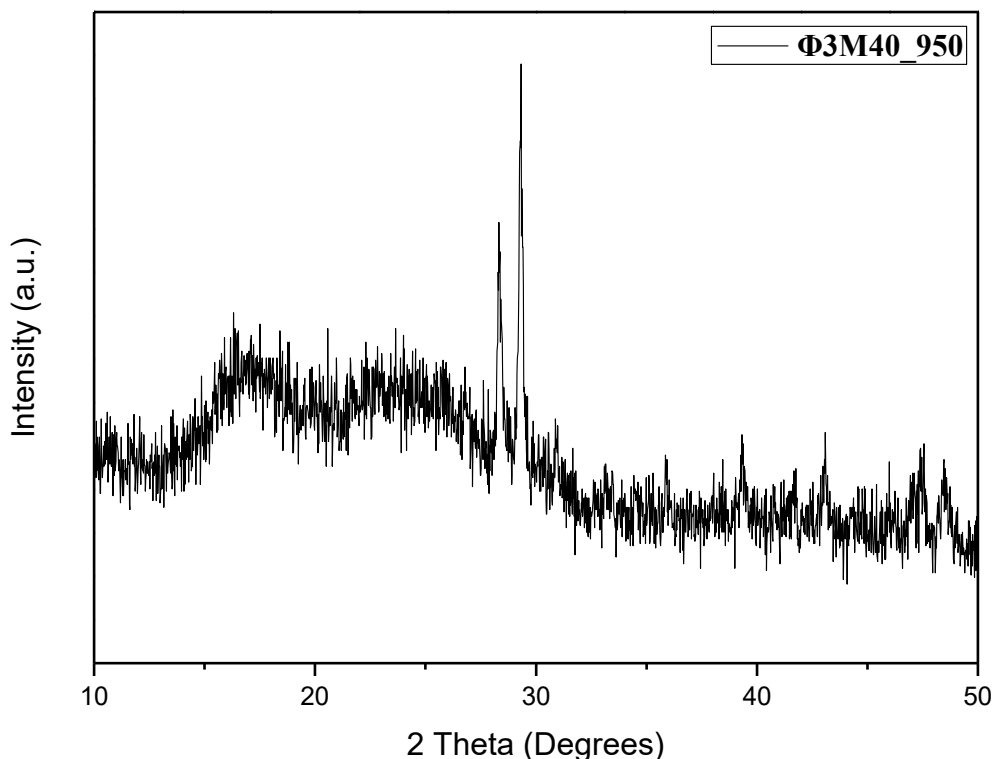


Σχήμα 6.18: Φάσμα XRD του δείγματος Φ3\_M20\_950.



Σχήμα 6.9: Φάσμα XRD του δείγματος Φ3\_M30\_950.





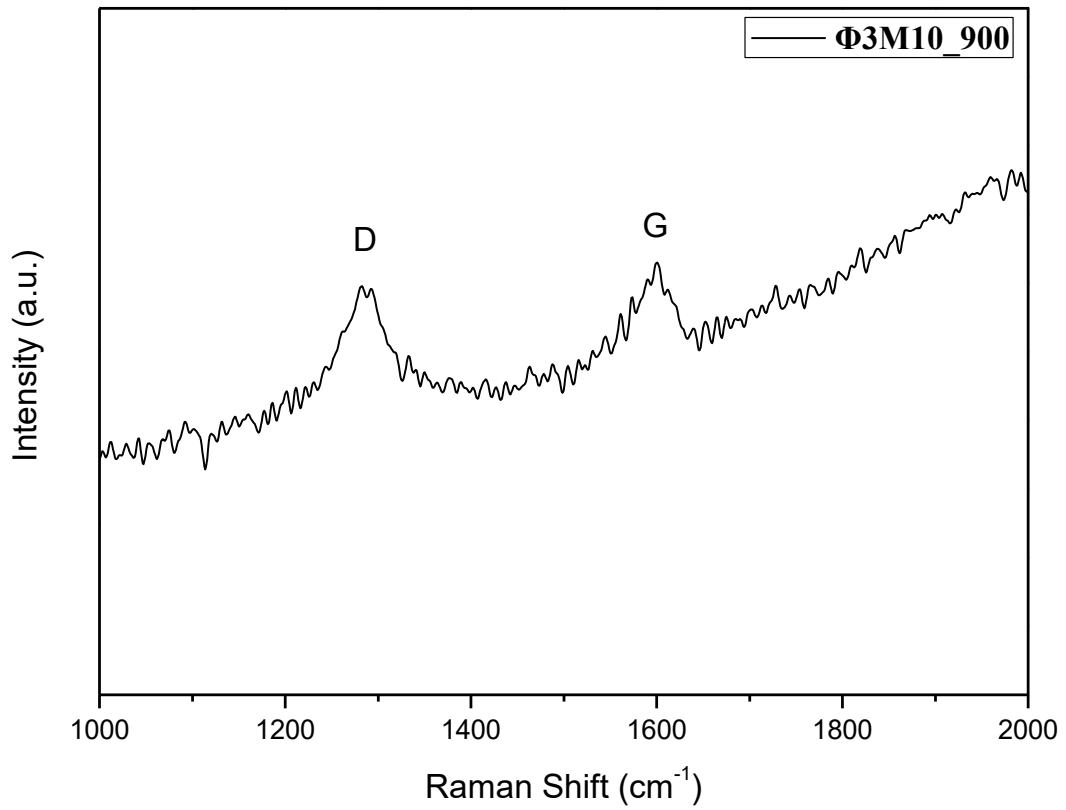
Σχήμα 6.10: Φάσμα XRD του δείγματος Φ3\_M40\_950.

Όπως και προηγουμένως, έτσι και στην περίπτωση της θερμόλυσης στους 950 °C παρατηρείται η χαρακτηριστική ευρεία κορυφή περίθλασης του επιπέδου (002) των νανοσωλήνων άνθρακα σε τιμή 2θ ίση με 26°, γεγονός που υποδεικνύει την ανάπτυξη τους στην επιφάνεια του υποστρώματος SiO<sub>2</sub>. Η κορυφή περίθλασης για 2θ = 16° είναι, επίσης, χαρακτηριστική των νανοσωλήνων άνθρακα νοθευμένων με άζωτο. Η κορυφή περίθλασης σε 2θ = 45° που εμφανίζεται στα δείγματα Φ3M10\_950 και Φ3M30\_950 αποδίδεται στην παρουσία σωματιδίων Fe<sub>3</sub>C ενώ οι κορυφές σε τιμές 2θ ίσες με 28° και 29° πολύ πιθανόν να αποδίδεται σε υπόστρωμα πυριτίου

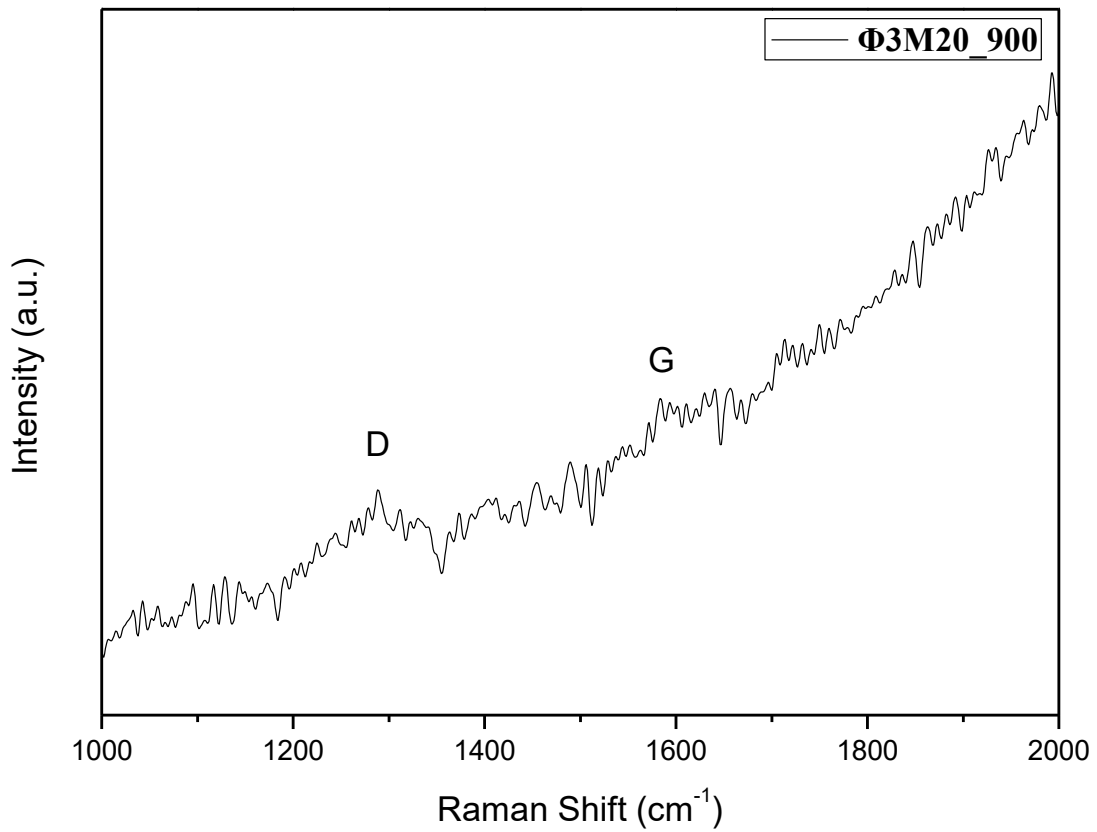
### 6.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια γρήγορη και μη καταστρεπτική φασματοσκοπική τεχνική που μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την δομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Γενικά, τα φάσματα Raman όλων των sp<sup>2</sup> υβριδισμένων νανοϋλικών άνθρακα έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό τους την εμφάνιση της κορυφής G. Αντίστοιχα, η παρουσία της κορυφής D αφορά τα sp<sup>3</sup> υβριδισμένα άτομα άνθρακα και υποδηλώνει τις ατέλειες που εμφανίζονται στο πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα. Ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) υποδηλώνει το ποσοστό των ατελειών και των παραμορφώσεων στο γραφενικό πλέγμα και αυξάνει αναλογικά με τον αριθμό των ατελειών. <sup>[139]</sup>

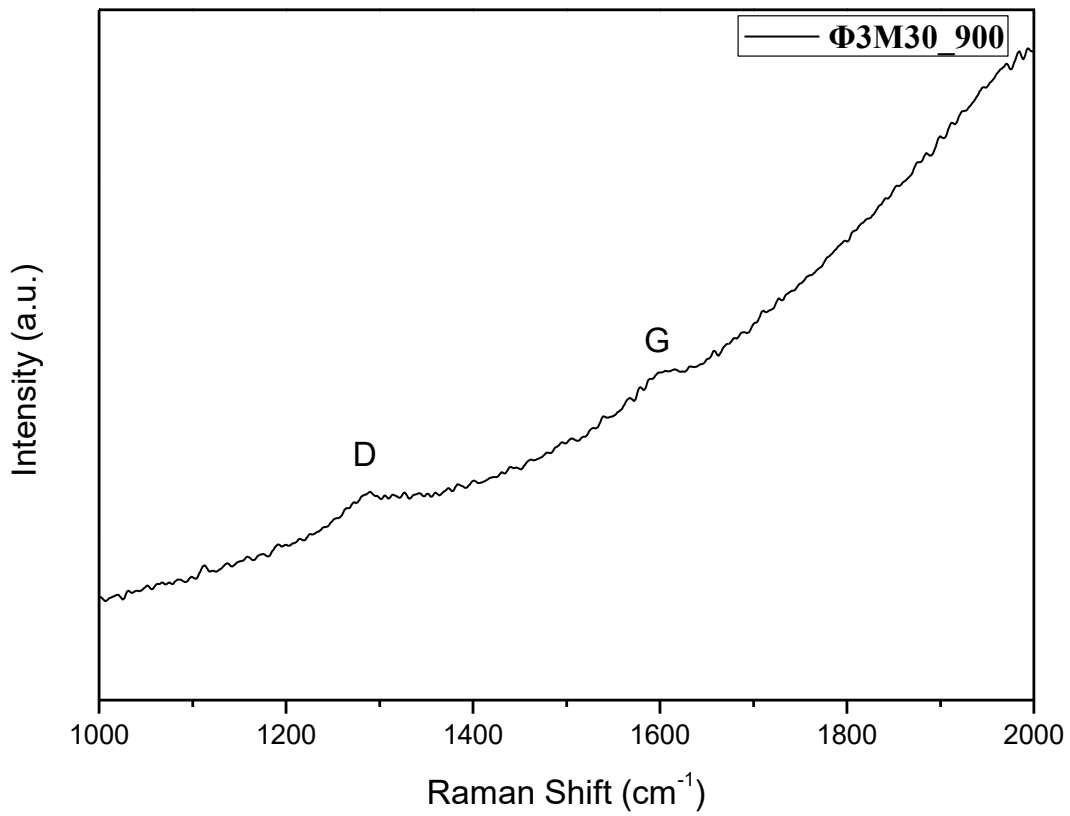
Αρχικά, παρατίθενται τα φάσματα Raman των δειγμάτων Φ3\_M10\_900, Φ3\_M20\_900, Φ3\_M30\_900, Φ3\_M40\_900, Φ3\_M50\_900 και Φ6\_M20\_900 που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης σε θερμοκρασία 900 °C. Όπως φαίνεται σε όλα τα φάσματα Raman, οι κορυφές D και G εμφανίζονται σε τιμές κυματαρίθμων ~1290 cm<sup>-1</sup> και ~1602 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Στην συνέχεια, στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζεται ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών για κάθε δείγμα. Όπως παρατηρείται, το δείγμα Φ3\_M10\_900 εμφανίζει την υψηλότερη τιμή I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> (0,93), γεγονός που υποδηλώνει ότι στο συγκεκριμένο δείγμα λαμβάνει χώρα το υψηλότερο ποσοστό ατελειών στο εξαγωνικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα. Κατά συνέπεια αποτελεί μία ένδειξη ότι έχει πραγματοποιηθεί νόθευση νανοσωλήνων άνθρακα με άζωτο.



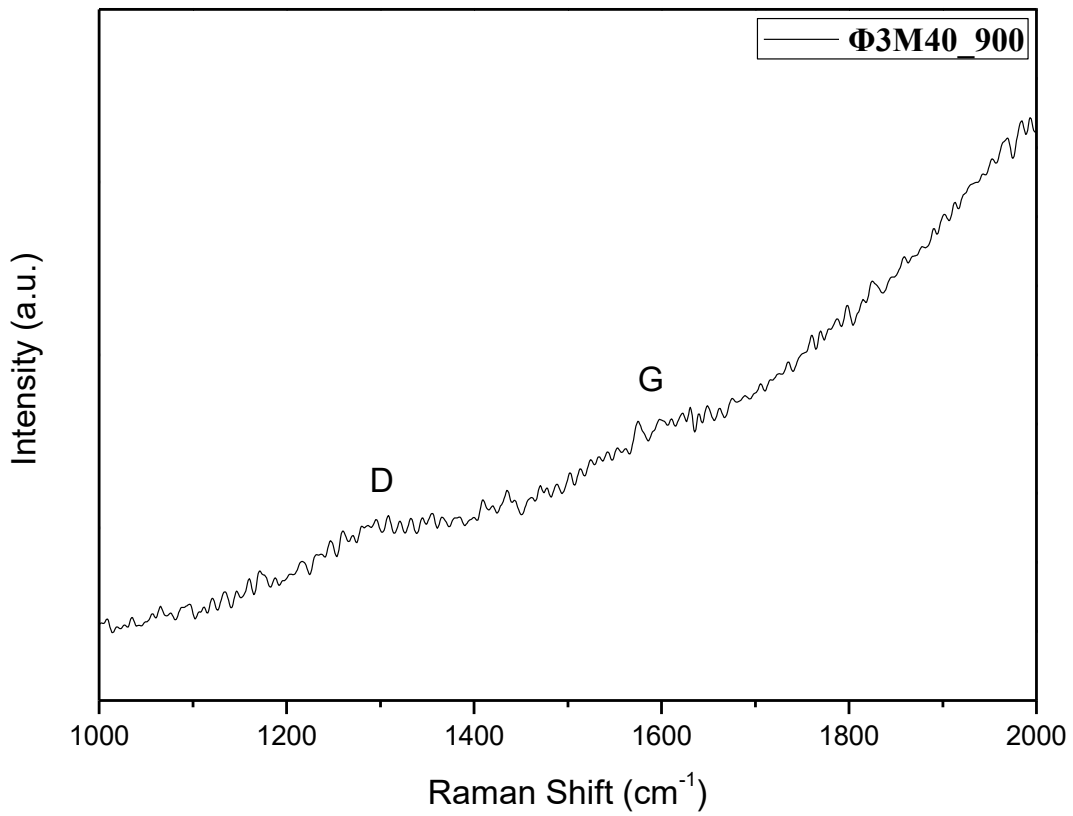
Σχήμα 6.11: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M10\_900.



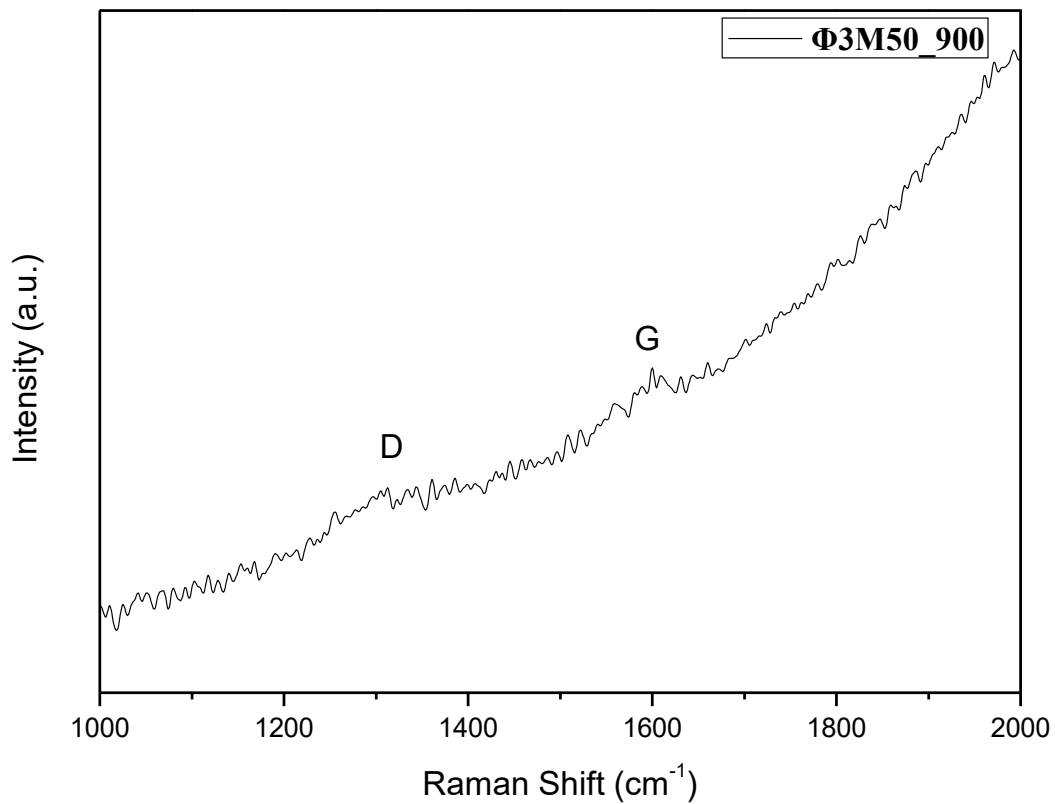
Σχήμα 6.12: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M20\_900.



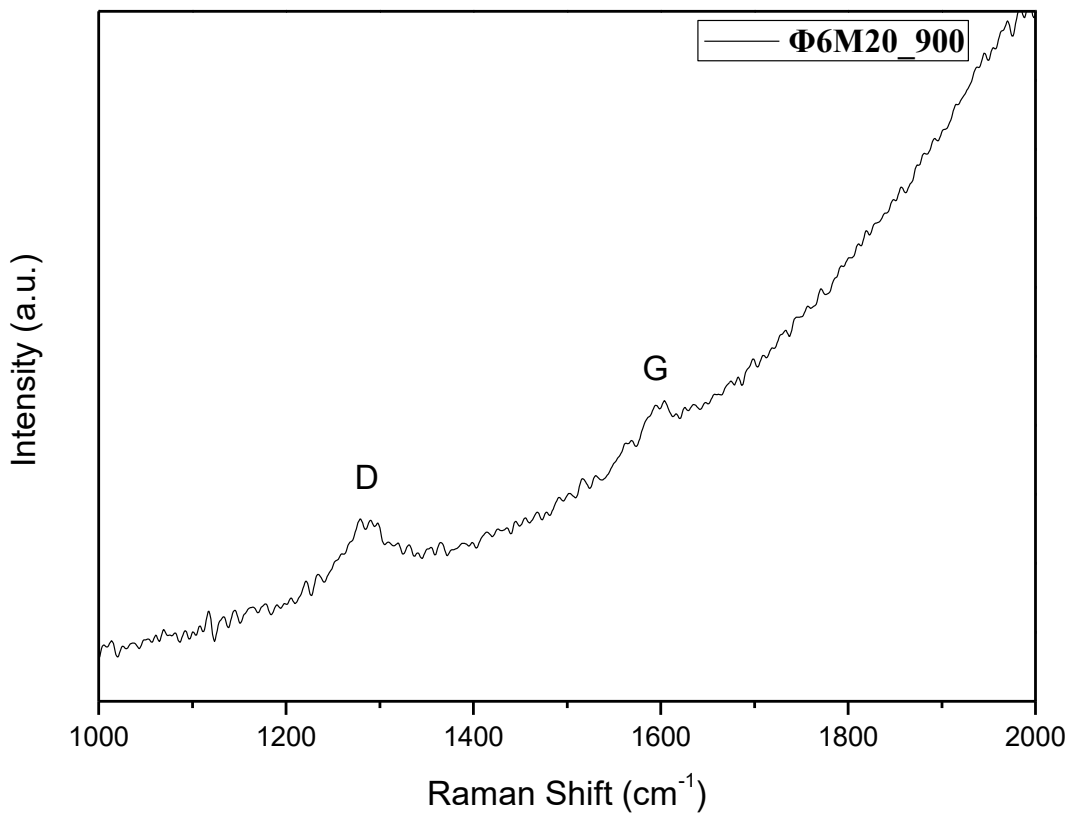
Σχήμα 6.13: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M30\_900.



Σχήμα 6.14: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M40\_900.



Σχήμα 6.15: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M50\_900.



Σχήμα 6.16: Φάσμα Raman του δείγματος Φ6M20\_900.

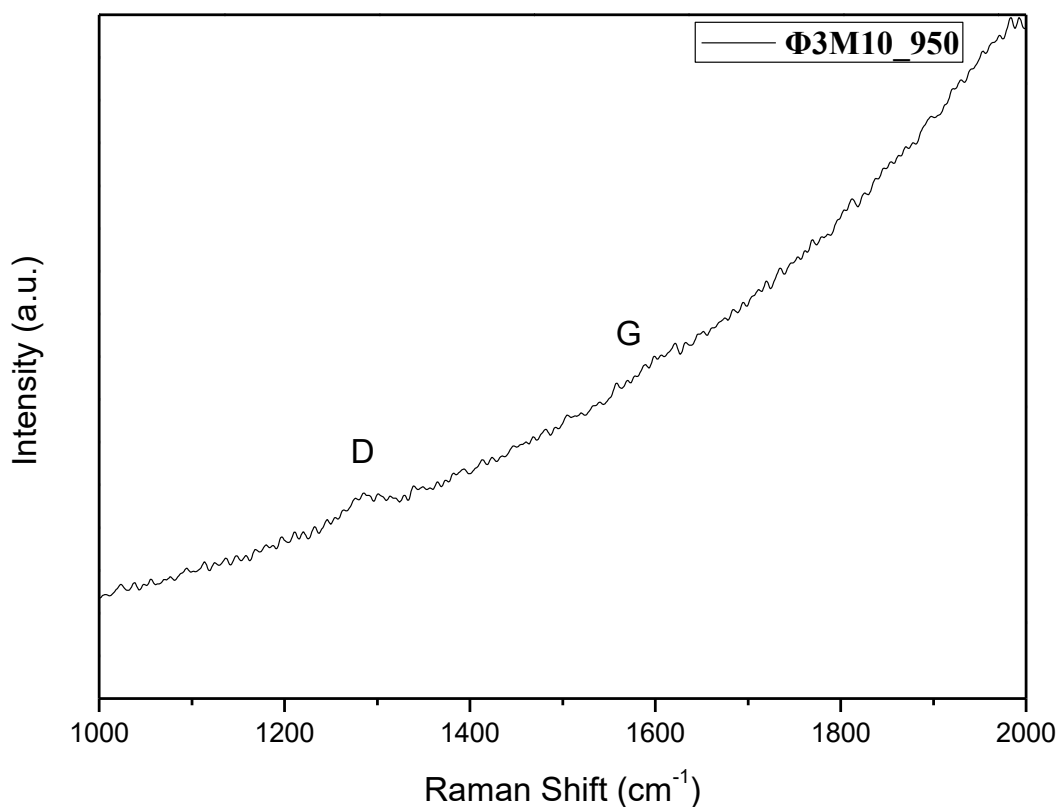
Πίνακας 6.1: Τιμές  $I_D/I_G$  των δειγμάτων που συντέθηκαν σε θερμοκρασία 900 °C.

Κωδικός Δείγματος	$I_D/I_G$
Φ3_M10_900	0,93
Φ3_M20_900	0,70
Φ3_M30_900	0,63
Φ3_M40_900	0,66
Φ3_M50_900	0,63
Φ6_M20_900	0,59

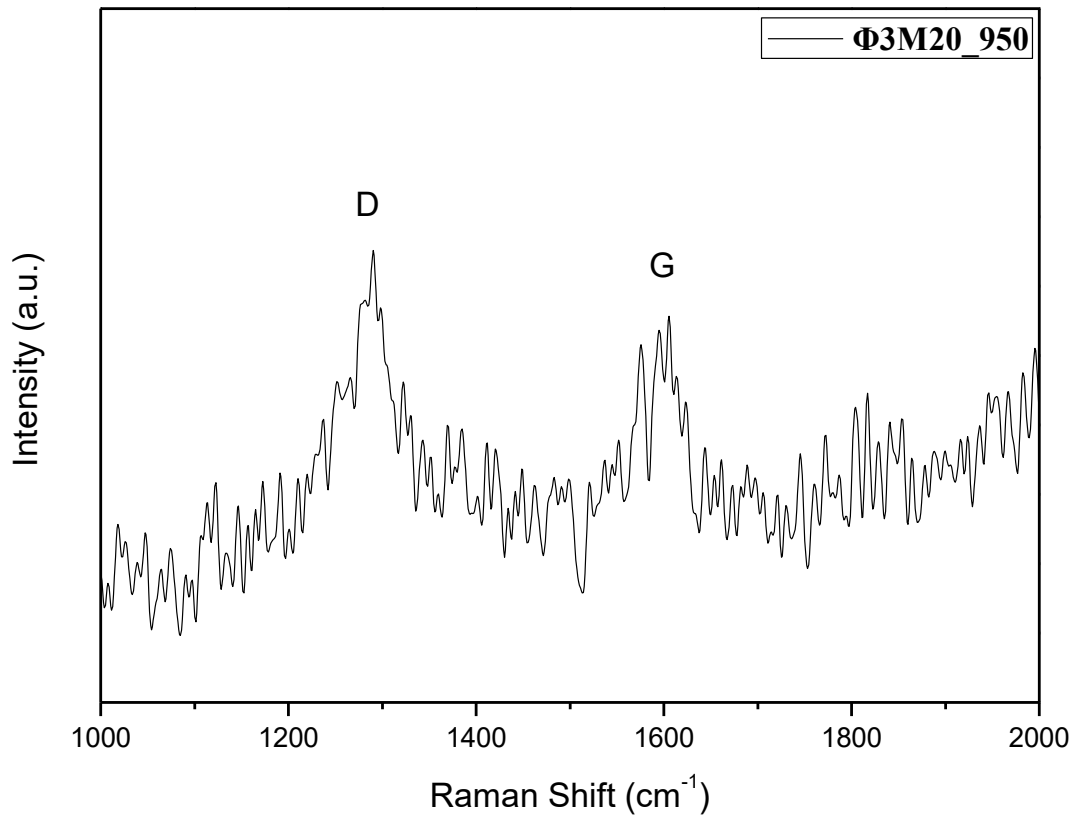
Στην συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα Raman των δειγμάτων Φ3\_M10\_950, Φ3\_M20\_950, Φ3\_M30\_950 και Φ3\_M40\_950 που παρήχθησαν μέσω θερμόλυσης σε θερμοκρασία 950 °C. Ομοίως, οι κορυφές D και G εμφανίζονται σε τιμές κυματαρίθμων  $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$  και  $\sim 1602\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Επίσης, στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζεται ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G για κάθε δείγμα. Όπως παρατηρείται, το δείγμα Φ3M20\_950 εμφανίζει την υψηλότερη τιμή  $I_D/I_G$  (1,18), γεγονός που υποδηλώνει ότι στο συγκεκριμένο δείγμα λαμβάνει χώρα το υψηλότερο ποσοστό ατελειών στο εξαγωνικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα. Κατά συνέπεια αποτελεί μία ένδειξη ότι έχει πραγματοποιηθεί νόθευση νανοσωλήνων άνθρακα με άζωτο.

Πίνακας 6.2: Τιμές  $I_D/I_G$  των δειγμάτων που συντέθηκαν σε θερμοκρασία 950 °C.

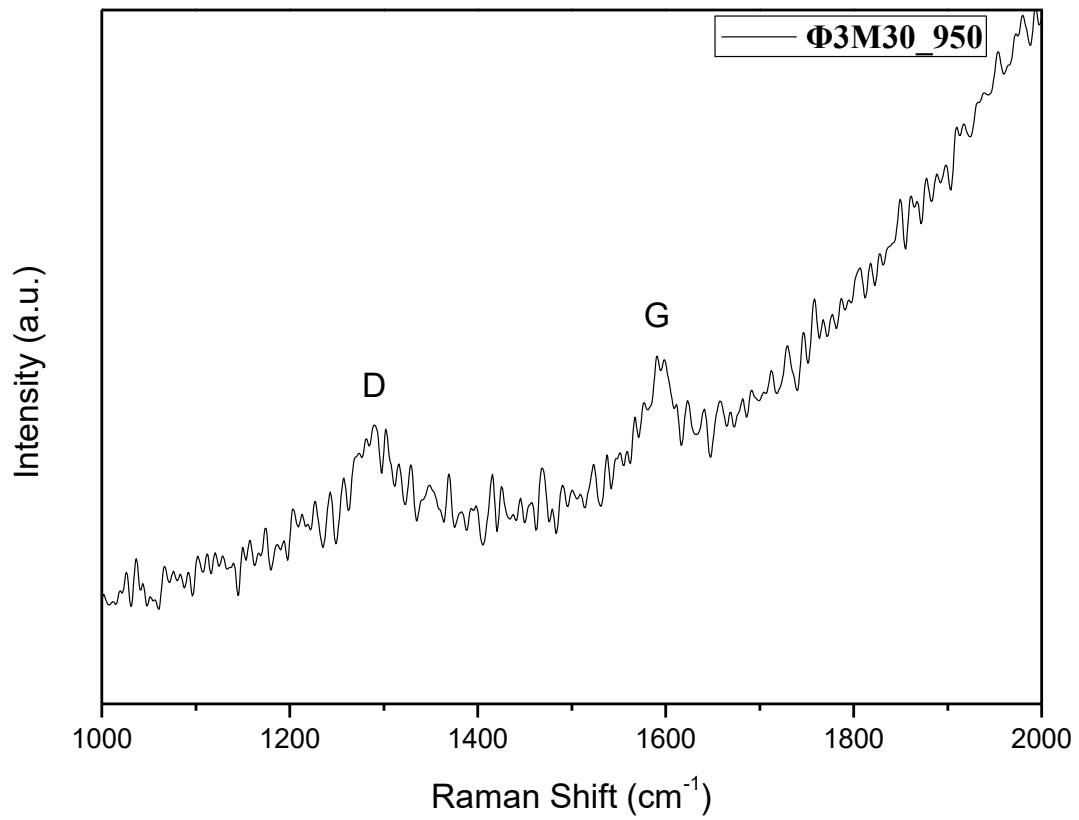
Κωδικός Δείγματος	$I_D/I_G$
Φ3_M10_950	0,63
Φ3_M20_950	1,18
Φ3_M30_950	0,81
Φ3_M40_950	0,96



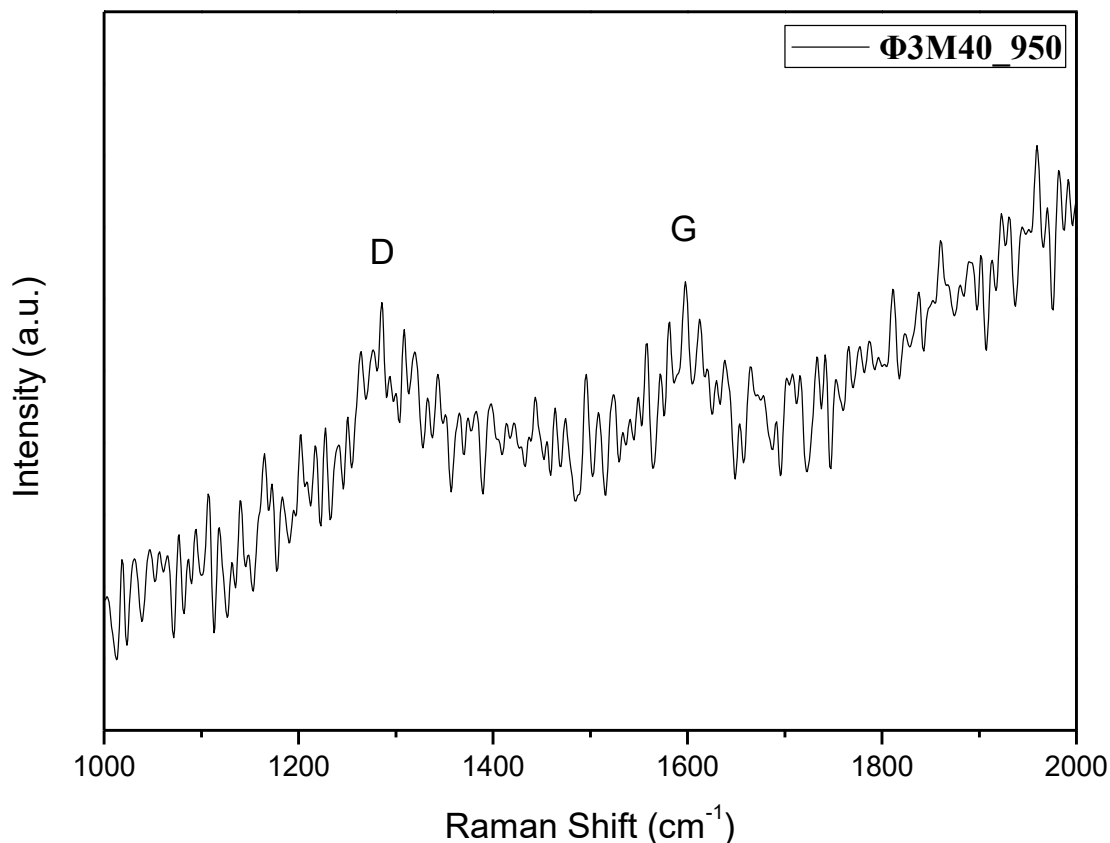
Σχήμα 6.17: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M10\_950.



Σχήμα 6. 18: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M20\_950.



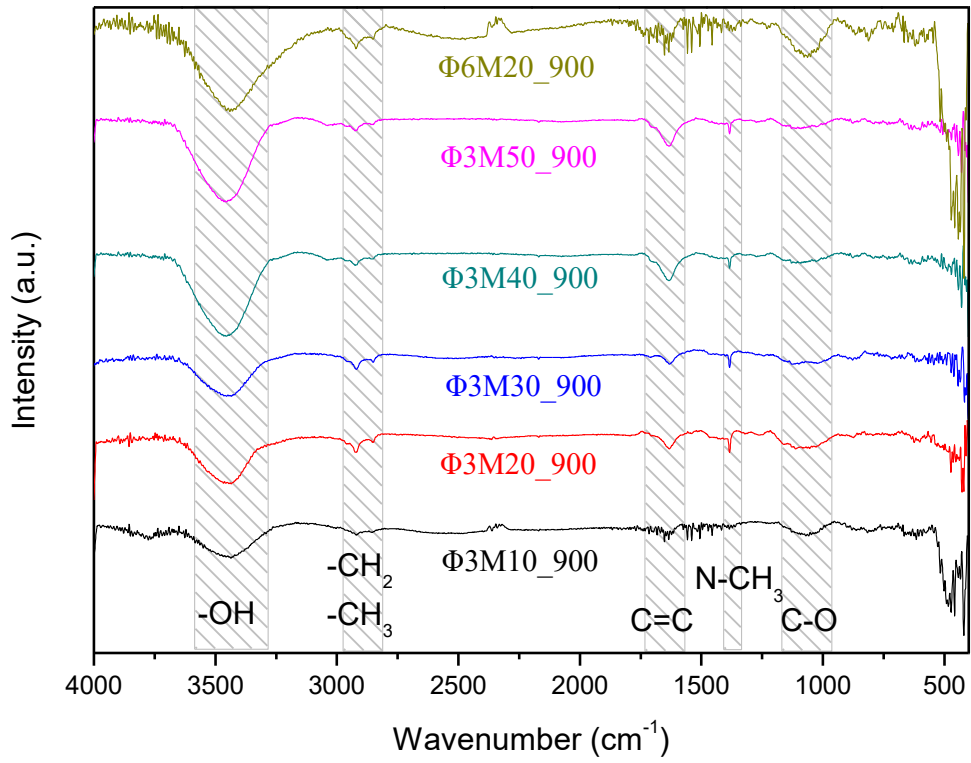
Σχήμα 6. 19: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M30\_950.



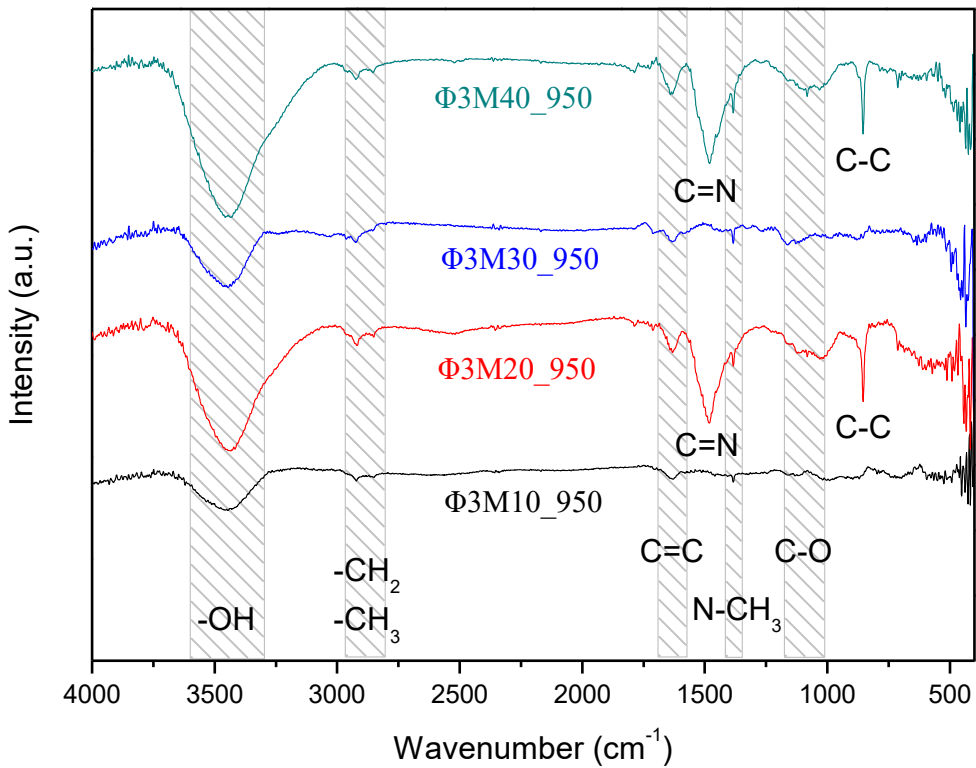
Σχήμα 6.20: Φάσμα Raman του δείγματος Φ3M40\_950.

#### 6.4 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία FT-IR είναι μια γρήγορη και απλή τεχνική για τον προσδιορισμό διαφόρων ενώσεων με βάση το είδος του δεσμού. Αναλύοντας τα φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων, βρέθηκαν οι παρακάτω κορυφές, οι οποίες επιβεβαιώθηκαν με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα <sup>[122][123][130-133]</sup>. Η μεγάλης έντασης και ευρεία κορυφή στα  $3440\text{ cm}^{-1}$ , η οποία εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα, είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης των δεσμών O-H των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα, λόγω των προσροφημένων μορίων νερού. Οι κοινές σε όλα τα φάσματα ασθενείς κορυφές στα  $\sim 2922\text{ cm}^{-1}$  και  $\sim 2848\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στη συμμετρική και αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C-H των αλκυλομάδων CH<sub>2</sub> ή/και CH<sub>3</sub>. Επίσης, η κοινή σε όλα τα δείγματα κορυφή στα  $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=C, επιβεβαιώνοντας την εξαγωνική δομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Η χαμηλή ένταση της πιθανόν οφείλεται στην εισαγωγή αζώτου, που έχει ως αποτέλεσμα το σπάσιμο των διπλών δεσμών άνθρακα. Η παρουσία αζώτου στα δείγματα υποδεικνύεται επίσης και από την εμφάνιση της κορυφής σε τιμή  $1372\text{ cm}^{-1}$  που πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία δεσμών N-CH<sub>3</sub>. <sup>[122]</sup> Οι κορυφές που κυμαίνονται μεταξύ  $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O (ή της γέφυρας C-O-C) και κάμψης του -OH ως αποτέλεσμα των διαφορετικών προϊόντων οξειδωσης στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Οι δεσμοί αυτοί μπορεί να οφείλονται σε ομάδες που έχουν δημιουργηθεί όπως φαινόλες, υδροκινόνες, αρωματικά καρβοξυλικά οξέα κ.α. Ωστόσο, είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με σαφήνεια οι κορυφές στη περιοχή αυτή λόγω της επικάλυψής τους από άλλες κορυφές οξυγονούχων ομάδων. Επισημαίνεται ότι η οξειδωση των νανοσωλήνων μπορεί να είναι αποτέλεσμα της επαφή τους με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Τέλος, στην περίπτωση των δειγμάτων Φ3M20\_950 και Φ3M40\_950 παρατηρείται η εμφάνιση δύο νέων κορυφών μεγάλης έντασης σε τιμές κυματαριθμών  $1480\text{ cm}^{-1}$  και  $850\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται στη δόνηση τάσης των δεσμών C=N και C-C, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.21: Φάσματα FT-IR των N-doped CNTs, η ανάπτυξη των οποίων έγινε σε συνθήκες θερμόλυσης 900 °C.

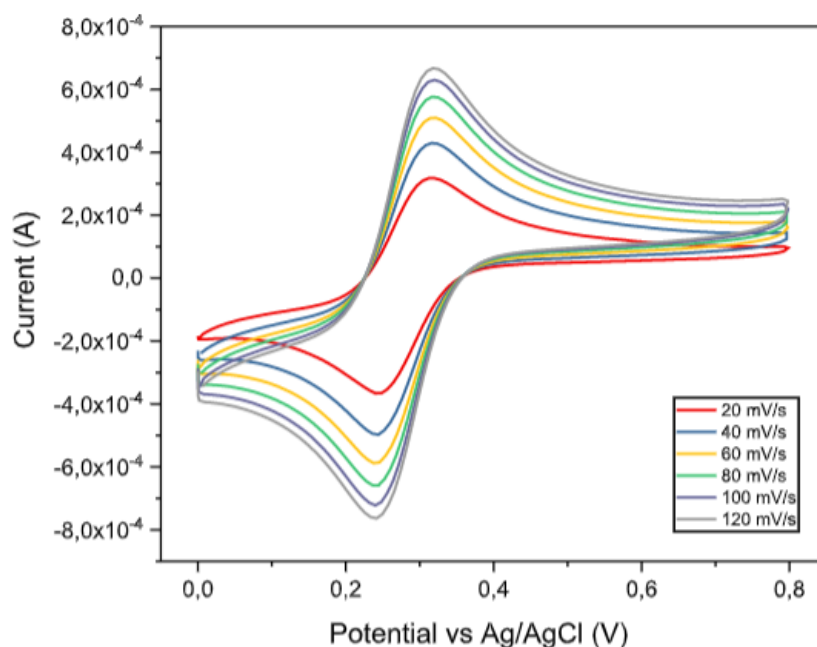


Σχήμα 6.22: Φάσματα FT-IR των N-doped CNTs, η ανάπτυξη των οποίων έγινε σε συνθήκες θερμόλυσης 950 °C.



## 6.5 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας

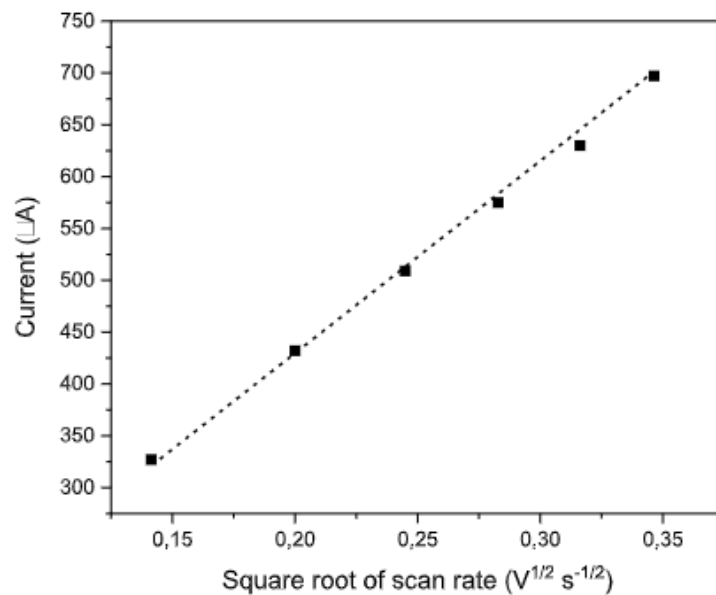
Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται στους νανοσωλήνες άνθρακα για την ανάλυση των ηλεκτροχημικών τους χαρακτηριστικών και την εξέταση της καταλληλότητάς τους για χρήση ως ηλεκτρόδια. Λαμβάνοντας υπ' όψη τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας σκέδασης Raman, εξετάστηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του δείγματος Φ3M10\_900 με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν πλατίνα συνδυασμένη με τους νανοσωλήνες άνθρακα που παρασκευάστηκαν, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν πλατίνα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag/AgCl (κορεσμένο KCl). Οι μετρήσεις έγιναν σε υδατικό διάλυμα KCl (1,0 M) και το σύστημα οξειδοαναγωγής που χρησιμοποιήθηκε ήταν το πρότυπο  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $1,0 \times 10^{-3}$  M). Πριν από κάθε μέτρηση, το διάλυμα καθαριζόταν με αργό υψηλής καθαρότητας προκειμένου να εξαιρεθούν οι παρεμβολές από το οξυγόνο. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος δυναμικού από 0,0 έως +0,8 V (έναντι Ag/AgCl), με ρυθμούς σάρωσης που κυμαίνονται από 0,02 έως 0,12 V·s<sup>-1</sup>, και το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας που προέκυψε είναι το εξής:



Σχήμα 6.23: Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του δείγματος Φ3M10\_900.

Από το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας παρατηρείται μια εντελώς αναστρέψιμη συμπεριφορά με διαφορά δυναμικού  $\Delta E_p \approx 64$  mV και λόγο οξειδωτικού προς αναγωγικού ρεύματος  $i_{pa} / i_{pc} \approx 0.95$ . Η αναστρέψιμη συμπεριφορά υποδηλώνει καλή ηλεκτρική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου και σημαίνει ότι η διαδικασία ανταλλαγής ηλεκτρικού φορτίου είναι αντιστρεπτή και δεν παρατηρείται κάποια παράλληλη αντίδραση.

Επιπλέον, όπως φαίνεται από το σχήμα 6.24, η μεταβολή του ρεύματος αιχμής (ρεύμα οξειδοαναγωγής) ποικίλλει γραμμικά με τη τετραγωνική ρίζα του ρυθμού σάρωσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διαδικασία της οξειδοαναγωγής που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (ηλεκτρόδιο πλατίνας «τροποποιημένο» με τους νανοσωλήνες άνθρακα) είναι ελεγχόμενη από τη διάχυση.



Σχήμα 6.24: Μεταβολή του ρεύματος κορυφής συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού σάρωσης.

## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία

### 7.1 Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας μελαμίνης, η οποία αποτελεί πηγή άνθρακα και αζώτου, καθώς και η θερμοκρασία θερμόλυσης (900 °C και 950 °C) στα τελικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα. Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες, οι οποίες περιγράφουν την πειραματική διαδικασία ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα νοθευμένων με άζωτο σε υπόστρωμα SiO<sub>2</sub> με την τεχνική της θερμόλυσης, καθώς και την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η τεχνική της θερμόλυσης μίγματος οργανομεταλλικής ένωσης (φερροκένιο)-οργανικής ένωσης (μελαμίνη) οδήγησε στην ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος SiO<sub>2</sub>.
- Η μορφολογία των δειγμάτων μελετήθηκε μέσω της ηλεκτρονιολογικής μικροσκοπίας σάρωσης. Από τις εικόνες SEM διαπιστώνεται ο σχηματισμός των νανοσωλήνων άνθρακα, τυχαίου προσανατολισμού, σε όλες τις περιπτώσεις. Επιπλέον, παρατηρείται η παρουσία σφαιρικών σωματιδίων, τα οποία εμφανίζουν φαινόμενα συσσωμάτωσης. Διαπιστώνεται επίσης, ότι η ποσότητα μελαμίνης επιδρά στον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, καθώς η ποσότητα μελαμίνης που χρησιμοποιείται αυξάνεται, ο αριθμός των νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται αντίστοιχα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και στις δύο περιπτώσεις θερμόλυσης υπό διαφορετική θερμοκρασία (900 °C και 950 °C).
- Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω της περίθλασης ακτινών Χ. Όπως παρατηρήθηκε σε όλα τα φάσματα XRD, η κορυφή περίθλασης σε  $2\theta = 26^\circ$  αποδίδεται στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) των νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ η κορυφή περίθλασης σε  $2\theta = 16^\circ$  αποδίδεται, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε νανοσωλήνες άνθρακα νοθευμένους με άζωτο.
- Ωστόσο, σε όλα τα φάσματα XRD διαπιστώνεται και η παρουσία νέων κορυφών οι οποίες δεν αποδίδονται στην δομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι κορυφές αυτές σε τιμές  $2\theta = 28^\circ$ ,  $29^\circ$  και  $2\theta = 45^\circ$  αποδίδονται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σε υπόστρωμα πυριτίου και Fe<sub>3</sub>C, αντίστοιχα.
- Συνεπώς, ο συνδυασμός των τεχνικών SEM και XRD επιβεβαιώνει την ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα αλλά και την παρουσία τόσο άμορφου άνθρακα, αλλά και σωματιδίων Fe<sub>3</sub>C που σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία της θερμόλυσης.
- Ακολούθως, ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω της φασματοσκοπίας Raman επιβεβαιώνει την ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα, λόγω της παρατήρησης των χαρακτηριστικών κορυφών D και G, οι οποίες αποδίδονται στα υβριδισμένα sp<sup>3</sup> και sp<sup>2</sup> άτομα άνθρακα, αντίστοιχα. Πιο αναλυτικά, οι κορυφές D και G παρατηρούνται σε τιμές κυματήριθμων  $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$  και  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα.
- Στα φάσματα Raman παίζει σημαντικό ρόλο ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών D και G ( $I_D/I_G$ ) καθώς αποτελεί ένδειξη του ποσοστού ατελειών που λαμβάνει χώρα στο εξαγωνικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα. Όσο μεγαλύτερος είναι αυτός ο λόγος, τόσο περισσότερες ατέλειες υπάρχουν στη δομή τους και πιθανόν τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό νόθευσης των νανοσωλήνων άνθρακα με άτομα αζώτου. Στην περίπτωση της θερμόλυσης στους 900 °C φαίνεται ότι το δείγμα Φ3Μ10\_900 έχει τον υψηλότερο λόγο  $I_D/I_G$  (0,93), ενώ στην περίπτωση θερμόλυσης στους 950 °C ο λόγος  $I_D/I_G$  για το δείγμα Φ3Μ20\_950 φτάνει την τιμή 1.18.

- Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν, επίσης, μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμό Fourier με σκοπό τη διαπίστωση της νόθευσης των νανοσωλήνων άνθρακα με άτομα αζώτου, με βάση το είδος του δεσμού. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των δεσμών C=C, C-C και C-H, εμφανίζονται σε τιμές κυματαρίθμων  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $850\text{ cm}^{-1}$  και  $2922/2848\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Η παρουσία αζώτου στα δείγματα υποδηλώνεται από την εμφάνιση της κορυφής  $1372\text{ cm}^{-1}$  που πιθανόν αποδίδεται στους δεσμούς N-CH<sub>3</sub>. Στην περίπτωση των δειγμάτων Φ3Μ20\_950 και Φ3Μ40\_950 παρατηρήθηκε και μία επιπλέον κορυφή στα  $1480\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στο δεσμό C=N.
- Τέλος, από το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του δείγματος Φ3Μ10\_900, παρατηρείται μια καλή ηλεκτροχημική ανταπόκριση στο σύστημα οξειδοαναγωγής  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , γεγονός που υποδηλώνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο σε χημικούς αισθητήρες.

## 7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στην συγκεκριμένη υποενότητα παρουσιάζεται μία σειρά από προτάσεις για μελλοντική έρευνα με σκοπό την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Σχετικά με τη διαδικασία της σύνθεσης καθώς και τις μεθόδους χαρακτηρισμού μπορούν να διερευνηθούν τα ακόλουθα:

- Χρήση διαφορετικών ποσοτήτων μελαμίνης, με σκοπό τη περαιτέρω μελέτη της επίδρασής της στον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα.
- Χρήση διαφορετικής πηγής αζώτου
- Χρήση διαφορετικού καταλύτη κατά τη διαδικασία θερμόλυσης, με σκοπό την μελέτη της επίδρασής του στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα.
- Νόθευση νανοσωλήνων άνθρακα με διαφορετικό χημικό στοιχείο, όπως το βόριο, ο φώσφορος, το θείο ή συνδυασμό των παραπάνω στοιχείων.
- Θέρμανση του σωλήνα quartz σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων.
- Διεξαγωγή θερμόλυσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικό χρονικό διάστημα.
- Περαιτέρω μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM/EDS), θερμοβαρομετρική ανάλυση (TGA) καθώς και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS).

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης, *Νανοδομές-Νανοϋλικά, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π.*, 2018, 13-15, 158-159
- [2] [What is nanotechnology, Nano.gov.](http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition), Taken on November 9th 2020, from <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>
- [3] Stephanie Augusta, *Nanotechnology; Tiny* (2019) Taken on November 9th 2020, from <https://medium.com/@stephanie.augusta>
- [4] Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). *Synthesis, Classification, and Properties of Nanomaterials. Nanomaterial and Polymer Membranes*, 83–133.
- [5] Suravi Pandit, Debaprotim Dasgupta, Nazneen Dewan and Prince Ahmed (2016). *Nanotechnology based biosensors and its application. The Pharma Innovation Journal* 2016; 5(6): 18-25 \*
- [6] Saleh, T. A. (2020). *Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. Environmental Technology & Innovation*, 101067.
- [7] Carey Lozano(2014), *national geographic, Nanotechnology*, Taken on November 10th 2020, from <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/nanotechnology/>
- [8] Griffin, S., Masood, M., Nasim, M., Sarfraz, M., Ebokaiwe, A., Schäfer, K.-H., ... Jacob, C. (2017). *Natural Nanoparticles: A Particular Matter Inspired by Nature. Antioxidants*, 7(1),3.
- [9] J, C. T., Shikha, S., & Ramesh, R. (2013). *Nanotechnology: Interdisciplinary science of applications. African Journal of Biotechnology*, 12(3), 219–226.
- [10] Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., & Zboril, R. (2015). *Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. Chemical Reviews*, 115(11), 4744–4822. **32**
- [11] Wang, Z., Hu, T., Liang, R., & Wei, M. (2020). *Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing. Frontiers in Chemistry*, 8.
- [12] Xu, C., Zou, R., Peng, Y., Liu, Q., Ruan, S., & Hu, J. (2020). *In situ transmission electron microscope studies on one-dimensional nanomaterials: manipulation, properties and applications. Progress in Materials Science*, 100674.
- [13] Yu, L., Ruan, S., Xu, X., Zou, R., & Hu, J. (2017). *One-dimensional nanomaterial-assembled macroscopic membranes for water treatment. Nano Today*, 17, 79–95.
- [14] Hu, T., Mei, X., Wang, Y., Weng, X., Liang, R., & Wei, M. (2019). *Two-dimensional nanomaterials: fascinating materials in biomedical field. Science Bulletin*.
- [15] Tan, C., Cao, X., Wu, X.-J., He, Q., Yang, J., Zhang, X., ... Zhang, H. (2017). *Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. Chemical Reviews*, 117(9), 6225–6331.
- [16] Yang, B., Chen, Y., & Shi, J. (2018). *Material Chemistry of Two-Dimensional Inorganic Nanosheets in Cancer Theranostics. Chem*, 4(6), 1284–1313
- [17] Huang, T., Jiang, Y., Shen, G., & Chen, D. (2020). *Recent Advances of 2D Nanomaterials for electrochemical capacitors. ChemSusChem*.
- [18] Dimitrakakis G, (2009) *Study of the interaction of atomical and molecular hydrogen with carbon nanostructures*, p110,121
- [19] Ni, Y., Chen, L., Teng, K., Shi, J., Qian, X., Xu, Z., ... Ma, M. (2015). *Superior Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced by 3D Interconnected Graphene Skeleton. ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(21), 11583–11591.
- [20] Ji, X., Zhang, X., & Zhang, X. (2015). *Three-Dimensional Graphene-Based Nanomaterials as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–9. doi:10.1155/2015/357196
- [21] Ray, S. S., Gusain, R., & Kumar, N. (2020). *Multifunctional three-dimensional carbon nanomaterials-based adsorbents. Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, 275–296.
- [22] Mulvaney, P. (2001). *Not All That's Gold Does Glitter. MRS Bulletin*, 26(12), 1009–1014.
- [23] Leon, L., Chung, E. J., & Rinaldi, C. (2020). *A brief history of nanotechnology and introduction to nanoparticles for biomedical applications. Nanoparticles for Biomedical Applications*, 1–4.
- [24] Κορδάτος, Κ. (2019). «Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα: Φουλερένια-Νανοσωληνές άνθρακα», Ε.Μ.Π.

- [25] Carbon | Facts, Uses, & Properties, *Encyclopedia Britannica*, Taken on November 13th 2020 from <https://www.britannica.com/science/carbon-chemical-element>
- [26] Carbon And Its Properties... All about The "king of the elements" ,Taken on November 13th 2020 from <https://insidechem.blogspot.com/2017/02/carbon-and-its-properties-all-about.html>
- [27] McMurry JE. *Fundamentals of Organic Chemistry*. 7th ed. Belmont, CA: Brooks/Cole; 2011.598 p.
- [28] Κονσολάκης, Μ.Υβριδισμός in Γενική Χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές pg.169- 198(Εκδόσεις ΑΕΝΑΟΣ,2008)
- [29] McMurry, J.(2010). Δομή και δεσμοί, *Οργανική Χημεία Ι. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*, 1–45.
- [30] Dhawane, S. H., Kumar, T., & Halder, G. (2018). Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 167, 176–202.
- [31] Tiwari, Santosh K.; Kumar, Vijay; Huczko, Andrzej; Oraon, R.; De Adhikari, A.; Nayak, G. C. (2016). Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, (), 1–61.
- [32] Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 9(11), 868–871.
- [33] Roberts, M. W., Clemons, C. B., Wilber, J. P., Young, G. W., Buldum, A., & Quinn, D. D. (2010). Continuum Plate Theory and Atomistic Modeling to Find the Flexural Rigidity of a Graphene Sheet Interacting with a Substrate. *Journal of Nanotechnology*, 2010, 1–8.
- [34] GEIM, A. K., & NOVOSELOV, K. S. (2009). The rise of graphene. *Nanoscience and Technology*, 11–19.
- [35] Krueger, A. (2010). *Carbon Materials and Nanotechnology*.
- [36] Chung, D. D. L. (2002). *Journal of Materials Science*, 37(8), 1475–1489
- [37] Boikanyo, D., Masheane, M. L., Nthunya, L. N., Mishra, S. B., & Mhlanga, S. D. (2018). Carbon-supported photocatalysts for organic dye photodegradation. *New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation*, 99–138.
- [38] Altukhov, A. A., Afanas'ev, M. S., Kvaskov, V. B., Lyubchenko, V. E., Mityagin, A. Y., Murav'ev, E. N., ... Spitsyn, B. V. (2004). Application of Diamond in High Technology. *Inorganic Materials*, 40, S50–S70.
- [39] Robertson, J., & O'Reilly, E. P. (1987). Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Physical Review B*, 35(6), 2946–2957
- [40] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162–163.
- [41] B.C. Yadav\* and Ritesh Kumar ,Structure, properties and applications of fullerenes, *International Journal of Nanotechnology and Applications* ISSN 0973-631X Volume 2, Number 1 (2008), pp. 15–24
- [42] Huffman, D. R. (1994). Materials update. *Materials Letters*, 21(2), 127–129.
- [43] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58.
- [44] Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603–605.
- [45] Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430), 605–607.
- [46] Monthioux, M., Serp, P., Flahaut, E., Razafinimanana, M., Laurent, C., Peigney, A., ... Broto, J.-M. (2007). Introduction to Carbon Nanotubes. *Springer Handbook of Nanotechnology*, 43–112.
- [47] Khalid Saeed Ibrahi. (2013). Carbon nanotubes–properties and applications: a review, *Carbon Letters* Vol. 14, No. 3, 131-144
- [48] Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T.-W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61(13), 1899–1912
- [49] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (1992). Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18), 2204–2206.
- [50] Ren, Z., Lan, Y., & Wang, Y. (2012). Carbon Nanotubes. *NanoScience and Technology*, 7–43.

- [51] Al Moustafa, A.-E., Mfoumou, E., Roman, D., Nerguizian, V., Alazzam, A., Stiharu, I., & Yasmeen, A. (2016). Impact of single-walled carbon nanotubes on the embryo: a brief review. *International Journal of Nanomedicine*, 349.
- [52] Ajayan, P. M., & Zhou, O. Z. (n.d.). Applications of Carbon Nanotubes. *Carbon Nanotubes*, 391–425.
- [53] Harik, V. (2018). Classification of Carbon Nanotubes. *Mechanics of Carbon Nanotubes*, 73–105.
- [54] Miyagawa, H., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2005). Mechanical Properties of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(10), 1593–1615.
- [55] Matsuda, K. (2013). Fundamental optical properties of carbon nanotubes and graphene. *Carbon Nanotubes and Graphene for Photonic Applications*, 3–25.
- [56] Popov, V. (2004). Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(3), 61–102.
- [57] Souza Filho, A. G., Chou, S. G., Samsonidze, G. G., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., An, L., ... Saito, R. (2004). Stokes and anti-Stokes Raman spectra of small-diameter isolated carbon nanotubes. *Physical Review B*, 69(11).
- [58] Yamashita, Shinji (2019). Nonlinear optics in carbon nanotube, graphene, and related 2D materials. *APL Photonics*, 4(3), 034301–.
- [59] Raval, J. P., Joshi, P., & Chejara, D. R. (2018). Carbon nanotube for targeted drug delivery. *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, 203–216.
- [60] Han, T., Nag, A., Chandra Mukhopadhyay, S., & Xu, Y. (2019). Carbon Nanotubes and its gas-sensing applications: A Review. *Sensors and Actuators A: Physical*.
- [61] Arora, N., & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*, 50, 135–150.
- [62] Terrones, M. (2003). Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 419–501.
- [63] HORNBOSTEL, B., HALUSKA, M., CECH, J., DETTLAFF, U., & ROTH, S. (n.d.). ARC DISCHARGE AND LASER ABLATION SYNTHESIS OF SINGLEWALLED CARBON NANOTUBES. *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, 1–18.
- [64] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243(1-2), 49–54.
- [65] Kuo, T. F., Chi, C. C., & Lin, I. N. (2001). Synthesis of Carbon Nanotubes by Laser Ablation of Graphites at Room Temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(Part 1, No. 12), 7147–7150.
- [66] Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 500(1-3), 218–241.
- [67] Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S., & Patel, V. (2014). Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. *Procedia Materials Science*, 6, 716–728.
- [68] Hou, P.-X., Song, M., Li, J.-C., Liu, C., Li, S.-S., & Cheng, H.-M. (2015). Synthesis of high quality nitrogen-doped single-wall carbon nanotubes. *Science China Materials*, 58(8), 603–610.
- [69] Villalpando-Paez, F., Zamudio, A., Elias, A. L., Son, H., Barros, E. B., Chou, S. G., ... Dresselhaus, M. S. (2006). Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 424(4-6), 345–352.
- [70] Ayala, P., Arenal, R., Rummeli, M., Rubio, A., & Pichler, T. (2010). The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, 48(3), 575–586.
- [71] Liu Qian, Ying Xie, Shuchen Zhang, and Jin Zhang (2020). Band Engineering of Carbon Nanotubes for Device Applications. *Matter* 3, 664–695.
- [72] Ευάγγελος Χριστοφόρου, Ηλεκτρονικά υλικά, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, 2015, Κεφαλαίο 7
- [73] Sumpter, B. G., Meunier, V., Romo-Herrera, J. M., Cruz-Silva, E., Cullen, D. A., Terrones, H., ... Terrones, M. (2007). Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube Growth: Diameter Reduction, Metallicity, Bundle Dispersability, and Bamboo-like Structure Formation. *ACS Nano*, 1(4), 369–375.
- [74] Mabena, L. F., Sinha Ray, S., Mhlanga, S. D., & Coville, N. J. (2011). Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support. *Applied Nanoscience*, 1(2), 67–77.
- [75] Ewels, C. P., & Glerup, M. (2005). Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(9), 1345–1363.

- [76] Bulyarskiy, S. V., Bogdanova, D. A., Gusarov, G. G., Lakalin, A. V., Pavlov, A. A., & Ryazanov, R. M. (2020). NITROGEN IN CARBON NANOTUBES. *Diamond and Related Materials*, 108042.
- [77] Cho, Y. J., Kim, H. S., Baik, S. Y., Myung, Y., Jung, C. S., Kim, C. H., ... Kang, H. S. (2011). Selective Nitrogen-Doping Structure of Nanosize Graphitic Layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(9), 3737–3744.
- [78] Zhang, Y., Zhang, J., & Su, D. S. (2014). Substitutional Doping of Carbon Nanotubes with Heteroatoms and Their Chemical Applications. *ChemSusChem*, 7(5), 1240–1250.
- [79] Iijima, S. (2002). Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1-4), 1–5. doi:10.1016/s0921-4526(02)00869-4
- [80] Ren, Zhifeng; Lan, Yucheng; Wang, Yang (2013). [NanoScience and Technology] Aligned Carbon Nanotubes Volume 771 || Properties and Applications of Aligned Carbon Nanotube Arrays. , 10.1007/978-3-642-30490-3(Chapter 8), 183–253.
- [81] Kumar, S., Nehra, M., Kedia, D., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., & Kim, K.-H. (2018). Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage. *Progress in Energy and Combustion Science*, 64, 219–253.
- [82] Ren, Zhifeng; Lan, Yucheng; Wang, Yang (2013). [NanoScience and Technology] Aligned Carbon Nanotubes || Potential Applications of Carbon Nanotube Arrays. , 10.1007/978-3-642-30490-3(Chapter 9), 255–290.
- [83] M. Daenen, R.D. de Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden, M.A.J. Veld, *The wondrous world of carbon nanotubes: a review of current carbon nanotube technologies. Technical report, Eindhoven University of Technology, 2003*
- [84] Muñoz, J., Álvarez-Prada, I., Lopez-Lopez, E., Escriche, L., Romero, N., Sala, X., ... García-Antón, J. (2019). Synthesis of 0D to 3D hybrid-carbon nanomaterials carrying platinum(0) nanoparticles. Towards the electrocatalytic determination of methylparabens at ultra-trace levels. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127467.
- [85] Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S., & Swager, T. M. (2018). Carbon Nanotube Chemical Sensors. *Chemical Reviews*.
- [86] Kong, J. (2000). Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*, 287(5453), 622–625.
- [87] Varghese OK, Kichambre PD, Gong D, Ong KG, Dickey EC, Grimes CA. 2001. *Sensors Actuators B* 81:32–41
- [88] Yang, N., Chen, X., Ren, T., Zhang, P., & Yang, D. (2015). Carbon nanotube based biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 690–715.
- [89] Holzinger, M., Le Goff, A., & Cosnier, S. (2014). Nanomaterials for biosensing applications: a review. *Frontiers in Chemistry*, 2.
- [90] Peng, S., & Cho, K. (2003). Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors. *Nano Letters*, 3(4), 513–517.
- [91] Adjizian, J.-J., Leghrib, R., Koos, A. A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., ... Ewels, C. P. (2014). Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 66, 662–673.
- [92] Belin, T., & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, 119(2), 105–118.
- [93] Wolverson, D. (2008). Raman spectroscopy. *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, 249–288.
- [94] Brown, M. S., & Arnold, C. B. (2010). *Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. Springer Series in Materials Science*, 91–120.
- [95] Ismail, Kaaya (2015) *Fabrication and characterisation of SERS substrates through photo-deposition of Gold Nanoparticles, thesis*
- [96] Ali, S. M., Bonnier, F., Lambkin, H., Flynn, K., McDonagh, V., Healy, C., ... Byrne, H. J. (2013). A comparison of Raman, FTIR and ATR-FTIR micro spectroscopy for imaging human skin tissue sections. *Analytical Methods*, 5(9), 2281.



- [97] He, X., Liu, X., Nie, B., & Song, D. (2017). FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals. *Fuel*, 206, 555–563.
- [98] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principles of Instrumental Analysis*. 6th ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole; 2007. 1056 p.
- [99] C. Klinke, 'Analysis of the catalytic growth of carbon nanotubes', University of Lausanne, Thèse EPFL, no 2787 (2003)
- [100] Rao, A. M. (1997). Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. *Science*, 275(5297), 187–191.
- [101] Liu, W.-W., Chai, S.-P., Mohamed, A. R., & Hashim, U. (2014). Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1171–1185.
- [102] Shiau, S. H., Liu, C. W., Gau, C., & Dai, B. T. (2008). Growth of a single-wall carbon nanotube film and its patterning as an n-type field effect transistor device using an integrated circuit compatible process. *Nanotechnology*, 19(10), 105303.
- [103] Chai, S.-P., Zein, S. H. S., & Mohamed, A. R. (2007). Moderate temperature synthesis of single-walled carbon nanotubes on alumina supported nickel oxide catalyst. *Materials Letters*, 61(16), 3519–3521.
- [104] Β. Πέογλος, Ι. Ράπτης και Κ. Χριστοδουλίδης: *Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής* (2004), κεφ 7: Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία
- [105] POULIKAKOS, L. D., & PARTL, M. N. (2010). Investigation of porous asphalt microstructure using optical and electron microscopy. *Journal of Microscopy*, 240(2), 145–154.
- [106] R.F. Egerton Springer, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, AFM*, New York, 2005.
- [107] Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40–44.
- [108] Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York; 2018.
- [109] What are the main differences between an SEM, an ESEM, an SEM-FIB and an (S)TEM?, HORIBA.com, taken on January 18th 2021, from <https://www.horiba.com/en/en/cathodoluminescence-spectroscopy-sem-esem-sem-fib-stem/>
- [110] Μ. Κούη, Θ. Λυμπεροπούλου, "Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ"- Σημειώσεις, Αθήνα, 2003, σελ. 1-13.
- [111] Li, J., He, Y., Han, Y., Liu, K., Wang, J., Li, Q., ... Jiang, K. (2012). Direct Identification of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes in Scanning Electron Microscopy. *Nano Letters*, 12(8), 4095–4101.
- [112] Li, D., Zhang, J., He, Y., Qin, Y., Wei, Y., Liu, P., ... Jiang, K. (2017). Scanning electron microscopy imaging of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano Research*, 10(5), 1804–1818.
- [113] Sandoval, S., Kierkowicz, M., Pach, E., Ballesteros, B., & Tobias, G. (2018). Determination of the length of single-walled carbon nanotubes by scanning electron microscopy. *MethodsX*.
- [114] Tao Tong, Majumdar, A., Yang Zhao, Kashani, A., Delzeit, L., & Meyyappan, M. (n.d.). Indium Assisted Multiwalled Carbon Nanotube Array Thermal Interface Materials. *Thermal and Thermomechanical Proceedings 10th Intersociety Conference on Phenomena in Electronics Systems*, 2006. IThERM 2006
- [115] Skoog, D. A., Holler, F.J. and Nieman T.A. "Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης", Εκδ. Κωσταράκης, Αθήνα 2002.
- [116] Chapter 7: Basics of X-Ray Diffraction', Scintag, CA USA, 1999
- [117] Chen, P., Wu, X., Sun, X., Lin, J., Ji, W., & Tan, K. L. (1999). Electronic Structure and Optical Limiting Behavior of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 82(12), 2548–2551.
- [118] Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D., & Wei, B. (2001). X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 344(1-2), 13–17.
- [119] Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακάς, Π., Χειλάκου, Ε. 2015. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση. [Κεφάλαιο Συγγράμματος]. Στο Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακάς, Π., Χειλάκου, Ε. 2015. Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. κεφ 7.
- [120] Μ. Οξενκιουν - Πετροπούλου, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Φασματομετρικές Μέθοδοι", Γ! Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2012.

- [121] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. (2005). Εισαγωγή στη Φασματομετρία Υπερύθρου. in Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης.
- [122] Misra, A., Tyagi, P. K., Singh, M. K., & Misra, D. S. (2006). FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 15(2-3), 385–388.
- [123] M.J. Hadianfard, M. Alizadeh and M. Moradzaman (2019). Effects of chemical and mechanical functionalization of carbon nanotubes on the behavior of a CNT/Phenolic nanocomposite
- [124] J.P.Renault, A.Bernard, A.Bietsch, B.Michel, H.R.Bosshard, E.B.Dalamarche, M.Kleiter, B.Hecht, U.P.Wild, *J.Phys.Chem.B.*, 107 (2003) 703.
- [125] Thomas Forrister (2018), Analyzing Cyclic Voltammetry at a Microdisk Electrode with Simulation taken on February 9th 2022 from <https://www.comsol.com/blogs/analyzing-cyclic-voltammetry-at-a-microdisk-electrode-with-simulation/>
- [126] Κυκλική βολταμετρία, wikipedia, taken on February 9th 2022 from [https://wikipedia.net/el/Cyclic\\_voltammetry](https://wikipedia.net/el/Cyclic_voltammetry)
- [127] Nicholson RS. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical Chemistry*. 1965;37(11):1351–5
- [128] Randviir, E. P. (2018). A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy and cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 286, 179–186
- [129] Tsierkezos NG, Puschner M, Ritter U, Knauer A, Hafermann L, Köhler JM. Electrochemical response of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes decorated with gold and iridium nanoparticles toward ferrocyanide/ferricyanide redox system. *Ionics*. 2016Oct;22(10):1957–65.
- [130] Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520.
- [131] Ariharan, A., Viswanathan, B., & Nandhakumar, V. (2018). Nitrogen-incorporated carbon nanotube derived from polystyrene and polypyrrole as hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(10), 5077–5088.
- [132] Branca, C., Frusteri, F., Magazù, V., & Mangione, A. (2004). Characterization of Carbon Nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(11), 3469–3473.
- [133] Infrared Spectroscopy, Taken on October 10th 2021 from <https://www.ifsc.usp.br/~lavfis2/BancoApostilasImagens/ApLuminescencia/Infrared%20Spectroscop1.pdf>
- [134] Suboch, A. N., Cherepanova, S. V., Kibis, L. S., Svintsitskiy, D. A., Stonkus, O. A., Boronin, A. I., ... Podyacheva, O. Y. (2016). Observation of the superstructural diffraction peak in the nitrogen doped carbon nanotubes: Simulation of the structure. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24(8), 520–530
- [135] Ghosh, S., & Ramaprabhu, S. (2018). Green synthesis of transition metal nanocrystals encapsulated into nitrogen-doped carbon nanotubes for efficient carbon dioxide capture. *Carbon*.
- [136] Muñoz-Sandoval, E., Fajardo-Díaz, J. L., Sánchez-Salas, R., Cortés-López, A. J., & López-Urías, F. (2018). Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials. *Scientific Reports*, 8(1). doi:10.1038/s41598-018-20079-9
- [137] Westra, J. M., Vavruňková, V., Šutta, P., van Swaaij, R. A. C. M. M., & Zeman, M. (2010). Formation of thin-film crystalline silicon on glass observed by in-situ XRD. *Energy Procedia*, 2(1), 235–241.
- [138] Han, X., Tian, L., Jiang, H., Kong, L., Lv, J., Shan, J., ... Fan, X. (2017). Facile transformation of low cost melamine–oxalic acid into porous graphitic carbon nitride nanosheets with high visible-light photocatalytic performance. *RSC Advances*, 7(24), 14372–14381.
- [139] Bulusheva, L. G., Okotrub, A. V., Kinloch, I. A., Asanov, I. P., Kurennya, A. G., Kudashov, A. G., ... Song, H. (2008). Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (b)*, 245(10), 1971–1974.