



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΤΜΟ ΣΕ ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΠΟΣΤΟΛΙΑ ΜΑΝΑΣΗ**

Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής, Ηράκλειο.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:
Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ,
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"



ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΤΜΟ ΣΕ ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΠΟΣΤΟΛΙΑ ΜΑΝΑΣΗ**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. Α. Χαριτίδης Καθηγητής,
Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Κ. Κορδάτος Καθηγητής,
Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Α.Κυρίτσης Αναπληρωτής Καθηγητής,
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελεί εργασία ειδίκευσης στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», συντονιζόμενο από τη σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Η εργασία πραγματοποιήθηκε στο "Εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νανο-υλικών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab)".

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την ανάθεση του θέματος, τη στήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής. Η καθοδήγησή του και οι εποικοδομητικές συμβουλές του συνέβαλαν καταλυτικά στη διεκπεραίωση της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ι. Αβιζιώτη για την εξαιρετική συνεργασία μας, για την επιστημονική και ηθική στήριξη του κάθε φορά που την χρειαζόμουν, για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε, για την υπομονή και την κατανόηση με την οποία διαχειρίστηκε κάθε μου απορία ή σκέψη. Οι προτάσεις και η συνεχόμενη καθοδήγηση του αποτέλεσαν κύριο παράγοντα για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη Δρ. Κ. Τρομπέτα για την αγαστή συνεργασία και την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε, τη Δρ. Α. Ντζιούνη για την συνεισφορά της και τις συμβουλές της στη φασματοσκοπία Raman, τη Δρ. Α. Αλεξανδράτου και τον Δρ. Ι. Καρτσονάκη για τις συμβουλές τους και την καθοδήγησή τους στην ηλεκτρονική μικροσκοπία, την υποψήφια διδάκτωρα Σ. Τέρμινε, τη συνάδελφό μου, μεταπτυχιακή φοιτήτρια Ε. Τύπα καθώς και όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας RNANO.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους αγαπημένους μου φίλους για την αμέριστη συμπαράσταση τόσο κατά τη διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας, όσο και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που έχουν σωληνοειδή νανοδομή εμφανίζουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων. Οι εξέχουσες τιμές της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους, η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και η ευκαμψία τους, είναι μερικές από τις ιδιότητες που μπορούν να αξιοποιηθούν για την κατασκευή συσκευών αποθήκευσης ενέργειας και ηλεκτροχημικών συσκευών. Ανάμεσα στις μεθόδους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση νανοσωληνών (CNT) ή νανοϊνών (CNF) άνθρακα, η μέθοδος με τα περισσότερα προτερήματα φαίνεται να είναι η χημική απόθεση από ατμό (Chemical Vapour Deposition - CVD) καθώς είναι σχετικά οικονομική μέθοδος, δεν απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και προσφέρει ελεγχόμενη ανάπτυξη του υλικού. Συνήθως ως καταλύτες για την σύνθεση των CNTs ή/και των CNFs χρησιμοποιείται ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο και τα κράματα τους, κυρίως λόγω της ικανότητας να αποσυνθέτουν τις πρόδρομες ενώσεις που περιέχουν άνθρακα και της υψηλής διαλυτότητας του άνθρακα σε αυτά με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η διάχυση του άνθρακα στο εσωτερικό των μετάλλων και να σχηματίζονται γραφιτικές δομές στην επιφάνεια τους κατά την ψύξη.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, διερευνήθηκε, για πρώτη φορά, η πιθανότητα ανάπτυξης CNTs και CNFs πάνω σε half-Heusler σύμπλοκα με την διεργασία CVD, χωρίς τη χρήση καταλύτη, το ρόλο του οποίου διαδραματίζουν τα ίδια τα half-Heusler. Σκοπός της εναπόθεσης ανθρακικών νανοδομών στην επιφάνεια των half-Heusler συμπλόκων είναι να σχηματιστεί αγωγίμη επικάλυψη στην επιφάνεια τους ώστε να βελτιωθούν οι θερμοηλεκτρικές τους ιδιότητες. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιείται το ακετυλένιο και ως half-Heusler σύμπλοκα τα (ZrTi)Ni(SnSb) και (ZrTi)Co(SnSb). Η διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 700°C - 750°C. Με SEM ανάλυση επιβεβαιώθηκε ότι στις βέλτιστες συνθήκες από αυτές που διερευνήθηκαν, συντέθηκαν CNFs με διαμέτρους στο εύρος 450 nm – 1 μm. Από τη φασματοσκοπία Raman προκύπτει ότι οι ανθρακικές δομές που συντέθηκαν εμφανίζουν κυρίως χαρακτηριστικά των CNFs, καθώς και ότι κατά την σύνθεση σχηματίζεται μαζί με το επιθυμητό προϊόν και άμορφος άνθρακας. Από τα αποτελέσματα των παραπάνω χαρακτηρισμών προέκυψε ότι ο μικρός χρόνος αντίδρασης και ο χαμηλός ρυθμός ροής ακετυλενίου, οδηγούν στο σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και σταθερού στρώματος από CNFs στην επιφάνεια των δειγμάτων. Επιπλέον, καταδεικνύεται ότι το νικέλιο είναι περισσότερο αποδοτικό για τη διεργασία σε σχέση με το κοβάλτιο. Τέλος, είναι απαραίτητη περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας ώστε να επιτευχθεί η ανάπτυξη των CNTs, αν και τα πρώτα, πρώιμα αποτελέσματα προς αυτή την κατεύθυνση είναι ενθαρρυντικά.

ABSTRACT

The allotropic forms of carbon with tubular nanostructure have presented excellent physical and chemical properties and attracted the attention of scientists. The significant thermal and electrical conductivity, the high tensile strength and their flexibility, are some of the properties that can be exploited in energy storage and electrochemical devices. The most promising method for producing CNTs or CNFs, is the Chemical Vapor Deposition (CVD) owing to its low-cost, relatively low applied temperature and controllable growth. The most common catalytic materials for CNTs/CNFs synthesis are Fe, Co, Ni and their alloys, mainly due to their ability to decompose carbon precursors and their mediate to high carbon solubility, yielding the carbon diffusion through their bulk and the surface formation of graphitic structures during cooling.

In the present master thesis, it is investigated, for the first time, the possibility of directly growing CNTs and CNFs on half-Heusler alloys by CVD, without using additional catalyst source, since the half-Heusler alloys *per se* may function as the catalytic substrate. The purpose of deposition carbon structures onto half-Heusler alloys is to improve the thermoelectric performance of these compounds, by forming a conductive coating on their surface. As a carbon source, acetylene is used over two different half-Heusler, namely (ZrTi)Ni(SnSb) and (ZrTi)Co(SnSb), in the temperature range of 700°C – 750°C. SEM analysis confirms the growth of CNFs with diameters ranging from 450 nm to 1 µm. Raman spectroscopy implies that the formed carbon structures resembles to CNFs rather than to CNTs as well as that amorphous carbon is also co-existing in the deposited samples. From the characterization results, it may be concluded that a short reaction time and a low acetylene flow rate lead to the formation of a uniform and stable CNFs coating on the surface of half-Heusler alloys. Moreover, it can be deduced that Ni favours the process as compared to Co. Finally, further investigation is required to optimize the CVD of CNTs, although preliminary results to this direction are promising.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	7
Νανοςωλήνες άνθρακα.....	7
Τύποι CNT.....	9
Μονοφλοιϊκοί νανοςωλήνες άνθρακα	9
Πολυφλοιϊκοί νανοςωλήνες άνθρακα	10
Ιδιότητες CNTs.....	10
Ηλεκτρικές ιδιότητες	10
Θερμικές ιδιότητες.....	15
Μηχανικές ιδιότητες	16
Νανοϊνες άνθρακα (CNFs).....	16
Ιδιότητες των CNFs	17
Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	17
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM & TEM)	17
Φασματοσκοπία Raman.....	18
Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)	20
Περίθλαση Ακτίνων (XRD)	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	21
Βασικές αρχές.....	22
Μηχανισμός ανάπτυξης νανοςωλήνων άνθρακα.....	23
Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των νανοςωλήνων άνθρακα.....	24
Επίδραση της πρόδρομης ένωσης	24
Επίδραση της θερμοκρασίας	25
Επίδραση του μεταλλικού καταλύτη	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ	26
Εισαγωγή στις ενώσεις Heusler	27
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	33
Ανάπτυξη μονοδιάστατων ανθρακικών νανοδομών με την μέθοδο CVD.....	33
Περιγραφή πειραματικής διάταξης	33
Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	52
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	54

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Νανοϋλικά μπορούν να χαρακτηριστούν τα υλικά που το μέγεθος τους, έστω και η μια διάστασή τους, κυμαίνεται από 1nm έως 100 nm [1]. Τα νανοϋλικά έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων διαφορετικών τομέων λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που διαθέτουν. Ο άνθρακας είναι από τα στοιχεία που υπάρχουν σε μεγαλύτερη αφθονία στον πλανήτη μας και μπορεί να βρεθεί στην στοιχειακή του μορφή ως διαμάντι, γραφίτης και γαιάνθρακας. Μπορεί, επίσης, να βρεθεί σε διαφορετικές καταστάσεις υβριδισμού και να σχηματίσει διαφορετικές αλλοτροπικές νανοδομές οι οποίες έχουν διαφορετικές ηλεκτρικές, θερμικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες. Τα ανθρακικά νανοϋλικά διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για προηγμένες εφαρμογές στον τομέα των ηλεκτρονικών, στην επεξεργασία λυμάτων, στις μπαταρίες, στους πυκνωτές, στην ετερογενή κατάλυση καθώς και σε βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές [2].

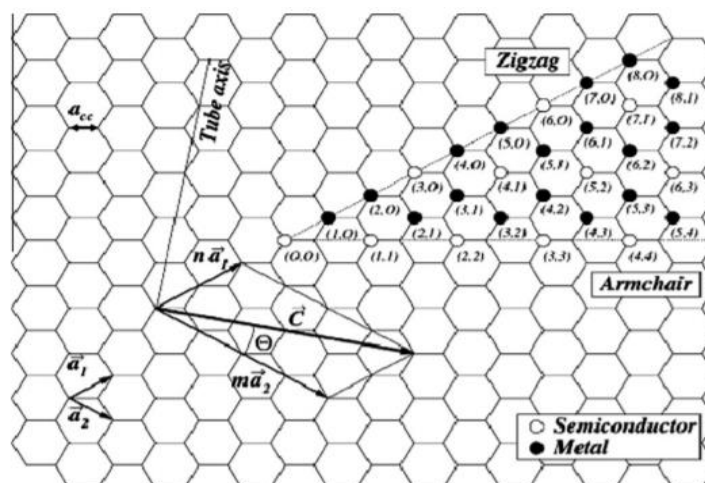
Νανოსωλήνες άνθρακα

Οι νανოსωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs) είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα που ανακαλύφθηκε το 1991 από τον Iijima [3]. Τα CNTs δομούνται από υβριδισμένα άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό [4]. Μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζονται από ένα φύλλο γραφενίου αναδιπλωμένο ώστε το δομικό τους σχήμα να μοιάζει με σωλήνα, αν και αυτή η περιγραφή δεν αφορά τον τρόπο κατασκευής τους. Το φύλλο του γραφενίου μπορεί να τυλιχτεί με διαφορετικούς τρόπους, παράγοντας CNTs με διαφορετικές ιδιότητες. Ο τύπος στον οποίο ανήκει κάθε CNT προσδιορίζεται από ένα διάνυσμα το οποίο ονομάζεται διάνυσμα χειρομορφίας (chiral vector). Το διάνυσμα χειρομορφίας καθορίζει τον τρόπο που έχει τυλιχτεί το φύλλο γραφενίου. Για το διάνυσμα αυτό, επιλέγονται δύο άτομα από το επίπεδο γραφενίου και το ένα από αυτά χρησιμοποιείται ως αρχή των αξόνων. Η αρχή του διανύσματος χειρομορφίας βρίσκεται την αρχή των αξόνων και το τέλος του στο επόμενο άτομο που συναντά στην διεύθυνση του (Εικόνα 1). Το διάνυσμα ορίζεται ως [5]:

$$C = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$$

(Εξίσωση 1)

όπου n, m είναι ακέραιοι και a_1, a_2 είναι τα διανύσματα της μοναδιαίας κυψελίδας του διδιάστατου πλέγματος που σχηματίζεται από τα φύλλα γραφενίου.



Εικόνα 1: Η εικόνα παρουσιάζει ένα φύλλο γραφενίου το οποίο περιέχει τα μοναδιαία διανύσματα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δομής των CNTs [6].

Το μήκος του chiral vector, C , είναι η περίμετρος του CNT και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$c = |C| = a \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

όπου η τιμή του a είναι το μήκος του διανύσματος της μοναδιαίας κυψελίδας $a_1 \sim a_2$.

Το μήκος του a σχετίζεται με το μήκος του δεσμού μεταξύ άνθρακα - άνθρακα (a_{C-C}) σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$a = |a_1| = |a_2| = a_{C-C} \sqrt{3} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

Για το γραφένιο το μήκος $a_{C-C} = 0.1421$ nm και αυτή η τιμή συχνά χρησιμοποιείται και για τα CNTs. Ωστόσο, εξαιτίας την καμπυλότητας του νανοσωλήνα μια ελαφρώς αυξημένη τιμή, όπως $a_{C-C} = 0.144$ nm, αποτελεί καλύτερη προσέγγιση.

Χρησιμοποιώντας το μήκος της περιφέρειας c , η διάμετρος του CNT δίνεται από την σχέση:

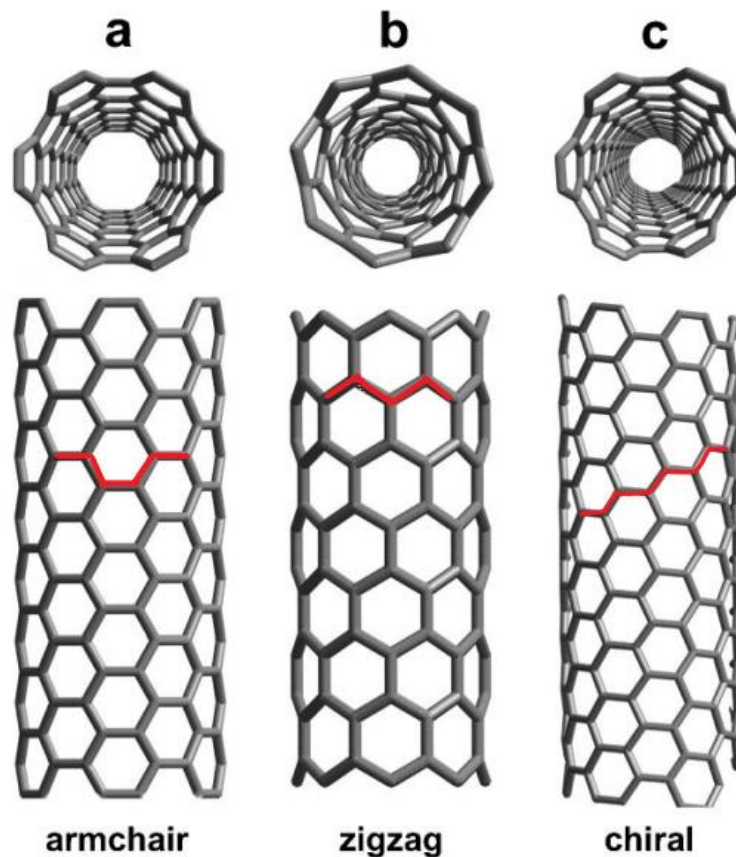
$$d = \frac{c}{\pi} \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Η γωνία που σχηματίζει το chiral vector και το a_2 διάνυσμα ονομάζεται χειρολική γωνία θ . Η γωνία αυτή μπορεί να οριστεί ως:

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right] \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

Τα CNTs χαρακτηρίζονται από το ζεύγος ακεραίων (n,m) και από την γωνία που μόλις περιγράφηκε. Από τον συνδυασμό αυτών μπορούν να υπάρξουν 3 είδη CNT (Εικόνα 2):

- 1 $n=m$ και $\theta=0^\circ$ το CNT ανήκει στην κατηγορία armchair
- 2 $n=0$ ή $m=0$ ανήκει στην κατηγορία zig zag
- 3 $n \neq m$ και $0 < \theta < 30^\circ$ ανήκει στην κατηγορία chiral



Εικόνα 2: Είδη CNT που προκύπτουν από το chiral vector [7].

Τύποι CNT

Υπάρχουν δυο κύριοι δομικοί τύποι CNT, οι μονοφλοϊικοί και οι πολυφλοϊικοί. Ωστόσο υπάρχουν και άλλες πιο σπάνιες δομές όπως οι φουλερίτες (fullerite), τα τοροειδή (torus) και οι νανοκόμπι (nanoknot) [6].

Μονοφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα

Οι μονοφλοϊικοί ανθρακικοί νανοσωλήνες (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζονται από ένα φύλλο γραφίτη διπλωμένο ώστε το δομικό τους σχήμα να μοιάζει με σωλήνα [6]. Ο λόγος διαστάσεων των CNTs, μήκος/διάμετρος, είναι περίπου 1000 και για αυτόν τον λόγο μπορούν να θεωρηθούν ως μονοδιάστατες δομές (1D). Τα πιο πολλά SWCNTs έχουν διάμετρο περίπου 1 nm. Τα SWCNTs αποτελούνται από δυο περιοχές οι οποίες διαφοροποιούνται ως προς τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Η μία περιοχή είναι η πλευρική επιφάνεια και η άλλη είναι τα άκρα τους.

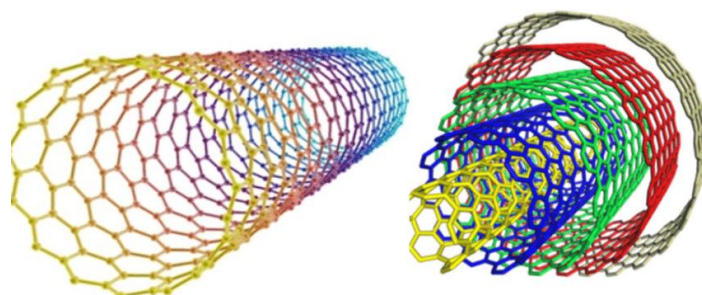
Τα SWCNTs διαθέτουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες που δεν τις έχουν οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες. Η πιο σημαντική είναι ότι κάποιες δομές τους είναι εξαιρετικοί αγωγοί.

Η σύνθεση των SWCNTs είναι πολύ ακριβή και είναι απαραίτητη η δημιουργία πιο φτηνού εξοπλισμού ώστε να είναι εφικτή η μαζική παραγωγή τους σε βιομηχανικό επίπεδο. Αν δεν

αναπτυχθούν φθηνότερες τεχνικές σύνθεσης είναι οικονομικά αδύνατο να εφαρμοστεί αυτή η τεχνολογία σε εφαρμογές εμπορικής κλίμακας.

Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα

Οι πολυφλοιϊκοί ανθρακικοί νανοσωλήνες (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελούνται από έναν κεντρικό νανοσωλήνα γύρω από τον οποίο υπάρχουν ομόκεντροι νανοσωλήνες με μεγαλύτερες διαμέτρους. Το μήκος και η διάμετρος τους διαφέρει από των SWCNTs [6]. Η διάμετρός τους ποικίλει ανάλογα με το από πόσα στρώματα αποτελείται το MWCNT. Η απόσταση των στρωμάτων είναι περίπου 3.3 Å, σχεδόν όση είναι η απόσταση ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη, ελαφρώς μεγαλύτερη λόγω καμπυλότητας.



Εικόνα 3: (a) SWCNT στην αριστερή εικόνα, (b) MWCNT στην δεξιά εικόνα [8].

Ιδιότητες CNTs

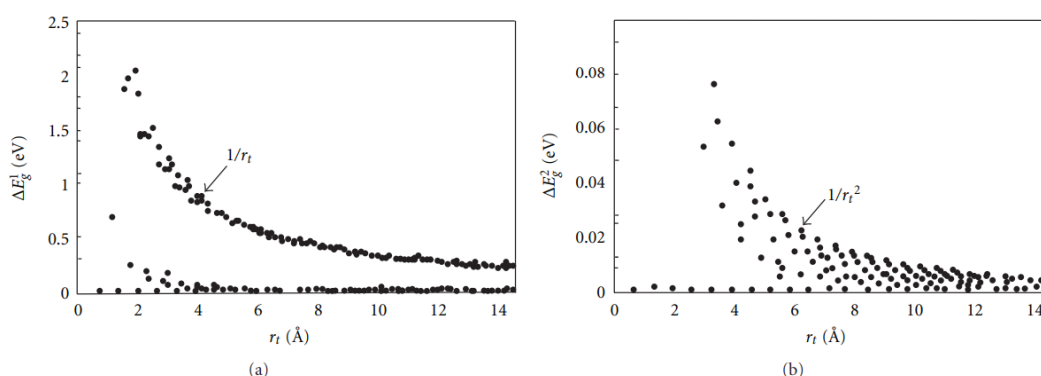
Τα CNTs έχουν μεγάλη επιφάνεια και μεγάλο λόγο διαστάσεων με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες όπως μεγάλη μηχανική αντοχή και υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα που τα καθιστά ιδανικά για πολλές εφαρμογές. Για να αξιοποιηθούν πλήρως όπου είναι εφικτό τα CNTs, είναι σημαντικό να κατανοηθούν σε βάθος τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές τους ιδιότητες. [9]

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Καθώς τα CNTs δομούνται από sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα, η αγωγιμότητά τους οφείλεται στα απεντοπισμένα π ηλεκτρόνια τα οποία είναι σχετικά ελεύθερα να κινούνται κατά μήκος του νανοσωλήνα. Με αυτόν τον τρόπο σε αντίθεση με ένα τριδιάστατο υλικό, οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων που μπορούν να λάβουν χώρα κατά την κίνηση τους, μπορούν να ωθήσουν τα ηλεκτρόνια προς τα μπρος ή προς τα πίσω κατά την διεύθυνση του άξονα μειώνοντας τις πιθανότητες σκέδασης σε διαφορετικές γωνίες που θα είχαμε σε διαφορετική περίπτωση [10].

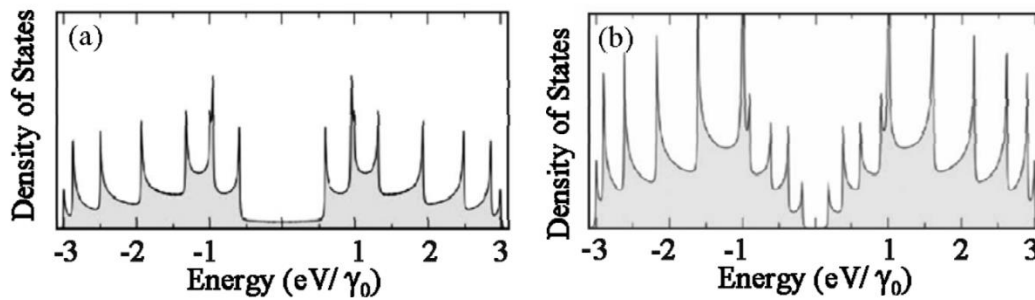
Τα CNTs εμφανίζουν είτε αγωγή είτε ημιαγωγή συμπεριφορά και αυτό εξαρτάται τόσο από τον τύπο στον οποίο ανήκουν όσο και από τους συντελεστές m και n του διανύσματος χειρομορφίας που το περιγράφει. Συγκεκριμένα, οι SWCNTs που ανήκουν στην κατηγορία armchair εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά ενώ για τους υπόλοιπους τύπους ισχύει ότι αν $|n-m| = 3j$ όπου j είναι ακέραιος εκτός του 0, τότε είναι ημιαγωγοί πολύ μικρού ενεργειακού χάσματος (ή ημιμέταλλα). Όλοι οι υπόλοιποι νανοσωλήνες είναι ημιαγωγοί. Συνεπώς, τα περισσότερα SWCNT είναι ημιαγωγά (περίπου τα 2/3 των παραγόμενων CNT), και μόνο ένα μικρό ποσοστό από αυτά (περίπου το 1/3) είναι μεταλλικά (ή ημιμεταλλικά) [11]. Τέλος, το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγιμων

νανοσωλήνων είναι αντιστρόφως ανάλογο της διαμέτρου τους και πιο συγκεκριμένα το ενεργειακό χάσμα διαμορφώνεται από τον παράγοντα $1/r_t$ για ημιαγωγικούς νανοσωλήνες ενώ για ημιαγωγικούς νανοσωλήνες μικρού ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από τον παράγοντα $1/r_t^2$ (Εικόνα 4), όπου r_t είναι η ακτίνα του SWCNT. Συνεπώς, ημιαγωγικά SWCNTs με μεγαλύτερη διάμετρο έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα από ημιαγωγικά SWCNTs με μικρότερη διάμετρο. Η ηλεκτρονική δομή των MWCNTs είναι πιο σύνθετη από των SWCNTs καθώς αποτελούνται από ομόκεντρα SWCNTs με διαφορετικές διαμέτρους. Η κίνηση των ηλεκτρονίων στα MWCNTs γίνεται κυρίως στο εξωτερικό τοίχωμα του νανοσωλήνα και εμφανίζουν αγώγιμη ηλεκτρική συμπεριφορά [12].



Εικόνα 4: (a) Το ενεργειακό χάσμα ΔE_g^1 ημιαγωγικών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και η εξάρτηση στους από το $1/r$, (b) η εξάρτηση του ΔE_g^2 νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με μικρό ενεργειακό χάσμα και η εξάρτηση στους από το $1/r^2$ που προκαλείται από την καμπυλότητα. Το $\Delta E_g^1 = \Delta E_g^2 = 0$ αντιστοιχεί στους armchair νανοσωλήνες, οι οποίοι διατηρούν τον μεταλλικό στους χαρακτήρα [12].

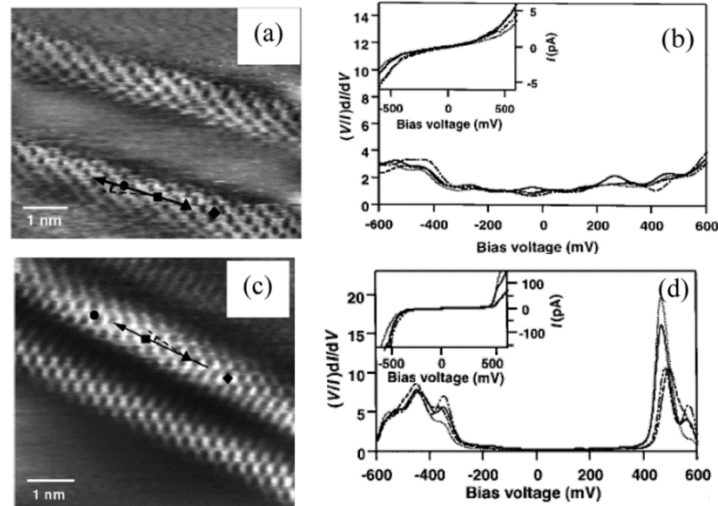
Ο σχετικός αριθμός διαθέσιμων καταστάσεων για ένα δεδομένο ενεργειακό εύρος, δηλαδή η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) των CNTs, μπορεί να εκτιμηθεί θεωρητικά και να επιβεβαιωθεί πειραματικά με ορισμένες προσεγγίσεις. Είναι γνωστό, ότι το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων εξαρτάται σημαντικά από τις διαστάσεις του συστήματος. Στα CNTs, που εντάσσονται στα 1D υλικά, οι περιορισμοί σε κατευθύνσεις κάθετες στον άξονα του νανοσωλήνα εμφανίζονται στο DOS ως αποκλίσεις κοντά στις άκρες των ζωνών. Αυτές οι ανωμαλίες που ονομάζονται ιδιομορφίες van Hove μπορούν να προκύψουν αναλυτικά από τις σχέσεις διασποράς ως το αντίστροφο της τετραγωνικής ρίζας της ενέργειας ($1/\sqrt{E}$) [13]. Οι οξείες κορυφές van Hove δεν εμφανίζονται στα αντίστοιχα διαγράμματα του γραφίτη και είναι αποτέλεσμα του κβαντικού περιορισμού των ηλεκτρονίων κατά την ακτινική διεύθυνση των νανοσωλήνων. Τα ηλεκτρόνια που διαδίδονται κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα σχηματίζουν στάσιμα κύματα με την περιφέρεια του, τροποποιώντας τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Ενδεικτικά, στην εικόνα 5 παρατίθενται τα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας στην περίπτωση των νανοσωλήνων τύπου armchair και zig-zag αντίστοιχα. Στα διαγράμματα αυτά γίνεται ορατή η εξάρτηση του DOS από τη χειραλικότητα του νανοσωλήνα. Συγκεκριμένα το DOS στην ενέργεια Fermi ($E = 0$) είναι πεπερασμένο για τους μεταλλικούς σωλήνες ενώ είναι μηδενικό για τους ημιαγωγικούς.



Εικόνα 5: Πυκνότητα καταστάσεων (DOS) σε συνάρτηση με την ενέργεια (οριζόντιος άξονας) για νανοσωλήνες (a) armchair δομή (5,5) και (b) zigzag δομή (9,0) αριστερά και δεξιά, αντίστοιχα. Η ζώνη σθένους αντιστοιχεί στις αρνητικές τιμές ενώ η ζώνη αγωγιμότητας στις θετικές τιμές ενέργειας. Η πυκνότητα καταστάσεων παρατίθεται στο ενεργειακό εύρος $[-3\gamma_0, 3\gamma_0]$, με $\gamma_0 = 2.9$ eV. Η ενέργεια Fermi βρίσκεται στα 0 eV. Ο νανοσωλήνας με armchair δομή είναι μεταλλικού χαρακτήρα ενώ ο νανοσωλήνας με zigzag δομή ημιαγωγικού χαρακτήρα λόγω σπουδαίας ενεργειακού χάσματος [11].

Με τις τεχνικές μικροσκοπίας σάρωσης σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM) και φασματοσκοπίας σάρωσης σήραγγας (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) μπορεί να συσχετισθεί η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες [14]. Ο συσχετισμός δομής και ηλεκτρικών ιδιοτήτων με τις τεχνικές STM και STS στηρίζεται στον προσδιορισμό της πυκνότητας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας.

Καθώς το STM μπορεί να δώσει άμεσα πληροφορίες για τη δομή του νανοσωλήνα σε ατομικό επίπεδο, με αυτή την τεχνική μπορεί να προσδιοριστεί η χειραλικότητα του νανοσωλήνα [15] [16]. Οι μετρήσεις STS πραγματοποιούνται διατηρώντας σταθερή τη θέση της ακίδας σε έναν νανοσωλήνα και με την εφαρμογή διαφορετικών τάσεων καταγράφεται η ροή του ρεύματος ανάμεσα την ακίδα και τον νανοσωλήνα. Από τα δεδομένα των παραπάνω μετρήσεων προκύπτουν διαγράμματα I-V από τα οποία είναι εφικτός ο προσδιορισμός της αγωγιμότητας τους καθώς και της τοπικής πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων του νανοσωλήνα [17]. Στη εικόνα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από STM και STS μετρήσεις για μεταλλικά και ημιαγωγικά CNTs. Με τη τεχνική STM που εφαρμόστηκε σε SWCNT επιτεύχθηκε η απεικόνιση τοπικών στάσιμων κυμάτων κατά μήκος του άξονα του CNT. Η ταλάντωση των ηλεκτρονίων στα στάσιμα κύματα έχει περίοδο περίπου $2L/n$, όπου L είναι το μήκος του σωλήνα και n είναι ακέραιος αριθμός [18]. Από αυτό αποδεικνύεται ότι λόγω του κβαντικού περιορισμού τα ηλεκτρόνια είναι υποχρεωμένα να κινούνται σε χώρο μίας διάστασης (1D). Παρόμοιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν τόσο σε μεταλλικά όσο και σε ημιαγωγικά SWCNTs με μήκη έως 3 nm έχουν αναδείξει την κβαντική συμπεριφορά λόγω του πεπερασμένου μεγέθους τους [19]. Από τέτοιου είδους διερευνήσεις είναι εμφανές ότι είναι δυνατή η άμεση μελέτη συστημάτων μικρών διαστάσεων (2D, 1D) όπου το πεπερασμένο μήκος τους οδηγεί στην κβαντική συμπεριφορά κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα.



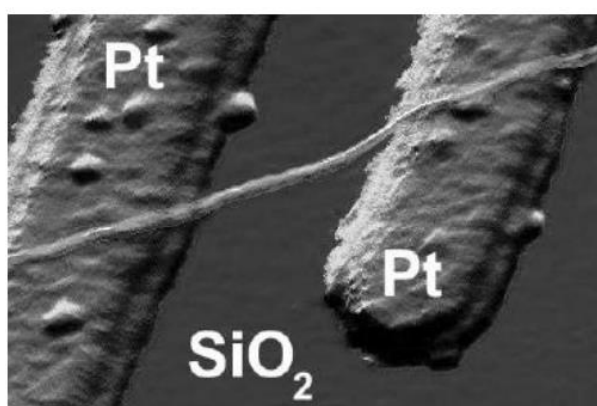
Εικόνα 6: Εικόνα STM ενός μεμονωμένου μεταλλικού SWCNT σε υπόστρωμα Au(111). Δομή και φασματοσκοπία μεταλλικού SWCNT: (a) εικόνα σταθερού ρεύματος, (b) κανονικοποιημένος υπολογισμός αγωγιμότητα και δεδομένα I-V ($V_{\text{bias}} = 0,15 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 150 \text{ pA}$). Δομή και φασματοσκοπία ημιαγωγικού SWCNT: (c) εικόνα σταθερού ρεύματος, (d) κανονικοποιημένος υπολογισμός αγωγιμότητα και δεδομένα I-V ($V_{\text{bias}} = 0,3 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 150 \text{ pA}$). Είναι εφικτό να προσδιοριστεί η χειρομορφία του σωλήνα μέσω της μέτρησης της γωνίας του άξονα του σωλήνα και των σειρών εξαγώνων [11].

Στην περίπτωση των MWCNTs, οι θεωρητικές μελέτες είναι πολύ πιο δύσκολο να πραγματοποιηθούν καθώς για την μοντελοποίηση απαιτείται μεγάλος αριθμός ατόμων για τα πολυάριθμα γραφίτικα φύλλα που τυλίγονται ώστε να σχηματιστεί ο νανοσωλήνας. Στα MWCNTs, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομόκεντρων κυλίνδρων παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της πυκνότητας των καταστάσεων [20]. Θεωρητικές προσομοιώσεις μπορούν να εφαρμοστούν σε νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (double-walled carbon nanotubes – DWCNTs) που αντιπροσωπεύουν το πιο απλό σύστημα μοντέλου MWCNT. Οι μελέτες που έχουν γίνει, προβλέπουν ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τοιχωμάτων των DWCNT προκαλούν αλλαγές στις ενεργειακές ζώνες που είναι αισθητές με μετρήσεις απορρόφησης. Γενικά, τα MWCNT εμφανίζουν ομοιότητες με τα γραφίτικα στρώματα και θεωρείται ότι παρουσιάζουν παρόμοιες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Ωστόσο ο Shyu και η ομάδα του, πραγματοποίησαν θεωρητικούς υπολογισμούς από τους οποίους προκύπτει ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των MWCNT διαφέρουν αξιοσημείωτα από αυτές του γραφίτη [21]. Στην συνέχεια αυτή η διαφοροποίηση των MWCNT από τα γραφίτικά σώματα επιβεβαιώθηκε από τον Castrucci και την ομάδα του μέσω πειραματικών μετρήσεων με φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) [22]. Αυτές οι διαφοροποιήσεις υποδεικνύουν ότι τα MWCNT έχουν ιδιομορφίες στην πυκνότητα των καταστάσεων λόγω του πεπερασμένου μεγέθους τους και για αυτόν τον λόγο διαφέρουν ουσιαστικά από τον γραφίτη. Στην πραγματικότητα όταν το MWCNT δομείται από μικρό αριθμό τοιχωμάτων, η πυκνότητα καταστάσεων μπορεί να υπολογιστεί από την υπέρθεση των DOS των νανοσωλήνων άνθρακα του κάθε τοιχώματος που δομούν το MWCNT.

Η ύπαρξη ατελειών στη δομή των νανοσωλήνων, επηρεάζει τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Συνήθως, δια μέσου της ελαττωματικής περιοχής του νανοσωλήνα προκύπτει μειωμένη αγωγιμότητα. Στους armchair νανοσωλήνες που εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά, μια αταξία στη δομή, όπως η εισαγωγή πενταγώνων ή επταγώνων, μπορεί να οδηγήσει στην

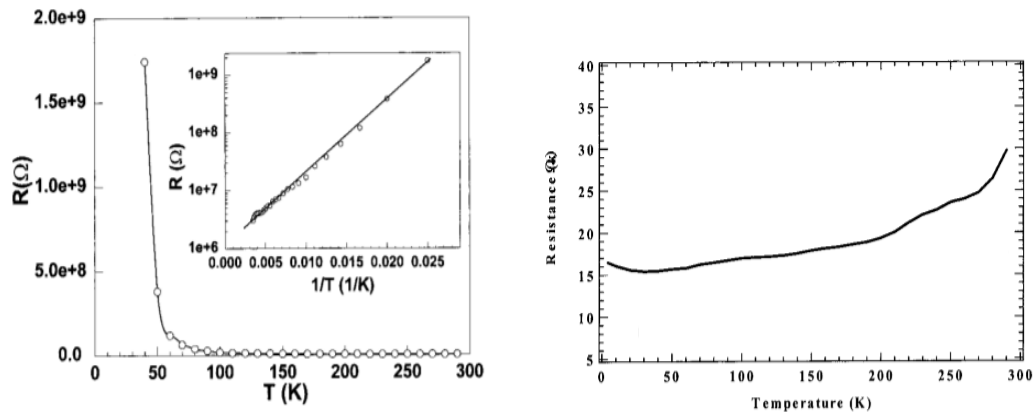
ημιαγώγιμη συμπεριφορά της περιοχής αυτής [23].

Προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους νανοσωλήνες άνθρακα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές που αποσκοπούν κυρίως στη δημιουργία επαφής μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων και νανοσωλήνων (Εικόνα 7), καθώς και ετεροεπαφών μεταξύ νανοσωλήνων μεταλλικού και ημιαγώγιμου χαρακτήρα. Οι τεχνικές αυτές γεφυρώνουν ουσιαστικά τους νανοσωλήνες με τον μακρόκοσμο. Για την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων όσον αφορά στις ενδογενείς ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σχηματίστηκαν βελτιωμένες επαφές μετάλλου-νανοσωλήνα χαμηλής αντίστασης. Μεταλλικοί νανοσωλήνες μονού τοιχώματος μήκους μερικών μικρών ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, παρουσίασαν αντίσταση της τάξεως δεκάδων έως και εκατοντάδων kΩ. Νανοσωλήνας μονού τοιχώματος μήκους 3 μm, μπορεί να εμφανίσει χαμηλή αντίσταση έως 12 kΩ [14].



Εικόνα 7: Νανοσωλήνας άνθρακα ο οποίος έχει εναποτεθεί σε νανοηλεκτρόδια Pt τα οποία βρίσκονται πάνω σε υπόστρωμα SiO₂ προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Πολύ σημαντικό ρόλο για τον καθορισμό της αντίστασης έχει και η θερμοκρασία τόσο σε ημιαγώγιμα όσο και σε μεταλλικά SWCNTs [24]. Η γενική συμπεριφορά τους συμπίπτει με την αναμενόμενη θεωρητική. Σε ένα μέταλλο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται η ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων επομένως μειώνεται η αγωγιμότητα του, άρα αυξάνεται η αντίστασή του. Αντίθετα σε έναν ημιαγωγό με την αύξηση της θερμοκρασίας οι φορείς λαμβάνουν ενέργεια και περνάνε από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας και επομένως μειώνεται η αντίσταση του υλικού. Αυτή την συμπεριφορά ακολουθούν και τα CNTs. Στα ακόλουθα διαγράμματα (Εικ.12) παρουσιάζεται η εξάρτηση της αντίστασης για μεταλλικά και ημιαγώγιμα CNTs που υπάρχουν σε βιβλιογραφικές αναφορές:



Εικόνα 8: Εξάρτηση R-T για ένα ημιαγωγίμο (αριστερά) και ένα μεταλλικό (δεξιά) CNT [24].

Σύμφωνα με τις παραπάνω ιδιότητες τα CNTs φαίνεται να μπορούν να ξεπεράσουν προβλήματα που εμφανίζονται στον συμβατικό χαλκό και το αλουμίνιο στη χρήση τους ως ηλεκτρικά καλώδια όπως το μεγάλο βάρος (πρόβλημα στις αεροδιαστημικές εφαρμογές), χαμηλή μηχανική απόδοση (κρίσιμη για στις εναέριες γραμμές ισχύος) και χαμηλή ηλεκτρική απόδοση (σημαντική στους μικροηλεκτρονικές εφαρμογές). Επίσης, προβλέπεται η χρήση τους ως μικροσκοπικών καθόδων σε κανόνια ηλεκτονίων μικρών διαστάσεων και σε οθόνες εκπομπής πεδίου (field emission displays –FED). Τέλος όταν ο νανοσωλήνας σχηματίζεται με την ένωση δυο νανοσωλήνων διαφορετικής διαμέτρου μπορεί να συμπεριφερθεί ως δίοδος και με αυτόν τον τρόπο είναι εφικτή η κατασκευή ολοκληρωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων [9] [25].

Θερμικές ιδιότητες

Πριν από την μελέτη των CNTs, το διαμάντι αναγνωριζόταν ως το υλικό με την καλύτερη θερμική αγωγιμότητα [25]. Λόγω της δομής και των διαστάσεων των CNTs οι θερμικές ιδιότητες τους διέπονται από κβαντικά φαινόμενα. Οι θερμικές ιδιότητες όπως ειδική θερμότητα και θερμική αγωγιμότητα προκύπτουν από την συμπεριφορά των φωνονίων. Τα CNTs είναι ανθεκτικά σε θερμοκρασίες έως 750°C σε ατμοσφαιρικές πιέσεις καθώς σε πιέσεις κενού αντέχουν μέχρι περίπου τους 2800 °C [26]. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις θερμικές τους ιδιότητες είναι πολλοί. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι η διάταξη των ατόμων, η διάμετρος και το μήκος του νανοσωλήνα, ο αριθμός των προσμίξεων και των ελαττωμάτων στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και η μορφολογία του νανοσωλήνα [27]. Η σύζευξη των SWCNTs όπως και οι συζεύξεις μεταξύ των τοιχωμάτων που διαθέτουν τα MWCNTs οδηγούν σε ειδική θερμότητα παρόμοια με αυτή του τρισδιάστατου γραφίτη. Η θεωρητική μελέτη προβλέπει ότι κάθε μεμονωμένος νανοσωλήνας έχει θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου 6600 W/m·K. Οι πειραματικές μετρήσεις που έγιναν απέδειξαν ότι η θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου των MWCNT είναι περίπου από 3000 W/m·K ενώ για SWCNT πάνω από 2000 W/m·K [28]. Η εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία εμφανίζει ακρότατο στους 320°K.

Μηχανικές ιδιότητες

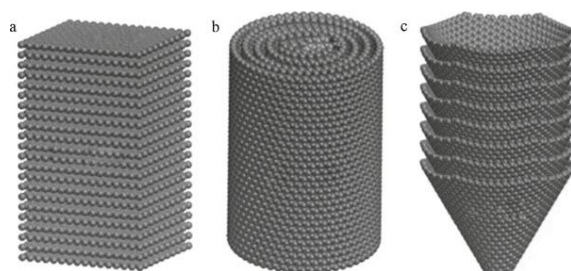
Η κλασική θεωρία της ελαστικότητας ορίζει μια σειρά από συντελεστές που χαρακτηρίζουν την απόκριση του υλικού όταν υπόκειται σε διαταραχή που αλλάζει το σχήμα ή/και τον όγκο του υλικού [29]. Το μέτρο του Young είναι άμεσα εξαρτώμενο από την συνεκτικότητα του στερεού συνεπώς από το είδος των δεσμών των ατόμων που το αποτελούν. Συγκρίνοντας την δύναμη των δεσμών, ο γραφιτικός sp^2 δεσμός των νανοσωλήνων άνθρακα είναι περίπου 33% πιο δυνατός από τον sp^3 δεσμό του διαμαντιού, το οποίο αποτελεί το σκληρότερο υλικό στη φύση. Τα μοριακά στερεά εμφανίζουν χαμηλότερο μέτρο Young συγκριτικά με ένα στερεό που έχει ομοιοπολικούς δεσμούς, καθώς οι δεσμοί van der Waals είναι ασθενείς [30]. Ο πειραματικός προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων των CNTs εμφανίζει διάφορες δυσκολίες λόγω των διαστάσεων τους, καθώς και της δυσκολίας να κατασκευαστούν ομοιογενή και ομοιόμορφα χωρίς προσμίξεις δείγματα [25].

Σύμφωνα με το μοντέλο της θεωρίας ελαστικότητας για τον κάθε νανοσωλήνα προβλέπεται εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας από τον παράγοντα $1/R^2$, όπου R είναι η ακτίνα του νανοσωλήνα [29], με ελαστική σταθερά ίση με το C_{11} του γραφίτη, όπου C_{11} είναι η πειραματικά αποδεκτή τιμή του γραφίτη, 1.06 TPa. Από τα προηγούμενα είναι ανεμενόμενο ότι για CNTs με μεγάλη διάμετρο το μέτρο του Young δεν έχει μεγάλη εξάρτηση από την ακτίνα ενώ για CNTs μικρότερης διαμέτρου η τιμή αλλάζει διότι αυξάνεται η καμπυλότητα με αποτέλεσμα οι δεσμοί C-C να γίνονται λιγότερο ισχυροί. Οι πειραματικές μετρήσεις βρίσκονται σε συμφωνία με τις προσομοιώσεις που έχουν γίνει και το μέτρο Young παίρνει τιμές από 0.87 έως 1.28 TPa, ανάλογα με την μέθοδο μέτρησης, τον τρόπο σύνθεσης και τον τύπο του CNT. Επίσης, από τις πειραματικές μετρήσεις βρέθηκε ότι ελαττώματα στο κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να μειώσουν το μέτρο ελαστικότητας μέχρι και 10 φορές ενώ είναι ανεξάρτητο από την χειραλικότητα του νανοσωλήνα [31]. Καθώς ο πειραματικός προσδιορισμός του μέτρου διάτμησης των CNTs ήταν δύσκολος, θεωρητικοί υπολογισμοί από την ομάδα του Lu προβλέπουν σύμφωνα με το εμπειρικό μοντέλο δυναμικού πλέγματος ότι το μέτρο διάτμησης των CNTs είναι περίπου 0.5 TPa (συγκρίσιμο με του διαμαντιού) και είναι ανεξάρτητο από την χειραλικότητα και την διάμετρο του νανοσωλήνα [32]. Αντίστοιχα θεωρητικοί υπολογισμοί της ομάδας του Wang έδειξαν ότι το μέτρο διάτμησης είναι 0.24 TPa για CNTs μεγαλύτερης διαμέτρου ενώ η τιμή αυτή μειώνεται για CNTs με μικρότερη διάμετρο. Η εξάρτηση του μέτρου διάτμησης από την διάμετρο αφορά CNTs με διάμετρο μέχρι 1.3 nm ενώ για μεγαλύτερα αποκτά σταθερή τιμή ανεξάρτητη από την χειραλικότητα και στις δύο περιπτώσεις [33]. Τέλος, όπως όλα τα ομοιοπολικά στερεά σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ψαθυρά, έτσι συμπεριφέρονται και τα CNTs, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι ελατά [29] [30]. Η εφελκυστική αντοχή των SWCNTs έχει βρεθεί πειραματικά να είναι από 13 έως 52 GPa ενώ για τα MWCNTs να κυμαίνεται από 11 έως 63 GPa [34]. Στα MWCNTs κατά την μέτρηση τους σε αντοχή σε εφελκυσμό παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη παραμόρφωση πριν τη θραύση είναι ίση με 5.3% και ότι καταστρέφεται ο εξωτερικός φλοιός κατά την διάρκεια της φόρτισης.

Νανοϊνες άνθρακα (CNFs)

Οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs) είναι μια αλλοτροπική ανθρακική νανοδομή. Τα CNFs είναι γραμμικές ίνες που αποτελούνται από άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό. Η δομή των CNFs είναι πιο περίπλοκη συγκριτικά με την δομή των CNTs. Τα CNFs σχηματίζονται από φύλλα γραφενίου τα οποία είναι διατεταγμένα ως στοιβαγμένα φύλλα και ανάλογα με τον τρόπο

που διατάσσονται σχηματίζονται διαφορετικοί τύποι CNF. Οι τρεις κατηγορίες των CNFs διαφέρουν ως προς την γωνία που είναι διατεταγμένα τα φύλλα γραφενίου τα οποία συνθέτουν τα νανονήματα: (i) στοιβαγμένες νανοϊνες άνθρακα (stacked or platelet carbon nanofibers) στις οποίες τα στρώματα γραφενίου στοιβάζονται κάθετα προς τον άξονα ανάπτυξης της ίνας (ii) σωληνοειδείς νανοϊνες άνθρακα (ribbon or tubular carbon nanofibers) στις οποίες τα στρώματα γραφενίου είναι παράλληλα με τον άξονα ανάπτυξης και (iii) νανοϊνες άνθρακα τύπου ψαροκόκαλο (herringbone or fishbone carbon nanofibers), στις οποίες τα στρώματα γραφενίου συσσωρεύονται σε γωνία μεταξύ ανάπτυξης ινών και κάθετου άξονα. Οι διαφορετικές γεωμετρίες που προκύπτουν, οφείλονται στο είδος του καταλύτη και την πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται κατά την σύνθεσή τους. Οι διαφορετικοί τύποι CNF εμφανίζουν διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες. Η διάμετρος των CNFs φτάνει μέχρι 500nm και το μήκος τους είναι της τάξεως των μm [1].



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση για διαφορετικές γεωμετρίες CNFs(a) platelet-type CNF , (b) tubular-type CNF, and (c) fishbone-type CNF [1].

Ιδιότητες των CNFs

Η ιδιαίτερη μορφολογία που έχουν τα CNFs, τους προσδίδει μοναδικές ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή, χαμηλή πυκνότητα, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, χημική σταθερότητα καθώς επίσης μπορούν να τροποποιηθούν με οργανοχημεία [35] [2]. Οι ιδιότητες που αναφέρθηκαν σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής τους συγκριτικά με τα CNTs, καθιστούν τα CNFs ιδανικά υλικά για εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας, επιλεκτικής προσρόφησης, ηλεκτροχημικής κατάλυσης καθώς επίσης και ως ενισχυτικών πολυμερών και ικρωμάτων για βιοϊατρικές εφαρμογές [1] [36].

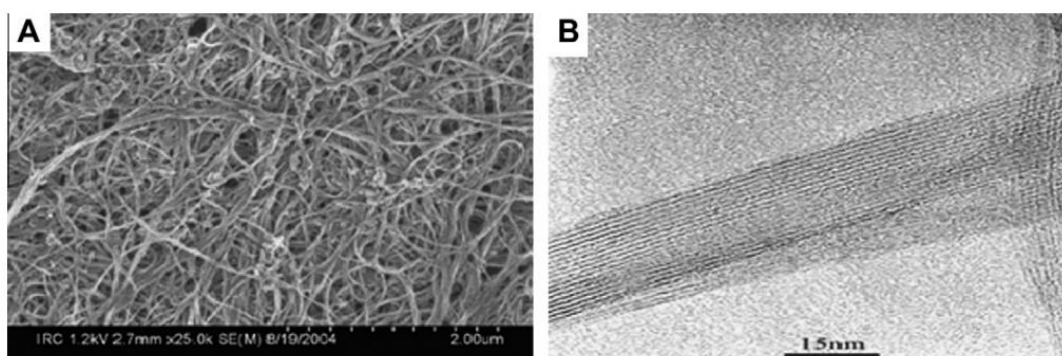
Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Οι μονοδιάστατες νανοδομές μπορούν να παραχθούν με διαφορετικές μεθόδους από τις οποίες προκύπτουν προϊόντα με διαφορετικά χαρακτηριστικά όπως: είδος νανοϋλικού, διάμετρο, χειραλικότητα, ποσοστό καθαρότητας και ελαττωμάτων [6]. Με σκοπό να εκτιμηθούν τόσο τα μορφολογικά όσο και τα χημικά χαρακτηριστικά των νανοδομών είναι απαραίτητο να εφαρμοστούν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM & TEM)

Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι εφικτό να γίνουν άμεσα παρατηρήσεις για το μέγεθος το σχήμα και την δομή των νανοϋλικών [6]. Ο πιο σύνθητες τρόπος για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και των διαστάσεων των μονοδιάστατων νανοδομών άνθρακα είναι μέσω της μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscopy, SEM). Πιο συγκεκριμένα, μέσω SEM μπορούν να προσδιοριστούν χαρακτηριστικά όπως η εξωτερική διάμετρος των νανοδομών, η μορφολογία της

εξωτερικής επιφάνειας της νανοδομής, το μήκος του νανοσωλήνα κατά προσέγγιση αν δεν είναι ίσιος και η ομοιογένεια του δείγματος. Επίσης, ποσοτικοποιώντας το ποσοστό των ανεπιθύμητων δομών ανά περιοχή του δείγματος, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί ο βαθμός καθαρότητας του παραγόμενου υλικού. Τα συνήθη SEM μπορούν να διακρίνουν λεπτομέρειες για δομές άνω των 5nm ενώ για μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα χρησιμοποιούνται SEM εκπομπής πεδίου (field emission) με μονοχρωμάτορα που διακρίνουν λεπτομέρειες για δομές μεγέθους 1 nm [37]. Για να επιτευχθεί πιο έγκυρη διάκριση σχετικά με το είδος της νανοδομής που έχει σχηματιστεί, δηλαδή αν πρόκειται για MWCNT ή CNF, απαιτείται η χρήση της μικροσκοπίας διέλευσης ηλεκτρονίων (Transmission Electron Microscopy, TEM). Με το TEM είναι εφικτό να μετρηθεί η εσωτερική και η εξωτερική διάμετρος των νανοσωλήνων, ο αριθμός των τοιχωμάτων, η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων, τα δομικά ελαττώματα, καθώς επίσης και ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης ηλεκτρονίων [38] [39]. Τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση της μορφολογίας σε αυτή την τεχνική έχουν μεγάλη ενέργεια με αποτέλεσμα να είναι ικανά να προκαλέσουν ελαττώματα στις νανοδομές. Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα, έχει προταθεί οι περιοχές ανάλυσης να εκτίθενται στη δέσμη ηλεκτρονίων μόνο για μικρά χρονικά διαστήματα (<15 s) και οι ενέργειες δέσμης να περιορίζονται στα 100 keV [40].



Εικόνα 10: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από SWCNT (Kingston et al., 2004). (A) SEM από SWCNT, (B) TEM από SWCNT [6].

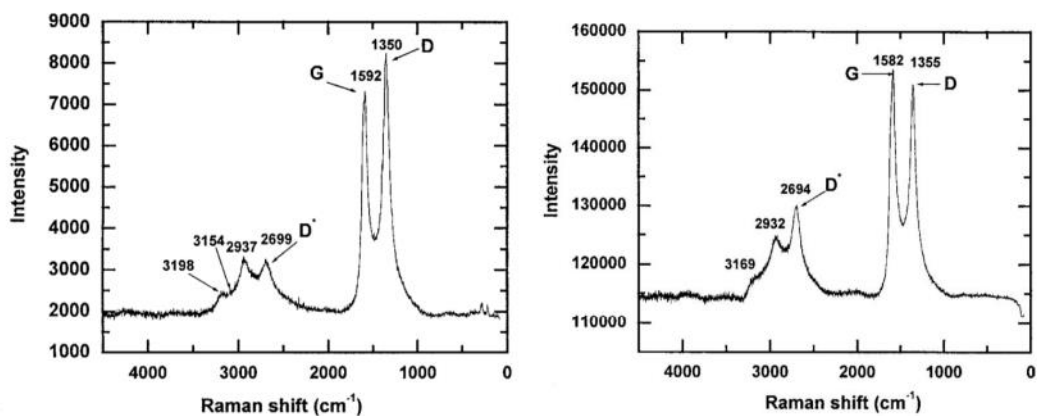
Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια από τις πιο αποδοτικές μεθόδους χαρακτηρισμού των ανθρακικών νανοδομών. Για τον χαρακτηρισμό του εκάστοτε υλικού δεν απαιτείται κάποια διεργασία προετοιμασίας καθώς επίσης είναι γρήγορη μέθοδος και μη καταστρεπτική [6]. Η φασματοσκοπία Raman παρέχει πληροφορίες σχετικά με την καθαρότητα, τα ελαττώματα και τον προσανατολισμό των νανοδομών ενώ ταυτόχρονα μπορεί να διακρίνει και την παρουσία νανοσωλήνων σχετικά με άλλες αλλοτροπικές ανθρακικές δομές [37]. Δυστυχώς η ερμηνεία των φασμάτων των MWCNTs είναι πολύ πιο περίπλοκη και ταυτόχρονα λιγότερο μελετημένη συγκριτικά με τα φάσματα των SWCNTs, ωστόσο μπορούν να αξιοποιηθούν για ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό [41]. Η ερμηνεία των φασμάτων Raman των MWCNTs βασίζεται στα εκτενώς μελετημένα φάσματα των SWCNTs αν και εμφανίζονται διάφοροι περιορισμοί διότι στα δεύτερα απουσιάζουν φαινόμενα που επηρεάζουν τα φάσματα των MWCNTs.

Ένα τυπικό φάσμα ενός SWCNT περιλαμβάνει τα εξής κύρια χαρακτηριστικά:

- Μια κορυφή χαμηλής συχνότητας ($<200\text{ cm}^{-1}$) η οποία ορίζεται ως A_{1g} ακτινική «αναπνοή» (Radial Breathing Mode-RBM) των νανοσωλήνων. Αυτή η κορυφή απουσιάζει από τον γραφίτη και αποτελεί κύριο χαρακτηριστικό ενός SWCNT. Η συχνότητα που εμφανίζεται αυτή η κορυφή εξαρτάται ουσιαστικά από την διάμετρο του νανοσωλήνα από την οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη, με αποτέλεσμα τα RBM να μην ανιχνεύονται συνήθως για $d > 2\text{ nm}$.
- Μια ομάδα κορυφών περίπου στα 1340 cm^{-1} η οποία ονομάζεται D ζώνη ή όπως είναι ευρέως γνωστή "D-band" και αποδίδεται στην παρουσία διαταραχών ή ελαττωμάτων στα γραφίτικά υλικά. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι η "D-band" των SWCNTs μπορεί να αναλυθεί σε δύο ζώνες, των οποίων ο διαχωρισμός εξαρτάται από την προσπίπτουσα ενέργεια λέιζερ [42].
- Μια ομάδα κορυφών στο εύρος των $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ αποτελούν την ζώνη G. Στον γραφίτη, υπάρχει μία μόνο κορυφή στα 1582 cm^{-1} και αντιστοιχεί στις εφαιπτομενικές δονήσεις των ατόμων άνθρακα. Αυτή η κορυφή αποτελεί το μέτρο γραφίτοποίησης του δείγματος. Στους νανοσωλήνες, η ζώνη G αποτελείται από την σύνθεση δύο χαρακτηριστικών ζωνών (G^+ και G^-) που οφείλονται στον περιορισμό των δονήσεων περιμετρικά του πλέγματος. Η ζώνη G^+ αντιστοιχεί σε ατομικές μετατοπίσεις κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα και είναι ανεξάρτητη από τη διάμετρο, ενώ η ζώνη G^- , αντιστοιχεί στις περιφερειακές ατομικές μετατοπίσεις και διαφοροποιείται για ημιαγώγιμα και μεταλλικά CNTs.
- Μια κορυφή περίπου στα 2600 cm^{-1} , η οποία είναι ο απόηχος ή η αρμονική δεύτερης τάξης της D ζώνης. Αναφέρεται ως G' , D^* ή 2D. Η ζώνη G' προκύπτει από σκέδαση δεύτερης τάξης δύο φωνονίων η οποία οδηγεί στη δημιουργία ανελαστικών φωνονίων.
- Τέλος, κορυφές δεύτερης τάξης είναι επίσης ορατές στο $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, αλλά δεν έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της σχετικά χαμηλής έντασης τους.

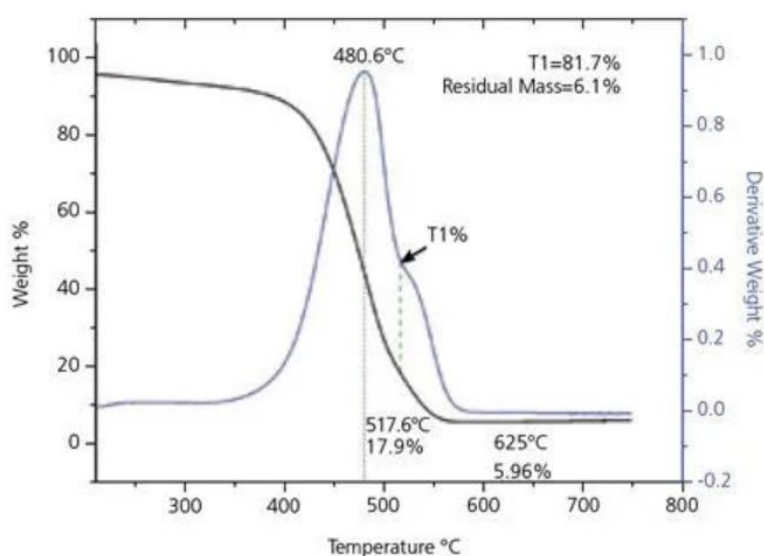
Ένας σημαντικός παράγοντας που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποιότητας των γραφίτικών υλικών είναι ο λόγος των εντάσεων των D και G ζωνών (I_D/I_G) [43]. Ο λόγος αυτός χρησιμοποιείται για την εκτίμηση των ελαττωμάτων και των διαταραχών της δομής του δείγματος. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του λόγου I_D/I_G , ιδανικά <1 , τόσο λιγότερες ατέλειες υπάρχουν στο δείγμα, ωστόσο δεν είναι πάντα αντιπροσωπευτικός της ποιότητας των νανοδομών καθώς το δείγμα μπορεί να περιέχει άλλες ανθρακούχες προσμίξεις[44].



Εικόνα 11: Τυπικό φάσμα Raman για CNFs (αριστερά) και CNTs (δεξιά) [45].

Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

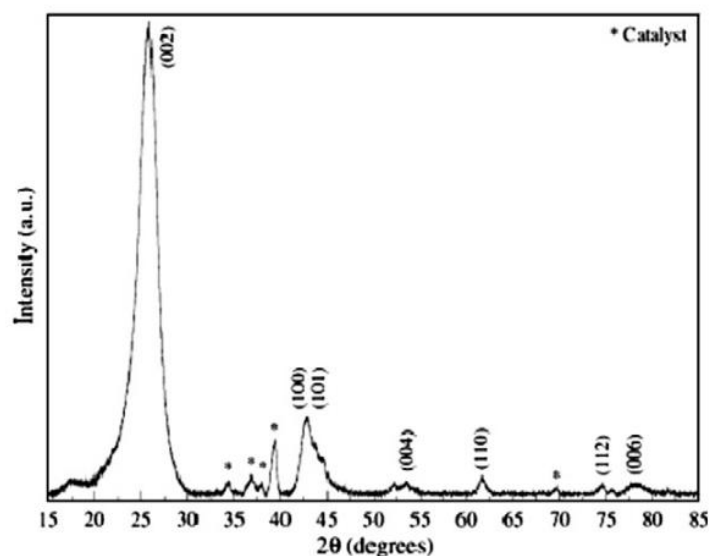
Καμία από τις τεχνικές χαρακτηρισμού δεν είναι ικανή μόνη της να επιβεβαιώσει την πλήρως καθαρότητα των νανοδομών άνθρακα. Ειδικότερα για την περίπτωση των MWCNTs για να οριστεί ένα δείγμα καθαρό πέρα από την απουσία προσμίξεων προϋποθέτει ότι οι νανοσωλήνες είναι πανομοιότυποι και αποτελούνται από καθορισμένο αριθμό ατόμων και τοιχωμάτων, γεγονός εξαιρετικά σπάνιο. Για τον λόγο αυτό ως καθαρά δείγματα θα ορίζονται δείγματα τα οποία δεν περιέχουν άλλες ανθρακικές νανοδομές όπως CNFs, φουλερένια, άμορφο άνθρακα, καθώς επίσης θα εκλείπουν ακαθαρσίες μετάλλων και άλλα χημικά είδη συνδεδεμένα με τους νανοσωλήνες. Η μέθοδος TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η θερμική σταθερότητα και να χαρακτηριστεί η καθαρότητα του δείγματος. Το TGA μετρά τη μείωση της μάζας του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτωσης. Επειδή τα CNTs έχουν γενικά υψηλότερες θερμοκρασίες αποσύνθεσης από τα προσροφημένα μόρια και τον άμορφο άνθρακα, με τις μετρήσεις του TGA μπορεί να εκτιμηθεί η καθαρότητα των CNTs και η και συγκέντρωση των οργανικών μορίων που είναι συνδεδεμένα στα πλευρικά τοιχώματα του CNT [40]. Οι σημαντικότεροι παράμετροι που μετρώνται από την καμπύλη απώλειας βάρους είναι η θερμοκρασία έναρξης της απώλειας, η θερμοκρασία οξείδωσης και η υπολειμματική μάζα. Η θερμοκρασία έναρξης ορίζεται ως η θερμοκρασία που αρχίζει η αποσύνθεση του υλικού. Η θερμοκρασία οξείδωσης ορίζεται ως το σημείο της μέγιστης απώλειας βάρους και προσδιορίζεται από την κορυφή της παραγώγου της απώλειας βάρους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ συχνά ορίζεται και ως η θερμική σταθερότητα του υλικού. Η θερμοκρασία οξείδωσης για τα MWCNTs συνήθως κυμαίνεται στους 400–650 °C, ο άμορφος άνθρακας οξειδώνεται στους 200–300 °C, ενώ τα SWCNTs έχουν θερμοκρασία οξείδωσης στους 350–500 °C. Τέλος, η υπολειμματική μάζα είναι αυτή που παραμένει στο δείγμα μετά την θέρμανση. Στο TGA των CNTs η υπολειμματική μάζα συνήθως αποδίδεται στο μεταλλικό καταλύτη ως προϊόν οξείδωσης αυτού. Η υπολειμματική μάζα μπορεί να κυμαίνεται από περίπου 0% έως 50%, ανάλογα με την ποιότητα και ομοιογένεια του υλικού [37].



Εικόνα 12: Ενδεικτικό διάγραμμα TGA που παρουσιάζει την απώλεια βάρους SWCNTs . Η μικρή κορυφή στην καμπύλη παραγώγου στους 625 °C οφείλεται σε αλλαγές στον υπολειπόμενο καταλύτη καθώς το υλικό θερμαίνεται [37].

Περίθλαση Ακτίνων (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X είναι μια μη καταστροφική μέθοδος από την οποία μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τις αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων, τις παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος και την παρουσία προσμίξεων. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στα CNTs για τα οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες για την διάμετρο και την χειραλικότητα καθώς και για τον αριθμό τοιχωμάτων των MWCNTs. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ένας στατιστικός χαρακτηρισμός των CNTs. Τα κύρια χαρακτηριστικά ενός XRD φάσματος που προκύπτει από μέτρηση δείγματος με CNT είναι παραπλήσια με αυτά του καθαρού γραφίτη λόγω της εγγενούς φύσεως τους. Στα φάσματα XRD των CNT εμφανίζονται οι κορυφές της οικογένειας (0 0 2 l) που αναφέρονται στο γραφίτη και από τις οποίες μπορεί να υπολογιστούν οι αποστάσεις μεταξύ των τοιχωμάτων, μέσω του νόμου του Bragg. Επίσης εμφανίζονται κορυφές της οικογένειας (h k 0) που οφείλονται στην εξαγωνική δομή του γραφενίου. Συνεπώς, η μέθοδος XRD δεν είναι εφικτό να διακρίνει διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις γραφιτικές νανοδομές, ωστόσο μπορεί να συνεισφέρει στον έλεγχο καθαρότητας του δείγματος [39].



Εικόνα 13: Τυπικό διάγραμμα XRD για MWCNTs.

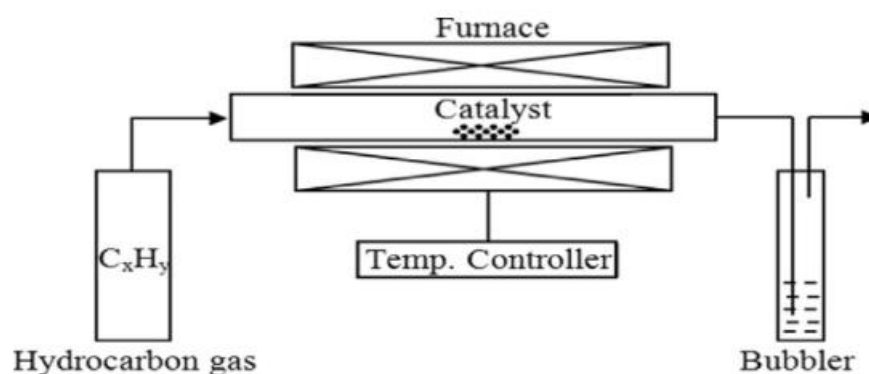
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Οι ανθρακικές νανοδομές μπορούν να παραχθούν με πολλές μεθόδους εκ των οποίων οι τρεις κύριες είναι η εκκένωση ηλεκτρικού τόξου μεταξύ ηλεκτροδίων άνθρακα (arc-discharge) , η εξαχνωση γραφίτη με χρήση λέιζερ (laser ablation) και η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD). Αυτές οι τρεις μέθοδοι μπορούν να

κατηγοριοποιηθούν σε δυο κύριες κατηγορίες σύμφωνα με την απαιτούμενη θερμοκρασία σύνθεσης. Οι τεχνικές laser ablation και arc-discharge απαιτούν υψηλή θερμοκρασία για να επιτευχθεί η σύνθεση (πάνω από 1200°C) ενώ με τη μέθοδο CVD η σύνθεση γίνεται σε σχετικά πιο χαμηλές θερμοκρασίες (500–1000 °C) [46] [7] [47]. Οι τεχνικές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για την σύνθεση, παράγουν καλής ποιότητας CNTs ωστόσο και οι δύο μέθοδοι απαιτούν υψηλής καθαρότητας ράβδους γραφίτη και πολύ ενέργεια. Η απόδοση αυτών των τεχνικών είναι χαμηλή και τα επιθυμητά προϊόντα που προκύπτουν πρέπει να διαχωριστούν από τις μη επιθυμητές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την σύνθεση, με αρκετά απαιτητικές τεχνικές καθαρισμού [9]. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο συνδυασμός υψηλού κόστους και χαμηλής απόδοσης καθιστά ανέφικτη την εφαρμογή αυτών των τεχνικών σε βιομηχανικό επίπεδο. Η μέθοδος CVD αποτελεί μια πολύ πιο ελκυστική τεχνική από τις προηγούμενες καθώς είναι πολύ απλή τεχνική, προσφέρει έλεγχο της μορφολογίας και της δομής (προσανατολισμός, διάμετρος, μήκος, αριθμός τοιχωμάτων) του παραγόμενου προϊόντος και έχει χαμηλό κόστος [2]. Οι χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις της τεχνικής αυτής σε συνδυασμό με την υψηλή απόδοση της, την καθιστούν ιδανική για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιείται κυρίως για την σύνθεση MWCNTs καθώς τα SWCNTs που παράγονται με αυτή την μέθοδο είναι χαμηλής ποιότητας. Οι διάμετροι των SWCNT που παράγονται με τη μέθοδο CVD έχουν μεγάλη διασπορά σε ένα σημαντικό εύρος τιμών και ο έλεγχος των διαμέτρων απαιτεί ιδιαίτερα προηγμένες τεχνικές [6]. Τέλος, τα CNTs που συντίθενται με τις τεχνικές υψηλότερης θερμοκρασίας έχουν υψηλότερη κρυσταλλικότητα και λιγότερα ελατώματα συγκριτικά με τα προϊόντα της μεθόδου CVD [48].

Βασικές αρχές

Κατά τη μέθοδο CVD εναποτίθεται ένα στερεό υλικό από ατμούς μέσω χημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα πάνω ή στο περιβάλλον ενός θερμού υποστρώματος [49]. Αρχικά τοποθετείται ο καταλύτης με το υπόστρωμα στον θάλαμο αντίδρασης και απομακρύνονται τα μη επιθυμητά μόρια της ατμόσφαιρας με την ροή αδρανούς αερίου (άζωτο, αργό) ώστε να σχηματιστεί αδρανής ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια ο θάλαμος θερμαίνεται σε επιθυμητή θερμοκρασία (600–1200°C) και εισάγεται η πρόδρομη ένωση στον θάλαμο. Η ένωση συνήθως είναι υδρογονάνθρακες όπως αιθυλένιο, μεθάνιο και ακετυλένιο [50]. Όταν τα μόρια της πρόδρομης ένωσης αποκτήσουν επαρκή ενέργεια, αντιδρούν ή αποσυντίθενται στην επιφάνεια του καταλύτη και ο κορεσμός των ατόμων άνθρακα στον καταλύτη οδηγεί στον σχηματισμό των ανθρακικών νανοδομών [9]. Τα πτητικά άτομα υδρογόνου που δημιουργούνται ως παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται από την έξοδο του θαλάμου και μετά το πέρας της αντίδρασης το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί σε αδρανή ατμόσφαιρα [47].



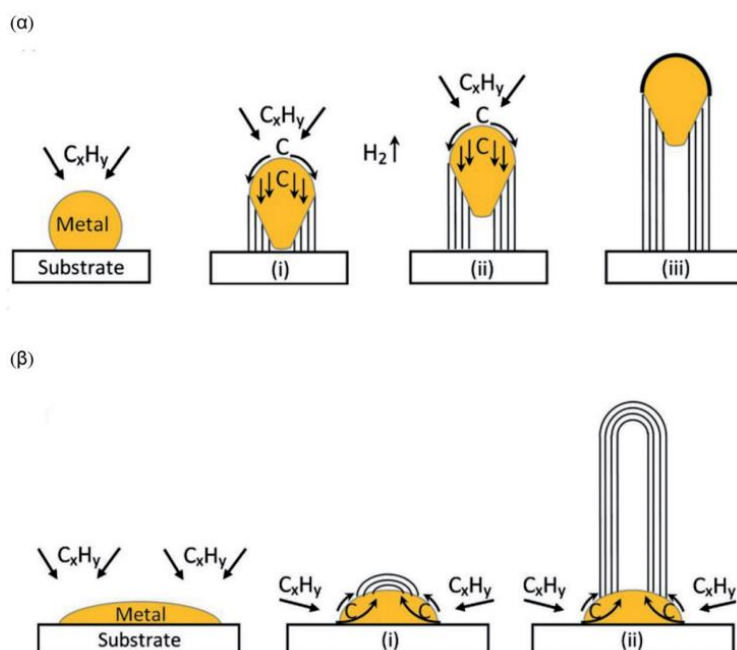
Εικόνα 14: Σχηματική απεικόνιση διάταξης CVD στην απλή της μορφή [50].

Μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα

Ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs δεν έχει εξακριβωθεί ωστόσο υπάρχουν δύο ευρέως αποδεκτοί μηχανισμοί οι οποίοι συνοψίζονται ακολούθως. Όταν ο ατμός υδρογονάνθρακα έρχεται σε επαφή με τα μεταλλικά νανοσωματίδια που έχουν θερμανθεί αποσυντίθεται σε άνθρακα και υδρογόνο. Το υδρογόνο απομακρύνεται με την ροή του φέροντος αερίου ενώ ο άνθρακας διαλύεται στον καταλύτη. Όταν η θερμοκρασία φτάνει το όριο διαλυτότητας άνθρακα στο μέταλλο, τα αποσυντιθέμενα σωματίδια άνθρακα καθιζάνουν και κρυσταλλώνονται για να σχηματίσουν CNTs. Η αποσύνθεση των υδρογονανθράκων είναι μια εξώθερμη διαδικασία ενώ η κρυστάλλωση του άνθρακα είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και αυτή η θερμική βαθμίδα συνεχίζει τη διαδικασία σύνθεσης. Ο λόγος που είναι αποδεκτοί οι δύο μηχανισμοί ανάπτυξης βασίζεται στο γεγονός ότι εμφανίζεται διαφορετική αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και του υποστρώματος [49]:

1) Όταν ο καταλύτης αλληλεπιδρά ασθενώς με το υπόστρωμα, ο άνθρακας που προκύπτει από την διάσπαση των υδρογονανθράκων διαχέεται στον μεταλλικό καταλύτη και συγκεντρώνεται στον πυθμένα του. Με αυτόν τον τρόπο ξεκινά ανάπτυξη του CNT η οποία γίνεται ανάμεσα στο καταλυτικό σωματίδιο και το υπόστρωμα, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 15 (α). Όταν το μεταλλικό σωματίδιο καλύπτεται εξ ολοκλήρου από περίσσεια άνθρακα, η ανάπτυξη σταματά. Η ανάπτυξη αυτή ονομάζεται ανάπτυξη κορυφής [51].

2) Όταν ο καταλύτης αλληλεπιδρά ισχυρά με το υπόστρωμα, η ανάπτυξη γίνεται στην κορυφή του καταλύτη καθώς είναι ενεργειακά προτιμητέο και αυτό το μοντέλο ονομάζεται ανάπτυξη βάσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15 (β) [52].



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση των Μηχανισμών Ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα: (α) Ανάπτυξη κορυφής, (β) Ανάπτυξη βάσης [53].

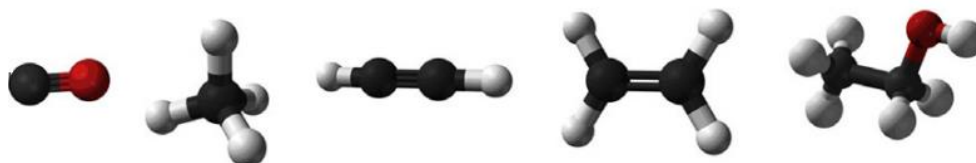
Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα

Η μορφολογία και οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος εξαρτάται από πολλές παραμέτρους της διαδικασίας σύνθεσης οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι η πηγή άνθρακα, ο καταλύτης, η θερμοκρασία αντίδρασης, η πίεση του συστήματος, η αναλογία ροών των αερίων, ο χρόνος της εναπόθεσης και η γεωμετρία του αντιδραστήρα. [49]

Επίδραση της πρόδρομης ένωσης

Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των ινωδών νανοδομών άνθρακα εισέρχονται στον θάλαμο αντίδρασης σε αέρια κατάσταση υπό ορισμένες συνθήκες (θερμοκρασίας και πίεσης). Για να αποφευχθεί η οξείδωση του άνθρακα και ως αποτέλεσμα η καύση αυτού, ο θάλαμος διατηρείται σε αδρανείς συνθήκες, απουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης, μέσω συνεχούς ροής αδρανούς αερίου, που λειτουργεί παράλληλα ως φορέας των ατμών της πηγής άνθρακα. Το άζωτο (N_2) και το αργό (Ar) είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αδρανή αέρια για αυτού του είδους τις αντιδράσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται μίγμα των προαναφερθέντων αερίων με υδρογόνο, ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητα του οξυγόνου στο περιβάλλον του αντιδραστήρα και να πραγματοποιηθεί αναγωγή του μεταλλικού καταλύτη. Οι πιο κοινές πηγές άνθρακα είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το αιθάνιο, το αιθυλένιο, το ακετυλένιο, το βενζόλιο και το ξυλόλιο [58].

Η μοριακή δομή της πηγής άνθρακα επηρεάζει έντονα την μορφολογία των CNTs που παράγονται και με την κατάλληλη επιλογή της πρόδρομης ένωσης και της τάσης ατμών, είναι εφικτή η αύξηση τόσο του ρυθμού ανάπτυξης των CNTs όσο και του χρόνου ζωής του καταλύτη. Πρόδρομες ενώσεις όπου τα μόρια τα μόρια των υδρογονάνθρακων είναι γραμμικά όπως μεθάνιο, αιθυλένιο και ακετυλένιο καθώς αποσυντίθενται θερμικά σε ατομικούς άνθρακες ή γραμμικά διμερή ή τριμερή άνθρακα παράγουν ευθύγραμμο κοίλα CNTs, ενώ οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο, το ξυλόλιο και το κυκλοεξέλιο παράγουν σχετικά καμπυλωτά CNTs [59] [60]. Όταν η σύνθεση διεκπεραιώνεται με την μέθοδο CVD σε χαμηλότερη θερμοκρασία, παράγονται MWCNTs, ενώ SWCNTs σχηματίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα SWCNTs έχουν υψηλότερη ενέργεια σχηματισμού από τα MWCNTs λόγω των μικρών διαμέτρων τους, της υψηλής καμπυλότητας και της υψηλής ενέργειας καταπόνησης. Για τον λόγο αυτό είναι πιο εύκολο να αναπτυχθούν MWCNTs από τους περισσότερους υδρογονάνθρακες ενώ τα SWCNTs αναπτύσσονται από επιλεγμένους υδρογονάνθρακες που είναι σταθεροί σε υψηλές θερμοκρασίες όπως το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Από την άλλη πλευρά αποδοτικές πηγές άνθρακα για την σύνθεση MWCNTs (βενζόλιο, ακετυλένιο κ.λπ.) είναι ασταθείς σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ως εκ τούτου οδηγούν στην εναπόθεση μεγάλων ποσοτήτων μη επιθυμητών ενώσεων όπως άμορφο άνθρακα.



Εικόνα 16: Συνήθεις πρόδρομες ενώσεις άνθρακα για σύνθεση των CNTs με CVD μέθοδο: μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, ακετυλένιο, αιθυλένιο και αιθανόλη από αριστερά προς τα δεξιά (μαύρο: άνθρακας, κόκκινο: οξυγόνο, λευκό: υδρογόνο) [61].

Επίδραση της θερμοκρασίας

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό και την ανάπτυξη των ανθρακικών νανοδομών είναι η θερμοκρασία. Σε πρώτο στάδιο η θερμοκρασία πρέπει να έχει μια κατώτατη τιμή, συνήθως περίπου 400-500 °C ανάλογα την πρόδρομη ένωση και τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, ώστε να είναι εφικτή η διάσπαση της πρόδρομης ένωσης [53]. Γενικότερα, σε μέτριες θερμοκρασίες (500-800 °C) ευνοείται η ανάπτυξη MWCNTs, ενώ η παραγωγή SWCNTs παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>800 °C). Οι Lee et al. παρατήρησαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης και η μέση διάμετρος των CNTs που παράγονται, ενώ μειώνεται η πυκνότητα των CNTs. Επίσης σημείωσαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η κρυσταλλικότητα των γραφιτικών στρωμάτων και παρατήρησαν ότι στην σειρά πειραμάτων που πραγματοποίησαν η μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα επιτυγχάνεται στους 950 °C [62]. Επιπλέον η ίδια ομάδα, σε άλλη δημοσίευσή της αναφέρει ότι ο ρυθμός διάχυσης του άνθρακα ο οποίος εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία κατέχει εξέχουσα θέση στον ρυθμό ανάπτυξης των CNTs [63]. Ο Kumar και Ando μελέτησαν την εξάρτηση από την θερμοκρασία της ανάπτυξης των CNTs και παρατήρησαν επίσης ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η διάμετρος των CNTs καθώς επίσης αυξάνεται το εύρος διασποράς των παρατηρούμενων διαμέτρων [53], [64]. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν μια γενικότερη αύξηση της διαμέτρου των CNTs με αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης.

Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε αντιδιαστολή με τις παρατηρήσεις του Nerushev και της ομάδας του όπου δεν διαπίστωσαν μεταβολή στην διάμετρο των CNTs που συντέθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες [65]. Ωστόσο στην σειρά πειραμάτων τους, στα προϊόντα από τις συνθέσεις που έγιναν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μαζί με τα CNTs συνυπήρχαν και ανθρακικές νανοϊνες (CNFs), ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας περιορίστηκε η σύνθεση των CNFs. Επίσης τα αποτελέσματά τους είναι σύμφωνα με αυτά της ομάδας του Lee [63], ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η πυκνότητα και το μήκος των CNTs. Καθώς λοιπόν εμφανίζονται κάποιες διαφορές στα συμπεράσματα σχετικά με την εξάρτηση των CNTs από την θερμοκρασία απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση.

Επίδραση του μεταλλικού καταλύτη

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου νανοϊλικού είναι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται για την σύνθεση. Η βασική λειτουργία του καταλύτη είναι να αποσυνθέτει τους υδρογονάνθρακες σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την αυθόρμητη θερμοκρασία αποσύνθεσης τους. Τα καθαρά CNTs μπορούν να παραχθούν με την αποσύνθεση των υδρογονανθράκων μόνο στην επιφάνεια του καταλύτη χωρίς την εναέρια πυρόλυση τους, γεγονός που δείχνει την σημασία της παρουσίας του καταλύτη κατά την σύνθεση. Στη σύνθεση CVD των CNTs έχει παρατηρηθεί ότι το μέγεθος του καταλύτη-σωματιδίου υπαγορεύει τη διάμετρο του σωλήνα. Γενικά όταν το μέγεθος του σωματιδίου του καταλύτη είναι μερικά nm, σχηματίζονται SWCNTs, ενώ σωματίδια διαμέτρου μερικών δεκάδων nm ευνοούν το σχηματισμό MWCNT. Ωστόσο, προς το παρόν η διάμετρος, το μήκος και η χειρομορφία των CNTs δεν έχουν ελεγχθεί επαρκώς σε μία μόνο διαδικασία λόγω της ελλιπούς κατανόησης του ρόλου του καταλύτη στην πυρήνωση και την ανάπτυξη νανοσωλήνων [54].

Συνήθως ως καταλύτες χρησιμοποιούνται μέταλλα μετάπτωσης [55] ενώ έχει παρατηρηθεί ότι οι πιο αποδοτικοί καταλύτες από αυτά είναι ο σίδηρος, το νικέλιο και το κοβάλτιο διότι

σε υψηλές θερμοκρασίες ο άνθρακας έχει σε αυτά μεγάλη διαλυτότητα και υψηλό ρυθμό διάχυσης. Επιπλέον, το χαμηλό σημείο ισορροπίας τάσης ατμών και το υψηλό σημείο τήξης των μετάλλων αυτών τα καθιστούν ιδανικά για την κατάλυση ενός μεγάλου φάσματος πρόδρομων ενώσεων. Διαπιστώθηκε επίσης ότι τα μέταλλα αυτά έχουν ισχυρότερη πρόσφυση με τα αναπτυσσόμενα CNTs (από άλλα μέταλλα μετάπτωσης), επομένως είναι πιο αποτελεσματικά στο σχηματισμό CNT υψηλής καμπυλότητας (χαμηλής διαμέτρου) όπως τα SWCNTs [56]. Εκτός από τα μέταλλα μεταπτώσεως που αναφέρονται παραπάνω ως καταλύτες χρησιμοποιούνται επίσης το ίνδιο, ο λευκόχρυσος, ο χαλκός, ο μόλυβδος, το μαγγάνιο, το αλουμίνιο και ο χρυσός για το σχηματισμό CNT [57]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Τα διαμεταλλικά σύμπλοκα (intermetallic compounds), δηλαδή οι ενώσεις που σχηματίζονται από τουλάχιστον δύο μέταλλα, έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των επιστημόνων από διαφορετικά πεδία για πολλές δεκαετίες. Οι φυσικοί ενδιαφέρονται για τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες όπως υπεραγωγιμότητα και μαγνητισμός, οι κρυσταλλογράφοι μελετούν τις περίπλοκες δομές που εμφανίζουν με έως και 23.704 άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα ή τις ημικρυσταλλικές φάσεις [66]. Από χημική άποψη, τα διαμεταλλικά σύμπλοκα μπορούν να οριστούν από τη θέση των συστατικών τους στον Περιοδικό Πίνακα σε σχέση με τη λεγόμενη γραμμή Zintl (κόκκινη στην *Εικ. 17*). Σύμφωνα με αυτό, τα διαμεταλλικά σύμπλοκα σχηματίζονται από εκείνα τα στοιχεία που βρίσκονται κοντά στη γραμμή Zintl ή αριστερά από αυτήν [67]. Τα σύμπλοκα που υπάρχουν μόνο στη στερεά κατάσταση και δεν ακολουθούν τους συνήθεις κανόνες σθένους, επίσης σχηματίζονται από στοιχεία που βρίσκονται στη δεξιά πλευρά της γραμμής Zintl. Έτσι, με στόχο να περικλείονται όλα τα σύμπλοκα με αυτά τα χαρακτηριστικά, είναι λογικό να συμπεριληφθούν τα στοιχεία που επισημαίνονται με την κίτρινη ή την πράσινη γραμμή στην *Εικόνα 17*.

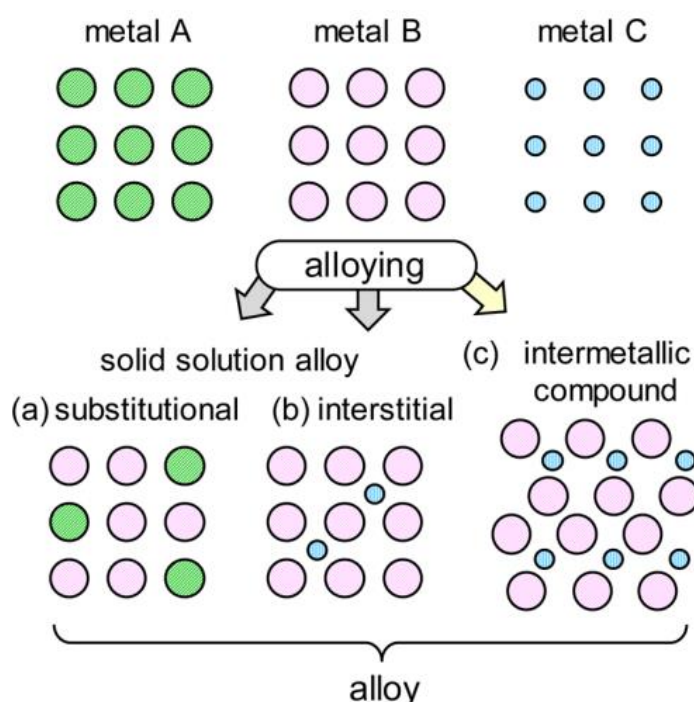
Zintl line

The image shows a periodic table with a vertical red line labeled 'Zintl line' separating the s-block and d-block from the p-block. A blue shaded region highlights the s-block (groups 1 and 2) and the d-block (groups 3-10). A yellow shaded region highlights the p-block elements from group 13 to 16. A green shaded region highlights the p-block elements from group 17 to 18. The lanthanide and actinide series are shown at the bottom, with the lanthanides highlighted in yellow and the actinides in blue.

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Εικόνα 17: Θέση στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων που σχηματίζουν διαμεταλλικές ενώσεις. Η γραμμή Zintl εμφανίζεται με κόκκινο χρώμα ενώ το σύνολο των στοιχείων που σχηματίζουν διαμεταλλικές ενώσεις βρίσκονται στην περιοχή εντός της πράσινης και μπλε περιοχής [67].

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει πλήρης κατανόηση ή ολοκληρωμένη θεωρία που να προβλέπει την δομή των διαμεταλλικών συμπλόκων. Οι έρευνες στο παρελθόν αποκάλυψαν ότι ο χημικός δεσμός των διαμεταλλικών ενώσεων είναι μοναδικός, καθώς συνυπάρχουν ταυτόχρονα μεταλλικοί, ιοντικοί και ομοιοπολικοί δεσμοί. Αυτό το μείγμα οδηγεί στη μοναδική ηλεκτρονιακή δομή των διαμεταλλικών συμπλόκων, που σε συνδυασμό με τη μοναδικότητα της κρυσταλλικής δομής, προσφέρει πλεονεκτικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Στη μοναδικότητα της κρυσταλλικής δομής συμβάλλει το ότι είναι διαφορετική από τα στοιχεία που απαρτίζουν το διαμεταλλικό σύμπλοκο αλλά και το ότι τα άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα τους είναι τουλάχιστον εν μέρει διατεταγμένα, σε αντίθεση με τα κράματα υποκατάστασης όπου τα άτομα καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 18.



Εικόνα 18: Δομή διμεταλλικών κραμάτων: (a) υποκατάσταση (b) παρεμβολή και (c) διαμεταλλική ένωση. Η λέξη "κράμα" υποδηλώνει το σχηματισμό της φάσης κράματος (a, b ή c) ή απλά την ανάμειξη δύο μεταλλικών στοιχείων σε ατομικό επίπεδο [68].

Τα διαμεταλλικά σύμπλοκα έχουν μελετηθεί κυρίως για τις φυσικές τους ιδιότητες που βρίσκουν εφαρμογές ως υπεραγωγικά υλικά, υλικά με μνήμη σχήματος ή μορφομνήμονα υλικά (shape-memory materials) και για την αποθήκευση υδρογόνου. Ωστόσο, περιορισμένες μελέτες έχουν γίνει για τη χρήση τους σε καταλυτικές αντιδράσεις, πολύ περισσότερο στην καταλυτική ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα, αφήνοντας ανεξερεύνητο ένα πολλά υποσχόμενο επιστημονικό πεδίο [68].

Εισαγωγή στις ενώσεις Heusler

Η ιστορία των Heusler ενώσεων ξεκινά το έτος 1903 όπου ο Fritz Heusler ανακάλυψε ένα κράμα με σύνθεση Cu_2MnAl το οποίο συμπεριφέρεται ως σιδηρομαγνητικό υλικό, ενώ κανένα από τα συστατικά του δεν έχει από μόνο του τέτοιες μαγνητικές ιδιότητες [69]. Αυτό το αξιοσημείωτο υλικό και τα συγγενικά του, περιλαμβάνοντας μέχρι σήμερα πάνω από

1000 ενώσεις, είναι γνωστές ως ενώσεις Heusler [70]. Οι τριμερείς ενώσεις Heusler έχουν τον γενικό τύπο X_2YZ , όπου τα X και Y είναι μέταλλα μετάπτωσης και το Z είναι ένα στοιχείο κύριας ομάδας. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις το Y αντικαθίσταται από στοιχείο σπανίων γαιών ή μέταλλο αλκαλικής γαίας. Πιο συγκεκριμένα το στοιχείο X ανήκει στις ομάδες 8-12, το Y στις ομάδες 3-8 και το Z στις ομάδες 13-15 όπως φαίνεται στην Εικόνα 19. Σύμφωνα με τους πιθανούς συνδιασμούς των στοιχείων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον σχηματισμό των X_2YZ ενώσεων, οι Heusler ενώσεις είναι στην πραγματικότητα υποκατηγορία των διαμεταλλικών συμπλόκων [71]. Παραδοσιακά, το μέταλλο, που υπάρχει δύο φορές, τοποθετείται στην αρχή του τύπου, ενώ το κύριο στοιχείο της ομάδας τοποθετείται στο τέλος, π.χ. Co_2MnSi , Fe_2VAl . Εξαιρέσεις είναι εκείνες οι ενώσεις, στις οποίες ένα στοιχείο μπορεί οριστικά να οριστεί ως το πιο ηλεκτροθετικό, για παράδειγμα $LiCu_2Sb$ και YPr_2Sb . Σε αυτή την περίπτωση, το ηλεκτροθετικό στοιχείο τοποθετείται στην αρχή σε συμφωνία με την ονοματολογία IUPAC.

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

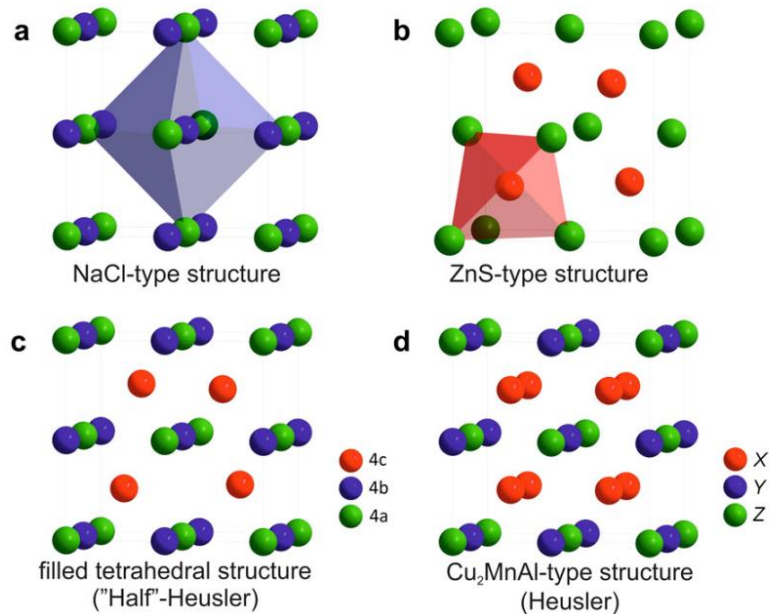
Εικόνα 19: Οι πιθανοί συνδιασμοί στοιχείων που μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό Heusler υλικών σύμφωνα με τη χρωματική αντιστοιχία [70].

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες Heusler ενώσεων: η μία έχει στοιχειομετρία 1:1:1 και η άλλη 2:1:1. Οι ενώσεις της πρώτης κατηγορίας έχουν γενικό τύπο XYZ και κρυσταλλώνονται σε μη κεντροσυμμετρική κυβική δομή ($F\bar{4}3m$, $C1_b$) η οποία αποτελεί μια τριμερής παραλλαγή της δομής του CaF_2 και μπορεί να σχηματιστεί από την τετραεδρική δομή τύπου ZnS με συμπληρωμένες τις οκταεδρικές πλεγματικές θέσεις (Εικόνα 20). Το χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτού του τύπου δομής Half-Heusler είναι ότι σχηματίζεται από τρία αλληλοδιδεσδύμενα υποπλέγματα fcc, το καθένα από τα οποία καταλαμβάνεται από X, Y και Z άτομα. Οι αντίστοιχες κατειλημμένες θέσεις Wyckoff είναι 4a (0, 0, 0), 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) και 4c ($1/4, 1/4, 1/4$). Είναι άξιο να σημειωθεί ότι είναι δυνατόν να σχηματιστούν τρεις μη ισοδύναμες ατομικές διατάξεις σε αυτόν τον τύπο δομής όπως αναφέρεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 1).

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y

III	Y	Z	X
-----	---	---	---

Πίνακας 1: Μη ισοδύναμα κατειλημμένες θέσεις εντός της $C1_b$ – τύπου δομής. Τα άτομα στις θέσεις Wyckoff 4a και 4c σχηματίζουν ένα υποπλέγμα τύπου ZnS. Τα άτομα στις 4b θέσεις καταλαμβάνουν τα οκταεδρικά κενά.



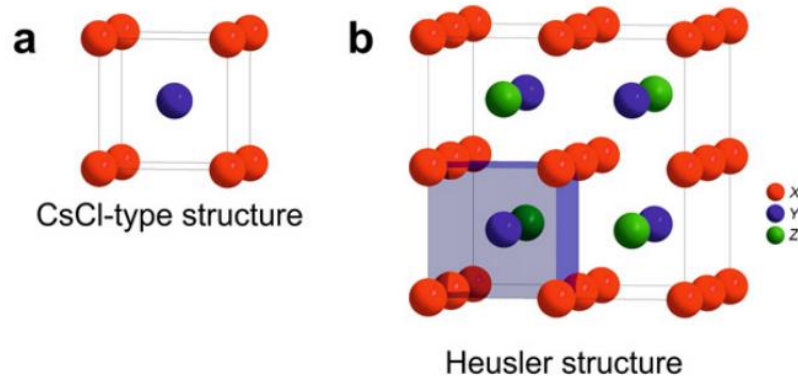
Εικόνα 20: (a) Δομή NaCl, (b) δομή ZnS, (c) συσχέτιση των δομών NaCl και ZnS με την δομή Half-Heusler, (d) συσχέτιση των δομών NaCl και ZnS με τη δομή Heusler.

Γενικά, η δομή των Half-Heusler μπορεί να θεωρηθεί ως ένα υποπλέγμα ZnS (θέσεις Wyckoff 4a και 4c) στο οποίο οι οκταεδρικές θέσεις (4b) είναι κατειλημμένες. Αυτή η περιγραφή δίνει έμφαση στον ομοιοπολικό δεσμό ανάμεσα σε δύο από τα στοιχεία που περιέχει η ένωση, στον οποίο οφείλονται οι εξέχουσες ιδιότητες των ενώσεων. Αντίθετα, αξίζει να αναφερθεί ότι τα άτομα στις θέσεις 4a και 4b σχηματίζουν ένα υποπλέγμα τύπου χλωριούχου νατρίου (NaCl), δηλαδή η αλληλεπίδραση αυτών των ατόμων έχει έντονο ιοντικό χαρακτήρα. Ο τρόπος με τον οποίο τα άτομα διατάσσονται στον χώρο εξαρτάται από το είδος των στοιχείων που συμμετάσχουν στην ένωση. Οι ατομικές διατάξεις που εμφανίζονται συνήθως είναι οι τύποι I και II σύμφωνα με τον Πίνακα 1. Στο MgAgAs το Ag και ανιοντικό As σχηματίζουν ομοιοπολικό υποπλέγμα ZnS, ενώ το Mg και Ag διατάσσονται σε πλέγμα τύπου NaCl. Συνεπώς, το As συντάσσεται με οκτώ μονοσθενή ή δισθενή κατιόντα. Παρά το γεγονός ότι το MgAgAs αποτελεί το πρότυπο όλων των ενώσεων Half-Heusler, πρέπει να διευκρινιστεί ότι η κρυσταλλική δομή που σχηματίζουν τα άτομα του διαφέρει από τις περισσότερες άλλες ενώσεις Half-Heusler. Το περίεργο επομένως είναι ότι η ένωση που έχει εκχωρηθεί ως πρότυπο Half-Heusler αποτελεί εξαίρεση. Τα περισσότερα Half-Heusler έχουν κρυσταλλική δομή όμοια με το MgCuSb. Στο MgCuSb, ο χαλκός (Cu) και το ανιοντικό αντιμόνιο (Sb) σχηματίζουν υποπλέγμα τύπου ZnS, ενώ το ηλεκτροθετικό μαγνήσιο (Mg) με το ηλεκτραρνητικό αντιμόνιο συγκροτούνται σε ιοντικό υποπλέγμα τύπου NaCl. Με αυτό τον τρόπο, στο κέντρο της κυβικής κυψελίδας διευθετείται ο χαλκός ο οποίος περιβάλλεται από τέσσερα άτομα μαγνησίου και τέσσερα άτομα αντιμονίου.

Η ατομική διάταξη που προτιμάται από αυτές που περιγραφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο εξαρτάται από τη διαφορά μεγέθους μεταξύ των ατόμων που συμμετέχουν στην ένωση και από το είδος των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα άτομα. Στην περίπτωση που η διαφορά μεγέθους των κατιόντων της ένωσης είναι σχετικά μικρή (Mg, Ag), το ανιόν περιβάλλεται από οκτώ κατιόντα ενώ κάθε κατιόν από τέσσερα ανιόντα. Από την μεταλλοοργανική χημεία είναι γνωστό ότι ορισμένα μέταλλα εμφανίζουν έντονα την τάση να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως το Mg, Ag και το Li. Αυτή η ιδιότητα εξηγεί τον σχηματισμό ομοιοπολικού πλέγματος τύπου ZnS εάν περιέχονται τέτοια μέταλλα στην σχηματιζόμενη ένωση. Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι τα LiAlSi, LiMgSb και το MgAgAs. Ωστόσο, εάν τα κατιόντα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά μεγέθους μεταξύ τους και κυριαρχεί η αλληλεπίδραση μετάλλου-μέταλλου, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του MgCuSb, στην οποία το ανιόν (Sb) συντάσσεται με τέσσερα κατιόντα (Cu), το Cu από την πλευρά του με τέσσερα ανιόντα και τέσσερα κατιόντα ενώ το Mg με τέσσερα κατιόντα. Περισσότερα παραδείγματα ενώσεων που διατάσσονται με αυτόν τον τρόπο είναι όλες οι ενώσεις Half-Heusler που διαθέτουν δυο μέταλλα μετάπτωσης. Στη βιβλιογραφία, οι δύο παραλλαγές επισημαίνονται με το ίδιο πρότυπο, τύπου LiAlSi. Ωστόσο, οι περισσότερες ενώσεις Half Heusler που περιέχουν δύο μέταλλα μετάπτωσης κατηγοριοποιούνται συνήθως στις ενώσεις με δομή τύπου MgAgAs το οποίο είναι εσφαλμένο καθώς στην πραγματικότητα σχηματίζουν οργανώνονται σε δομές τύπου MgCuSb. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι είναι απαραίτητος ο σωστός προσδιορισμός της διευθέτισης των ατόμων σε πλεγματικές θέσεις για την κατανόηση της σχέσης που συνδέει τις ιδιότητες του υλικού με την κρυσταλλική δομή του ειδικά στην περίπτωση της θεωρητικής μελέτης ώστε να ληφθούν τα σωστά αποτελέσματα.

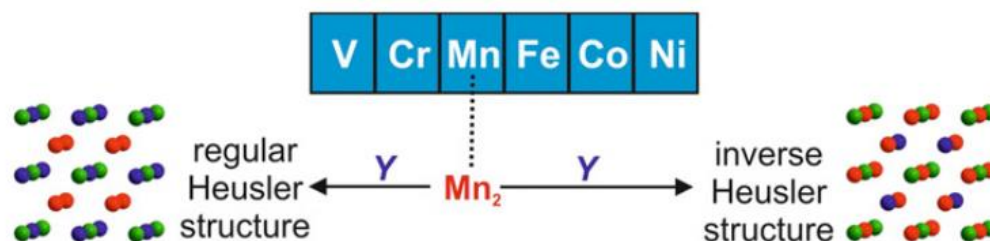
Οι ενώσεις Heusler X_2YZ που σχηματίζονται με την ένωση τριών στοιχείων με στοιχειομετρία 2:1:1 ορίζονται ως Full Heusler και κρυσταλλώνονται σε κυβική μοναδιαία κυψελίδα, με το Cu_2MnAl ($L2_1$) ως πρότυπο. Τα άτομα X καταλαμβάνουν τη θέση Wyckoff 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), τα άτομα Y και Z βρίσκονται στα 4a (0, 0, 0) και 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), αντίστοιχα. Για τον σχηματισμό αυτών των δομών απαιτούνται τέσσερα υποπλέγματα fcc τα οποία αλληλοδιεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο. Τα δύο από αυτά τα υποπλέγματα καταλαμβάνονται από άτομα που εμφανίζονται στον γενικό τύπο ως X. Η κρυσταλλική δομή χλωριούχου νατρίου (NaCl) σχηματίζεται από τα στοιχεία που είναι λιγότερο και περισσότερο ηλεκτροθετικά (Y και Z). Σύμφωνα με τον ιοντικό χαρακτήρα των αλληλεπιδράσεων τους, αυτά τα στοιχεία διατάσσονται σε οκταεδρικές δομές. Τα στοιχεία X καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές οπές που σχηματίζονται στην δομή αυτή. Αυτή η δομή μπορεί επίσης να γίνει κατανοητή ως υποπλέγμα τύπου σφαλερίτη (zinc blende-type), η οποία σχηματίζεται από ένα άτομο X και ένα Z, το δεύτερο X της ένωσης καταλαμβάνει τις τετραεδρικές θέσεις που έχουν εναπομείνει κενές, ενώ το Y καταλαμβάνει τις κενές οκταεδρικές. Η συσχέτιση αυτή αναπαρίσταται στην Εικόνα 20. Στην βιβλιογραφία, οι ενώσεις Heusler συχνά περιγράφονται ως υπερδομές τύπου χλωριούχου καισίου (CsCl). Αυτή η περιγραφή είναι λογική με την παραδοχή της ύπαρξης αταξίας στις θέσεις που καταλαμβάνονται από άτομα Y και Z και αν οι ακμές των μοναδιαίων κυψελίδων των Heusler μετατοπιστούν κατά ($1/4, 1/4, 1/4$) σε σχέση με την κυψελίδα $Fm\bar{3}m$. Ο συνδυασμός και των δύο πλεγμάτων fcc που σχηματίζουν τα X άτομα οδηγεί σε ένα απλό κυβικό πλέγμα. Τα άτομα Y και Z καταλαμβάνουν τα κέντρα του απλού κυβικού πλέγματος, το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό υπερδομής τύπου CsCl. Αυτό το είδος αταξίας μεταξύ των θέσεων Y και Z παρατηρείται συχνά σε ημιμεταλλικά συστήματα Heusler, αλλά δεν

επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες. Η μετατοπισμένη κυψελίδα Heusler, καθώς και η δομή CsCl, αναπρίστανται στην Εικόνα 21.



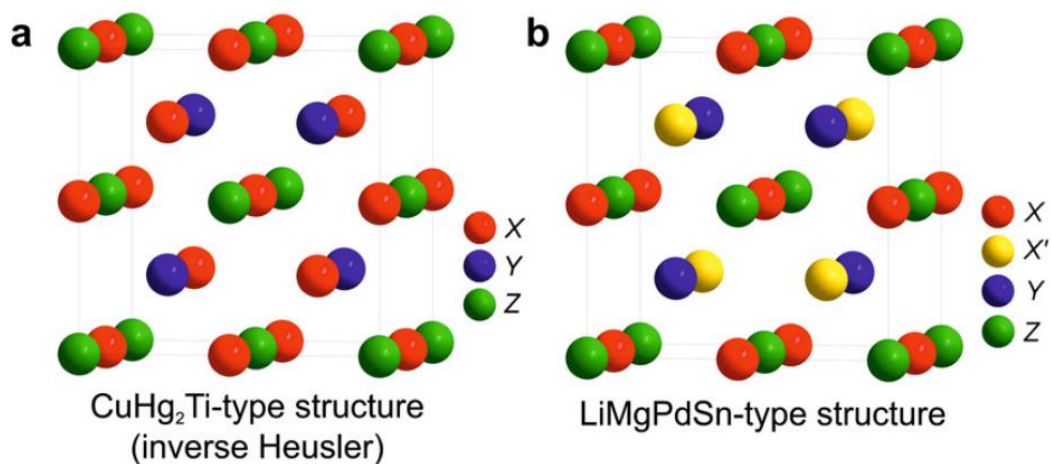
Εικόνα 21: (a) δομή CsCl (b) η δομή Heusler η οποία είναι μετατοπισμένη κατά $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ σε σχέση με την πρότυπη ώστε να σχηματιστεί η υπερδομή τύπου CsCl.

Εκτός από τη δομή που περιγράφεται παραπάνω, παρατηρείται μια αντίστροφη δομή Heusler, στην περίπτωση που τα X και Y ανήκουν στην ίδια περίοδο και ο ατομικός αριθμός του Y είναι μεγαλύτερος από του X ($Z(Y) > Z(X)$). Αυτή η δομή μπορεί επίσης να εμφανιστεί σε ενώσεις με μέταλλα μετάπτωσης από διαφορετικές περιόδους. Σε όλες τις περιπτώσεις, το στοιχείο X είναι πιο ηλεκτροθετικό από το Y. Συνεπώς, τα X και Z σχηματίζουν πλέγμα χλωριούχου νατρίου ώστε να συνταχθούν τα X σε οκτάεδρα. Τα υπόλοιπα X άτομα και Y άτομα οργανώνονται στις τετραεδρικές θέσεις με τετραπλή συμμετρία. Η δομή αυτή περιγράφεται επίσης από τέσσερα υποπλέγματα fcc που αλληλοδιεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο, ωστόσο τα άτομα X σε αυτή την περίπτωση δεν σχηματίζουν ένα απλό κυβικό πλέγμα. Τα άτομα X οργανώνονται στις θέσεις Wyckoff 4a $(0, 0, 0)$ και 4d $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, ενώ τα άτομα Y και Z βρίσκονται στο 4b $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ και 4c $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, αντίστοιχα. Η πρότυπη δομή σε αυτή την κατηγορία Heusler ενώσεων είναι η CuHg_2Ti . Επίσης συχνά τονίζεται η διαφοροποίηση αυτής της κατηγορίας από τις άλλες κατηγορίες Heusler εκφράζοντας τον γενικό τύπο ως $(\text{XY})\text{X}'\text{Z}$. Αυτή η αντίστροφη δομή Heusler παρατηρείται σε ενώσεις που στον γενικό τους τύπο εμφανίζεται το Mn_2 στην θέση του X με $Z(Y) > Z(\text{Mn})$ όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 22. Ένα αρκετά μελετημένο τέτοιο παράδειγμα είναι η ένωση Mn_2CoSn ή $(\text{MnCo})\text{MnSn}$.



Εικόνα 22: Η εξάρτηση από το στοιχείο Y για την δομή Heusler (κανονική αριστερά, αντίστροφη την δομή Heusler δεξιά) που σχηματίζεται όταν η θέση του X καταλαμβάνεται από Mn.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί η περίπτωση των τετραμερών ενώσεων Heusler στις οποίες υπάρχουν δύο διαφορετικά στοιχεία X και X' και τοποθετούνται στις θέσεις 4a και 4d αντίστοιχα, ενώ το Y τοποθετείται στο 4b και το Z στο 4c. Αυτή η δομή έχει το πρότυπο το LiMgPdSn και μια απεικόνιση της αντίστροφης δομής Heusler με την τετραμερή παραλλαγή δίνεται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 23: (a) Η αντίστροφη δομή Heusler CuHg₂Ti and (b) η τετραμερής παραλλαγή δομή LiMgPdSn.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ανάπτυξη μονοδιάστατων ανθρακικών νανοδομών με την μέθοδο CVD

Ο κύριος σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη μονοδιάστατων ανθρακικών δομών στην επιφάνεια Half - Heusler ενώσεων και η διερεύνηση παραμέτρων που οδηγούν στην βελτιστοποίηση του παραγόμενου προϊόντος.

Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Η σύνθεση των νανοδομών άνθρακα έλαβε χώρα σε αντιδραστήρα που αποτελείται από τρία κύρια μέρη το σύστημα εισόδου, τον θάλαμο αντίδρασης και το τμήμα εξόδου. Ο θάλαμος αντίδρασης, που είναι ένας σωλήνας χαλαζία, τοποθετείται στο εσωτερικό ενός φούρνου κυλινδρικής γεωμετρίας. Ο φούρνος (Thermococept Tube Furnace 3-zone design ROS 50/500/12-3 με $T_{\max}=1200$ °C, $P=2,2$ kW), αποτελείται από τρεις ρυθμιζόμενες θερμοκρασιακές ζώνες με εύρος 500 mm ώστε να παρέχεται η δυνατότητα να επιτυγχάνεται διαφορετική θερμοκρασία στην περιοχή της εισόδου, την περιοχή της αντίδρασης και την περιοχή της εξόδου του αερίου αν αυτό είναι επιθυμητό. Ο σωλήνας χαλαζία έχει εσωτερική διάμετρο 3.4 cm και μήκος 1 m. Μέσα στον θάλαμο αντίδρασης τοποθετείται το υπόστρωμα μονοκρυσταλλικού Si, πάνω στο οποίο τοποθετείται ο καταλύτης.

Το σύστημα εισόδου αποτελείται από ένα δίκτυο μεταλλικών αγωγών για την παροχή αερίων. Το συγκεκριμένο σύστημα, αποτελείται από τρεις μεταλλικούς αγωγούς που ενώνουν τις φιάλες αερίων με τον θάλαμο αντίδρασης. Κάθε μεταλλικός αγωγός διαθέτει δικό του ροόμετρο, ώστε να ρυθμίζεται τόσο η συνολική ογκομετρική παροχή όσο και η αναλογία των όγκων των αερίων που θα καταλήξουν στον αντιδραστήρα. Μέσω αυτού του συστήματος παρέχεται στον αντιδραστήρα αδρανές αέριο (άζωτο ή αργό) το οποίο εξασφαλίζει αδρανείς συνθήκες κατά την εναπόθεση καθώς επίσης λειτουργεί ως φορέας της πηγής άνθρακα. Η δεύτερη κύρια παροχή είναι η πηγή άνθρακα, η οποία για τα πειράματα της παρούσας εργασίας είναι το ακετυλένιο. Τέλος το σύστημα διαθέτει παροχή H_2 το οποίο λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο.

Το σύστημα εξόδου περιλαμβάνει μία πληρωμένη πλυντρίδα με αιθανόλη, με σκοπό την εκκαθάριση και φίλτρανση των αέριων εκπομπών, από σωματίδια και οργανικά κατάλοιπα.



(a)



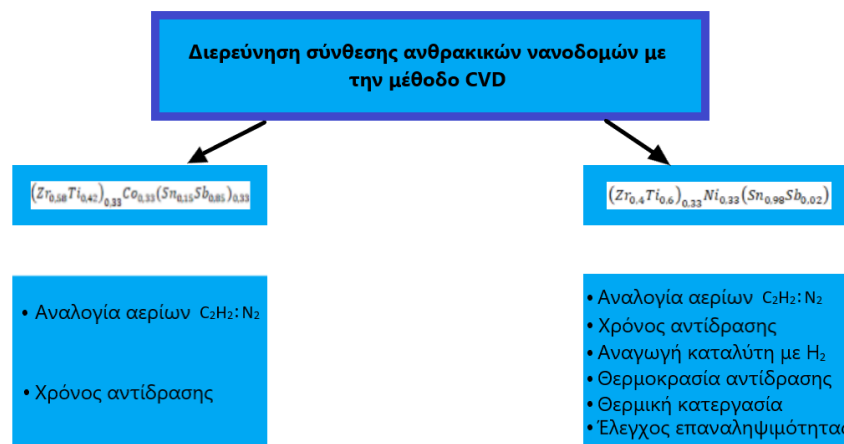
(b)

Εικόνα 24: Φωτογραφία (a) ροόμετρα για την ρύθμιση παροχής αερίων στον αντιδραστήρα (b) αντιδραστήρας Thermoconcept Tube Furnace 3-zone.

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Η ανάπτυξη των ανθρακικών νανοδομών πραγματοποιείται με την μέθοδο χημικής απόθεσης από ατμό (CVD) στην διάταξη που περιγράφηκε. Η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιείται είναι το ακετυλένιο (C_2H_2) και η εναπόθεση γίνεται πάνω σε υποστρώματα $(Zr_{0,58}Ti_{0,42})_{0,33}Co_{0,33}(Sn_{0,15}Sb_{0,85})_{0,33}$ το οποίο θα αναφέρεται ως HH1 και $(Zr_{0,4}Ti_{0,6})_{0,33}Ni_{0,33}(Sn_{0,98}Sb_{0,02})_{0,33}$ που θα αναφέρεται ως HH2. Τα υποστρώματα τοποθετούνται μέσα στον κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία στο κέντρο του φούρνου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (silicon wafer). Αρχικά δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα η οποία ελέγχεται από το σύστημα αερίων. Όταν περάσουν 15 λεπτά από την έναρξη ροής του φέροντος αερίου (αργό ή άζωτο), αρχίζει η θέρμανση του φούρνου μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία που θα γίνει η αντίδραση. Μόλις επιτευχθεί η θερμοκρασία αντίδρασης, η ροή αντικαθίσταται με μείγμα C_2H_2 /φέροντος για το χρονικό διάστημα που θα γίνει η αντίδραση. Μετά το πέρας της αντίδρασης, διακόπτεται η ροή του C_2H_2 και το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Το προϊόν συλλέγεται και για την αξιολόγηση του υπόκειται σε χαρακτηρισμούς SEM και φασματοσκοπίας Raman.

Καθώς δεν υπάρχουν αναφορές στην βιβλιογραφία για την σύνθεση ανθρακικών νανοδομών σε half-Heusler, για να επιτευχθεί η σύνθεση απαιτείται παραμετρική διερεύνηση. Πιο συγκεκριμένα δοκιμάζεται η εναπόθεση στα υποστρώματα HH1 και HH2 με διαφορετική αναλογία αερίων ($C_2H_2 : N_2$), σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης και διαφορετικές θερμοκρασίες. Επίσης δοκιμάζεται η χρήση H_2 με στόχο την αναγωγή του μετάλλου πριν την εναπόθεση καθώς και η θερμική κατεργασία μετά την εναπόθεση για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προϊόντων που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Στην συνέχεια ακολουθεί ένα σχεδιάγραμμα που αποτυπώνει τα βήματα της διερεύνησης που πραγματοποιούνται σε κάθε περίπτωση.



Εικόνα 25: Σχεδιάγραμμα παραμέτρων που ελέγχονται για την επίτευξη της σύνθεσης ανθρακικών νανοδομών.

Τα πειράματα για την διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης ανθρακικών νανοδομών με την μέθοδο CVD συνοψίζονται στον Πίνακα 2:

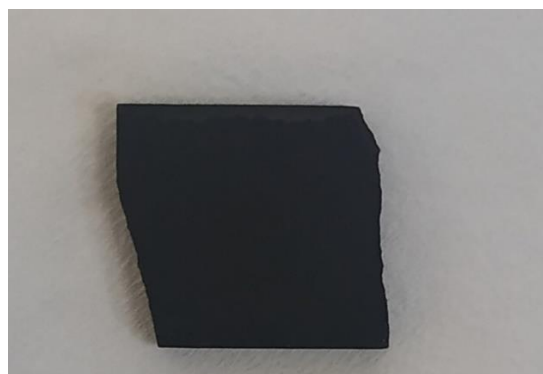
Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων για την διερεύνηση εναπόθεσης ανθρακικών δομών με την μέθοδο CVD.

Δείγμα	Ογκομετρική Παροχή C ₂ H ₂ (ml/min)	Ογκομετρική Παροχή N ₂ (ml/min)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Θερμοκρασία αντίδρασης	Ογκομετρική Παροχή H ₂ (ml/min)
HH1_A	52.2	170	15	700°C	—
HH1_B	52.2	170	10	700°C	—
HH1_C	40.6	170	10	700°C	—
HH1_D	40.6	170	30	700°C	—
HH1_E	69.6	170	30	700°C	—
HH2_A	46.4	180	30	700°C	—
HH2_B	46.4	180	30	700°C	—
HH2_C	46.4	200	30	700°C	100
HH2_D	46.4	360	15	700°C	—
HH2_E	46.4	360	15	750°C	—

Ακολούθως, για να έχει μια ενδεικτική εικόνα ο αναγνώστης για την μορφή των δειγμάτων παρατίθενται δύο φωτογραφίες των δοκιμών πριν και μετά την εναπόθεση.



(a)



(b)

Εικόνα 26: Ενδεικτική φωτογραφία δείγματος (a) πριν την εναπόθεση (b) μετά την εναπόθεση.

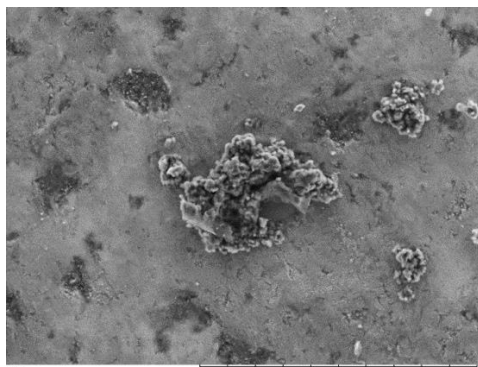
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία, όπως αυτή περιγράφεται στην παραπάνω παράγραφο. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγιναν με την σειρά και τις συνθήκες που αναγράφονται στον Πίνακα 2.

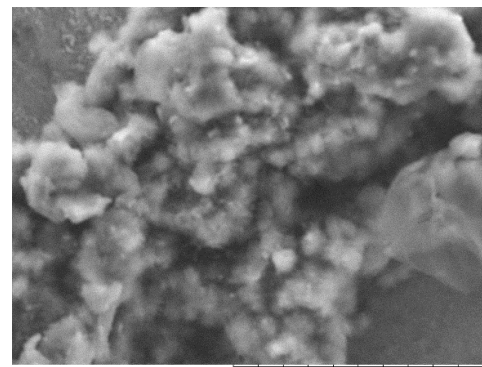
Προκειμένου να αξιολογηθούν τα προϊόντα μετά την ολοκλήρωση κάθε πειράματος έγινε μορφολογικός χαρακτηρισμός μέσω SEM και ποιοτικός χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας Raman. Ακολουθούν αναλυτικά τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από κάθε πείραμα.

Αφετηρία της πειραματικής διαδικασίας ήταν το πείραμα HH1_A. Οι συνθήκες του πειράματος αυτού (Πίνακας 2) επιλέχθηκαν τελείως διερευνητικά βάσει εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί σε διαφορετικούς καταλύτες.

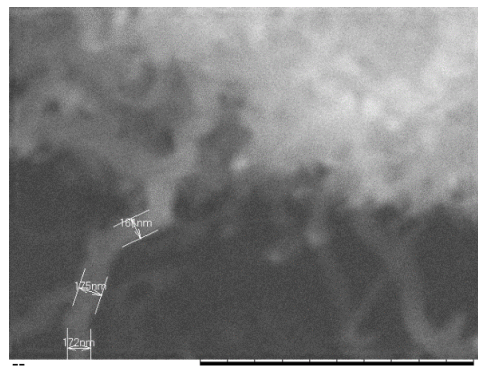
Εικόνες SEM που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό του πρώτου πειράματος HH1_A.



(a)



(b)



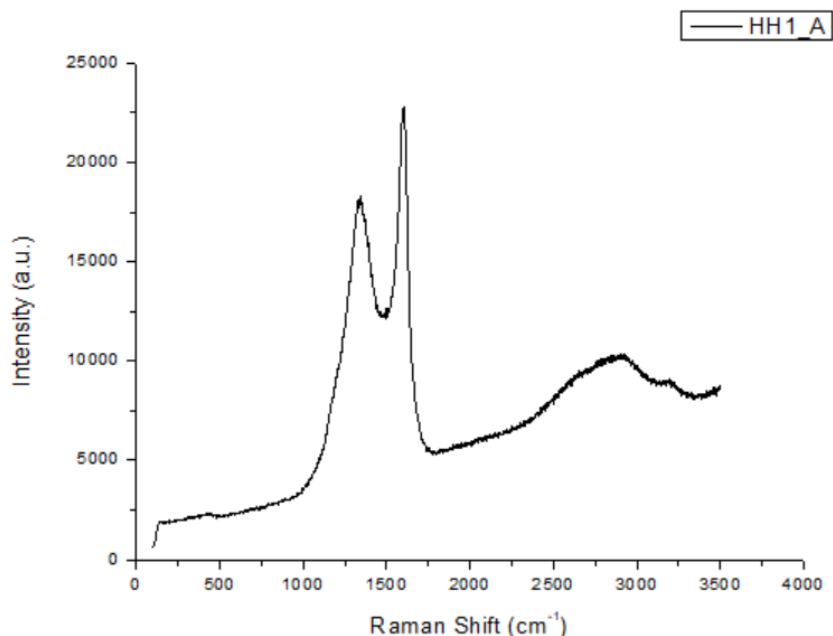
(c)

Εικόνα 27: Εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH1_A (a) μεγέθυνση x500 (b) μεγέθυνση x3.0k (c) μεγέθυνση x50k.

Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται ότι αφενός στο δείγμα έχει γίνει εναπόθεση ανθρακικών νανοδομών, αφετέρου η εναπόθεση δεν είναι ομοιογενής σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Σε κάποια σημεία της επιφάνειας του μετάλλου σχηματίστηκαν συσσωματώματα ανθρακικών προϊόντων ενώ σε κάποια άλλα σημεία της επιφάνειας δεν σχηματίστηκαν καθόλου ανθρακικές δομές. Οι κυλινδρικές δομές που σχηματίστηκαν στα συσσωματώματα έχουν διάμετρο στο εύρος των 160-180 nm, σύμφωνα με κάποιες ενδεικτικές μετρήσεις που έγιναν. Από την εκτίμηση των διαμέτρων των νανοδομών αυτών

προκύπτει ότι είναι νανοϊνες άνθρακα (CNFs), ωστόσο για να αποφανθεί με βεβαιότητα αν το συμπέρασμα αυτό είναι ορθό απαιτούνται περαιτέρω χαρακτηρισμοί.

Για την εκτίμηση της ποιότητας των παραγόμενων νανοδομών, αξιοποιήθηκε εν συνεχεία η φασματοσκοπία Raman, με πηγή διέγερσης λέιζερ στα 532 nm (πράσινο).



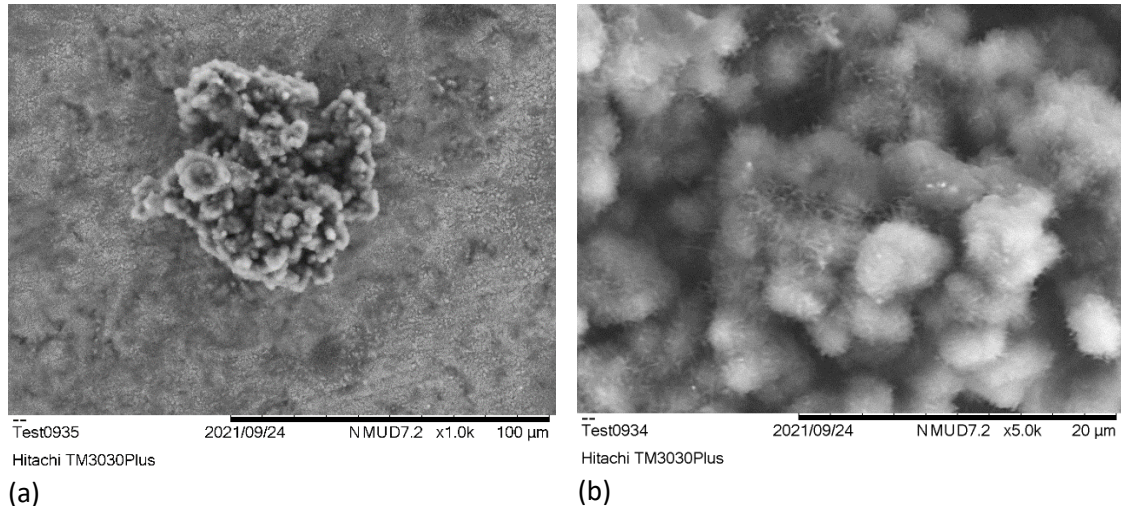
Διάγραμμα 1: Φάσμα Raman για το δείγμα HH1_A μετρημένο με λέιζερ 532 nm.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 1337 cm⁻¹ της D ζώνης και στα 1600 cm⁻¹ της G ζώνης. Εκτός από τις δύο αυτές κορυφές εμφανίζονται επίσης στα 2657 cm⁻¹ η κορυφή της 2D ή G' ζώνης και στα 2904 cm⁻¹ η κορυφή της D+G ζώνης. Τέλος, εμφανίζεται στα 3203 cm⁻¹ η κορυφή της 2D' ζώνης.

Οι χαρακτηρισμοί που παρατέθηκαν καταδεικνύουν τον σχηματισμό των επιθυμητών ανθρακικών δομών ωστόσο η σύνθεση επιδέχεται βελτιώσεις. Η μορφή του διαγράμματος Raman επιβεβαιώνει ότι οι συντεθειμένες δομές δεν είναι καθαρές και συνυπάρχουν με άμορφο άνθρακα και από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό είναι εμφανής η ανομοιογένεια της εναπόθεσης.

Με στόχο τον περιορισμό του άμορφου άνθρακα στην επιφάνεια του δείγματος καθώς και την επίτευξη ομοιόμορφης εναπόθεσης στο πείραμα HH1_B (Πίνακας 2) μειώθηκε ο χρόνος της αντίδρασης σε σχέση με το HH1_A, ενώ διατηρήθηκαν οι υπόλοιποι παράμετροι.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του πειράματος HH1_B έγινε μέσω SEM τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στις ακόλουθες εικόνες.



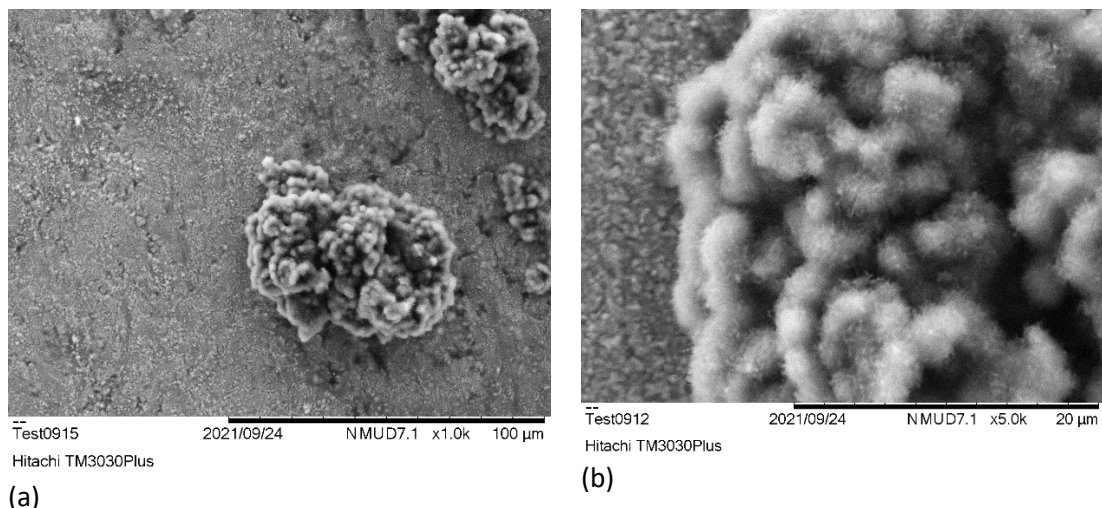
(a)

(b)

Εικόνα 28: Εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH1_B (a) μεγέθυνση x1.0k (b) μεγέθυνση x5.0k.

Από τις εικόνες SEM του HH1_B παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση δεν έχει επιτευχθεί ομοιόμορφη εναπόθεση στην επιφάνεια του δείγματος. Στην επιφάνεια του δείγματος επίσης παρατηρούνται συσσωματώματα ανθρακικών προϊόντων σε κάποια σημεία της ενώ σε άλλα σημεία η εναπόθεση είναι αρκετά περιορισμένη. Η διάμετρος των ανθρακικών δομών εκτιμήθηκε στα 100-120 nm και όπως στην προηγούμενη περίπτωση βάσει της διαμέτρου μπορεί να θεωρηθεί ότι πρόκειται για CNFs. Επιπροσθέτως, μαζί με τις επιθυμητές ανθρακικές δομές έχει σχηματιστεί και άμορφος άνθρακας.

Καθώς με την μείωση του χρόνου δεν παρατηρείται βελτίωση στο παραγώμενο προϊόν, στο HH1_C μειώνεται η αναλογία των αερίων (Πίνακας 2) με στόχο τον προσδιορισμό της επίδρασης αυτής της παραμέτρου. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του πειράματος HH1_C έγινε μέσω SEM τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στις ακόλουθες εικόνες.



(a)

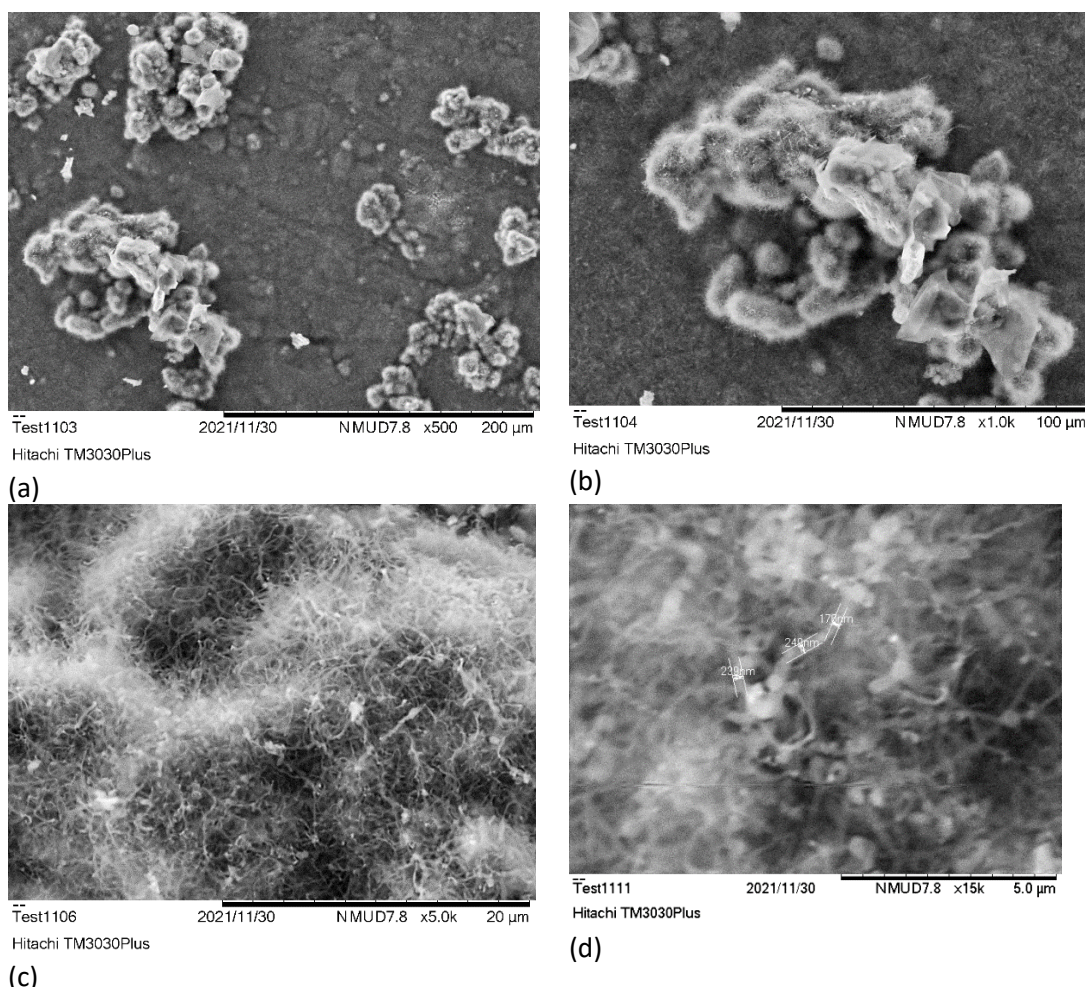
(b)

Εικόνα 29: Εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH1_C (a) μεγέθυνση x1.0k (b) μεγέθυνση x5.0k.

Από τις παραπάνω εικόνες SEM παρατηρείται ότι η εναπόθεση δεν έχει πραγματοποιηθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του δείγματος. Φαίνεται ότι σε κάποιες περιοχές ευνοείται η

ανάπτυξη κυλινδρικών δομών και σχηματίζονται συσσωματώματα ανθρακικών προϊόντων. Αυτό πιθανώς συμβαίνει διότι σε αυτές τις περιοχές το πρόδρομο αέριο έρχεται σε επαφή με το κοβάλτιο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά για τις καταλυτικές του ιδιότητες ως προς τον σχηματισμό ανθρακικών κυλινδρικών νανοδομών. Από τις εικόνες SEM διαπιστώνεται ότι με την μείωση της αναλογίας αερίων και του χρόνου αντίδρασης δεν περιορίζεται η σύνθεση άμορφου άνθρακα καθώς επίσης δεν επιτυγχάνεται ομοιόμορφη εναπόθεση στο υπόστρωμα HH1.

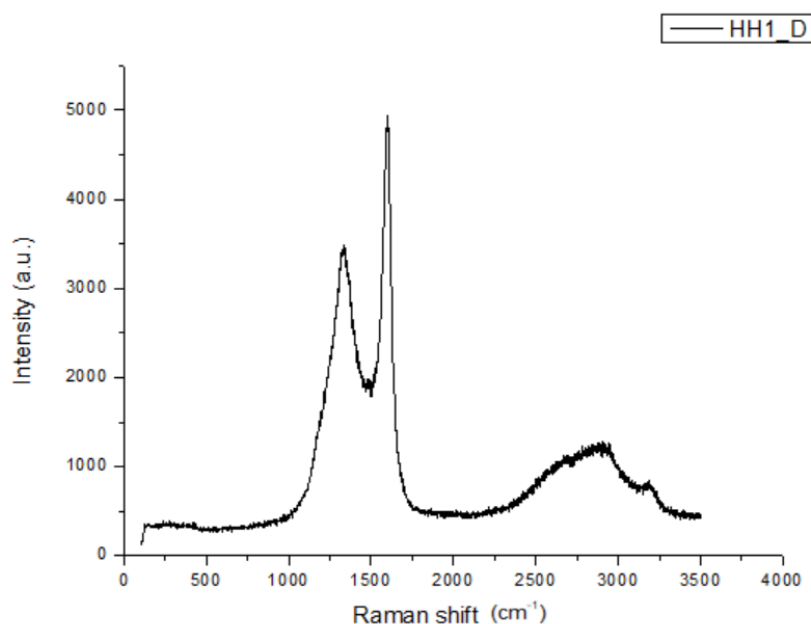
Εν συνεχεία, αυξάνεται ο χρόνος αντίδρασης στο πείραμα HH1_D (Πίνακας 2), ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται, ώστε να προσδιοριστεί αν η μεγαλύτερη χρονική διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να οδηγήσει σε εναπόθεση σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Οι εικόνες SEM του μορφολογικού χαρακτηρισμού του δείγματος HH1_D παρατίθενται παρακάτω.



Εικόνα 30: Εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH1_D (a) μεγέθυνση x500 (b) μεγέθυνση x1.0k (c) μεγέθυνση x5.0k (d) μεγέθυνση x15k.

Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται ότι στην επιφάνεια του δείγματος έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα ανθρακικών δομών ωστόσο σε όλη την επιφάνεια του δείγματος έχει γίνει εναπόθεση. Ακόμη, η παρουσία του άμορφου άνθρακα δεν έχει περιοριστεί. Παρατηρείται επίσης ότι εμφανίζονται πιο ευδιάκριτες κυλινδρικές δομές οι διαμέτροι των οποίων εκτιμάται ότι βρίσκονται στο εύρος 160-240 nm. Βάσει της διαμέτρου με μια πρώτη εκτίμηση, μπορεί να θεωρηθεί ότι η σύνθεση οδήγησε στην παραγωγή CNFs.

Για την εκτίμηση της ποιότητας των παραγόμενων νανοδομών, αξιοποιήθηκε εν συνεχεία η φασματοσκοπία Raman, με πηγή διέγερσης λέιζερ στα 532 nm (πράσινο) από την οποία προέκυψε το ακόλουθο διάγραμμα.

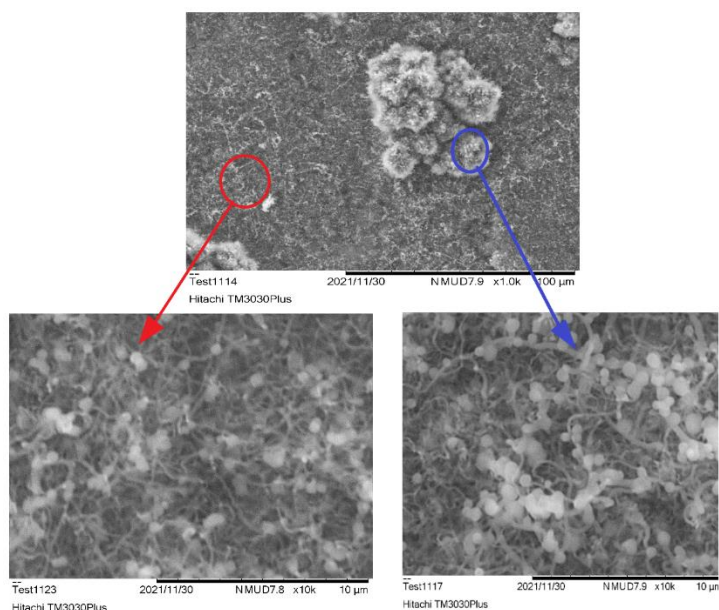


Διάγραμμα 2: Φάσμα Raman για το δείγμα HH1_D μετρημένο με λέιζερ 532 nm.

Στο παραπάνω διάγραμμα εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή της D ζώνης στα 1333cm^{-1} και της G ζώνης στα 1600 cm^{-1} , δηλαδή μέσα στο αναμενόμενο εύρος τιμών. Επίσης σε αυτό το δείγμα η εμφάνιση της 2D ζώνης βρίσκεται στη σωστή συχνότητα στα 2681 cm^{-1} . Τέλος εμφανίζονται οι D+G και 2D' κορυφές στα 2919 cm^{-1} και 3191 cm^{-1} .

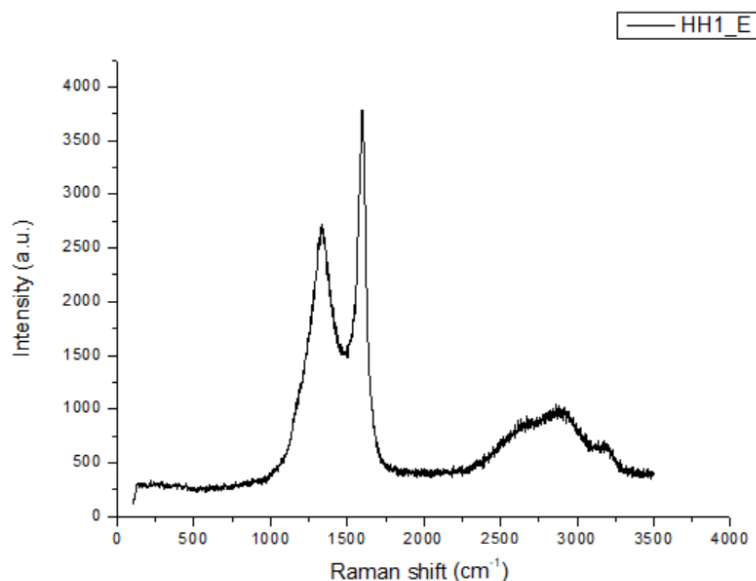
Από τις εικόνες SEM και το φάσμα Raman του δείγματος HH1_D οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι έχουν σχηματιστεί CNFs. Τόσο η διάμετρος όσο και οι χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος επιβεβαιώνουν αυτό το συμπέρασμα. Η αύξηση του χρόνου της αντίδρασης οδήγησε στον σχηματισμό των CNF σε όλη την επιφάνεια του δείγματος παρά το γεγονός ότι η εναπόθεση δεν είναι ομοιόμορφη. Σε αυτό το δείγμα φαίνεται επίσης ότι σε κάποια σημεία της επιφάνειας η σύνθεση ευνοείται με αποτέλεσμα να εμφανίζονται συσσωματώματα ενώ σε κάποια άλλα η εναπόθεση είναι περιοσμένη.

Σε επόμενο στάδιο στο πείραμα HH1_E, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της αναλογίας των αερίων, αυξήθηκε ο λόγος του ακετυλενίου προς το φέρον αέριο, ενώ διατηρήθηκαν οι υπόλοιπες παράμετροι ίδιες. Από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό του δείγματος HH1_E προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στην Εικόνα 31.



Εικόνα 31: Εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH1_E, πάνω: μεγέθυνση x1.0k κάτω: μεγέθυνση x10k.

Στις εικόνες SEM είναι ορατό ότι η εναπόθεση έχει πραγματοποιηθεί σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Σε κάποια σημεία της επιφάνειας έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα όπως και στα προηγούμενα δείγματα. Οι κυλινδρικές δομές που έχουν σχηματιστεί έχουν διάμετρο περίπου 100 nm με 150 nm γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουν σχηματιστεί CNFs. Οι λευκές σφαίρες που εμφανίζονται στην επιφάνεια του δείγματος δεν έχουν ταυτοποιηθεί πλήρως, ωστόσο εικάζεται ότι είναι σφαιρικά γραφίτικα σωματίδια και μια πιθανή εξήγηση είναι ότι σχηματίζονται από τα μόρια ακετυλενίου τα οποία δεν έχουν αποσυντεθεί πλήρως κατά την αντίδραση και έχει διατηρηθεί ο τριπλός δεσμός ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα. Πιθανώς η αύξηση της αναλογίας των αερίων κατά την αντίδραση οδήγησε σε περιορισμένη κατάλυση με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν αυτές οι σφαιρικές δομές. Επιπλέον, παρατηρείται ότι μαζί με τις δομές που αναφέρθηκαν αναπτύσσεται και άμορφος άνθρακας. Για την ολοκλήρωση της εκτίμησης του παραγόμενου προϊόντος έγινε ανάλυση Raman, με πηγή διέγερσης λέιζερ στα 532 nm (πράσινο), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.



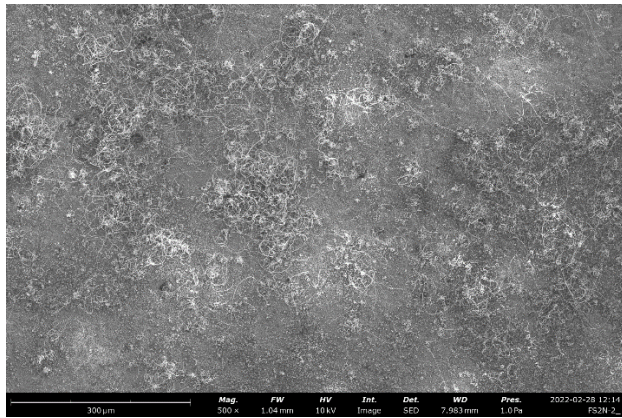
Διάγραμμα 3: Φάσμα Raman για το δείγμα HH1_E μετρημένο με λέιζερ 532 nm.

Στο παραπάνω διάγραμμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των D και G ζωνών στα 1341 cm^{-1} και 1601 cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης εμφανίζεται στα 2680 cm^{-1} η κορυφή της 2D ζώνης που αποτελεί απόηχο της G, όπως αναφέρθηκε στην θεωρία. Τέλος εμφανίζονται άλλες δύο κορυφές των D+G και 2D' ζωνών στα 2907 cm^{-1} και στα 3177 cm^{-1} .

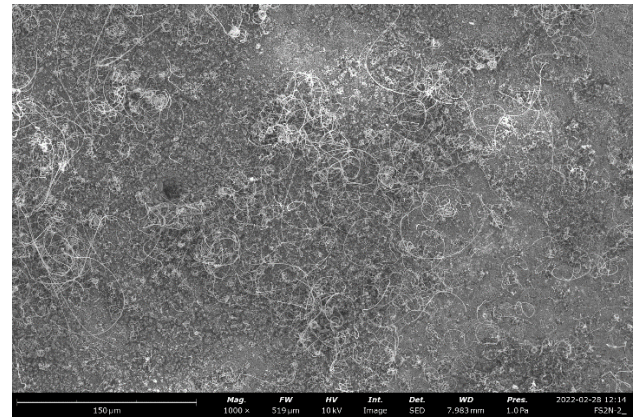
Βάσει των εικόνων SEM το δείγμα παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια αποτελούμενο από ένα μείγμα δομών. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ανάπτυξη τόσο CNFs όσο και γραφιτικών σφαιρών και άμορφου άνθρακα. Οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα Raman καταδεικνύουν την ύπαρξη των CNFs.

Σε δεύτερο στάδιο, μελετήθηκε η εναπόθεση ανθρακικών νανοδομών στη Half - Heusler ένωση HH2 η οποία διαθέτει ως κύριο καταλυτικό στοιχείο το νικέλιο. Το νικέλιο σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές είναι ο πιο κοινός σε χρήση καταλύτης για την σύνθεση CNT με CVD μέθοδο. Καθώς στο πείραμα HH1_D έχει επιτευχθεί εναπόθεση σε όλη την επιφάνεια του δείγματος με την μεγαλύτερη ομοιογένεια του παραγόμενου προϊόντος, επομένως είναι μέχρι στιγμής το πείραμα που προσεγγίζει καλύτερα τον επιθυμητό στόχο, στο πείραμα HH2_A (Πίνακας 2) εφαρμόζονται σχεδόν ίδιες συνθήκες (μικρή διαφοροποίηση στις ροές των αερίων αλλά με ίδια αναλογία, λόγω περιορισμένου ελέγχου των μηχανικών ροομέτρων που διαθέτει το σύστημα). Στόχος του πειράματος HH2_A είναι να προσδιοριστεί η επίδραση της αντικατάστασης του κοβαλτίου από το νικέλιο στην διαδικασία σύνθεσης.

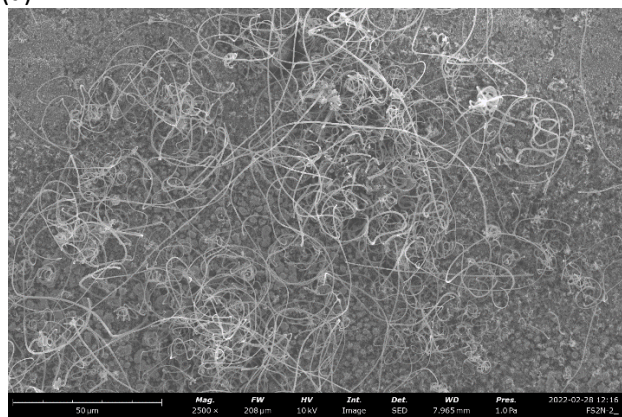
Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του πειράματος HH2_A έγινε μέσω SEM τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στις ακόλουθες εικόνες.



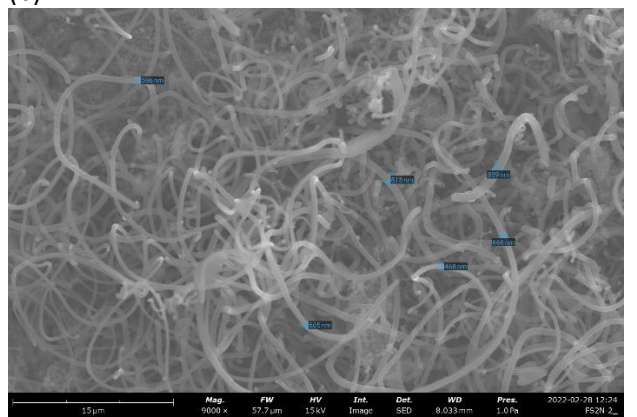
(a)



(b)



(c)



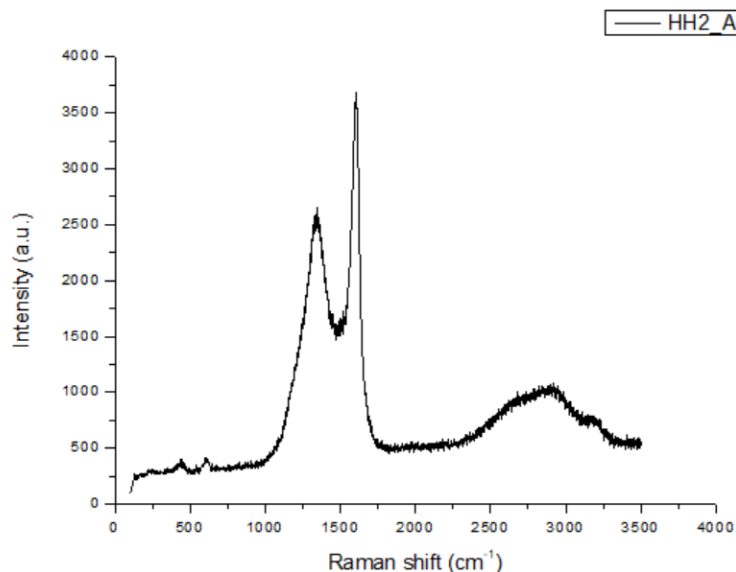
(d)

Εικόνα 32: Εικόνα SEM της επιφάνειας του δείγματος HH2_A (a) μεγέθυνση x500 (b) μεγέθυνση x1.0k (c) μεγέθυνση x2.5k (d) μεγέθυνση x9k.

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται ότι η εναπόθεση έχει πραγματοποιηθεί. Ωστόσο η σύνθεση ανθρακικών νανοδομών έχει ευνοηθεί σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας. Στις εικόνες με μεγαλύτερη μεγέθυνση μάλιστα είναι ευδιάκριτο ότι κατά την εναπόθεση έχει σχηματιστεί μαζί με τις επιθυμητές κυλινδρικές δομές και άμορφος άνθρακας στην επιφάνεια του δείγματος. Οι διάμετροι των κυλινδρικών νανοδομών βρίσκονται στο εύρος των 470-840 nm βάσει των οποίων οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι έχουν συντεθεί CNFs.

Συγκρίνοντας την εικόνα 30 με την εικόνα 32 των μορφολογικών χαρακτηρισμών των δειγμάτων HH1_D και HH2_A αντίστοιχα, παρατηρείται πρωτίστως ότι η εναπόθεση παρότι έχει πραγματοποιηθεί και στα δύο δείγματα εμφανίζει διαφοροποιήσεις. Αρχικά στο δείγμα HH1_D φαίνεται ότι η σύνθεση έχει λάβει χώρα σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος ενώ στο HH2_A είναι περιορισμένη. Επιπροσθέτως, στο δείγμα HH2_A οι κυλινδρικές δομές σχηματίζονται πιο έντονα σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας όμως δεν σχηματίζουν πυκνά συσσωματώματα όπως στην περίπτωση του HH1_D. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην διαφορετική επίδραση των καταλυτικών σωματιδίων στην διαδικασία σύνθεσης και καθιστά την ένωση HH2 υποψήφια για την επίτευξη ομοιόμορφης εναπόθεσης με την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών. Τέλος τόσο στο HH2_A όσο και στο HH1_D σχηματίζεται άμορφος άνθρακας κατά την σύνθεση ο οποίος πρέπει να περιοριστεί.

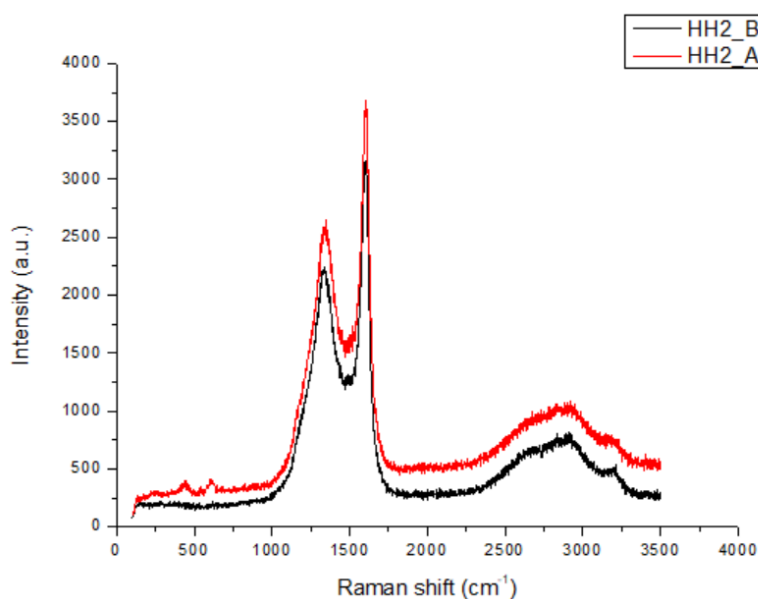
Έπειτα από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό του δείγματος HH2_A μετά την εναπόθεση, το δείγμα υποβλήθηκε σε φασματοσκοπία Raman από την οποία προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 4: Φάσμα Raman για το δείγμα HH2_A μετρημένο με λέιζερ 532 nm.

Στο παραπάνω διάγραμμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των D και G ζωνών στα 1340 cm^{-1} και 1606 cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης εμφανίζεται στα 2679 cm^{-1} η κορυφή της 2D ζώνης, η οποία είναι μέσα στο επιθυμητό εύρος τιμών. Τέλος, εμφανίζονται άλλες δύο κορυφές των D+G και 2D' ζωνών στα 2918 cm^{-1} και στα 3197 cm^{-1} αντίστοιχα. Η μορφή του φάσματος Raman καθώς και η θέση των χαρακτηριστικών κορυφών καταδεικνύουν τον σχηματισμό CNF. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με την ανάλυση που έγινε από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό μέσω SEM.

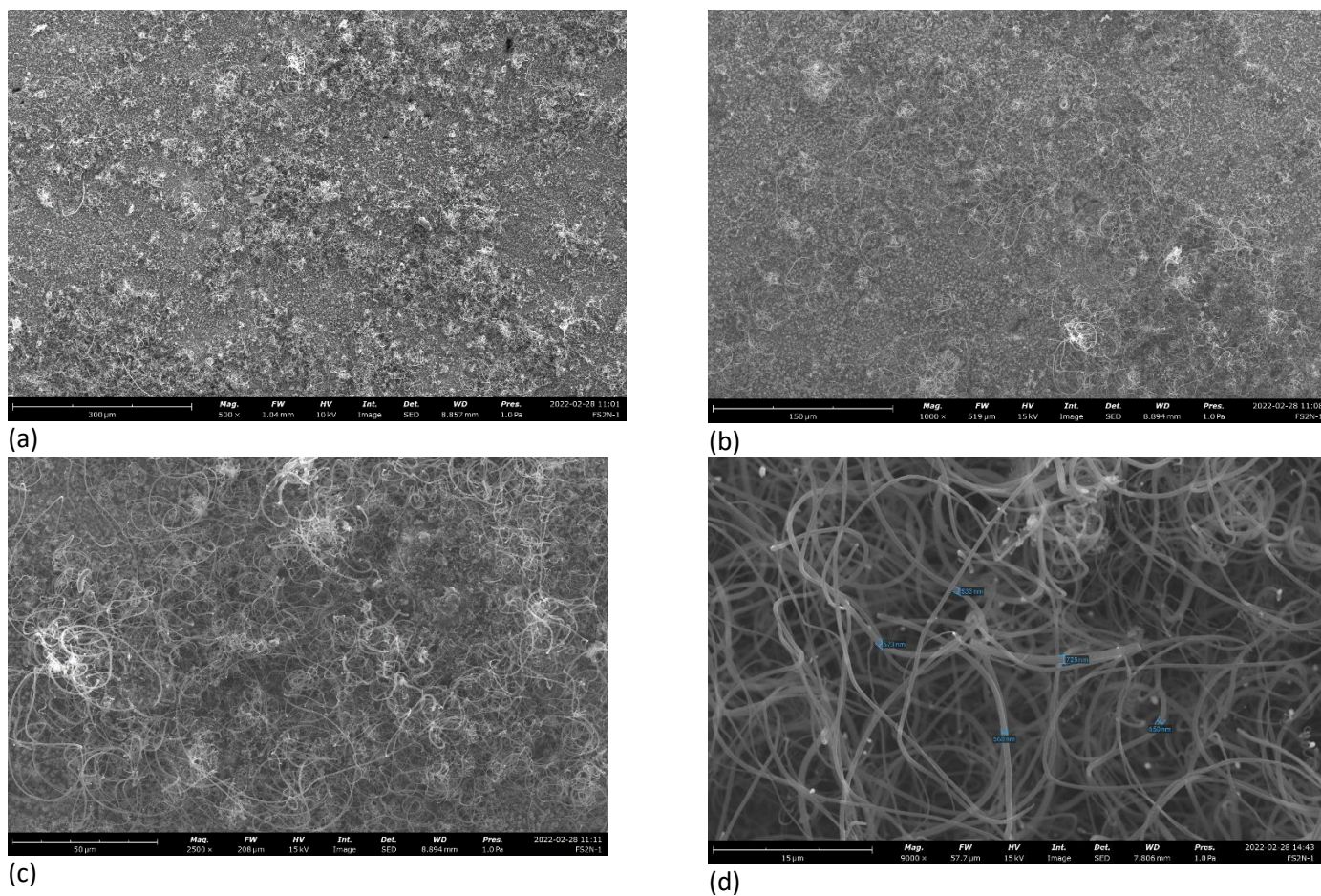
Το πείραμα HH2_B πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες με το HH2_A με στόχο την διερεύνηση επαναληψιμότητας καθώς είναι αναγκαία για την ορθότητα των συμπερασμάτων που διεξάγονται από μια ερευνητική εργασία. Το φάσμα Raman που προέκυψε από τη φασματοσκοπία Raman του HH2_B παρατείνεται στη συνέχεια μαζί με το φάσμα του HH2_A ώστε να είναι άμεσα εφικτή η σύγκρισή τους.



Διάγραμμα 5: Φάσμα Raman: κόκκινη γραμμή για το δείγμα HH2_A , μαύρη γραμμή για το HH2_B δείγμα μετρημένα με λέιζερ 532 nm.

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές βρίσκονται στις ίδιες συχνότητες και οι καμπύλες έχουν παρόμοιο πλάτος, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ποιότητα των προϊόντων είναι παρόμοια.

Μετά την επιβεβαίωση ότι η επαναληψιμότητα των εναποθέσεων μπορεί να εξασφαλιστεί, στόχος ήταν ο περιορισμός του άμορφου άνθρακα από την επιφάνεια του δείγματος. Για την απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα από την επιφάνεια, το δείγμα ανοπτήθηκε θερμικά στους 400°C για μια ώρα σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος. Έπειτα από τη θερμική κατεργασία έγινε ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του δείγματος μέσω SEM και παρουσιάζεται στην Εικόνα 33.



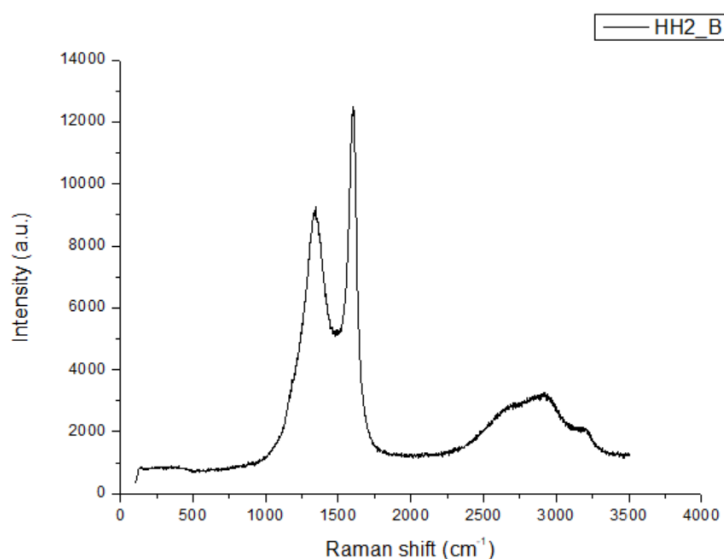
Εικόνα 33: Εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH2_B μετά την θερμική κατεργασία (a) μεγέθυνση x500 (b) μεγέθυνση x1.0k (c) μεγέθυνση x2.5k (d) μεγέθυνση x9k.

Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται ότι από τα σημεία της επιφάνειας του δείγματος στα οποία έχει πραγματοποιηθεί η εναπόθεση έχει περιοριστεί ο άμορφος άνθρακας με συνέπεια οι κυλινδρικές δομές με την κατάλληλη μεγέθυνση να είναι πιο ευδιάκριτες. Ωστόσο, παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση ότι η εναπόθεση δεν είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια του δείγματος καθώς επίσης ότι το πάχος των κυλινδρικών δομών, το οποίο είναι περίπου 500 με 700 nm, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για CNFs.

Η ομοιότητα στην εναπόθεση της εικόνας 32 με την εικόνα 33, αν εξαιρεθεί ο περιορισμός του άμορφου άνθρακα από την επιφάνεια στο δείγμα HH2_B έπειτα από την θερμική κατεργασία, επιβεβαιώνει την διαπίστωση που αναφέρθηκε παραπάνω ότι οι ίδιες συνθήκες σύνθεσης στις HH1 και HH2 ενώσεις οδηγούν σε διαφορετική μορφολογία

εναπόθεσης. Αυτό το συμπέρασμα ενισχύει την επισήμανση που έγινε για τον ρόλο του καταλύτη στην διαδικασία σύνθεσης.

Για την ολοκλήρωση του χαρακτηρισμού του προϊόντος ακολούθησε φασματοσκοπία Raman και μετά την θερμική κατεργασία, από την οποία προέκυψε το Διάγραμμα 6.



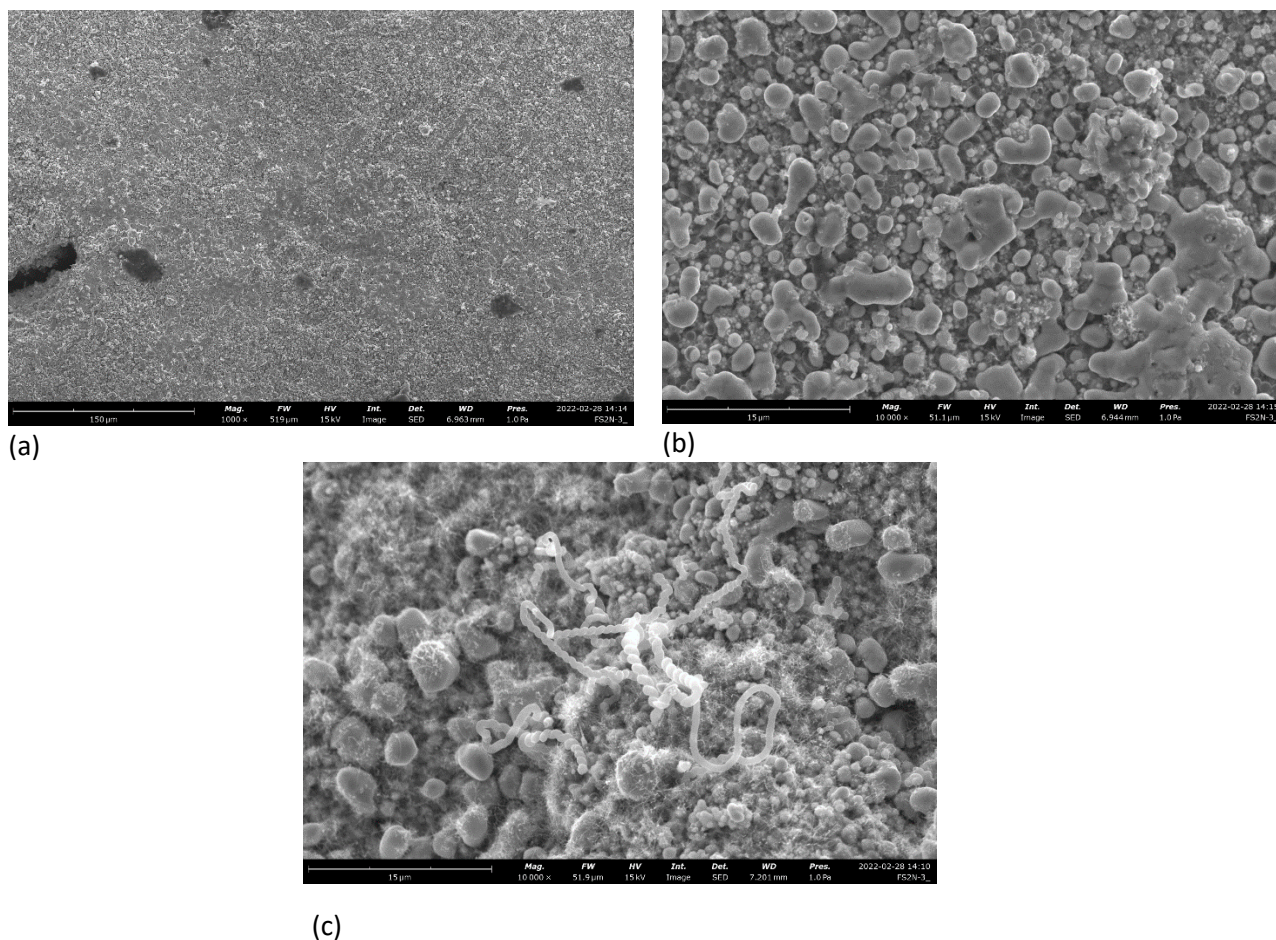
Διάγραμμα 6: Φάσμα Raman για το δείγμα HH2_B μετά την θερμική απόπτωση μετρημένο με λέιζερ 532 nm.

Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι η χαρακτηριστική κορυφή της D ζώνης εμφανίζεται στα 1337 cm^{-1} και η κορυφή της G ζώνης στα 1601 cm^{-1} . Επίσης η κορυφή της 2D ζώνης εμφανίζεται στα 2668 cm^{-1} όπως είναι αποδεκτό ενώ οι δύο κορυφές των D+G και 2D' ζωνών εμφανίζονται στα 2922 cm^{-1} και 3213 cm^{-1} αντίστοιχα.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα γίνεται εμφανές ότι κατά την εναπόθεση σχηματίστηκαν CNFs βάσει της εκτίμησης των διαμέτρων που έγινε μέσω SEM και των χαρακτηριστικών κορυφών που εμφανίζονται στο φάσμα Raman. Επίσης επιβεβαιώθηκε η επαναληψιμότητα της σύνθεσης καθώς και ο περιορισμός του άμορφου άνθρακα με θερμική κατεργασία. Καθώς η θερμική κατεργασία οδήγησε σε περιορισμό του άμορφου άνθρακα, εφαρμόζεται και στις επόμενες σειρές πειραμάτων.

Στο δείγμα HH2_C έγινε δοκιμή της χρήσης H_2 πριν την έναρξη της αντίδρασης, με σκοπό την βελτίωση των δομών που προκύπτουν από την αντίδραση. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές [72], η ροή υδρογόνου σε συνδυασμό με την αδρανή ατμόσφαιρα που έχει διαμορφωθεί στον θάλαμο βοηθάει στην αναγωγή του μεταλλικού καταλύτη και τελικά στην βελτίωση των προϊόντων που προκύπτουν. Κατά την πειραματική διαδικασία, μετά την απομάκρυνση των στοιχείων της ατμόσφαιρας με την ροή αδρανούς αερίου, όταν η θερμοκρασία του θαλάμου έφτασε τους $450\text{ }^\circ\text{C}$ μαζί με την ροή του αδρανούς αερίου ξεκίνησε και η ροή του υδρογόνου. Σε αυτό το στάδιο η αναλογία των αερίων $\text{H}_2:\text{N}_2$ στην ατμόσφαιρα του θαλάμου ήταν 1:2. Η ατμόσφαιρα αυτή, σε αυτή την θερμοκρασία διατηρήθηκε για 30 λεπτά. Μετά το πέρας της επιθυμητής χρονικής περιόδου η ροή του υδρογόνου διακόπηκε ενώ η ροή του αζώτου διατηρήθηκε και συνέχισε η διαδικασία σύνθεσης με συνθήκες που αναφέρονται στον Πίνακα 2.

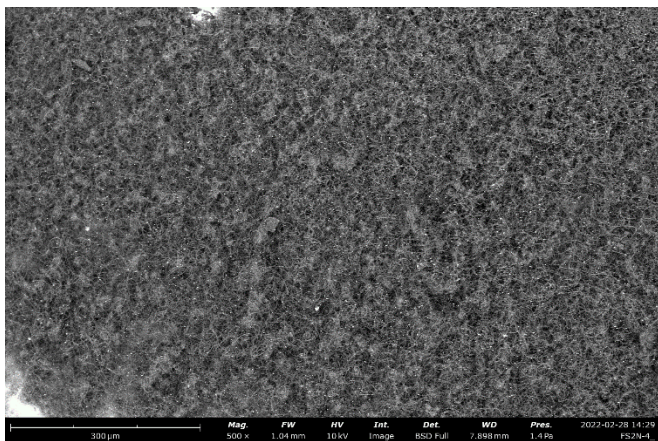
Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του πειράματος HH2_C έγινε μέσω SEM τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στις ακόλουθες εικόνες:



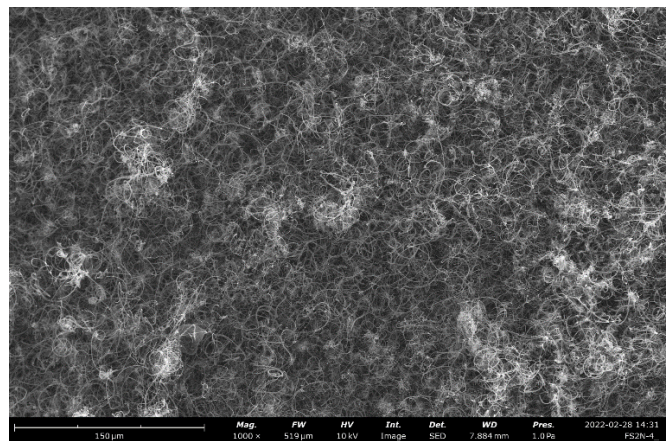
Εικόνα 34: Εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH2_C (a) μεγέθυνση x1.0k (b) μεγέθυνση x10k (c) μεγέθυνση x10k σε διαφορετικό σημείο.

Από τις παραπάνω εικόνες SEM είναι ορατό ότι οι επιθυμητές νανοδομές είναι αρκετά περιορισμένες. Η διεργασία με το υδρογόνο πιθανώς σχημάτισε υδρίδια νικελίου τα οποία εμπόδισαν την αντίδραση του ακετυλενίου με τα καταλυτικά στοιχεία της ένωσης με αποτέλεσμα να μην σχηματιστούν στον απαιτούμενο βαθμό οι επιθυμητές νανοδομές. Τον ισχυρισμό αυτό επιτείνει το γεγονός ότι μετά το πέρας του πειράματος το δείγμα ήταν εύθρυπτο, κάτι που είναι χαρακτηριστικό των υδριδίων νικελίου.

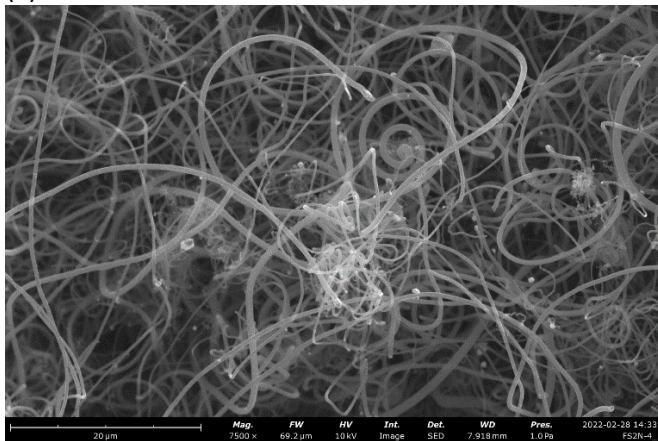
Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου στην πειραματική διαδικασία καθώς και η ροή του φέροντος αερίου. Πιο συγκεκριμένα, σε σχέση με τα HH2_A και HH2_B, ο χρόνος απόθεσης μειώθηκε στο μισό, ενώ η ροή του φέροντος αερίου διπλασιάστηκε. Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος, πριν γίνει ο χαρακτηρισμός των προϊόντων υλοποιήθηκε η θερμική κατεργασία για την απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα. Η εικόνα 34 παρουσιάζει τις παρατηρήσεις μέσω SEM στο δείγμα HH2_D.



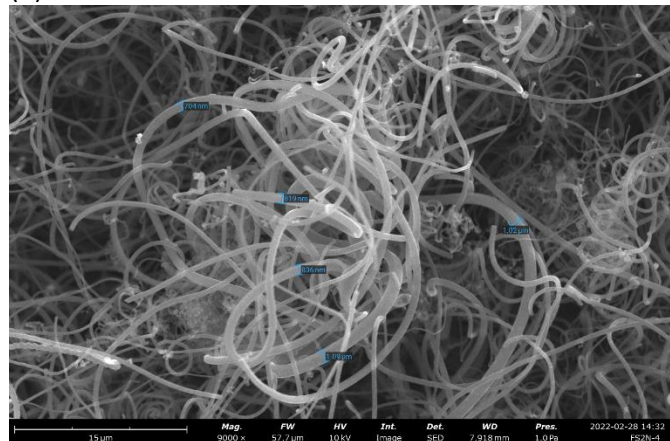
(a)



(b)



(c)

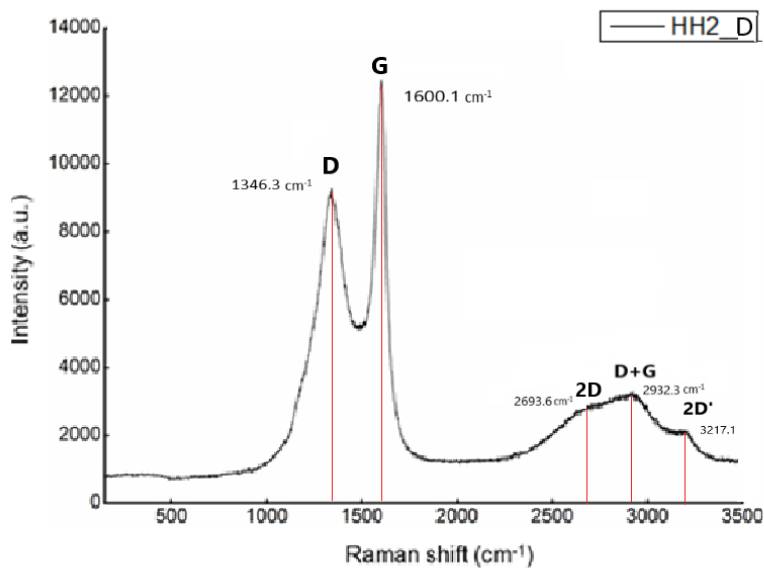


(d)

Εικόνα 35: Εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH2_D μετά την θερμική κατεργασία (a) μεγέθυνση x500 (b) μεγέθυνση x1.0k (c) μεγέθυνση x7.5k (d) μεγέθυνση x9k.

Από αυτές τις εικόνες φαίνεται ότι έχει επιτευχθεί ομοιόμορφη εναπόθεση στην επιφάνεια του δείγματος (Εικ. 35 (α),(β)). Η εναπόθεση σε αυτή την περίπτωση σε αντίθεση με όλα τα προηγούμενα δείγματα δεν έχει οδηγήσει στον σχηματισμό συσσωματωμάτων σε κανένα σημείο της επιφάνειας. Η θερμική κατεργασία έχει περιορίσει τον άμορφο άνθρακα και οι κυλινδρικές δομές είναι ευδιάκριτες (Εικ. 35 (c),(d)). Οι διαμέτροι των κυλινδρικών δομών είναι στο εύρος 800-1000 nm γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουν σχηματιστεί CNFs. Τέλος οι πιο φωτεινές σφαιρικές δομές που εμφανίζονται στις εικόνες SEM εικάζεται ότι είναι κομμάτια του μεταλλικού καταλύτη που έχουν εγκλωβιστεί στις κυλινδρικές δομές κατά την σύνθεση, επιβεβαιώνοντας την ανάπτυξη κορυφής (βλ. Εικ. 15, Κεφ. 2).

Ο χαρακτηρισμός του HH2_D ολοκληρώθηκε με φασματοσκοπία Raman από την οποία προέκυψε το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 7: Φάσμα Raman για το δείγμα HH2_D μετρημένο με λέιζερ 532 nm.

Από το παραπάνω διάγραμμα η χαρακτηριστική κορυφή της D ζώνης εντοπίζεται στα 1346 cm^{-1} και η κορυφή της G ζώνης στα 1600 cm^{-1} . Επίσης η 2D κορυφή βρίσκεται στα 2693 cm^{-1} ενώ οι κορυφές των D+G και 2D' ζωνών στα 2932 cm^{-1} και 3217 cm^{-1} αντίστοιχα. Η μορφή του φάσματος Raman καθώς και η θέση των χαρακτηριστικών κορυφών καταδεικνύουν τον σχηματισμό CNF.

Από την φασματοσκοπία Raman, επιβεβαιώθηκε σε συμφωνία με την ανάλυση μέσω SEM η σύνθεση CNF στο πείραμα HH2_D. Επίσης, η εναπόθεση έγινε ομοιόμορφα στην επιφάνεια του δείγματος, ωστόσο οι δομές που σχηματίστηκαν ήταν CNFs. Από αυτό γίνεται αντιληπτό ότι ο καταλύτης προσφέρει την επιθυμητή καμπυλότητα ωστόσο είναι απαραίτητη η μείωση της διαμέτρου των νανοδομών με στόχο να σχηματιστούν CNTs.

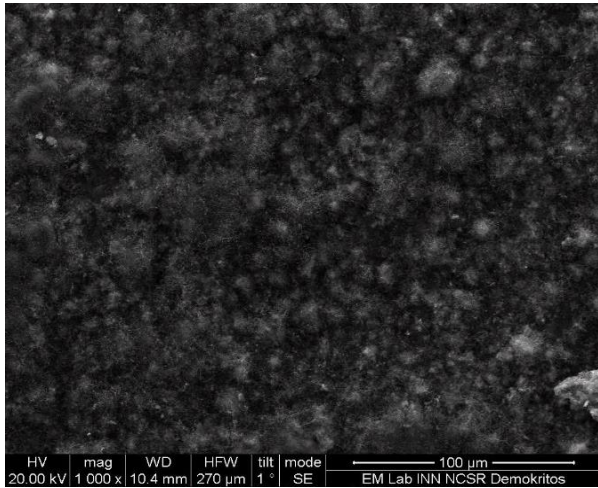
Τέλος, επιχειρήθηκε να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στη διεργασία. Διατηρώντας ίδιες με το HH2_D τις υπόλοιπες συνθήκες, η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ στους $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Τα αποτελέσματα από τους χαρακτηρισμούς του συγκεκριμένου δείγματος με SEM και φασματοσκοπία Raman παρουσιάζονται στην Εικόνα 36 και το Διάγραμμα 8, αντίστοιχα.

Από τις μικρογραφίες Εικ.36 (a) και (b) φαίνεται ότι η εναπόθεση έχει πραγματοποιηθεί ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Επιπλέον, από τις εικόνες (c) και (d) είναι ευδιάκριτος ο σχηματισμός των ζητούμενων κυλινδρικών δομών. Σε αντίθεση όμως με ότι παρατηρήθηκε παραπάνω, οι διαμέτροι των κυλινδρικών δομών βρίσκονται στο εύρος 55-100 nm, κάτι που υποδεικνύει την πιθανότητα σύνθεσης MWCNTs.

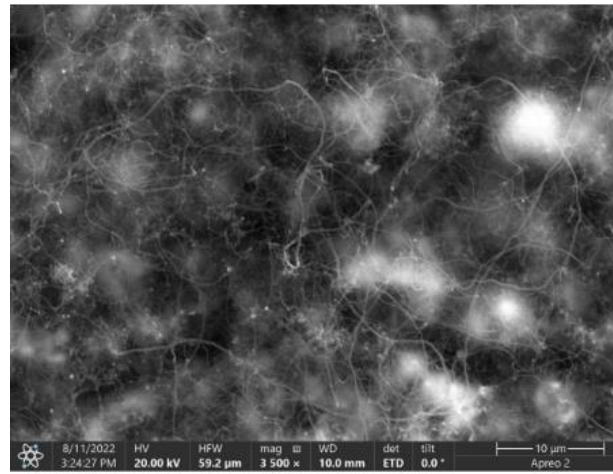
Στο φάσμα Raman του Διαγράμματος 8 εντοπίζεται η χαρακτηριστική κορυφή της D ζώνης στα 1344 cm^{-1} και η κορυφή της G ζώνης στα 1600 cm^{-1} . Επίσης η 2D κορυφή βρίσκεται στα 2714.3 cm^{-1} ενώ οι κορυφές των D+G και 2D' ζωνών στα 2907 cm^{-1} και 3181 cm^{-1} αντίστοιχα.

Από τους χαρακτηρισμούς που πραγματοποιήθηκαν για το δείγμα HH2_E παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει στην μείωση της διαμέτρου των ανθρακικών δομών και κατ'επέκταση στο σχηματισμό MWCNTs. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η διάχυση του άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη περιορίζεται. Για να

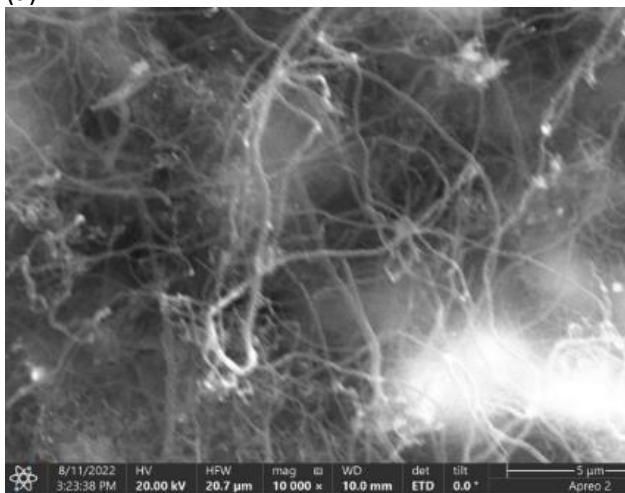
επιβεβαιωθεί, όμως, αν οι νανοδομές που έχουν σχηματιστεί είναι MWCNTs απαιτείται χαρακτηρισμός μέσω TEM, καθώς οι ομοιότητες στα φάσματα Raman μεταξύ CNFs και MWCNTs δεν επιτρέπουν την ακριβή κατηγοριοποίησή τους.



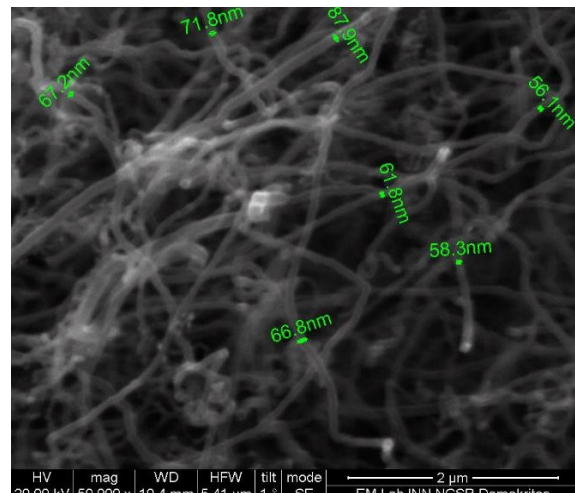
(a)



(b)

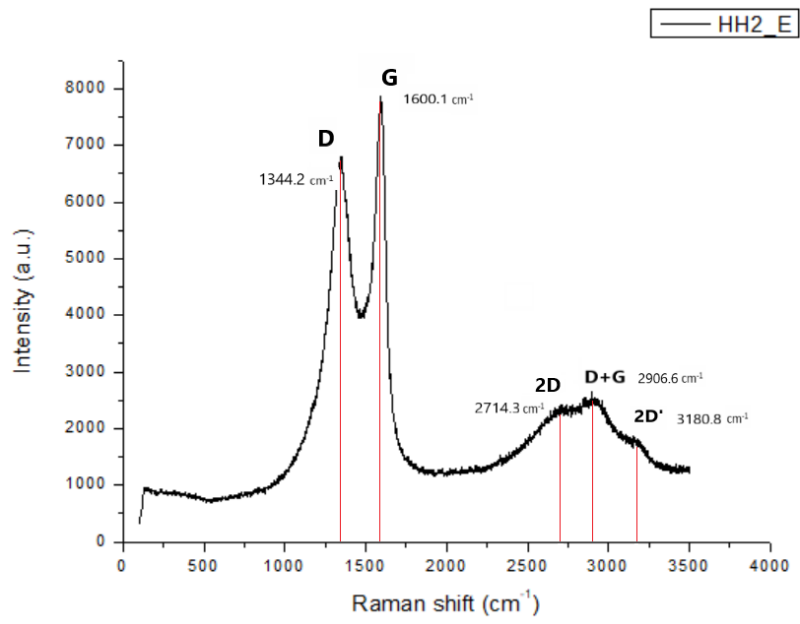


(c)



(d)

Εικόνα 36: Φωτογραφίες SEM της επιφάνειας του δείγματος HH2_E μετά την θερμική κατεργασία (a) μεγέθυνση x1.0k (b) μεγέθυνση x3.5k (c) μεγέθυνση x10k (d) μεγέθυνση x50k.



Διάγραμμα 8: Φάσμα Raman για το δείγμα HH2_E μετρημένο με λέιζερ 532 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας διερευνήθηκε, για πρώτη φορά, η πιθανότητα εναπόθεσης ανθρακικών νανοδομών πάνω σε half-Heusler ενώσεις με CVD, χωρίς τη χρήση καταλύτη καθώς αυτό το ρόλο δύναται να το έχουν οι ίδιες οι half-Heusler ενώσεις. Οι ενώσεις half-Heusler που μελετήθηκαν για τις καταλυτικές του ιδιότητες είναι η $(Zr_{0,58}Ti_{0,42})_{0,33}Co_{0,33}(Sn_{0,15}Sb_{0,85})_{0,33}$ και η $(Zr_{0,4}Ti_{0,6})_{0,33}Ni_{0,33}(Sn_{0,98}Sb_{0,02})_{0,33}$.

Η πειραματική διαδικασία για την ένωση $(Zr_{0,58}Ti_{0,42})_{0,33}Co_{0,33}(Sn_{0,15}Sb_{0,85})_{0,33}$ οδήγησε στον σχηματισμό CNF με αποτέλεσμα να επιβεβαιωθεί σε πρώτο στάδιο η καταλυτική ιδιότητα της ένωσης για την χρήση της στη σύνθεση ανθρακικών νανοδομών. Από την παραμετροποίηση της σύνθεσης διεξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Σε ότι αφορά το χρόνο αντίδρασης, μειωμένος χρόνος αντίδρασης (10 min και 15 min) οδήγησε σε ανομοιόμορφη εναπόθεση στην επιφάνεια του δείγματος και παρατηρήθηκε ότι σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας ο σχηματισμός CNFs ευνοείται. Αντίθετα, όταν ο χρόνος αντίδρασης αυξήθηκε στα 30 min η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του δείγματος, χωρίς ο σχηματισμός CNFs να περιορίζεται σε συγκεκριμένες μόνο περιοχές της επιφάνειας.
- Σε ότι αφορά στη ροή παρατηρήθηκε ότι επιτυγχάνεται ομοιομορφία εναπόθεσης για μειωμένη ροή του αντιδρώντος μείγματος στον αντιδραστήρα. Επιπλέον, κατά την αντίδραση με μειωμένη ροή επετεύχθη ο σχηματισμός CNFs που συνυπάρχουν μαζί με άμορφο άνθρακα, ενώ αντίθετα, η αύξηση της ροής οδήγησε στο σχηματισμό σημαντικής ποσότητας γραφιτικών νανοσφαιρών στην επιφάνεια του δείγματος.

Η πειραματική διαδικασία για την ένωση $(Zr_{0,4}Ti_{0,6})_{0,33}Ni_{0,33}(Sn_{0,98}Sb_{0,02})_{0,33}$ οδήγησε επίσης στον σχηματισμό ανθρακικών νανοδομών επιβεβαιώνοντας τις καταλυτικές ιδιότητες της ένωσης. Η παραμετρική ανάλυση που έγινε για αυτή την ένωση οδήγησε στα εξής συμπεράσματα:

- Η ομοιομορφία της εναπόθεσης σε όλη την επιφάνεια του δείγματος εξασφαλίζεται σε μικρό χρόνο αντίδρασης (15 min). Με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης παρατηρήθηκε ότι η εναπόθεση είναι ανομοιόμορφη καθώς πραγματοποιείται επιλεκτικά σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας, ενώ στην πιο σύντομη χρονικά αντίδραση η σύνθεση διασφαλίζεται σε όλες τις περιοχές, οδηγώντας σε ομοιόμορφη εναπόθεση.
- Μειώνοντας τη συγκέντρωση του ακετυλενίου στο αέριο μείγμα εισόδου, πραγματοποιείται ομοιόμορφη απόθεση στην επιφάνεια του δείγματος. Κατά την σύνθεση με αυτές τις συνθήκες σχηματίζονται CNFs και άμορφος άνθρακας.
- Η διεργασία με την χρήση υδρογόνου για την αναγωγή του μετάλλου λειτούργησε ανασταλτικά για την σύνθεση νανοδομών άνθρακα και αυτό αποδίδεται στον σχηματισμό υδριδίων νικελίου. Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος η εναπόθεση ήταν περιορισμένη και το δείγμα εύθρυπτο.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στον σχηματισμό ανθρακικών δομών με μικρότερη διάμετρο, που εικάζεται ότι είναι MWCNTs. Ωστόσο είναι απαραίτητη η ανάλυση μέσω TEM για να επιβεβαιωθεί αυτό το αποτέλεσμα.

- Η επαναληψιμότητα της διεργασίας επιβεβαιώθηκε, γεγονός που επιτρέπει την εξαγωγή ορθών συμπερασμάτων από την ερευνητική μελέτη.
- Οι φωτεινές κουκκίδες που εμφανίζονται στις εικόνες SEM είναι μεταλλικά σωματίδια από την επιφάνεια του half-Heusler. Με αυτή την παρατήρηση, μπορεί να ειπωθεί ότι ο μηχανισμός ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα που λαμβάνει χώρα είναι η ανάπτυξη κορυφής.
- Τέλος, η θερμική κατεργασία συνέβαλε στην επίτευξη του περιορισμού του άμορφου άνθρακα που σχηματίστηκε κατά την σύνθεση μαζί με το επιθυμητό προϊόν.

Συνοψίζοντας συνολικά τα παραπάνω συμπεράσματα, φαίνεται ότι σημαντικό ρόλο στη διεργασία απόθεσης νανοδομών άνθρακα έχουν τα μέταλλα νικέλιο και κοβάλτιο, καθώς η αντικατάσταση του ενός από το άλλο στην ένωση παρουσίασε διαφοροποιήσεις στα προϊόντα, ενώ επιβεβαιώθηκε η επαναληψιμότητα των πειραμάτων. Επίσης, φαίνεται ότι η ομοιομορφία της εναπόθεσης ελέγχεται τόσο από τις ροές των αερίων όσο και από την χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Ο χρόνος αντίδρασης και οι ροές των αερίων που οδηγούν στο βέλτιστο αποτέλεσμα, απαιτούν ξεχωριστή διερεύνηση για διαφορετικές ενώσεις Half-Heusler.

Μέσα από τη μελέτη που εκπονήθηκε στην παρούσα εργασία, προέκυψαν προβληματισμοί οι οποίοι μπορούν να αποτελέσουν προτάσεις για μελλοντικές εργασίες, προκειμένου να εμπλουτιστούν και να αξιοποιηθούν καλύτερα τα συμπεράσματα που εξήχθησαν.

Η δοκιμή αύξησης της θερμοκρασίας της αντίδρασης επέφερε μείωση της διαμέτρου των κυλινδρικών ανθρακικών δομών που προσεγγίζει τον ιδανικό στόχο της παρούσας εργασίας. Προτείνεται περαιτέρω ανάλυση για την εξακρίβωση του συντεθειμένου προϊόντος. Επίσης, η διακύμανση της διαμέτρου συναρτήσει της θερμοκρασίας φαίνεται πολλά υποσχόμενη και η επιπλέον πειραματική μελέτη της μπορεί να οδηγήσει στην σύνθεση CNTs.

Τέλος είναι σημαντικό να προσδιοριστεί αν η επικάλυψη των half – Heusler ενώσεων από ανθρακικές νανοδομές τροποποιεί τις ιδιότητες τους και ιδιαιτέρως αν βελτιώνει τις θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Γι'αυτό προτείνεται η διερεύνηση των ιδιοτήτων των εναποθέσεων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας με τις κατάλληλες μεθόδους ανάλυσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Barhoum, M. Bechelany, and A. S. H. Makhlof, Eds., *Handbook of Nanofibers*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-319-53655-2.
- [2] Y. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, T. Al-Ansari, and M. Atieh, 'A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method', *Materials*, vol. 11, no. 5, p. 822, May 2018, doi: 10.3390/ma11050822.
- [3] D. A. Gomez-Gualdrón, J. C. Burgos, J. Yu, and P. B. Balbuena, 'Carbon Nanotubes', in *Progress in Molecular Biology and Translational Science*, vol. 104, Elsevier, 2011, pp. 175–245. doi: 10.1016/B978-0-12-416020-0.00005-X.
- [4] M. Terrones, 'Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes', *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, Aug. 2003, doi: 10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- [5] T. Belin and F. Epron, 'Characterization methods of carbon nanotubes: a review', *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 119, no. 2, pp. 105–118, May 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2005.02.046.
- [6] A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, and A. Al-Warthan, 'Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation', *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.arabjc.2010.08.022.
- [7] M. Terrones, 'Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes', *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, Aug. 2003, doi: 10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- [8] R. Devi and S. S. Gill, 'A squared bossed diaphragm piezoresistive pressure sensor based on CNTs for low pressure range with enhanced sensitivity', *Microsyst. Technol.*, vol. 27, no. 8, pp. 3225–3233, Aug. 2021, doi: 10.1007/s00542-020-05208-7.
- [9] M. Paradise and T. Goswami, 'Carbon nanotubes – Production and industrial applications', *Mater. Des.*, vol. 28, no. 5, pp. 1477–1489, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.matdes.2006.03.008.
- [10] T. Dürkop, B. M. Kim, and M. S. Fuhrer, 'Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 18, pp. R553–R580, May 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/18/R01.
- [11] M. Scarselli, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, 'Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 31, p. 313202, Aug. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/31/313202.
- [12] W. Obitayo and T. Liu, 'A Review: Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain Sensors', *J. Sens.*, vol. 2012, pp. 1–15, 2012, doi: 10.1155/2012/652438.
- [13] J.-C. Charlier, X. Blase, and S. Roche, 'Electronic and transport properties of nanotubes', *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, no. 2, pp. 677–732, May 2007, doi: 10.1103/RevModPhys.79.677.
- [14] H. Dai, 'Carbon nanotubes: opportunities and challenges', *Surf. Sci.*, vol. 500, no. 1–3, pp. 218–241, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0039-6028(01)01558-8.
- [15] L. C. Venema *et al.*, 'Imaging Electron Wave Functions of Quantized Energy Levels in Carbon Nanotubes', *Science*, vol. 283, no. 5398, pp. 52–55, Jan. 1999, doi: 10.1126/science.283.5398.52.
- [16] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, 'Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes', *Nature*, vol. 391, no. 6662, pp. 62–64, Jan. 1998, doi: 10.1038/34145.
- [17] P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang, and C. M. Lieber, 'Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States', 1998, doi: 10.48550/ARXIV.COND-MAT/9812408.
- [18] A. Rubio, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón, and J. M. Soler, 'Electronic States in a Finite Carbon Nanotube: A One-Dimensional Quantum Box', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 17, pp. 3520–3523, Apr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.3520.

- [19] T. W. Odom, J. H. Hafner, and C. M. Lieber, 'Scanning Probe Microscopy Studies of Carbon Nanotubes', in *Carbon Nanotubes*, vol. 80, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, pp. 173–211. doi: 10.1007/3-540-39947-X_8.
- [20] Y.-K. Kwon and D. Tománek, 'Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes', *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 24, pp. R16001–R16004, Dec. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.R16001.
- [21] F. L. Shyu and M. F. Lin, 'Loss spectra of graphite-related systems: A multiwall carbon nanotube, a single-wall carbon nanotube bundle, and graphite layers', *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 12, pp. 8508–8516, Sep. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.8508.
- [22] P. Castrucci *et al.*, 'Light harvesting with multiwall carbon nanotube/silicon heterojunctions', *Nanotechnology*, vol. 22, no. 11, p. 115701, Mar. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/11/115701.
- [23] M. Daenen and K. Schouteden, 'The wondrous world of carbon nanotubes " a review of current carbon nanotube technologies', Feb. 2003.
- [24] H. Dai *et al.*, 'Controlled Chemical Routes to Nanotube Architectures, Physics, and Devices', *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 51, pp. 11246–11255, Dec. 1999, doi: 10.1021/jp992328o.
- [25] N. Gupta, S. M. Gupta, and S. K. Sharma, 'Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications', *Carbon Lett.*, vol. 29, no. 5, pp. 419–447, Oct. 2019, doi: 10.1007/s42823-019-00068-2.
- [26] K. Varshney, 'Carbon nanotube: A review on synthesis, properties and applications', *Int. J. Eng. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 660–677, Jul. 2014.
- [27] K. S. Ibrahim, 'Carbon nanotubes-properties and applications: a review', *Carbon Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 131–144, Apr. 2013, doi: 10.5714/CL.2013.14.3.131.
- [28] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, 'Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 215502, Oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.215502.
- [29] A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Eds., *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, vol. 111. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. doi: 10.1007/978-3-540-72865-8.
- [30] J.-P. Salvetat *et al.*, 'Mechanical properties of carbon nanotubes', *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 69, no. 3, pp. 255–260, Sep. 1999, doi: 10.1007/s003390050999.
- [31] S. B. Sinnott and R. Andrews, 'Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications', *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 26, no. 3, pp. 145–249, Jul. 2001, doi: 10.1080/20014091104189.
- [32] C. Li and T.-W. Chou, 'A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes', *Int. J. Solids Struct.*, vol. 40, no. 10, pp. 2487–2499, May 2003, doi: 10.1016/S0020-7683(03)00056-8.
- [33] J. Wang, H. Zhang, X. Guo, and M. Ti, 'Study of Carbon Nanotube Based on Higher Order Cauchy-Born Rule', in *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, S. Yellampalli, Ed. InTech, 2011. doi: 10.5772/17892.
- [34] M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, 'Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 24, pp. 5552–5555, Jun. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.5552.
- [35] B. Zhang, F. Kang, J.-M. Tarascon, and J.-K. Kim, 'Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage', *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, pp. 319–380, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.08.002.
- [36] D. Sridhar, S. Omanovic, and J.-L. Meunier, 'Direct growth of carbon nanofiber forest on nickel foam without any external catalyst', *Diam. Relat. Mater.*, vol. 81, pp. 70–76, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2017.11.011.

- [37] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, 'Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes', *Carbon*, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.03.028.
- [38] C. Gommès *et al.*, 'Image analysis characterization of multi-walled carbon nanotubes', *Carbon*, vol. 41, no. 13, pp. 2561–2572, 2003, doi: 10.1016/S0008-6223(03)00375-0.
- [39] T. Belin and F. Epron, 'Characterization methods of carbon nanotubes: a review', *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 119, no. 2, pp. 105–118, May 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2005.02.046.
- [40] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, and D. Howard Fairbrother, 'Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces', *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 396, no. 3, pp. 1003–1014, Feb. 2010, doi: 10.1007/s00216-009-3332-5.
- [41] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, 'Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering', *New J. Phys.*, vol. 5, pp. 139–139, Oct. 2003, doi: 10.1088/1367-2630/5/1/139.
- [42] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, and M. Couzi, 'Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 590, pp. 153–159, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.cplett.2013.10.071.
- [43] R. A. DiLeo, B. J. Landi, and R. P. Raffaele, 'Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy', *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 6, p. 064307, Mar. 2007, doi: 10.1063/1.2712152.
- [44] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, 'Raman spectroscopy of carbon nanotubes', *Phys. Rep.*, vol. 409, no. 2, pp. 47–99, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [45] Y. Liu, C. Pan, and J. Wang, 'Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames', *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 1091–1094, Feb. 2004, doi: 10.1023/B:JMSE.0000012952.20840.09.
- [46] R. Brukh and S. Mitra, 'Mechanism of carbon nanotube growth by CVD', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 424, no. 1–3, pp. 126–132, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.04.028.
- [47] J. Sengupta, 'Carbon Nanotube Fabrication at Industrial Scale', in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier, 2018, pp. 172–194. doi: 10.1016/B978-0-12-813351-4.00010-9.
- [48] A. Eatemadi *et al.*, 'Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications', *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 393, Dec. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-393.
- [49] X.-D. Wang, K. Vinodgopal, and G.-P. Dai, 'Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition', in *Perspective of Carbon Nanotubes*, H. El-Din Saleh and S. Moawad Mohamed El-Sheikh, Eds. IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.86995.
- [50] K. A. Shah and B. A. Tali, 'Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates', *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 67–82, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.013.
- [51] R. Baker, 'Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene', *J. Catal.*, vol. 26, no. 1, pp. 51–62, Jul. 1972, doi: 10.1016/0021-9517(72)90032-2.
- [52] R. Baker, 'Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene', *J. Catal.*, vol. 37, no. 1, pp. 101–105, Apr. 1975, doi: 10.1016/0021-9517(75)90137-2.
- [53] M. Kumar and Y. Ando, 'Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production', *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, Jun. 2010, doi: 10.1166/jnn.2010.2939.

- [54] W.-H. Chiang and R. M. Sankaran, 'Microplasma synthesis of metal nanoparticles for gas-phase studies of catalyzed carbon nanotube growth', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 12, p. 121503, Sep. 2007, doi: 10.1063/1.2786835.
- [55] A. Thess *et al.*, 'Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes', *Science*, vol. 273, no. 5274, pp. 483–487, Jul. 1996, doi: 10.1126/science.273.5274.483.
- [56] F. Ding *et al.*, 'The Importance of Strong Carbon–Metal Adhesion for Catalytic Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes', *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 463–468, Feb. 2008, doi: 10.1021/nl072431m.
- [57] M. H. Rummeli *et al.*, 'Catalyst size dependencies for carbon nanotube synthesis', *Phys. Status Solidi B*, vol. 244, no. 11, pp. 3911–3915, Nov. 2007, doi: 10.1002/pssb.200776136.
- [58] Ç. Öncel and Y. Yürüm, 'Carbon Nanotube Synthesis via the Catalytic CVD Method: A Review on the Effect of Reaction Parameters', *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 14, no. 1, pp. 17–37, Jun. 2006, doi: 10.1080/15363830500538441.
- [59] O. A. Nerushev, S. Dittmar, R.-E. Morjan, F. Rohmund, and E. E. B. Campbell, 'Particle size dependence and model for iron-catalyzed growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition', *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 7, pp. 4185–4190, Apr. 2003, doi: 10.1063/1.1559433.
- [60] R. E. Morjan, O. A. Nerushev, M. Sveningsson, F. Rohmund, L. K. L. Falk, and E. E. B. Campbell, 'Growth of carbon nanotubes from C60', *Appl. Phys. A*, vol. 78, no. 3, pp. 253–261, Feb. 2004, doi: 10.1007/s00339-003-2297-z.
- [61] V. Jourdain and C. Bichara, 'Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition', *Carbon*, vol. 58, pp. 2–39, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.02.046.
- [62] C. J. Lee, J. Park, Y. Huh, and J. Yong Lee, 'Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 343, no. 1–2, pp. 33–38, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00680-7.
- [63] Y. T. Lee *et al.*, 'Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 °C', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 372, no. 5–6, pp. 853–859, May 2003, doi: 10.1016/S0009-2614(03)00529-3.
- [64] M. Kumar and Y. Ando, 'Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support', *Carbon*, vol. 43, no. 3, pp. 533–540, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.10.014.
- [65] O. A. Nerushev *et al.*, 'The temperature dependence of Fe-catalysed growth of carbon nanotubes on silicon substrates', *Phys. B Condens. Matter*, vol. 323, no. 1–4, pp. 51–59, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0921-4526(02)00965-1.
- [66] M. Armbrüster, 'Intermetallic compounds in catalysis – a versatile class of materials meets interesting challenges', *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 303–322, Jan. 2020, doi: 10.1080/14686996.2020.1758544.
- [67] Y. Grin, 'Crystal Structure and Bonding in Intermetallic Compounds', in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2019, p. B9780124095472144000. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14389-6.
- [68] S. Furukawa and T. Komatsu, 'Intermetallic Compounds: Promising Inorganic Materials for Well-Structured and Electronically Modified Reaction Environments for Efficient Catalysis', *ACS Catal.*, vol. 7, no. 1, pp. 735–765, Jan. 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02603.
- [69] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, 'Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications', *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 6, p. 063001, Jun. 2012, doi: 10.1088/0268-1242/27/6/063001.

- [70] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, 'Simple rules for the understanding of Heusler compounds', *Prog. Solid State Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–50, May 2011, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
- [71] T. Kojima, S. Kameoka, and A.-P. Tsai, 'The emergence of Heusler alloy catalysts', *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 445–455, Dec. 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1598238.
- [72] C.-M. Chen, Y.-M. Dai, J. G. Huang, and J.-M. Jehng, 'Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method', *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1808–1820, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2005.12.043.