



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

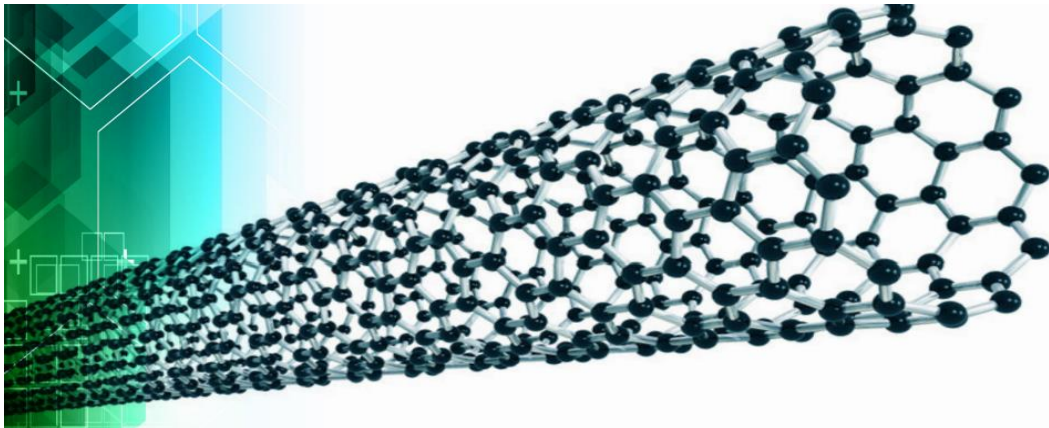
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΑΕΡΙΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ  
ΣΕ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ)  
ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ»**



Σακκή Ι. Αικατερίνη

Επιβλέπων καθηγητής: κ. Αργυρούσης Χρήστος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2022

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ «ΝΑΝΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΑΕΡΙΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ( $\text{CO}_2\uparrow$ )  
ΣΕ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ) ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ  
ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ (CVD)»

«CONVERSION OF CARBON DIOXIDE ( $\text{CO}_2$ ) GAS TO CARBON  
NANOSTRUCTURES (CNTs) VIA CVD (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)»

**Σακκή Ι. Αικατερίνη**

### **Τριμελής εξεταστική επιτροπή:**

**Όνομα Επιβλέποντος:** Αργυρούσης Χρήστος, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών, Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

**Όνομα Α' μέλους Τριμελούς:** Τράπαλης Χρήστος, Κύριος Ερευνητής, Επικεφαλής του Εργαστηρίου «Νανολειτουργικών και Νανοσύνθετων Υλικών», Ινστιτούτο Νανοεπιστημών και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

**Όνομα Β' μέλους Τριμελούς:** Μαρκόπουλος Άγγελος, Τομέας Τεχνολογίας των Κατεργασιών, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	4
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ABSTRACT.....	8
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
2. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	11
3. ΜΑΓΝΗΣΙΟ.....	17
4. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD).....	19
5. ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ.....	24
Νανοάνθρακες	
A. Νανοϊνες άνθρακα.....	31
B. Φουλερένια.....	34
C. Νανοςωλήνες άνθρακα.....	37
6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	58
A. ΑΚΤΙΝΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ X – XRD.....	60
B. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FTIR.....	66
C. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	78
D. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ – SEM.....	86
E. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ – TEM.....	99
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ BOUDOUARD.....	110
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	112
A' ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ: ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΟΥ ΕΥΡΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ.....	119
B' ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ: ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΡΟΩΝ ΑΕΡΙΩΝ.....	121
Γ. ΕΚΠΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ - ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ.....	123
Δ. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	127
I. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD).....	128
II. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT-IR.....	161
III. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	186
IV. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	206
V. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM).....	225
ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	228
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	234
ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	237
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>238</b>

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι κλιματικές αλλαγές που οφείλονται στην αύξηση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, συμπεριλαμβανομένου και του διοξειδίου του άνθρακα, αναδεικνύουν το ζήτημα της μείωσής του και παροτρύνουν την ανάπτυξη τεχνικών απομάκρυνσής του από την ατμόσφαιρα. Οι τσιμεντοβιομηχανίες είναι σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνες για την παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς συνεισφέρουν κατά 5-6% των παγκοσμίων εκπομπών του αερίου αυτού. **Η ανάπτυξη τεχνικών διάσπασης, δέσμευσης και επαναχρησιμοποίησης του αποτελεί μεγάλη πρόκληση.** Το πρόγραμμα ΕΣΠΑ «Νανοάνθρακες από αέρια θερμοκηπίου τσιμεντοβιομηχανίας – ΑΝΘΡΑΚΟΚΗΠΟΣ» Τ1ΕΔΚ-01729 (MIS5848538), επιχειρεί μια πρώτη προσέγγιση επίλυσης του σοβαρού αυτού θέματος που εμπίπτει στα πλαίσια της περιβαλλοντικής μηχανικής, βοηθώντας να επιτευχθεί δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα σε βιομηχανική κλίμακα. Η παρούσα ερευνητική εργασία, της οποίας το θέμα προσαρμόστηκε στα πλαίσια του «Ανθρακόκηπου», εκπονήθηκε στο INN του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και επικεντρώθηκε στο πρώτο σκέλος του κάτωθι σχεδιαγράμματος ροής (εικόνα 1), του οποίου οι στόχοι αναλύονται στη συνέχεια. Συγκεκριμένα, στη μετατροπή του ανεπιθύμητου αερίου διοξειδίου του άνθρακα προς σύνθεση νανοανθράκων, υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας (νανοσωλήνες άνθρακα). Στη συνεργασία συμμετέχουν το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», και δύο μεγάλες εταιρείες παραγωγής τσιμέντου και ρητίνης, η TITAN A.E. και η MEGARA RESINS S.A., αντίστοιχα.



Εικόνα 1. Διάγραμμα ροής «Ανθρακόκηπου»

**Οι επιστημονικοί στόχοι του προγράμματος συνοψίζονται ως εξής:**

1. Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε νανοάνθρακες υψηλής προστιθέμενης αξίας (γραφένιο, νανοσωλήνες, νανοϊνες κ.ά.) σε εργαστηριακή/πilotική κλίμακα στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος (ιστιτιούτο νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας- κτίριο 8) και βελτιστοποίηση της μεθόδου παραγωγής αυτών (αντικείμενο έρευνας της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας).
2. Πilotική παραγωγή νανοανθράκων στις εγκαταστάσεις της εταιρείας TITAN και ενσωμάτωση των παραγόμενων νανοανθράκων σε τσιμεντοειδή προϊόντα για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων τσιμεντοκονιαμάτων.
3. Ενσωμάτωση των παραγόμενων νανοανθράκων σε ρητίνες της εταιρείας MEGARA RESINS για ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των ρητινών.
4. Παραγωγή ενός σύνθετου προϊόντος με τη χρήση αυτών των τριών υλικών. Συγκεκριμένα, οι νανοάνθρακες που παράγονται πρόκειται να εισαχθούν στα προϊόντα της TITAN και της MEGARA RESINS, ώστε να έχει «πράσινο αποτύπωμα άνθρακα» το τελικό προϊόν.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή αποτελεί εργασία ειδίκευσης στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», συντονιζόμενο από τη σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Το ερευνητικό – πειραματικό κομμάτι, έλαβε χώρα κατά την περίοδο Αυγούστου 2020 - Ιανουαρίου 2021, στο Εργαστήριο «Νανολειτουργικών και Νανοσύνθετων Υλικών» του Ινστιτούτου Νανοεπιστημών και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

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 μου, κ. Αργυρούση Χρήστο, για την ανάθεση του θέματος, καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Ακολουθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιστημονικό υπεύθυνο, επικεφαλής του INN, Δρ. Τράπαλη Χρήστο, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να πραγματοποιήσω το παιδικό μου όνειρο και να εργαστώ ένα εξάμηνο στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στα πλαίσια του προγράμματος ΕΣΠΑ «Ανθρακόκηπος» ακρωνύμιο των «Νανοανθράκων από αέρια θερμοκηπίου τσιμεντοβιομηχανίας». Οι συμβουλές του κ. Τράπαλη ήταν εποικοδομητικές, καθώς και η καθοδήγηση, η υπομονή και η κατανόηση με την οποία διαχειρίστηκε κάθε μου απορία για την εξέλιξη της πορείας της ερευνητικής μου εργασίας συνέβαλαν καταλυτικά στη διεκπεραίωση της.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Τατιάνα Γιαννακοπούλου, για την εξαιρετική συνεργασία και τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε ώστε να με εκπαιδεύσει στις τεχνικές ανάλυσης του INN, όσον αφορά στις μεθόδους χαρακτηρισμού των παραγόμενων υλικών, όπως τη φασματοσκοπία Raman, τη φασματοσκοπία FT-IR και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Οι προτάσεις και η συνεχόμενη επιστημονική καθοδήγηση της όσον αφορά στην επιλογή των παραμέτρων της πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσαν κύριο παράγοντα για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω, τη Δρ. Δέσποινα Δερμιτζάκη, για την αγαστή συνεργασία και την ηθική στήριξη, καθ' όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων μου, όσον αφορά στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ.

Επιπλέον, ιδιαίτερη μνεία θα ήθελα να κάνω και στους συναδέλφους χημικούς μηχανικούς, τον Δρ. Ηλία Ηλία και την υποψήφια διδάκτορα Νίκη Πλακαντωνάκη, για την εγκάρδια υποδοχή, τις πολύτιμες συμβουλές, την άψογη συνεργασία και την συνολική συνεισφορά τους στα πλαίσια του εργαστηριακού περιβάλλοντος του INN.

Ολοκληρώνοντας τις ευχαριστίες, θα ήθελα να αναφέρω τους εξαιρετους συνεργάτες του Μηχανουργείου του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, οι οποίοι υπό την καθοδήγηση μου και των προαναφερθέντων επιστημονικών συνεργατών, έφεραν εις πέρας την ολοκλήρωση της πειραματικής διάταξης που στήθηκε στο εργαστήριο, σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, η οποία χωρίς τη δική τους συμβολή και το ομαδικό πνεύμα που επέδειξαν, δε θα ήταν εφικτή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αμέριστη συμπαράσταση τόσο κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσης διδακτορικής διατριβής, όσο και κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Με απεριόριστη εκτίμηση,

Αικατερίνη Σακκή

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι βιομηχανίες τσιμέντου αποτελούν τις μεγαλύτερες πηγές αερίων θερμοκηπίου στον κόσμο. Λαμβάνοντας υπόψιν την ανάγκη απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα, καθώς και τα πρόσφατα επιτεύγματα της νανοτεχνολογίας, η συγκεκριμένη πρόταση στοχεύει στην ανάπτυξη πειραματικών διαδικασιών και τεχνολογίας για τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> των εργοστασίων παραγωγής τσιμέντου, σε χρήσιμους στερεούς νανοάνθρακες (γραφένιο, CNTs) και την ταυτόχρονη εφαρμογή τους στην κατασκευή σύνθετων προϊόντων με βελτιωμένες ιδιότητες. Η κεντρική ιδέα, λοιπόν, συνοψίζεται στη δέσμευση και μετατροπή του αερίου του θερμοκηπίου, διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ως βιομηχανικό απόβλητο, σε νανοάνθρακες - υλικό υψηλής προστιθέμενης αξίας, σε μια σημαντική προσπάθεια ανάπτυξης τεχνικών μείωσης του στην ατμόσφαιρα μέσω μιας φιλικής προς το περιβάλλον διαδικασίας δέσμευσης και επαναχρησιμοποίησης του ως νέο τελικό προϊόν, το οποίο όχι μόνο δεν έχει αποτύπωμα άνθρακα, αλλά ενόσω δημιουργείται, το αέριο αυτό, όπως προαναφέρθηκε, μειώνεται.

Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που έχουν σωληνοειδή νανοδομή, όπως οι νανοσωλήνες (CNTs) εμφανίζουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων παγκοσμίως. Οι εξέχουσες τιμές της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους, η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και η ευκαμψία τους, είναι μερικές από τις ιδιότητες που εμφανίζουν.

**Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνά** τη σύνθεση ανθρακικών νανοδομών, κυρίως νανοσωλήνων (CNTs), οι οποίοι σχηματίζονται στην επιφάνεια υποστρώματος μαγνησίου, μέσω της τεχνικής της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) αερίου διοξειδίου του άνθρακα που χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα εξαναγκασμένης ροής (20-40-80ml/min και μιγμάτων αυτού με αργό), υπό υψηλή θερμοκρασία, σύμφωνα με την αντίδραση που λαμβάνει χώρα:  $Mg(s) + CO_2(g) \rightarrow MgO(s) + C(s)$ . Ανάμεσα στις μεθόδους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση νανοσωλήνων, η συγκεκριμένη διαθέτει τα περισσότερα προτερήματα, καθότι είναι σχετικά οικονομική, δεν απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και προσφέρει ελεγχόμενη ανάπτυξη του τελικού προϊόντος. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μέταλλα με χαμηλό σημείο τήξεως, όπως οι αλκαλικές γαίες, Mg κ.ά., έχουν την ικανότητα να ανάγουν το CO<sub>2</sub> κατά τη θερμική επεξεργασία δημιουργώντας νανοάνθρακες (πορώδες γραφένιο, νανοσωλήνες, νανοκύβους κλπ). Σε δεύτερο πλάνο, αυτοί οι νανοάνθρακες επρόκειτο να ενσωματωθούν σε τσιμεντοειδή προϊόντα για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των τσιμεντοκονιαμάτων τους.

Συνήθως, ως καταλύτες για την σύνθεση των CNTs, 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 στο εσωτερικό των μετάλλων, ώστε να σχηματίζονται γραφιτικές δομές στην επιφάνεια τους κατά την ψύξη. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, διερευνήθηκε, για πρώτη φορά, στην Ελλάδα και από τις ελάχιστες παγκοσμίως, η πιθανότητα ανάπτυξης CNTs πάνω σε υπόστρωμα μαγνησίου με την τεχνική CVD, χωρίς τη χρήση καταλύτη, το ρόλο του οποίου διαδραματίζει το ίδιο το οξείδιο του μαγνησίου που σχηματίζεται κατά την αντίδραση.

Ακολούθως, μελετάται η διερεύνηση των παραμέτρων που οδηγούν στην βελτιστοποίηση του παραγόμενου προϊόντος. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 600-1000°C, με βέλτιστη θερμοκρασία αυτή των 675°C και βέλτιστη ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min.

Επιπρόσθετα, ο χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος επιτυγχάνεται με ενόργανες αναλυτικές μεθόδους – οπτικές που βασίζονται στην απορρόφηση και την εκπομπή ακτινοβολίας, όπως την φασματομετρία (περίθλαση) ακτίνων X, την υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier και την φασματοσκοπία Raman. Επιπλέον, εξετάζεται με SEM και TEM. Συγκεκριμένα, κυρίως έπειτα από έκπλυση των δειγμάτων, όπου λαμβάνει χώρα χημικός καθαρισμός των προσμίξεων (Mg, MgO, άμορφος άνθρακας) με υδροχλωρικό οξύ 3 M, με SEM ανάλυση επιβεβαιώθηκε ότι στις βέλτιστες συνθήκες ανάμεσα σε αυτές που διερευνήθηκαν, υπήρξε παραγωγή CNTs. Από την ανάλυση με XRD και τις φασματοσκοπίες Raman και FT-IR προκύπτει ότι οι ανθρακικές δομές που παρήχθησαν

εμφανίζουν κυρίως χαρακτηριστικά των CNTs, καθώς και ότι κατά την σύνθεση σχηματίζεται μαζί με το επιθυμητό προϊόν και άμορφος άνθρακας. Από τα αποτελέσματα των παραπάνω χαρακτηρισμών προκύπτει ότι ο μικρός χρόνος αντίδρασης και ο χαμηλός ρυθμός ροής φέροντος αερίου (20ml/min CO<sub>2</sub>), οδηγούν στο σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και σταθερού στρώματος νανοσωλήνων στην επιφάνεια των δειγμάτων. Τέλος, είναι απαραίτητη περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας, ώστε να επιτευχθεί ανάπτυξη CNTs μεγάλης/βιομηχανικής κλίμακας, κυρίως σε κάθετους φούρνους. Τα πρώτα αποτελέσματα προς αυτή την κατεύθυνση κρίνονται ως πολύ ενθαρρυντικά.

**Λέξεις - κλειδιά:** Διοξείδιο του άνθρακα, Μαγνήσιο, θέρμανση, 600-1000 °C, 675 °C, Χημική εναπόθεση ατμών, Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, Νανοσωλήνες άνθρακα, ελεγχόμενη μορφολογία και ιδιότητες, Έκπλυση με HCl, Καθαρισμός από προσμίξεις, μικρή ροή 20ml/min, μέθοδοι χαρακτηρισμού: XRD, φασματοσκοπία Raman, FT-IR, SEM, TEM, Νανοάνθρακες από αέριο του θερμοκηπίου τσιμεντοβιομηχανίας, Μηχανικές ιδιότητες, Σύνθετο υλικό.

**Keywords:** greenhouse gas CO<sub>2</sub>, Carbon dioxide, Magnesium, heating, 600-1000 °C, 675°C, Chemical vapor deposition, Allotropic forms of carbon, Carbon nanotubes (CNTs) with controlled morphology and properties., Washing with HCl, Purification from impurities, flow 20ml/min., characterization methods: XRD, Raman spectroscopy, FT-IR, SEM, TEM., Nanocarbons from greenhouse gases of cement industry, Mechanical properties, Composite material.

## ABSTRACT

Cement industries are the largest sources of greenhouse gases in the world. Taking into account the need to remove CO<sub>2</sub> from the atmosphere, as well as the recent achievements of nanotechnology, this proposal aims to develop experimental processes and technology for the conversion of CO<sub>2</sub> from cement factories into useful solid nanocarbons (graphene, CNTs) and their simultaneous application in the manufacture of composite products with improved properties. The central idea, therefore, is summarized in the capture and conversion of the greenhouse gas, carbon dioxide, which is released into the atmosphere, as industrial waste, into nanocarbons - material of high added value, in an important effort to develop techniques to reduce it in the atmosphere through an environmentally friendly process of capturing and reusing it as a new end product, which not only has no carbon footprint, but as it is created, this gas, as mentioned above, is reduced.

Allotropic forms of carbon that have a tubular nanostructure, such as nanotubes (CNTs), exhibit excellent physical and chemical properties, which have attracted the interest of scientists worldwide. Their outstanding values of thermal and electrical conductivity, high tensile strength and flexibility are some of the properties they display.

This master thesis investigates the synthesis of carbonate nanostructures, mainly nanotubes (CNTs), which are formed on the surface of a magnesium substrate, through the chemical vapor deposition (CVD) technique of carbon dioxide gas used as a forced flow carbon source (20-40- 80ml/min and mixtures thereof with argon), under high temperature, according to the reaction that takes place:  $Mg(s) + CO_2(g) \rightarrow MgO(s) + C(s)$ . Among the other methods that can be used for the synthesis of nanotubes, this one has the most advantages, as it is relatively economical, does not require very high temperatures to carry out the reaction, and offers controlled growth of the final product. According to this method, metals with a low melting point, such as alkaline earths, Mg, etc., have the ability to reduce CO<sub>2</sub> during heat treatment, creating nanocarbons (porous graphene, nanotubes, nanocubes, etc.). In the background, these nanocarbons were to be incorporated into cementitious products to enhance the mechanical properties of their cement mortars.

Usually, as catalysts for the synthesis of CNTs, iron, nickel, cobalt and their alloys are used, mainly due to their ability to decompose carbon-containing precursor compounds and the high solubility of carbon in them, making it possible to its diffusion inside the metals, so that graphitic structures are formed on their surface during cooling. In this master's thesis, the possibility of growing CNTs on a magnesium substrate with the CVD technique, without the use of a catalyst, whose role is played by the magnesium oxide itself that is formed, was investigated, for the first time, in Greece and among the few worldwide during the reaction.

Subsequently, the investigation of the parameters that lead to the optimization of the produced product is studied. The experimental process is carried out in a temperature range of 600-1000°C, with an optimal temperature of 675°C and an optimal CO<sub>2</sub> flow of 20ml/min.

In addition, the characterization of the final product is achieved by instrumental analytical methods – optical based on the absorption and emission of radiation, such as X-ray spectrometry (diffraction), Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. Furthermore, it is examined by SEM and TEM. Specifically, mainly after washing the samples, where the impurities (Mg, MgO, amorphous carbon) are chemically cleaned with 3 M hydrochloric acid, SEM analysis confirmed that in the optimal conditions among those investigated, there was a production of CNTs. From XRD analysis and Raman and FT-IR, it follows that the carbon structures produced show mainly characteristics of CNTs, as well as that amorphous carbon is formed along with the desired product during the synthesis. From the results of the above characterizations, it follows that the short reaction time and the low carrier gas flow rate (20ml/min CO<sub>2</sub>), lead to the formation of a uniform and stable layer of nanotubes on the surface of the samples. Finally, further research is necessary to optimize the process to achieve large/industrial scale CNTs growth, mainly in vertical furnaces. The first results in this direction are judged to be very encouraging.



## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

**Ανακύκλωση διοξειδίου του άνθρακα: Μετατροπή CO<sub>2</sub> σε ναυοϋλικά με βάση τον άνθρακα – «πράσινα» υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας**

Οι Antoine Lavoisier και Joseph Priestley εντόπισαν την ύπαρξη ενός φυσικού κύκλου άνθρακα, όπου οι δεξαμενές άνθρακα αιχμαλώτιζαν το διοξείδιο του άνθρακα που οι πηγές άνθρακα απελευθέρωναν, ήδη από τον 18ο αιώνα. Κάθε χρόνο, δισεκατομμύρια τόνοι διοξειδίου του άνθρακα, από ανθρωπογενείς εκπομπές, που οφείλονται κυρίως στην καύση ορυκτών καυσίμων, έχουν έκτοτε στρεβλώσει τον φυσικό κύκλο του άνθρακα. Καθώς απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα έχουν σημαντική επίδραση στην αυξανόμενη απειλή της κλιματικής αλλαγής και το φαινόμενο του θερμοκηπίου αλλάζοντας το κλίμα της Γης και αυξάνοντας τους οικολογικούς και οικονομικούς κινδύνους παγκοσμίως. Επιπλέον, πρόσφατη έρευνα αποκάλυψε πως οι ωκεανοί είναι η μεγαλύτερη φυσική δεξαμενή άνθρακα ανθρωπογενών εκπομπών CO<sub>2</sub>, απορροφώντας το εκπληκτικό 40% αυτών από τη βιομηχανική εποχή.

Στην πραγματικότητα, η αύξηση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα έχει εγείρει σημαντική παγκόσμια ανησυχία. Οι επιστήμονες πιστεύουν ότι η ανθρωπότητα βρίσκεται στο κατώφλι μιας νέας επανάστασης, της ανακύκλωσης διοξειδίου του άνθρακα, όπου θα μπορούσε να αποσυνδέσει περαιτέρω τις εκπομπές του από την οικονομική ανάπτυξη και επιπλέον να βοηθήσει στον μετριασμό των αυξανόμενων παγκόσμιων εκπομπών. Σήμερα, σημαντική ερευνητική προσπάθεια επικεντρώνεται σε νέες τεχνολογίες για την **αποθήκευση, τον μετριασμό, ακόμη και την αναστροφή (ανακύκλωση) των αυξανόμενων επιπέδων CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα.**

**Προκειμένου να μειωθεί η επίδραση του στην υπερθέρμανση του πλανήτη, έχει διερευνηθεί η καταλυτική μείωση του χρησιμοποιώντας χημικές, βιολογικές και φωτοχημικές μεθόδους, καθώς επίσης, μέσω της σύνθεσης οργανικών μορίων. Ωστόσο, δεδομένου ότι το CO<sub>2</sub> είναι η πιο οξειδωμένη κατάσταση του άνθρακα, λίγες βιομηχανικές διεργασίες το χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη και ένας από τους κοινούς αποτρεπτικούς παράγοντες της χρήσης του είναι το χαμηλό επίπεδο ενέργειας αυτού του αερίου, διότι απαιτείται μεγάλη εισροή ενέργειας για τον μετασχηματισμό του. Επιστημονικές ομάδες από όλο τον κόσμο έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα στην οργανική σύνθεση, ώστε να λάβουν χημικές ενώσεις υψηλής προστιθέμενης αξίας. Έτσι, πρόσφατα, έγιναν προσπάθειες για τη διερεύνηση της πιθανότητας θερμικής διάσπασης του. Κατά συνέπεια, με τη βοήθεια μιας ποικιλίας καταλυτών και υποστρωμάτων αποδείχθηκε ότι θα μπορούσε να μειωθεί μετατρέποντας αυτά τα μόρια σε υψηλής προστιθέμενης αξίας υλικά, όπως γραφίτη, σε μεγάλη κλίμακα, αλλά με χαμηλό κόστος που θα μπορούσε εύκολα να επεκταθεί στη βιομηχανία (γραφένιο, ναοΐνες άνθρακα, ναοσωλήνες άνθρακα κ.λπ.) μέσω διαφορετικών μεθόδων (Χημική Εναπόθεση ατμών, Ηλεκτροχημική απολέπιση κ.λπ.). Επιπρόσθετα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λήψη βιοαποικοδομήσιμων, πλήρως ανακυκλώσιμων υλικών μέσω καταλυτικού συμπολυμερισμού και για την παρασκευή φαρμακευτικών και βιομηχανικών σχετικών καρβοξυλικών οξέων χρησιμοποιώντας καινοτόμες καταλυτικές διαδικασίες. Επίσης, η ανακύκλωση του διοξειδίου του άνθρακα ως καύσιμο (π.χ. μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα σε παραγωγή υγρού καυσίμου, μεθανόλη) και χημικών παραμένει μια μεγάλη πρόκληση της επιστήμης και της μηχανικής, επειδή επί του παρόντος, η σύγχρονη κοινωνία βασίζεται στον άνθρακα, το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο για τη σύνθεση των καυσίμων και χημικές ουσίες που είναι απαραίτητες για τη θέρμανση, τα υλικά και τη μεταφορά, οι οποίες έχουν σοβαρό αποτύπωμα άνθρακα με άμεσο αντίκτυπο στο περιβάλλον.**

**Τα προϊόντα με βάση τον άνθρακα είναι ζωτικής σημασίας για την κοινωνία μας, αλλά η παραγωγή τους από τα ορυκτά δεν είναι βιώσιμη. Οι γραμμές παραγωγής που βασίζονται στην επαναχρησιμοποίηση του CO<sub>2</sub> θα επιτύχουν την απόλυτη βιωσιμότητα. Ως εκ τούτου, η πρόταση μιας τέτοιας πράσινης τεχνολογίας θα μπορούσε να είναι ένα σημαντικό μέρος της καταπολέμησης της κλιματικής αλλαγής του πλανήτη μας. Προκειμένου να ανταποκριθούν στην πρόκληση της αύξησης της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας και της αύξησης των παγκόσμιων**

χρηματοοικονομικών αγορών και του πληθυσμού, οι ερευνητές διεύρυναν σε νέα πεδία την επιστήμη των υλικών, όπως η νανοτεχνολογία. Τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα έχουν προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον υπό το πρίσμα της μοναδικής δομής και των εξαιρετικών φυσικών ιδιοτήτων τους. Με την ταχεία ανάπτυξη της επιστήμης και της τεχνολογίας, ανακαλύπτονται όλο και περισσότερα υλικά με νανοδομές άνθρακα. **Η μέθοδος CVD αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα το αέριο CO<sub>2</sub>.** Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνά **τη σύνθεση CNTs μέσω χημικής εναπόθεσης ατμού διοξειδίου του άνθρακα ως πηγή άνθρακα.** [1, 2]

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 2. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

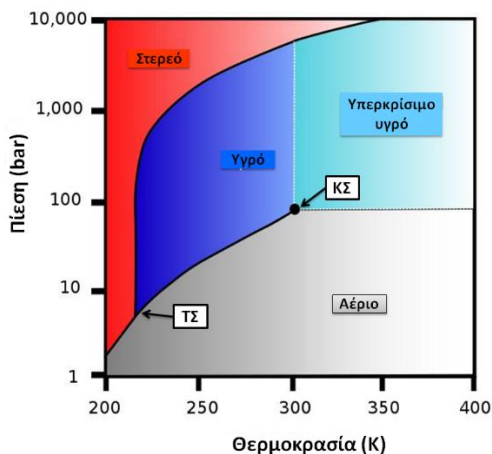
Το διοξείδιο του άνθρακα είναι χημική ένωση που αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα. Είναι γραμμικό μόριο, χωρίς διπολική ροπή. Περιέχει 27,3 % w/w άνθρακα και 72,7 % w/w οξυγόνο και αποδίδεται από τον συντακτικό τύπο:  $O=C=O$ . Είναι αέριο συστατικό της γήινης ατμόσφαιρας, άχρωμο, άοσμο σε μικρές συγκεντρώσεις και άγευστο, σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και επίσης είναι ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου. Αποτελεί υποπροϊόν όλων των καύσεων ορυκτών καυσίμων (κάρβουνου, πετρελαίου, βενζίνης, φυσικού αερίου κλπ.), αλλά και του ξύλου, πλαστικών κ.ά. οργανικών ενώσεων. Παράγεται ακόμα από την αποσύνθεση οργανικών ουσιών. Μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα εκπέμπονται επίσης από τα ηφαίστεια και από τις θερμές πηγές, αλλά και από τη διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων. Ενωμένο, με τη μορφή ανθρακικών αλάτων, βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο στερεό φλοιό της γης. Τα κυριότερα ανθρακικά ορυκτά είναι οι διάφορες ποικιλίες του  $CaCO_3$  (ασβεστόλιθοι, ασβεστίτης, μάρμαρο κ.ά.), ο μαγνησίτης  $MgCO_3$ , ο σιδηρίτης  $FeCO_3$ , ο δολομίτης κ.ά. Παράγεται επίσης κατά την αναπνοή όλων των φυτών και των ζώων και από τους μύκητες και μικροοργανισμούς που εξαρτώνται άμεσα ή έμμεσα από τα φυτά για την τροφή τους.



Εικόνα 2. Διοξείδιο του άνθρακα

### Φυσικές ιδιότητες

Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας η πυκνότητα του είναι  $1,98 \text{ kg/m}^3$ , είναι δηλ. 1,5 φορές πυκνότερο του αέρα. Σε 1 Atm (δηλ. σε πίεση στο επίπεδο της θάλασσας), μετατρέπεται απευθείας σε στερεό, σε θερμοκρασίες κάτω από  $-78,51 \text{ }^\circ\text{C}$  και, αν είναι σε στερεή μορφή, εξαχνώνεται πάνω από τους  $-78,51 \text{ }^\circ\text{C}$ . Στη στερεή του κατάσταση, το διοξείδιο του άνθρακα, είναι γνωστό ως «ξηρός πάγος». Η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι  $31,1 \text{ }^\circ\text{C}$  και επομένως υγροποιείται εύκολα στη συνηθισμένη θερμοκρασία, αλλά μόνο με συμπίεση (7,38 MPa). Είναι λίγο διαλυτό στο νερό, η διαλυτότητά του όμως αυξάνεται, όπως όλων των αερίων, με την πίεση.



**Εικόνα 3.** Διάγραμμα φάσεων του CO<sub>2</sub> που δείχνει το τριπλό σημείο (ΤΣ) και το κρίσιμο σημείο (ΚΣ)

Το τριπλό σημείο του διοξειδίου του άνθρακα είναι περίπου 518 KPa στους -56.6 °C. Υπάρχει και μια εναλλακτική μορφή άμορφου κρυσταλλικού στερεού διοξειδίου του άνθρακα, όχι όμως σε ατμοσφαιρική πίεση. Αυτή η μορφή γυαλιού, που ονομάζεται «καρμπόνια» παράχθηκε με υπέρψυξη θερμαινόμενου CO<sub>2</sub> σε ακραίες συνθήκες πίεσης (περίπου 400000 Atm), όμως δεν είναι σταθερή σε κανονική πίεση. Η ανακάλυψη αυτή επιβεβαίωσε τη θεωρία ότι το διοξείδιο του άνθρακα θα μπορούσε να υπάρχει σε μια κατάσταση παρόμοια με τις κρυσταλλικές μορφές των άλλων στοιχείων της ομάδας του άνθρακα στον περιοδικό πίνακα, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο.

### Χημικές ιδιότητες

**Μοριακή δομή.** Το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα είναι μη πολικό και (O=C=O) περιέχει δύο διπλούς δεσμούς, και έχει γραμμική μορφή. Η ενέργεια κάθε δεσμού C=O είναι 799 KJ/mol. Αποδεικνύεται κβαντομηχανικά ότι η δομή του CO<sub>2</sub> περιέχει μη εντοπισμένους διπλούς δεσμούς C=O, επειδή η ολική ενέργεια της βασικής κατάστασης στην πρώτη περίπτωση είναι μικρότερη και επομένως το μόριο είναι σταθερότερο.

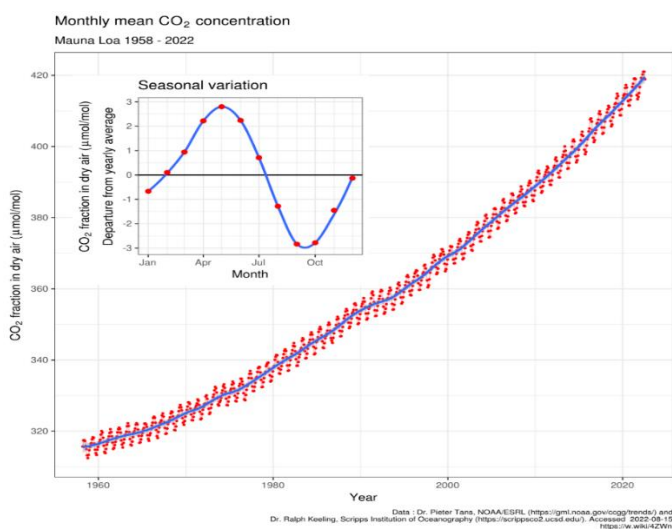


**Εικόνα 4.** Οι διπλοί δεσμοί C=O στο μόριο του CO<sub>2</sub>.

**Χημικές αντιδράσεις.** Εφόσον στο CO<sub>2</sub>, ο άνθρακας έχει αριθμό οξείδωσης +4, είναι όξινο κανονικό οξείδιο και ανυδρίτης του διπρωτικού ανθρακικού οξέος (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) το οποίο είναι ασταθές οξύ και υπάρχει μόνο με μορφή αλάτων (π.χ. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ή σε υδατικό διάλυμα στα αεριούχα ποτά όπου αποκαθίσταται η ισορροπία : CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Το CO<sub>2</sub> είναι γενικά σταθερή ένωση και σε κατάλληλες συνθήκες ανάγεται από διάφορα αναγωγικά προς άνθρακα (C) ή προς μονοξείδιο του άνθρακα (CO), δηλαδή συμπεριφέρεται σαν οξειδωτικό.

## Βιομηχανικές παρασκευές

1. Με την αναγωγή οξειδίων του σιδήρου από άνθρακα σε υψικαμίλους.
  2. Με πύρωση του ασβεστόλιθου στα ασβεστοκάμινα για την παραγωγή ασβέστη.
- Οι τσιμεντοβιομηχανίες είναι σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνες για την παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς συνεισφέρουν κατά 5-6% των παγκοσμίων εκπομπών του αερίου αυτού.
3. Με καύση του άνθρακα σε περίσσεια οξυγόνου ή αέρα. Έτσι προκύπτει μίγμα με άλλα αέρια ( $N_2$ ,  $CO$ ) από το οποίο το  $CO_2$  απομονώνεται με διάφορες μεθόδους.
  4. Με την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων κατά τη διαδικασία παραγωγής αλκοολούχων ποτών, από την οποία προκύπτει πολύ καθαρό διοξείδιο του άνθρακα.
  5. Με την καύση όλων των καυσίμων που περιέχουν άνθρακα, όπως είναι το μεθάνιο (ως συστατικό του φυσικού αερίου), τα διάφορα κλάσματα του πετρελαίου (βενζίνη, diesel, κηροζίνη κλπ.), αλλά και το κάρβουνο και το ξύλο.
  6. Ως υποπροϊόν των μονάδων παραγωγής υδρογόνου, όπου το μεθάνιο μετατρέπεται σε  $CO_2$ .

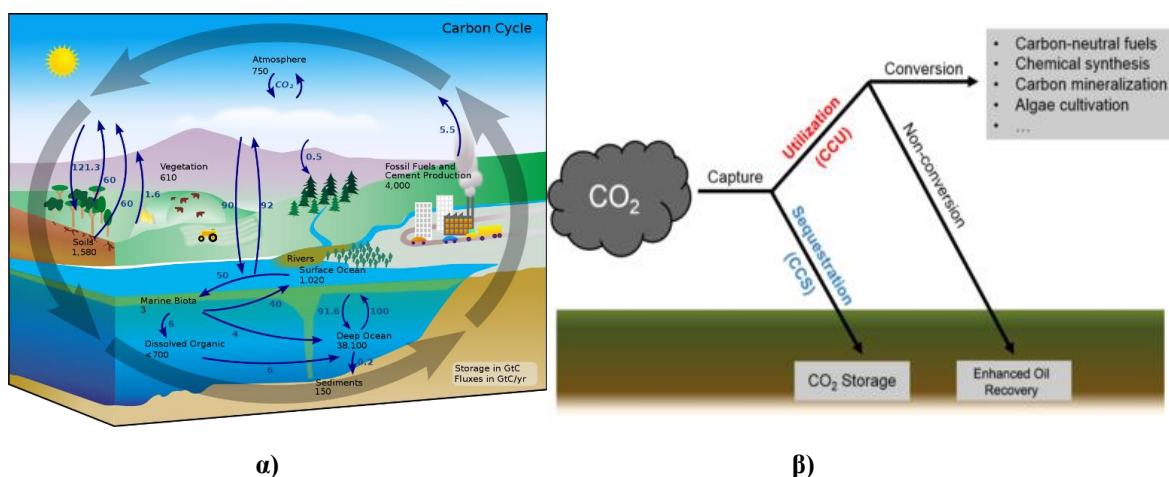


Εικόνα 5. Μετρήσεις συγκεντρώσεων  $CO_2$  από το παρατηρητήριο του Μάουνα Λόα στη Χαβάη.



Εικόνα 6. Η ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου (η αλυσίδα των αιτιών).

## Κύκλος του άνθρακα και η ανάγκη απομάκρυνσής/δέσμευσης/μετατροπής του



Εικόνα 7. α) Διάγραμμα του «κύκλου του άνθρακα» και β) Σύγκριση μεταξύ των διαδικασιών δέσμευσης και χρήσης του δεσμευμένου διοξειδίου του άνθρακα.

Στο διάγραμμα φαίνεται το ποσό του άνθρακα, το οποίο αποθηκεύτηκε σε διάφορες «δεξαμενές», σε «GtC» αντιπροσωπεύει γιγατόνους άνθρακα ανά έτος (εδώ συγκεκριμένα το 2004). Οι πορφυροί αριθμοί δείχνουν το ποσό του άνθρακα που μετακινήθηκε μεταξύ των δεξαμενών άνθρακα ανά έτος. Τα ιζήματα, όπως καθορίζονται στο διάγραμμα αυτό, δεν περιλαμβάνουν τους περίπου 70 τετράκις εκατομμύρια τόνους άνθρακα σε ανθρακούχα πετρώματα και κηροζίνη σχιστολίθων. Στις γήινες συνθήκες, η μετατροπή ενός χημικού στοιχείου σε ένα άλλο είναι πολύ σπάνια. Γι' αυτό, η ποσότητα του άνθρακα στη Γη είναι ουσιαστικά σταθερή. Έτσι, διεργασίες που χρησιμοποιούν άνθρακα πρέπει να τον λάβουν από κάπου, και να αποθέσουν το προϊόν της διεργασίας κάπου αλλού. **Οι διαδρομές που ακολουθεί ο άνθρακας μέσα στο περιβάλλον σχηματίζουν τον λεγόμενο κύκλο του άνθρακα (carbon cycle), μια διεργασία φυσικής ανακύκλωσης του γήινου άνθρακα.** Για παράδειγμα, τα φυτά απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και το χρησιμοποιούν για να παράγουν βιομάζα, με τη διεργασία της αναπνοής άνθρακα ή τον κύκλο του Κάλβιν, μια διεργασία δέσμευσης του άνθρακα. Κάποια από αυτήν τη βιομάζα καταναλώνεται από τα ζώα, όπου κάποια ποσότητα από αυτόν τον άνθρακα εκπνέεται από αυτά τα ζώα ως διοξείδιο του άνθρακα. **Ο κύκλος του άνθρακα είναι σημαντικά πιο πολύπλοκος από την εικόνα 7<sup>α</sup>.** Τέλος, από όλα τα παραπάνω που φωτογραφίζουν ουσιαστικά τη μόλυνση της ατμόσφαιρας και των υδάτινων πόρων, προκύπτει η αδήριτη ανάγκη για **ανάπτυξη τεχνικών διάσπασης, δέσμευσης και επαναχρησιμοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα ως νέο προϊόν** υψηλής προστιθέμενης αξίας.

### Το CO<sub>2</sub> στους ωκεανούς

Η διάλυση του άνθρακα στους ωκεανούς με τη μορφή CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και ιόντων είναι **περίπου 50 φορές μεγαλύτερη από ότι στην ατμόσφαιρα**. Οι ωκεανοί ενεργούν ως μία τεράστια δεξαμενή άνθρακα, και δέχονται περίπου το ένα τρίτο των εκπομπών CO<sub>2</sub> από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> μειώνεται, καθώς η θερμοκρασία του νερού αυξάνεται. Ένα μέρος του διαλυμένου CO<sub>2</sub> στους ωκεανούς καταναλώνεται για τη φωτοσύνθεση από οργανισμούς στο νερό, και ένα μικρό ποσοστό συντηρεί τον κύκλο του άνθρακα. **Η αύξηση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα έχει οδηγήσει σε αύξηση της οξύτητας του θαλασσινού νερού** και υπάρχει ανησυχία ότι αυτό μπορεί να επηρεάσει αρνητικά οργανισμούς με κελύφη που ζουν στο νερό, αφού είναι γνωστό ότι τα οξέα διαλυτοποιούν το ανθρακικό ασβέστιο από το οποίο είναι φτιαγμένο το κέλυφος.

Ο Ωκεανός διαδραματίζει έναν σημαντικό αποσβεστικό ρόλο των παγκόσμιων επιπτώσεων των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Η σχετική έρευνα υποστηρίζεται από το Εθνικό Ίδρυμα Επιστημών των ΗΠΑ, τη NASA και τη NOAA. Η μελέτη δημοσιεύθηκε πρόσφατα στο επιστημονικό

περιοδικό «Nature». Οι εναέριες παρατηρήσεις συλλέχθηκαν επί σχεδόν μια δεκαετία, από το 2009 έως το 2018, κατά τη διάρκεια τριών αποστολών πειραματικών πτήσεων: AToM, HIPPO and ORCAS. Στη μελέτη, διαπιστώνεται πως ο Νότιος Ωκεανός απορροφά σημαντικά περισσότερο CO<sub>2</sub> το καλοκαίρι του Νοτίου Ημισφαιρίου από ό,τι απελευθερώνει τον χειμώνα, καθιστώντας τον ένα ισχυρό ταμιευτήρα άνθρακα. Τα δεδομένα από τις αποστολές ερευνητικών αεροσκαφών έδειξαν επίσης μεγαλύτερη απορρόφηση άνθρακα από τον Νότιο Ωκεανό και μικρότερη απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα, σε σχέση με τις προηγούμενες εκτιμήσεις, στις οποίες χρησιμοποιούνταν δεδομένα οξύτητας ωκεανού από πλωτούς αισθητήρες. Τα μοντέλα υπολογιστών που βασίζονται σε μετρήσεις του CO<sub>2</sub> και άλλων ιδιοτήτων των ωκεανών, υποδηλώνουν ότι το 40% του ανθρωπογενούς CO<sub>2</sub> στους ωκεανούς, παγκοσμίως, απορροφάται αρχικά από την ατμόσφαιρα στον Νότιο Ωκεανό, καθιστώντας τον ένα από τους πιο σημαντικούς ταμιευτήρες άνθρακα στον πλανήτη. Για την εκτίμηση της ροής του διοξειδίου του άνθρακα που απορροφήθηκε και απελευθερώθηκε από τον Νότιο Ωκεανό, δημιουργήθηκαν τα προφίλ των κατακόρυφων μεταβολών των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων CO<sub>2</sub> πάνω από τον ωκεανό για όλο τον χρόνο και κατά τη διάρκεια του εποχιακού κύκλου του άνθρακα. Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τη ροή του άνθρακα μέσα και έξω από τους ωκεανούς της Γης, συμπεριλαμβανομένων των ανέμων στην επιφάνεια της θάλασσας.

Όταν οι ανθρωπογενείς εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα εισέρχονται στην ατμόσφαιρα, μια ποσότητα αυτού του αερίου απορροφάται από τον ωκεανό, επιβραδύνοντας την άνοδο της παγκόσμιας θερμοκρασίας και της κλιματικής αλλαγής. Το κρύο νερό από τον βαθύ ωκεανό ανεβαίνει στην επιφάνεια, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται «ανάβλυσμα» –upwelling. Όταν βρεθεί στην επιφάνεια, το ψυχρότερο νερό απορροφά το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα – συχνά με τη βοήθεια των φωτοσυνθετικών οργανισμών, το φυτοπλαγκτόν – πριν βυθιστεί ξανά. Η φυσική διαδικασία του «αναβλύσματος» ψυχρών υδάτων (Upwelling) στους ωκεανούς, κατά την οποία τα θερμότερα επιφανειακά ύδατα εκτοπίζονται μακριά από τις ακτές από κρύο, πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά νερό που «αναβλύζει» από κάτω. Οι συνθήκες είναι βέλτιστες για άνοδο ψυχρών υδάτων κατά μήκος των ακτών, όταν πνέουν επιφανειακοί άνεμοι κατά μήκος των ακτών (NOAA). [19]

### **Το CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα**

Από το ανθρωπογενές CO<sub>2</sub> που εκπέμπεται από τα ορυκτά καύσιμα: 50% διαλύεται στους ωκεανούς και απορροφάται από τα επίγεια οικοσυστήματα και το 50% διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα. Το διοξείδιο του άνθρακα στη γήινη ατμόσφαιρα θεωρείται ιχνοστοιχείο με μέση συγκέντρωση περίπου 385 ppm. Η συνολική μάζα των ατμοσφαιρικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα είναι περίπου 3×10<sup>15</sup> kg (3000 γιγατόνοι). Η συγκέντρωση κυμαίνεται εποχικά, αλλά και σε περιφερειακή βάση. Η διακύμανση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στην εποχική ανάπτυξη των φυτών στο Βόρειο Ημισφαίριο, όπου οι συγκεντρώσεις μειώνονται κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού, καθώς το καταναλώνουν τα φυτά και αυξάνονται το φθινόπωρο και το χειμώνα. Στις αστικές περιοχές οι συγκεντρώσεις είναι γενικά υψηλότερες.

Πεντακόσια εκατομμύρια χρόνια πριν, το διοξείδιο του άνθρακα ήταν 20 φορές περισσότερο από ό,τι σήμερα. Κατά τη διάρκεια της Ιουράσιας Περιόδου, μειώθηκε κατά 4 έως 5 φορές, στη συνέχεια παρατηρήθηκε αργή μείωση και μετά πριν 49 εκατομμύρια χρόνια περίπου, ταχεία μείωση. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες, **όπως η καύση ορυκτών καυσίμων** και η αποψίλωση των δασών έχουν προκαλέσει αύξηση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης του κατά περίπου 35% από την αρχή της εποχής της εκβιομηχάνισης. Έως και το 40% των αερίων που εκπέμπονται από ορισμένες ηφαιστειακές δραστηριότητες είναι διοξείδιο του άνθρακα. Εκτιμάται ότι τα ηφαίστεια απελευθερώνουν περίπου 130-230 εκατομμύρια τόνους στην ατμόσφαιρα κάθε χρόνο. Παράγεται, επίσης, από θερμές πηγές όπως αυτές στο Bossoleto κοντά στην Τοσκάνη της Ιταλίας. Στην κυκλική αυτή τοποθεσία με διάμετρο περίπου 100 μέτρα, οι τοπικές συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub> αυξάνονται σε ποσοστό πάνω από 75% μέσα σε μια νύχτα και είναι αρκετές για να σκοτώσουν τα έντομα και τα μικρά ζώα της περιοχής.

**Οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> από τις ανθρώπινες δραστηριότητες ανέρχονται σήμερα περίπου σε 27 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως και είναι πολύ μεγαλύτερες από τις ποσότητες που εκλύονται από τα ηφαίστεια.** Θεωρείται αέριο θερμοκηπίου, εφόσον διαπερνάται από το ορατό φως, αλλά απορροφά έντονα στην υπέρυθρη και εγγύς υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Η ορυκτολογική δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα είναι φυσική μέθοδος δέσμευσης του CO<sub>2</sub> σε στερεά ορυκτά, όπως μαγνησίτη (MgCO<sub>3</sub>), ασβεσίτη (CaCO<sub>3</sub>) και δολομίτη (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Τα τελευταία παραμένουν σταθερά για χιλιάδες έως εκατομμύρια χρόνια, εξασφαλίζοντας τη μη διαρροή του CO<sub>2</sub> πίσω στην ατμόσφαιρα της Γης. Για το λόγο αυτό, **η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται από πολλούς επιστήμονες ως η ασφαλέστερη μέθοδος αποθήκευσης του με σκοπό την εξισορρόπηση της παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής.** Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα στη φύση με πολύ αργούς ρυθμούς, επομένως τα τελευταία χρόνια σκοπός πολλών επιστημονικών ερευνών είναι να μιμηθούν και να επιταχύνουν αυτό που κάνει η φύση από μόνη της, στα πλαίσια της εξισορρόπησης της υπερθέρμανσης του πλανήτη.[3-18]

### **Διοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα στην τεχνική CVD**

**Το CO<sub>2</sub> είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον αντιδραστήριο** που βρίσκεται σε αφθονία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα σε διάφορες τεχνικές μετατροπής του σε υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας. Η μέθοδος CVD χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα λόγω της υψηλής απόδοσης παραγωγής και της ικανότητας κλιμάκωσης. Στη μέθοδο αυτή, η πυρόλυση μορίων πλούσιων σε άνθρακα σε αέρια φάση (π.χ. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) παρουσία καταλύτη μετάλλου μεταπτώσεως σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000°C) έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των θραυσμάτων άνθρακα σε νανοσωλήνες. Η χρήση ενώσεων που περιέχουν άνθρακα όπως αερίων υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο, αιθυλένιο και ακετυλένιο) καθώς και μη αερίων πηγών (π.χ. βενζόλιο, αιθανόλη, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα) έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι πιο χημικά σταθερό από τους αέριους υδρογονάνθρακες σε υψηλή θερμοκρασία, επομένως είναι δύσκολο να ενεργοποιηθεί κατά την αντίδραση θέρμανσής του μέσω της τεχνικής χημικής εναπόθεσης ατμών, δίνοντας ως τελικό προϊόν νανοάνθρακες. Βέβαια, οι νανοσωλήνες που συντίθενται από CO<sub>2</sub> παρουσιάζουν υψηλότερη καθαρότητα από εκείνους που παράγονται από αέριους υδρογονάνθρακες. Δεδομένου ότι οι περισσότεροι από τους υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται στις προαναφερθείσες μεθόδους είναι επικίνδυνοι, στόχος είναι να χρησιμοποιηθεί ένα μη τοξικό αέριο ως άμεση πηγή άνθρακα για τη σύνθεση CNTs. Μια προσέγγιση για την επίτευξη αυτού του στόχου είναι να χρησιμοποιηθεί το CO<sub>2</sub> ως φθηνός, μη τοξικός, χαμηλής ενέργειας πόρος, ο οποίος σχηματίζεται εύκολα από την οξείδωση οργανικών μορίων κατά την καύση ή την αναπνοή και μπορεί να ανακτηθεί ως υποπροϊόν βιομηχανικών χημικών διεργασιών, ενώ μπορεί επίσης να αποκτηθεί από φυσικές δεξαμενές. Επιπλέον, όταν χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα, η ευφλεκτότητα και η τοξικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα μπορούν να αποφευχθούν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας.

Ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs στη διαδικασία CVD, γενικά σχετίζεται με τη διάσπαση των προδρόμων ουσιών άνθρακα σε άτομα άνθρακα, τη διάλυση και τον κορεσμό αυτών των ατόμων στα σωματίδια μετάλλου του καταλύτη και την περαιτέρω καθίζηση σε σωληνοειδείς εναποθέσεις άνθρακα. Στην πραγματικότητα, ο σχηματισμός δεσμών C-C μέσω ενεργοποίησης CO<sub>2</sub> έχει θεμελιώδες ενδιαφέρον στο πλαίσιο της οργανικής σύνθεσης και της παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας. Η υποβοηθούμενη από CO<sub>2</sub> χημική εναπόθεση ατμών (CVD) αναφέρεται ως μια ευέλικτη μέθοδος για συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα ακόμα και μονού τοιχώματος (VA-SWCNT) ύψους χιλιοστού, σε σύγκριση με τη διάσημη μέθοδο υποβοηθούμενη από H<sub>2</sub>O. Το ήπιο οξειδωτικό CO<sub>2</sub> επιτρέπει την ανάπτυξη VA-SWCNT με ως επί το πλείστον ομοιόμορφες δομές. Επομένως, έχει αποδειχθεί ερευνητικά πως η υποβοηθούμενη από CO<sub>2</sub> CVD με βελτιστοποιημένη τροφοδοσία άνθρακα είναι πολλά υποσχόμενη για την ομοιόμορφη ανάπτυξη SWCNT ύψους χιλιοστών σε μεγάλη



κλίμακα. Τέλος, σε άλλες ερευνητικές εργασίες, με χαμηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης έχει αποδειχθεί η σύνθεση MWCNTs. Η τεχνική 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. [19-22]

### 3. ΜΑΓΝΗΣΙΟ

Το μαγνήσιο είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 12, χημικό σύμβολο Mg και στην όψη είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο. Ο συνηθισμένος βαθμός οξειδωσης της αλκαλικής αυτής γαίας είναι +2. Πρόκειται για ένα εξαιρετικά σημαντικό αντιδραστήριο της συνθετικής Οργανικής Χημείας, διότι αποτελεί τη βάση των οργανομαγνησιακών ενώσεων που έχουν μια μεγάλη πληθώρα συνθετικών εφαρμογών, αν και τελευταία υπάρχει τάση οι τελευταίες να αντικαθίστανται από τις οργανολιθιακές ενώσεις.

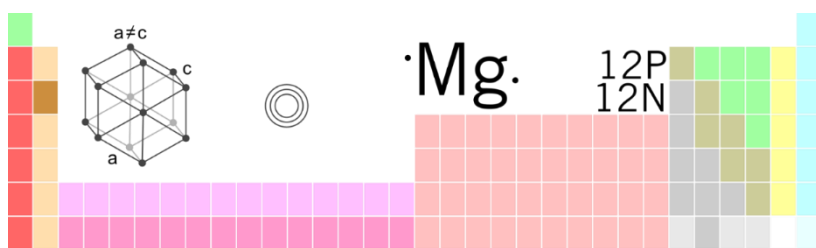
Πρόκειται για το δεύτερο κατά σειρά ατομικής μάζας μέταλλο αλκαλικών γαιών, το όγδοο κατά σειρά αφθονίας στο φλοιό της Γης. Η μεγάλη διαλυτότητα του ιόντος του ( $Mg^{2+}$ ) στο νερό, το κάνει ακόμη το τρίτο πιο άφθονο διαλυμένο ιόν του θαλασσινού νερού, μετά από αυτά του νατρίου ( $Na^+$ ) και του χλωρίου ( $Cl^-$ ). Το μαγνήσιο είναι το ενδέκατο πιο άφθονο στοιχείο της μάζας του ανθρώπινου σώματος, ενώ είναι απαραίτητο για όλα τα κύτταρα, καθώς και ειδικότερα για τη λειτουργία περί των 300 ενζύμων, όπου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο σημαντικών βιοχημικών λειτουργιών. [23-28]

Σε μορφή ελεύθερου στοιχείου δεν βρίσκεται στη Γη, επειδή είναι χημικά πολύ δραστικό όταν παράγεται, αν και όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του μαγνησίου ( $MgO$ ), το οποίο προστατεύει το εσωτερικό του από την παρά πέρα οξείδωση και γενικά περιορίζει κάπως τη δραστηριότητά του. Με την έκθεσή του, ωστόσο, σε καθαρό οξυγόνο αναφλέγεται εκπέμποντας χαρακτηριστικό έντονο φως, καθιστώντας το χρήσιμο συστατικό για φωτοβολίδες, πυροτεχνήματα. Όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα αντιδρά με αυτόν, παρόλο που, σε αντίθεση με τα μέταλλα των αλκαλίων, δεν είναι απαραίτητο να φυλάσσεται σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο, γιατί δημιουργεί ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου του μαγνησίου, το οποίο είναι αρκετά αδιάβροχο και δύσκολο να αφαιρεθεί. Η κύρια εμπορική χρήση του είναι να σχηματίζει κράματα με αλουμίνιο. Επειδή το μαγνήσιο έχει μικρότερη πυκνότητα από το αλουμίνιο τα κράματα αυτά είναι προικισμένα με σχετικά μεγάλη ελαφρότητα και αντοχή. Το στοιχειακό μαγνήσιο είναι ένα αρκετά ανθεκτικό και ελαφρύ, με δύο τρίτα ( $2/3$ ) της πυκνότητας του αλουμινίου. Το μαγνήσιο, όπως και το ασβέστιο που βρίσκεται από κάτω του, στην ίδια ομάδα στον περιοδικό πίνακα (IIA), αντιδρά με το νερό σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά αντιδρά πολύ πιο αργά από το ασβέστιο. Όταν βυθίζεται στο νερό, φυσαλίδες αερίου υδρογόνου ( $H_2$ ) εμφανίζονται σχεδόν απαρατήρητα στην επιφάνεια του μαγνησίου. Η αντίδραση πραγματοποιείται ταχύτερα σε υψηλότερη θερμοκρασία. Το μαγνήσιο επίσης αντιδρά εξωθερμικά με τα περισσότερα οξέα, όπως το υδροχλωρικό οξύ ( $HCl$ ). Όπως και με το αργίλιο, τον ψευδάργυρο και με τα άλλα μέταλλα που είναι ηλεκτροθετικότερα, η αντίδραση με υδροχλωρικό οξύ παράγει ένα άλας που στο θετικό μέρος του έχει το μέταλλο αυτό και στο αρνητικό του το χλώριο ( $Cl^-$ ) και απελευθερώνεται αέριο υδρογόνο. Τα μέταλλα που μπορούν να πραγματοποιήσουν αυτή την αντίδραση πρέπει να είναι πιο δραστικά από το υδρογόνο. Το μαγνήσιο είναι ένα πολύ εύφλεκτο μέταλλο, όταν είναι σε σκόνη ή μικρά κομμάτια, αλλά αναφλέγεται δύσκολα όταν βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα. Αφού αναφλεχθεί είναι δύσκολο να σβήσει και είναι ικανό να αναφλεχθεί και σε περιβάλλον με άζωτο (και σε περιβάλλον με διοξείδιο του άνθρακα για να σχηματίσει οξείδιο του μαγνησίου ( $MgO$ ) και

**άνθρακα (C).** Κατά την καύση του σε επαφή με τον αέρα παράγει ένα εκτυφλωτικό λευκό φως. Η θερμοκρασία ανάφλεξης του μαγνησίου και των κραμάτων του δεν μπορεί να ξεπεράσει τους 1.371 °C και το ύψος της φλόγας πάνω από το μέταλλο δεν μπορεί να ξεπεράσει τα 300 mm. Οι (ανόργανες) ενώσεις του μαγνησίου είναι τυπικά λευκοί κρύσταλλοι. Οι περισσότερες μπορούν να διαλυθούν στο νερό αποδίδοντας το κατιόν μαγνησίου με την ξινή δυσάρεστη του γεύση. [29, 33]

### Χημικές εφαρμογές ως ελεύθερο μέταλλο

Το μαγνήσιο είναι αναφλέξιμο και όταν καίγεται παράγει θερμοκρασία έως 3.100°C. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης ρινισμάτων του στον αέρα είναι ακριβώς 630 °C. Όταν καίγεται παράγει έντονο λευκό φως και θερμότητα. Η υψηλή θερμοκρασία που παράγει όταν καίγεται κάνει το μαγνήσιο θαυμάσιο εργαλείο για το επείγον άναμμα φωτιάς στο ύπαιθρο αλλά και για διασκέδαση. Άλλες σχετικές εφαρμογές της ιδιότητας αυτής είναι το φλας στη φωτογραφία, φωτοβολίδες, πυροτεχνήματα και πίδακες φωτιάς για εφέ. [30-32]



Εικόνα 8. Θέση μαγνησίου στον Περιοδικό Πίνακα.

### Το μαγνήσιο ως καταλύτης-υπόστρωμα στην τεχνική CVD

Η αλληλεπίδραση καταλύτη-υποστρώματος είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες για τη διαδικασία CVD, καθώς το υλικό και οι υφές του επηρεάζουν την απόδοση και την ποιότητα των CNTs που λαμβάνονται. Είναι γνωστό ότι ο ίδιος καταλύτης μπορεί να δράσει διαφορετικά σε διαφορετικό υπόστρωμα και αυτά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ο χαλαζίας, το πυρίτιο, το καρβίδιο του πυριτίου, η αλούμινα, το αργίλιο-πυριτικό (ζεόλιθος), το CaCO<sub>3</sub> και το οξείδιο του μαγνησίου. Στην τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών, ο καταλύτης παίζει σημαντικό ρόλο στη διατήρηση και υποβοήθηση της καταλυτικής δραστηριότητας. Όταν ο καταλύτης (συνήθως τα μέταλλα μετάπτωσης) και το υπόστρωμα συναντούν το CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια του καταλύτη/υποστρώματος, μείωση του CO<sub>2</sub> επιταχύνεται και μετατρέπεται σε νανοσωλήνες άνθρακα.

**Το μαγνήσιο λιώνει στους 650 °C και η θερμοκρασία βρασμού του είναι ίση με 1090 °C. Η τάση ατμών του μαγνησίου στους 1000 °C είναι ίση με 350 mmHg. Σε αυτή τη θερμοκρασία, το CO<sub>2</sub> βρίσκεται στην εξαιρετικά κρίσιμη κατάστασή του και η υπολογιζόμενη πίεση είναι ίση με 10 kbar (~75 x 10<sup>5</sup> mmHg).** Επομένως, στους 1000 °C, το εξαιρετικά κρίσιμο CO<sub>2</sub>, με τη βοήθεια του τετηγμένου υποστηρίγματος MgO ως καταλύτη, αποσυντίθεται σε νανοσωλήνες άνθρακα, σύμφωνα με την εξής αντίδραση: **Mg (l) + CO<sub>2</sub> (g) → MgO (s) + C (νανοάνθρακες).** Η μελέτη των συμπεκνωμένων προϊόντων και η θερμοδυναμική ανάλυση της καύσης σωματιδίων μαγνησίου σε CO δείχνουν ότι η αντίδραση αέριας φάσης  $Mg + CO_2 \leftrightarrow MgO + CO$  και η ετερογενής αντίδραση  $Mg + CO \leftrightarrow MgO + C$  συμβαίνουν κατά την καύση στο CO<sub>2</sub>, ενώ κατά την καύση στο CO η ετερογενής αντίδραση συμβαίνει μόνο. Ο ανταγωνισμός της αντίδρασης αέριας φάσης, της ετερογενούς αντίδρασης και της εξάτμισης μετάλλου είναι ο λόγος για την απότομη μετάβαση από το ένα καθεστώς στο άλλο. Επιπλέον, το νικέλιο ως μέταλλο μετάπτωσης, σε συνδυασμό με το MgO θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως ενεργός καταλύτης για την ανάπτυξη νανοσωλήνων χρησιμοποιώντας CO<sub>2</sub> ως πηγή άνθρακα μέσω της τεχνικής CVD. [34-39]

Παρόμοια μελέτη έχει πραγματοποιηθεί, από τον Ferrari και η ομάδα του, όπου μελέτησαν την σύνθεση πολυστρωματικού γραφενίου με πηγή άνθρακα CO, σε υπόστρωμα μαγνησίου.

#### 4. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD)

Η Χημική εναπόθεση ατμών (CVD) είναι μια μέθοδος εναπόθεσης υπό κενό, η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή στερεών υλικών υψηλής ποιότητας, υψηλής απόδοσης με σύμμορφες μεμβράνες και την αύξηση των επιφανειών του υποστρώματος. Η τεχνική αυτή είναι εξαιρετικά χρήσιμη στη διαδικασία εναπόθεσης ιδιαίτερα λεπτών στρωμάτων υλικού. Ένα ευρύ φάσμα μεμβρανών (φιλμ) μπορεί να εναποτεθεί χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, συμπεριλαμβανομένων πολλών τεχνολογικά σημαντικών μονωτών και ημιαγωγών. Χρησιμοποιείται συχνά στις βιομηχανίες μικροαγωγών για την παραγωγή λεπτών μεμβρανών. Οι διαδικασίες μικροκατασκευής χρησιμοποιούν ευρέως το CVD για την εναπόθεση υλικών σε διάφορες μορφές, όπως: μονοκρυσταλλική, πολυκρυσταλλική, άμορφη και επιταξιακή (διοξείδιο, καρβίδιο, νιτρίδιο, οξυνιτρίδιο), άνθρακας (ίνες, νανοϊνες, νανοσωλήνες, διαμάντι και γραφένιο) κ.ά. Ο πολυμερισμός με CVD, ίσως η πιο ευέλικτη από όλες τις εφαρμογές, επιτρέπει εξαιρετικά λεπτές επικαλύψεις που διαθέτουν ορισμένες πολύ επιθυμητές ιδιότητες, όπως λιπαντικότητα, υδροφοβικότητα και αντοχή στις καιρικές συνθήκες. Η μέθοδος CVD των μεταλλικών-οργανικών πλαισίων, μια κατηγορία κρυσταλλικών νανοπορωδών υλικών, έχει πραγματοποιηθεί τον τελευταίο καιρό. Πρόσφατα, επίσης, αναβαθμίστηκε ως μια ολοκληρωμένη διαδικασία, η εναπόθεση υποστρωμάτων μεγάλης επιφάνειας. Το 1993, η τεχνική Chemical Vapor Deposition, αναφέρθηκε για πρώτη φορά ότι παράγει MWCNTs από τον Endo και την ομάδα του και είναι μια γενική ονομασία για μια ομάδα διεργασιών που μπορεί να οριστεί ως η εναπόθεση ενός στερεού σε μια θερμαινόμενη επιφάνεια από μια χημική ουσία, με αντίδραση κατά τη φάση ατμού. Τρία χρόνια αργότερα, ο Dai με την ομάδα του προσάρμοσε με επιτυχία την τεχνική CVD για την παραγωγή SWCNTs με μονοξείδιο του άνθρακα [40-51]

#### Βασική αρχή CVD

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι σύνθεσης για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα, οι κυριότερες τεχνικές είναι οι ακόλουθες: Ηλεκτρική εκκένωση παρουσία γραφίτη (Arc Discharge), Ηλεκτρόλυση (Electrolysis), Φωτοδιάσπαση γραφίτη με τη χρήση laser (Laser Ablation) και Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD), με την τελευταία να είναι η πλέον συχνά χρησιμοποιούμενη. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος που έχει ευρείες προοπτικές για έλεγχο μεγάλης κλίμακας CNTs τα τελευταία χρόνια λόγω του απλού εξοπλισμού, της απλής λειτουργίας και του χαμηλότερου κόστους. Επιπλέον, οι μέθοδοι που βασίζονται σε CVD προσφέρουν τη δυνατότητα παραγωγής CNTs υψηλής καθαρότητας με ελεγχόμενο τρόπο, υψηλή παραγωγικότητα, έλεγχος δομής του τελικού προϊόντος, δυνατότητα χρησιμοποίησης ενός μεγάλου εύρους πηγών άνθρακα σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση (στερεή, υγρή, αέρια) και καταλυτών και δυνατότητα παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται τα ακόλουθα. Οι θερμοκρασίες που τη χαρακτηρίζουν είναι αρκετά χαμηλότερες (τάξεως 700 –1400 K) από αυτές των άλλων τεχνικών (3000 K). Χαρακτηρίζεται από καλύτερη ικανότητα ελέγχου της δομής του τελικού προϊόντος (για διάφορες χρήσεις – χωρίς προσμίξεις/ εγκλεισμένες δομές, όπως οι άλλες τεχνικές). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επομένως για να δώσει δομές νανοσωλήνων άνθρακα κατάλληλες για διάφορες χρήσεις σε αντίθεση με τις άλλες όπου δίνουν υψηλά εναγκαλισμένες δομές (entangled forms) με αρκετές προσμίξεις. Ωστόσο θα πρέπει να σημειωθεί ότι σημαντική έρευνα γίνεται πάνω στην επίτευξη μεγαλύτερου ελέγχου. Οι CNTs μπορούν να αναπτυχθούν απευθείας σε διαφορετικά υποστρώματα, χρησιμοποιώντας μια ποικιλία προδρόμων και καταλυτών άνθρακα, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολυάριθμων συνθετικών οδών. Συνήθως, τα περισσότερα εμπορικά διαθέσιμα έχουν τη μορφή μαύρης σκόνης, που αποτελείται από μπερδεμένα δίκτυα CNTs που μοιάζουν με σπαγγέτι.

**Η τεχνική CVD** μπορεί να επιτευχθεί λαμβάνοντας μια πηγή άνθρακα στην αέρια φάση και χρησιμοποιώντας μια πηγή ενέργειας, όπως το πλάσμα ή ένα πηνίο θερμαινόμενο με αντίσταση, για τη μεταφορά ενέργειας σε ένα αέριο μόριο άνθρακα. Γενικά, το υπόστρωμα εκτίθεται σε ένα ή περισσότερα πτητικά πρόδρομα αέρια, τα οποία αντιδρούν και/ή αποσυντίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος για να παραχθεί η επιθυμητή απόθεση. Συχνά, παράγονται επίσης πτητικά παραπροϊόντα, τα οποία απομακρύνονται με ροή αερίου μέσω του θαλάμου αντίδρασης. Κατά τη μέθοδο CVD, αέριες ενώσεις του άνθρακα (συνήθως υδρογονάνθρακες ή μονοξειδίο του άνθρακα) διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών (Fe, Co, Ni – το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει τη διάμετρο του νανοσωλήνα) υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση. 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. 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**. 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. Από όλη τη διαδικασία, εναποτίθεται ένα στερεό υλικό από ατμούς μέσω χημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα πάνω ή στο περιβάλλον ενός θερμού υποστρώματος και παράγονται είτε MWCNTs, είτε SWCNTs **ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου (για SW απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες)** [50-54].

**Η διαδικασία CVD** χρησιμοποιεί συνήθως υδρογονάνθρακες ως πηγές άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων μεθανίου, μονοξειδίου του άνθρακα και ακετυλενίου, αλλά και πρόσφατα διοξείδιο του άνθρακα απευθείας από την ατμόσφαιρα. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα ως εξής: Τα αέρια πηγής άνθρακα τροφοδοτούνται μέσω ενός συστήματος διαχείρισης αερίου στην είσοδο ενός θερμαινόμενου σωλήνα (χαλαζία ή μεταλλικό) με εξαναγκασμένη ή/ και ελεύθερη μεταφορά. Το σύστημα βρίσκεται σε φούρνο σε υψηλή θερμοκρασία. Για τριβολογικές εφαρμογές, η εναπόθεση σκληρών επικαλύψεων λαμβάνει χώρα συνήθως σε θερμοκρασίες μεταξύ 700°C και 1000°C. Σε υψηλή θερμοκρασία ( $\approx 700^\circ\text{C}$ ), η πηγή άνθρακα, για παράδειγμα, οι υδρογονάνθρακες διασπώνται ως δεσμός άνθρακα υδρογόνου, παράγοντας καθαρά μόρια άνθρακα. Καθώς το αέριο ρέει πάνω από το υπόστρωμα, οι δυνάμεις διάτμησης επιβραδύνουν το αέριο με αποτέλεσμα μια κλίση ταχύτητας. Τελικά, η ταχύτητα του αερίου πέφτει στο μηδέν στο υπόστρωμα και σχηματίζεται ένα οριακό στρώμα. Πιο συγκεκριμένα, ο άνθρακας θα διαχέεται προς το υπόστρωμα, το οποίο θερμαίνεται και επικαλύπτεται με έναν καταλύτη (συνήθως ένα μέταλλο μετάπτωσης πρώτης σειράς όπως Ni, Fe ή Co) όπου θα δεσμευτεί. Θα σχηματιστούν νανοσωλήνες άνθρακα εάν διατηρηθούν οι κατάλληλες παράμετροι. Η CVD πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση ή ελαφρώς κάτω από την ατμοσφαιρική πίεση.

Τα πλεονεκτήματα της διαδικασίας CVD είναι η χαμηλή ισχύς εισόδου, το χαμηλότερο εύρος θερμοκρασίας, η σχετικά υψηλή καθαρότητα και το πιο σημαντικό, η δυνατότητα κλιμάκωσης της διαδικασίας. Αυτή η μέθοδος μπορεί να παράγει τόσο MWCNTs όσο και SWCNTs ανάλογα με τη θερμοκρασία, στην οποία η παραγωγή SWCNTs θα γίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία από τα MWCNTs. Αυτοί οι παράγοντες συνδυάζονται για να δώσουν στο CVD **ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις τυπικές διαδικασίες Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD)**. Πρώτον, το CVD πραγματοποιείται σε σημαντικά υψηλότερες πιέσεις από το PVD εξαλείφοντας την ανάγκη για αντλίες υψηλού κενού. Εάν το σύστημα δεν απαιτεί εκτεταμένη υποδομή διαχείρισης αερίου για την αντιμετώπιση τοξικών αερίων, το κόστος μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Ένα άλλο πλεονέκτημα της υψηλότερης πίεσης, σε συνδυασμό με τις ιδιότητες στρωτής ροής του CVD, είναι ότι η εναπόθεση δεν χρειάζεται να είναι σε οπτική επαφή. Αυτό καθιστά δυνατή την εναπόθεση ομοιόμορφων μεμβρανών

σε υποστρώματα με ακανόνιστες επιφάνειες ή σε μεγάλες ποσότητες στενά τοποθετημένων υποστρωμάτων. [52, 55-70]

Η τεχνική CVD ασκείται σε ποικίλες μορφές. Αυτές οι διαδικασίες γενικά διαφέρουν ως προς τα μέσα με τα οποία ξεκινούν οι χημικές αντιδράσεις.

### 1. Ταξινόμηση κατά συνθήκες λειτουργίας:

1.1 Ατμοσφαιρική πίεση CVD (APCVD) – CVD σε ατμοσφαιρική πίεση.

1.2 Χαμηλής πίεσης CVD (LPCVD) – CVD σε υποατμοσφαιρικές πιέσεις. Οι πιέσεις αυτές τείνουν να μειώνουν τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις αέριας φάσης και να βελτιώνουν την ομοιομορφία του φιλμ σε όλο το wafer.

1.3 CVD εξαιρετικά υψηλού κενού (UHVCVD) – CVD σε πολύ χαμηλή πίεση, συνήθως κάτω από  $10^{-6}$  Pa ( $\approx 10^{-8}$  torr).

1.4 Υποατμοσφαιρικό CVD (SACVD) – CVD σε υποατμοσφαιρικές πιέσεις. Χρησιμοποιεί ορθοπυριτικό τετρααιθυλεστέρα (TEOS) και όζον για να γεμίσει δομές Si υψηλής αναλογίας διαστάσεων με διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ).

Το πιο σύγχρονο CVD είναι είτε LPCVD είτε UHVCVD.

### 2. Ταξινόμηση με βάση τα φυσικά χαρακτηριστικά των ατμών:

2.1 Υποβοηθούμενη τεχνική από αεροζόλ CVD (AACVD) – CVD στην οποία οι πρόδρομες ουσίες μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω αερολύματος υγρού/αερίου, το οποίο μπορεί να δημιουργηθεί με υπερήχους. Αυτή η τεχνική είναι κατάλληλη για χρήση μη πτητικών πρόδρομων ουσιών.

2.2 Απευθείας έγχυση υγρού CVD (DLICVD) – CVD στην οποία οι πρόδρομες ουσίες βρίσκονται σε υγρή μορφή (υγρό ή στερεό διαλυμένο σε κατάλληλο διαλύτη). Τα υγρά διαλύματα εγχέονται σε θάλαμο εξάτμισης προς τα μπεκ ψεκασμού. Οι πρόδρομοι ατμοί στη συνέχεια μεταφέρονται στο υπόστρωμα όπως στην κλασική CVD. Αυτή η τεχνική είναι κατάλληλη για χρήση σε υγρές ή στερεές πρόδρομες ουσίες. Με αυτήν την τεχνική μπορούν να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί ανάπτυξης.

### 3. Ταξινόμηση ανά τύπο θέρμανσης υποστρώματος:

3.1 CVD θερμού τοίχου – CVD στο οποίο ο θάλαμος θερμαίνεται από μια εξωτερική πηγή ισχύος και το υπόστρωμα θερμαίνεται από την ακτινοβολία των θερμαινόμενων τοιχωμάτων του θαλάμου.

3.2 Ψυχρός τοίχος CVD – CVD στο οποίο μόνο το υπόστρωμα θερμαίνεται απευθείας είτε με επαγωγή είτε με διέλευση ρεύματος, μέσω του ίδιου του υποστρώματος ή ενός θερμαντήρα σε επαφή με το υπόστρωμα. Τα τοιχώματα του θαλάμου είναι σε θερμοκρασία δωματίου.

### 4. Μέθοδοι πλάσματος:

4.1 CVD υποβοηθούμενη από πλάσμα μικροκυμάτων (MPCVD).

4.2 CVD με πλάσμα (PECVD) – CVD που χρησιμοποιεί πλάσμα για να ενισχύσει τους ρυθμούς χημικής αντίδρασης των προδρόμων ουσιών. Η επεξεργασία PECVD επιτρέπει την εναπόθεση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κάτι που είναι συχνά κρίσιμο για την κατασκευή ημιαγωγών. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες επιτρέπουν επίσης την εναπόθεση οργανικών επικαλύψεων, όπως πολυμερών πλάσματος, που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη λειτουργικότητα της επιφάνειας των νανοσωματιδίων.

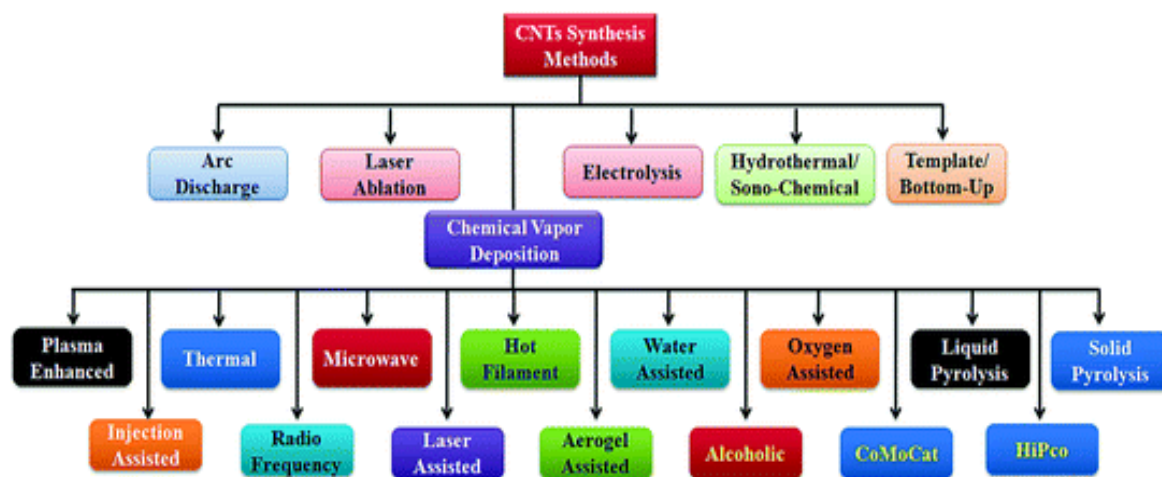
4.3 Απομακρυσμένη CVD ενισχυμένη με πλάσμα (RPECVD) – Παρόμοια με την PECVD, εκτός από το ότι το wafer υπόστρωμα του πλάσματος δεν βρίσκεται απευθείας στην περιοχή εκκένωσης πλάσματος. Η αφαίρεση του επιτρέπει θερμοκρασία επεξεργασίας σε θερμοκρασία δωματίου.

4.4 Ενισχυμένη με πλάσμα χαμηλής ενέργειας χημική εναπόθεση ατμών (LEPECVD) - CVD που χρησιμοποιεί πλάσμα υψηλής πυκνότητας και χαμηλής ενέργειας για την επίτευξη επιταξιακής εναπόθεσης υλικών ημιαγωγών σε υψηλούς ρυθμούς και χαμηλές θερμοκρασίες.

5. CVD ατομικής στρώσης (ALCVD) – Αποθέτει διαδοχικά στρώματα διαφορετικών ουσιών για την παραγωγή στρωματοποιημένων, κρυσταλλικών μεμβρανών.

6. Εναπόθεση χημικών ατμών με καύση (CCVD) – Η εναπόθεση χημικών ατμών καύσης ή πυρόλυση φλόγας είναι μια τεχνική ανοιχτής ατμόσφαιρας, βασισμένη στη φλόγα, για την εναπόθεση λεπτών μεμβρανών και νανοϋλικών υψηλής ποιότητας.

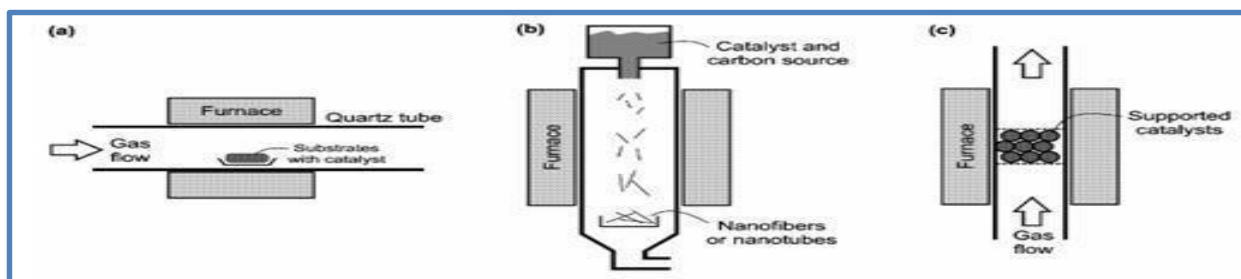
7. Hot filament CVD (HFCVD) – επίσης γνωστή ως καταλυτική CVD (Cat-CVD) ή συνηθέστερα, ενεργοποιημένη CVD (iCVD), αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί ένα θερμό νήμα για τη χημική αποσύνθεση των αερίων της πηγής [40]. Η θερμοκρασία του νήματος και η θερμοκρασία του υποστρώματος επομένως ελέγχονται ανεξάρτητα, επιτρέποντας χαμηλότερες θερμοκρασίες για καλύτερους ρυθμούς απορρόφησης στο υπόστρωμα και υψηλότερες θερμοκρασίες απαραίτητες για την αποσύνθεση των προδρόμων των ελεύθερων ριζών στο νήμα.
8. Υβριδική Φυσικοχημική Εναπόθεση Ατμών (HPCVD) – Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τόσο τη χημική αποσύνθεση του πρόδρομου αερίου όσο και την εξάτμιση μιας στερεής πηγής.
9. Μεταλλοργανική χημική εναπόθεση ατμών (MOCVD) – Αυτή η διαδικασία CVD βασίζεται σε μεταλλοργανικές πρόδρομες ουσίες.
10. Ταχεία θέρμανσης CVD (RTCVD) – Αυτή η διαδικασία CVD χρησιμοποιεί λαμπτήρες θέρμανσης ή άλλες μεθόδους για την ταχεία θέρμανση του υποστρώματος της πλακέτας. Η θέρμανση μόνο του υποστρώματος και όχι των τοιχωμάτων του αερίου ή του θαλάμου βοηθά στη μείωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων αέριας φάσης που μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό σωματιδίων.
11. Επιτάξιακό CVD φάσης ατμού (VPE)
12. CVD με φωτοεκκίνηση (PICVD) – Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί υπεριώδη ακτινοβολία για να διεγείρει χημικές αντιδράσεις. Είναι παρόμοιο με την επεξεργασία πλάσματος, δεδομένου ότι τα πλάσματα είναι ισχυροί εκπομποί υπεριώδους ακτινοβολίας. Υπό ορισμένες συνθήκες, το PICVD μπορεί να λειτουργήσει σε ή κοντά στην ατμοσφαιρική πίεση.
13. Εναπόθεση χημικών ατμών με λέιζερ (LCVD) - Αυτή η διαδικασία CVD χρησιμοποιεί λέιζερ για τη θέρμανση συγκεκριμένων σημείων ή γραμμών σε ένα υπόστρωμα σε εφαρμογές ημιαγωγών. Στο MEMS και στην παραγωγή ινών, τα λέιζερ χρησιμοποιούνται γρήγορα για τη διάσπαση του πρόδρομου αερίου - η θερμοκρασία της διεργασίας μπορεί να υπερβεί τους 2000 °C - για να δημιουργηθεί μια στερεή δομή με τον ίδιο τρόπο κατά τον οποίο οι τρισδιάστατοι εκτυπωτές που βασίζονται σε πυροσυσσωμάτωση λέιζερ δημιουργούν στερεά από σκόνες (powders).



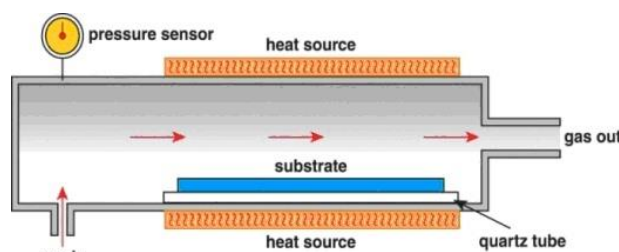
Εικόνα 9. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα.

Προκειμένου να αποκτηθεί μια ολοκληρωμένη κατανόηση των παραμέτρων ελέγχου για το σχηματισμό CNTs, παρουσιάζεται η τελευταία πρόοδος στην παρασκευή CNTs με CVD με τρεις από τους πιο σημαντικούς παράγοντες επιρροής: **πηγές άνθρακα, καταλύτες και υποστρώματα**. Μεταξύ αυτών, **ο καταλύτης είναι ο παράγοντας που επηρεάζει περισσότερο τη μορφολογία, τη δομή και τις ιδιότητες των CNTs**. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πολλοί αυξητικοί παράγοντες μπορούν να ελέγξουν την κατανομή μεγέθους σωματιδίων, τη σύνθεση και τη δομή των καταλυτών, όπως το υπόστρωμα του καταλύτη, τα συστατικά μετάπτωσης μετάλλων που προστέθηκαν, η θερμοκρασία πύρωσης κ.λπ. Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων μεταλλικού καταλύτη είναι εξαιρετικά σημαντικός

για τη σύνθεση των CNTs μέσω CVD. Τα νανοσωματίδια πρέπει να σχηματίζονται στην επιφάνεια ενός μη αγωγίμου υποστρώματος, το οποίο ευνοεί τον σχηματισμό αυτών. **Η απόδοση και η ποιότητα των CNTs επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το υλικό της μήτρας.** Η μορφολογία της επιφάνειας και το μέγεθος των κόκκων της μήτρας μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα και την ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, **το πάχος του υποστρώματος του καταλύτη έχει σημαντικό αντίκτυπο στον ρυθμό ανάπτυξης των CNTs.** Η εναπόθεση χημικών ατμών είναι μια ιδανική και αποτελεσματική μέθοδος για την παρασκευή **χειραλικών νανοσωλήνων μεγάλης κλίμακας με χαμηλό κόστος, υψηλή ταχύτητα πηγής άνθρακα, υψηλή καθαρότητα προϊόντος και εύκολο έλεγχο.** Ο χειρικός έλεγχος της ανάπτυξης είναι ο απότερος στόχος των CNTs. Η υλοποίησή του σηματοδοτεί την ελεγχόμενη σύνθεση των CNTs σε διάμετρο, αριθμό τοιχώματος, ελικότητα, χειρόμορφη γωνία και δομή. Μπορεί να προωθήσει σε μεγάλο βαθμό την ευρεία εφαρμογή των νανοσωλήνων σε μικρο-νανοηλεκτρονικές συσκευές, αισθητήρες, ευφυή λειτουργικά υλικά, οπτικές συσκευές και άλλα πεδία. **Ο τύπος του καταλύτη** (π.χ. κάθετα ευθυγραμμισμένες συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα αναπτύσσονται επίσης με θερμική χημική εναπόθεση ατμών σε υπόστρωμα (χαλαζίας, πυρίτιο, ανοξείδωτος χάλυβας κ.λπ.), το οποίο επικαλύπτεται με ένα στρώμα καταλυτικού μετάλλου (Fe, Co, Ni) ), **το μέγεθος των σωματιδίων του, ο τύπος αερίου πηγής άνθρακα** (π.χ. σε μελέτη έχει χρησιμοποιηθεί καμφορά και σιδηροκένιο ως καταλύτης για την παραγωγή μακρών, συνεχών, υψηλής καθαρότητας, ομοιόμορφων και ευθυγραμμισμένων CNTs με υψηλή κρυσταλλικότητα και πυκνότητα με αποτέλεσμα εξαιρετική θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα) **και η θερμοκρασία αντίδρασης είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και την απόδοση των CNTs.** Η εύρεση κατάλληλου τύπου καταλύτη και μεγέθους σωματιδίων, κατάλληλου αερίου πηγής άνθρακα και θερμοκρασίας αντίδρασης είναι η προϋπόθεση για μεγάλης κλίμακας παρασκευή CNT υψηλής ποιότητας. **Στην πραγματικότητα, το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη καθορίζει τη διάμετρο του νανοσωλήνα.** [56-75]



**Εικόνα 10.** (α): τα σωματίδια του καταλύτη βρίσκονται σε ένα υπόστρωμα σε έναν οριζόντιο κλίβανο και οι νανοσωλήνες (ή οι νανοϊνες) σχηματίζονται κάθετα στο υπόστρωμα, (β) και γ) Κάθετοι αντιδραστήρες → κατάλληλοι για μαζική παραγωγή, (β): ο καταλύτης δεν υποστηρίζεται.



**Εικόνα 11.** Σχηματικό διάγραμμα της τεχνικής CVD.

## 5. ΆΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ

Ο **άνθρακας (carbon)**, γνωστός από την αρχαιότητα, είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο C και ατομικό αριθμό 6. Είναι μέλος της δεύτερης περιόδου και της ομάδας 14 (πρώην IVA) του περιοδικού πίνακα. Δρα σχεδόν πάντα ως αμέταλλο τετρασθενές στοιχείο, δηλαδή το άτομο του έχει τέσσερα ηλεκτρόνια διαθέσιμα για τη δημιουργία (συνήθως) ομοιοπολικών χημικών δεσμών. Υπάρχουν τρία φυσικά ισότοπα άνθρακα, από τα οποία ο  $^{12}\text{C}$  και ο  $^{13}\text{C}$  είναι σταθερά, ενώ ο  $^{14}\text{C}$  είναι ραδιενεργό, με ημιζωή περίπου 5.730 έτη και είναι το  $^{15}\text{O}$  σε αφθονία χημικό στοιχείο (κατά μάζα) στο φλοιό της Γης και το  $^4\text{He}$  (κατά μάζα) πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν, μετά από το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Είναι παρόν σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής, ενώ στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το δεύτερο (κατά μάζα) πιο άφθονο χημικό στοιχείο, περίπου 18,5%, μετά το οξυγόνο. Αυτή η (σχετικά υψηλή) αφθονία του άνθρακα, σε συνδυασμό με τη μοναδική του ικανότητα να σχηματίζει τέτοια τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων, που επιπλέον συχνά μπορούν και να πολυμερίζονται, σε σχετικά συνηθισμένες, για την επιφάνεια της Γης μας, συνθήκες, έκαναν αυτό το χημικό στοιχείο τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής. **Υπάρχουν αρκετές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα**, από τις οποίες οι πιο γνωστές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. **Οι φυσικές ιδιότητες των διαφόρων αλλομορφών του άνθρακα διαφέρουν πολύ.** Για παράδειγμα, το διαμάντι είναι πολύ διαφανές, το πιο σκληρό φυσικό υλικό που είναι γνωστό και με πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ ο γραφίτης είναι αδιαφανής, αρκετά μαλακός για να σχηματίζει μια γραμμή πάνω σε χαρτί και ένας πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, το διαμάντι, ο νανοσωλήνας άνθρακα και το γραφένιο έχουν τις υψηλότερες θερμικές αγωγιμότητες από όλα τα γνωστά υλικά. Όλες οι (γνωστές) αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι στερεές, με το γραφίτη να έχει την πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή. Ο γραφίτης είναι μάλιστα (σχετικά) χημικά ανθεκτικός και χρειάζεται (σχετικά πάντα) υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσει ακόμη και με (καθαρό) οξυγόνο. Η πιο συνηθισμένη βαθμίδα οξειδωσης του άνθρακα στις ανόργανες ενώσεις είναι +4, ενώ η βαθμίδα +2 βρίσκεται (για παράδειγμα) στο μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και στα καρβονυλικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων. **Οι μεγαλύτερες πηγές «ανόργανου άνθρακα» είναι ο ασβεστόλιθος, οι δολομίτες και το διοξείδιο του άνθρακα**, αλλά υπάρχουν και σημαντικές ποσότητες οργανικής προέλευσης αποθεμάτων κάρβουνου, τύρφης, πετρελαίου, φυσικού αερίου καθώς και μεθανυδρίτες. Ο άνθρακας σχηματίζει το μεγαλύτερο αριθμό χημικών ενώσεων από κάθε άλλο χημικό στοιχείο, εφόσον σχεδόν 10 εκατ. καθαρές οργανικές ενώσεις έχουν περιγραφεί προς το παρόν, που αποτελούν ένα πολύ μικρό κλάσμα των θεωρητικά πιθανών οργανικών ενώσεων που μπορούν να υπάρξουν, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος [76-99]

### Χαρακτηριστικά

Οι διαφορετικές αλλομορφές του άνθρακα περιλαμβάνουν το σκληρότερο υλικό που υπάρχει στη φύση, το διαμάντι, αλλά επίσης και ένα από τα πιο μαλακά υλικά που υπάρχουν στη φύση, τον γραφίτη. Επίσης, το άτομο του άνθρακα έχει τη χημική ικανότητα να σχηματίζει έως και τέσσερις δεσμούς με άλλα άτομα, που περιλαμβάνουν και άλλα άτομα άνθρακα, με ικανότητα μάλιστα να σχηματίζει και πολλαπλούς (δηλαδή διπλούς ή τριπλούς) ομοιοπολικούς δεσμούς με τέτοια άτομα. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, οι μέχρι σήμερα γνωστές ενώσεις του άνθρακα (οργανικές) υπερβαίνουν τα 10 εκατ. χημικές ενώσεις, αποτελώντας τη μεγάλη πλειοψηφία του συνολικού αριθμού των ως σήμερα γνωστών χημικών ενώσεων. Ο άνθρακας έχει ακόμη την υψηλότερη θερμοκρασία εξάχνωσης από όλα τα άλλα χημικά στοιχεία. Υπό πίεση 1 atm δεν έχει θερμοκρασία τήξης, αφού το τριπλό σημείο του βρίσκεται σε πίεση  $10,8 \pm 0,2$  MPa και σε θερμοκρασία  $4.600 \pm 300$  K (περίπου  $4.330 \pm 300$  °C), οπότε εξαχνώνεται, με τη θερμοκρασία εξάχνωσής του, που (υπό πίεση 1 atm) είναι περίπου 3.900 K (περίπου 3.627 °C). Εξαχνώνεται με ανθρακικό τόξο, που έχει θερμοκρασία περίπου 5.800 K (περίπου 5.530 °C), οπότε ο άνθρακας, ανεξάρτητα από την αλλοτροπική του μορφή, παραμένει



στερεός σε υψηλότερες θερμοκρασίες ακόμη και από τις θερμοκρασίες τήξης μετάλλων, όπως το βολφράμιο ή το ρήνιο. Παρόλο που θερμοδυναμικά έχει τάση για οξειδωση, αντιστέκεται στην οξειδωση πιο αποτελεσματικά από χημικά στοιχεία όπως ο σίδηρος και ο χαλκός, που είναι ασθενέστερα αναγωγικά μέσα σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C).

**Ο άνθρακας είναι η βάση όλων των γνωστών μορφών ζωής στη Γη και ο κύκλος άνθρακα - αζώτου μεταφέρει, στις μορφές ζωής της Γης, κάποια από την ενέργεια, που αρχικά παράγεται στον Ήλιο. Παρ' όλο που σχηματίζει μια εξαιρετικά μεγάλη ποικιλία ενώσεων, οι περισσότερες αλλομορφές του άνθρακα είναι συγκριτικά χημικά αδρανείς κάτω από κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος. Στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, αντιστέκεται σε όλα, ακόμη και στα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα. Δεν αντιδρά ούτε με το θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ούτε με το υδροχλωρικό οξύ (HCl), ούτε με το (στοιχειακό) χλώριο (Cl<sub>2</sub>), αλλά ούτε και με κάποιο από τα αλκαλιμέταλλα. Σε αυξημένες θερμοκρασίες, ο άνθρακας αντιδρά με το οξυγόνο και σχηματίζει οξειδιά του, αλλά ανάγει οξειδία μετάλλων. [81 -97]**

### **Εναποθέσεις άνθρακα μέσω CVD**

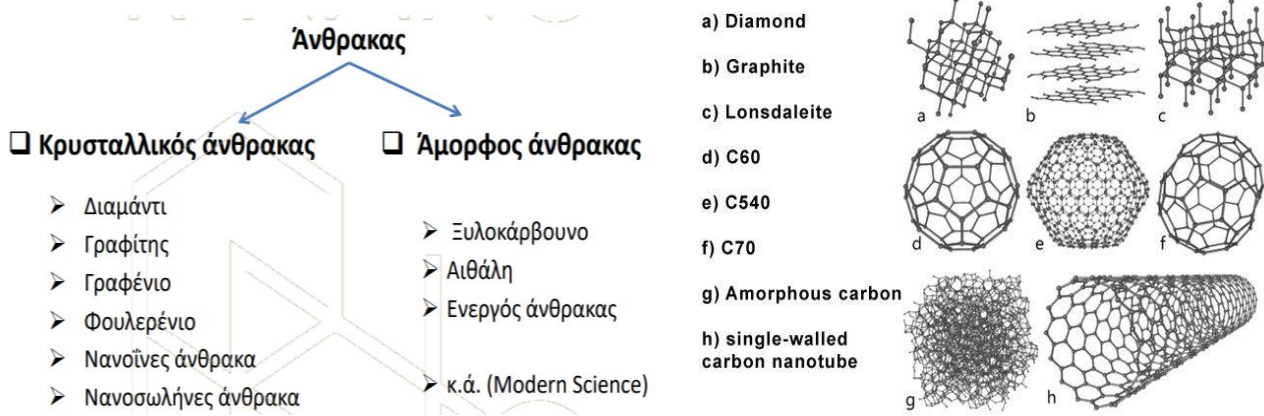
Οι ανθρακικές νανοδομές μπορούν να παραχθούν με πολλές μεθόδους εκ των οποίων **οι τρεις κυριότερες** είναι η εκκένωση ηλεκτρικού τόξου μεταξύ ηλεκτροδίων άνθρακα (arc-discharge), η εξάχνωση γραφίτη με χρήση λέιζερ (laser ablation) και η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD). Αυτές οι 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).** 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. **Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο συνδυασμός υψηλού κόστους και χαμηλής απόδοσης καθιστά ανέφικτη την εφαρμογή αυτών των τεχνικών σε βιομηχανικό επίπεδο.** [52, 53, 71, 73]

Η μέθοδος CVD, όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιείται ευρέως για την εναπόθεση υλικών σε διάφορες μορφές, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα. Ο άνθρακας έχει υψηλό επίπεδο ευελιξίας χημικών δεσμών, πράγμα το οποίο προσφέρεται για το σχηματισμό ενός αριθμού σταθερών Οργανικών και Ανόργανων Μορίων, παρουσιάζοντας έναν αριθμό αλλομορφών, αν και όλα αποτελούνται από στοιχειακό άνθρακα, οι ιδιότητές τους ποικίλλουν ευρέως. Διαφορετικές δομές γραφίτη προκύπτουν λόγω των συνθηκών που επικρατούν από: α) γραφένιο, β) νανοϊνες, γ) νανοσωλήνες και δ) διαμάντι, οι οποίες είναι οι κύριες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Η CVD είναι πολύ πιο ελκυστική τεχνική από τις δύο προηγούμενες, καθώς είναι πολύ απλή συγκριτικά, **προσφέρει έλεγχο της μορφολογίας και της δομής (προσανατολισμός, διάμετρος, μήκος, αριθμός τοιχωμάτων) του παραγόμενου προϊόντος και έχει χαμηλό κόστος.** 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. Τέλος, τα CNTs που συντίθενται με τις τεχνικές υψηλότερης θερμοκρασίας έχουν υψηλότερη κρυσταλλικότητα και λιγότερα ελαττώματα συγκριτικά με τα προϊόντα της μεθόδου CVD [69, 70 74].

## Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Ο ατομικός άνθρακας είναι ένα πολύ βραχύβιο χημικό είδος και γι' αυτό ο στοιχειακός άνθρακας σταθεροποιείται σε διάφορες πολυατομικές δομές με διάφορες μοριακές διαμορφώσεις, που ονομάζονται αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Οι τρεις ευρύτερα γνωστές από τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, όπως προαναφέρθηκε, είναι ο **άμορφος άνθρακας**, ο **γραφίτης** και το **διαμάντι**. Υπάρχουν όμως και άλλες, όπως τα φουλερένια (fullerenes) θεωρούνταν κάποτε «εξωτικές» αλλοτροπικές μορφές, αλλά πλέον συντίθενται και χρησιμοποιούνται συχνά στην έρευνα. Περιλαμβάνουν τις μπακιμπάλες (buckyballs), τους νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes), τα νάνομπαντς άνθρακα (carbon nanobuds) και τα νανοανθρακονήματα (nanofibers). Αρκετές ακόμη εξωτικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα έχουν ανακαλυφθεί, όπως ο λονσδαλεΐτης (lonsdaleite), ο υαλώδης άνθρακας (glassy carbon), ο νανοαφρός άνθρακα (carbon nanofoam) και το καρβύνιο (carbyne) ή «γραμμικός ακετυλινικός άνθρακας» (linear acetylenic carbon). Περίπου 500 υποθετικά 3-περιοδικά αλλότροπα άνθρακα είναι γνωστά επί του παρόντος, σύμφωνα με τη βάση δεδομένων Samara Carbon Allotrope Database (SACADA). Τα αλλότροπα του άνθρακα είναι τα ακόλουθα:

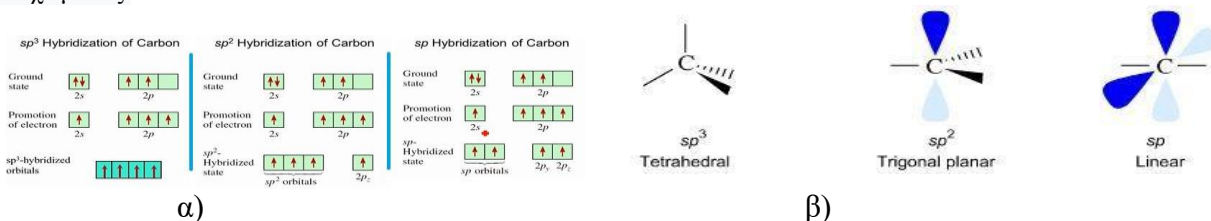
1. Διαμάντι
2. Γραφίτης (Γραφένιο, Γραφενυλένιο, ΑΑ', Διαμαντένιο)
3. Άμορφος άνθρακας
4. Νανοανθράκες (Buckminsterfullerenes, νανοσωλήνες, νανobuds Schwarzites)
5. Υαλώδης άνθρακας
6. Ατομικός και διατομικός άνθρακας
7. Νανοπρίσκος άνθρακα
8. Άνθρακας που προέρχεται από καρβίδιο
9. Λονσντεΐλιτης (εξαγωνικό διαμάντι)
10. Γραμμικός ακετυλινικός άνθρακας
11. Κυκλοάνθρακες
12. Διάφορες άλλες πιθανές «εξωτικές» μορφές



α)

β)

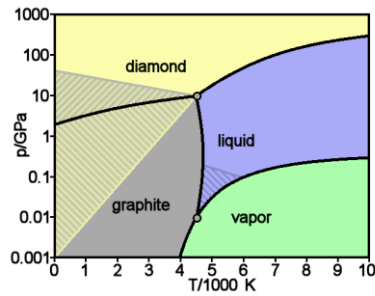
**Εικόνα 12.** α) Μορφές άνθρακα, β) Αλλοτροπικές μορφές κρυσταλλικού άνθρακα: α) διαμάντι, β) γραφίτης, γ) λονσδαλεΐτης, δ) C<sub>60</sub> buckminsterφουλερένιο, ε) C<sub>540</sub>, Fullerite, ς) C<sub>70</sub>, ζ) άμορφος άνθρακας, η) zig-zag νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος.



α)

β)

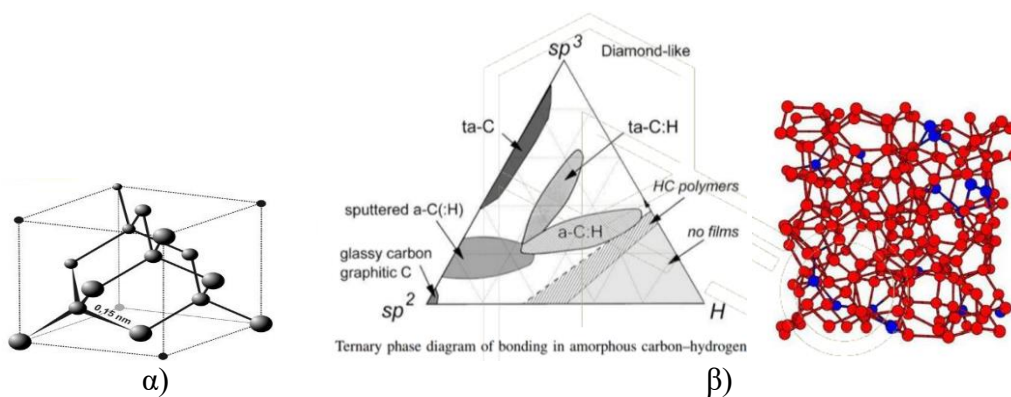
**Εικόνα 13.** α) Υβριδισμός άνθρακα, β) Ενεργειακές καταστάσεις υβριδισμού άνθρακα.



**Εικόνα 14.** Ο άνθρακας, χρησιμοποιώντας τη διαθέσιμη ενέργεια που παρέχουν οι κανονικές συνθήκες κρυσταλλώνεται σε γραφίτη. Σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (>3500°C) και πίεσης, που αντιστοιχούν σε βάθη 140-190 χλμ στο γήινο φλοιό, και διαθέσιμο χρόνο από 1-3.3 δις χρόνια, κρυσταλλώνεται με πιο πυκνή διάταξη των ατόμων του, σε διαμάντι.

### Διαμάντι

Σε πολύ υψηλές πιέσεις, τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν την πιο συνεκτική αλλοτροπική **δομή του διαμαντιού**, το οποίο έχει σχεδόν διπλάσια πυκνότητα σε σύγκριση με το γραφίτη. Στο διαμάντι κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς σε τετραεδρική δομή με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα, σχηματίζοντας έτσι ένα τρισδιάστατο δίκτυο από συμπυκνμένους εξαμελείς δακτυλίους ατόμων (εικόνα 15). Οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα είναι σ και προκύπτουν με επικάλυψη  $sp^3$  υβριδικών τροχιακών του άνθρακα. **Οι δεσμοί αυτοί είναι ισοδύναμα άκαμπτοι και με μεγάλη αντοχή κάνοντας το ένα πάρα πολύ σκληρό υλικό και η παρουσία τους δίνει στο υλικό οπτική διαπερατότητα, σε αντίθεση με το γραφίτη που έχει  $sp^2$ .** Το διαμάντι έχει την ίδια κυβική κρυσταλλική δομή που έχει το πυρίτιο και το γερμάνιο, αλλά επειδή η ισχύς των δεσμών C-C είναι πολύ ισχυρότερη, το διαμάντι είναι το σκληρότερο γνωστό υλικό που εμφανίζεται στη φύση, ως προς την αντίσταση στη χάραξη, αλλά είναι θερμοδυναμικά ασταθές στις κανονικές συνθήκες και γι' αυτό σταδιακά μετατρέπεται σε γραφίτη. Ωστόσο, εξαιτίας του υψηλού ενεργειακού εμποδίου ενεργοποίησης της διεργασίας, η μετατροπή του διαμαντιού σε γραφίτη είναι τόσο εξαιρετικά αργή, σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε περνά απαρατήρητη. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, ο άνθρακας κρυσταλλώνεται σαν **λονσδαλεΐτης**. Στη μορφή αυτή έχει μια εξαγωνική κρυσταλλική δομή στην οποία όλα τα άτομα συνδέονται ομοιοπολικά. Γι' αυτόν το λόγο, όλες οι ιδιότητες του λονσδαλεΐτη είναι πολύ κοντά σε αυτές του διαμαντιού [87, 89, 97].



**Εικόνα 15.** α) Δομή διαμαντιού β) άμορφος άνθρακας.

## Άμορφος άνθρακας

Ο **άμορφος άνθρακας** είναι μια αλλοτροπική μορφή στην οποία τα άτομα άνθρακα έχουν μια διευθέτηση σε μια μη κρυσταλλική, ακανόνιστη, υαλώδη κατάσταση, που είναι ουσιαστικά γραφίτης, αλλά χωρίς να έχει μια κρυσταλλική μακροδομή.

- ✓ Ατομικό δίκτυο άμορφου άνθρακα
- ✓ Υδρογονωμένος άμορφος άνθρακας
- ✓ Diamond like carbon
- ✓ Τετραεδρικός άμορφος άνθρακας
- ✓ Απουσία κόκκων

Οι ιδιότητες του άμορφου άνθρακα είναι συνάρτηση του ποσοστού  $sp^3$  και  $sp^2$  δεσμών που περιέχει στο δίκτυο του και του **προσδίδουν Υψηλή σκληρότητα, Χημική αδράνεια, Βιοσυμβατότητα και το ότι δεν έχει κόκκους συνάδει με εξαιρετικά λεία επιφάνεια, επιπλέον έχει χημική και θερμική σταθερότητα, καθώς και αντοχή σε στρες.** Βρίσκεται ως μια (πιθανώς συγκολλημένη) σκόνη, και είναι το κύριο συστατικό ουσιών, όπως το ξυλοκάρβουνο, η αιθάλη και ο ενεργός άνθρακας. Σε κανονικές πιέσεις, ο άνθρακας παίρνει τη μορφή γραφίτη, στον οποίο κάθε άτομο σχηματίζει (ομοιοπολικούς) δεσμούς τριγωνικά με τρία άλλα άτομα άνθρακα, σε ένα επίπεδο, που αποτελείται από «συμπυκνωμένους» εξαγωνικούς δακτυλίους, ακριβώς σαν κι αυτούς στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Το αποτέλεσμα αυτής της σύνδεσης είναι ένα δισδιάστατο δίκτυο από επίπεδα φύλλα που στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και ενώνονται χαλαρά με αδύναμους δεσμούς μέσω δυνάμεων Van der Waals. Αυτή η δομή δίνει στο γραφίτη τη μαλακότητά του και τις διασπαστικές του ιδιότητες (τα χαλαρά συνδεδεμένα φύλλα εύκολα γλιστρούν το ένα πάνω από το άλλο). Επίσης, εξαιτίας της διάχυσης του ενός από τα τέσσερα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας κάθε ατόμου άνθρακα σε ένα σχηματισμό (διάχυτου δεσμικού) νέφους  $\pi$ , ο γραφίτης άγει το ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά μόνο κατά το επίπεδο κάθε σχηματιζόμενου «φύλλου» του δικτύου ομοιοπολικών δεσμών. Αυτό καταλήγει σε ένα χαμηλότερο επίπεδο ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το γραφίτη σε σύγκριση με τα περισσότερα μέταλλα. Η διάχυση των ηλεκτρονίων επίσης συνεισφέρει στην ενεργειακή σταθεροποίηση του γραφίτη, σε σύγκριση με το διαμάντι, σε θερμοκρασία δωματίου. [77, 100]

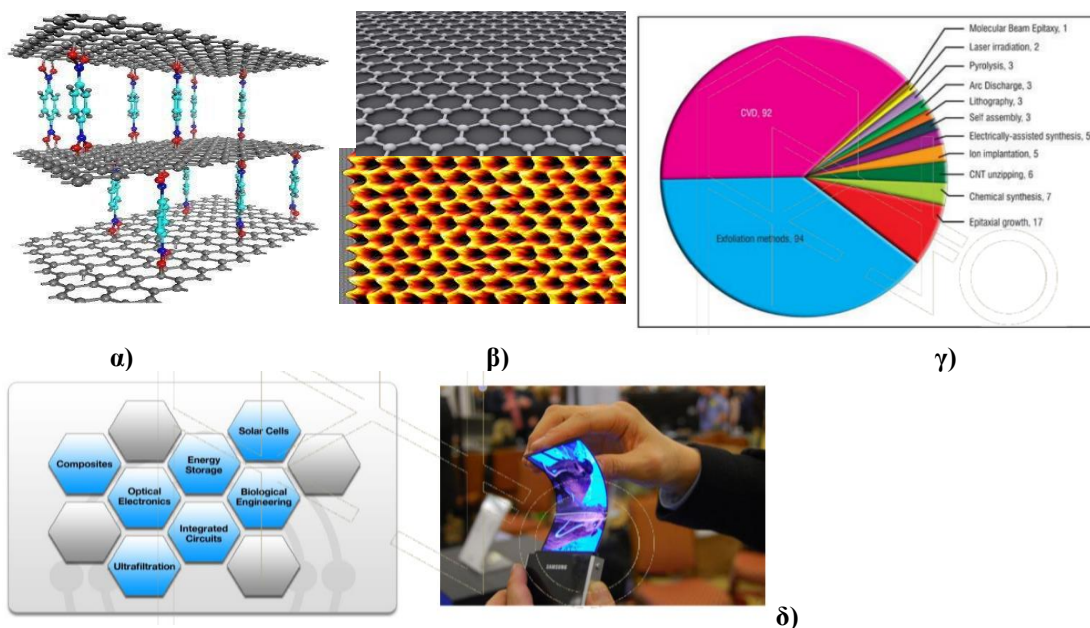
## Γραφίτης

Το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφίτη αποτελείται από στρώματα. Σε κάθε στρώμα τα άτομα του άνθρακα συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, σχηματίζοντας εξαγωνικούς δακτυλίους. Οι δεσμοί αυτοί είναι  $\sigma$  δεσμοί και προκύπτουν με επικάλυψη των τριών τριγωνικά διατεταγμένων  $sp^2$  υβριδικών τροχιακών κάθε ατόμου άνθρακα. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ δύο γειτονικών στρωμάτων είναι ασθενείς τύπου Van der Waals με αποτέλεσμα ο γραφίτης να παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση στη διάτμηση.

## Γραφένιο

Ο **όρος γραφένιο ή γραφίνη**, πρωτοεμφανίστηκε το 1987, προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη ως ένα από τα συστατικά των ενώσεων παρεμβολής γραφίτη (GICs) που είναι ουσιαστικά **ένα απομονωμένο ατομικό επίπεδο (στρώμα/φύλλο) γραφίτη με εξαγωνική δομή και πάχος ενός ατόμου, ενώ αποτελείται από δύο οικογένειες άνθρακα εσωτερικά και περιμετρικά.** Το γραφένιο αποτελείται από επίπεδα μονοστρωματικών ατόμων άνθρακα σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών και αποτελεί βασικό στοιχείο για την σύνθεση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων. Μπορεί να είναι κλεισμένο σε 0D φουλερένια, τυλιγμένο σε 1D νανοσωλήνες ή στοιβαγμένο σε 3D γραφίτη. **Ο όρος χρησιμοποιήθηκε, επίσης, στις πρώτες περιγραφές των νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς και για την κρυσταλλική αύξηση του γραφενίου και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.** Ένα σημαντικό βήμα προόδου στην επιστήμη του γραφενίου ήρθε όταν ο Andre Geim και ο Kostya Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να εξάγουν

μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη, μέσω μιας διαδικασίας που αποκαλείται **μικρομηχανική διάσπαση**. Το διοξείδιο του πυριτίου απομονωμένο ηλεκτρικά από το γραφένιο αλληλοεπίδρασε ασθενώς με αυτό, παρέχοντας στρώματα ουδέτερα φορτισμένα. Η θεωρία του γραφενίου διερευνήθηκε για πρώτη φορά από τον Φίλιπ Ρ. Γουάλας, το 1947, ως αφετηρία για την κατανόηση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του πιο περίπλοκου 3D γραφίτη. Το γραφένιο προσφέρει επίσης μια εξαιρετική αναλογία συμπεκνωμένης ύλης. **Θεωρήθηκε ότι δεν μπορεί να υπάρξει σε ελεύθερη κατάσταση και ότι είναι ασταθές στο σχηματισμό κυρτών δομών όπως η αιθάλη, τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες**. Ξαφνικά, το μοντέλο έγινε πραγματικότητα, όταν βρέθηκε μόνιμα ελεύθερο γραφένιο και ιδίως όταν η πειραματική παρακολούθηση επιβεβαίωσε ότι η μεταφορά φορτίου του ήταν πράγματι φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα. Το γραφένιο που παράγεται από αποφλοίωση είναι σήμερα ένα από τα πιο **ακριβά υλικά στη Γη**, με ένα δείγμα που μπορεί να τοποθετηθεί στη διατομή μιας ανθρώπινης τρίχας με κόστος περισσότερο από 1.000 δολάρια το 2008 (περίπου 100.000.000 δολάρια / cm<sup>2</sup>). Έχουν δημοσιευθεί πειραματικές μέθοδοι **για την παραγωγή γραφενίου, αποτελούμενες από το κόσμιο ανοικτών νανοσωλήνων**. Σε μία τέτοια μέθοδο, νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι ανοιχτοί σε διάλυμα με δράση υπερμαγγανικού καλίου και θειικού οξέος. Σε μία άλλη μέθοδο, νανοκορδέλες γραφενίου παράγονται με εγχάραξη πλάσματος νανοσωλήνων που είναι εν μέρει ενσωματωμένοι σε πολυμερή φιλμ. [102-111, 118]



**Εικόνα 16.** α) Δομή γραφενίου. β) Κρυσταλλικό πλέγμα ατόμων άνθρακα σε κυψελωτή διςδιάστατη διάταξη, γ) τεχνικές σύνθεσης και εφαρμογές γραφενίου, όπως πολυμερή σύνθετα με ενίσχυση γραφενίου, δ) χρήση στην κατασκευή εύκαμπτων οθονών και κυκλωμάτων, στην ύφανση, στην αποθήκευση του υδρογόνου κ.ά.

## Ιδιότητες Γραφενίου-Εφαρμογές

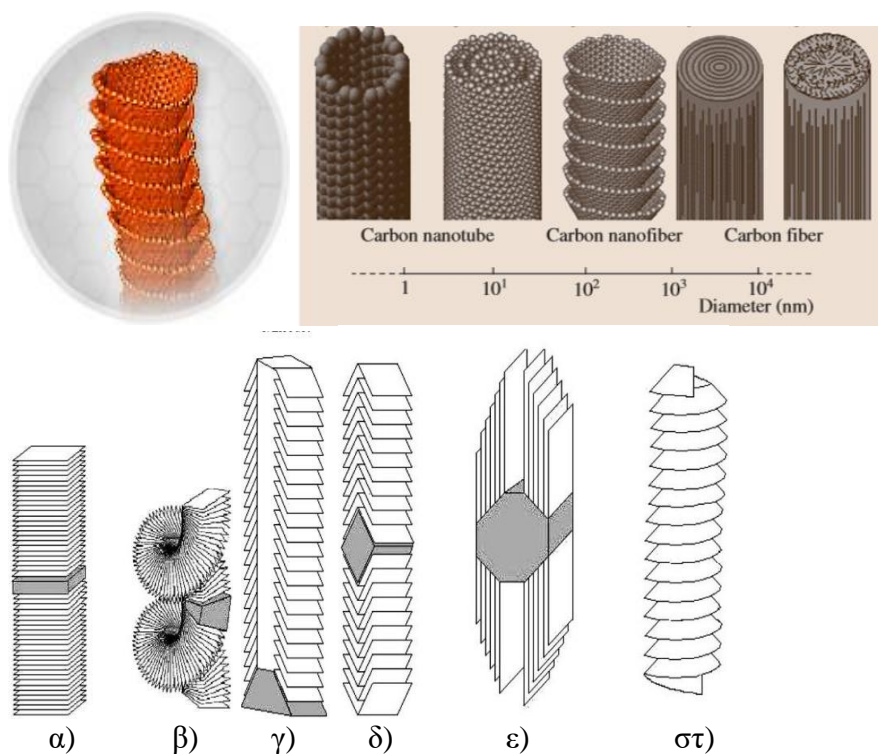
Διαθέτει πολύ μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα (ευκινησία  $e$ ), εμφανίζει ηλεκτρική αντίσταση  $\sim 10^{-6} \Omega \times \text{cm}$  – χαμηλότερη από το ασήμι και έχει υψηλό Young's modulus ( $\sim 1100 \text{ GPa}$ ). Το γραφένιο είναι το πιο σκληρό υλικό που έχει μετρηθεί μέχρι σήμερα, με περίπου 200 φορές καλύτερη τιμή από αυτή του ατσαλιού. Εικόνες διάθλασης ηλεκτρονίων παρουσίασαν το αναμενόμενο εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα του γραφενίου. Επίσης, το απομονωμένο γραφένιο παρουσίασε «κυματισμό» σε επίπεδο φύλλου, με εύρος περίπου ενός νανομέτρου. Φύλλα γραφενίου σε στερεά μορφή (πυκνότητα  $> 1 \text{ g/cm}^3$ ) **εμφανίζονται συνήθως κατά την περίθλαση στρώσεων (002) γραφίτη 0,34 nm**. Αυτό ισχύει ακόμη για μερικές μονού τοιχώματος νανοδομές άνθρακα.

Το γραφένιο είναι εντελώς διαφορετικό από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά, είναι ένα ημι-μέταλλο ή μηδενικού κενού ημιαγωγός. Οι μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του παράγουν μια απροσδόκητα μεγάλη αδιαφάνεια για μία ατομική μονή στρώση, με εκπληκτικά απλή τιμή: απορροφά  $\approx 2,3\%$  του λευκού φωτός, όπου  $\alpha$  είναι η σταθερά της τέλει δομής. Επιπλέον, το γραφένιο πιστεύεται ότι είναι ένα ιδανικό υλικό για την σπιντρονική λόγω της χαμηλής αλληλεπίδρασης της τροχιάς σπιν και επίσης λόγω της σχεδόν απουσίας της πυρηνικής μαγνητικής ροπής στον άνθρακα. Σε θερμοκρασία δωματίου θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου μετρήθηκε μεταξύ  $4.84 \pm 0.44 \times 10^3$  έως  $5.30 \pm 0.48 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Οι μετρήσεις που πραγματοποιούνται **από τεχνική μη οπτικής επαφής, είναι μεγαλύτερες από εκείνες που μετρούνται για νανοσωλήνες άνθρακα ή διαμάντι**. Μπορεί να αποδειχθεί με τη χρήση του νόμου των Wiedemann-Franz, ότι η θερμική αγωγιμότητα κυριαρχείται από **φωνόνια**. Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισότροπη και φαίνεται να κατώτερη, ανά μονάδα περιφέρειας, μήκους των CNTs. Επίσης, η μαγνητική διάταξη στον άνθρακα μπορεί να αποδοθεί σε ατομικές ατέλειες που έχουν μαγνητική ροπή. Το 2008, πραγματοποιείται το πρώτο πείραμα που **αποδεικνύει ότι το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που υπάρχει στη φύση**. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι το γραφένιο έχει **αντοχή εφελκυσμού 100 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι**. Ωστόσο, η διαδικασία παραγωγής του μέσω της μηχανικής αποφλοιώσης του φυσικού γραφίτη, θα απαιτήσει περαιτέρω τεχνολογική ανάπτυξη πριν να γίνει εμπορικά διαθέσιμο προϊόν. **Η αντοχή στη θραύση των φύλλων γραφενίου μετρήθηκε με AFM στα 42 N/m, το μέτρο ελαστικότητας Young στο 1 TPa και η αντοχή στον εφελκυσμό (στο επίπεδο του κρυστάλλου) στα 130 GPa**. Αυτές οι εξαιρετικά υψηλές τιμές **καθιστούν το γραφένιο το πιο ισχυρό υλικό στη φύση**, που μπορεί να αξιοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών από την νανοηλεκτρονική (π.χ. αισθητήρες πίεσης, συντονισίμοι νανοταλαντωτές), ως την **αεροδιαστημική τεχνολογία, όπου το γραφένιο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό μέσο για την δημιουργία νέων πολύ ανθεκτικών συνθέτων υλικών**. Στην Ελλάδα, τα τελευταία χρόνια υπάρχει σημαντική ερευνητική δραστηριότητα στο γραφένιο (παραγωγή, χαρακτηρισμός και εφαρμογές), που πραγματοποιείται στο Κέντρο Γραφενίου του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ). Η πρώτη ερευνητική εργασία που μελετά την συμπεριφορά του γραφενίου υπό θλιπτική μηχανική φόρτιση, πραγματοποιήθηκε το 2009 σε συνεργασία με τους κατόχους του βραβείου Nobel Φυσικής για το 2010, ως η πρώτη παγκοσμίως εργασία **στην θλιπτική συμπεριφορά του γραφενίου**, στα έγκυρα επιστημονικά περιοδικά Review of Modern Physics και Angewante Chemie. [108, 112-117]

## Νανοάνθρακες

### A. Νανοϊνες άνθρακα

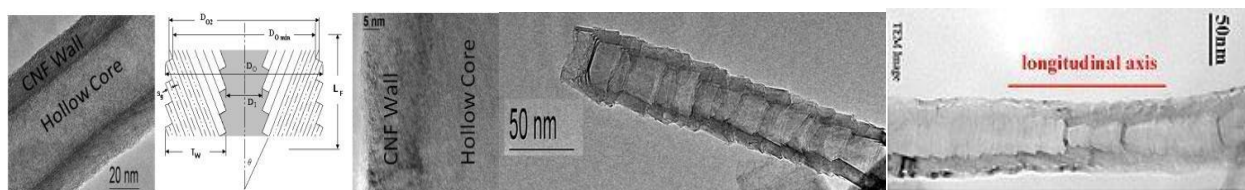
Αποτελούνται από στρώματα γραφίτη τοποθετημένα με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον άξονα της ίνας και έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 70-500 nm, ανάλογα με τον τύπο της νανοϊνας άνθρακα και τον τρόπο σύνθεσής της. Οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs), είναι οι ίνες άνθρακα που αναπτύσσονται με ατμό (VGCNFs) ή οι νανοϊνες άνθρακα που αναπτύσσονται με ατμό (VGCNFs) είναι κυλινδρικές νανοδομές με στρώματα γραφενίου διατεταγμένα ως στοιβαγμένοι κώνοι, κύπελλα ή πλάκες. **Οι νανοϊνες άνθρακα με στρώματα γραφενίου τυλιγμένα σε τέλειους κυλίνδρους ονομάζονται νανοσωλήνες άνθρακα.** Αυτό υπογραμμίζει την ευελιξία των CNFs, τα οποία είναι αξιοσημείωτα για τη **θερμική, ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική θωράκιση και τις βελτιώσεις μηχανικών ιδιοτήτων τους.** Καθώς ο άνθρακας είναι άμεσα διαθέσιμος με χαμηλό κόστος, **τα CNFs είναι δημοφιλή πρόσθετα σε σύνθετα υλικά** και υπάρχουν σε κλίμακα νανομέτρων. Ένα άτομο είναι μεταξύ 1-5 nm, επομένως απαιτούνται εξειδικευμένες μικροσκοπικές τεχνικές, όπως η μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας και η μικροσκοπία ατομικής δύναμης για την εξέταση των ιδιοτήτων των CNF.



**Εικόνα 17.** Μορφές νανοϊνών άνθρακα: α, β) οι Νανοϊνες άνθρακα τύπου «αιμοπετάλιο», γ, δ) Νανοϊνες άνθρακα τύπου «ψαροκόκαλο», ε) Νανοϊνες άνθρακα τύπου «κορδέλα», στ) Οι Νανοϊνες άνθρακα τύπου «στοιβαγμένοι κώνοι» και οι «Συμπυκνωμένες νανοϊνες άνθρακα» που φαίνονται στην πρώτη εικόνα.

Ένα από τα πρώτα τεχνικά αρχεία σχετικά με τις νανοϊνες άνθρακα είναι πιθανώς ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας με ημερομηνία 1889 σχετικά με τη σύνθεση νηματώδους άνθρακα από τους Hughes and Chambers. Χρησιμοποίησαν ένα αέριο μίγμα μεθανίου/υδρογόνου και ανέπτυξαν νήματα άνθρακα μέσω πυρόλυσης αερίου και επακόλουθης εναπόθεσης άνθρακα και ανάπτυξης νήματος. Η πραγματική εκτίμηση αυτών των ινών, ωστόσο, ήρθε πολύ αργότερα, όταν η δομή τους μπορούσε να αναλυθεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία. Οι πρώτες παρατηρήσεις νανοϊνών άνθρακα με ηλεκτρονικό

μικροσκόπιο πραγματοποιήθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1950 από τους Σοβιετικούς επιστήμονες Radushkevich και Lukyanovich, οι οποίοι δημοσίευσαν μια εργασία στο Σοβιετικό Journal of Physical Chemistry που δείχνει κοίλες ίνες άνθρακα γραφίτη με διάμετρο 50 νανόμετρα. Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, οι Ιάπωνες ερευνητές Morinobu Endo, τώρα διευθυντής του Ινστιτούτου Επιστήμης και Τεχνολογίας Άνθρακα στο Πανεπιστήμιο Shinshu, ανέφεραν την ανακάλυψη νανοϊνών άνθρακα, συμπεριλαμβανομένου ότι ορισμένες είχαν σχήμα κοίλου σωλήνα. Πέτυχε επίσης την κατασκευή VGCF με διάμετρο 1 μm και μήκος πάνω από 1 mm. Αργότερα, στις αρχές της δεκαετίας του 1980, η Tibbetts στις ΗΠΑ και η Benissad στη Γαλλία συνέχισαν να τελειοποιούν τη διαδικασία κατασκευής του VGCF. Στις ΗΠΑ, οι βαθύτερες μελέτες που εστιάζουν στη σύνθεση και τις ιδιότητες αυτών των υλικών για προηγμένες εφαρμογές έγιναν από τον R. Terry K. Baker. Υποκινήθηκαν από την ανάγκη αναστολής της ανάπτυξης νανοϊνών άνθρακα λόγω των επίμονων προβλημάτων που προκαλούνται από τη συσσώρευση του υλικού σε μια ποικιλία εμπορικών διεργασιών, ειδικά στον συγκεκριμένο τομέα της επεξεργασίας πετρελαίου. Το 1991, όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, οι Ιάπωνες ερευνητές Sumio Iijima, ενώ εργαζόνταν στο NEC, συνέθεσαν κοίλα μόρια άνθρακα και προσδιόρισαν την κρυσταλλική τους δομή. Το επόμενο έτος, αυτά τα μόρια ονομάστηκαν για πρώτη φορά «νανοσωλήνες άνθρακα». Το VGCF παράγεται μέσω ουσιαστικά της ίδιας διαδικασίας παραγωγής με το VGCF, μόνο που η διάμετρος είναι τυπικά μικρότερη από 200 nm. Αρκετές εταιρείες σε όλο τον κόσμο συμμετέχουν ενεργά στην παραγωγή νανοϊνών άνθρακα σε εμπορική κλίμακα και νέες μηχανικές εφαρμογές αναπτύσσονται εντατικά για αυτά τα υλικά, η τελευταία είναι ένα πορώδες σύνθετο υλικό που φέρει νανοϊνες άνθρακα για την αποκατάσταση πετρελαιοκηλίδων.



Εικόνα 18. Νανοϊνες άνθρακα στοιβαγμένου κυπέλλου: ηλεκτρονική μικρογραφία (αριστερά) και μοντέλο (δεξιά).

## Σύνθεση

**Οι νανοϊνες έχουν μέγεθος 50-1000 nm, έχουν μεγάλη επιφάνεια, υψηλό πορώδες, μικρό μέγεθος πόρων και χαμηλή πυκνότητα. Διάφορες προσεγγίσεις για τη σύνθεση νανοϊνών είναι η μοριακή συναρμολόγηση, ο θερμικά επαγόμενος διαχωρισμός φάσεων και η ηλεκτροϊνοποίηση.** Η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (CCVD) ή απλά η CVD με παραλλαγές όπως η θερμική και η υποβοηθούμενη με πλάσμα είναι η κυρίαρχη εμπορική τεχνική για την κατασκευή VGCF και VGCFN. Εδώ, τα μόρια της αέριας φάσης αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες και ο άνθρακας εναποτίθεται παρουσία ενός καταλύτη μετάλλου μεταπτώσεως σε ένα υπόστρωμα όπου πραγματοποιείται η επακόλουθη ανάπτυξη της ίνας γύρω από τα σωματίδια του καταλύτη. Γενικά, αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει ξεχωριστά στάδια όπως αποσύνθεση αερίου, εναπόθεση άνθρακα, ανάπτυξη ινών, πάχυνση ινών, γραφίτιοποίηση και καθαρισμό και καταλήγει σε κοίλες ίνες. Η διάμετρος των νανοϊνών εξαρτάται από το μέγεθος του καταλύτη.

Η διαδικασία CVD για την κατασκευή του VGCF εμπίπτει γενικά σε δύο κατηγορίες: 1<sup>η</sup> διεργασία σταθερού καταλύτη και 2<sup>η</sup> διαδικασία πλωτού καταλύτη (συνεχής). Στην πρώτη διαδικασία που αναπτύχθηκε από τον Tibbetts, ένα μίγμα υδρογονάνθρακα/υδρογόνου/ηλίου πέρασε πάνω από μουλλίτη (κρυσταλλικό πυριτικό αργίλιο) με λεπτές εναποθέσεις σωματιδίων καταλύτη σιδήρου που διατηρήθηκαν στους 1000 °C. Ο υδρογονάνθρακας που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεθάνιο σε συγκέντρωση 15% κατ' όγκο. Η ανάπτυξη ινών σε αρκετά εκατοστά επιτεύχθηκε σε μόλις 10 λεπτά με χρόνο παραμονής αερίου 20 δευτερόλεπτα. Γενικά, το μήκος της ίνας μπορεί να ελεγχθεί από τον χρόνο παραμονής του αερίου στον αντιδραστήρα. Η βαρύτητα και η κατεύθυνση της



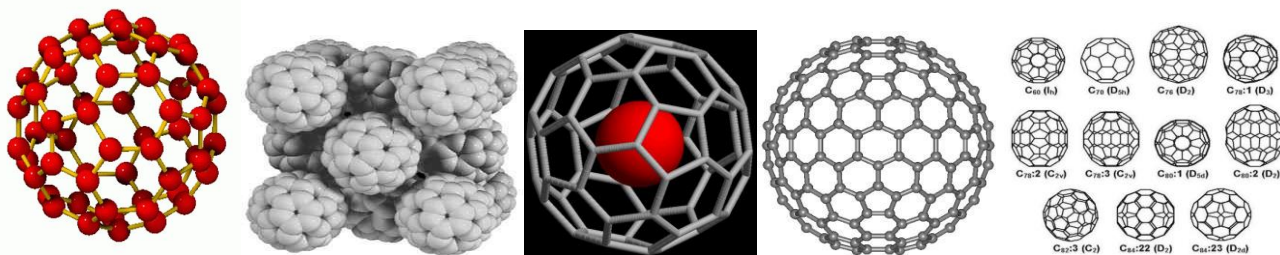
ροής του αερίου συνήθως επηρεάζουν την κατεύθυνση της ανάπτυξης της ίνας. Η διαδικασία συνεχούς ή κυμαινόμενου καταλύτη κατοχυρώθηκε νωρίτερα από την Koyama και την Endo και αργότερα τροποποιήθηκε από τον Hatano και τους συναδέλφους του. Αυτή η διαδικασία συνήθως αποδίδει VGCF με διαμέτρους υπομικρομέτρου και μήκη από λίγα έως 100 μm, κάτι που συμφωνεί με τον ορισμό των νανοϊνών άνθρακα. Χρησιμοποίησαν οργανομεταλλικές ενώσεις διαλυμένες σε έναν πτητικό διαλύτη, όπως το βενζόλιο που θα απέδιδε ένα μείγμα εξαιρετικά λεπτών σωματιδίων καταλύτη (5–25 nm σε διάμετρο) σε αέριο υδρογονάνθρακα, καθώς η θερμοκρασία ανέβαινε στους 1100 °C. Στον κλίβανο, η ανάπτυξη των ινών ξεκινά στην επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη και συνεχίζεται έως ότου συμβεί δηλητηρίαση του καταλύτη από ακαθαρσίες στο σύστημα. Στον μηχανισμό ανάπτυξης ινών που περιγράφεται από τον Baker και τους συνεργάτες του, μόνο το μέρος του σωματιδίου του καταλύτη που εκτίθεται στο μείγμα αερίων συμβάλλει στην ανάπτυξη των ινών και η ανάπτυξη σταματά μόλις καλυφθεί το εκτεθειμένο τμήμα, δηλαδή δηλητηριαστεί ο καταλύτης. Το σωματίδιο του καταλύτη παραμένει θαμμένο στο άκρο ανάπτυξης της ίνας σε τελική συγκέντρωση περίπου μερικών μερών ανά εκατομμύριο. Σε αυτό το στάδιο, λαμβάνει χώρα πάχυνση των ινών. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι ο σίδηρος, συχνά επεξεργασμένος με θείο, υδρόθειο κ.λπ. για να μειωθεί το σημείο τήξης και να διευκολυνθεί η διεύθυνσή του στο υπόστρωμα. [119-122, 124-128, 130-132, 134, 135]

### Εφαρμογές

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά (εφαρμογές με απαιτήσεις υψηλών θερμοκρασιών), σημειώνεται ότι ανάλογα με τα σωματίδια (κόκκοι, σκόνη, ίνες, φύλλα) προσδίδεται στη μήτρα (πολυμερική, κεραμική ή μεταλλική) ακαμψία, ηλεκτρική αγωγιμότητα, θερμική αγωγιμότητα, μικρό επιπλέον βάρος, βελτίωση μηχανικών αντοχών κατά τη διεύθυνση προσανατολισμού, άριστες αντοχές σε κόπωση, αντίσταση σε διαβρωτικούς παράγοντες (όπως οξέα), με τα μόνα μειονεκτήματα, τη μείωση της σκληρότητας και την προσρόφηση υγρασίας. Επομένως, έχουν εφαρμογή ως μέσο πρόσδωσης ανθεκτικότητας στη διάβρωση και ως μέσο πρόσδωσης χαμηλού βάρους και ακαμψίας. Σε πολυμερή συνεισφέρουν στην αντιτυρική προστασία τους, καθώς ένα πυκνό στρώμα ινών αντανάκλα επαρκώς την θερμότητα. νανοΐνες βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη μηχανική στην παραγωγή σύνθετων προϊόντων με μεγαλύτερη αντοχή, π.χ. σε σκυρόδεμα, προσθήκη ίνες άνθρακα μικρού ή μεγάλου μήκους (περισσότερο) προσδίδουν χαμηλή ελαστικότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καλή αντιδιαβρωτική δράση (προστασία χαλύβδινου οπλισμού) και ασθενής θερμοηλεκτρική συμπεριφορά. Στη δόμηση, χρησιμοποιείται ως μέσο ενίσχυσης σε προϋπάρχουσες κατασκευές από χάλυβα, χυτωμένο σίδηρο, ξυλεία και τσιμέντο. Περιτυλίγοντας κίονες με ίνες άνθρακα ως μέσο συγκράτησης προσδίδεται μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και εξαλείφεται η πιθανότητα κατάρρευσης. Τέλος, βρίσκουν εφαρμογή, στην αεροναυπηγική, στη μηχανολογία, στη φαρμακευτική, στην κλωστοϋφαντουργία, στη μηχανική ιστών και σε διάφορα συστήματα χορήγησης φαρμάκων (DDSs), ως ικρίωματα νανοϊνών, ως ηλεκτρόδια, ως πηγές εκπομπής ηλεκτρονίων, σε ακίδες AFM και ως μέσο παράδοσης γονιδίων DNA. [123, 129, 133, 136]

## B. Φουλερένιο

Το φουλερένιο είναι ένα αλλότροπο άνθρακα, ένας συνθετικός κρυσταλλικός σχηματισμός, ο οποίος έχει μια δομή που μοιάζει με αυτήν του γραφίτη, αλλά αντί να περιέχει μόνο εξαγωνικούς δακτυλίους, περιέχει επιπλέον, τηγμένους πενταγωνικούς ή ακόμη και επταγωνικούς. **Τα μόρια των φουλερενίων απαρτίζονται από ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα στην  $sp^2$  κατάσταση, που συνδέονται με απλούς και διπλούς δεσμούς, έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα κλειστό ή μερικώς κλειστό πλέγμα** δηλαδή ένα σφαιρικό μόριο κενό στο εσωτερικό του. Τα φύλλα στρεβλώνονται έτσι σε σφαίρες, ελλείψεις ή κυλίνδρους. Το μόριο μπορεί να είναι μια κούφια σφαίρα, ελλειψοειδής, σωλήνας ή πολλά άλλα σχήματα και μεγέθη. Το γραφένιο (απομονωμένα ατομικά στρώματα γραφίτη), το οποίο είναι ένα επίπεδο πλέγμα κανονικών εξαγωνικών δακτυλίων, μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ακραίο μέλος της ίδιας οικογένειας. **Τα φουλερένια με τοπολογία κλειστού πλέγματος υποδηλώνονται ανεπίσημα με τον εμπειρικό τους τύπο  $C_n$ , όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα.** Ωστόσο, για ορισμένες τιμές του  $n$  μπορεί να υπάρχουν περισσότερα από ένα ισομερή. Ο εικοσαεδρικός κλωβός  $C_{60}H_{60}$  αναφέρθηκε το 1965 ως πιθανή τοπολογική δομή και γύρω στο 1980, ο Sumio Iijima αναγνώρισε το μόριο του  $C_{60}$  από μια εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του. Τα φουλερένια, που ανακαλύφθηκαν το 1985 και δόθηκε το Nobel, στους Curl, Kroto και Smalley, δεν είναι περιοδικά επαναλαμβανόμενες κρυσταλλικές δομές, αλλά καλώς καθορισμένα ξεχωριστά μόρια. Λόγω των χημικών-φυσικών ιδιοτήτων τους, έχουν ευρέως αξιοποιηθεί για τις ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές, χημικές, βιολογικές, και ιατρικές εφαρμογές τους. Είναι χημικά σταθερά λόγω δεσμού, έχουν μεγάλη επιφάνεια, χρησιμοποιούνται για κατάλυση, ως λιπαντικά και φορείς φαρμάκων. Μπορούν να σχηματίσουν κρύσταλλο με ασθενείς δεσμούς Van der Waals και εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα στους 18,4K. Οι ιδιότητες των φουλερενίων, που διακρίνονται σε μπακυμπάλες (buckyballs), μπακυσωλήνες (buckytubes) και νάνομπαντς (nanobuds) ονομάστηκαν από το όνομα του Ρίτσαρντ Μπάκμινστερ Φούλερ (Richard Buckminster Fuller), που κοινοποίησε τις γεωδαισιακές δομές, που θυμίζουν οι δομές των φουλερενίων. Οι μπακυμπάλες είναι μετρίως μεγάλα μόρια που σχηματίζονται από άτομα άνθρακα που συνδέονται τριγωνικά, σχηματίζοντας σφαιροειδείς δομές. Το πιο γνωστό και απλούστερο μόριο είναι το μπακμινστερφουλερένιο  $C_{60}$ , μια δομή σε σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου, που απαρτίζεται από 60 άτομα άνθρακα ανά δομή και λόγω της υψηλής του συμμετρίας εμφανίζει μεγαλύτερη σκληρότητα και από το διαμάντι. Αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα, τα οποία σχηματίζουν μία κλειστή δομή όμοια με την μπάλα ποδοσφαίρου. Ο σχηματισμός τους λαμβάνει χώρα σε ηλεκτρόδια άνθρακα, όπου γίνεται η παραγωγή ηλεκτρικού τόξου. Τα ηλεκτρόδια διαβρώνονται από το πλάσμα και μια μαύρη σκόνη παράγεται σε περιβάλλον ηλίου. Η σκόνη περιέχει φουλερένια, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα με χημικές μεθόδους. Οι μπακυσωλήνες είναι δομικά παρόμοιες με τις μπακυμπάλες, εκτός από το ότι κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται τριγωνικά σε ένα φύλλο που κάμπτεται σχηματίζοντας έναν κούλο κύλινδρο. Τα νάνομπαντς έχουν αναφερθεί για πρώτη φορά το 2007 και είναι υβριδικά υλικά που συνδυάζουν τις ιδιότητες από μπακυμπάλες και μπακυσωλήνες, συνδυάζοντας έτσι σε μια δομή τις ιδιότητες και των δυο απλούστερων δομών.

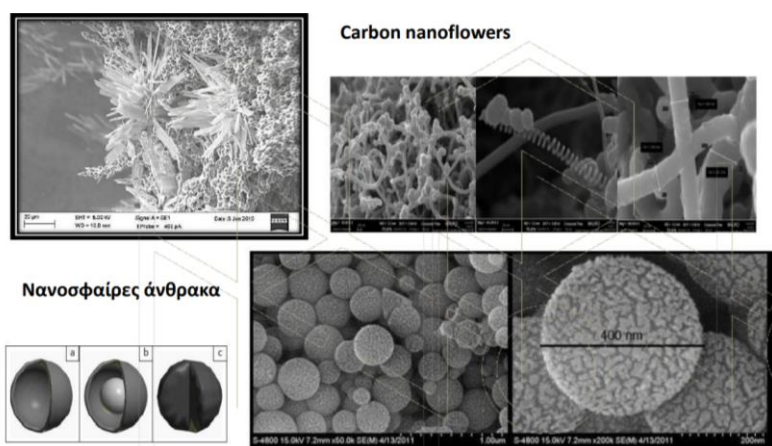


Εικόνα 19.  $C_{60}$  – δομές φουλερενίων

Υπάρχουν δύο μεγάλες οικογένειες φουλερενίων, με αρκετά διακριτές ιδιότητες και εφαρμογές: οι κλειστές μπάκες και οι κυλινδρικοί νανοσωλήνες άνθρακα με ανοιχτό άκρο. Ωστόσο, υπάρχουν **υβριδικές δομές μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών, όπως νανοσωλήνες άνθρακα** - νανοσωλήνες που καλύπτονται από ημισφαιρικά πλέγματα ή μεγαλύτερα «buckybuds». Τα buckyballs και οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ως δομικά στοιχεία για μια μεγάλη ποικιλία παραγώγων και μεγαλύτερες δομές, όπως τα ένθετα buckyballs («carbon nano-κρεμμύδια» ή «buckyonions») που προτείνονται για λιπαντικά, οι ένθετοι νανοσωλήνες άνθρακα («μεγασωλήνες άνθρακα»), τα συνδεδεμένα διμερή «μπάλας και αλυσίδας» (δύο μπάλες που συνδέονται με μια αλυσίδα άνθρακα) και τα δαχτυλίδια από buckyball που συνδέονται μεταξύ τους.

**Οι νανοσωλήνες άνθρακα (buckytubes) είναι δομικά παρόμοιοι με τους buckyballs, με τη διαφορά ότι κάθε άτομο συνδέεται τριγωνικά σε ένα καμπύλο φύλλο που σχηματίζει έναν κούλο κύλινδρο.** Τα νανοπαπτα είναι ένα πρόσφατα δημιουργημένο υλικό που συνδυάζει δύο αλλότροπα άνθρακα που είχαν ανακαλυφθεί προηγουμένως: **νανοσωλήνες άνθρακα και φουλερένια.** Σε αυτό το νέο υλικό, «μπομπούκια» που μοιάζουν με φουλερένιο **συνδέονται ομοιοπολικά στα εξωτερικά πλευρικά τοιχώματα του υποκείμενου νανοσωλήνα άνθρακα.** Αυτό το υβριδικό υλικό έχει **χρήσιμες ιδιότητες τόσο των φουλερενίων όσο και των νανοσωλήνων άνθρακα.** Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι είναι εξαιρετικά καλοί εκπομποί πεδίου. **Στα σύνθετα υλικά, τα προσαρτημένα μόρια φουλερενίου μπορεί να λειτουργούν ως μοριακές άγκυρες αποτρέποντας την ολίσθηση των νανοσωλήνων, βελτιώνοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού.** Το carbon reaperd είναι ένα νέο υβριδικό υλικό άνθρακα που παγιδεύει το φουλερένιο μέσα σε έναν νανοσωλήνα άνθρακα. Μπορεί να έχει ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες με θέρμανση και ακτινοβολία και επιπλέον να εφαρμοστεί ως ταλαντωτής κατά τη διάρκεια θεωρητικών ερευνών και προβλέψεων. Τα **Nanotori** προβλέπεται να έχουν πολλές μοναδικές ιδιότητες, όπως μαγνητικές ροπές 1000 φορές μεγαλύτερες από αυτές που αναμενόταν προηγουμένως για ορισμένες συγκεκριμένες ακτίνες. Οι ιδιότητες όπως η μαγνητική ροπή, η θερμική σταθερότητα κ.λπ. ποικίλλουν ευρέως ανάλογα με την ακτίνα του δακτυλίου και την ακτίνα του σωλήνα. **Οι νανοσωλήνες άνθρακα από γραφαινωμένο είναι ένα σχετικά νέο υβρίδιο που συνδυάζει φύλλα γραφίτη που αναπτύσσονται κατά μήκος των πλευρικών τοιχωμάτων πολυτοιχωμάτων ή CNT τύπου μπαμπού.** Η πυκνότητα του φυλλώματος μπορεί να ποικίλλει ως συνάρτηση των συνθηκών εναπόθεσης (π.χ. θερμοκρασία και χρόνος) με τη δομή τους να κυμαίνεται από μερικά στρώματα γραφενίου (< 10) έως παχύτερα, πιο γραφίτη. **Το θεμελιώδες πλεονέκτημα μιας ολοκληρωμένης δομής γραφενίου-CNT είναι το τρισδιάστατο πλαίσιο υψηλής επιφάνειας των CNT σε συνδυασμό με την υψηλή πυκνότητα ακμών του γραφενίου.** Η εναπόθεση υψηλής πυκνότητας φυλλωμάτων γραφενίου κατά μήκος των ευθυγραμμισμένων CNTs μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη συνολική χωρητικότητα φόρτισης ανά μονάδα ονομαστικής επιφάνειας σε σύγκριση με άλλες νανοδομές άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CSCNTs) διαφέρουν από άλλες οιονεί 1D δομές άνθρακα, οι οποίες συνήθως συμπεριφέρονται ως οιονεί μεταλλικοί αγωγοί ηλεκτρονίων. Τα CSCNT εμφανίζουν ημιαγωγική συμπεριφορά λόγω της μικροδομής στοίβαξης των στρωμάτων γραφενίου. [137-143]

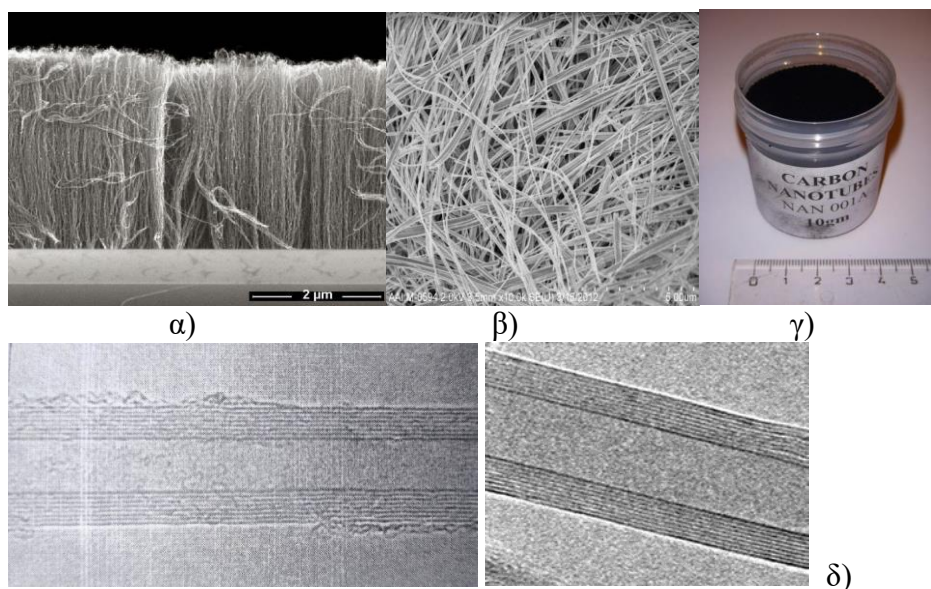
Μια άλλη αλλοτροπική μορφή, ο «**νανοαφρός άνθρακα**» (carbon nanofoam), που είναι μια σιδηρομαγνητική αλλομορφή του άνθρακα, ανακαλύφθηκε το 1997. Αποτελείται από χαμηλής πυκνότητας συγκροτήματα ατόμων άνθρακα, συγκρατημένες με ένα χαλαρό τρισδιάστατο δίκτυο, στο οποίο τα άτομα συνδέονται τριγωνικά σε εξαμελείς (ή και επταμελείς) δακτυλίους. Είναι ανάμεσα στα ελαφρύτερα γνωστά στερεά σώματα, με πυκνότητα περίπου  $2 \text{ kg/m}^3$ . Παρομοίως, ο «**υαλώδης άνθρακας**» (glassy) περιέχει ένα υψηλό ποσοστό πορωσιμότητας, αλλά σε αντιδιαστολή με τον κανονικό γραφίτη στον οποίο τα γραφιτικά «φύλλα» είναι ενωμένα μεταξύ τους, όπως οι σελίδες σε ένα βιβλίο, στον υαλώδη άνθρακα έχουν μια πιο τυχαία διάταξη. Στο «**καρβύνιο**» (carbyne) ή «**γραμμικό ακετυλενικό άνθρακα**» (linear acetylenic carbon) τα «μόρια» έχουν δομή  $-(C\equiv C)_n-$ . Ο άνθρακας σε αυτήν την αλλομορφή του έχει υβριδισμό  $sp$  και είναι ένα πολυμερές με εναλλαγή απλών και τριπλών δεσμών. Αυτή η αλλομορφή παρουσιάζει ένα αξιόλογο ενδιαφέρον για τη νανοτεχνολογία, γιατί ο συντελεστής ελαστικότητας Young (καρβύνιο) είναι 40πλάσιος από αυτό του σκληρότερου γνωστού φυσικού υλικού, δηλαδή του διαμαντιού. Το 2015, δημιουργήθηκε ο **άνθρακας Q** (Q-carbon), με επίδραση υψηλής ενέργειας και χαμηλής διάρκειας παλμού λέιζερ σε σκόνη άμορφου άνθρακα. Ο άνθρακας Q αναφέρθηκε ότι παρουσιάζει σιδηρομαγνητισμό, φθορισμό και σκληρότητα ανώτερη του διαμαντιού. [96, 101]



Εικόνα 20. Εξωτικές δομές νανοάνθρακα.

### C. Νανοσωλήνες άνθρακα

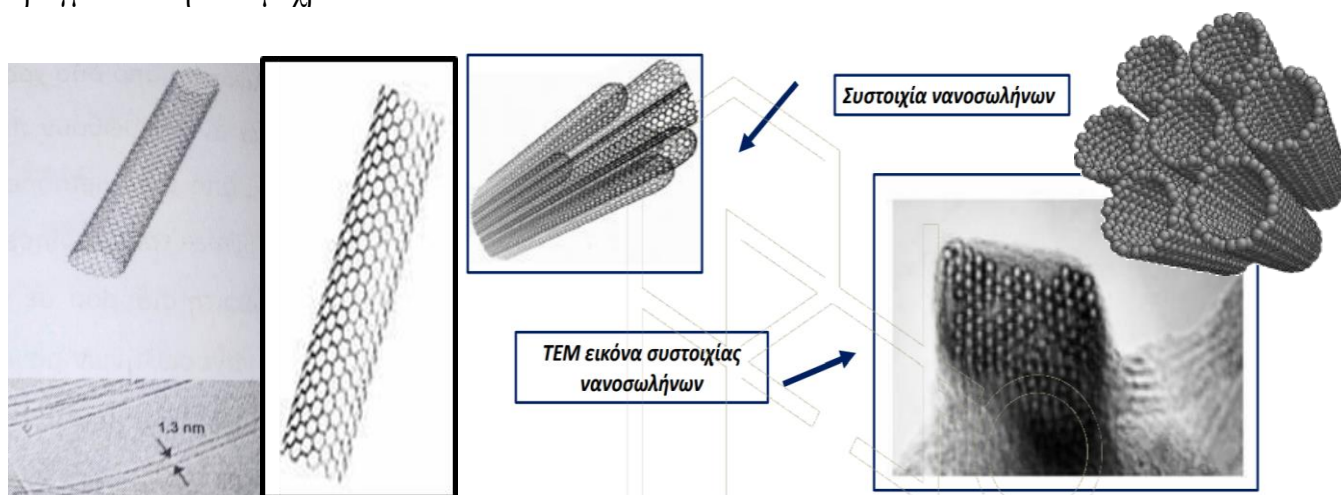
Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), θεωρούνται μια νέα μορφή υλικού άνθρακα με μοναδικές ιδιότητες. Ως νέο υλικό άνθρακα στον 21<sup>ο</sup> αιώνα, **οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), μεταξύ άλλων νανοϋλικών, παρουσιάζουν τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον, λόγω των εξαιρετικών οπτικών, ηλεκτρικών, μαγνητικών, θερμικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους και αποτελούν μέλη της οικογένειας των φουλερενίων.** Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά το **1991 από τον S.Iijima** στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία. Ο Iijima επανέλαβε τα πειράματα που είχαν χρησιμοποιηθεί για την μαζική παραγωγή του C<sub>60</sub>, δηλαδή εξάτμιση ηλεκτροδίων γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου σε μερική ατμόσφαιρα ηλίου. Εστίασε την προσοχή του όμως όχι στην σχηματιζόμενη αιθάλη, αλλά στο υλικό εναπόθεσης που δημιουργούνταν πάνω στην κάθοδο. Χρησιμοποιώντας για τις παρατηρήσεις του υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης δέσμης (HRTEM) και περίθλαση ηλεκτρονίων διαπίστωσε τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. οι νανοσωλήνες αυτοί αποτελούνταν από ομοαξονικούς κυλίνδρους, το μήκος των οποίων έφτανε το ένα μικρόμετρο, ενώ η μικρότερη διάμετρος που παρατηρήθηκε ήταν 2,2 nm (εικόνα 21). Το γεγονός αυτό προανήγγειλε την εισαγωγή πολλών επιστημόνων στο πεδίο των νανοσωλήνων άνθρακα, λόγω των σημαντικών δομών και ιδιοτήτων που ίσως έδιναν έδαφος σε μοναδικές μελλοντικές εφαρμογές.



**Εικόνα 21.** α-γ) Μορφές νανοσωλήνων άνθρακα - δ) πολλαπλών τοιχωμάτων - πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (MWCNTs): Ομοαξονικούς κυλίνδρους με μήκος μm, DMCWNTs: 2-100nm, Οι διαδοχικές ομοαξονικές κυλινδρικές επιφάνειες απέχουν μεταξύ τους 3,4 Å

Χρειάστηκε λιγότερο από δύο χρόνια (1993), ώστε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος να ανακαλυφθούν πειραματικά πάλι από τον Iijima και την ομάδα του και από τους Bethune και συνεργάτες στο εργαστήριο IBM στο Almaden. Ο Iijima τροποποίησε την μέθοδο παραγωγής χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια γραφίτη-σιδήρου σε μερική ατμόσφαιρα μεθανίου-αργού. Η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος που παρατήρησε ήταν ~1,4 nm (εικόνα 22). Η ομάδα του Bethune χρησιμοποίησε, επίσης την τεχνική εκφόρτισης τόξου και παρήγαγε σημαντική ποσότητα νανοσωλήνων μονού τοιχώματος. **Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος αποτελούν την δομική μονάδα των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων και είναι θεμελιώδους σημασίας.** Υπήρξαν η βάση για ένα μεγάλο αριθμό θεωρητικών μελετών και προβλέψεων που είχαν προηγηθεί της πειραματικής παρατήρησης τους. Η πιο χαρακτηριστική από αυτές τις θεωρητικές προβλέψεις ήταν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να είναι είτε ημιαγωγικής είτε μεταλλικής συμπεριφοράς αναλόγως των γεωμετρικών χαρακτηριστικών, δηλαδή την διάμετρο και τον προσανατολισμό των εξαγώνων τους σε σχέση με τον άξονα του νανοσωλήνα (χειρική γωνία). Αν και

οι προβλέψεις αυτές που αφορούσαν τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες έγιναν το 1992, το 1998 επιβεβαιώθηκαν πειραματικά. Το 1996 ο Smalley και συνεργάτες στο Πανεπιστήμιο Rice συνέθεσαν επιτυχώς υψηλής ποιότητας συστοιχίες ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, με μια μικρή κατανομή διαμέτρου και σε κλίμακα του 1-10 g. Οι νανοσωλήνες που παρήχθησαν ήταν κυρίως με την μορφή σχοινιών» (ropes) που αποτελούνταν από δεκάδες ξεχωριστούς νανοσωλήνες διαμέτρου ~1,4 nm, πυκνά στοιβαγμένους σε εξαγωνικούς κρυστάλλους μέσω των αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Αυτό υπήρξε ένα μεγάλο επιστημονικό άλμα γιατί κατέστησε δυνατή την διεξαγωγή πολλών ευαίσθητων πειραμάτων τα οποία ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθούν μέχρι τότε.



**Εικόνα 22.** Αριστερά – Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος (πάνω) και φωτογραφία από T.E.M νανοσωλήνα διαμέτρου 1,3 nm (κάτω). Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες (SWCNTs): • Κυλινδρικό κέλυφος με πάχος όσο αυτό ενός μόνο ατόμου, DSWCNTs: 0,6-2,0 nm, Δεξιά - φωτογραφία από T.E.M συστοιχίας νανοσωλήνων μονού τοιχώματος.

### Οι δομές των νανοσωλήνων άνθρακα

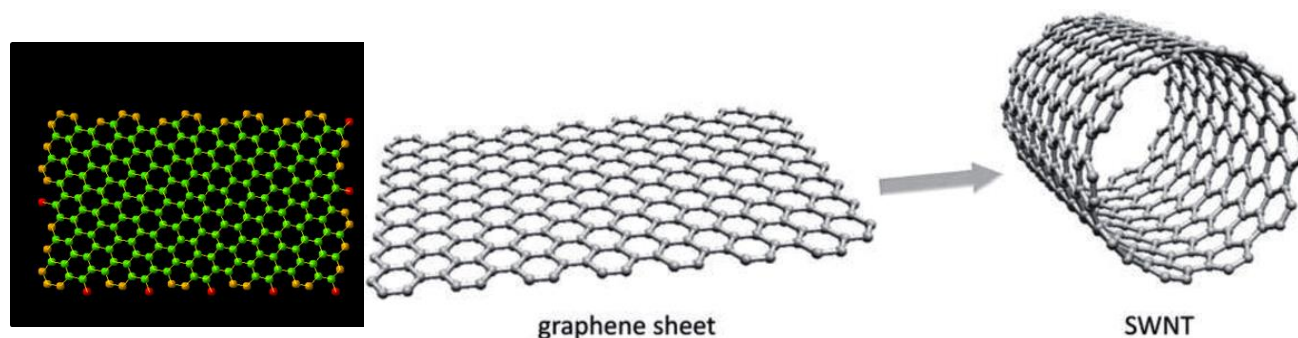
Οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται αλλότροπα άνθρακα, ενδιάμεσα μεταξύ κλωβών φουλερενίου και των επίπεδων φύλλων γραφενίου. Ένας νανοσωλήνας άνθρακα (CNT) είναι μια δομή μοριακής κλίμακας που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα ή περισσότερα κυλινδρικά στρώματα, ενωμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς, έτσι ώστε να σχηματίζεται ένας κοίλος σωλήνας μέχρι μερικές εκατοντάδες νανόμετρα σε διάμετρο. Οι νανοσωλήνες είναι αναδιπλούμενα φύλλα όμοια με του γραφίτη, το κυλινδρικό τμήμα των οποίων αποτελείται αποκλειστικά από εξαγωνικούς δακτυλίους, ενώ τα άκρα κλείνουν με την συμμετοχή των πενταγώνων. Όπως και στον γραφίτη τα άτομα του άνθρακα είναι  $sp^2$  υβριδισμένα. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα άκρα έχουν ημισφαιρικό σχήμα, σαν το μισό του μορίου του φουλερενίου. Συνηθέστερα, όμως έχουν επίπεδη μορφή με ένα δακτύλιο από πεντάγωνα στο όριο μετάβασης προς το κυλινδρικό τμήμα του μορίου. Οι πολλαπλοί τρόποι αναδίπλωσης του γραφιτικού φύλλου προς τον σχηματισμό του κυλινδρικού τμήματος του σωλήνα δίνουν διαφορετικές δομές σωλήνων (εικόνας 23, 24 και 25). Όταν νανοσωλήνες ομαδοποιούνται, ονομάζονται συστοιχίες νανοσωλήνων (nanotubes bundles). Υπάρχουν δύο ειδών, **μονού τοιχώματος (SWCNTs)** και **πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs)**.

**Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, οι οποίοι έχουν ένα κυλινδρικό κέλυφος με πάχος όσο αυτό ενός μόνο ατόμου, μπορούν να θεωρηθούν σαν η θεμελιώδη δομική μονάδα.** Η διάμετρος τους μπορεί να κυμαίνεται από **0,6 έως 2,0 nm**, ενώ έχουν αναφερθεί μικρότερες (0,4 nm) και μεγαλύτερες τιμές (3,0 nm). Οι νανοσωλήνες άνθρακα ενός τοιχώματος μπορούν να θεωρηθούν ως αποκοπές από ένα δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα ατόμων άνθρακα που τυλίγονται κατά μήκος ενός από τα

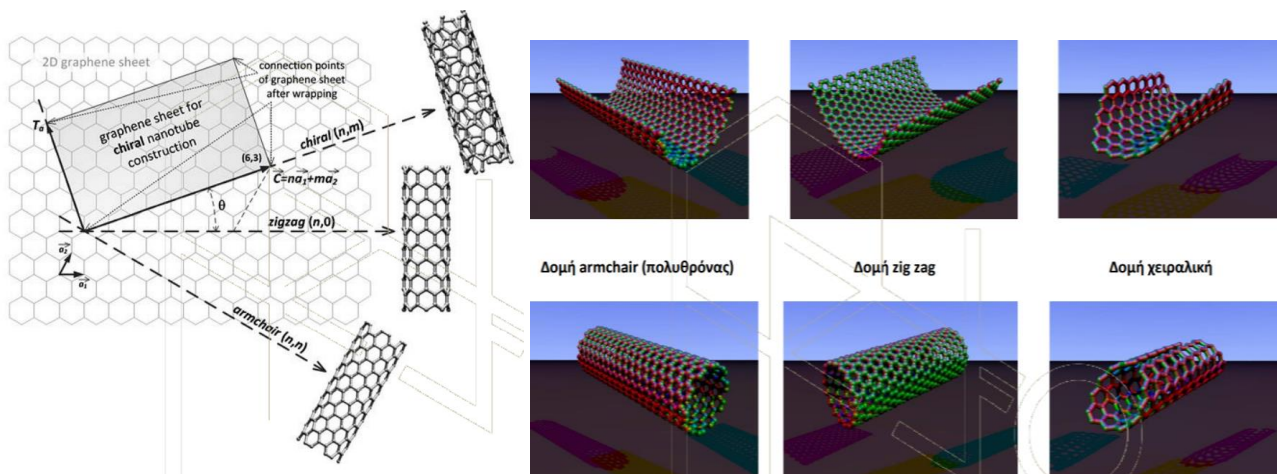
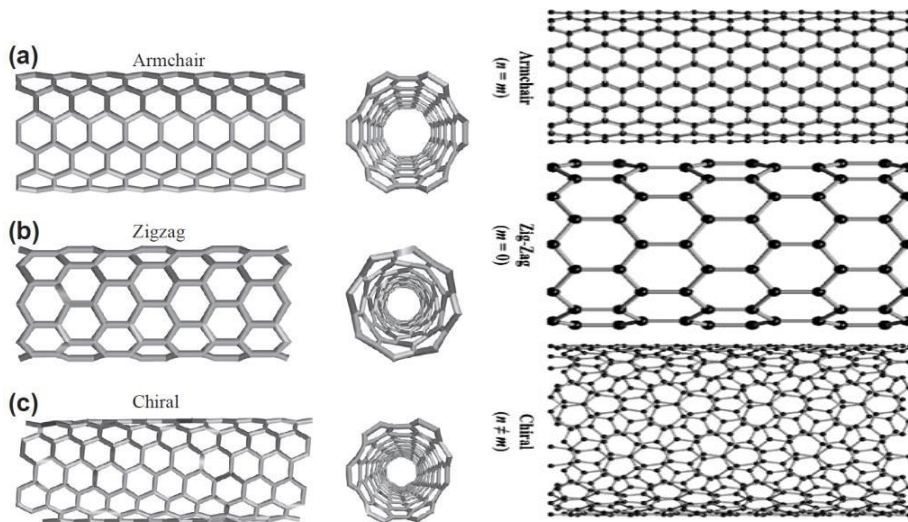
διανύσματα πλέγματος Bravais του εξαγωνικού πλέγματος για να σχηματίσουν έναν κοίλο κύλινδρο. Σε αυτήν την κατασκευή, επιβάλλονται περιοδικές οριακές συνθήκες σε όλο το μήκος αυτού του κυλινδρικού διανύσματος για να δώσουν ένα πλέγμα με ελικοειδή συμμετρία άψογα συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα στην επιφάνεια του κυλίνδρου. Μεμονωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα ευθυγραμμίζονται φυσικά σε «σχοινιά» που συγκρατούνται μεταξύ τους από σχετικά αδύναμες δυνάμεις van der Waals. **Η δομή ενός ιδανικού (απεριόριστου μήκους) νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος είναι αυτή ενός κανονικού εξαγωνικού πλέγματος που σχεδιάζεται σε μια άπειρη κυλινδρική επιφάνεια, του οποίου οι κορυφές είναι οι θέσεις των ατόμων άνθρακα.** Δεδομένου ότι το μήκος των δεσμών άνθρακα-άνθρακα είναι αρκετά σταθερό, υπάρχουν περιορισμοί στη διάμετρο του κυλίνδρου και στη διάταξη των ατόμων σε αυτόν.

**Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs)** αποτελούνται από **ένθετους νανοσωλήνες άνθρακα ενός τοιχώματος**, δηλαδή ομοαξονικούς κυλίνδρους με μήκος δέκατα του μικρομέτρου αλλά διαμέτρους οι οποίες έχουν συνήθως τιμές από 2-100 nm. **Οι διαδοχικές ομοαξονικές κυλινδρικές επιφάνειες απέχουν μεταξύ τους 3,4 Å.** τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη από την απόσταση των φύλλων γραφίτη που είναι 3,35Å. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε από τον Iijima στον συνδυασμό της καμπυλότητας του γραφιτικού φύλλου και στις ασθενέστερες δυνάμεις van der Waals που ασκούνται ανάμεσα στους διαδοχικούς κυλίνδρους. Αν δεν είναι πανομοιότυποι, αυτοί οι σωλήνες είναι πολύ παρόμοιοι με τις μακριές ευθείες και παράλληλες στρώσεις άνθρακα του Oberlin, του Endo και του Koyama που κυλινδρικά τυλίγονται γύρω από έναν κοίλο σωλήνα. Ένας νανοσωλήνας άνθρακα ενός τοιχώματος (SWCNT), όπως προαναφέρθηκε, έχει ένα ενιαίο κυλινδρικό στρώμα ατόμων, που αποτελείται από ένα μόνο μόριο, με διάμετρο στην περιοχή ενός νανομέτρου και για να σχηματιστεί απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες. Ένας νανοσωλήνας άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) μπορεί να αποτελείται από δύο ή περισσότερους ένθετους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, που ενώνονται κυρίως με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις. ή μπορεί να είναι ένα μόνο φύλλο που μοιάζει με γραφένιο τυλιγμένο πολλές φορές γύρω από μια κυλινδρική κοιλότητα.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (DWCNTs) αποτελούν μια ειδική κατηγορία νανοσωλήνων επειδή η μορφολογία και οι ιδιότητές τους είναι παρόμοιες με αυτές των SWCNTs, αλλά είναι πιο ανθεκτικοί στις χημικές ουσίες. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν είναι απαραίτητο να εμβολιαστούν χημικές λειτουργίες στην επιφάνεια των νανοσωλήνων (λειτουργικότητα) για να προστεθούν ιδιότητες



**Εικόνα 23.** Μία αναπαράσταση αναδίπλωσης του γραφιτικού φύλλου προς το σχηματισμό νανοσωλήνα.

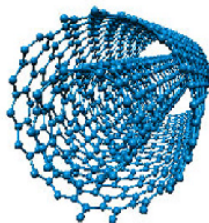


**Εικόνα 24.** Οι τρεις δυνατές δομές νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης προκύπτει η ονοματολογία και ο χαρακτηρισμός του νανοσωλήνα.

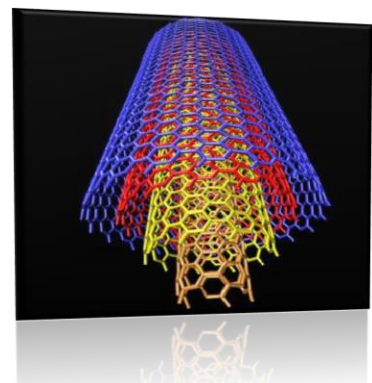
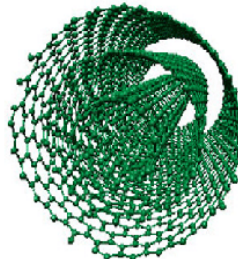
single-walled carbon nanotube (SWCNT)



double-walled carbon nanotube (DWCNT)



triple-walled carbon nanotube (TWCNT)



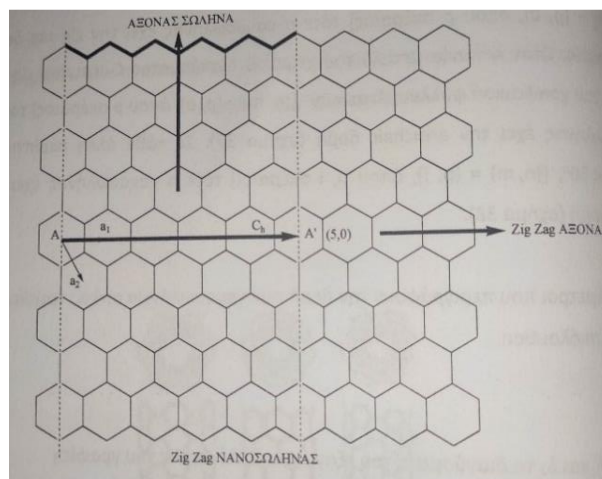
**Εικόνα 25.** SWCNT, DWCNT, TWCNT



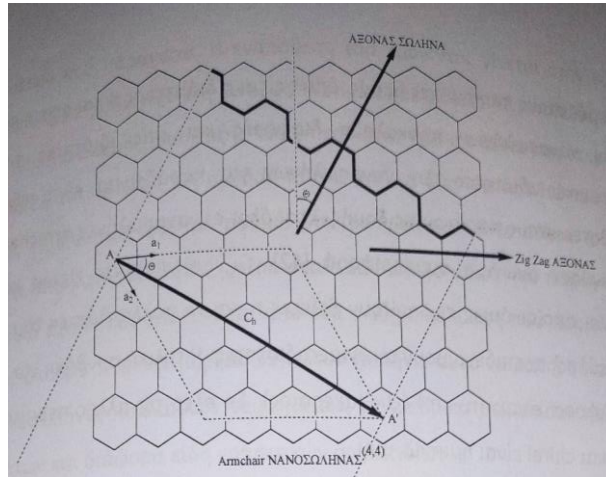
Η δομή ενός νανοσωλήνα μονού τοιχώματος μπορεί να κατανοηθεί χρησιμοποιώντας το χειρικό διάνυσμα  $C_h$ , το οποίο δίνεται από την σχέση,  $C_h = na_1 + ma_2$ , και ορίζεται ως το διάνυσμα πάνω σε ένα γραφικό φύλλο που ορίζει τα δύο σημεία ένωσης κατά την αναδίπλωση του φύλλου για τον σχηματισμό του κυλίνδρου (όπου  $n$ ,  $m$  οι δείκτες του νανοσωλήνα και  $a_1$ ,  $a_2$ , τα διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφικού φύλλου) που καθορίζουν τη διεύθυνση, κατά την οποία γίνεται η δίπλωση. Το χειρόμορφο διάνυσμα αυτό συνδέει δύο κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες θέσεις στο δισδιάστατο γραφικό φύλλο. Ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης προκύπτει επίσης η ονοματολογία και ο χαρακτηρισμός του νανοσωλήνα. Προκειμένου να περιγραφεί η δομή ενός νανοσωλήνα αρκεί να οριστεί το  $C_h$ . Οι δείκτες  $n$ ,  $m$  αντιπροσωπεύουν το επαναλαμβανόμενο κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο καθορίζει την διάμετρο και την ελικοειδή μορφή κατά μήκος του άξονα του σωλήνα (helicity). Όταν η γωνία μεταξύ του χειρικού διανύσματος  $C_h$  και του zig zag άξονα του γραφικού φύλλου είναι  $\pm 30^\circ$  [( $n$ ,  $m$ ) = ( $p$ ,  $p$ ), όπου  $p$  ακέραιος], τότε ο νανοσωλήνας έχει την zig zag δομή (εικόνα 26). Όταν η γωνία μεταξύ του χειρικού διανύσματος  $C_h$  και του zig zag άξονα του γραφικού φύλλου είναι  $\pm 30^\circ$  [( $n$ ,  $m$ ) = ( $p$ ,  $p$ ), όπου  $p$  ακέραιος], τότε ο νανοσωλήνας έχει την armchair δομή (εικόνα 27). Σε κάθε άλλη περίπτωση,  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ , [( $n$ ,  $m$ ) = ( $p$ ,  $i$ ), όπου  $p$ ,  $i$  ακέραιοι], τότε ο νανοσωλήνας έχει την chiral δομή (εικόνα 28). Αν  $m = 0$ , τότε ο νανοσωλήνας ονομάζεται ( $n,0$ ) zigzag, ενώ για την περίπτωση  $m = n$  ονομάζεται ( $n,n$ ) armchair. Τέλος, για  $n \neq m$  εμφανίζεται η κατηγορία των chiral νανοσωλήνων.

Οι παράμετροι που περιγράφουν την δομή των νανοσωλήνων απλού τοιχώματος είναι οι ακόλουθοι:

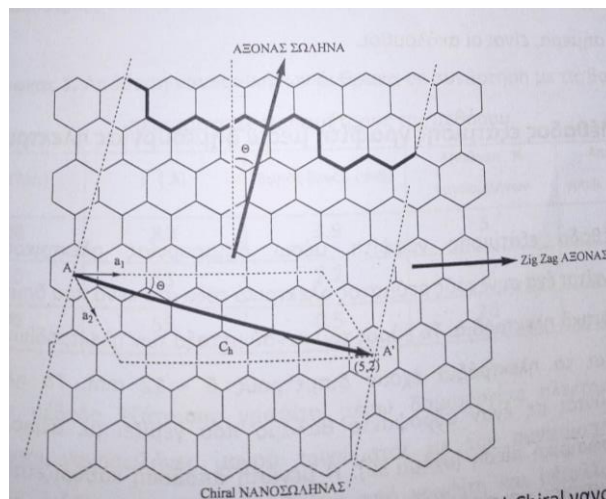
- ✓ Διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφίτη  $a_1$  και  $a_2$
- ✓ Το μήκος του κάθε διανύσματος που δίνεται από την σχέση:  $a = \sqrt{3}a_{c-c} = 2.49\text{\AA}$ , όπου  $a_{c-c} = 1.44\text{\AA}$
- ✓  $C_h$ , το χειρικό διάνυσμα  $C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$
- ✓  $L$ , το μήκος του χειρικού διανύσματος  $L = |C_h| a \sqrt{(n^2 + m^2 + nm)}$
- ✓  $D_t$ , η διάμετρος του σωλήνα  $d_t = L/\pi$
- ✓  $\theta$ , η χειρική γωνία  $\tan\theta = \sqrt{3}m/2n+m$



**Εικόνα 26.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του (5,0) zig zag νανοσωλήνα απλού τοιχώματος, η οποία δείχνει τα δύο σημεία ένωσης κατά την αναδίπλωση του γραφικού φύλλου για τον σχηματισμό του κυλίνδρου.

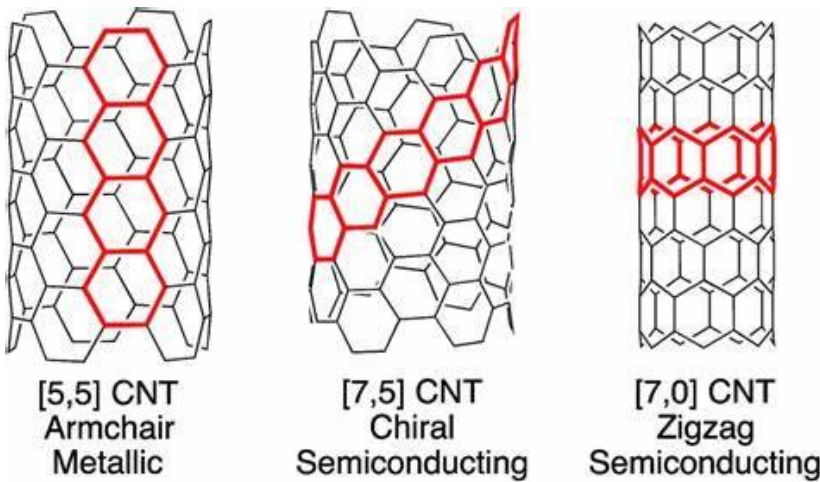


**Εικόνα 27.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του (4,4) Armchair νανοσωλήνα απλού τοιχώματος, η οποία δείχνει τα δύο σημεία ένωσης κατά την αναδίπλωση του γραφιτικού φύλλου για τον σχηματισμό του κυλίνδρου.



**Εικόνα 28.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του (5,2) Chiral νανοσωλήνα απλού τοιχώματος, η οποία δείχνει τα δύο σημεία ένωσης κατά την αναδίπλωση του γραφιτικού φύλλου για τον σχηματισμό του κυλίνδρου.

Διαφορές στους παράγοντες όπως είναι η **διάμετρος** και η **χειρική γωνία  $\theta$**  των νανοσωλήνων, προκαλούν διαφορές και στις ιδιότητές τους. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων για παράδειγμα είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στους παράγοντες δομής. Έτσι, όλοι οι νανοσωλήνες armchair δομής επιδεικνύουν αγώγιμη συμπεριφορά. Οι νανοσωλήνες zigzag και chiral δομής, οι οποίοι όμως εμφανίζουν δείκτες  $n$  και  $m$  πολλαπλάσιες του τρία π.χ. (3,0), (6,3) κλπ επιδεικνύουν αγώγιμες ιδιότητες. Η τελική συνθήκη για αγώγιμη συμπεριφορά είναι:  $(n-m)/3=(\text{ακέραιος})$ . Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, οι zigzag και chiral είναι ημιαγώγιμοι (εικόνα 29).



Εικόνα 29. . Ο τρόπος αναδίπλωσης καθορίζει και σημαντικό μέρος των ιδιοτήτων (μεταλλικοί ή ημιαγωγάμοι CNTs). Armchair-metallic, Chiral-Semiconducting, Zigzag Semiconducting CNTs

### Τρόποι παρασκευής νανοσωλήνων

Οι πιο σημαντικοί μέθοδοι σύνθεσης των νανοσωλήνων που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα, είναι οι ακόλουθοι.

1. Μέθοδος εξάτμισης γραφίτη μέσω δημιουργίας ηλεκτρικού τόξου
2. Μέθοδος εξάτμισης γραφίτη με υψηλής ισχύος λέιζερ
3. Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με ηλεκτρόλυση
4. Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση ηλιακής ενέργειας
5. **Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) – πυρόλυση υδρογονανθράκων**

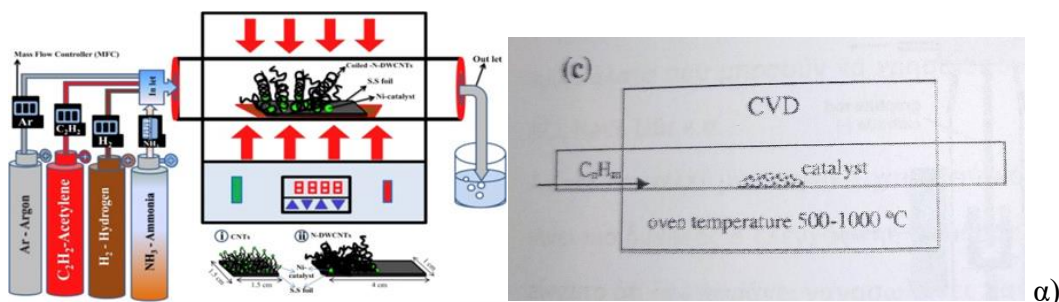
**Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) - πυρόλυση υδρογονανθράκων.** Σε διάφορες εφαρμογές όπως στην νανοηλεκτρονική απαιτείται ελεγχόμενη ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα. Έχουν χρησιμοποιηθεί πολυάριθμες μέθοδοι για τη σύνθεση CNTs σε μεγάλες ποσότητες, συμπεριλαμβανομένης της εκκένωσης τόξου με βάση το πλάσμα και της αφαίρεσης με λέιζερ, επιπλέον των θερμικών μεθόδων, όπως η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η ενισχυμένη χημική εναπόθεση ατμών (PECVD), η καταλυτική αλκοόλη CVD (ACCVD), υδροθερμική ή ηχοχημική διεργασία και δυσαναλογία/μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υψηλής πίεσης (HiPCO). Ωστόσο, η μέθοδος CVD έχει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. Η μέθοδος ανάπτυξης **χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD) είναι δημοφιλής**, καθώς αποδίδει υψηλή ποσότητα και έχει έναν **βαθμό ελέγχου της διαμέτρου, του μήκους και της μορφολογίας**. Χρησιμοποιώντας καταλύτες σωματιδίων, μεγάλες ποσότητες νανοσωλήνων μπορούν να συντεθούν με αυτές τις μεθόδους, αλλά η επίτευξη της επαναληψιμότητας γίνεται μείζον πρόβλημα με την ανάπτυξη CVD. **Ο ρυθμός παραγωγής νανοσωλήνων σε έναν αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης όπως η θερμοκρασία, η πίεση, τα επίπεδα καταλύτη και η μορφολογία και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Αυτές οι συνθήκες αντίδρασης μπορεί να ποικίλλουν σε ολόκληρο τον αντιδραστήρα CVD.** Η μοντελοποίηση αυτών των συστημάτων θα προσφέρει σημαντικά βοήθημα στην επιστημονική κατανόηση και τη μηχανική κλιμάκωση αυτών των συσκευών. Η CVD είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος σύνθεσης νανοδομών (νανοσωλήνες άνθρακα κ.λπ.), με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις στη σύνθεση νανοδομής άνθρακα: Προσέγγιση υποστηριζόμενου καταλύτη (π.χ. ακετυλένιο - σωματίδια Fe / αλουμίνα) και προσέγγιση πλωτού καταλύτη (π.χ. καμφορά - Ferrocene), όπως παρουσιάζει: **υψηλή παραγωγικότητα, έλεγχος της δομής του τελικού προϊόντος, δυνατότητα χρήσης ευρείας γκάμα πηγών άνθρακα σε**

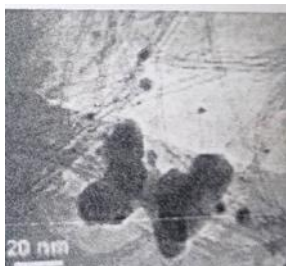
οποιαδήποτε φυσική κατάσταση (στερεό, υγρό, αέριο) και καταλύτες και δυνατότητα παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα.

Αποδίδονται συνοπτικά τα βήματα της διαδικασίας CVD: 1. Εισαγωγή στο θάλαμο του αντιδραστήριου αερίου, 2. Τα αέρια που αντιδρούν εισάγονται στον αντιδραστήρα υπό συνθήκες εξαναγκασμένης ροής, 3. Απορρόφηση δραστικών αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος, 4. Η χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια επαφής και τέλος, 5. Απορρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης. Αναλυτικότερα, η συσκευή που χρησιμοποιείται στην τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών αποτελείται από έναν σωλήνα χαλαζία (quartz) διαμέτρου 2,5 – 5 cm τοποθετημένο σε έναν κυλινδρικό φούρνο ικανό να διατηρεί την θερμοκρασία  $\pm 1^\circ\text{C}$  σε μία ζώνη 25 cm. Στο εσωτερικό του σωλήνα χαλαζία τοποθετείται το υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες. Η ανάπτυξη αυτή γίνεται με την παρουσία σωματιδίων κατάλληλου καταλύτη που τοποθετούνται στο υπόστρωμα είτε με διαλύματα που τα περιέχουν, είτε με άλλες φυσικές τεχνικές.

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες είναι κυρίως Fe, Ni, Co, και Mo διότι σε υψηλές θερμοκρασίες ο άνθρακας εμφανίζει ορισμένη διαλυτότητα σε αυτά. Η πηγή του άνθρακα συνήθως είναι κάποιος υδρογονάνθρακας όπως μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο ή και ανώτερος υδρογονάνθρακας ο οποίος εισέρχεται στον φούρνο άμεσα στην επιθυμητή θερμοκρασία. Στην θερμοκρασία αυτή (500-1000  $^\circ\text{C}$ ) τα άτομα του άνθρακα διαλύονται στο μεταλλικό καταλύτη, οπότε σχηματίζεται ανθρακομεταλλικό στερεό διάλυμα. Όταν το διάλυμα κορεστεί ο άνθρακας καθιζάνει και σχηματίζει κυρίως σωληνοειδείς δομές (εικόνα 30).

Ο σχηματισμός των σωληνοειδών δομών εννοείται ενεργειακά σε σχέση με άλλες δομές άνθρακα, επειδή οι δομές αυτές δεν περιέχουν ελεύθερους δεσμούς. Μία παραλλαγή αυτής της τεχνικής είναι τα σωματίδια του καταλύτη να ψεκάζονται μέσα στο ρεύμα του εισερχόμενου στον φούρνο υδρογονάνθρακα. Ως πηγή του καταλύτη χρησιμοποιούνται οργανομεταλλικές ενώσεις όπως το φερροκένιο, το νικελοκένιο, το κοβαλτοκένιο κ.α. Πρώτοι ο Sen και οι συνεργάτες του ανέφεραν την παραγωγή νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων με την μέθοδο αυτή χρησιμοποιώντας φερροκένιο και νικελοκένιο και σαν πρόσθετη πηγή άνθρακα βενζόλιο. Έχει διαπιστωθεί ότι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος μπορούν να παρασκευασθούν με την τεχνική της εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιώντας διαφόρων ειδών υδρογονάνθρακες καθώς και ορισμένα μόρια που περιέχουν άνθρακα. Το CO έχει χρησιμοποιηθεί σαν πηγή άνθρακα., ενώ σωματίδια καταλύτη έχουν δημιουργηθεί από την θερμική διάσπαση του  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , σε θερμοκρασίες από 500 έως 1200  $^\circ\text{C}$ . Η πηγή του καταλύτη εξατμίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία πυρόλυσης της πηγής άνθρακα. Τα σωματίδια του καταλύτη συμπυκνώνονται και σχηματίζουν συμπλέγματα μερικών δεκάδων ατόμων πάνω στα οποία αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες. Το μέγεθος των συμπλεγμάτων αυτών καθορίζεται από τους ρυθμούς που πραγματοποιούνται οι διαδικασίες της συμπύκνωσης και της εξατμικής. Πέρα από την δυνατότητα που έχει η τεχνική αυτή να παράγει νανοσωλήνες σε μεγάλη κλίμακα, έρευνες έχουν αναδείξει την δυνατότητα να αναπτυχθούν ευθυγραμμισμένες και διατεταγμένες δομές νανοσωλήνων πάνω σε κατάλληλες Επιφάνειες. Επίσης δίκτυα νανοσωλήνων μονού τοιχώματος ελεγχόμενης κατεύθυνσης έχουν αναπτυχθεί πάνω σε προεπεξεργασμένα υποστρώματα.





β)

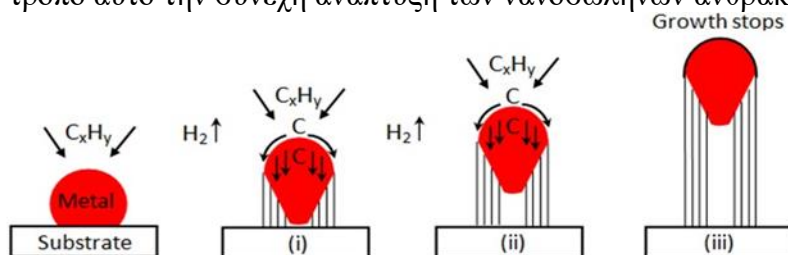
**Εικόνα 30.** α) Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών, β) Εικόνα από TEM νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος στις άκρες των οποίων φαίνονται σωματίδια Mo.

### Μηχανισμοί ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα

Μέχρι τώρα έχουν προταθεί και είναι αποδεκτοί τρεις βασικοί μηχανισμοί μέσα από τους οποίους σχηματίζονται οι νανοσωλήνες άνθρακα στις διάφορες πυρολυτικές διαδικασίες. Οι μηχανισμοί αυτοί διαχωρίζονται ανάλογα με το αν η ανάπτυξη των νανοσωλήνων ξεκινά από την κορυφή ή την βάση τους και από το αν η διάχυση των σωματιδίων άνθρακα γίνεται πάνω ή μέσα από τα σωματίδια του καταλύτη.

A) Ανάπτυξη κορυφής με διάχυση μέσα από τα σωματίδια του καταλύτη:

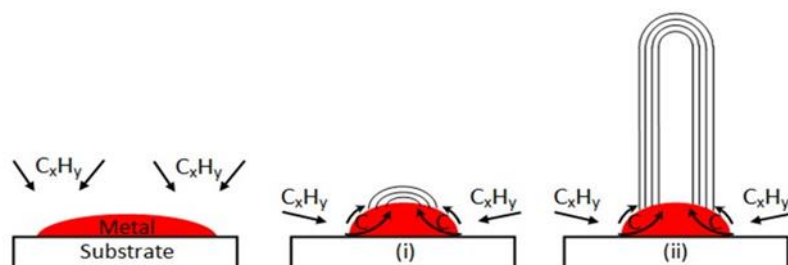
Στον μηχανισμό αυτό η ένωση που αποτελεί την πηγή άνθρακα διασπάται πάνω στην εξωτερική ανώτερη επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη. Τα σωματίδια άνθρακα διαχέονται μέσα από τα σωματίδια του καταλύτη και καθιζάνουν στην άλλη άκρη του σωματιδίου, η οποία είναι πιο ψυχρή επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό την συνεχή ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα (εικόνα 31).



**Εικόνα 31.** Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μέσω πυρόλυσης ακετυλενίου με διάχυση μέσα από σωματίδια καταλύτη (M). Το σωματίδιο του καταλύτη απομακρύνεται από το υπόστρωμα καθώς ο νανοσωλήνας σχηματίζεται σταδιακά μεταξύ αυτού και του υποστρώματος και ανάπτυξη βάσης.

B) Ανάπτυξη κορυφής με διάχυση πάνω από τα σωματίδια του καταλύτη

Στον μηχανισμό αυτό η διαφορά βρίσκεται στο ότι η διάχυση των σωματιδίων άνθρακα γίνεται στην επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη (εικόνα 32).

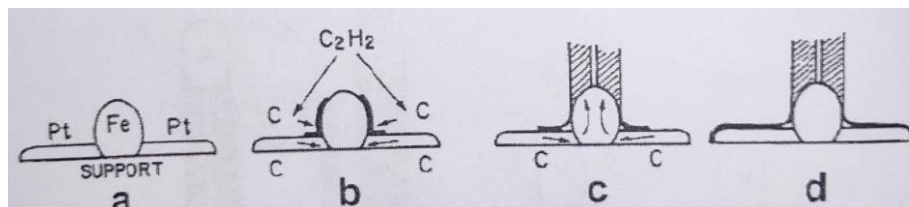


**Εικόνα 32.** Ανάπτυξη μέσω διάχυσης πάνω από την επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη (M).

Τρόπος ανάπτυξης νανοσωλήνων, με μέγιστη ανάπτυξη καταλύτη, το σωματίδιο του καταλύτη παραμένει στο υπόστρωμα και ο νανοσωλήνας αναπτύσσεται με άνθρακα που προστίθεται συνεχώς στη βάση του.

Γ) Ανάπτυξη βάσης με διάχυση μέσα από τα σωματίδια του καταλύτη.

Στον μηχανισμό αυτό όπως και στον πρώτο τα σωματίδια άνθρακα διαχέονται μέσα από τα σωματίδια του καταλύτη, τα σωματίδια όμως αυτά παραμένουν συνεχώς στην βάση με αποτέλεσμα η ανάπτυξη να πραγματοποιείται από την βάση προς την κορυφή (εικόνα 33). Η διάχυση των σωματιδίων άνθρακα εξαρτάται σημαντικά από τις διαστάσεις τους, τα χαρακτηριστικά του μετάλλου μετάπτωσης που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, την θερμοκρασία και τους υδρογονάνθρακες ή γενικότερα τα αέρια που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία.



Εικόνα 33. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μέσω πυρόλυσης ακετυλενίου πάνω από σωματίδια καταλύτη Fe-Pt. Τα σωματίδια Fe-Pt παραμένουν στην βάση.

### Baker Μοντέλο

1. Το αέριο υδρογονάνθρακα αποσυντίθεται στην επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη.
2. Παράγεται υδρογόνο και άνθρακας και ο τελευταίος διαχέεται στο σωματίδιο του καταλύτη.
3. Η διάσπαση είναι εξώθερμη δημιουργώντας μια διαβάθμιση θερμοκρασίας κατά μήκος του σωματιδίου.
4. **Καθώς ο συντελεστής διάχυσης του άνθρακα στο μέταλλο είναι ανάλογος της θερμοκρασίας, η συσσώρευσή του θα παρατηρηθεί στην ψυχρότερη πλευρά, δηλαδή στην πίσω πλευρά του σωματιδίου.**
5. Ο άνθρακας θα συνεχίσει να εναποτίθεται στο πίσω μέρος του σωματιδίου και θα χτίσει τη δομή όσο το μπροστινό μέρος του καταλυτικού σωματιδίου είναι ενεργό.
6. Εάν ο άνθρακας καλύψει πλήρως αυτήν την πλευρά, ο καταλύτης δηλητηριάζεται και η ανάπτυξη της δομής του άνθρακα σταματά

Το μέγεθος του σωματιδίου του καταλύτη καθορίζει επίσης τη διάμετρο των CNTs / CNFs:

διάμετρος σωματιδίων = 1-5 nm SWNTs

διάμετρος σωματιδίων = 5-25 MWNT

**Μειονεκτήματα του μοντέλου:** Δεν είναι όλες οι αντιδράσεις αποσύνθεσης εξώθερμες. Η θερμογόνος δύναμη που δέχεται το μοντέλο δεν μπορεί να δικαιολογηθεί, καθώς τα μέταλλα έχουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας θα είχε ως αποτέλεσμα μια πολύ μεγάλη ροή θερμότητας μέσω του σωματιδίου, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει.

### Oberlin Μοντέλο

1. Ο C δεν διαχέεται μέσω του μεταλλικού σωματιδίου, αλλά παραμένει στην επιφάνεια.
2. Μια κυλινδρική δομή αρχίζει και σχηματίζεται από την περιφέρεια του σωματιδίου του καταλύτη.
3. Μπορεί να εφαρμοστεί τόσο στους μηχανισμούς ανάπτυξης κορυφής, όσο και στην ανάπτυξη της βάσης.
4. Και οι δύο μηχανισμοί εφαρμόζονται όταν η καταλυτική φάση είναι σε κolloειδή μορφή:
5. Το C καλύπτει ένα ημισφαίριο του καταλύτη, το CNT αναπτύσσεται ως άτομα C
6. αρχίζουν να προστίθενται στην περιφέρεια του σωματιδίου του καταλύτη.
7. Καθώς εξελίσσεται, το σωματίδιο απομακρύνεται όλο και περισσότερο από το αρχικό (σχηματισμός ημισφαιρικής επιφάνειας Γ).
8. **Ο τερματισμός συμβαίνει όταν το σωματίδιο καλύπτεται τελικά πλήρως από άνθρακα.**

[100, 135-135]

## **Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα (Μηχανικές, Ηλεκτρικές -ονικές, Οπτικές, Θερμικές)**

**Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά φουλερένια.** Αυτοί οι σωλήνες άνθρακα έχουν συνήθως πλάτος μόνο μερικά νανόμετρα, αλλά μπορεί να κυμαίνονται από λιγότερο από ένα μικρόμετρο έως αρκετά χιλιοστά σε μήκος. **Συχνά έχουν κλειστά άκρα, αλλά μπορούν να είναι και ανοιχτά.** Υπάρχουν επίσης περιπτώσεις στις οποίες ο σωλήνας μειώνεται σε διάμετρο πριν κλείσει. Η μοναδική τους μοριακή νανοδομή έχει ως αποτέλεσμα εξαιρετικές μακροσκοπικές ιδιότητες αξιοσημείωτες ηλεκτρονικές και μηχανικές, ορισμένες από τις οποίες οφείλονται στην στενή σχέση τους με τον γραφίτη και άλλες στη μονοδιάστατη τους δομή, **όπως υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή ολκιμότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και σχετική χημική αδράνεια.** Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναφέρονται συχνά σε νανοσωλήνες άνθρακα ενός τοιχώματος (SWCNTs) με διαμέτρους στην περιοχή ενός νανομέτρου.

### **Ηλεκτρονικές ιδιότητες**

Μετρήσεις αγωγιμότητας σε υλικά νανοσωλήνων αμέσως μετά την παραγωγή του, σε μεμονωμένους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, σε νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων αλλά και σε συστοιχίες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος έδειξαν ότι εμφανίζουν και μεταλλική και ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την ηλεκτρονική απόκριση είναι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (ατέλειες, χειρικότητα, διάμετρος κ.α.) και ο βαθμός κρυσταλλικότητας της δομής. Τα πειραματικά αποτελέσματα σε συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις αποδεικνύουν την **αγώγιμη συμπεριφορά των arm-chair δομών ενώ οι chiral και zig-zag δομές εμφανίζουν ανάλογα την δομή τους, αγώγιμη ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά.** Πιο συγκεκριμένα οι νανοσωλήνες (n,m) για τους οποίους ισχύει  $n - m \neq$  πολλαπλάσιο του 3, είναι ημιαγωγοί με ενεργειακά χάσματα ανάλογα του λόγου  $1/d$ , όπου  $d$  η διάμετρος του νανοσωλήνα. **Οι νανοσωλήνες (n,m) για τους οποίους ισχύει  $n - m =$  πολλαπλάσιο του 3, είναι αγωγοί.** Ο συσχετισμός δομής και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων στηρίζεται στον προσδιορισμό της πυκνότητας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Σε έναν νανοσωλήνα αγώγιμου χαρακτήρα η πυκνότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων δεν είναι ποτέ μηδενική για οποιαδήποτε τιμή της ενέργειας και δεν παρατηρούνται ενεργειακά χάσματα. Οι νανοσωλήνες ημιαγώγιμου χαρακτήρα εμφανίζουν μηδενική πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων σε μια περιοχή ενεργειών που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Στα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας εμφανίζονται στην περίπτωση των νανοσωλήνων χαρακτηριστικές οξείες κορυφές οι οποίες ονομάζονται van Hove μοναδικότητες. Οι κορυφές αυτές δεν εμφανίζονται στα αντίστοιχα διαγράμματα του γραφίτη και είναι αποτέλεσμα του κβαντικού περιορισμού των ηλεκτρονίων κατά την ακτινική διεύθυνση των νανοσωλήνων. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαδίδονται κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα σχηματίζοντας στάσιμα κύματα με την περιφέρεια του, τροποποιώντας ανάλογα τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες τροποποιούνται, **αν ατέλειες,** όπως επιπρόσθετοι πενταγωνικοί και εξαγωνικοί δακτύλιοι εισαχθούν στο επικρατέστερο εξαγωνικό δίκτυο. Ατέλειες αυτής της μορφής δημιουργούν **μη ευθύγραμμες δομές νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με διάφορες κλίσεις.** Δομές με γωνίες κλίσεως  $30^\circ$  εμφανίζουν εναλλαγές στις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες επειδή μεταβάλλεται η χειρικότητα λόγω της κλίσεως. Από αγώγιμου χαρακτήρα για παράδειγμα μετατρέπονται σε ημιαγώγιμου χαρακτήρα, διότι η κλίση μεταβάλλει την δομή από τύπου armchair σε τύπου zig-zag.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών τους. Όπως και στα φουλερένια, η καμπυλότητα των φύλλων γραφίτη περιμένουμε να επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Ο κυριότερος παράγοντας ο οποίος καθορίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός νανοσωλήνα είναι ότι τα ηλεκτρόνια του είναι χωρικά περιορισμένα. Μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο του γραφίτη κι όχι κατά την κάθετη στον άξονα του διεύθυνση στο φύλλο του γραφίτη. Επιπλέον, καθώς το μήκος του είναι πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρο του οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά την αξονική

διεύθυνση θα είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή. Μπορούμε επομένως να θεωρήσουμε πως τα ηλεκτρόνια του νανοσωλήνα χαρακτηρίζονται από κυματανύσματα αξονικής διεύθυνσης. Η πεπερασμένη περιφέρεια και το μήκος του νανοσωλήνα εισάγουν οριακές συνθήκες οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα διακριτές ενεργειακές στάθμες και οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν τόσο μεταλλική όσο και ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Οι μισοί νανοσωλήνες εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά και οι υπόλοιποι ημιαγώγιμη. Όλοι οι τύπου armchair νανοσωλήνες, δηλαδή οι (n,n) σωλήνες έχουν μεταλλική συμπεριφορά. Αντίθετα, στους zigzag οι ιδιότητες εξαρτώνται από την διάμετρο του σωλήνα. Βρέθηκε ότι το ένα τρίτο αυτού του είδους σωλήνων έχουν μεταλλική συμπεριφορά, ενώ οι υπόλοιποι ημιαγώγιμη. Για τους (n,0) νανοσωλήνες, όταν το n είναι πολλαπλάσιο του 3, δηλαδή έχει την μορφή  $n = 3d$ , εμφανίζουν μικρό κενό στην ενεργειακή τους πάντα. Εάν, το n δεν είναι πολλαπλάσιο του 3, τότε οι νανοσωλήνες είναι ημιαγωγοί. Τα συμπεράσματα μπορούν να επεκταθούν και για τους υπόλοιπους chiral νανοσωλήνες (n,m), ανάλογα με την τιμή των n, m. Η συμπεριφορά τους θα είναι μεταλλική, όταν το άθροισμα  $2n + m$  είναι πολλαπλάσιο του 3. Συνοψίζοντας, για έναν (n,m) νανοσωλήνα:  $2n+m = 3q \rightarrow$  μέταλλο,  $2n+m \neq 3q \rightarrow$  ημιαγωγός

«Κβαντικά» καλώδια»: Το εσωτερικό αποτελείται από CNTs με μεταλλική συμπεριφορά και το εξωτερικό από ημιαγωγούς (ή μονωτικούς) CNTs.

### Υπεραγωγιμότητα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδεικνύουν και υπεραγώγιμες ιδιότητες. Πρώτοι ο Kasumov και οι συνεργάτες του το έτος 1999 ανέφεραν φαινόμενα 70 υπεραγωγιμότητας σε «σχοινιά» νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος σε θερμοκρασία κάτω του 1 K. Παρατήρησαν επίσης ότι η παρουσία ενός εξωτερικού, μαγνητικού πεδίου και η θερμοκρασία μπορούσαν να τροποποιήσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Δύο χρόνια αργότερα οι ίδιοι συγγραφείς ανέφεραν ότι συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος υπεραγωγιμότητα στους 0,55 K. Άλλες μελέτες αναφέρουν ότι νανοσωλήνες εμφανίζουν άνθρακα μονού τοιχώματος διαμέτρου 4Å εγκλεισμένοι σε ζεολιθικές μήτρες εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα κάτω από τους 20 K.

### Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα (αντοχή, ακτινική ελαστικότητα, σκληρότητα, διαβρεξιμότητα, κινητικές ιδιότητες, ελαττώματα, πλαστική παραμόρφωση) τους αποκαλύπτουν ως ένα από τα ισχυρότερα υλικά στη φύση. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι μακροί κοίλοι κύλινδροι γραφενίου. Αν και τα φύλλα γραφενίου έχουν δισδιάστατη συμμετρία, οι νανοσωλήνες άνθρακα από γεωμετρία έχουν διαφορετικές ιδιότητες σε αξονικές και ακτινικές κατευθύνσεις. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα από τα πιο σκληρά, δύσκαμπτα και ανθεκτικά υλικά, όσον αφορά την αντοχή σε θραύση και το μέτρο ελαστικότητας που έχουν συντεθεί ως τώρα. Αυτό οφείλεται κυρίως στους πολύ ισχυρούς σ δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα που επικρατούν στα γραφενικά φύλλα και που είναι από τους πιο ισχυρούς στην φύση. Οι νανοσωλήνες είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί κατά μήκος του άξονα τους. Η ιδιότητα τους αυτή βρίσκει χρήση στην ενίσχυση άλλων υλικών. Αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος που επιζητείται σύνθεση νανοσωλήνων σε μεγάλες ποσότητες. Το μέτρο του Young τόσο για πολυφλοϊκούς όσο και μονοφλοϊκούς σωλήνες είναι άνω του 1 TPa και μειώνεται καθώς η διάμετρος τους αυξάνει. Πιέσεις μέχρι και 30 GPa δε καταστρέφουν τη βασική δομή του σωλήνα. Η πυκνότητα τους εξαρτάται από την ακριβή δομή τους. Στους πίνακες 1&2, συγκεντρώνονται τιμές του μέτρου Young και της αντοχής σε εφελκυσμό που έχουν υπολογιστεί θεωρητικά, για νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων MWNT, νανοσωλήνα μονού τοιχώματος SWNT, συστοιχίας νανοσωλήνων μονού τοιχώματος, σε σύγκριση με άλλα υλικά. Τα πειράματα δείχνουν να συμφωνούν γενικά με τις θεωρητικές προβλέψεις.



**Πίνακας 1.** Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων των διαφόρων δομών νανοσωλήνων άνθρακα με άλλα υλικά.

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

**Πίνακας 2.** Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων

Material	Young's modulus (TPa)	Tensile strength (GPa)	Elongation at break (%)
Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNT) <sup>E</sup>	≈1 (from 1 to 5)	13–53	16
Armchair SWNT <sup>T</sup>	0.94	126.2	23.1
Zigzag SWNT <sup>T</sup>	0.94	94.5	15.6–17.5
Chiral SWNT	0.92		
MWNT <sup>E</sup>	0.2–0.8–0.95	11–63–150	
Stainless steel <sup>E</sup>	0.186–0.214	0.38–1.55	15–50
Kevlar–29&149 <sup>E</sup>	0.06–0.18	3.6–3.8	≈2

<sup>E</sup>Experimental observation; <sup>T</sup>Theoretical prediction

**Οι νανοσωλήνες χωρίς ατέλειες δομής, έχουν καλύτερες ιδιότητες από τον γραφίτη.** Αυτό συμβαίνει κυρίως, γιατί η αξονική συνιστώσα των σ δεσμών ισχυροποιείται όταν ένα γραφιτικό φύλλο διπλώνεται. **Πρόκειται για τα ισχυρότερα και πιο σκληρά υλικά που έχουν ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα όσον αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας αντίστοιχα.** Αυτή η ισχύς προκύπτει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς  $sp^2$  που σχηματίζονται μεταξύ των επιμέρους ατόμων άνθρακα. Έχει αποδειχθεί ότι τα CNT είναι πολύ ισχυρά στην αξονική κατεύθυνση. **Μετρήσεις του μέτρου Young απέδειξαν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι μηχανικά πολύ πιο ισχυροί από τις συμβατικές ίνες άνθρακα και εξαιρετικά πιο ευλύγιστοι όταν υποβάλλονται σε μεγάλες τάσεις,** συγκεκριμένα λήφθηκαν συντελεστές Young της τάξης των **270 - 950 GPa.** Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την μηχανική συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα. Το μέτρο ελαστικότητας Young είναι ανεξάρτητο από την χειραλικότητα του νανοσωλήνα, αλλά εξαρτάται από την διάμετρό του. **Νανοσωλήνες με μικρή διάμετρο εμφανίζουν μεγαλύτερη ελαστικότητα κατά την επιβολή εξωτερικών τάσεων. Μεγαλύτερης διαμέτρου νανοσωλήνες προσεγγίζουν τον γραφίτη ενώ μικρότερης διαμέτρου εμφανίζουν μικρότερη μηχανική σταθερότητα.** Στους ομοαξονικούς MWCNT, το μέτρο ελαστικότητας θα πάρει υψηλότερη τιμή από έναν SWCNT λόγω των δυνάμεων van der Waals μεταξύ των ομοαξονικών SWCNTs μονού τοιχώματος διαμέτρου 1 - 2 nm το μέτρο Young παίρνει την μέγιστη τιμή γύρω στο 1 TPa. Το μέτρο Young για ένα νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι μεγαλύτερο με τυπική τιμή από 1,1 έως 1,3 TPa.. Αντιθέτως, όταν πολλοί SWCNTs συγκροτούν συστοιχίες οι δυνάμεις van der Waals επάγουν μία διαμητική ολίσθηση των νανοσωλήνων μέσα σε αυτές, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μέτρο ελαστικότητας από το 1 TPa σε 100 GPa όταν η διάμετρος της συστοιχίας αυξάνει από 3 σε 20 nm. Για νανοσωλήνα Αυτό οφείλεται στο ότι υπάρχει επιπλέον συνεισφορά στο μέτρο Young από την δυναμική σύζευξη ανάμεσα στους ομοαξονικούς νανοσωλήνες. Οι συστοιχίες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος δεν εμφανίζουν τιμές του **μέτρου ελαστικότητας** πια μεγάλες από αυτές των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων όπως θα ήταν

αναμενόμενο. Αυτό οφείλεται στο ότι η συνεκτικότητα τους καθορίζεται από τις ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, οι οποίες δεν είναι αρκετά ισχυρές ώστε να αντισταθούν σε διατμητικές τάσεις. Το μέτρο διάτμησης είναι ανάλογο του λόγου μήκος προς διάμετρο του με αποτέλεσμα το μέτρο ελαστικότητας να εξαρτάται τελικά από την διάμετρο. Το 2000, ένας νανοσωλήνας άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων δοκιμάστηκε να έχει αντοχή εφελκυσμού 63 gigapascal (9.100.000 psi). Περαιτέρω μελέτες, όπως π.χ. όπως διεξήχθη το 2008, αποκάλυψε ότι μεμονωμένα κελύφη CNT έχουν ισχύ έως και  $\approx 100$  gigapascal (15.000.000 psi), κάτι που συμφωνεί με τα κβαντικά/ατομιστικά μοντέλα. Δεδομένου ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χαμηλή πυκνότητα για ένα στερεό από 1,3 έως 1,4 g/cm<sup>3</sup>, η ειδική αντοχή του έως και 48.000 kN·m·kg<sup>-1</sup> είναι το καλύτερο από τα γνωστά υλικά, σε σύγκριση με τον χάλυβα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα 154 kN·m·kg<sup>-1</sup>. Οι πειραματικές μετρήσεις αναδεικνύουν και μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικές τιμές κυρίως στην περίπτωση των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων, οι οποίοι περιέχουν ατέλειες ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής τους. Γενικά, **η ανθεκτικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα τους και από το πλήθος ατελειών** (ζευγάρια πενταγωνικών επταγωνικών δακτυλίων, κοιλότητες, προσμίξεις) που παρευρίσκονται στην δομή. Οι νανοσωλήνες που παράγονται με μεθόδους κατάλυσης εμφανίζουν γενικά λόγω ατελειών στην δομή τους πιο μικρές τιμές του μέτρου Young σε σχέση με αυτούς που παράγονται με τις μεθόδους υψηλών θερμοκρασιών. Οι μέθοδοι κατάλυσης όμως μπορούν να παράγουν ικανοποιητικές ποσότητες νανοσωλήνων και να ελέγξουν σε κάποιο βαθμό τις ατέλειες. Νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων που έχουν παραχθεί με την μέθοδο εξάτμισης γραφίτη μέσω δημιουργίας ηλεκτρικού τόξου, έχουν μέτρο Young το οποίο μπορεί να συγκριθεί με αυτό των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος. Οι πρώτες μετρήσεις για τον προσδιορισμό του μέτρου του Young απέδωσαν στους νανοσωλήνες άνθρακα μια μέση τιμή 1-1,8 TPa. Η τιμή αυτή προσδιορίστηκε από τα πλάτη των θερμικών ταλαντώσεων μέσα από την παρατήρηση μεμονωμένων νανοσωλήνων άνθρακα με TEM. Άλλες μέθοδοι προσδιορισμού του μέτρου Young στηρίζονται στην απευθείας μέτρηση των δυνάμεων παραμόρφωσης σαν συνάρτηση της μετατόπισης μέσα από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης.

Υπό υπερβολική τάση εφελκυσμού, πάνω από **την αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό, δηλαδή 11 - 63 GPa**, οι σωλήνες θα υποστούν πλαστική παραμόρφωση, πράγμα που σημαίνει ότι η παραμόρφωση είναι μόνιμη. Αυτή η παραμόρφωση ξεκινά με παραμορφώσεις περίπου 5% και μπορεί να αυξήσει τη μέγιστη καταπόνηση που υφίστανται οι σωλήνες πριν από τη θραύση, απελευθερώνοντας ενέργεια παραμόρφωσης. Οι CNTs **υφίστανται πλαστική παραμόρφωση** μέσω του σχηματισμού και της κίνησης ελαττωμάτων, κυρίως τοπολογικών ελαττωμάτων, όπως το ελάττωμα Stone Wales ή το ελάττωμα 5-7-7-5. Το ελάττωμα κινείται με τη χωριστή μετανάστευση των 5-7 ζευγών ελαττωμάτων. Αυτή η κίνηση συνδέεται επίσης με ένα ενεργειακό φράγμα. Η ακριβής ενέργεια εξαρτάται από τη διαμόρφωση και τη χειρομορφία του συγκεκριμένου CNT. Αυτό το ενεργειακό φράγμα ενεργοποίησης εξηγεί εν **μέρει τη χαμηλή ολκιμότητα των CNTs (~6-15%)** σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, μπορεί να ξεπεραστεί σε υψηλές θερμοκρασίες ή με την εφαρμογή κατάλληλων στελεχών. Για παράδειγμα, το ελάττωμα πυρηνώνεται σε θέσεις που παρουσιάζουν υψηλή τάση εφελκυσμού σε CNT τύπου armchair και σε θέσεις που παρουσιάζουν υψηλή θλιπτική τάση σε CNT τύπου zigzag. Οι εφαρμοζόμενες τάσεις μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα που απαιτείται για τη μετακίνηση 5-7 ζευγών ελαττωμάτων. **Συνδυασμός τάσης και υψηλής θερμοκρασίας απαιτείται για να προκληθεί παρατηρήσιμη πλαστική παραμόρφωση στους CNTs.** Αυτό έχει επιτευχθεί στη βιβλιογραφία μέσω της εφαρμογής ρεύματος, το οποίο προκαλεί ωμική θέρμανση στο υλικό. Για CNT που υποβάλλονται σε θερμοκρασίες πάνω από 1500K, έχουν αναφερθεί επιμηκύνσεις έως και 280%. Αυτό το είδος συμπεριφοράς ονομάζεται υπερπλαστικότητα. Όταν οι στροφές γλιστρούν κατά μήκος κλειστών επιπέδων σε CNTs, ακολουθούν μια ελικοειδή διαδρομή. Προτείνεται ότι οι υψηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν τη διάχυση των κενών θέσεων, έτσι ώστε τα ελαττώματα να ανεβαίνουν μέσω μιας διαδικασίας παρόμοιας με αυτή που παρατηρείται στα τρισδιάστατα κρυσταλλικά υλικά. **Αν και η αντοχή μεμονωμένων κελυφών CNT είναι εξαιρετικά υψηλή, οι αδύναμες αλληλεπιδράσεις διάτμησης μεταξύ γειτονικών κελυφών και σωλήνων**

οδηγούν σε σημαντική μείωση της αποτελεσματικής αντοχής πολλαπλών τοιχωμάτων και των δεσμών νανοσωλήνων άνθρακα σε λίγα μόνο GPa. Αυτός ο περιορισμός αντιμετωπίστηκε πρόσφατα με την εφαρμογή ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, η οποία συνδέει εσωτερικά κελύφη και σωλήνες και αυξάνει αποτελεσματικά την αντοχή αυτών των υλικών σε  $\approx 60$  GPa για νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και  $\approx 17$  GPa για δέσμες νανοσωλήνων άνθρακα διπλού τοιχώματος. Τα CNTs **δεν είναι τόσο ισχυρά υπό συμπίεση**. Λόγω της κοίλης δομής τους και του υψηλού λόγου διαστάσεων, τείνουν να υφίστανται **λυγισμό όταν τοποθετούνται υπό πίεση συμπίεσης, στρέψης ή κάμψης**. Από την άλλη πλευρά, υπήρχαν στοιχεία ότι στην ακτινική κατεύθυνση είναι μάλλον μαλακά. Η πρώτη παρατήρηση της ακτινικής ελαστικότητας με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης πρότεινε ότι ακόμη και οι δυνάμεις van der Waals μπορούν να παραμορφώσουν δύο γειτονικούς νανοσωλήνες. Αργότερα, πραγματοποιήθηκαν νανοοδοντώσεις με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης από διάφορες ομάδες για να μετρηθεί ποσοτικά η ακτινική ελαστικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα με πολλά τοιχώματα και η μικροσκοπία ατομικής δύναμης σε λειτουργία τρυπήματος/επαφής πραγματοποιήθηκε επίσης σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος.

**Ο συντελεστής του Young της τάξης πολλών GPa έδειξε ότι οι CNTs είναι στην πραγματικότητα πολύ μαλακοί στην ακτινική κατεύθυνση. Η ελαστικότητα ακτινικής κατεύθυνσης των CNTs είναι σημαντική ειδικά για τα σύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα όπου οι ενσωματωμένοι σωλήνες υπόκεινται σε μεγάλη παραμόρφωση στην εγκάρσια διεύθυνση υπό το ασκούμενο φορτίο στη σύνθετη δομή.** Ένα από τα κύρια προβλήματα στον χαρακτηρισμό της ακτινικής ελαστικότητας των CNT είναι η γνώση για την εσωτερική ακτίνα του CNT. Οι νανοσωλήνες άνθρακα με την ίδια εξωτερική διάμετρο μπορεί να έχουν διαφορετική εσωτερική διάμετρο (ή τον αριθμό των τοιχωμάτων). Το 2008, εισήχθη μια μέθοδος που χρησιμοποιεί μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για τον προσδιορισμό του ακριβούς αριθμού των στρωμάτων και ως εκ τούτου της εσωτερικής διαμέτρου του CNT. Με αυτόν τον τρόπο, ο μηχανικός χαρακτηρισμός είναι πιο ακριβής. **Πρότυποι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος μπορούν να αντέξουν πίεση** έως και 25 GPa χωρίς [πλαστική/μόνιμη] παραμόρφωση. Στη συνέχεια υφίστανται μετασχηματισμό σε νανοσωλήνες υπερσκληρής φάσης. Οι μέγιστες πιέσεις που μετρώνται με τις τρέχουσες πειραματικές τεχνικές είναι περίπου 55 GPa. Ωστόσο, αυτοί οι νέοι νανοσωλήνες υπερσκληρής φάσης καταρρέουν σε ακόμη υψηλότερη, αν και άγνωστη, πίεση. Το μέτρο όγκου των νανοσωλήνων υπερσκληρής φάσης είναι 462 έως 546 GPa, ακόμη υψηλότερο από αυτό του διαμαντιού (420 GPa για κρύσταλλο μονού διαμαντιού).

**Η επιφανειακή διαβρεξιμότητα του CNT είναι σημαντική για τις εφαρμογές του σε διάφορες ρυθμίσεις.** Αν και η εγγενής γωνία επαφής του γραφίτη είναι περίπου  $90^\circ$ , οι γωνίες επαφής των περισσότερων συστοιχιών CNT που συντίθενται είναι πάνω από  $160^\circ$ , παρουσιάζοντας μια **υπερυδρόφοβη ιδιότητα**. Εφαρμόζοντας μια τάση τόσο χαμηλή όσο 1,3 V, η **ακραία υδατοαπωθητική επιφάνεια μπορεί να μετατραπεί σε υπερυδρόφιλη**.

Αν εφαρμοστεί μηχανική αξονική τάση σε **συστοιχίες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος αναδεικνύεται μια άλλη χαρακτηριστική τους ιδιότητα**. Σε περίπτωση που συμβεί θραύση σε ένα νανοσωλήνα, λόγω της μικρής διαμέτρου και της ασθενούς αλληλεπίδρασης τους η θραύση απομονώνεται χωρίς να επηρεάσει τους υπόλοιπους νανοσωλήνες. Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά πρέπει να εξασφαλισθεί η καλή συνοχή με την μήτρα αλλά και να δημιουργηθούν κατάλληλες διασταυρώσεις ανάμεσα τους ώστε σε κάθε περίπτωση το φορτίο να τους κατανέμεται ομοιόμορφα. Προς αυτή την κατεύθυνση στοχεύουν οι διάφορες διαδικασίες επιφανειακής τροποποίησης με κατάλληλες χημικές μεθόδους και ελεγχόμενης ακτινοβόλησης. [141, 144-221]

## Θερμικές Ιδιότητες

Οι CNTs παρουσιάζουν πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα (1750-5800 W/mK). Πιο συγκεκριμένα για τους SWCNTs η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με τη μείωση της διαμέτρου, ενώ ανάλογα είναι τα συμπεράσματα που προκύπτουν και για τους MWCNTs. Όσον αφορά την εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από το μήκος του νανοσωλήνα, φαίνεται ότι οι νανοσωλήνες με μεγαλύτερο μήκος παρουσιάζουν και μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα. **Όσον αφορά την ειδική θερμοχωρητικότητα η οποία τους χαρακτηρίζει, για τους μεν πολυφλοιϊκούς βρίσκεται παρόμοια με αυτή του γραφίτη ενώ για τους μονοφλοιϊκούς μεγαλύτερη.** Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς τα φωνόνια του κρυστάλλου χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή (περίπου 100 nm, αφού δεν υπάρχουν επιπλέον στρώματα γραφίτη για να επηρεάσουν την κίνηση τους μέσω τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση).

## Χημικές ιδιότητες – Αλληλεπιδράσεις

Η χημική ενεργότητα των νανοσωλήνων είναι υψηλότερη από αυτήν ενός γραφίτικού πλέγματος και αυξάνεται με την καμπυλότητά του. Συνεπώς, ένας μικρής διαμέτρου νανοσωλήνας έχει μεγαλύτερη χημική ενεργότητα. Ομοιοπολική χημική τροποποίηση είτε στα πλευρικά τοιχώματα, είτε στα 'καπάκια' του νανοσωλήνα είναι δυνατή. Για παράδειγμα, η διασπορά των νανοσωλήνων σε διάφορους διαλύτες μπορεί να ελεγχθεί με αυτόν τον τρόπο.

## Αλληλεπιδράσεις νανοσωλήνων-μετάλλων

Πολλές εφαρμογές των νανοσωλήνων στηρίζονται στην αλληλεπίδρασή τους με μέταλλα με πιο χαρακτηριστικές εκείνες που αφορούν τη δημιουργία επαφών στους νανοσωλήνες χαμηλής ωμικής αντίστασης, καθώς και με την κατασκευή αγωγίων και υπεραγωγίων νανοκαλωδίων.

**Αλληλεπιδράσεις με μικρά μόρια.** Πολλές από τις φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα μεταβάλλονται κατά την αλληλεπίδραση τους με μικρά μόρια. Οι ημιαγωγιμοί χαρακτήρα νανοσωλήνες είναι πολύ ευαίσθητοι όσον αφορά τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες όταν βρεθούν σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον. Η αγωγιμότητα τους για παράδειγμα μπορεί να μεταβληθεί και ως προς το μέτρο της κατά πολλές τάξεις μεγέθους αλλά και ως προς το είδος της (είδος φορέων αγωγιμότητας). Οι νανοσωλήνες εμφανίζονται ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην μοριακή προσρόφηση οξυγόνου. Η αγωγιμότητα των νανοσωλήνων αυξάνει σημαντικά και αυτό οφείλεται στο ότι τα μόρια του οξυγόνου αποσπών ηλεκτρόνια από τους νανοσωλήνες προσδίδοντας τους με αυτό τον τρόπο ένα ντόπινγκ οπών. Μελέτες που έγιναν από τον Kong και τους συνεργάτες του απέδειξαν ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μεγάλης ευαισθησίας αισθητήρες σε θερμοκρασία δωματίου.

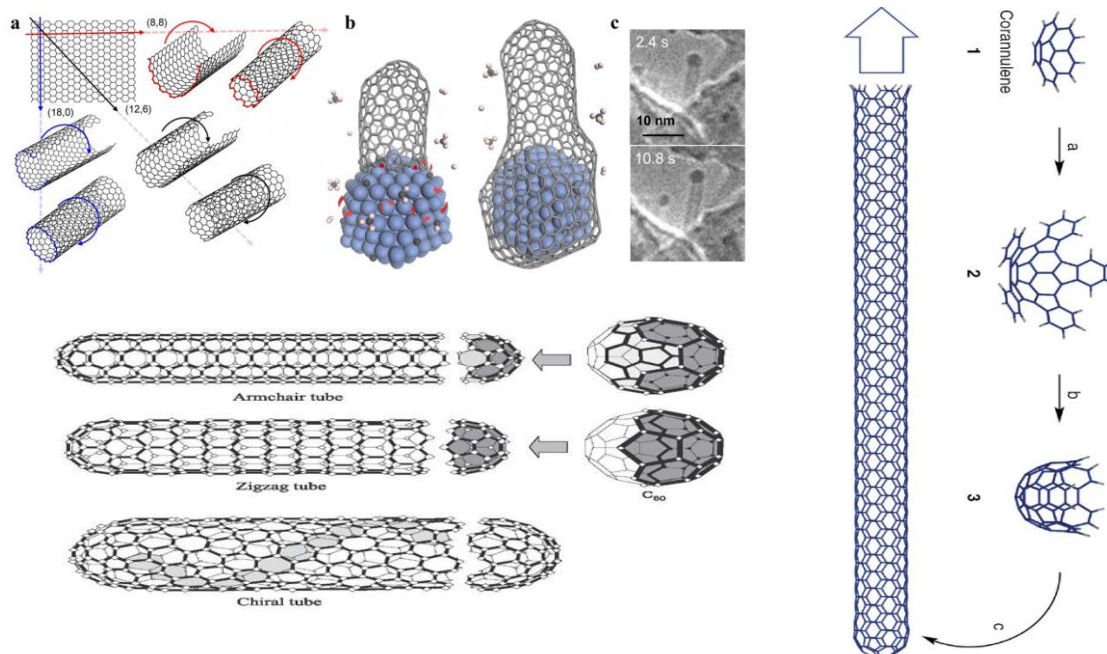
## Σύνθεση παραγώγων νανοσωλήνων άνθρακα

Πολλές φορές είναι ιδιαίτερα χρήσιμο να γίνει επέμβαση στους νανοσωλήνες άνθρακα με χημικές ή φυσικές μεθόδους ώστε να προσκολληθούν πάνω τους συγκεκριμένα μόρια ή χαρακτηριστικές ομάδες τα οποία θα τους προσδώσουν σημαντικές ιδιότητες χωρίς να τροποποιήσουν όσο αυτό είναι δυνατό τις εγγενείς ιδιότητες των νανοσωλήνων. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **σύνθεση παραγώγων**. Η δημιουργία παραγώγων μπορεί να γίνει με **δύο τρόπους, είτε με επέμβαση στα ανοικτά άκρα των νανοσωλήνων είτε στην παράπλευρη τους επιφάνεια**. Στην χημεία των ανοικτών άκρων και της παράπλευρης επιφάνειας τα παράγωγα σχηματίζονται με την δημιουργία ομοιοπολικών αλλά και μη ομοιοπολικών δεσμών. Όταν γίνει επέμβαση **χημικά στις άκρες των νανοσωλήνων οι βασικές ηλεκτρονικές τους ιδιότητες διατηρούνται. Οι ανοικτές άκρες των νανοσωλήνων είναι πολύ πιο δραστικές εξαιτίας των ελεύθερων  $sp^2$  δεσμών και δημιουργούν σταθερά παράγωγα**. Η προσθήκη κατάλληλης ομάδας μακριάς αλυσίδας στα άκρα νανοσωλήνων μονού τοιχώματος τους καθιστά διαλυτούς σε οργανικούς διαλύτες. Για παράδειγμα τα παράγωγα που περιλαμβάνουν καρβοξυλικές ομάδες μπορούν να μετατραπούν σε αμίδια της δεκαοκτυλαμίνης (ODA) τα οποία είναι διαλυτά. **Η**

**μακριά αλυσίδα του υδρογονάνθρακα παίζει έναν σημαντικό ρόλο στην εξασθένιση των δυνάμεων Van der Waals ανάμεσα στους νανοσωλήνες.** Είναι δυνατό επίσης να γίνει επέμβαση άμεσα σε νανοσωλήνες που περιλαμβάνουν στο άκρο τους καρβοξυλομάδα με δεκαοκτυλαμίνη και να συνθέσουμε παράγωγα με την δημιουργία ιοντικών δεσμών. Αυτή η μέθοδος πλεονεκτεί γιατί αποτελεί την πιο απλή διαδικασία για την δημιουργία διαλυτών νανοσωλήνων σε μεγάλη κλίμακα με χαμηλό κόστος. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι στον ιοντικό δεσμό το κατιόν μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα οργανικά ή ανόργανα κατιόντα καθώς και ότι μπορούν να επιτραπούν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με βιολογικά μόρια γεγονός που αποτελεί την βάση ανάπτυξης βιοσυμβατικών νανοσωλήνων. Πολλές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί **στην χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων ώστε να εμφανίσουν μια σχετικά καλή διαλυτότητα σε ορισμένους διαλύτες,** όπου γίνεται επέμβαση με την δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών, εκτός από τα άκρα και στην παράπλευρη επιφάνεια των νανοσωλήνων. Πολλές είναι οι χημικές διαδικασίες που έχουν δοκιμαστεί με επιτυχία προς την κατεύθυνση αυτή όπως μεταξύ άλλων η προσθήκη νιτριλίων, η φθορίωση, η αλκυλίωση, η αρυλίωση και η 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη.

### Τερματισμός Νανοσωλήνων άνθρακα

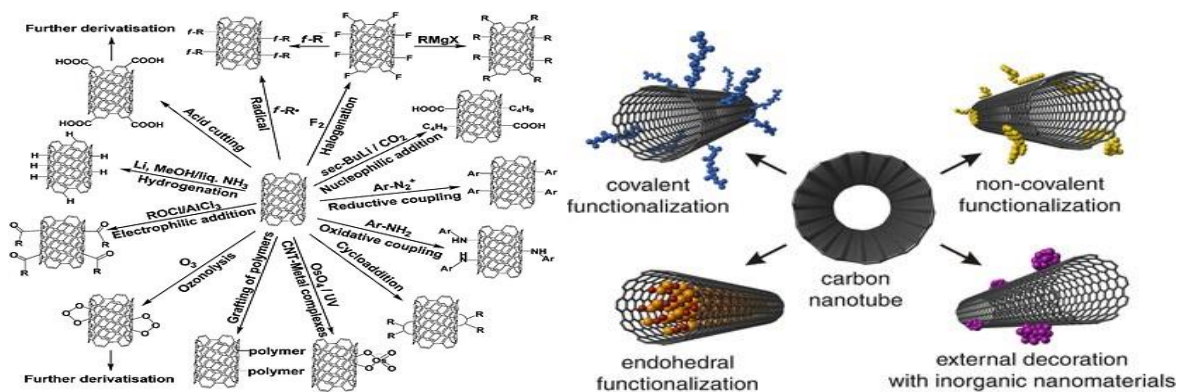
Τα άκρα του νανοσωλήνα καταλήγουν σε πώματα, τα οποία προκύπτουν από τα ημισφαίρια διαφόρων φουλερενίων. Τα τερματικά καλύμματα προκύπτουν, όπως και στην περίπτωση των φουλερενίων, από συνδυασμό εξαγώνων και τουλάχιστον 6 πενταγώνων, σύμφωνα με τον κανόνα του Euler. Τα καπάκια μπορούν επίσης να έχουν κωνικό σχήμα. Το φινιρίσμα μπορεί επίσης να γίνει με ένα μη δακτυλιοειδές καπάκι. Αυτός ο τύπος καλύμματος σχηματίζεται όταν δύο ομόκεντροι σωλήνες ενώνονται μεταξύ τους, στα όριά τους, με συνδυασμό πενταγώνων, εξαγώνων και εξαγώνων. Μπορεί να ακολουθήσει επιφανειακή τροποποίηση ή και όχι.



**Εικόνα 34.** Τερματισμός νανοσωλήνων.

## Καθαρισμός από προσμίξεις

Τα προϊόντα όσο καθαρά κι αν είναι, πάντα απαιτούν επιπλέον επεξεργασία προκειμένου να απομακρυνθούν οι προσμίξεις στο μεγαλύτερο βαθμό που γίνεται. Οι προσμίξεις μπορεί να είναι εγκλωβισμένο καταλυτικό σωματίδιο (μηχανισμοί ανάπτυξης CNTs), φουλερένια, γραφίτης και αμορφος άνθρακας. Ο καθαρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με χημικές μεθόδους (χαμηλό κόστος και εύκολη χρήση), με μηχανικές μεθόδους, για μεγάλης κλίμακας συνθέσεις, αλλά χρονοβόρες και τέλος, με συνδυασμό: Φυγοκέντρωση για μεγάλα σωματίδια γραφίτη και κατάλληλα διαλύματα για φουλερένια και μεταλλικά σωματίδια



Εικόνα 35. Επιφανειακή Τροποποίηση Νανοσωλήνων άνθρακα.

## Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Την τελευταία δεκαετία παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη έρευνα γύρω από τους νανοσωλήνες άνθρακα, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε τεχνολογικό επίπεδο.

Οι εφαρμογές τους στηρίζονται πέρα από τις ηλεκτρονικές και στις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες που έχουν να επιδείξουν. Μερικές από τις βιομηχανικές εφαρμογές τους είναι μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), ηλεκτρονικές διατάξεις (STM, FET κ.ά.), νανοκαλώδια, αποθήκευση H<sub>2</sub> και άλλων αερίων, μοριακοί αισθητήρες, υλικά εκπομπής ηλεκτρονίων με επίδραση πεδίου και ενισχυτικό υλικό σε σύνθετα υλικά. Αναλυτικότερα, η χρήση τους ως εξαρτήματα αποθήκευσης αερίων όπως Ar, Na και H<sub>2</sub>, υψηλής ισχύος ηλεκτροχημικοί πυκνωτές ηλεκτρονικοί νανοδιακόπτες, χημικοί αισθητήρες συσκευές αποθήκευσης μαγνητικών δεδομένων (π.χ. νανοσωλήνες με εγκλείσματα Fe), ενισχυτικό υλικό σε νανοςύνθετα υλικά-**πρόσθετα για σύνθετα πολυμερή υψηλής αντοχής**, υλικά ηλεκτροδίων για μπαταρίες υψηλής χωρητικότητας, αποδοτικοί εκπομποί πεδίου ως πηγές ηλεκτρονίων και λειτουργικά εξαρτήματα για ηλεκτρονικές συσκευές νανοκλίμακας κ.ά.. **Επομένως, το φάσμα εφαρμογής τους είναι αρκετά ευρύ, από σύνθετα υλικά, ως ενισχύσεις σε επιστρώσεις και μεμβράνες, αποθήκευση ενέργειας έως εφαρμογές στη βιοτεχνολογία.** Ωστόσο, οι πιο πρόσφατες τεχνολογίες αιχμής (οθόνες εκπομπών πεδίου, μικρο και νανοηλεκτρονικές συσκευές, αποθήκευση ενέργειας και χημικοί ή βιολογικοί αισθητήρες, απαιτούν δομές CNTs με συγκεκριμένο προσανατολισμό, όπως κατακόρυφα ευθυγραμμισμένες συστοιχίες (VA)CNT. Μια προτεινόμενη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα είναι σε μπαταρίες χαρτιού, που αναπτύχθηκε το 2007 από ερευνητές στο Πολυτεχνικό Ινστιτούτο Rensselaer. Μια άλλη άκρως κερδοσκοπική προτεινόμενη χρήση στον τομέα των διαστημικών τεχνολογιών είναι η παραγωγή καλωδίων άνθρακα υψηλής αντοχής που απαιτούνται από έναν διαστημικό ανελκυστήρα. Εντούτοις, **προκειμένου να αξιοποιηθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα ή τα νανοςύνθετα υλικά τους σε μια εμπορική βάση είναι αναγκαίο να ελεγχθεί η σύνθεσή τους, συγκεκριμένα η ανάπτυξη, το μήκος, η διάμετρος και η κρυσταλλικότητά τους σε επίπεδα αποδεκτού κόστους.** Το 2015, η αγορά CNTs προβλεπόταν να αυξηθεί στα 5,64 δισεκατομμύρια δολάρια έως το 2020 με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 20,1%.

**Η πιο σημαντική εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα η οποία βασίζεται ο εξαιρετικές τους μηχανικές ιδιότητες είναι η χρησιμοποίησή τους ως ενισχυτικό υλικό σε σύνθετα υλικά. Για να είναι αποτελεσματικά τα σύνθετα υλικά θα πρέπει να υπάρχει καλή συνοχή ανάμεσα στην μήτρα και στο ενισχυτικό υλικό και καλή μεταφορά φορτίου ανάμεσα τους. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αν και θα ήταν αναμενόμενο να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικό υλικό σε πολυμερείς μήτρες αντικαθιστώντας τις ίνες άνθρακα, δεν έχουν εμφανίσει μέχρι τώρα σημαντικά πλεονεκτήματα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι νανοσωλήνες εμφανίζουν τον ίδιο λόγο μήκος προς διάμετρο με τις πολυμερικές αλυσίδες. Ένας άλλος λόγος είναι ότι οι νανοσωλήνες εμφανίζονται συναθροισμένοι μέσα στην πολυμερική μήτρα έχοντας μια τελείως διαφορετική μηχανική συμπεριφορά από αυτή που θα εμφάνιζαν αν ήταν απομονωμένοι μεταξύ τους. Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των νανοσωλήνων άνθρακα ως ενισχυτικό υλικό θα πρέπει να απομονωθούν και να καταναμηθούν ομοιόμορφα μέσα στην μήτρα αλλά και να τροποποιηθούν χημικά στην επιφάνεια τους ώστε να αυξηθεί η συνοχή τους με τις πολυμερικές αλυσίδες. Η ελαστική συμπεριφορά των νανοσωλήνων αυξάνει σημαντικά την αντοχή των σύνθετων υλικών απορροφώντας την ενέργεια κατά την επιβολή εξωτερικών φορτίων. Μήτρα νανοκρυσταλλικής αλουμίνιας ενισχυμένη με νανοσωλήνες άνθρακα έχει εμφανίσει αύξηση στην αντοχή σε ρηγμάτωση της τάξης του 25% χωρίς να μεταβληθεί η σκληρότητα της. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά κάτω από θλιπτικά φορτία σε σχέση με τις συμβατικές ίνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό υλικό καθώς έχουν χαμηλή τάση για ρηγμάτωση κάτω από τέτοιου είδους φορτία. Ένα ακόμα πλεονέκτημα τους είναι ότι προσδίδουν στο σύνθετο υλικό αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης μήτρας από πολυμερή με ιδιότητες φωτοφωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας ενισχυμένες με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αυξημένη ανθεκτικότητα και αντιστέκονται στην κατάρρευση της πολυμερικής δομής λόγω θερμικών φαινομένων. Οι νανοσωλήνες απορροφούν τη θερμότητα αναστέλλοντας την ανάπτυξη σημαντικών τοπικών θερμικών φαινομένων στην πολυμερική μήτρα. [63, 64, 81, 84, 93, 160, 179, 206, 209, 213, 219-220, 247]**

### **Επιτυχής Σύνθεση νανοσωλήνων (αποτελέσματα δημοσιεύσεων)**

Λίγες αναφορές είναι διαθέσιμες για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιούν διοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων της μεθόδου CVD είναι ότι χαρακτηρίζεται από καλύτερη ικανότητα ελέγχου της δομής του τελικού προϊόντος. Μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί για να δώσει δομές νανοσωλήνων άνθρακα κατάλληλες για διάφορες χρήσεις σε αντίθεση με άλλες μεθόδους, όπου δίνουν πολύ μπερδεμένες μορφές/δομές με αρκετές προσμίξεις. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι γίνεται σημαντική έρευνα για την επίτευξη μεγαλύτερου ελέγχου και επίσης, οι θερμοκρασίες όπου χαρακτηρίζουν αυτή την τεχνική είναι πολύ χαμηλότερες (της τάξης των 700 - 1400 K, από αυτές άλλων τεχνικών (3000 K).

- ✓ Το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς ως πηγή άνθρακα στη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) με εναπόθεση χημικών ατμών (CVD) πάνω από διαφορετικούς τύπους καταλυτών, όπως ο καταλύτης **Fe/CaO** και δίνει στρεβλωμένες και διακλαδισμένες δομές νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MCNTs) με διαμέτρους περίπου 50 nm (μικρογραφίες TEM) με μικρά ελαττώματα (αποτελέσματα φάσματος Raman). Η επίδραση της μεταβλητής της αντίδρασης όπως η θερμοκρασία του κλιβάνου και οι τύποι μέσων υποστήριξης είναι πραγματικά σημαντική και ο μηχανισμός αντίδρασης.
- ✓ Νανοσωλήνες άνθρακα έχουν συντεθεί, επίσης, μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), χρησιμοποιώντας **Ni/MgO ως καταλύτη και CO<sub>2</sub>** ως μη τοξική, άφθονη και οικονομική πηγή άνθρακα. Η πρώτη εργασία που χρησιμοποίησε το συνδυασμό CO<sub>2</sub> ως πηγή άνθρακα και Ni/MgO ως καταλύτη για την παραγωγή CNTs στη διαδικασία CVD. Το MgO που υποστηρίζεται από Ni έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης για την αντίδραση και οι ιδιότητες των CNT που λαμβάνονται έχουν διερευνηθεί. Η μορφολογία των νανοσωλήνων άνθρακα που συντίθεται

χρησιμοποιώντας οξείδιο του μαγνησίου ως υλικό υποστρώματος έχει μια ομοιόμορφη και καλά καθορισμένη δομή. Επιπλέον, το υπόστρωμα MgO έχει το πλεονέκτημα της διαλυτότητας σε οξύ και, ως εκ τούτου, οι λαμβανόμενοι CNTs μπορούν εύκολα να καθαριστούν

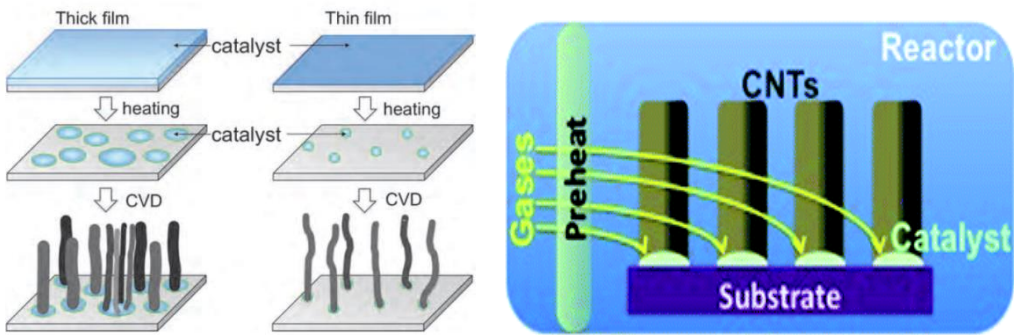
- ✓ Οι Lou et al. χρησιμοποίησαν το υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) ως πηγή άνθρακα και τα αλκαλιμέταλλα (Li ή Na) ως αναγωγικά για τη σύνθεση CNTs σε θερμοκρασίες αντίδρασης 600-750°C. Συντέθηκαν CNTs με διαφορετικές μορφολογίες, ανάλογα με τα αναγωγικά, όπως διπλοί ελικοειδείς νανοσωλήνες, CNTs με σχοινοειδή, πορώδη και μπαμπού σχήματα.
- ✓ Οι Tamaura και Tabata, ανέφεραν την πλήρη αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε άνθρακα στους 290°C χρησιμοποιώντας φερρίτες με έλλειψη οξυγόνου (ODF), που αντιπροσωπεύονται από τον γενικό τύπο M<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-d</sub>, όπου το M είναι ένα δισθενές μέταλλο (Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mg, και Mn) και d είναι ο βαθμός αναγωγής του φερρίτη. Τα μεταλλικά σωματίδια νανο-μεγέθους επιτρέπουν στον υδρογονάνθρακα να αποσυντεθεί. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μέταλλα είναι ο Fe, ο Co και το Ni λόγω της υψηλής ικανότητας διάχυσης άνθρακα. Επιπλέον, η χαμηλή πίεση ατμών ισορροπίας και το υψηλό σημείο τήξης τους παρέχουν συμβατότητα με μεγάλο εύρος θερμοκρασίας που απαιτείται για μεγάλο εύρος πύλων ουσιών άνθρακα στη διαδικασία CVD. Έχει αναφερθεί ότι αυτά τα μέταλλα έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν CNT χαμηλής διαμέτρου και υψηλής καμπυλότητας.

### Μηχανισμός ανάπτυξης

- ✓ Όταν το CO<sub>2</sub> θερμαίνεται πέρα από το κρίσιμο σημείο του (πάνω από 31°C στις 73 atm), η αέρια και η υγρή φάση συγχωνεύονται σε μια υπερκρίσιμη φάση (scCO<sub>2</sub>). Αυτό το φαινόμενο έχει επιστήσει την προσοχή στο CO<sub>2</sub> ως πηγή άνθρακα για εφαρμογή στη διαδικασία χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Έχοντας ένα συνδυασμό χαρακτηριστικών τόσο αερίου όσο και υγρής φάσης, το scCO<sub>2</sub> έχει τα πλεονεκτήματα της ανάμιξης με άλλα υγρά, καθώς και μιας σχετικά ασθενέστερης μοριακής σύνδεσης σε σύγκριση με τις συνηθισμένες συμπυκνωμένες φάσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη αντιδραστικότητα των αντιδρώντων στο περιβάλλον αντίδρασης. Το CO<sub>2</sub> μπορεί να αναχθεί σε άνθρακα από ενεργά νανομέταλλα, μεταξύ των οποίων και το νικέλιο. Το οξυγόνο του CO<sub>2</sub> μεταφέρεται στην επιφάνεια του μετάλλου με τη μορφή ιόντων CO<sub>2</sub>. Αυτά τα ιόντα αντιδρούν με μέταλλα για να σχηματίσουν δομές σπινελίου. Προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του οξειδίου, τα ενεργά νανομέταλλα απελευθερώνουν ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται στην επιφάνεια και δίδονται στον άνθρακα στα μόρια CO<sub>2</sub>. Μετά την αποσύνθεση της πηγής άνθρακα, ο άνθρακας διαχέεται στα μεταλλικά σωματίδια μέχρι να κορεστεί το διάλυμα. Ο υπερκορεσμός του διαλύματος έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση στερεού άνθρακα πάνω από την επιφάνεια του μετάλλου:  $\text{CO}_2 + \text{Ni} \rightarrow \text{C}$  (γραφίτης) + NiO<sub>2</sub> (για την συγκεκριμένη ερευνητική εργασία που χρησιμοποιήθηκε το νικέλιο).
- ✓ Διάφορες αέριες πηγές άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. Ωστόσο, τα ανθρακούχα ή υδρογονανθρακικά αέρια που προορίζονται να αποσυντεθούν στις διεργασίες CVD είναι ζωτικής σημασίας για τον μηχανισμό ανάπτυξης των CNTs στη διαδικασία CVD. Η σημασία της επιλογής αερίου οφείλεται στο ρόλο του στη διάσπαση των προδρόμων άνθρακα σε άτομα άνθρακα, στη διάλυση και τον κορεσμό αυτών των ατόμων πάνω από τα σωματίδια μετάλλου του καταλύτη και στην περαιτέρω καθίζηση αυτών των σωματιδίων άνθρακα μέχρι να επιτευχθούν σωληνοειδείς εναποθέσεις άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι πιο χημικά σταθερό από τους αέριους υδρογονάνθρακες σε υψηλές θερμοκρασίες. Επομένως, είναι δύσκολο να ενεργοποιηθεί το CO<sub>2</sub> στην αντίδραση. Η αποσύνθεση του διοξειδίου του άνθρακα καταλύθηκε από τον καταλύτη Ni/MgO σε αυτή τη διαδικασία. Οι πιθανοί τύποι αντιδράσεων είναι οι εξής:  $\text{CO}_2 + e \rightarrow \text{CO}_2^-$   $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{O}^-$ . Είναι γνωστό ότι σε θερμοκρασίες κλιβάνου, δύο ανταγωνιστικές αντιδράσεις υδρογόνωσης CO:  $\text{H}_2 (g) + \text{CO} (g) \leftrightarrow \text{C} (s) + \text{H}_2\text{O} (g)$  και  $\text{CO}: \text{CO} (g) + \text{CO} (g) \leftrightarrow \text{C} (s) + \text{CO}_2 (g)$  έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση άνθρακα. Ως εκ τούτου, η παρουσία του H<sub>2</sub> θεωρείται ευνοϊκή καθώς παρέχει πρόσθετα άτομα άνθρακα μέσω υδρογόνωσης και δυσαναλογίας του CO. **Κατά**



συνέπεια, μπορεί να προβλεφθεί ότι το υδρογόνο στο περιβάλλον αντίδρασης ενισχύει τη σύνθεση των CNTs.



**Εικόνα 36.** Σχηματική απεικόνιση συμβατικής διαδικασίας παρασκευής καταλυτικών νανοσωματιδίων και επακόλουθη ανάπτυξη.

## 6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΑΝΘΡΑΚΩΝ

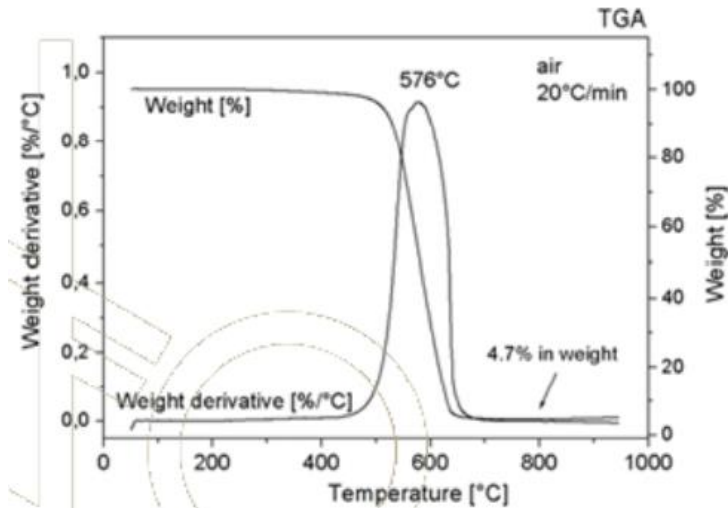
### Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης

Ο Μη Καταστρεπτικός Έλεγχος (NDT) συμπεριλαμβάνει μια κατηγορία τεχνικών ανάλυσης με ευρέως διαδεδομένη εφαρμογή σε πολλούς τομείς των μηχανικών επιστημών, όπως σε περιπτώσεις ελέγχου κτιριακών εγκαταστάσεων, στην εξέταση βιομηχανικών εγκαταστάσεων, στην εξέταση της υπάρχουσας κατάστασης, αλλά και των επεμβάσεων συντήρησης σε πολιτισμικά έργα, στον έλεγχο αστοχιών σε δομικές κατασκευές, αλλά και γενικότερα στον έλεγχο των υλικών. Σύμφωνα με την αμερικανική εταιρεία Μη Καταστρεπτικού Ελέγχου (ASNT), ο γενικός όρος του ΜΚΕ αναφέρεται στην εξέταση ενός αντικειμένου με τεχνολογίες, οι οποίες δεν επηρεάζουν τη μελλοντική χρησιμότητά του. Η εδραίωση των ΜΚΕ ως μιας αξιόπιστης τεχνολογίας εξέτασης υλικών οφείλεται σε μια σειρά **βασικών πλεονεκτημάτων** ανάμεσα στα οποία είναι η δυνατότητα εξέτασης χωρίς να μεταβάλλεται ή να διαφοροποιείται η φυσική κατάσταση του υπό εξέταση αντικειμένου, η δυνατότητα πραγματοποίησης μετρήσεων με τον υπό εξέταση στόχο σε πλήρη λειτουργία, η δυνατότητα επιτόπου επιθεώρησης σε μεγάλες κατασκευές και η λήψη αξιόπιστων πληροφοριών σε πραγματικό χρόνο.

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. Με σκοπό να εκτιμηθούν τόσο τα μορφολογικά όσο και τα χημικά χαρακτηριστικά των νανοδομών είναι απαραίτητο να εφαρμοστούν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού. Ο χαρακτηρισμός πραγματοποιείται στην παρούσα εργασία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης (TEM), μαζί με τα αποτελέσματα από τη φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) και τη φασματοσκοπία Raman, που επιβεβαιώνουν τον επιτυχή σχηματισμό CNTs. Τέλος, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί φασματοσκοπία ακτίνων X διασποράς ενέργειας (EDX) για τη διερεύνηση του ποσοστού βάρους των παρόντων στοιχείων στη συντιθέμενη σκόνη. Ακολουθούν επιγραμματικά οι επτά μέθοδοι ανάλυσης νανοδομών, οι δύο τελευταίες μέθοδοι 6 και 7, δεν έλαβαν χώρα στην συγκεκριμένη ερευνητική εργασία.:

1. Περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction - XRD)
2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Infrared Spectroscopy FT-IR)
3. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)
4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM)
5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transient beam electron microscopy - TEM)
6. Θερμοβαρμετρική (θερμοσταθμική) ανάλυση (Thermobarimetric (thermostat) analysis - TGA)

Βασική αρχή μεθόδου: Η θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA) χρησιμοποιείται για την μελέτη της θερμικής σταθερότητας των υλικών μέσω της ελεγχόμενης απώλειας βάρους, καθώς το υλικό θερμαίνεται. Οι μετρήσεις συνήθως πραγματοποιούνται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα ή σε αδρανή ατμόσφαιρα. Βρίσκει εφαρμογή στους νανοσωλήνες άνθρακα όσον αφορά στην καθαρότητα του δείγματος, από την μάζα του υλικού που έχει παραμείνει μετά την καύση, η οποία αντιστοιχεί στον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Από την παράγωγο της καμπύλης του βάρους (DTG καμπύλη) ως προς την θερμοκρασία λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τα υπόλοιπα συστατικά του δείγματος (π.χ. άμορφος άνθρακας, γραφίτης και φουλερένια). Καθώς και η θερμική σταθερότητα και ομοιογένεια του δείγματος.

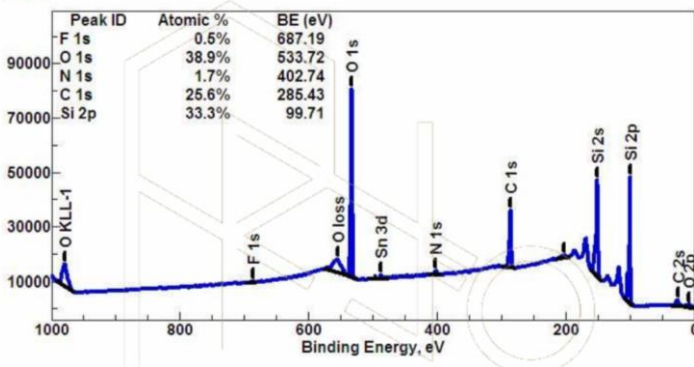


Εικόνα 37. Θερμοβαρμετρική καμπύλη υλικού.

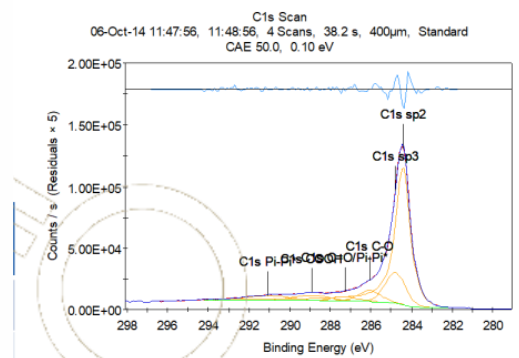
### 7. Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS)

Πρόκειται για μια επιφανειακή, μη καταστρεπτική τεχνική κατά την οποία πραγματοποιείται στοιχειακή ανάλυση (χημική και ηλεκτρονιακή κατάσταση ενός υλικού), αλλά και σε βάθος με απόξεση επιφανειακών στρωμάτων. Χρειάζεται υπερυψηλό κενό (UHV).

Βασική αρχή μεθόδου: Στη φασματοσκοπία XPS το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X που προκαλεί φωτο-ιονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά από διακριτές ταινίες που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου. Αποτελεί κατάλληλη τεχνική για την μελέτη της χημείας των επιφανειών. Βρίσκει εφαρμογή στους νανοσωλήνες άνθρακα, διότι με τη μέθοδο αυτή μελετάται η επιφανειακή τροποποίηση – ποσοτική ανάλυση.



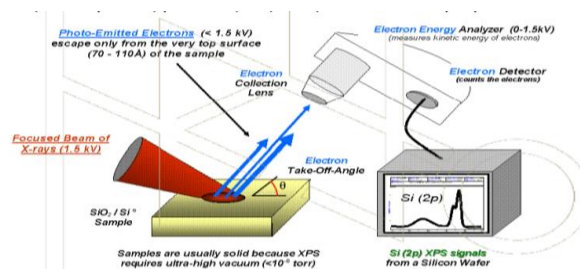
α)



β)

CNT type	C-C (SP3) % at	C-C (SP2) % at	C-O % at	C=O % at	COOH % at
Pristine	7.6	81.5	2.8	1.6	-
With -COOH	15.9	66.2	6.3	2.6	2.4

γ)



δ)

Εικόνα 38. α) Φάσμα στοιχείων, β) φάσμα XPS, γ) πίνακας δεσμών, δ) οργάνολογία XPS. [100, 135]

## A. ΑΚΤΙΝΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ X (XRD)

### Αρχή της μεθόδου

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη μιας ανόργανης ουσίας και ουσιαστικά την ταυτοποίησή της μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το αν μια ουσία είναι μοριακή ή μη. Αν η ουσία είναι μοριακή, η ταυτοποίηση πραγματοποιείται συνήθως με τον συνδυασμό φασματοσκοπικών τεχνικών και τυπικής χημικής ανάλυσης. Αν η ουσία είναι **μη μοριακή και κρυσταλλική, τότε χρησιμοποιείται κυρίως η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων X** και σε ορισμένες περιπτώσεις, σε συνδυασμό με τη χημική ανάλυση. **Μετά την ταυτοποίηση μιας ουσίας, το επόμενο στάδιο είναι ο προσδιορισμός της "δομής" της**, αν δεν είναι ήδη γνωστός. Για να προσδιορισθεί πλήρως η "δομή" ενός μη μοριακού στερεού, θα πρέπει να γίνουν γνωστά τα εξής:

- η μορφή του στερεού, δηλαδή αν είναι μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό, και αν είναι πολυκρυσταλλικό, τότε ο αριθμός, το μέγεθος και η κατανομή των κρυστάλλων,
- η κρυσταλλική δομή,
- η φύση, ο αριθμός και η κατανομή των πιθανών κρυσταλλικών ατελειών,
- οι προσμίξεις και ο τρόπος κατανομής τους,
- η επιφανειακή δομή που περιλαμβάνει ανομοιογένεια συγκέντρωσης ή ύπαρξη απορροφούμενων επιφανειακών στιβάδων.

Η χρήση και μιας μόνο τεχνικής δε δίνει τη δυνατότητα του πλήρους χαρακτηρισμού της δομής ενός στερεού. Στον πίνακα 3, που ακολουθεί συνοψίζονται μερικές φυσικές τεχνικές, καθώς και η αντίστοιχη πληροφορία που μπορεί να εξαχθεί από τη χρήση τους. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε τεχνικές περίθλασης, μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας. Χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή των κρυσταλλικών ουσιών εξαγονται και με την τεχνική της θερμικής ανάλυσης (DTA, DSC, TGA) καθώς και με μετρήσεις φυσικών ιδιοτήτων (π.χ. αγωγιμότητα, μαγνητισμός κ.ά.). Τέλος, ο συνδυασμός των τεχνικών ανάλυσης SEM και XRD μπορούν να δώσουν το μορφολογικό και δομικό χαρακτηρισμό του υπό εξέταση υλικού.

Προσφερόμενες πληροφορίες για τη δομή ουσιών από διάφορες τεχνικές	Είδος δομολογίας	Ηλεκτρονική δομή	Στοιχειομετρική ανάλυση	Προσομοιωμένος κρυσταλλικός	Επιφανειακή δομή	Ατέλειες κρυστάλλων	Τοπική δομή, φασμ. σύνθεσης κ.α.	Κρυσταλλική δομή	Μονοδιάστατα κρυστάλλια, σφαιρικά σωματίδια	Άμορφη ή κρυσταλλική φύση	Ταυτοποίηση φάσης
Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	✓			✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Περίθλαση ηλεκτρονίων και μικροσκοπία			✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
Περίθλαση νετρονίων						✓		✓	✓	✓	✓
Οπτική μικροσκοπία				✓	✓	✓				✓	✓
Φασματοσκοπία IR	✓		✓		✓		✓				✓
Φασματοσκοπία UV-Vis	✓	✓	✓				✓				
Φασματοσκοπία NMR, ESR	✓	✓	✓				✓	✓			
Ηλεκτρονική φασματοσκοπία (ESCA, XPS, UPS, AES, EELS)	✓	✓	✓		✓	✓	✓				
Φασματοσκοπία ακτίνων X (XRF, AEFS, EXAFS)	✓	✓	✓		✓	✓	✓				
Φασματοσκοπία Mossbauer	✓		✓				✓				

Πίνακας 3. Ανάλυση της δομής στερεών και διαθέσιμες τεχνικές.

## Παραγωγή Ακτίνων X

Οι ακτίνες X παράγονται όταν φορτισμένα σωματίδια υψηλής ενέργειας συγκρούονται με την ύλη, όπως ηλεκτρόνια που επιταχύνονται με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου υψηλής τάσης και προσπίπτουν σε ένα μεταλλικό στόχο (άνοδος από χάλυβα που περιέχει τέσσερα παράθυρα βηρυλλίου και επιτρέπει τη διόδο των παραγόμενων ακτίνων X). Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του σωλήνα, ο οποίος λειτουργεί σε συνθήκες κενού για την αποφυγή συγκρούσεων των αέριων σωματιδίων, απαραίτητη είναι η συνεχής ψύξη της ανόδου, μια και η ενέργεια των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στον στόχο μετατρέπονται κυρίως σε θερμότητα, ενώ πολύ μικρό ποσοστό μετατρέπεται σε ακτίνες X. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου, το οποίο είναι αρνητικά φορτισμένο σε σχέση με την άνοδο. Η επιτάχυνση των ηλεκτρονίων είναι εφικτή με την εφαρμογή υψηλής τάσης της τάξης των 30 έως 100 KV. Οι παραγόμενες ακτίνες X παρουσιάζουν φάσμα εκπομπής, το οποίο αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα πάνω στο οποίο υπερτίθεται ένα γραμμικό φάσμα. Η ένταση των κορυφών του γραμμικού φάσματος είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του συνεχούς φάσματος, ενώ η συστηματική μελέτη των κορυφών υποδεικνύει μια πολύπλοκη δομή. Το συνεχές φάσμα χαρακτηρίζεται από μια απότομη ασυνέχεια στις χαμηλές τιμές μήκους κύματος, και η δε μορφή του είναι ανεξάρτητη από είδος του μετάλλου-στόχου. Το **συνεχές φάσμα** είναι το αποτέλεσμα της εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από τα ηλεκτρόνια που επιβραδύνονται λόγω της σύγκρουσής τους με τα ηλεκτρόνια μετάλλου-στόχου.

Το **γραμμικό φάσμα** εκπομπής είναι χαρακτηριστικό του μετάλλου-στόχου και είναι αποτέλεσμα των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων των ατόμων της ανόδου. Οι κορυφές του γραμμικού φάσματος χωρίζονται σε ομάδες K,L,M, N ανάλογα με τη στιβάδα στην οποία μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο.

## Νόμος Σκέδασης ή Συνθήκη Bragg

Όταν μία παράλληλη δέσμη ακτίνων-X προσπέσει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με ορισμένη γωνία πρόσπτωσης ( $90^\circ - \theta$ ) διεισδύει σε ορισμένο βάθος με αποτέλεσμα να σκεδαστεί από τον κρύσταλλο με αντίστοιχη γωνία ( $90^\circ + \theta$ ). Σ' αυτήν την περίπτωση η ακτινοβολία θεωρείται ότι περιθλάται καθ' όμοιο τρόπο, όπως όταν διέρχεται από περιθλαστικό φράγμα. Κατά την προβολή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σ' ένα διάφραγμα, παρατηρούνται κροσσοί συμβολής που οφείλονται στην **ενισχυτική συμβολή των περιθλώμενων δεσμών κάθε κρυσταλλικού επιπέδου που δρα ως σχισμή**. Το διαμόρφωμα περιθλάσης ακτίνων X (ή διαμόρφωμα συμβολής) αποτελείται από εναλλασσόμενες περιοχές μηδενικής και μέγιστης έντασης, σκοτεινές και φωτεινές αντίστοιχα. Ο νόμος Bragg ονομάστηκε έτσι προς τιμήν των W.H. και L.W. Bragg. και εκφράζει την αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει **ενισχυτική συμβολή με μέγιστη ένταση** (maximum positive interference):

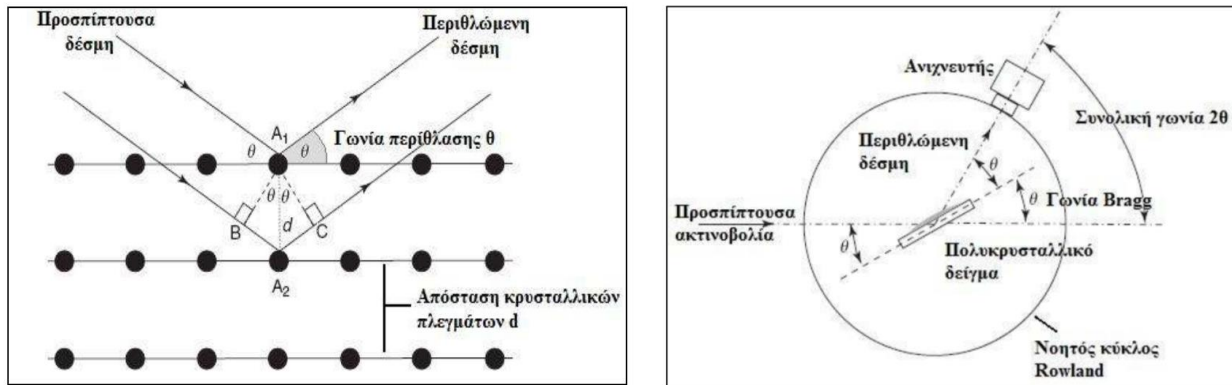
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta \text{ ή με την μορφή } \lambda = (2d/n) \eta\mu\theta$$

όπου n ακέραιος αριθμός με τιμές 0, 1, 2, 3, ο οποίος εκφράζει τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα, τα οποία παράγουν όλα ενισχυτική συμβολή. Στην περίπτωση των ακτίνων-X η μέτρηση της γωνίας  $\theta$  γίνεται με αρχή την επιφάνεια του κρυστάλλου και όχι την κάθετη στην επιφάνεια πρόσπτωσης, όπως στα κλασικά περιθλαστικά φράγματα ορατού φωτός με σχισμές. Στην παρακάτω εικόνα 39 α), στο απλό σχήμα της διαδικασίας Bragg, φαίνονται τα παράλληλα κύματα που είναι σε φάση μετά την ανάκλαση και πώς προκύπτει ο νόμος της σκέδασης. Ακόμα και όταν ικανοποιείται η συνθήκη Bragg, η γωνία  $\theta$  δεν είναι συνήθως γνωστή, εκτός και αν πρόκειται για κανονικά προσανατολισμένους μονοκρυστάλλους. Υπάρχουν δυο μέθοδοι που επιλύουν το παραπάνω πρόβλημα:

**Μέθοδος von Laue:** χρησιμοποιεί μονοκρυστάλλο, για να είναι γνωστή η γωνία  $\theta$  και ανομοιογενή ακτινοβολία X, ώστε ένα τουλάχιστον  $\lambda$  να ικανοποιεί τη συνθήκη.

**Μέθοδος Debye – Scherrer:** χρησιμοποιεί μονοχρωματική ακτινοβολία X, για να είναι γνωστό το  $\lambda$  και κρυσταλλική σκόνη, ώστε κάποιιοι κρυσταλλικοί κόκκοι να βρίσκονται στην κατάλληλη για την ικανοποίηση της συνθήκης γωνία. Αυτή είναι και η μέθοδος που εφαρμόζεται είτε με ανεξάρτητα όργανα (περιθλασίμετρα ακτίνων X), είτε με όργανα που προσαρμόζονται σε ηλεκτρονικά

μικροσκόπια με σκοπό τη λήψη φασμάτων από πολύ μικρές περιοχές του δείγματος. Τα φάσματα λαμβάνονται με κάμερα που αποτυπώνει σχεδόν ταυτόχρονα το φάσμα σε γωνία  $0 - 180^\circ$  ( $2\theta$ ) ή με περιθλασίμετρο κόνεως, το οποίο σαρώνει διαδοχικά γωνία από  $2^\circ$  έως  $155^\circ$  ( $2\theta$ ). Το δεύτερο όργανο εικονίζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 39. α) Απλό σχήμα της διαδικασίας ανάκλασης Bragg β) Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας ενός συμβατικού περιθλασίμετρου κόνεως.

### Περίθλαση Ακτίνων X

Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε άτομα, τότε προκαλείται απορρόφηση ή εκπομπή, φωτοηλεκτρική απορρόφηση και σκέδαση ακτίνων X. Απορρόφηση της δέσμης ακτίνων λαμβάνει χώρα όταν ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας διαπερνά το δείγμα χωρίς μεταβολή του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $\lambda_0$ . Το **φωτοηλεκτρικό φαινόμενο** πραγματοποιείται όταν ένα άτομο απορροφά φωτόνιο X και ιονίζεται. Στη συνέχεια, η μετάπτωση των ηλεκτρονίων από τις εξωτερικές προς τις εσωτερικές κενές στιβάδες συνοδεύεται από την εκπομπή δευτερογενών φωτονίων με χαρακτηριστικό μήκος κύματος, τα οποία αποτελούν την ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων X. όταν ακτινοβολία X ορισμένου μήκους κύματος  $\lambda$ , προσπίπτει σε ένα στερεό, αλληλοεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του. Το περιοδικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο του κύματος, θέτει τα ηλεκτρόνια να εκτελούν εξαναγκασμένες ταλαντώσεις. Τα ηλεκτρόνια, ως επιταχυνόμενα ηλεκτρικά φορτία, συμπεριφέρονται ως σημειακές πηγές δευτερογενούς ακτινοβολίας X, οι οποίες ακτινοβολούν προς όλες τις κατευθύνσεις και χωρίς αλλαγή του μήκους κύματος. Το φαινόμενο αυτό καλείται **διάχυση των ακτίνων X** (σε αντίθεση με την σκέδαση που αλλάζουν διεύθυνση και χάνουν μέρος της ενέργειάς τους λόγω σύγκρουσης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων). Τα ηλεκτρόνια σκεδαίνουν ελαστικά την προσπίπτουσα ακτινοβολία, η δε σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι συμφασική με την προσπίπτουσα ακτινοβολία X, που οδηγεί σε φαινόμενα περίθλασης. Η διαχεόμενη ακτινοβολία X από τα ηλεκτρόνια που εκπέμπουν τη δευτερογενή ακτινοβολία ως συμφασικές πηγές, συνεχίζοντας την πορεία της μέσα στον κρύσταλλο αλληλοεπιδρά με τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα και παρουσιάζονται φαινόμενα συμβολής (εποικοδομητική ή μη ενισχυτική) ενίσχυσης ή απόσβεσης ακτίνων X. Η αλληλουχία των φαινομένων διάχυσης και εποικοδομητικής συμβολής των ακτίνων X οδηγεί στο **φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων X**. Μια κρυσταλλική ουσία, χάρη στην περιοδικότητά των ατόμων της, εκπέμπει δευτερογενή ακτινοβολία X σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, δηλαδή περιθλά τις ακτίνες X, οι οποίες καθορίζονται από τη συνθήκη Bragg. Αντίθετα, μια άμορφη ουσία διαχέει ή σκεδαίνει τις ακτίνες X ομοιόμορφα στο χώρο. Η **περίθλαση ακτίνων X (περιθλασίμετρο)** χρησιμοποιείται σε μελέτες κρυσταλλογραφίας και κρυσταλλοδομής, για αρχαιομετρικούς σκοπούς, όπως και στην ανάλυση φάσεων σε δείγματα φυσικής, βιολογικής ή τεχνητής προέλευσης.

## Αναλύσεις

Η σάρωση δείγματος με ακτίνες Χ μπορεί να διαρκέσει λίγα λεπτά ή μερικές ώρες, και **αποδίδει XRD κορυφές που αντιστοιχούν σε μέσης περίθλασης αποτελέσματα από δισεκατομμύρια ανεξάρτητους κρυστάλλους μεγέθους νάνο - κλίμακας.**

## Ποιοτική Ανάλυση

Η βάση για την ποιοτική ανάλυση είναι ότι **κάθε κρυσταλλική σκόνη παράγει ένα χαρακτηριστικό φάσμα περίθλασης.** Η ταυτοποίηση επιτυγχάνεται με τη συστηματική σύγκριση των πινάκων αποτελεσμάτων ενός άγνωστου φάσματος με έναν κατάλογο από πρότυπα δεδομένα, όπως το Αρχείο Περιθλάσεως Κόνεως (Powder Diffraction File) από το Διεθνές Κέντρο Δεδομένων Περιθλάσης (International Centre for Diffraction Data - ICDD). Η XRD κόνεως είναι χρήσιμη τόσο στην ανάλυση μεμονωμένων υλικών όσο και μιγμάτων, καθώς τα διαμορφώματα περίθλασης των δεύτερων αποτελούνται από τις κορυφές των πρώτων, που όμως υπερκαλύπτονται. Κατά συνέπεια, όσο αυξάνεται ο αριθμός των συστατικών τόσο η ερμηνεία των φασμάτων δυσχεραίνει λόγω της υπέρθεσης πλήθους κορυφών και η επιτυχία ταυτοποίησης πολλές φορές εξαρτάται από την πρότερη πληροφορία που υπάρχει για το μίγμα. Έχουν αναπτυχθεί εξειδικευμένες τεχνικές για ορισμένες περιπτώσεις. Όπως όλες οι αναλυτικές διαδικασίες η XRD είναι ακόμη **πιο αποτελεσματική όταν συνδυάζεται με άλλες τεχνικές**, όπως η XRF, η φασματοσκοπία εκπομπής και η χημική ανάλυση. Το βασικό της πλεονέκτημα είναι ότι παρέχει πληροφορίες που καμία άλλη τεχνική φασματοσκοπίας δεν μπορεί να προσφέρει, **καθώς δεν εντοπίζει μόνο τα στοιχεία που υπάρχουν σε ένα δείγμα αλλά και την ένωση στην οποία βρίσκονται.** Δεν μπορεί, ωστόσο, να θεωρηθεί εντελώς ως μη καταστρεπτική μέθοδος, τουλάχιστον στην περίπτωση των αρχαιολογικών δειγμάτων, αφού, εκτός από την αποκοπή μέρους του αντικειμένου, το τμήμα αυτό θλίβεται και κονιοποιείται.

## Ποσοτική Ανάλυση

Η ποσοτική ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό της ποσότητας μίας ένωσης μέσω των μετρήσεων της έντασης, καθώς το διαμόρφωμα περίθλασης αποτελείται από τις κορυφές των συστατικών και βασίζεται στην παραδοχή ότι η ένταση των κορυφών περίθλασης κάθε ουσίας είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή της στο δείγμα, οπότε χρησιμοποιούνται 2 έως 3 κορυφές της εν λόγω ένωσης.

## Προετοιμασία και Εισαγωγή Δείγματος

Συνήθως το σχήμα ενός δείγματος είναι τέτοιο που μόνο σπάνια μπορεί να τοποθετηθεί άμεσα στο περιθλασίμετρο για ανάλυση. Για το λόγο αυτό χρειάζεται ειδική φροντίδα ώστε να επιτευχθεί η τυχαία κατανομή των κρυστάλλων που θα δώσει αξιοσημείωτες εντάσεις κορυφών.

Τα **προβλήματα** που προκύπτουν στην προετοιμασία του δείγματος είναι:

**α) Το μέγεθος των κόκκων (σωματιδίων).** Το κονιοποιημένο δείγμα πρέπει να αποτελείται από σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 5 μm. Η συλλογή και η διαλογή των κατάλληλων κόκκων επιτυγχάνεται με κοσκίνισμα (sieving) ή κατακάθιση (βραδεία καθίζηση – sedimentation).

**β) Το κατά πόσο είναι επίπεδη η επιφάνεια.** Χρειάζονται ειδικές διεργασίες, ώστε να γίνει ομαλή και επίπεδη και το επίπεδό της να περιλαμβάνει τον άξονα του περιθλασίμετρου. Σε περίπτωση που κριθεί αναγκαίο, χρησιμοποιούνται συνηθισμένα συνδετικά υλικά, όπως κολλόδιο (collodion) ή κερί παραφίνης κ.ά.

**γ) Προσανατολισμός κόκκων.** Στην περίπτωση που πρέπει να εξασφαλιστεί ότι τα σωματίδια δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο προσανατολισμό, υπάρχουν δύο τρόποι αντιμετώπισης: είτε κάποιο άμορφο μέσο (π.χ. λειοτριβημένο γυαλί) αναμιγνύεται με το κονιοποιημένο δείγμα, είτε εφαρμόζεται λεπτό υμένιο συγκολλητικού (με μέτριο βαθμό σκλήρυνσης) στην επίπεδη επιφάνεια του φορέα του

δείγματος και επάνω του, όσο αυτό παραμένει κολλώδες, πασπαλίζεται το δείγμα. Η μέθοδος στήριξης του δείγματος είναι πολύ σημαντική. Οι συνήθεις φορείς δειγμάτων είναι ορθογώνια πλαστικά ελάσματα πάχους περίπου 2 mm και διαθέτουν παράθυρο που συγκρατεί το κονιοποιημένο δείγμα. Έτσι μπορεί κανείς να εισάγει το δείγμα από μπροστά, πίσω ή από το πλάι και μάλιστα η πρώτη περίπτωση δεν προτιμάται, γιατί ευνοεί τον προσανατολισμό των κόκκων.

### **Επεξήγηση Ανάλυσης Δείγματος**

Η πιο απλή προσέγγιση καθορισμού του μεγέθους ενός κρυστάλλου είναι να μετρηθεί το πάχος μια κορυφής στην μισή από τη μέγιστη τιμή της (FWHM) και να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Scherrer  $d = K\lambda / (\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2} * \cos\theta$ , όπου  $\beta$  και  $\beta_0$ , είναι το πλάτος της κορυφής στο μέσο της μέγιστης τιμής της σε ακτίνια και το πλάτος που εισάγεται από την διεύρυνση με όργανο.

**Το μέγεθος των κρυστάλλων που μετριέται με XRD μπορεί να συσχετισθεί με το μέγεθος του κάθε κρυστάλλου ξεχωριστά στο δείγμα, αντί του μεγέθους των σωματιδίων που βρίσκονται στην επιφάνεια** και σχηματίστηκαν από την συσσωμάτωση αυτών των κρυστάλλων. Επιπλέον, όταν χρησιμοποιείται η εξίσωση Scherrer, **κρυσταλλικά ελαττώματα** μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένες μετρήσεις του κρυστάλλου. **Η θέση των κορυφών περίθλασης και οι αντίστοιχες αποστάσεις d, παρέχουν πληροφορία σχετικά με την θέση των επιπέδων πλέγματος στην κρυσταλλική δομή.** Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια απόσταση d που αντιπροσωπεύει μια οικογένεια επιπέδων πλέγματος. Κάθε κορυφή έχει επίσης ένταση που διαφέρει από την ένταση άλλων κορυφών στο μοτίβο και την σχετική ισχύ της συγκεκριμένης περίθλασης. Σε ένα μοτίβο περίθλασης, η πιο ισχυρή κορυφή είναι κατά σύμβαση ορισμένη με την τιμή 100, ενώ οι υπόλοιπες συγκρίνονται σε κλίμακα με αυτήν.

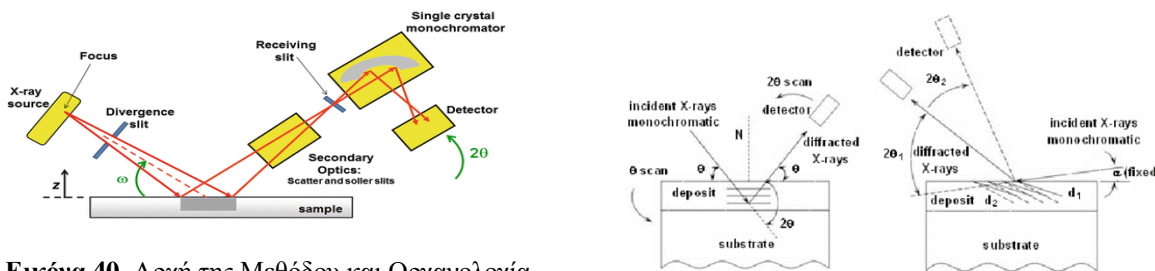
**Το ύψος μια κορυφής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποιοτική μέτρηση της σχετικής έντασης, αλλά πιο ακριβής μέτρηση των σχέσεων έντασης ενός μοτίβου μπορούν να εξαχθούν από την μέτρηση της περιοχής κάτω από τις κορυφές,** αφαιρώντας το θόρυβο. Διαφοροποιήσεις στην μετρούμενη ένταση, σχετίζονται κυρίως με τη διαφοροποίηση στην ένταση περίθλασης των στοιχείων της κρυσταλλικής δομής και της τοποθέτησής τους στο πλέγμα. Μερικές από τις πιο δραματικές διαφοροποιήσεις σχετίζονται με την επίδραση ανάμεσα στις περιθλάσεις που παράγονται στο πλέγμα. Αυτές μπορούν να παράξουν συστηματικές εξαφανίσεις, ή κατ' ελάχιστο πολύ μειωμένες εντάσεις κορυφών από συγκεκριμένα επίπεδα πλέγματος.

Για κρυστάλλους **μεγάλου μεγέθους,** με την κανονική περίθλαση θα παραχθούν κορυφές **μόνο σε συγκεκριμένη περιοχή στην γωνία Bragg,** λόγω της **ακύρωσης των περιθλάσεων από ανομοιογενή διασπορά σε άλλες γωνίες των επιπέδων του πλέγματος μέσα στην μεγάλη κρυσταλλική δομή.** Εάν το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μικρότερο και δεν υπάρχουν αρκετά επίπεδα πλέγματος που θα ακυρώνουν αποτελεσματικά όλες τις ομοιογενείς διασπορές σε γωνίες κοντά στην γωνία Bragg, το καθαρό αποτέλεσμα θα είναι μια διεύρυνση της κορυφής περίθλασης κοντά στην γωνία στη γωνία αυτή. **Το φαινόμενο της διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης** επομένως έχει συσχέτιση με την ατελή «ακύρωση» μικρών διαφοροποιήσεων από την γωνία Bragg σε μικρούς κρυστάλλους και είναι γνωστό ως «**Διαπλάτυνση μεγέθους σωματιδίων**». Η εξίσωση Scherrer, που αναφέρθηκε παραπάνω, μπορεί συνήθως να σχετισθεί με τη διαπλάτυνση του μεγέθους του κρυστάλλου ( $\beta$ ) μιας κορυφής και με την κύρια διάσταση του κρυστάλλου ( $d$ ).

**Η διεύρυνση μεγέθους σωματιδίων δεν είναι σημαντική σε μεγέθη πάνω από 1μm και είναι από αδιάφορη έως και μη μετρήσιμη για μεγέθη κάτω από 0.01μm.** Είναι ενδιαφέρον να λαμβάνεται υπόψη η διεύρυνση του μεγέθους σωματιδίων, όταν μελετώνται μοτίβα περίθλασης που λαμβάνονται από **άμορφα υλικά,** όπως υαλιά και πλαστικά, τα οποία θα αποδώσουν μια πολύ φαρδιά κορυφή σε ένα εύρος γωνιών που θα μοιάζει με λόφο στο υπόβαθρο. Παραμένουσες φορτίσεις και πίεςεις σε ένα υλικό μπορούν να παράξουν δύο ειδών φορτίσεις: α) **Οι μακροφορτίσεις** (εφελκυστική ή συμπιεστική φόρτιση - ομοιογενής) προκαλούν μόνιμη αλλαγή στις παραμέτρους του πλέγματος, με αποτέλεσμα την **μετατόπιση στο μοτίβο των κορυφών περίθλασης** (οι αποστάσεις των μονάδων κυψελών μεγαλώνουν ή μειώνονται αντίστοιχα). β) **Οι μικροφορτίσεις** παράγονται από την διάδοση των



εφελκυσμών ή των συμπίεσεων, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των κορυφών διάθλασης. Σε μερικές περιπτώσεις, κάποιες ασυμμετρίες στις κορυφές, μπορεί να είναι το αποτέλεσμα μικροφορτίσεων. Σε σχέση με τις μικροφορτίσεις σε κρυστάλλους, αυτές μπορεί να προκύψουν από παρεκτοπίσεις, κενά, επιφάνειες διάτμησης κ.ά. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής βασίζεται στο γεγονός ότι οι γωνίες των ανακλάσεων εξαρτώνται από τον τύπο της δομής και οι εντάσεις τους από το είδος των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε θέση. Το διάγραμμα περίθλασης παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με τις σταθερές της κυψελίδας του κρυστάλλου, καθώς προσδιορίζονται από τις γωνίες ανάκλασης ενώ από την ένταση των κορυφών είναι δυνατό να υπολογιστεί η κρυσταλλική δομή που παράγει το συγκεκριμένο διάγραμμα περίθλασης. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι αντιστρόφως ανάλογο του πλάτους των ανακλάσεων στο διάγραμμα περίθλασης, επομένως όσο μικρότερο είναι το μέγεθος τους, τόσο διευρύνεται η κορυφή. Επίσης, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών στο δείγμα επηρεάζει την εμφάνιση ορισμένων κορυφών στο διάγραμμα περίθλασης. Έτσι κάποιες ενισχύονται, ενώ άλλες μειώνονται ή εξαφανίζονται.



Εικόνα 40. Αρχή της Μεθόδου και Οργανολογία.

## Εφαρμογές

Χρησιμοποιείται σε ανόργανες, αλλά και σε οργανικές ενώσεις. Πραγματοποιεί ταυτοποίηση ενώσεων σε άγνωστο δείγμα (ποιοτικά), ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα μίγμα, εύρεση κρυσταλλικής δομής, ανάλυση υφής υλικού, ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων, ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές κρυσταλλικών φάσεων με  $\theta^\circ \text{C}$ , πίεση ή στην αέρια φάση, χημικά αντιδραστήρια, φάρμακα, ατμοσφαιρικά σωματίδια, πετρώματα, πολυμερή, μέταλλα, τσιμέντα, αργιλοπυριτικά, ορυκτά, εγκληματολογικά ευρήματα, πιγμέντα. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν, η κοκκομετρία του υλικού, το πάχος του δείγματος, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων και το κατά πόσο η επιφάνεια είναι επίπεδη.

[222-226]

## B. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT-IR

### Αρχή της Μεθόδου

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ύλης και της ακτινοβολούμενης ενέργειας. Ιστορικά, η φασματοσκοπία προήλθε από τη μελέτη της διασποράς του ορατού φωτός σύμφωνα με το μήκος κύματος του, για παράδειγμα μέσα από ένα πρίσμα. Αργότερα η ιδέα επεκτάθηκε σε μεγάλο βαθμό για να περιλαμβάνει οποιαδήποτε αλληλεπίδραση με ακτινοβολούσα ενέργεια ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας. Η **φασματοσκοπία υπέρυθρου** στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Συγκεκριμένα, βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα σε χαρακτηριστικούς κυματαριθμούς, ανάλογα με τη δύση των ομάδων που εμπεριέχονται σε αυτό. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπέρυθρου μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με συχνότητα, η οποία εκφράζεται από το νόμο των **Beer-Lambert (ποσοτική ανάλυση)**:

$$\epsilon_0 = \frac{\text{Απορρόφηση} * \text{Μοριακό Βάρος}}{\frac{\text{mg}}{\text{ml}} * \text{Οπτική διαδρομή κυψελίδας}}$$

Ο βασικός σκοπός της φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι να προσδιορίσει τη χημική δομή του δείγματος. **Κάθε χημική ένωση απορροφά διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας.** Προκειμένου να θεωρηθεί μία ένωση ενεργά

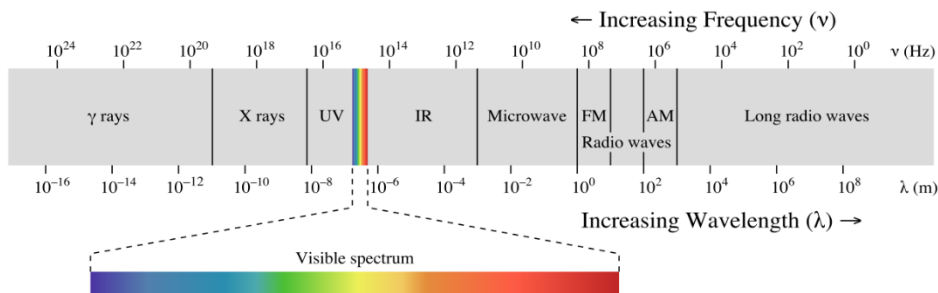
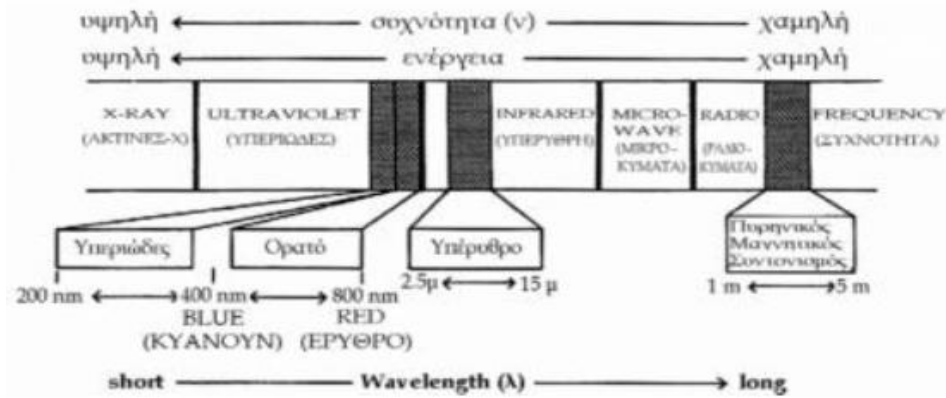
**υπέρυθρη (ύπαρξη δόνησης στο μόριο), πρέπει να εμφανίζει διπολική ροπή.** Δεδομένου ότι η τιμή της διπολικής ροπής ενός μορίου εξαρτάται από την πολικότητα του δεσμού μεταξύ των ατόμων, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των τιμών ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων, τόσο πιο έντονη θα είναι και η αντίστοιχη απορρόφηση.

**Τα φασματοσκοπικά δεδομένα συχνά αντιπροσωπεύονται από ένα φάσμα, μία γραφική παράσταση της απόκρισης της περιοχής ενδιαφέροντος ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας.** Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο IR φάσμα είναι αποτέλεσμα της αλληλοεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου.. Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν ταλαντωτικές και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια. Στα φωτόνια που είναι ενεργά στο υπέρυθρο γίνεται άμεση σύζευξη της διπολικής ροπής με το φως και έχουμε μετασχηματισμό φωτονίου σε φωνόνιο.

**Η υπέρυθρη ακτινοβολία εκτείνεται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα από την περιοχή του ορατού μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων** (το μήκος κύματός τους κυμαίνεται από το μεταξύ 700nm και 106nm). Η υπέρυθρη περιοχή του ορατού φάσματος υποδιαιρείται στις περιοχές: Εγγύς (χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος), Μέσου και Άπω IR. Οι Άπω IR απαιτούν τη χρήση ειδικευμένων οπτικών υλικών και μεθόδων και χρησιμοποιούνται για την ανάλυση οργανικών ανόργανων και οργανομεταλλικών συστατικών με μεγάλη ατομική μάζα (>19) .

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, Το μόριο όμως, παρ' όλες τις διεγέρσεις που υπέστη, εξακολουθεί να παραμένει στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση. **Η περιοχή του φάσματος στο οποίο εκτείνεται η υπέρυθρη ακτινοβολία είναι η περιοχή ανάμεσα στο ορατό έως τα μικροκύματα, δηλαδή από τα 0,75μm έως τα 1000μm, ή σε κυματαριθμούς είναι από 13300cm<sup>-1</sup> έως 10cm<sup>-1</sup> και διακρίνεται σε τρεις περιοχές:**

1. Το **εγγύς υπέρυθρο (NIR)** φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 0,8μm έως 2,5μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 14.000-4.000cm<sup>-1</sup>.
2. Το **μέσο υπέρυθρο (MIR)** φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2,5μm έως 25μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4.000-400cm<sup>-1</sup>.
3. Το **άπω υπέρυθρο (FIR)** φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 25μm έως 300μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 400-10cm<sup>-1</sup>.

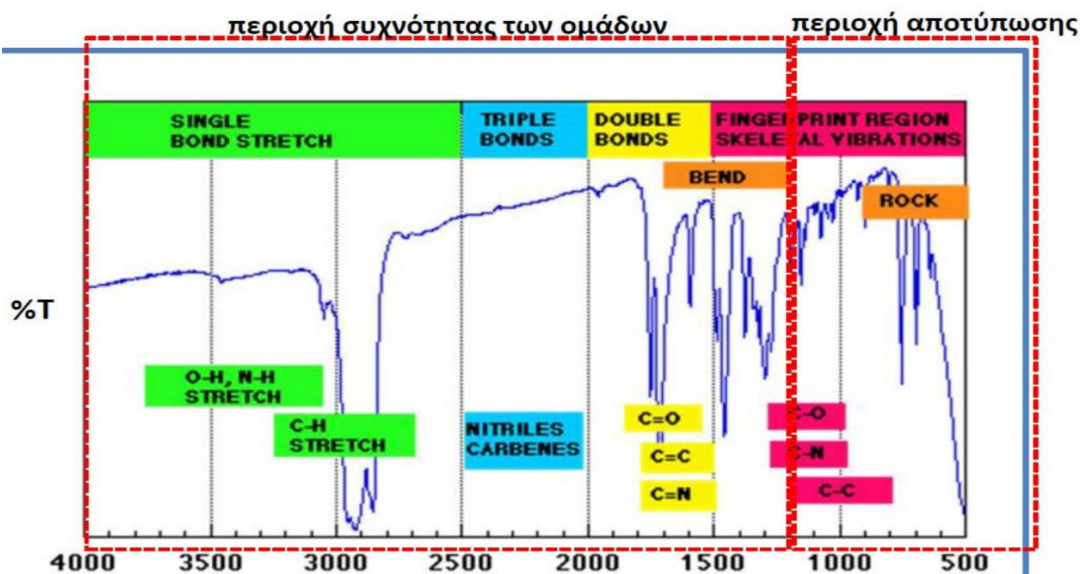


Εικόνα 41. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Στα υπέρυθρα φάσματα διακρίνονται δύο φασματικές περιοχές:

α. Η περιοχή ταυτοποίησης (περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων 4000-1400 cm<sup>-1</sup> όπου οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμης που τα συνδέει. Στην περιοχή αυτή επίσης επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων.

β. Η δεύτερη είναι η περιοχή αποτύπωσης 1400-400 cm<sup>-1</sup>, όπου οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου (αμοιβαία επίδραση των ατόμων μεταξύ τους) και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου.



Εικόνα 42. Φασματογράφημα FT-IR με διαχωρισμό της περιοχής αποτύπωσης και αυτή της συχνότητας των ομάδων.

Η πρώτη περιοχή (NIR) επιτρέπει τη μελέτη των υπερτονικών και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού. Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR) παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (δονήσεις υποκατάστατη-μετάλλου). Η περιοχή του μέσου υπέρυθρου είναι και η θεμελιώδης φασματοσκοπική περιοχή και η ευρέως χρησιμοποιούμενη σε πειραματικές μετρήσεις εργαστηρίων.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία IR (Infrared Spectroscopy) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Τα IR φασματόμετρα μπορούν να μετρήσουν **αέρια υγρά και στερεά δείγματα**, γι' αυτό και η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μία χρήσιμη και διαδεδομένη μέθοδος για την **ταυτοποίηση ουσιών και για τον προσδιορισμό της δομής οργανικών και ανόργανων ενώσεων**. Για την μελέτη υγρών δειγμάτων χρησιμοποιούνται είτε κυψελίδες NaCl είτε κάποιου άλλο άλας το οποίο να είναι περατό στο IR (όπως για παράδειγμα KBr, CsI). Η χρήση διαλύτη προϋποθέτει να μην είναι περατός από την υπέρυθρη ακτινοβολία, έτσι ώστε να υπάρξει το «δακτυλικό του αποτύπωμα» στο φάσμα του IR και τελικά να είναι εφικτό να αξιολογηθεί. Τα αέρια δείγματα μελετώνται με φάσμα το οποίο λαμβάνεται σε κυψελίδες ποικίλου μήκους υπό πίεση, αυτό εξαρτάται από την μοριακή απορροφητικότητα. Όσον αφορά στα στερεά δείγματα, η **διαδικασία της λειοτριβίσης** αποτελεί η μικρότερη κοκκομετρία, αυτό είναι αναγκαίο προκειμένου να μειωθεί όσο γίνεται το φαινόμενο περίθλασης που παρατηρείται στα όρια των κόκκων του στερεού δείγματος. Έτσι, με τη λειοτριβίση επιτυγχάνεται λεπτότερη κοκκομετρία και συνεπώς ελάττωση των ορίων των κόκκων.

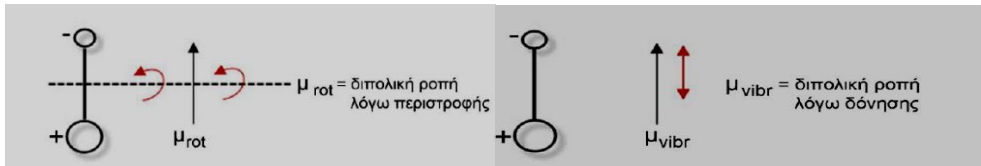
Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις τάσης ή σε δονήσεις κάμψης των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπέρυθρου.

### Κανόνες επιλογής

Για να είναι μία δονητική μετάπτωση ενεργή στην απορρόφηση ή εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα πρέπει να ικανοποιούνται οι εξής δύο κανόνες επιλογής:

1. **Μόνο δονήσεις για τις οποίες ισχύει  $d\mu/dx \neq 0$  είναι ενεργές στο IR φάσμα, όπου ο λόγος  $d\mu/dx$  εκφράζει τη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου ως προς τη μεταβολή της απόστασης του διπόλου.**

Με βάση τον πρώτο κανόνα επιλογής, ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR-active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα (για παράδειγμα στα μόρια CO, HCl, NO) ή στα μόρια των οποίων αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Όταν δεν υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη δόνηση, όπως για παράδειγμα στα διατομικά μόρια που αποτελούνται από όμοια άτομα, τότε η αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με το μόριο είναι ανενεργή, με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται απορροφήσεις στο IR φάσμα. Η περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του δίπολου.



**Εικόνα 43.** Αλλαγή της διπολικής ροπής ενός διατομικού μορίου λόγω περιστροφής ( $\mu_{\text{rot}}$ ) και δόνησης ( $\mu_{\text{vibr}}$ ).

2. Για ένα μόριο που προσεγγίζει το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή επιτρεπτές είναι μόνο οι μεταπτώσεις εκείνες που συμβαίνουν μεταξύ γειτονικών δονητικών ενεργειακών καταστάσεων και για τις οποίες ισχύει  $\Delta v = \pm 1$ , όπου  $v$  είναι ακέραιος θετικός αριθμός ( $v = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) και καλείται δονητικός κβαντικός αριθμός.

Ο δεύτερος κανόνας επιλογής (vibration selection rule), ισχύει για διατομικό μόριο του οποίου ο δεσμός δονείται αρμονικά και μπορεί να περιγραφεί με βάση το πρότυπο του απλού αρμονικού ταλαντωτή, θεωρώντας ότι το δυναμικό του είναι σύμφωνα με τον νόμο του Hooke:  $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$

όπου  $k$  είναι η σταθερά της δύναμης επαναφοράς στη θέση ισορροπίας και  $x$  η απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας της. Σύμφωνα με την κβαντομηχανική θεώρηση, οι δονητικές ενέργειες των επιπέδων  $E_v$  του διατομικού μορίου που συμπεριφέρεται ως αρμονικός ταλαντωτής δίνονται από

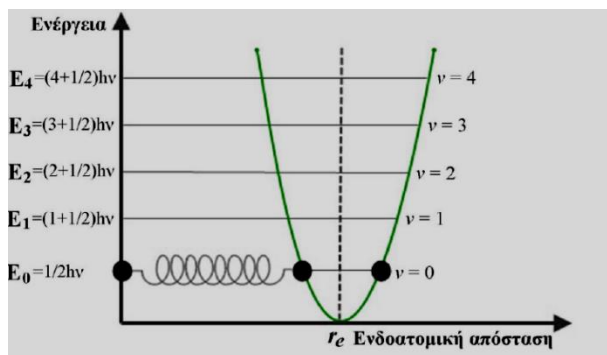
την παρακάτω εξίσωση:  $E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$ , όπου  $v$  είναι ο δονητικός κβαντικός αριθμός,  $h$  η σταθερά

Planck και  $\nu$  η κλασική συχνότητα ταλάντωσης η οποία συνδέεται με την ανηγμένη μάζα του συστήματος  $\mu$  ( $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  για διατομικό μόριο με άτομα μάζας  $m_1$  και  $m_2$ ) και τη σταθερά  $k$

σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ . Μετατρέποντας τη συχνότητα σε κυματάρητους

( $\text{cm}^{-1}$ ) μέσω της σχέσης  $\omega = \nu/c$ , όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός, προκύπτει η παρακάτω σχέση

η οποία έχει πρακτική σημασία στην IRφασματοσκοπία:  $\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$



**Εικόνα 44.** Διάγραμμα επιτρεπόμενων ενεργειακών επιπέδων και μεταπτώσεων σε διατομικό μόριο που εκτελεί απλή αρμονική ταλάντωση.

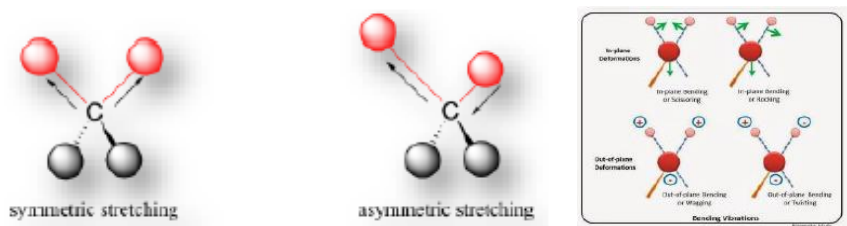
Στην εικόνα 44, υποδεικνύονται οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες και μεταπτώσεις για διατομικό μόριο που εκτελεί αρμονική ταλάντωση. Σύμφωνα λοιπόν με τον δεύτερο κανόνα επιλογής, μόνο μεταπτώσεις μεταξύ διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων ( $E_0 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2$ ) είναι επιτρεπτές, όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ τους είναι ίση με την ενέργεια του απορροφώμενου φωτονίου,  $\Delta E\nu = E_{\nu+1} - E_\nu = h\nu$ . Ως εκ τούτου, σε απλό αρμονικό ταλαντωτή όπου οι ενεργειακές στάθμες βρίσκονται σε ισάπεχοντα διαστήματα όλες οι μεταπτώσεις που υπακούουν στον παραπάνω κανόνα συμβαίνουν στον ίδιο έναν κυματάρημο  $\omega$ . Κάτι τέτοιο θα δημιουργούσε μεγάλη σύγχυση στα IR φάσματα, ωστόσο η συμπεριφορά των μορίων στην πραγματικότητα παρουσιάζει αποκλίσεις από την αρμονικότητα.

### Φάσματα δόνησης πολυατομικών μορίων

Η περιγραφή των τρόπων δόνησης των πολυατομικών μορίων είναι αρκετά πολύπλοκη και μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Συνήθως χρησιμοποιείται εκείνη η περιγραφή κατά την οποία οι περιοδικές κινήσεις των ατόμων λαμβάνουν χώρα ακριβώς στην ίδια συχνότητα. Σε αυτές τις δονήσεις του μορίου, οι οποίες ονομάζονται θεμελιώδεις ή κανονικές δονήσεις (**normal vibrations**), όλα τα άτομα διέρχονται από τη θέση ισορροπίας τους ταυτόχρονα και φθάνουν στις ακραίες θέσεις τους την ίδια στιγμή κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης. Συνήθως στα μόρια συναντώνται οι ακόλουθοι βασικοί τύποι δονήσεων οι οποίοι παρουσιάζονται επίσης στην Εικόνα 45 που ακολουθεί.

1. **Δονήσεις τάσης (stretching vibrations)**, οι οποίες παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Οι δονήσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μεμονωμένες, όπως συμβαίνει στον δεσμό O – H είτε συζευγμένες, όπως για παράδειγμα η ομάδα του μεθυλενίου. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε συμμετρικές (**symmetric stretching**) και ασύμμετρες (**asymmetric stretching**). απαιτούν συνήθως μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης οι οποίες γενικά αποδίδονται με το σύμβολο  $\delta$ . Επιπλέον τα συμμετρικά μόρια εμφανίζουν λιγότερες ενεργά υπέρυθρες (IR-active) δονήσεις σε σχέση με τα ασύμμετρα μόρια.
2. **Δονήσεις κάμψης (bending vibrations)** οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους:
  - Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations)**, οι οποίες παράγονται όταν δύο άτομα που είναι συνδεδεμένα με ένα κεντρικό άτομο κινούνται εμπρός πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (**in-plane**) και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.
  - Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations)**, οι οποίες συμβαίνουν όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εμπρός και πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (**in-plane**) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
  - Δονήσεις σείσης (wagging vibrations)**, οι οποίες παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εκτός του επιπέδου ισορροπίας (**out-of-plane**) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
  - Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations)**, οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν μία δομική μονάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από τον δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εκτός του επιπέδου ισορροπίας.

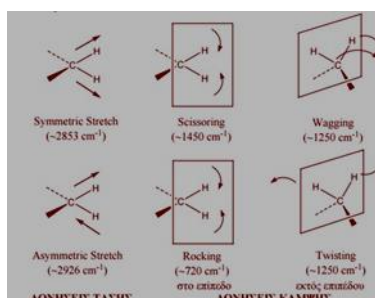
Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρης ακτινοβολίας χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες που περιλαμβάνουν: τα **συμβατικά φασματοφωτόμετρα διασποράς** (**classical dispersive IR Spectrometers**) και τα **φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με συμβολόμετρο** (**Fourier Transform IR Spectrometers**).



α) Δονήσεις Τάσεων

β) Δονήσεις κάμψης

**Εικόνα 45.** Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης και κάμψης των μοριακών δομών στην IR φασματοσκοπία. Κατά τον συμβολισμό, το (+) σημαίνει κίνηση πάνω από το επίπεδο της σελίδας, ενώ το (-) σημαίνει κίνηση έξω από αυτό.



**Εικόνα 46.** Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην περιοχή του υπέρυθρου.

## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER [FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, FTIR]

Τα τελευταία χρόνια φασματοφωτόμετρα τύπου μετασχηματισμού Fourier (**FT spectrometers**), τα οποία στηρίζονται στην αρχή του συμβολόμετρου του Michelson χρησιμοποιούνται ευρέως στη φασματοσκοπία υπέρυθρου και έφεραν την πραγματική επανάσταση σε αυτήν. Εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970, τα οποία και αντικατέστησαν τα κοινά φασματοφωτόμετρα διασποράς. Η χρήση των οργάνων αυτών αναπτύχθηκε βαθμιαία, και τις τελευταίες δεκαετίες έχει επεκταθεί σημαντικότητα σε πολύ μεγαλύτερο πλήθος εφαρμογών λόγω της **υψηλής ευαισθησίας και ταχύτητας** που παρουσιάζουν. Οι πληροφορίες που παρέχουν οι δύο τύποι οργάνων είναι ίδιες, ωστόσο το βασικό **πλεονέκτημα της FTIR φασματοσκοπίας** έναντι των συμβατικών φασματομέτρων IR διασποράς έγκειται στη χρήση **συμβολόμετρου** τύπου Michelson που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος **αντί μονοχρωμάτορα**, το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις αδυναμίες και τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτόμετρων διασποράς που είναι η **ταχύτητα** - γρήγορη συλλογή φασμάτων (μετρήσεις σε λίγα δευτερόλεπτα σε σύγκριση με 10-15'), η μεγαλύτερη **ευαισθησία - ακρίβεια** (αύξηση τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους), η **μηχανική απλούστευση**-μικρή δυνατότητα μηχανικών βλαβών και η **εσωτερική βαθμονόμηση** (λείξερ HeNe ως εσωτερικό πρότυπο βαθμονόμησης - μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο). Ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι μικρότερος κ.ά. Τα φωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση. Η χρήση των υπολογιστών στην φασματοσκοπία FTIR προσφέρει την δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων και οι τυχόν φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

## Οργανολογία

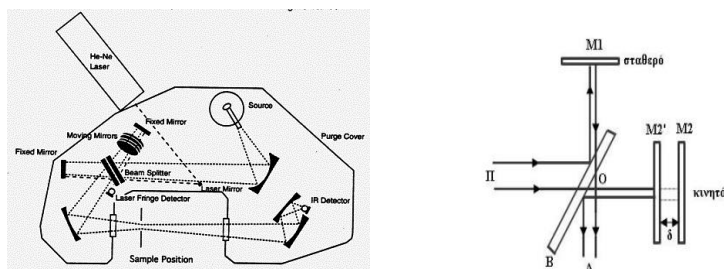
Μία τυπική διάταξη ενός **κλασικού φασματοφωτομετρικού συστήματος IR** διασποράς αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα:

1. Μία πηγή που εκπέμπει ακτινοβολία σε όλη την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και η οποία μπορεί να είναι μία λάμπα με νήμα Ni-Cr (Nicrome) ή Nerst (μείγμα ZrO και άλλων οξειδίων σπάνιων γαιών) ή λυχνία Globar που κατασκευάζεται από καρβίδιο του πυριτίου και έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση.
2. Έναν μονοχρωμάτορα, του οποίου το στοιχείο διασποράς (dispersive element) είναι συνήθως ένα πρίσμα ή φράγμα περίθλασης.
3. Έναν ανιχνευτή υπέρυθρου, ο οποίος είναι συνήθως θερμικός ανιχνευτής (π.χ. θερμοζεύγος) ή φωτοαγώγιμος.
4. Ένα οπτικό σύστημα κάτοπτρων. Η υπέρυθρη ακτινοβολία από την πηγή διαιρείται σε έναν διαιρετή δέσμης ακτινών και με την βοήθεια κατόπτρων το ένα μέρος της δέσμης διέρχεται από την κυψελίδα αναφοράς, που συνήθως περιέχει αέρα, ενώ το άλλο μέρος της δέσμης από την κυψελίδα του δείγματος. Στην συνέχεια, οι δυο δέσμες κατευθύνονται στον μονοχρωμάτορα, από τον οποίο επιτρέπεται η διέλευση δεσμών ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Οι δέσμες ακτινών που εξέρχονται από τον μονοχρωμάτορα, κατευθύνονται στον *ανιχνευτή*, όπου καταγράφεται και μετρείται η ακτινοβολία που προσπίπτει σε αυτόν από την κάθε δέσμη. Τα φασματόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιούν την διπλή δέσμη μηδενισμού. Αυτό γίνεται γιατί με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η παρεμποδιστική δράση την υγρασίας και του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας.

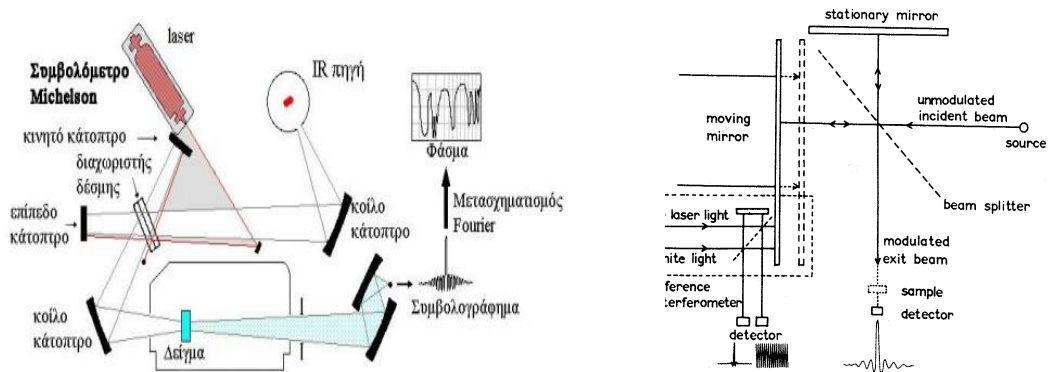
**Ένα φασματόμετρο υπέρυθρου αποτελείται από τα εξής μέρη:** Οι πηγές που χρησιμοποιούν τα **φασματοφωτόμετρα FTIR** στο μέσο υπέρυθρο φάσμα είναι του ίδιου τύπου με αυτές των συμβατικών φασματοφωτόμετρων IR (λυχνίες Globar ή Nerst). Η πηγή laser χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, τη μέτρηση των κυματαριθμών και τη ρύθμιση της διάρκειας των παλμών. Στην περίπτωση που εξετάζεται η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR), τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί λάμπα υδραργύρου υψηλής πίεσης, ενώ για κοντινό υπέρυθρο (NIR) φάσμα χρησιμοποιούνται συνήθως λάμπες βολφραμίου-αλογόνου. Το **συμβολόμετρο αποτελεί την καρδιά του φασματοφωτόμετρου FTIR**, του οποίου η χρήση, όπως προαναφέρθηκε, παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της χρήσης ενός μονοχρωμάτορα στην καταγραφή του IR φάσματος. Το συμβολόμετρο χρησιμοποιείται για να διασπάσει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε δύο δέσμες και στη συνέχεια να τις ανασυνδυάζει κατόπιν εισαγωγής διαφοράς οπτικής διαδρομής. Η διάσπαση της δέσμης επιτυγχάνεται μέσω του διασπαστή δέσμης, ο οποίος εκπέμπει το 50% και ανακλά το άλλο 50% της ακτινοβολίας. Η άλλη δέσμη ανακλάται από ένα επίπεδο κάτοπτρο, το οποίο μετακινείται σε πολύ μικρή απόσταση (τυπικά μερικά mm) μακριά από τον διαμοιραστή δέσμης. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται αναλυτικά η λειτουργία των κυρίων τμημάτων του συμβολόμετρου Michelson, ένα από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα συμβολόμετρα (κάτωθι εικόνες) αποτελείται από δύο κάτοπτρα M<sub>1</sub> και M<sub>2</sub>, εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό (fixed mirror), ενώ το άλλο είτε κινείται με σταθερή ταχύτητα είτε σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα (moving mirror). Καθώς το κινούμενο κάτοπτρο αλλάζει θέση, προκαλεί τα κύματα που αποτελούν την υπέρυθρη ακτινοβολία να συμβάλλουν ενισχυτικά και αποσβεστικά όταν ανασυνδυάζονται στον διασπαστή δέσμης, παράγοντας έτσι ένα συμβολόγραμμα. Αυτό είναι ένα διάγραμμα απόκρισης του ανιχνευτή, δηλαδή ένα διάγραμμα της έντασης σήματος σε Volts με την θέση του κινούμενου κατόπτρου ή την επιβράδυνση σε cm. Η παραγωγή ενός φάσματος γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο. Το φασματόμετρο FT-IR παράγει το φάσμα υπέρυθρου από ένα δεδομένο δείγμα υπολογίζοντας τον λόγο του σήματος που λαμβάνεται με σάρωση του αέρα (άδεια δέσμη) προς το σήμα που λαμβάνεται σαρώνοντας το δείγμα. Επομένως, το συμβολόμετρο εξυπηρετεί ως πηγή λευκού φωτός, αντί του μονοχρωμάτορα που χρησιμοποιείται στα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR. Ο μονοχρωμάτορας αναλύει το λευκό φως στις μονοχρωματικές περιοχές του. Το συμβολόμετρο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις αδυναμίες και τους



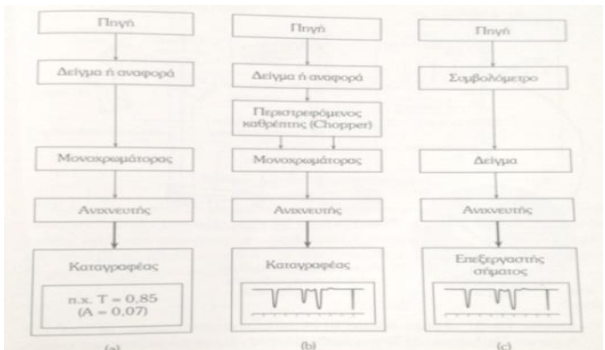
περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτόμετρων διασποράς. Η διαδικασία αυτή δίνεται σχηματικά παρακάτω: πρώτα σαρώνεται το συμβολόγραμμα της πηγής (υπόβαθρο), μετασχηματίζεται σε φάσμα μονής δέσμης, και στη συνέχεια αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστή. Τα επίπεδα των δύο κάτοπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους, ενώ ανάμεσα στο σταθερό και στο κινούμενο κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50/50 (beam splitter). Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο το οποίο αποτελείται από υλικό που δεν απορροφά στην υπέρυθη περιοχή, με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα 50% αντίστοιχα. Η επιλογή του υλικού για τον διαχωριστή δέσμης γίνεται με βάση την περιοχή του φάσματος που εξετάζεται. Οι διαχωριστές δέσμης που χρησιμοποιούνται στη NIR και FIR περιοχή αποτελούνται συνήθως από υποστρώματα βρωμιούχου καλίου ή ιωδιούχου κασίου επικαλυμμένων με υλικά όπως γερμάνιο ή οξείδιο του σιδήρου, ενώ η χρήση λεπτών οργανικών φιλμ (όπως πολυαιθυλενίου) συναντάται στο άπω υπέρυθρο φάσμα.



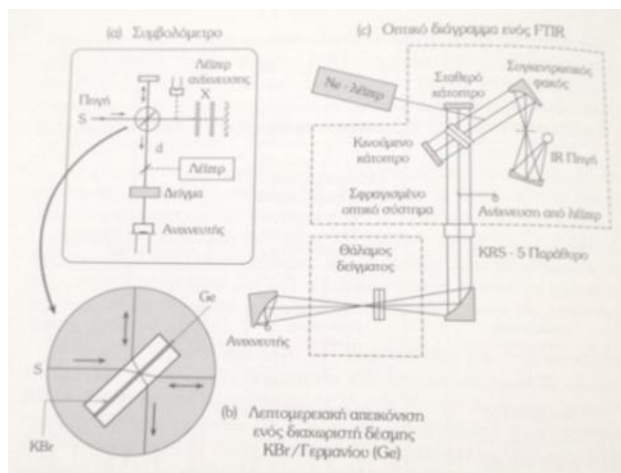
**Εικόνα 47.** α) Διάταξη σε φασματοόμετρο μετασχηματισμού Fourier. Το κυριότερο τμήμα του φασματοόμετρου FT-IR είναι το συμβολόμετρο Michelson. Αυτό αποτελείται από τρία σημαντικά μέρη: ένα σταθερό κάτοπτρο, ένα κινούμενο κάτοπτρο, έναν διασπαστή δέσμης β) Σχηματικό διάγραμμα συμβολόμετρου Michelson. και οπτική διάταξη του  $\Pi$ = πηγή,  $M1$ = κάτοπτρο μείζης,  $M1'$ = είδωλο του  $M1$  όπως φαίνεται από τη θέση  $A$ ,  $M2$ = κινητό κάτοπτρο,  $B$ = διαιρέτης



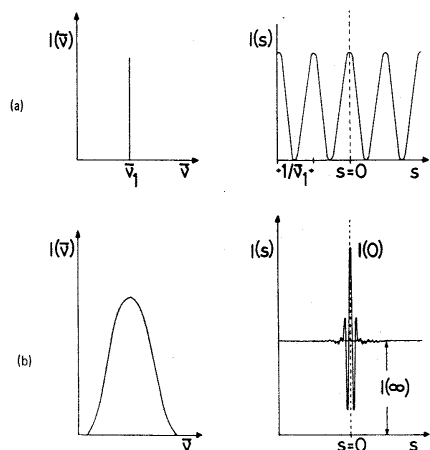
**Εικόνα 48.** Το σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer) παρουσιάζεται στην Εικόνα όπου διακρίνονται τα εξής τρία βασικά μέρη: η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής υπέρυθρου.



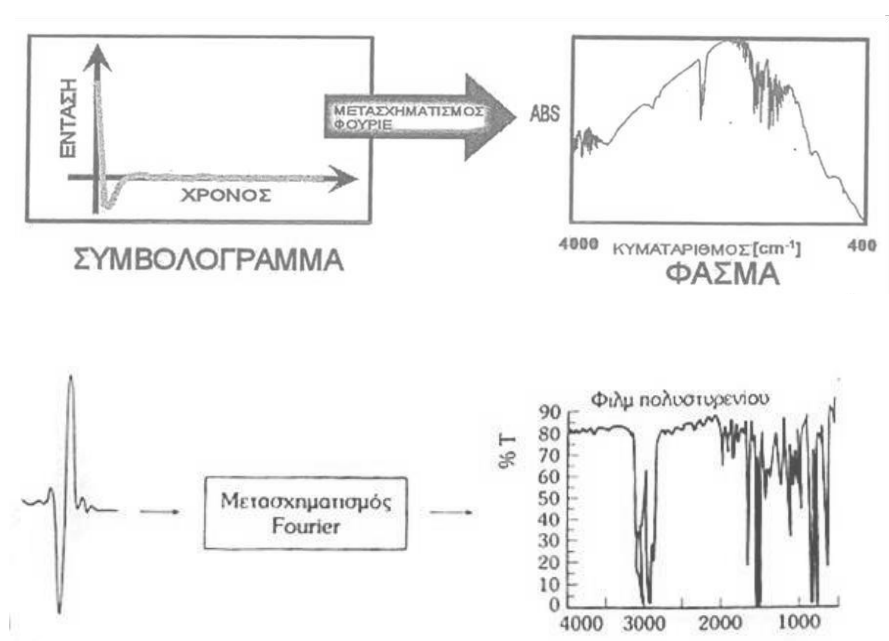
**Εικόνα 49.** Φασματοόμετρα IR α) διασποράς, απλής δέσμης (για μέτρηση σε ένα μήκος κύματος), b) διασποράς διπλής δέσμης, c) μετασχηματισμού Fourier, απλής δέσμης.



**Εικόνα 50.** Φασματοόμετρα IR μετασχηματισμού Fourier a) συμβολόμετρο Michelson b) διαχωριστής δέσμης c) οπτικό διάγραμμα ενός FTIR απλής δέσμης.



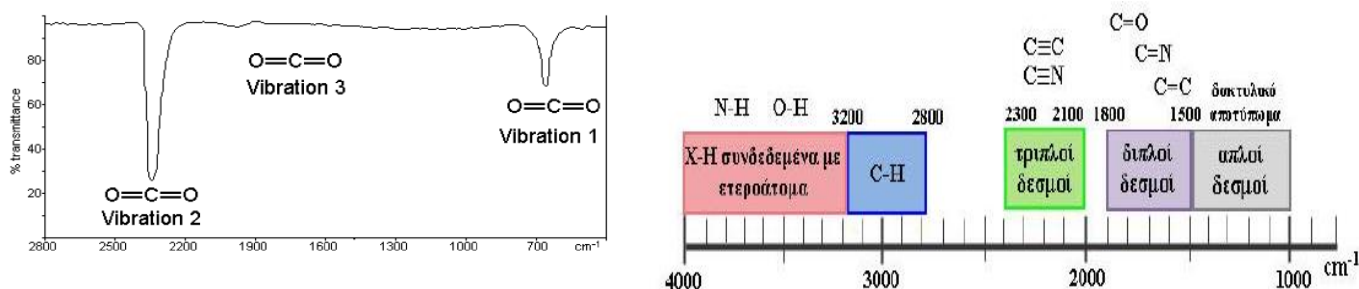
**Εικόνα 51.** Συμβολογράμματα  $[I(s)]$  και αντιστοίχα φασματα εκπομπής  $[I(\nu)]$  μονοχρωματικής (a) και πολυχρωματικής (b) πηγής.



**Εικόνα 52.** Αποκωδικοποίηση συμβολογράμματος μέσω του μετασχηματισμού Fourier.

## Ερμηνεία υπέρυθρων φασμάτων

Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και για την απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης, παρέχοντας πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, καθώς και τη διάταξή τους στον χώρο. Τα απλά μόρια (όπως για παράδειγμα CO<sub>2</sub>) παρουσιάζουν φάσματα υπέρυθρου τα οποία είναι σχετικά εύκολο να ερμηνευτούν, όμως, όπως είναι φυσικό, η αύξηση του αριθμού των ατόμων σε ένα μόριο μπορεί να προκαλέσει μεγάλο αριθμό απορροφήσεων, καθιστώντας τα φάσματα IR αρκετά πολύπλοκα. Ωστόσο, παρά την πολυπλοκότητα των φασμάτων, η ερμηνεία τους μπορεί να απλοποιηθεί λαμβάνοντας πάντα υπόψη συγκεκριμένες ταινίες τις οποίες αναμένεται να απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες που απαρτίζουν το μόριο της ένωσης και οι οποίες δεν διαφέρουν σε θέση σημαντικά από ένωση σε ένωση. Ως εκ τούτου, το μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) υποδιαιρείται, για λόγους ευκολίας, σε επιμέρους περιοχές ανάλογα με τις χαρακτηριστικές ομάδες του μορίου. Στην Εικόνα 53, παρουσιάζονται οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται στο IR φάσμα οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων και οι δονήσεις σκελετού οργανικών ενώσεων. Οι απορροφήσεις των δονήσεων σκελετού οργανικών ενώσεων εμφανίζονται στη χαμηλότερη περιοχή του μέσου υπέρυθρου φάσματος μεταξύ 1.500-400 cm<sup>-1</sup> και επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από όλη τη δομή του μορίου. Οι ταινίες απορρόφησης που παρατηρούνται σε αυτή τη φασματική περιοχή είναι συνήθως αποτέλεσμα των δονήσεων τάσης των ομάδων C – C, C – O και C – N, καθώς και μίας μεγάλης ποικιλίας δονήσεων κάμψης (παραμόρφωσης, συστροφής κλπ.), που καθιστούν την ερμηνεία των φασμάτων αρκετά πολύπλοκη. Αυτή η περιοχή του φάσματος είναι μοναδική για κάθε ένωση και χαρακτηρίζει το μόριο σαν σύνολο, και γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο ονομάζεται περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος. Οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων ενός μορίου συνήθως εμφανίζονται στην ίδια περιοχή του φάσματος με μικρές μετατοπίσεις μεταξύ 4.000-1.400 cm<sup>-1</sup>. Οι θεμελιώδεις απορροφήσεις που απαντώνται στη φασματική περιοχή μεταξύ 4.000-3.200 cm<sup>-1</sup> οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των ομάδων O – H, N – H, ενώ οι ταινίες απορρόφησης C – H των αλειφατικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή που κυμαίνεται μεταξύ 3.000-2.800 cm<sup>-1</sup>. Αν ο δεσμός C – H είναι παρακαίμενος σε έναν διπλό δεσμό ή σε αρωματικό δακτύλιο, τότε οι C – H απορροφήσεις παρατηρούνται σε κυματαριθμούς μεγαλύτερους των 3.000 cm<sup>-1</sup>. Οι συνηθέστερες απορροφήσεις που απαντώνται στην περιοχή του φάσματος μεταξύ 2.400-2.000 cm<sup>-1</sup> οφείλονται στις δονήσεις των τριπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα (C ≡ C), οι οποίες παράγουν συνήθως μία ασθενή ταινία απορρόφησης μεταξύ των κυματαριθμών 2.260 cm<sup>-1</sup> και 2.100 cm<sup>-1</sup>, και στις δονήσεις των νιτριλομάδων C≡N, οι οποίες παράγουν μία μέτριας έντασης ταινία απορρόφησης μεταξύ των κυματαριθμών 2.260 cm<sup>-1</sup> και 2.210 cm<sup>-1</sup>. Στη φασματική περιοχή μεταξύ 1.800-1.500 cm<sup>-1</sup> παρατηρούνται ταινίες απορρόφησης που οφείλονται κατά κύριο λόγο στις δονήσεις τάσης των ομάδων C = C και C = O. Οι δονήσεις των καρβονυλο-ομάδων παρουσιάζουν μία ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή αυτή του φάσματος, που ανάλογα με τον τύπο του δεσμού C = O και τη δομή του υπόλοιπου μορίου μπορεί να συμβεί μεταξύ 1.830-1.650 cm<sup>-1</sup>. Οι δονήσεις τάσης των ομάδων C = C παράγουν πολύ πιο ασθενείς ταινίες περίπου στα 1.650 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες ωστόσο δεν παρατηρούνται συχνά για λόγους συμμετρίας και διπολικής ροπής. Άλλες απορροφήσεις που απαντώνται στην περιοχή αυτή είναι αποτέλεσμα των δονήσεων τάσης C = N, που παράγουν συνήθως ισχυρές ταινίες. Η ερμηνεία των φασμάτων IR γίνεται με τη χρήση πινάκων IR που υπάρχουν στην επιστημονική βιβλιογραφία, και οι οποίοι υποδεικνύουν τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις μίας μεγάλης ποικιλίας οργανικών ενώσεων.



Peak Position (cm <sup>-1</sup> )	Functional Group or Chemical Bond
3500–3200	O-H and N-H stretches
3200–2800	C-H stretches
2250–2000	C≡N and C≡C stretches
1800–1600	C=O stretches
<1000	C=C and aromatic ring C-H wags

**Εικόνα 53.** Διαχωρισμός του IR φάσματος σε επιμέρους περιοχές, όπου εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων. Δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα IR για την περίπτωση του CO<sub>2</sub> και οι κυματομορφές με τις X.O.

### Πλεονεκτήματα- Μειονεκτήματα FTIR

Η φασματομετρία υπέρυθρων λαμβάνει απορροφήσεις ενός μονοχρωματικού φωτός IR κάθε φορά και αθροίζει εκείνα που έχουν τραβήξει το φάσμα. Αυτή είναι μία διαδικασία που πραγματοποιείται πολύ πιο γρήγορα στο FT-IR, που όμως παίρνει μια αθροιστική απορρόφηση πολυχρωματικού φωτός και το διανέμει για να φτιάξει ένα φάσμα χρησιμοποιώντας τους μετασχηματισμούς Fourier. **Με τη φασματομετρία IR έχουμε ακρίβεια της τάξεως του 5-10%, με μικρούς συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας, χαμηλή ενέργεια υπέρυθρης ακτινοβολίας και δυσκολία να οριστεί μια πραγματική γραμμή αναφοράς με 100%T.** Τα φασματοφωτόμετρα FTIR παρουσιάζουν σαφή **πλεονεκτήματα** σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές φασματοσκοπίας IR. Καταρχήν χρησιμοποιούν το συμβολόμετρο Michelson για επιλογή μήκους κύματος και το μετασχηματισμό Fourier για τη δημιουργία του φάσματος (λήψη φασμάτων υψηλής ποιότητας). **Παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία** (υψηλή ακρίβεια του αριθμού κύματος με το σφάλμα να είναι εντός της περιοχής  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ ) **και ταχύτητα**. Σε σύγκριση με τα συμβατικά IR φασματοφωτόμετρα με διαβαθμισμένο πλέγμα, τα FT-IR φασματοφωτόμετρα υπερέχουν σημαντικά, καθώς ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο (S/N) είναι πολύ μεγαλύτερος. Αυτή η υπεροχή τους οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας τους που επιτρέπουν τη λήψη ενός πλήρους φάσματος κατά τη διάρκεια μίας μόνο κατοπτρικής σάρωσης, ενώ ο ανιχνευτής μπορεί να παρατηρεί όλες τις συχνότητες ταυτόχρονα. **Η υψηλής ταχύτητας σάρωσης που εμφανίζουν επιτρέπει την καταγραφή πολλαπλών φασμάτων σε πολύ μικρό χρόνο, και ως εκ τούτου η ευαισθησία μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά αυξάνοντας τον λόγο σήματος προς θόρυβο μέσω πολλών επαναλαμβανόμενων σαρώσεων** (υψηλή ανάλυση ( $0,1 \sim 0,005 \text{ cm}^{-1}$ ) - μεγάλη περιοχή σάρωσης ( $1000 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ) - μειωμένη παρεμβολή από αχνό φως). Επιπλέον, στα όργανα αυτά χρησιμοποιείται συνήθως κυκλικό οπτικό άνοιγμα που επιτρέπει να περνά μέσα από το δείγμα ένα μεγάλο εμβαδόν δέσμης, το οποίο είναι περίπου 75 έως 100 φορές μεγαλύτερο από το πλάτος σχισμής ενός πρίσματος ή φράγματος περίθλασης που χρησιμοποιούν τα κλασικά φασματοφωτόμετρα διασποράς, με αποτέλεσμα την ενίσχυση του σήματος και τη βελτίωση του λόγου SNR. Επίσης, η ακτίνα laser HeNe, σε συντονισμό με την προσπίπτουσα στο συμβολόμετρο Michelson υπέρυθρη ακτινοβολία, παρέχει τη δυνατότητα **ακριβούς καταγραφής της μετατόπισης του κινούμενου κάτοπτρου, ενώ παράλληλα καθορίζει τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων φασμάτων**. Τέλος, η χρήση υπολογιστή στη φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας

λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων με μία μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων τεχνικών επεξεργασίας, με αποτέλεσμα την καταγραφή φασμάτων πολύ υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος. Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπέρυθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών στα επί μέρους συστατικά του και επομένως τη δυνατότητα ποιοτικής/ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FT-IR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπέρυθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub> του χώρου του φωτόμετρου. **Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολόμετρου Michelson.** Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν χαμηλής ποιότητας, αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλά ρυθμισμένα.

### **Εφαρμογές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας**

Αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες αναλυτικές μεθόδους και χρησιμοποιείται για τη μελέτη και τον χαρακτηρισμό υλικών σε πολύ μεγάλο εύρος επιστημονικών πεδίων όπως στην οργανική και ανόργανη Χημεία, στη φαρμακευτική βιομηχανία και στις ιατρικές επιστήμες, στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών, στη βιομηχανία και παραγωγή χρωμάτων, πολτού και χαρτιού, στον τομέα της περιβαλλοντικής έρευνας, στη Βιολογία, στον τομέα της επιστήμης και τεχνολογίας πολυμερών, στις Τηλεπικοινωνίες, στον τομέα της Ηλεκτρονικής και στον επιστημονικό χώρο της αρχαιολογική έρευνας. Εφόσον, **το φάσμα υπέρυθρου αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» κάθε μορίου,** είναι πολύ χρήσιμο εργαλείο για ποσοτική και ποιοτική ανάλυση οποιουδήποτε δείγματος, για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής και την ταυτοποίηση μιας μεγάλης ποικιλίας ανόργανων, οργανικών, βιολογικών και άλλων υλικών που μπορεί να περιλαμβάνουν δομικά υλικά, κεραμικά, γυαλί, επιστρώσεις, λεπτά υμένα, μέταλλα, σύνθετα υλικά, πολυμερή, συνθετικές και βιολογικές μεμβράνες κ.ά. . Η εξέταση και ταυτοποίηση χημικών ενώσεων με την IR φασματοσκοπία μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε ερευνητικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο ποιοτικού και ποσοτικού ελέγχου σε μεγάλο πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών. Με την χρήση φασματομέτρων IR και FT-IR γίνεται ταυτοποίηση μιας ουσίας και έλεγχος για την καθαρότητα της, γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται στον τομέα της έρευνας σε πολλά εργαστήρια (εργαστήριο φωτοοξειδοαναγωγικής μετατροπής αποθήκευσης ηλιακής ενέργειας, εργαστήριο μεμβρανών ρόφησης ατμοσφαιρικών ρυπαντών, εργαστήριο οργανωμένων υπέρυθρων νανοϋλικών και εργαστήριο οργανικής βιο-οργανικής χημείας και κρατικές υπηρεσίες). Βρίσκει εφαρμογές στους **νανοσωλήνες άνθρακα,** δίνοντας πληροφορίες σχετικά με την καθαρότητα του δείγματος, μελέτη της επιφανειακής τροποποίησης, αλλά μόνο ποιοτική ανάλυση. Επιπλέον, βοηθάει στην ανάλυση της γραφειτικής δομής, στη μελέτη υδροξυλίων, καρβοξυλίων κ.ά. Βέβαια, ο γραφίτης δεν αξιολογείται πολύ με αυτήν την τεχνική, διότι δε δίνει στην περιοχή του κορμού πολλές δομικές ομάδες. Λόγω των μεγάλων εφαρμογών τους τα μηχανήματα αυτά εξελίσσονται συνέχεια και ειδικεύονται αποκλειστικά, είτε σε υγρά, είτε σε στερεά είτε σε αέρια ανάλογα της ανάγκης χρήσης τους. Υπάρχουν και οι φορητοί υπέρυθροι φασματογράφοι που μπορούν να πάρουν μετρήσεις σε ανοικτούς χώρους. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν τα ειδικευμένα FT-IR, όπου ένα απ' αυτά για αέρια που ειδικεύεται σε προσδιορισμό αερίων σε ανοικτούς χώρους, χρησιμοποιείται από την πυροσβεστική υπηρεσία για τοξικολογικό έλεγχο των πυρκαγιών και επίσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των αερίων που δημιουργούνται από την έκρηξη ηφαιστείων. Άλλα FT-IR που χρησιμοποιούνται για βιομηχανική ανάλυση, είναι ενσωματωμένα πάνω στους σωλήνες κάνοντας αυτόματη δειγματοληψία και εκτυπώνοντας άμεσα τα αποτελέσματα. Ακόμα χρησιμοποιούνται για τοξικολογικούς ελέγχους σε ποτάμια και θάλασσες.

[223-234]

## C. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

### Αρχή της μεθόδου

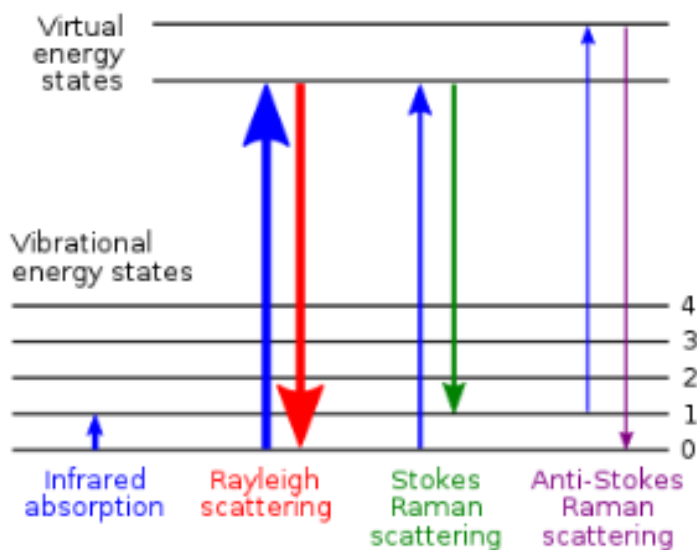
Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση φωτονίων από το δείγμα, οδηγώντας σε αύξηση ή μείωση της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λόγω της εκπομπής ή απορρόφησης φωνονίων από το δείγμα, γνωστή ως σκέδαση **Raman**. Η ανελαστική σκέδαση είναι μια θεμελιώδης διαδικασία σκέδασης κατά την οποία η κινητική ενέργεια ενός προσπίπτοντος σωματιδίου δεν διατηρείται (σε αντίθεση με την ελαστική σκέδαση). Σε μια ανελαστικής σκέδασης διαδικασία, μέρος της ενέργειας του σωματιδίου μειώνεται ή αυξάνεται, όταν το προσπίπτον σωματίδιο είναι ένα φωτόνιο, που προέρχεται από ακτινοβολία laser (ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται laser διαφορετικών μηκών κύματος), για παράδειγμα υπάρχει μια ανελαστική σκέδαση που καλείται σκέδαση Raman. Σε αυτή τη διαδικασία σκέδασης, το φωτόνιο αλληλεπιδρά με την ύλη (αέρια, υγρά, και στερεά) και η συχνότητα του φωτονίου μετατοπίζεται σε κόκκινο ή μπλε. Μία μετατόπιση στο ερυθρό μπορεί να παρατηρηθεί όταν μέρος της ενέργειας του φωτονίου, μεταφέρεται στην αλληλεπιδρώμενη ύλη, εφόσον **προσθέτει ενέργεια στην εσωτερική ενέργειά του σε μια διαδικασία που ονομάζεται σκέδαση Stoker**. Η μετατόπιση στο μπλε μπορεί να παρατηρηθεί όταν η εσωτερική ενέργεια του μορίου μεταφέρεται στο φωτόνιο, και η **διαδικασία αυτή ονομάζεται anti-Stokes σκέδαση Raman**. **Τουλάχιστον 25 παραλλαγές της φασματοσκοπίας Raman έχουν αναπτυχθεί**. Ο συνήθης σκοπός είναι η ενίσχυση της ευαισθησίας (πχ. βελτιωμένη επιφανειακά Raman), η βελτίωση της χωρικής ανάλυσης (μικροσκοπία Raman) ή η απόκτηση πολύ συγκεκριμένων πληροφοριών (συντονισμός Raman).

Χρησιμοποιείται μια πηγή μονοχρωματικού φωτός, συνήθως από λέιζερ στο ορατό, κοντά στο υπέρυθρο ή κοντά στην υπεριώδη ακτινοβολία, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ακτίνες X. Το φως του λέιζερ αλληλεπιδρά με μοριακές δονήσεις, φωνόνια ή άλλες διεγέρσεις στο σύστημα, με αποτέλεσμα η ενέργεια των φωτονίων λέιζερ να μετατοπίζεται προς τα πάνω ή προς τα κάτω. Η μετατόπιση της ενέργειας δίνει πληροφορίες για τους τρόπους δόνησης στο σύστημα. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία συνήθως αποδίδει παρόμοιες αλλά συμπληρωματικές πληροφορίες. Συνήθως, ένα δείγμα φωτίζεται με δέσμη λέιζερ. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από το φωτισμένο σημείο συλλέγεται με ένα φακό και στέλνεται μέσω ενός μονοχρωματού. Η ελαστική σκεδαζόμενη ακτινοβολία στο μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη γραμμή λέιζερ (σκέδαση Rayleigh) φιλτράρεται είτε από ένα φίλτρο εγκοπής, είτε από ένα φίλτρο διέλευσης ζώνης, ενώ το υπόλοιπο φως που συλλέγεται διασκορπίζεται σε έναν ανιχνευτή. Η αυθόρμητη σκέδαση Raman είναι συνήθως πολύ αδύναμη. Ως αποτέλεσμα, για πολλά χρόνια η κύρια δυσκολία στη συλλογή φασμάτων Raman ήταν ο διαχωρισμός του ασθενούς ανελαστικά σκεδαζόμενου φωτός από το έντονο σκεδαζόμενο φως λέιζερ Rayleigh (αναφέρεται ως "απόρριψη λέιζερ"). Ιστορικά, τα φασματομέτρα Raman χρησιμοποιούσαν ολογραφικές σχάρες και πολλαπλά στάδια διασποράς για να επιτύχουν υψηλό βαθμό απόρριψης λέιζερ. Στο παρελθόν, οι φωτοπολλαπλασιαστές ήταν οι ανιχνευτές της επιλογής για διασκορπισμένες ρυθμίσεις Raman, οι οποίες είχαν ως αποτέλεσμα μεγάλους χρόνους απόκτησης. Ωστόσο, τα σύγχρονα όργανα χρησιμοποιούν σχεδόν παγκοσμίως φίλτρα εγκοπής ή ακμών για απόρριψη λέιζερ. Οι φασματογράφοι διασποράς ενός σταδίου (αξονικοί μεταδοτικοί (AT) ή Czerny–Turner (CT) μονοχρωμάτες) σε συνδυασμό με ανιχνευτές CCD είναι πιο συνηθισμένοι, αν και τα φασματομέτρα μετασχηματισμού Fourier (FT) είναι επίσης κοινά για χρήση με λέιζερ NIR. Το όνομα "φασματοσκοπία Raman" αναφέρεται χαρακτηριστικά σε δονητικό Raman που χρησιμοποιεί μήκη κύματος λέιζερ που δεν απορροφώνται από το δείγμα. Υπάρχουν πολλές άλλες παραλλαγές της φασματοσκοπίας Raman, συμπεριλαμβανομένου του Raman ενισχυμένης επιφάνειας, του Raman συντονισμού, του Raman ενισχυμένου με άκρες, του πολωμένου Raman, του διεγερμένου Raman, του Raman μετάδοσης, του Raman με χωρική μετατόπιση και του hyper Raman.

**Το μέγεθος του φαινομένου Raman συσχετίζεται με την πολωσιμότητα των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο. Είναι μια μορφή ανελαστικής σκέδασης φωτός, όπου ένα φωτόνιο διεγείρει το δείγμα. Αυτή η διεγερση θέτει το μόριο σε μια εικονική ενεργειακή κατάσταση για ένα μικρό χρονικό διάστημα πριν από την εκπομπή του φωτονίου.** Η ανελαστική σκέδαση σημαίνει ότι η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι είτε μικρότερης είτε υψηλότερης ενέργειας από το προσπίπτον φωτόνιο. Μετά το συμβάν σκέδασης, το δείγμα βρίσκεται σε διαφορετική κατάσταση περιστροφής ή δόνησης. Για να παραμείνει σταθερή η συνολική ενέργεια του συστήματος μετά τη μετακίνηση του μορίου σε μια νέα ροβιβρονική (περιστροφική-δονητική-ηλεκτρονική) κατάσταση, το σκεδαζόμενο φωτόνιο μετατοπίζεται σε διαφορετική ενέργεια και επομένως διαφορετική συχνότητα. Αυτή η διαφορά ενέργειας είναι ίση με εκείνη μεταξύ της αρχικής και της τελικής ροβιβρονικής κατάστασης του μορίου. Εάν η τελική κατάσταση είναι υψηλότερη σε ενέργεια από την αρχική κατάσταση, το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα μετατοπιστεί σε χαμηλότερη συχνότητα (χαμηλότερη ενέργεια) έτσι ώστε η συνολική ενέργεια να παραμείνει ίδια. Αυτή η μετατόπιση της συχνότητας ονομάζεται μετατόπιση Stokes, ή downshift. Εάν η τελική κατάσταση είναι χαμηλότερη σε ενέργεια, το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα μετατοπιστεί σε υψηλότερη συχνότητα, η οποία ονομάζεται μετατόπιση κατά του Stokes, ή ανοδική μετατόπιση.

Το φαινόμενο Raman βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του νέφους ηλεκτρονίων ενός δείγματος και του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου του μονοχρωματικού φωτός, το οποίο μπορεί να δημιουργήσει μια επαγόμενη διπολική ροπή μέσα στο μόριο με βάση την πόλωσή του. Επειδή το φως του λέιζερ δεν διεγείρει το μόριο, δεν μπορεί να υπάρξει πραγματική μετάβαση μεταξύ των επιπέδων ενέργειας. Το φαινόμενο Raman δεν πρέπει να συγχέεται με την εκπομπή (φθορισμός ή φωσφορισμός), όπου ένα μόριο σε διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση εκπέμπει ένα φωτόνιο και επιστρέφει στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση, σε πολλές περιπτώσεις σε μια δονητικά διεγερμένη κατάσταση στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης. Η σκέδαση Raman έρχεται επίσης σε αντίθεση με την απορρόφηση υπερύθρων (IR), όπου η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου ταιριάζει με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της αρχικής και της τελικής ροβιβρονικής κατάστασης. Η εξάρτηση του Raman από το παράγωγο πόλωσης ηλεκτρικού διπόλου-ηλεκτρικού διπόλου διαφέρει επίσης από τη φασματοσκοπία IR, η οποία εξαρτάται από το παράγωγο ηλεκτρικής διπολικής ροπής, τον ατομικό πολικό τανυστή (APT). Αυτό το χαρακτηριστικό αντίθεσης επιτρέπει τις μεταβάσεις rovibronic που ενδέχεται να μην είναι ενεργές στο IR να αναλυθούν χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία Raman, όπως παραδειγματίζεται από τον κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού σε κεντροσυμμετρικά μόρια. Οι μεταβάσεις που έχουν μεγάλες εντάσεις Raman έχουν συχνά ασθενείς εντάσεις υπερύθρων και αντίστροφα. Εάν ένας δεσμός είναι έντονα πολωμένος, μια μικρή αλλαγή στο μήκος του, όπως αυτή που συμβαίνει κατά τη διάρκεια μιας δόνησης, έχει μόνο μια μικρή επακόλουθη επίδραση στην πόλωση. Οι δονήσεις που περιλαμβάνουν πολικούς δεσμούς (π.χ. C-O, N-O, O-H) είναι επομένως, συγκριτικά ασθενείς διασποράς Raman. Τέτοιοι πολωμένοι δεσμοί, ωστόσο, μεταφέρουν τα ηλεκτρικά τους φορτία κατά τη διάρκεια της κίνησης δόνησης, (εκτός αν εξουδετερώνονται από παράγοντες συμμετρίας), και αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια μεγαλύτερη καθαρή αλλαγή ροπής διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια της δόνησης, παράγοντας μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης υπερύθρων. Αντίθετα, οι σχετικά ουδέτεροι δεσμοί (π.χ. C-C, C-H, C=C) υφίστανται μεγάλες αλλαγές στην ικανότητα πόλωσης κατά τη διάρκεια μιας δόνησης. Ωστόσο, η διπολική ροπή δεν επηρεάζεται παρόμοια, έτσι ώστε ενώ οι δονήσεις που περιλαμβάνουν κυρίως αυτόν τον τύπο δεσμού είναι ισχυροί σκεδαστές Raman, είναι αδύναμοι στο IR. Μια τρίτη τεχνική φασματοσκοπίας δόνησης, η ανελαστική ασυνάρτητη σκέδαση νετρονίων (IINS), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των συχνοτήτων των δονήσεων σε εξαιρετικά συμμετρικά μόρια που μπορεί να είναι ανενεργά τόσο IR όσο και Raman. Οι κανόνες επιλογής IINS, ή οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις, διαφέρουν από αυτούς του IR και του Raman, επομένως οι τρεις τεχνικές είναι συμπληρωματικές. Όλα δίνουν την ίδια συχνότητα για μια δεδομένη μετάβαση δόνησης, αλλά οι σχετικές εντάσεις παρέχουν διαφορετικές πληροφορίες λόγω των διαφορετικών τύπων αλληλεπίδρασης μεταξύ του

μορίου και των εισερχόμενων σωματιδίων, τα φωτόνια για το IR και το Raman και τα νετρόνια για το IINS.



Εικόνα 54. Διάγραμμα σε επίπεδο ενέργειας που δείχνει τις καταστάσεις που εμπλέκονται στα φάσματα Raman

Για να εμφανίσει ένα μόριο ένα φαινόμενο Raman, πρέπει να υπάρχει μια αλλαγή στην πολωσιμότητά του ηλεκτρικό δίπολο-ηλεκτρικό δίπολο σε σχέση με τη συντεταγμένη δόνησης που αντιστοιχεί στη ροβιβρονική κατάσταση. Η ένταση της σκέδασης Raman είναι ανάλογη αυτής της αλλαγής πόλωσης. Επομένως, το φάσμα Raman (ένταση σκέδασης ως συνάρτηση των μετατοπίσεων συχνότητας) εξαρτάται από τις ροβιβρονικές καταστάσεις του μορίου.

### Οργανολογία Φασματοσκοπίας Raman

Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιείται ένα laser με μήκος κύματος από το υπεριώδες ως το κοντινό υπέρυθρο. Τέτοια συστήματα αποτελούνται από μια ή δυο μονοχρωματικές πηγές φωτός (lasers), φακούς (αφενός μεν εστιακούς αφετέρου συγκεντρωτικούς σκεδαζόμενου φωτός), φίλτρα (να διαχωρίζουν το σκεδαζόμενο από το διαθλώμενο φως, έτσι ώστε μόνον φως Raman να συγκεντρώνεται), έναν τρόπο διαχωρισμού φωτός στα απαρτιζόμενα χρώματά του (κανονικά ένα πρίσμα ή διάφραγμα περίθλασης) και έναν πολύ ευαίσθητο ανιχνευτή (για ανίχνευση ανεπαίσθητου φωτός). Το φασματόμετρο Raman, με προσαρτημένο οπτικό πολωτικό συνεστιακό μικροσκόπιο διερχομένου και ανακλωμένου φωτός, διαθέτει δυο πηγές λέιζερ, μήκους κύματος 532 nm και 785 nm, για να καλύπτει τις αναλυτικές ανάγκες ενός μεγάλου εύρους υλικών κι επίσης, έχει τη δυνατότητα χαρτογράφησης (mapping) μέσω μιας συσκευής, όπως ο H/Y που ελέγχει το όλο σύστημα, παρουσιάζει το φάσμα και αναλύει και επεξεργάζεται την πληροφορία.

Η σύγχρονη φασματοσκοπία Raman περιλαμβάνει σχεδόν πάντα τη χρήση λέιζερ ως πηγές φωτός διέγερσης. Επειδή τα λέιζερ δεν ήταν διαθέσιμα πριν από περισσότερες από τρεις δεκαετίες μετά την ανακάλυψη του φαινομένου, οι Raman και Krishnan χρησιμοποίησαν μια λάμπα υδραργύρου και φωτογραφικές πλάκες για να καταγράψουν τα φάσματα. Οι τεχνολογικές εξελίξεις έχουν κάνει τη φασματοσκοπία Raman πολύ πιο ευαίσθητη, ιδιαίτερα από τη δεκαετία του 1980. Οι πιο συνηθισμένοι σύγχρονοι ανιχνευτές είναι πλέον συσκευές συζευγμένου φορτίου (CCD). Οι συστοιχίες φωτοδίοδων και οι σωλήνες φωτοπολλαπλασιαστή ήταν συνηθισμένοι πριν από την υιοθέτηση των CCD. Η εμφάνιση αξιόπιστων, σταθερών, φθηνών λέιζερ με στενά εύρη ζώνης είχε επίσης αντίκτυπο.



## Λείζερ

Η φασματοσκοπία Raman απαιτεί μια πηγή φωτός, όπως ένα λέιζερ. Η ανάλυση του φάσματος βασίζεται στο εύρος ζώνης της πηγής λέιζερ που χρησιμοποιείται. Γενικά τα λέιζερ μικρότερου μήκους κύματος δίνουν ισχυρότερη σκέδαση Raman, λόγω της αύξησης  $\nu^4$  στις διατομές σκέδασης Raman, αλλά μπορεί να προκύψουν προβλήματα με την υποβάθμιση του δείγματος ή τον φθορισμό. Τα λέιζερ συνεχούς κύματος είναι πιο κοινά για την κανονική φασματοσκοπία Raman, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και παλμικά λέιζερ, τα οποία έχουν συχνά ευρύτερα εύρη ζώνης από τα αντίστοιχα CW, αλλά είναι πολύ χρήσιμα για άλλες μορφές φασματοσκοπίας Raman, όπως η παροδική, η χρονικά επιλυόμενη και ο συντονισμός Raman.

## Ανιχνευτές

Το σκεδαζόμενο φως Raman συνήθως συλλέγεται και είτε διασκορπίζεται με φασματογράφο, είτε χρησιμοποιείται με συμβολόμετρο για ανίχνευση με μεθόδους μετασχηματισμού Fourier (FT). Σε πολλές περιπτώσεις τα εμπορικά διαθέσιμα φασματόμετρα FT-IR μπορούν να τροποποιηθούν για να γίνουν φασματόμετρα FT-Raman.

## Ανιχνευτές για διασπορά Raman

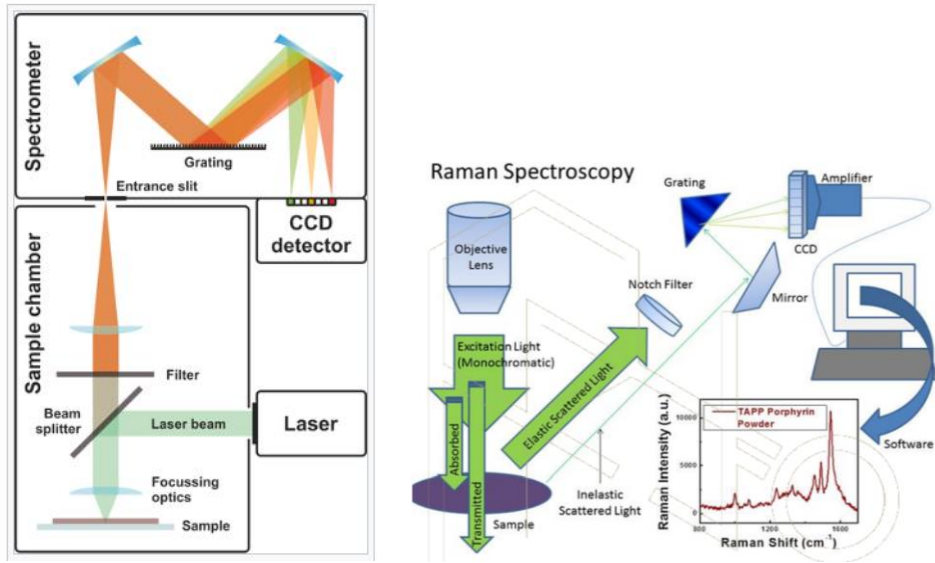
Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα σύγχρονα φασματόμετρα Raman χρησιμοποιούν ανιχνευτές συστοιχίας όπως CCD. Υπάρχουν διάφοροι τύποι CCD που είναι βελτιστοποιημένοι για διαφορετικές περιοχές μήκους κύματος. Τα ενισχυμένα CCD μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολύ ασθενή σήματα και/ή παλμικά λέιζερ. Το φασματικό εύρος εξαρτάται από το μέγεθος του CCD και την εστιακή απόσταση του φασματογράφου που χρησιμοποιείται.

## Ανιχνευτές για FT-Raman

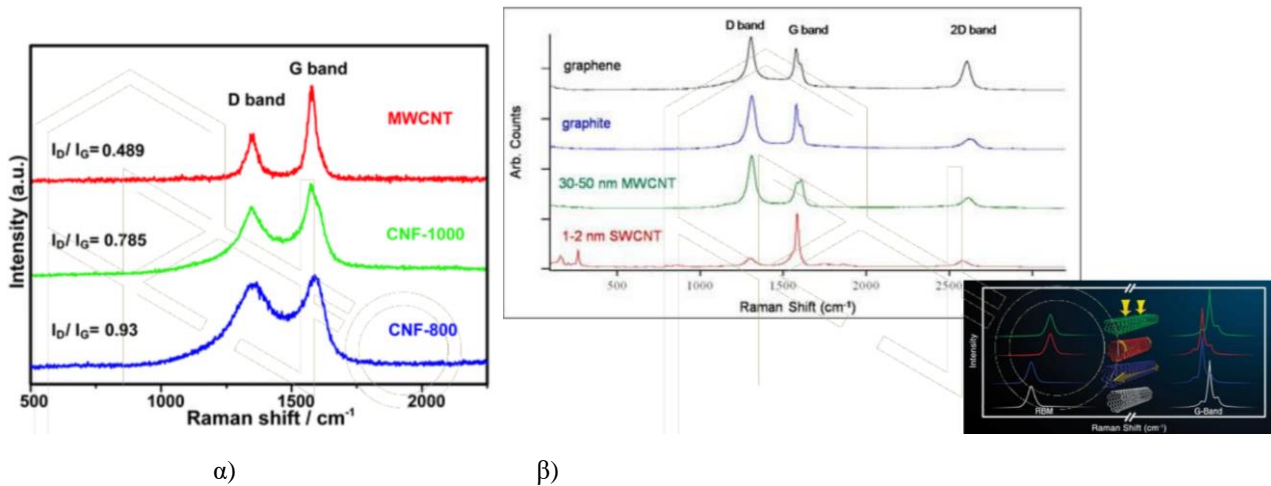
Το FT-Raman χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα με λέιζερ NIR και πρέπει να χρησιμοποιούνται κατάλληλοι ανιχνευτές ανάλογα με το συναρπαστικό μήκος κύματος. Συνήθως χρησιμοποιούνται ανιχνευτές γερμανίου ή γαλλίου αρσενιδίου (InGaAs).

## Φίλτρα

Συνήθως είναι απαραίτητο να διαχωριστεί το σκεδαζόμενο φως Raman από το σήμα Rayleigh και το ανακλώμενο σήμα λέιζερ προκειμένου να συλλεχθούν υψηλής ποιότητας φάσματα Raman χρησιμοποιώντας ένα φίλτρο απόρριψης λέιζερ. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως οπτικά φίλτρα εγκοπής ή μακράς διέλευσης. Πριν από την εμφάνιση των ολογραφικών φίλτρων ήταν σύνηθες να χρησιμοποιείται ένας μονοχρωμάτης τριπλού τριψίματος σε λειτουργία αφαίρεσης για την απομόνωση του επιθυμητού σήματος. Αυτό μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί για την καταγραφή πολύ μικρών μετατοπίσεων Raman καθώς τα ολογραφικά φίλτρα αντανακλούν συνήθως ορισμένες από τις ζώνες χαμηλής συχνότητας εκτός από το μη μετατοπισμένο φως λέιζερ. Ωστόσο, τα φίλτρα ολογράμματος όγκου γίνονται πιο κοινά, τα οποία επιτρέπουν την παρατήρηση μετατοπίσεων έως και  $5 \text{ cm}^{-1}$ .



Εικόνα 55. Σχηματικό σχέδιο μιας διάταξης φασματοσκοπίας διασποράς Raman, οργανολογία.



α)

β)

Εικόνα 56. α) φασματογραφήματα Raman CNTs & CNFs, β) γραφενίου, γραφίτη, MWCNTs & SWCNTs.

### Φάσματα Raman

Γενικά, όλα τα υλικά (υλικά, ανόργανα) παράγουν φάσματα Raman spectra, εκτός των καθαρών μετάλλων. Η γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λήψης φασμάτων παρουσιάζεται ως ένταση του σκεδαζόμενου φωτός (άξονας-Ψ) σε συνάρτηση της κάθε ενέργειας (εκπεφρασμένη σε συχνότητα) του φωτός (άξονας-X). Οι μετατοπίσεις Raman αναφέρονται συνήθως σε κυματοαριθμούς, οι οποίοι έχουν μονάδες αντίστροφου μήκους, καθώς αυτή η τιμή σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια. Για τη μετατροπή μεταξύ φασματικού μήκους κύματος και κυματοαριθμών

$$\Delta\tilde{\nu} = \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right),$$

μετατόπισης στο φάσμα Raman, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο ακόλουθος τύπος:

όπου  $\Delta\tilde{\nu}$  είναι η μετατόπιση Raman που εκφράζεται σε κυματικό αριθμό,  $\lambda_0$  είναι το μήκος κύματος διέγερσης και  $\lambda_1$  είναι το μήκος κύματος του φάσματος Raman. Συνηθέστερα, η μονάδα που επιλέγεται για την έκφραση του κυματαριθμού (wavenumber) στα φάσματα Raman είναι αντίστροφα

εκατοστά ( $\text{cm}^{-1}$ ). Δεδομένου ότι το μήκος κύματος εκφράζεται συχνά σε μονάδες νανομέτρων (nm), ο παραπάνω τύπος μπορεί να κλιμακωθεί ρητά για αυτήν τη μετατροπή μονάδας,

$$\Delta\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \left( \frac{1}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_1(\text{nm})} \right) \times \frac{(10^7 \text{ nm})}{(\text{cm})}.$$

Οι φασματοσκοπίες Raman είναι φασματοσκοπίες ταλάντωσης. **Τα φάσματα Raman και IR δίνουν λεπτομερείς πληροφορίες για τις μοριακές ταλαντώσεις**, επειδή δε, αυτές οι ταλαντώσεις είναι ευαίσθητες σε χημικές αλλαγές, τα φάσματα ταλάντωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της μοριακής χημείας. Ουσιαστικά, **οι ίδιες ταλαντώσεις που δημιουργούν τις «ταινίες» στα φάσματα Raman δημιουργούν και τις «ταινίες» (μέγιστα απορρόφησης) στα φάσματα υπερύθρου**. Ισχύουν όμως, **συγκεκριμένοι κανόνες «επιλογής»**, με αποτέλεσμα, το ποιες ταινίες θα εμφανιστούν στα αντίστοιχα φάσματα, να προκύπτει ως συνέπεια των κανόνων αυτών.

Η **Φασματοσκοπία Ράμαν** (spectroscopy Raman), είναι ειδική φασματοσκοπική τεχνική που εφαρμόζεται για την έρευνα και μελέτη **στοιχείων και πληροφοριών που αφορούν τη δομή των μορίων, των ιόντων, των κρυστάλλων, αποκαλύπτει την χημική και δομική σύσταση δειγμάτων (προσδιορισμός των μορίων των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών χημικών ουσιών με πλήρη περιγραφή των ταλαντώσεων ενός μορίου) και αποτελεί μια βασική μέθοδο μη καταστρεπτικής φυσικοχημικής ανάλυσης χαρακτηρισμού των υλικών, η οποία εφαρμόζεται παράλληλα ή και εναλλακτικά με τη φασματοσκοπία υπερύθρου**. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη χημεία για να παρέχει ένα δομικό δακτυλικό αποτύπωμα με το οποίο μπορούν να αναγνωριστούν τα μόρια, στις γεωεπιστήμες (ορυκτολογία, πετρολογία, γεωλογία) και στην επιστήμη και τεχνολογία υλικών με σκοπό την ταυτοποίηση φάσεων.

Η τεχνική αυτή στηρίζεται στο γνωστό αποκαλούμενο οπτικό Raman. Το 1928, ο ινδός **C.V. Raman** περιέγραψε το φαινόμενο της ανελαστικής σκέδασης του φωτός (εκπομπής) και του απονεμήθηκε το 1930 το βραβείο Νόμπελ, Φυσικής για αυτή τη μεγάλη ανακάλυψη, κατά την οποία η αλληλεπίδραση μεταξύ φωτονίων και μορίων γίνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και οι ταινίες του φάσματος Raman αντιστοιχούν σε φωτόνια, τα οποία «σκεδάζονται» ανελαστικά από τα μόρια. Αντίθετα, οι «ταινίες» του φάσματος υπερύθρου (IR) οφείλονται σε φωτόνια, τα οποία απορροφώνται από τα μόρια, προκαλώντας μεταπτώσεις από μία ενεργειακή στάθμη ταλάντωσης σε μία άλλη. Σύμφωνα με αυτό, η σκεδαζόμενη από ένα μόριο ακτινοβολία περιλαμβάνει φωτόνια ίδιας συχνότητας με τη συχνότητα της προσπίπτουσας δέσμης (ελαστική σκέδαση), αλλά και φωτόνια με διαφορετική συχνότητα (ανελαστική σκέδαση). Το τελευταίο είναι πολύ σπάνιο, αφού μόνο ένα από τα 10<sup>7</sup> προσπίπτοντα φωτόνια θα σκεδαστεί σε διαφορετική από την προσπίπτουσα συχνότητα. Οι συχνότητες των μοριακών δονήσεων κυμαίνονται από λιγότερο από 10<sup>1</sup> σε περίπου 10<sup>4</sup> Ηz. Αυτές οι συχνότητες αντιστοιχούν σε ακτινοβολία στην περιοχή του υπερύθρου (IR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (εικόνα 41). Σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή, κάθε μόριο σε ένα δείγμα έχει ένα ορισμένο ποσό δονητικής ενέργειας. Ωστόσο, η ποσότητα δονητικής ενέργειας **που έχει ένα μόριο συνεχώς αλλάζει, λόγω συγκρούσεων και άλλων αλληλεπιδράσεων με άλλα μόρια στο δείγμα**.

## Εφαρμογές

Η φασματοσκοπία Raman βρίσκει πολλές εφαρμογές, όπως στην ταυτοποίηση των χημικών ομάδων που υπάρχουν σε ένα σύστημα, στον υπολογισμό των σχετικών συγκεντρώσεων δύο ή περισσότερων υλικών, στον προσδιορισμό μοριακών διαμορφώσεων, στην εκτίμηση του μοριακού προσανατολισμού και στην αναμιξιμότητα πολυμερικών μιγμάτων. Αναλυτικότερα, χρησιμοποιείται στη χημεία για την αναγνώριση μορίων και τη μελέτη χημικών δεσμών και ενδομοριακών δεσμών. Επειδή οι συχνότητες δόνησης είναι συγκεκριμένες για τους χημικούς δεσμούς και τη συμμετρία ενός μορίου (η περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων των οργανικών μορίων είναι στην περιοχή κυματοαριθμών 500–1.500  $\text{cm}^{-1}$ ). Raman χρησιμοποιείται επίσης για τη μελέτη της προσθήκης ενός υποστρώματος σε ένα ένζυμο.

Στη φυσική στερεάς κατάστασης, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει υλικά, να μετρήσει τη θερμοκρασία και να βρει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό ενός δείγματος. Όπως συμβαίνει με τα μεμονωμένα μόρια, ένα στερεό υλικό μπορεί να αναγνωριστεί με χαρακτηριστικούς τρόπους φωνονίων. Πληροφορίες για τον πληθυσμό μιας λειτουργίας φωνονίου δίνονται από την αναλογία της έντασης Stokes και αντί-Stokes του αυθόρμητου σήματος Raman. Η φασματοσκοπία Raman μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παρατήρηση άλλων διεγέρσεων χαμηλής συχνότητας ενός στερεού, όπως πλασμόνια, μάγνONES και διεγέρσεις υπεραγωγίου διακένου. Η κατανεμημένη ανίχνευση θερμοκρασίας (DTS) χρησιμοποιεί την οπισθοσκέδαση με μετατόπιση Raman από παλμούς λέιζερ για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας κατά μήκος των οπτικών ινών. Ο προσανατολισμός ενός ανισότροπου κρυστάλλου μπορεί να βρεθεί από την πόλωση του σκεδαζόμενου φωτός Raman σε σχέση με τον κρύσταλλο και την πόλωση του φωτός λέιζερ, εάν είναι γνωστή η σημειακή ομάδα της κρυσταλλικής δομής.

**Στη νανοτεχνολογία, ένα μικροσκόπιο Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των νανοσυρμάτων για την καλύτερη κατανόηση της δομής τους και η ακτινική αναπνοή των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιείται συνήθως για την αξιολόγηση της διαμέτρου τους.**

**Οι ενεργές ίνες Raman, όπως το αραμίδιο και ο άνθρακας, έχουν τρόπους δόνησης που δείχνουν μια μετατόπιση στη συχνότητα Raman με την εφαρμοζόμενη τάση.** Οι ίνες πολυπροπυλενίου παρουσιάζουν παρόμοιες μετατοπίσεις. **Βρίσκει εφαρμογή στους νανοσωλήνες άνθρακα, υποδηλώνοντας την ύπαρξή τους με κορυφές στις χαμηλές συχνότητες (150-300  $\text{cm}^{-1}$ ): εκτίμηση της διαμέτρου των SWCNTs με τη βοήθεια των RBM (radial breathing mode) δονήσεων. Επιπλέον, ~ 1300  $\text{cm}^{-1}$ : D – κορυφή, σχετίζεται με την παρουσία ατελειών στους CNTs. Επιπρόσθετα, ~ 1600  $\text{cm}^{-1}$ : G – κορυφή, σχετίζεται με την παρουσία γραφιτικού άνθρακα στους CNTs. Με λόγο εντάσεων κορυφών: ID/IG < 1 να συνεπάγεται ανεπτυγμένη κρυσταλλική δομή στο δείγμα.**

Στη χημεία στερεάς κατάστασης και στη βιοφαρμακευτική βιομηχανία, η φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για την αναγνώριση ενεργών φαρμακευτικών συστατικών (APIs), αλλά και για τον προσδιορισμό των πολυμορφικών μορφών τους, εάν υπάρχουν περισσότερες από μία μπορεί να αναγνωριστεί και να χαρακτηριστεί με φασματοσκοπία IR και Raman. Η χρήση της σωστής πολυμορφικής μορφής σε βιο-φαρμακευτικές συνθέσεις είναι κρίσιμη, καθώς διαφορετικές μορφές έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, όπως διαλυτότητα και σημείο τήξης. Επιπλέον, έχει μεγάλη ποικιλία εφαρμογών στη βιολογία και την ιατρική. Συνέβαλε στην επιβεβαίωση της ύπαρξης φωνονίων χαμηλής συχνότητας σε πρωτεΐνες και DNA, προωθώντας μελέτες συλλογικής κίνησης χαμηλής συχνότητας σε πρωτεΐνες και DNA και τις βιολογικές τους λειτουργίες. Μόρια αναφοράς Raman με τμήματα ολεφίνης ή αλκυνίου αναπτύσσονται για απεικόνιση ιστού με επισημασμένα με SERS αντισώματα. Επιπρόσθετα, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως μη επεμβατική τεχνική για βιοχημικό χαρακτηρισμό τραυμάτων σε πραγματικό χρόνο. Η πολυπαραγοντική ανάλυση των φασμάτων Raman επέτρεψε την ανάπτυξη ενός ποσοτικού μέτρου για την πρόοδο της επούλωσης των πληγών. Η φασματοσκοπία Raman χωρικής αντιστάθμισης (SORS), η οποία είναι λιγότερο ευαίσθητη στα επιφανειακά στρώματα από το συμβατικό Raman, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανακάλυψη πλαστών φαρμάκων χωρίς άνοιγμα της συσκευασίας τους και για τη μη επεμβατική μελέτη βιολογικού ιστού. Ένας τεράστιος λόγος για τον οποίο η φασματοσκοπία Raman είναι τόσο χρήσιμη σε βιολογικές

εφαρμογές είναι επειδή τα αποτελέσματά της συχνά δεν αντιμετωπίζουν παρεμβολές από μόρια νερού, λόγω του γεγονότος ότι έχουν μόνιμες διπολικές ροπές, και ως αποτέλεσμα, η σκέδαση Raman δεν μπορεί να εντοπιστεί. Αυτό είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα, ειδικά σε βιολογικές εφαρμογές. Η φασματοσκοπία Raman έχει επίσης ευρεία χρήση για τη μελέτη βιοορυκτών. Τέλος, οι αναλυτές αερίων Raman έχουν πολλές πρακτικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της παρακολούθησης σε πραγματικό χρόνο των μιγμάτων αναισθητικών και αναπνευστικών αερίων κατά τη διάρκεια της χειρουργικής επέμβασης. Η φασματοσκοπία Raman έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλά ερευνητικά έργα ως μέσο για την ανίχνευση εκρηκτικών από ασφαλή απόσταση χρησιμοποιώντας ακτίνες λέιζερ. Η φασματοσκοπία Raman αναπτύσσεται περαιτέρω, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο κλινικό περιβάλλον. Το Raman4Clinic είναι ένας ευρωπαϊκός οργανισμός που εργάζεται για την ενσωμάτωση τεχνικών φασματοσκοπίας Raman στον ιατρικό τομέα, όπως η παρακολούθηση του καρκίνου χρησιμοποιώντας σωματικά υγρά. Η φασματοσκοπία Raman είναι ένας αποτελεσματικός και μη καταστροφικός τρόπος για τη διερεύνηση έργων τέχνης και αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, εν μέρει επειδή είναι μια μη επεμβατική διαδικασία που μπορεί να εφαρμοστεί *in situ*. Η φασματική βάση δεδομένων IRUG (Infrared and Raman Users Group) είναι μια αυστηρά αξιολογημένη διαδικτυακή βάση δεδομένων φασμάτων αναφοράς IR και Raman για υλικά πολιτιστικής κληρονομιάς, όπως έργα τέχνης, αρχιτεκτονική και αρχαιολογικά αντικείμενα.

#### **Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα φασματοσκοπίας Raman**

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας είναι **η απλή προετοιμασία του δείγματος (το σχήμα και το μέγεθος δεν έχουν σημασία) σε συνδυασμό με τη μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται, η δυνατότητα λήψης φασμάτων από υδατικά διαλύματα κ.ά.** Το κύριο μειονέκτημα είναι η ενδεχόμενη εμφάνιση φθορίζοντας υποστρώματος με διέγερση κυρίως στο ορατό.

[235-252]

## D. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY - SEM)

### Αρχή της μεθόδου

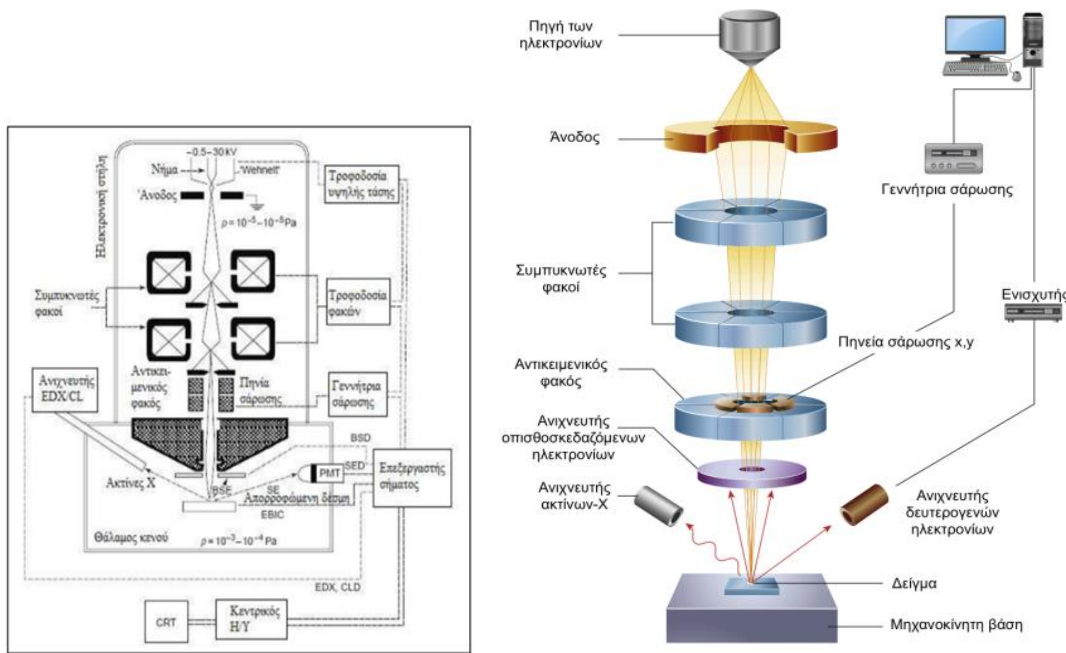
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι μία από τις πιο σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης για την μελέτη της υφής των υλικών, όπως το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά και τις ασυνέχειες της επιφάνειας, ώστε να μπορούμε να έχουμε λεπτομερειακή γνώση της μορφολογίας των επιφανειών τους. Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται την κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα της ορατής ακτινοβολίας. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, είναι ένα όργανο το οποίο λειτουργεί όπως περίπου κι ένα οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φωτόνια, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.

Η λειτουργία του SEM, στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην εξέταση μίας επιφάνειας, με παλινδρομική σάρωση με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με ένα κατάλληλο δειγματολήπτη – ανιχνευτή. Από την πηγή παράγεται μία πολύ λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα (σε αυτό συμβάλλει και η ύπαρξη ενός θετικού δυναμικού). Στη συνέχεια, μία λεπτή μονοχρωματική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Η συγκεκριμένη δέσμη οφείλεται στα μεταλλικά ανοίγματα, στους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και τα πηνία σάρωσης. Τέλος, η αλληλεπίδραση δέσμης και δείγματος καταγράφεται από τους ανιχνευτές και αποδίδεται σε εικόνα. Επομένως λαμβάνονται πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Συμπερασματικά, από το SEM προκύπτουν εικόνες μικροδομής και μορφολογίας, στερεών δειγμάτων καθώς έχει την ικανότητα να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεξόδυσης. Η διαδικασία σάρωσης επαναλαμβάνεται μέχρι να σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας και κατά τη διάρκεια της λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Η διακριτική ικανότητα ενός τέτοιου μικροσκοπίου εξαρτάται από τη διάμετρο της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα, το ρεύμα της δέσμης, τη μεγέθυνση του ειδώλου, τον τύπο των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση και τα σφάλματα του φακού. Γενικά, η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων σε επίπεδα μεγεθύνσεων είναι έως 1000X και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Η τεχνική SEM, χρησιμοποιείται για τοπογραφικές μελέτες επιφανειών στο σύνολο σχεδόν των στερεών (μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές, πολυμερή, βιολογικά υλικά κ.α.) με την προϋπόθεση ότι αυτά είναι σταθερά στο περιβάλλον κενού της μέτρησης και η επιφάνεια τους δεν τροποποιείται φυσικοχημικά από τη δέσμη ηλεκτρονίων.

### Οι βασικές διατάξεις του SEM (οργανολογία)

Ένα από τα πιο χρήσιμα και αναγκαία όργανα για την πραγματοποίηση μικροδομικής παρατήρησης και έρευνας είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Σε σύγκριση με το οπτικό μικροσκόπιο (που προσφέρει μεγεθύνσεις της τάξης του  $10^3$  και διακριτική ικανότητα έως  $0.2 \mu\text{m}$ ), διευρύνει το εύρος της ανάλυσης κατά τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους (χρήσιμες μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του  $10^4 \times$  αφού το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι  $10^3 - 10^5$  φορές μικρότερο από αυτό του οπτικού μικροσκοπίου). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται τελική μεγέθυνση της τάξης των  $1.000.000 \times$  και διακριτική ικανότητα που φτάνει τα  $1 - 5 \text{ nm}$ . Επιπλέον, διευρύνει το βάθος του πεδίου κατά δύο τάξεις μεγέθους (που κυμαίνονται από το  $1 \mu\text{m}$  σε μεγέθυνση  $10^4 \times$  έως  $2 \text{ mm}$  σε μεγέθυνση  $10 \times$ ). Επιπρόσθετα, προσφέρει μια σειρά από δυνατότητες σχηματισμού εικόνας οι οποίες είναι εύκολο να ερμηνευτούν και να αποκαλυφθεί μια σαφής εικόνα επίπεδων διατομών, καθώς και τρισδιάστατων επιφανειών, όπως για παράδειγμα, επιφάνειες θραύσης, διαβρωμένες επιφάνειες και επιφάνειες από πορώδη υλικά. Ακόμη ένα πλεονέκτημα που προσφέρει το SEM είναι η στοιχειακή ανάλυση περιοχής του δοκιμίου μέσω των ακτίνων X που παράγονται, όπως θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο, από τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του δοκιμίου. Με αυτόν τον τρόπο, συνολικά το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν τη **μορφολογία, τη μικροδομή αλλά και τη σύσταση της επιφάνειας στερεών δειγμάτων.**



**Εικόνα 57.** Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας στήλης SEM. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα κάτωτι τμήματα: τη στήλη του μικροσκοπίου, το θάλαμο του δοκιμίου, το σύστημα δημιουργίας κενού και το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου και εικόνας.



**Εικόνα 58.** Διάταξη SEM. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στη στήλη του μικροσκοπίου είναι: το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού

### Βασική Αρχή Λειτουργίας

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Συνοπτικά, τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

**Αρχικά παράγεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από έναν εκτοξευτή ηλεκτρονίων (Electron Gun), η οποία επιταχύνεται από ηλεκτρικό πεδίο και εστιάζεται σε ένα σημείο της επιφάνειας του δείγματος, με τη βοήθεια δύο συγκεντρωτικών φακών.** Το σημαντικό στοιχείο είναι ότι η δέσμη που παράγεται, μπορεί να εστιαστεί σε μια κηλίδα διαμέτρου 30-60nm και ακολουθεί σάρωση, ούτως ώστε να ελεγχθεί όλο το δείγμα.

Το όλο σύστημα βρίσκεται σε **θάλαμο υψηλού κενού** που επιτυγχάνεται με την βοήθεια μιας αντλίας δευτερογενούς κενού, η οποία υποστηρίζεται συνήθως από μηχανική αντλία. Στον δεύτερο **συγκεντρωτικό φακό, βρίσκονται δύο ζευγάρια πηνίων σάρωσης** (ως προς  $x$  και ως προς  $y$  άξονες και με βήμα-ταχύτητα το επιθυμητό) που αποκλίνουν την δέσμη ηλεκτρονίων, έτσι ώστε αυτή να σαρώνει μια περιοχή στην επιφάνεια του δείγματος, με τρόπο ανάλογο με την σάρωση του ειδώλου σε μία τηλεοπτική οθόνη. **Η δέσμη παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια στην περιοχή του δείγματος που προσπίπτει και αυτά συλλέγονται από έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων**, ο οποίος φέρει κατάλληλο σύστημα που μετατρέπει κάθε ηλεκτρόνιο σε φωτόνιο. Αυτά οδηγούνται σε έναν **φωτοπολλαπλασιαστή**, όπου και παίρνουν την μορφή ηλεκτρικών παλμών (λόγω διέγερσης υλικού, η κινητική ενέργεια μετατρέπεται σε δυναμική) και ενισχύονται από έναν **ενισχυτή σήματος** ώστε να προβληθούν σε μια **οθόνη** (σχηματισμός εικόνας από secondary ηλεκτρόνια του υλικού). Το σύστημα ελέγχου της δέσμης ηλεκτρονίων στην λυχνία, είναι το ίδιο με αυτό που ελέγχει τα πηνία σάρωσης στο θάλαμο του μικροσκοπίου. Με τον τρόπο αυτό κάθε σημείο του δείγματος στην περιοχή που διερευνάται, αντιστοιχεί σε ένα σημείο στην λυχνία, όπως γινόταν στις οθόνες καθοδικού σωλήνα. **Η**



φωτεινότητα καθορίζεται από την ένταση των εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων στην περιοχή του δείγματος που προσπίπτει η δέσμη των ηλεκτρονίων και καταγράφεται από τον ανιχνευτή, και επομένως από την μορφολογία της περιοχής αυτής. Έτσι, οι τρύπες και διάφορες εσοχές της επιφάνειας, εμφανίζονται μαύρες στην οθόνη, καθώς λίγα από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που παράγονται φτάνουν στον ανιχνευτή, ενώ αντίθετα, οι εξοχές της επιφάνειας εμφανίζονται λευκές. Η βασική αρχή λειτουργίας του SEM, περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων (διαφορετικό μήκος κύματος, διαφορετική ανάλυση-resolution). Η περιοχή όπου η δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του δείγματος, ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης και εναποθέτει ενέργεια παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας. Η διεξόδωση της δέσμης στο δείγμα, καθορίζεται από τις παρακάτω παραμέτρους: Ποσότητα των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στην δέσμη (Emission Current), Διάμετρος της δέσμης (Spot Size), Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (Accelerating Voltage), Είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος), οι δύο τελευταίες είναι οι πλέον καθοριστικές:

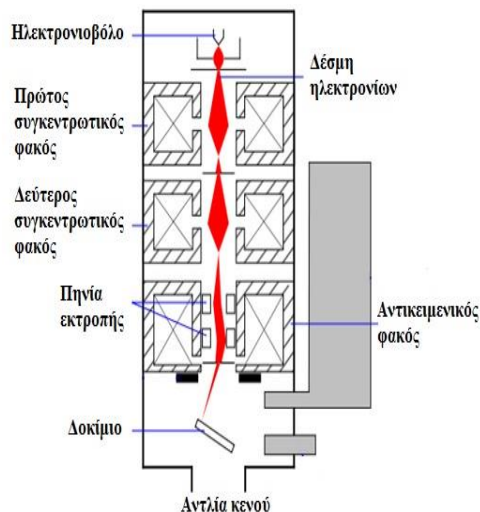
Στην μέθοδο SEM, η εικόνα της μορφολογίας του δείγματος δημιουργείται από μια δέσμη ηλεκτρονίων, διαμέτρου τουλάχιστον 5nm, τα οποία προκαλούν είτε δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons, δηλαδή ηλεκτρόνια τα οποία εκπέμπονται από το δείγμα, λόγω της πρόσπτωσης της ηλεκτρονιακής δέσμης), είτε οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscatter electrons δηλαδή ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης τα οποία σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνίες σκέδασης μεταξύ 90ο και 180ο) και δημιουργούν την εικόνα της επιφάνειας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρή κινητική ενέργεια (10–50eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για το ανάγλυφο αλλά και τη σχετική χημική σύσταση του δείγματος καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται.



**Εικόνα 59.** Όγκος αλληλεπίδρασης και περιοχές από τις οποίες ανιχνεύονται δευτερογενή οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X (επίδραση σε αυτόν του ατομικού αριθμού (Z) και του δυναμικού επιτάχυνσης).

### Σύστημα Κατεύθυνσης Δέσμης

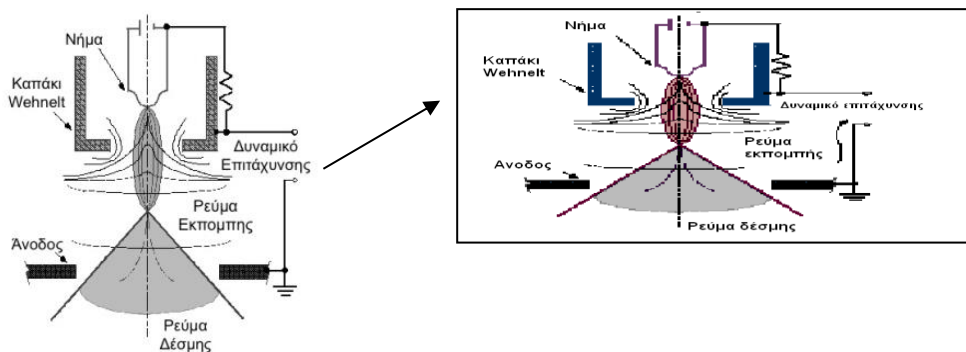
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαθέτει δύο συστήματα εστίασης και κατεύθυνσης της δέσμης. Η πρώτη εστίαση γίνεται όταν τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από συγκεντρωτικούς ηλεκτρομαγνητικούς φακούς (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς των συγκεντρωτικών φακών, που συνήθως είναι δύο, καθορίζουν την διάμετρο της δέσμης (spot size). Οι συγκεντρωτικοί φακοί αποτελούνται ουσιαστικά σωληνοειδή πηνία, τα οποία διαρρέονται από ρεύμα, και ως αποτέλεσμα δημιουργείται εσωτερικά τους μαγνητικό πεδίο το οποίο ασκεί δύναμη Lorentz στα ηλεκτρόνια και συμπιέζει την κίνηση τους προς ένα σημείο. Σε αυτό το σημείο, η δέσμη έχει μέγεθος περίπου 0.5 μm. Σε δεύτερο επίπεδο, υπάρχει ο αντικειμενικός ηλεκτρομαγνητικός φακός, ο οποίος βρίσκεται ακριβώς πάνω από το δείγμα και ελέγχει την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνειά του. Η μείωση του ρεύματος του φακού αυξάνει το μήκος εστίασης  $f$  των φακών, με αποτέλεσμα τη μείωση της διακριτικής ικανότητας. Αντίθετα, αυξάνεται το βάθος πεδίου, όταν αυξάνεται η απόσταση εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.



Εικόνα 60. Τομή στήλης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που διακρίνονται οι φακοί εστίασης.

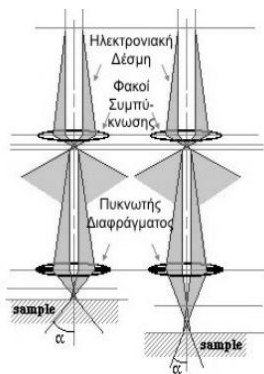
### Πηγή Ηλεκτρονίων

**Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια** παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (Filament Current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 20-30 kV (Accelerating Voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα, δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.



Εικόνα 61. Σχηματική αναπαράσταση εκπομπής δέσμης

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (Filament Saturation). Η επιπλέον αύξηση του ρεύματος στο νήμα, δημιουργεί υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό το λόγο με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη, ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (Emission Current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (Filament Tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt Cap Aperture). Όσο πιο κοντά είναι, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής. **Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (Condenser Lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο Απομεγέθυνσης).** Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την **διάμετρο** της δέσμης (Spot Size).



**Εικόνα 62.** Σχηματική αναπαράσταση εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας

Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί, ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Τα εικονιζόμενα παραπάνω σχήματα παρουσιάζουν δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα (αριστερά) και σε μεγαλύτερη (δεξιά). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής: Η απόσταση εργασίας  $S$  αυξάνει, η απομεγέθυνση ελαττώνεται, το μέγεθος του σημείου της δέσμης αυξάνει, η γωνία απόκλισης  $\alpha$  ελαττώνεται. Η ελάττωση της απομεγέθυνσης συμβαίνει όταν ελαττώνεται το ρεύμα των φακών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης  $f$  των φακών. Η ανάλυση του δείγματος ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος του σημείου. Αντίστροφα, το βάθος του πεδίου αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.

### Σύστημα Κενού

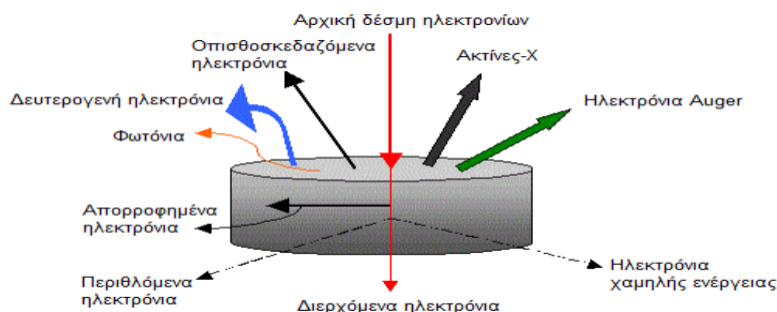
Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων και για προστασία του νήματος από την οξείδωση. Ειδικά, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών.

### Σύστημα Πληροφοριών

Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

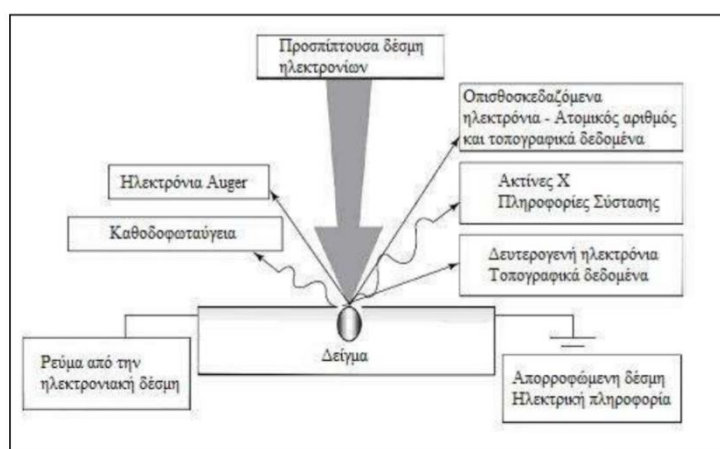
## Δημιουργία Εικόνας στο SEM

Στο SEM, ιδιαίτερο ρόλο έχουν τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια και τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, γιατί με αυτά παράγεται το είδωλο της εικόνας που παρατηρούμε με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από ανελαστικές κρούσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια της δέσμης και τα άτομα του στόχου. Τα ηλεκτρόνια χάνουν συνήθως το 40% της αρχικής τους ενέργειας και εξέρχονται από το στόχο με ενέργεια μικρότερη από 50eV.



Εικόνα 63. Αλληλεπίδραση προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων-δείγματος στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη Δέσμη και στο Δείγμα περιλαμβάνουν α) τη φόρτιση, συσσώρευση ηλεκτρονίων στο δείγμα (για αποφυγή του φαινομένου είτε το δείγμα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση είτε πρέπει να γίνεται χρήση χαμηλού δυναμικού επιτάχυνσης), β) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, γ) μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, δ) Θέρμανση δείγματος.



Εικόνα 64. Οι αλληλεπιδράσεις της δέσμης ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος

## Προετοιμασία δείγματος

Για την λήψη καθαρών εικόνων στο SEM πρέπει η επιφάνεια του αντικειμένου-δείγματος να είναι αγωγίμη. Σε περίπτωση που δεν συμβαίνει το παραπάνω, τότε το δείγμα καλύπτεται με λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού. Η επικάλυψη γίνεται με καθοδική εξάχνωση συνήθως χρυσού, μολύβδου ή άνθρακα. Τα αποτελέσματα από την εξέταση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζονται με την μορφή εικόνων μορφολογίας επιφανείας και κατανομής φάσεων καθώς επίσης και με τα χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X είτε την απεικόνιση κατανομής των διαφόρων στοιχείων επί της επιφανείας του δείγματος.

## Αλληλεπίδραση Δέσμης – Δείγματος

Σε αυτό το σημείο γίνεται αναφορά στην αλληλεπίδραση της παραγόμενης δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα. **Μέσω της αλληλεπίδρασης παράγονται διαφόρου τύπου ηλεκτρόνια, από τα οποία λαμβάνονται διαφορετικές πληροφορίες κάθε φορά.**

Η πρωτογενής δέσμη ηλεκτρονίων (incident beam), με ενέργεια περίπου 50 keV, χτυπά το δοκίμιο με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια της να διεισδύουν μέσα σε αυτό και να σκεδάζονται ελαστικά ή ανελαστικά με τα άτομα του. Από τις συγκρούσεις παράγονται οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons), δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons), ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες X (X-rays), ενώ το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας της πρωτογενούς δέσμης μετατρέπεται σε θερμότητα στο δοκίμιο. Ο όγκος μέσω του οποίου διέρχεται το μεγαλύτερο τμήμα της δέσμης ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης, απεικονίζεται στην Εικόνα 2.5, και είναι γνωστός και ως «αχλάδι» λόγω του σχήματός του. Ο όγκος που δημιουργείται υπολογίζεται περίπου στα 3 – 5 μm<sup>3</sup>. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω τέσσερις παραμέτρους και κυρίως τις δύο πρώτες:

1. Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
2. Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)
3. Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
4. Διάμετρο της δέσμης (spot size)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν:

1. Φόρτιση (Charging): Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για να μην συμβαίνει αυτό, το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης.
2. Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας). Μέσω της ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων παράγονται ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης, τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons).
3. Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας). Μέσω της μη ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων παράγονται μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης, τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα και δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons).
4. Θέρμανση του δείγματος

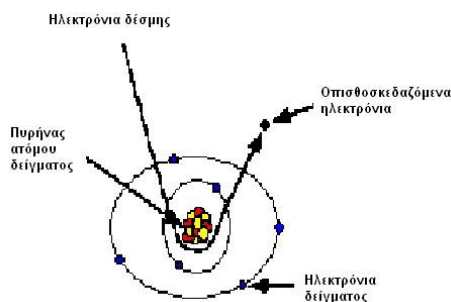
### α. Δευτερογενή Ηλεκτρόνια (Secondary Electrons) - Μη ελαστική σκέδαση

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος, μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από τις ηλεκτρονιακές στιβάδες των ατόμων που ανήκουν και έτσι παράγονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (από κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παραχθούν αρκετά δευτερογενή ηλεκτρόνια). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (<50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, αφού αυτά που δημιουργούνται σε μεγαλύτερο βάθος, απορροφώνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτόν τον λόγο, **τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.** Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, παράγονται κυρίως με δύο τρόπους: όταν η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια και όταν η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια. Καθώς ο δεύτερος τρόπος είναι πιο πιθανός να συμβεί, είναι αναμενόμενο να υπάρξει μεγαλύτερη εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Γι' αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ. Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με τη βοήθεια ενός «συλλέκτη» που δεν είναι άλλο από ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους κτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της

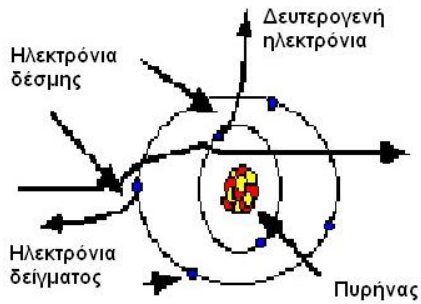
μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

### **β. Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons) - Ελαστική σκέδαση**

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φτάσουν στην επιφάνεια του δείγματος, διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε άτομα με μεγάλο ατομικό αριθμό) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (διατηρούν το 50% με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω υπό γωνία 180° καλούνται οπισθοσκεδαζόμενα. Επιπλέον, διαθέτουν υψηλή ενέργεια και εκπέμπονται σε μεγάλο βάθος από το δείγμα. **Το ποσοστό των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος.** Για στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό είναι περίπου 6% ενώ για στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό περίπου 50%. **Επομένως, η αλλαγή του ποσοστού δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες.** Με αυτό τον τρόπο λαμβάνονται ποιοτικές πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος. Η ανίχνευση γίνεται μέσω ενός ημιαγωγού (παλμικό φαινόμενο) στερεάς κατάστασης (Solid State Semiconductor) με σχήμα δακτυλίου, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στα τοιχώματα της κολώνας. Μετρώνται οι κύττοι των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή, οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίων και εμφανίζονται στον σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα. Η διακριτική ικανότητα προκύπτει από την διαφορετική κατεύθυνση των διαφόρων τμημάτων της επιφάνειας. **Τα μέρη της επιφάνειας τα οποία είναι κάθετα προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο φωτεινά, ενώ τα μέρη τα οποία είναι παράλληλα ως προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο σκοτεινά.** Το κενό που εφαρμόζεται στην μέθοδο SEM, είναι σχετικά υψηλό (10-5 Torr). Αν το δείγμα δεν είναι αγωγίμο και δεν διαθέτει αρκετά ηλεκτρόνια για οπισθοσκέδαση, τότε η επιφάνεια του υλικού δεν είναι καθαρή (λόγω φαινομένου συσσώρευσης φορτίου). Ωστόσο, αν μεταβληθεί η διεύθυνση του δείγματος σε σχέση με την θέση του ανιχνευτή, δημιουργούνται φωτεινές και σκοτεινές περιοχές, οι οποίες δίνουν τελικά τις χαρακτηριστικές τρισδιάστατες **Εικόνες Μικροδομής, μορφολογίας και κατανομής διαφορετικών φάσεων στο υλικό.**



**Εικόνα 65.** Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.



Εικόνα 66. Δευτερογενή ηλεκτρόνια.

### γ. Διάμετρος της Δέσμης και Ρεύμα Συγκεντρωτικών Φακών

Όσο αυξάνεται το ρεύμα στους συγκεντρωτικούς φακούς, τόσο μικρότερη διάμετρο δέσμης παράγω. Στην περίπτωση αυτή, η δέσμη που φτάνει στην επιφάνεια του δείγματος είναι λιγότερο φωτεινή.

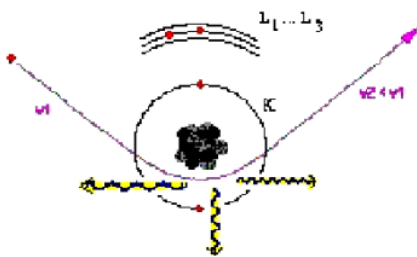
### δ. Διάμετρος της Δέσμης και Διακριτική Ικανότητα

Όσο μειώνεται το ρεύμα στους συγκεντρωτικούς φακούς, τόσο μικρότερη διάμετρο δέσμης παράγεται και τόσο αυξάνεται η διακριτική ικανότητα. Η ευκρίνεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης φτάνει σε ατομικό επίπεδο (~ 5 nm) αλλά σε χαμηλά όρια, εξαρτάται από την φύση του υλικού και όχι από την ίδια την τεχνική. Συνήθως η μικρή ευκρίνεια είναι αποτέλεσμα παρατήρησης δείγματος με χαμηλή αγωγιμότητα που παράγει θολή και παραμορφωμένη εικόνα δείγματος.

## Ακτίνες X (X-Rays)

### Συνεχείς (Bremsstrahlung) και Χαρακτηριστικές (Characteristic)

Συνεχές φάσμα. η αποδιδόμενη ενέργεια με ακτίνες X που ονομάζονται Bremsstrahlung περιγράφει το φαινόμενο της μη ελαστικής σκέδασης ενός ηλεκτρονίου σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα του ατόμου, το οποίο ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται. Επομένως το αποτέλεσμα είναι ένα ευρύ φάσμα ακτινών X με μέγιστη ενέργεια εκείνη του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου. Το φάσμα αυτό δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί στην στοιχειακή ανάλυση καθώς δεν είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου.

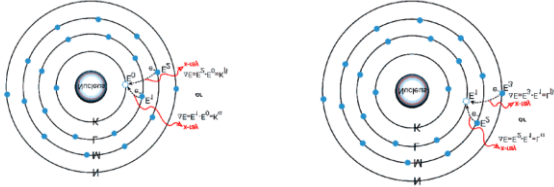


Εικόνα 67. Συνεχές φάσμα ακτινών X

**Χαρακτηριστικό φάσμα.** Το ηλεκτρόνιο που πέφτει από την υψηλότερη στιβάδα στην χαμηλότερη, προκειμένου να καλύψει το κενό ενός άλλου ηλεκτρονίου, εκπέμπει την διαφορά ενεργείας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και επομένως του ατόμου.

**Ανίχνευση Ακτινών X.** Ο ανιχνευτής ακτινών X είναι ένα κρύσταλλος πυριτίου (με λίθιο) ο οποίος αλλάζει την αντίστασή του ανάλογα με την απορρόφηση της ενέργειας των ακτινών X. Αυτό

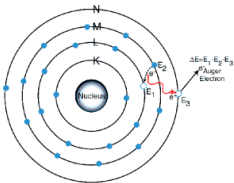
καταγράφεται σαν μέτρηση της ακτίνας, χαρακτηριστικής της προέλευσης της, το μέγεθος της οποίας μετράται σε eV από έναν πολυκάναλο αναλυτή. Ο ανιχνευτής χρησιμοποιεί έναν πίνακα για να προσδιορίσει την προέλευση. Ο ανιχνευτής εκτός από τη δυνατότητα μέτρησης της χαρακτηριστική ενέργειας των ακτίνων μπορεί να υποθέσει την θέση των ατόμων προέλευσης και τελικά να γίνει η δημιουργία ενός χάρτη ακτίνων X. Όλοι οι ανιχνευτές παρουσιάζουν θερμική απώλεια ρεύματος και για τον λόγο αυτό πρέπει να ψύχονται με υγρό άζωτο.



Εικόνα 68. K και L γραμμές χαρακτηριστικών ακτίνων X

### Auger ηλεκτρόνια

Auger ηλεκτρόνια. Τα συγκεκριμένα παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.



Εικόνα 69. Ηλεκτρόνια Auger

### Παρατήρηση με Χρήση SEM

Στόχος της παρατήρησης, είναι η περιγραφή των μικρογραφιών οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που ελήφθησαν από το δοκίμιο καθώς επίσης και ο σχολιασμός τους, σε συνδυασμό με τα δεδομένα που εξήχθησαν μέσω αυτών (ποσοτική ανάλυση χημικών στοιχείων, κρυσταλλογραφία).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε στο Εργαστήριο, ήταν το Jeol 6380LV, επιταχυνόμενη τάση 20kV, με βήμα σάρωσης (walking distance) 15mm και δυνατότητα ονομαστικής μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300.000 φορές, για μορφολογική παρατήρηση γεωλογικών, μεταλλουργικών, πολυμερών κλπ δειγμάτων και λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας δευτερογενών (Secondary Electron οπισθοσκεδαζομένων (Backscattered Electron Images) ηλεκτρονίων, και Images) και Σύστημα για στοιχειακή μικροανάλυση με φασματομέτρο ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας (EDS, Energy Dispersive System), για ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση και χαρτογράφηση κατανομής στοιχείων (element mapping).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται **ελάχιστη προετοιμασία δείγματος**.

Για να παρθούν καλές εικόνες είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων. Τα δείγματα πρέπει μόνο να τεμαχιστούν στο κατάλληλο μέγεθος και να τοποθετηθούν στο μικροσκόπιο. Η κάθε περιοχή της επιφάνειας προετοιμάζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο, όμως ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να γίνεται κατά τον καθαρισμό, καθώς και τα υπολείμματα των υλικών καθαρισμού. Η διάταξη περιλαμβάνει οθόνη τεσσάρων πλαισίων τα οποία παρακολουθούνται ταυτόχρονα και σε κάθε πλαίσιο παρουσιάζονται ξεχωριστά: η επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων και η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μια μεικτή εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων, «ζωντανή» εικόνα από τον θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας. Παράλληλα υπάρχει δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη στην οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης. Υπάρχει η δυνατότητα **στοιχειακής ανάλυσης σε ένα σημείο**



**του δείγματος** οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασικής μορφής, αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης ευρύτερης περιοχής. Στην δεύτερη περίπτωση η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Τα αποτελέσματα από την εξέταση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζονται με την μορφή εικόνων μορφολογίας επιφανείας και κατανομής φάσεων καθώς επίσης και με τα χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X είτε την απεικόνιση κατανομής των διαφόρων στοιχείων επί της επιφανείας του δείγματος. Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) είναι όργανο απαραίτητο για την υποστήριξη της εκπαιδευτικής και ερευνητικής διαδικασίας. Χρησιμοποιείται για ποιοτικές και ημιποσοτικές ορυκτολογικές αναλύσεις, μελέτη της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών κ.λ.π.

## **Επεξήγηση Εικόνων SEM**

### **Μορφολογικά Χαρακτηριστικά**

Μορφολογία στη **μεγάλη** μεγέθυνση (όχι μικροδομή) - αστοχία, ψαθυρές, όλκιμες γραμμές κόπωσης (τρύπες, πόροι, διάμετρος κλπ)

**Μικροδομή** (flat επιφάνειες με μορφή κόκκων) - τομή του υλικού, λείανση και στίλβωση ως προετοιμασία για να παρατηρηθεί η μικροδομή σε μ-κλίμακα  $10^{-6}$

### **Παρατήρηση μορφής κόκκων (βασική αρχή στερεοποίησης)**

Αν επρόκειτο για μονοφασικό υλικό θα είχε ίδια στοιχειακή αναλογία και ίδιο πλέγμα σε όλη την έκταση της μάζας του. Αν επρόκειτο για μονοκρυστάλλο θα είχε ίδια στοιχειακή αναλογία, ίδιο πλέγμα, αλλά και ίδιο προσανατολισμό (δεν έχει όρια κόκκων). Ένας κόκκος των μονοφασικών υλικών αποτελείται από εκατομμύρια κυψελίδες με κοινό προσανατολισμό, ο διπλανός κόκκος έχει άλλο προσανατολισμό κ.ο.κ.. Αυτό συμβαίνει, γιατί όπως στερεοποιούνται οι πυρήνες των κρυστάλλων έχουν προτιμητέο προσανατολισμό.

### **Η φωτεινότητα των εικόνων του SEM**

Η φωτεινότητα έχει άμεση συσχέτιση με το **ατομικό βάρος** των επιμέρους στοιχείων που αποτελούν το υλικό.

### **Ημιποσοτικός χαρακτηρισμός δοκιμίου**

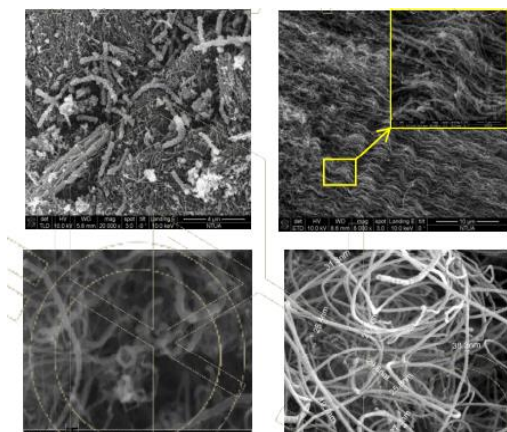
Για τον ημιποσοτικό χαρακτηρισμό του δείγματος, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive Analysis - EDS).

### **Μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM) x250 μεγέθυνση**

Η εικόνα αυτή απεικονίζει μια περιοχή της μικροδομής του δοκιμίου, σε πολύ μικρή μεγέθυνση. Όταν λαμβάνονται μικρογραφίες μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, δεν διακρίνονται τα όρια των κόκκων, παρά μόνο **μια ελαφρά διαφοροποίηση με την μορφή επιπέδων**. Δηλαδή, κάποιες περιοχές φαίνονται να είναι περισσότερο «σκαμμένες» από κάποιες άλλες που «εξέχουν» και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το δοκίμιο έχει υποστεί χημική προσβολή προκειμένου να είναι ορατό στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Επιπλέον, στη μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων παρατηρείται γενικά μία ομοιογενής μήτρα, καθώς και κάποια μαύρα σημάδια που αντιστοιχούν είτε σε τρύπες του δοκιμίου είτε σε οργανικές ακαθαρσίες.

### Μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) x1000 μεγέθυνση

Αντίστοιχα, η εικόνα αυτής της μεγέθυνσης απεικονίζει μια περιοχή της μικροδομής του δοκιμίου, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, όμως αυτή τη φορά έχει ληφθεί με δευτερογενή ηλεκτρόνια (που είναι χαμηλότερης ενέργειας) και γι' αυτό το λόγο φαίνεται να είναι πιο σκοτεινή. Η ροή των δευτερογενών ηλεκτρονίων εξαρτάται από την φύση της «εκπέμπουσας» επιφάνειας του υλικού, αλλά είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στη γωνία πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης. Για τον λόγο αυτό, η εικόνα που παράγεται με την σάρωση της επιφάνειας του δείγματος, δίνει με εξαιρετική ακρίβεια και λεπτομέρεια το ανάγλυφο της υπό μελέτη επιφάνειας. **Η εκτενέστερη μελέτη του γίνεται με μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Επιλέγοντας μια περιοχή της εικόνας με μεγέθυνση x250 για σάρωση, είναι εφικτός και ο ποσοστιαίος υπολογισμός της κατανομής των χημικών στοιχείων.** Κατά τον βομβαρδισμό της επιφάνειας του δοκιμίου με ηλεκτρόνια, η ανελαστική διασπορά των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων στις επιφανειακές ατομικές στιβάδες, προκαλεί μεταπτώσεις ατομικών ηλεκτρονίων, οι οποίες παράγουν φαινόμενα φθορισμού ακτίνων X, χαρακτηριστικών της (επιφανειακής) στοιχειακής σύστασης του μελετούμενου δοκιμίου. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα της ποσοτικής ταυτοποίησης του δείγματος, δηλαδή τον καθορισμό των ποσοστιαίων αναλογιών των χημικών στοιχείων στο δοκίμιο. **Πρόκειται για μια τεχνική προσδιορισμού της επιφανειακής σύστασης των στερεών.**



Εικόνα 70. SEM Μικρογραφίες CNTs.

### Εφαρμογές

Το SEM χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που εξετάζεται η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Βρίσκει εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία δειγμάτων, όπως βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες κ.ά. για τη μελέτη της διάβρωσης και της επικάλυψης (δομή προστατευτικών επικαλυπτικών, ώστε να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα των επιφανειών τους). **Ο συνδυασμός SEM-XRD, χρησιμοποιείται για μορφολογικό και δομικό χαρακτηρισμό ενός υλικού π.χ. την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος ρηγμάτων, μέγεθος ζώνης σχισμής και τρόπο δημιουργίας ρωγμών.** Εφαρμογή στους νανοσωλήνες άνθρακα **βρίσκει με το να εξετάζει τη μορφολογία του δείγματος και να εκτιμά την εξωτερική διαμέτρου, αλλά και την παρουσία προσμίξεων.**

[253-259]

## Ε. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TRANSMISSION/TUNNELING ELECTRON MICROSCOPY - TEM)

### Βασική αρχή μεθόδου

Παρ' όλο που η τεχνολογία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM) προηγήθηκε του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), παρέχει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι του SEM και αυτά είναι που το καθιστούν και ακριβότερο (υψηλό κόστος) ως όργανο.

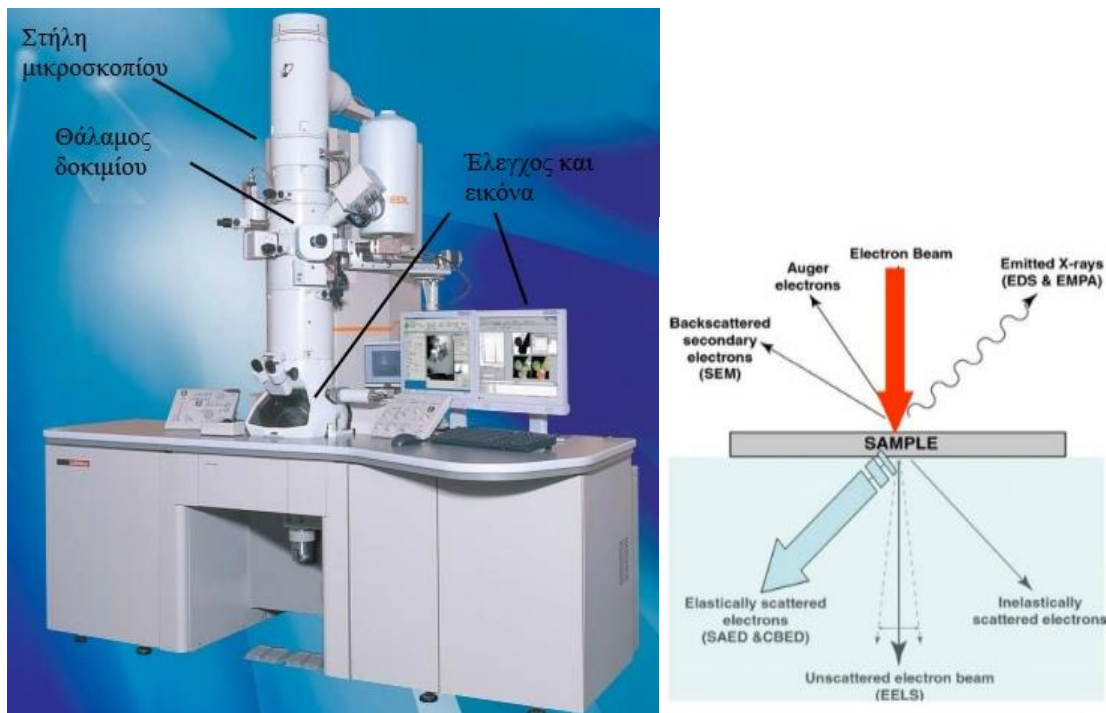
Αρχικά παρέχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα της τάξης των 0.2 nm (2Å), λόγω του μικρότερου μήκους κύματος ηλεκτρονίων που εκπέμπονται, άρα και μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Η ανίχνευση δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία διαπερνά το δείγμα, παρουσιάζει ικανότητα για μεγεθύνσεις έως x 1.000.000. Επομένως, χρησιμοποιούνται και υψηλότερες τάσεις προκειμένου να επιτευχθεί το υψηλότερο μήκος κύματος, που είναι της τάξης των 200kV. Με αυτόν τον τρόπο η δέσμης που δημιουργείται είναι πολύ μικρότερη με αποτέλεσμα να παρέχονται πιο ρεαλιστικές αναλύσεις. **Τέλος και στο TEM μπορούν να πραγματοποιηθούν στοιχειακές αναλύσεις.**

### Περιγραφή του TEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης αποτελείται από τα κάτωθι τμήματα:

1. Τη στήλη του μικροσκοπίου
2. Το θάλαμο του δοκιμίου
3. Το σύστημα δημιουργίας κενού
4. Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου και εικόνας

Μία τυπική διάταξη TEM φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα 71. Διακρίνονται τα βασικά μέρη που αναφέρθηκαν παραπάνω εκτός από το σύστημα δημιουργίας κενού, που ουσιαστικά αποτελείται από αντλίες για την επίτευξη ικανού κενού, η χρησιμότητα του οποίου αναφέρεται σε επόμενη παράγραφο.



**Εικόνα 71.** Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης με την αντίστοιχη ακτινοβολία που δέχεται το προς εξέταση δείγμα.

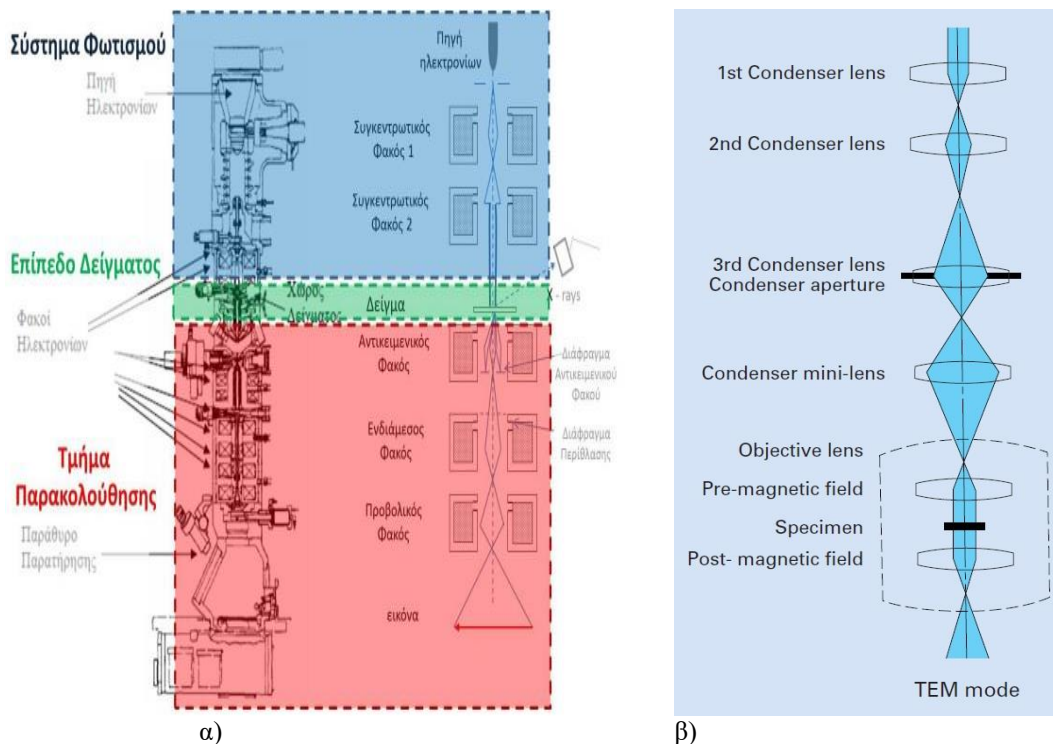
## Αρχή λειτουργίας του TEM

Η αρχή λειτουργίας του TEM είναι η ίδια με αυτή του SEM, με τη διαφορά ότι το TEM διαθέτει υψηλότερη στήλη, ώστε να προλαβαίνει να εκδηλωθεί η μεγαλύτερη κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, και εσωτερικά αυτής περισσότερους φακούς για την εστίαση της δέσμης.

Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στη στήλη του μικροσκοπίου είναι:

- α. το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- β. το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης
- γ. το σύστημα πληροφοριών
- δ. το σύστημα κενού

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης συνοψίζονται στην παραγωγή ηλεκτρονίων της δέσμης από ένα ηλεκτρονικό κανόνι, τα οποία επιταχύνονται με μία τάση 100 – 400 kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο τουλάχιστον συγκεντρωτικούς φακούς σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη, η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους περίπου 100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μία φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD (Charge-Coupled Device).

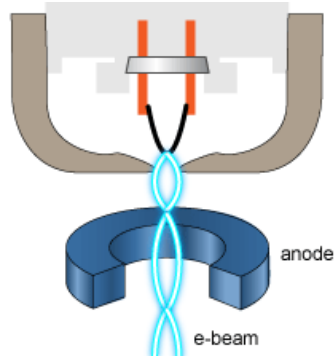
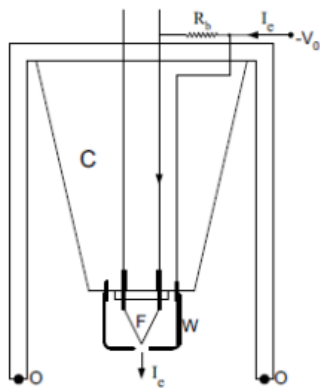


Εικόνα 72. α) Γενικευμένη σχηματική απεικόνιση τομής στήλης TEM και β) Τομή στήλης TEM.

## Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων

Το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων αποτελείται από την πηγή των ηλεκτρονίων (ηλεκτρονικό όπλο – electron gun) που παράγει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια.

Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται είναι συνήθως μεταλλικό (πχ. νήμα βολφραμίου). Χαρακτηριστικό όλων των μετάλλων είναι ότι περιέχουν ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία, αν και ελεύθερα να κινηθούν μέσα στο μέταλλο, δεν μπορούν από μόνα τους να περάσουν την επιφάνεια του μετάλλου και να φύγουν επειδή έλκονται πίσω από τα θετικά ιόντα. Η αύξηση της θερμοκρασίας του μετάλλου οδηγεί τα ηλεκτρόνια να έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια και να διαφεύγουν σχηματίζοντας ένα νέφος ηλεκτρονίων, που ονομάζεται **θερμιονική εκπομπή**.

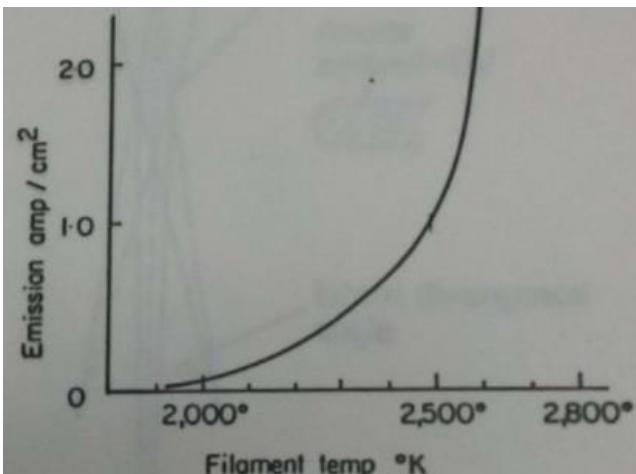


Εικόνα 73. Παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων.

Για να απελευθερωθεί ένα ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να καταναλωθεί κάποιο έργο το οποίο ονομάζεται έργο εξόδου και είναι χαρακτηριστικό κάθε μετάλλου. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ( $n$ ) που απελευθερώνονται είναι συνάρτηση, επομένως του έργου εξόδου ( $w$ ) σύμφωνα με την σχέση:

$$n = A * T^2 * e^{\frac{-W}{kT}}$$

όπου,  $A$  και  $K$  είναι σταθερές και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία του μετάλλου.



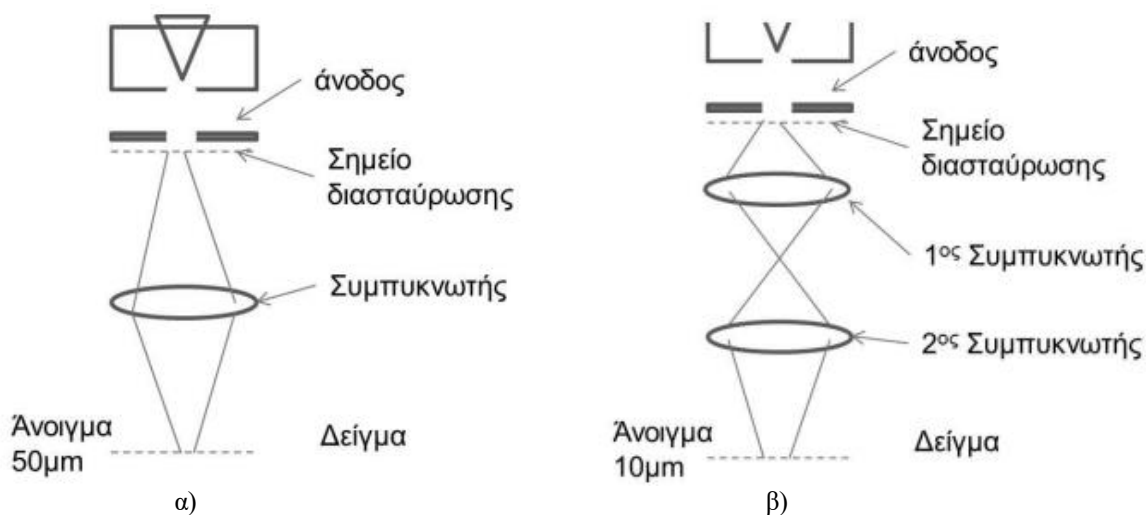
Εικόνα 74. Συνάρτηση εκπεμπόμενου ρεύματος (δηλαδή ηλεκτρονίων) ανά  $\text{cm}^2$  νήματος προς την θερμοκρασία του νήματος βολφραμίου.

Το θερμαινόμενο νήμα εκπέμπει ηλεκτρόνια προς όλες τις κατευθύνσεις. Το νέφος στη συνέχεια διαμορφώνεται σε δέσμη με τη βοήθεια ενός δεύτερου ηλεκτροδίου που λέγεται **πλέγμα ή θωράκιση** (κύλινδρος Wehnelt). Κατόπιν, για να επιτευχθεί η **επιτάχυνση των ηλεκτρονίων, χρησιμοποιείται ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, την άνοδο. Το σύστημα αυτό, καθόδου – πλέγματος – ανόδου ενεργεί ως ένας ηλεκτροστατικός φακός που επιτυγχάνει την πρώτη εστίαση της δέσμης.** Ο σχεδιασμός και η κατασκευή αυτού του συστήματος καθώς και η σχετική θέση των διαφόρων εξαρτημάτων είναι πολύ κρίσιμη για την ικανοποιητική λειτουργία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης. Για την αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή ηλεκτρονίων, η πρώτη βαθμίδα βρίσκεται σε υπερυψηλό κενό (της τάξης του  $10^{-10}$  mbar).

### Σύστημα κατεύθυνσης δέσμης

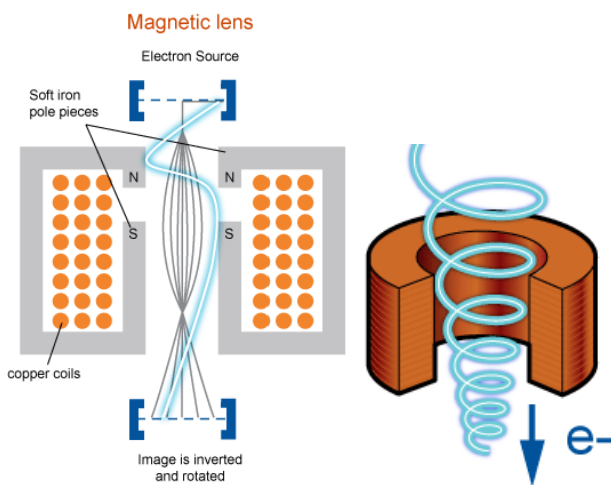
Στη συνέχεια, προκειμένου η δέσμη των ηλεκτρονίων να εστιαστεί πάνω στο δείγμα, υπάρχει το σύστημα του συμπυκνωτή της δέσμης, που συλλέγει και κατευθύνει τα ηλεκτρόνια.

Μετά την άνοδο, τοποθετείται τουλάχιστον ένας **συγκεντρωτικός φακός**, συνήθως γίνεται **συνδυασμός δύο ή τριών, με σκοπό να συμπυκνώσουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων**. Η λειτουργία του φακού είναι ουσιαστικά ο περιορισμός της περιοχής φωτισμού του δείγματος σε ένα άνοιγμα κύκλου ίσο με τον κύκλο στο σημείο διασταύρωσης της δέσμης μετά την άνοδο. Αυτός ο κύκλος λόγω κατασκευαστικών περιορισμών είναι περίπου 50 μm σε συστήματα ενός συγκεντρωτικού φακού ή 10 μm σε συστήματα δύο συγκεντρωτικών φακών.



Εικόνα 75. Σύστημα α) ενός συγκεντρωτικού φακού και β) δύο συγκεντρωτικών φακών.

Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονά τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξεως του  $10^{-7}$  έως  $10^{-4}$  mbar, με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με μόρια του αέρα. Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, σε μία περιοχή ελάχιστων τετραγωνικών μικρομέτρων ( $\mu\text{m}^2$ ) στο επίπεδο του αντικειμένου.

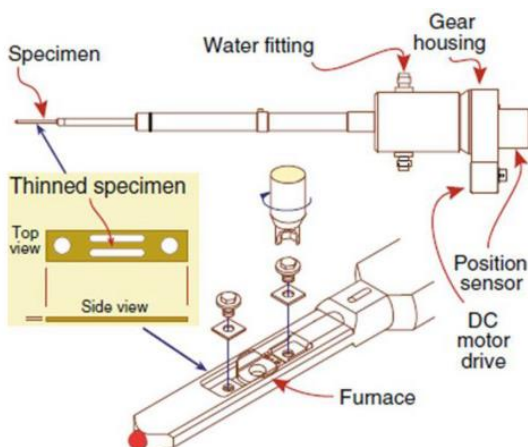


Εικόνα 76. Τομή ηλεκτρομαγνητικού φακού.

Ο συνδυασμός δύο συγκεντρωτικών φακών χρησιμεύει στην ελάττωση της περιοχής φωτισμού του δείγματος χωρίς αντίστοιχη ελάττωση της φωτεινότητας. Με αυτόν τον τρόπο, δύναται να εστιαστεί η δέσμη πάνω στο δείγμα σε διαστάσεις ανάλογες της μεγέθυνσης που χρησιμοποιείται. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο καθώς όσο μεγαλώνει η μεγέθυνση, τόσο η περιοχή του δείγματος που αναλύεται μικραίνει. Αύξηση της ισχύος των φακών οδηγεί σε κατανάλωση μεγάλων ρευμάτων και κατ' επέκταση σε ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, γεγονός που οδηγεί σε χρήση συστήματος ψύξης.

### Σύστημα τοποθέτησης δείγματος

Προκειμένου να τοποθετηθεί το δείγμα στο TEM πρέπει να το τοποθετηθεί σε κατάλληλο δειγματοφορέα. Ο δειγματοφορέας εισέρχεται ή εξέρχεται από το TEM σε στάδια, προκειμένου να μην χαλάσει το υψηλό κενό που έχει δημιουργηθεί εντός της στήλης.



Εικόνα 77. Δειγματοφορέας δοκιμίων TEM.

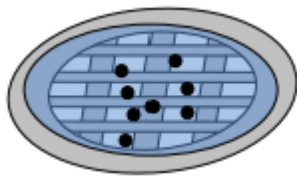
### Σύστημα παρακολούθησης

Ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος βρίσκεται ακριβώς μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος, η οποία αποτελεί τον μετασχηματισμό Fourier (σε αντίστροφο χώρο) των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Αυτό επιτρέπει την μελέτη της κρυσταλλικής δομής του αντικειμένου. Στην συνέχεια τα ηλεκτρόνια διέρχονται από έναν ενδιάμεσο φακό, με την βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο αποτελεί μεγεθυμένη απεικόνιση του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (προβολικός φακός), προβάλλεται, μετά από μία τελευταία μεγέθυνση, σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση.

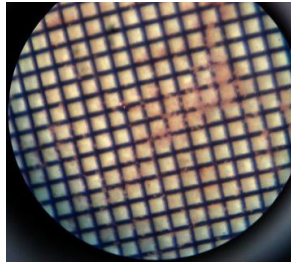
**Σε αντίθεση με το SEM, στο TEM τα βαριά ατομικά στοιχεία, δηλαδή αυτά με μεγάλο ατομικό αριθμό, απεικονίζονται ως σκούρες περιοχές, ενώ αυτά με μικρό ατομικό αριθμό ως πιο φωτεινές περιοχές.**

### Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα που μελετώνται στο TEM πρέπει να έχουν 3 mm διάμετρο και πάχος έως 200 nm. Για τον λόγο αυτό πρέπει να γίνει μια επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων. Όσον αφορά την παρατήρηση σκονών, ακολουθείται η εξής διαδικασία. Δημιουργείται ένα θολό αιώρημα της σκόνης, το οποίο ανακατεύεται συνεχώς και με τη βοήθεια των υπερήχων σπάνε τα συσσωματώματα. Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα λαμβάνεται μία σταγόνα, η οποία αφήνεται πάνω σε κατάλληλο δειγματοφορέα με πλέγμα χαλκού και επικάλυψη φιλμ άνθρακα. Το υγρό εξατμίζεται και το δείγμα είναι έτοιμο προς παρατήρηση στο TEM.



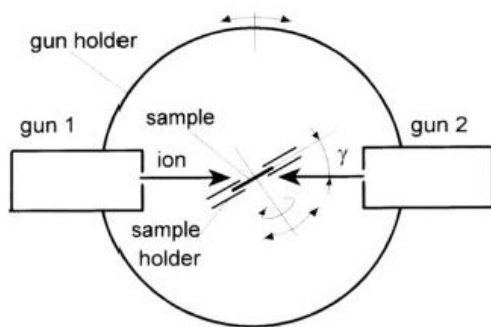
α)



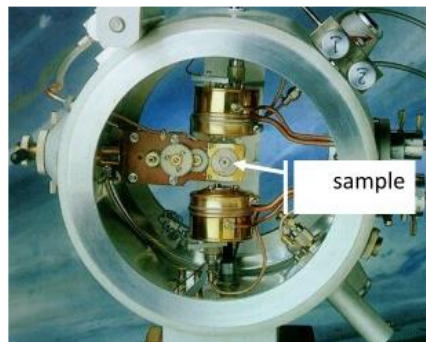
β)

**Εικόνα 78.** α) Σχηματικά αναπαράσταση σκονών και β) σκόνη  $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$  πάνω σε δειγματοφορέα Cu/C (πλέγμα 20  $\mu\text{m}$ ).

Όσον αφορά συμπαγή δείγματα, το πρώτο που πρέπει να επιτευχθεί είναι η μεγάλη μείωση του πάχους του. Αυτό γίνεται με λείανση και λαμβάνεται ένα έλασμα με πάχος περίπου 100 – 200  $\mu\text{m}$ . Αυτό τοποθετείται σε ειδικό μηχάνημα, το οποίο τεμαχίζει το έλασμα σε κυκλικά δισκία διαμέτρου 3 mm. Το δισκίο στη συνέχεια λειαινεται περαιτέρω μέχρι να φτάσει το πάχος των 30 – 40  $\mu\text{m}$ . Κατόπιν το κυκλικό δισκίο τοποθετείται σε ειδικό μηχάνημα όπου λειαινεται με βομβαρδισμό από ιόντα αργού. Τα ιόντα αργού επιταχύνονται από μία τάση 1 – 5kV και το δείγμα βρίσκεται υπό γωνία μικρότερη των 10°. Τελικά αυτό που προκύπτει είναι μία κωνική περιοχή με τρύπα στο μέσον, περιμετρικά της οποίας γίνεται η παρατήρηση του δείγματος. Σε περιοχές πιο έξω δεν είναι δυνατή η παρατήρηση λόγω μεγάλου πάχους.

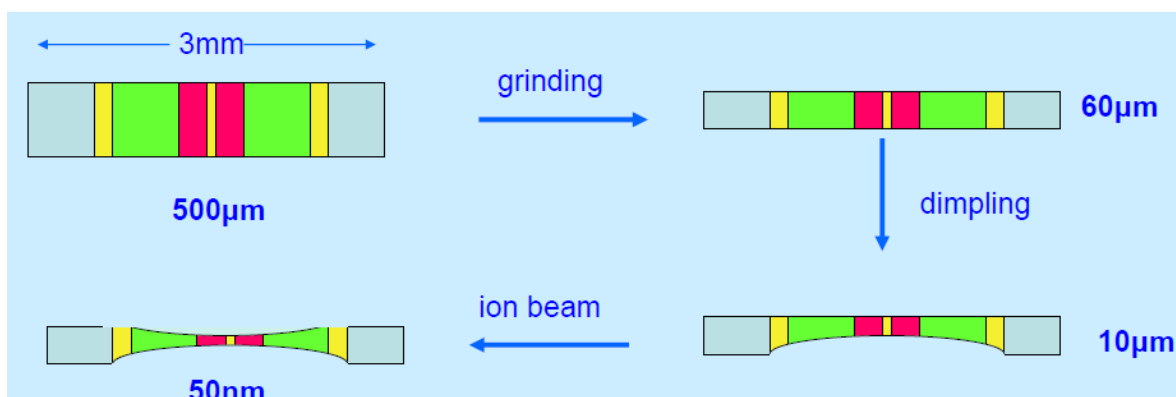


α)



β)

**Εικόνα 79.** α) Σχηματική αναπαράσταση και β) μηχάνημα βομβαρδισμού δείγματος με ιόντα αργού.



**Εικόνα 80.** Σχηματική αναπαράσταση προετοιμασίας συμπαγούς δείγματος.

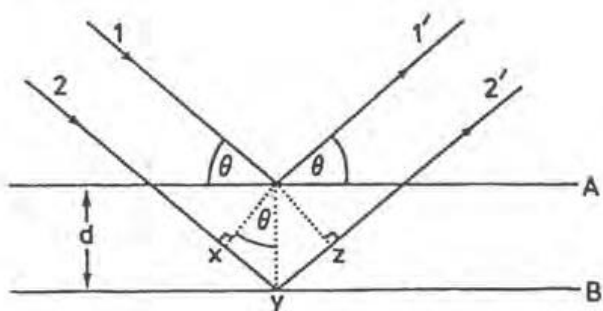


Αυτές οι τεχνικές για την παρασκευή του δείγματος, εκτός του ότι είναι χρονοβόρες, έχουν το μειονέκτημα ότι υπάρχει περίπτωση να έχει χαθεί πληροφορία στην περίπτωση των σκονών διότι η σταγόνα που λαμβάνεται μπορεί να μην αποτελείται από όλα τα στοιχεία από τα οποία απαρτίζεται το πραγματικό υλικό, λόγω του ότι τα βαριά στοιχεία επικάθονται στον πάτο. Στην περίπτωση των συμπαγών δειγμάτων, τα ιόντα αργού διαλύουν πιο εύκολα τις μαλακές περιοχές, ενώ οι πιο σκληρές και βαριές περιοχές, όπως π.χ. τα κατακρημνίσματα, λόγω αδυνατίσματος της γύρω περιοχής φεύγουν, λόγω του βομβαρδισμού, αυτούσιες.

### Περίθλαση ηλεκτρονίων

Η προσέγγιση ανάκλασης κατά τον Bragg χρησιμοποιείται ευρέως και θεωρείται ο απλούστερος τρόπος περιγραφής ενός πολύπλοκου φαινομένου. Η προσέγγιση του Bragg εστιάζεται στην παραδοχή ότι ο κρύσταλλος αποτελείται από επίπεδα ή στρώματα, το καθένα από τα οποία συμπεριφέρεται ως ημιδιαφανές κάτοπτρο. Κάποιες από τις ακτίνες X ανακλώνται από ένα επίπεδο με γωνία ίση με τη γωνία πρόσπτωσης, ενώ οι υπόλοιπες μεταβιβάζονται για ανακλαστούν διαδοχικά από τα επόμενα διαδοχικά επίπεδα.

Αποδεικνύεται ότι σύμφωνα με τον νόμο του Bragg ισχύει:  $2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \eta \mu \theta = n \cdot \lambda$



Εικόνα 81. Απόδειξη της συνθήκης Bragg για περίθλαση ηλεκτρονίων από κρυστάλλους.

Επομένως περίθλαση ή ενισχυτική συμβολή συμβαίνει μόνο αν σε ένα κρύσταλλο η διαφορά πορείας μεταξύ των ακτίνων που ανακλώνται από τα διαδοχικά επίπεδα με δείκτη (hkl) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας που προκύπτει. Ως αποτέλεσμα των πολύ λεπτών δοκιμίων και του μεγάλου μήκους κύματος ακτίνων που χρησιμοποιούνται, είναι δυνατή η ανίχνευση του κρυσταλλικού πλέγματος.

### Περίθλαση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (EBSD)

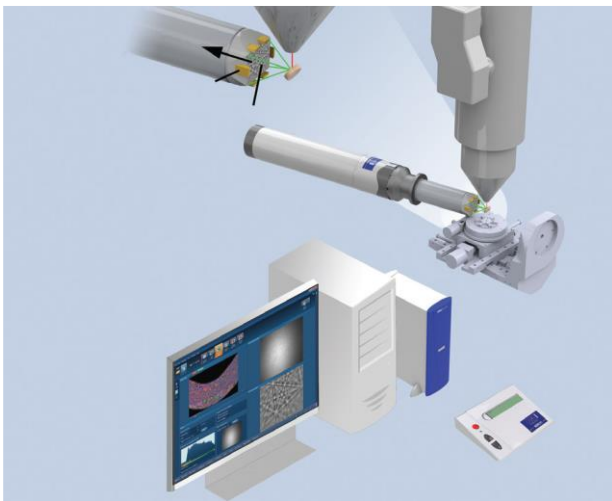
Η ηλεκτρονική περίθλαση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (EBSD) είναι μία τεχνική που βασίζεται στις αρχές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και δίνει κρυσταλλογραφικές πληροφορίες για την μικροδομή του υλικού. Στο EBSD, μια σταθερή δέσμη ηλεκτρονίων αλληλοεπιδρά με ένα κεκλιμένο κρυσταλλικό δείγμα και τα περιθλώμενα ηλεκτρόνια σχηματίζουν ένα μοτίβο – διάταξη που μπορεί να ανιχνευθεί με μια φθορίζουσα οθόνη. Το μοτίβο περίθλασης είναι χαρακτηριστικό της κρυσταλλικής δομής και του προσανατολισμού της περιοχής του δείγματος από όπου δημιουργήθηκε. Έτσι το μοτίβο περίθλασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του προσανατολισμού του κρυστάλλου, να γίνει διάκριση μεταξύ διαφορετικών κρυσταλλογραφικών φάσεων, να χαρακτηριστούν τα όρια των κόκκων, και να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την τοπική κρυσταλλική τελειότητα. **Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα και ο προσανατολισμός του κρυστάλλου μετράται σε κάθε σημείο, ο χάρτης που προκύπτει αποκαλύπτει την μορφολογία των κόκκων, τους προσανατολισμούς και τα όρια. Αυτά τα δεδομένα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να δείξουν τον προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό μέσα στο δείγμα. Έτσι με το EBSD μπορεί να γίνει μία πλήρης και ποσοτική αναπαράσταση της μικροδομής.** Για την παραγωγή ορθών αποτελεσμάτων

από το EBSD, η προετοιμασία των δειγμάτων είναι κρίσιμη, με κυριότερη την μη παραμόρφωση της επιφάνειας ώστε να εξαχθούν σωστά μοτίβα.

### Περιγραφή του EBSD

Ένα τυπικό μηχάνημα EBSD αποτελείται από τα εξής μέρη (εικόνα 82):

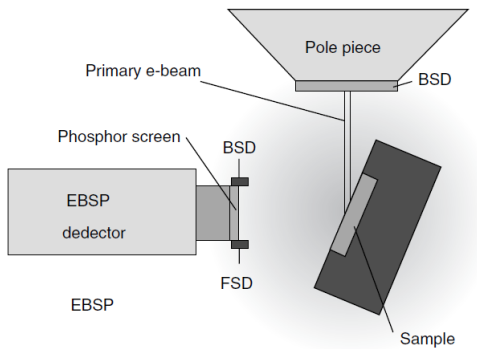
1. Ένα κρυσταλλικό δείγμα που έχει κλίση  $70^\circ$  από τον οριζόντιο άξονα χρησιμοποιώντας των δειγματοφορέα του SEM ή ενός άλλου κεκλιμένου φορέα.
2. Μια οθόνη φωσφόρου, η οποία φωτίζεται από τα περιθλώμενα ηλεκτρόνια του δείγματος.
3. Μια ευαίσθητη κάμερα για την απεικόνιση του μοτίβου που σχηματίζεται στην οθόνη φωσφόρου.
4. Ένας μηχανισμός εισαγωγής του δείγματος, ο οποίος ελέγχει με ακρίβεια τη θέση του ανιχνευτή κατά τη χρήση και τον ανασύρει σε ασφαλή θέση όταν δεν είναι σε χρήση για την αποφυγή παρεμβολών στη λειτουργία SEM.
5. Ηλεκτρονικά για τον έλεγχο του SEM, συμπεριλαμβανομένης της δέσμης και των σχετικών κινήσεων.
6. Ένας υπολογιστής για τον έλεγχο των πειραμάτων του EBSD, για συλλογή και ανάλυση των μοτίβων περιθλάσεως και εμφάνιση των αποτελεσμάτων.
7. Προαιρετικές διόδους (FSD) τοποθετημένες γύρω από την οθόνη φωσφόρου, που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία εικόνων μικροδομής του δείγματος πριν τη συλλογή δεδομένων EBSD.



Εικόνα 82. Τα βασικά μέρη του EBSD.

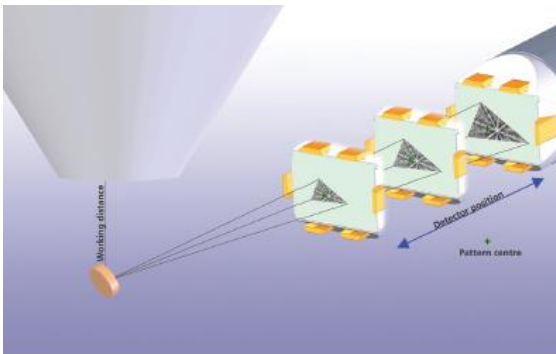
### Αρχή λειτουργίας του EBSD

Το EBSD λειτουργεί με την τοποθέτηση ενός επίπεδου, εξαιρετικά γυαλισμένου (ή ως λεπτό φιλμ) δείγματος σε μικρή κλίση, συνήθως  $10^\circ - 20^\circ$ , σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων (εικόνα 82).

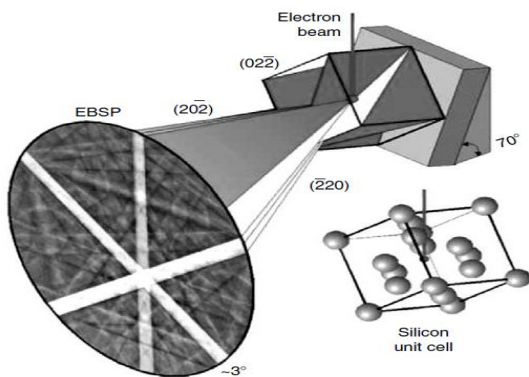


**Εικόνα 83.** Σχηματική απεικόνιση κλίσης του δείγματος στο SEM.

Χρησιμοποιώντας μία τάση επιτάχυνσης εύρους 10-30 kV και ρεύμα προσπίπτουσας δέσμης από 1-50 nA, η περίθλαση των ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα από το σημείο που προσπίπτει η δέσμη στην επιφάνεια του δείγματος. Με τη δέσμη στάσιμη, ένα μοτίβοEBSD (EBSDPattern - EBSDP) εκπέμπεται σφαιρικά από αυτό το σημείο. Όταν η κύρια δέσμη αλληλοεπιδρά με το κρυσταλλικό πλέγμα (εικόνα 84, 85), εκπέμπονται χαμηλής ενέργειας οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία οδηγούνται σε φαινόμενα ενισχυτικής ή καταστρεπτικής συμβολής. Αν τοποθετηθεί μία φωσφορίζουσα οθόνη σε μικρή απόσταση από το κεκλιμένο δείγμα, φανερώνεται ένα μοτίβο των περιθλώμενων ηλεκτρονίων.



**Εικόνα 84.** Εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.



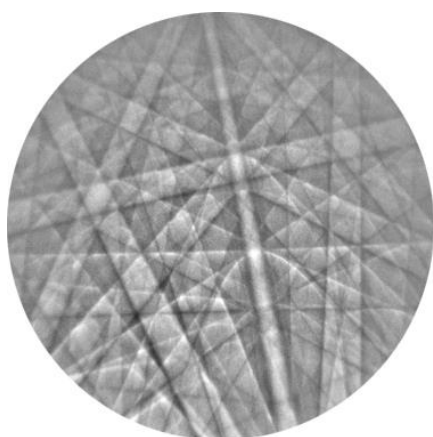
**Εικόνα 85.** Αλληλοεπίδραση ηλεκτρονίων με κρυσταλλικό υλικό.

Η ανάλυση της τεχνικής διέπεται από τις αρχές λειτουργίας τουSEM, όπως συμβαίνει με τη συμβατική απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Για εικόνες υψηλής ανάλυσης σε νανοκόκκους,

απαιτούνται υψηλής απόδοσης FE-SEMs (Field Emission SEMs), σε συνδυασμό με μικρά δείγματα και μικρές αποστάσεις εργασίας.

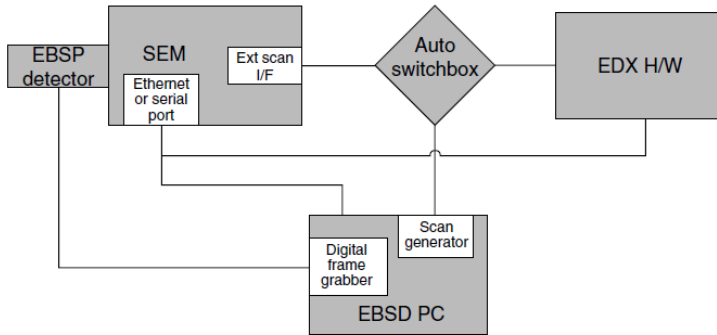
Ο ανιχνευτής EBSP συνδέεται με μια ελεύθερη θύρα στο θάλαμο SEM. Στην ιδανική περίπτωση, η θύρα θα είναι κάθετη προς τον άξονα κλίσης, έτσι ώστε το δείγμα να μπορεί εύκολα να γέρνει προς τον ανιχνευτή σε γωνία περίπου  $70^\circ$ , αν και είναι δυνατοί και άλλοι προσανατολισμοί. Τυπικά, η θύρα θα επιτρέπει στον ανιχνευτή να έχει μία ονομαστική απόσταση εργασίας περίπου στα 20 mm, δεδομένου ότι ένα εξαιρετικά κεκλιμένο δείγμα απαιτεί μέτριες αποστάσεις εργασίας. Για μικρά δείγματα, μπορούν να επιτευχθούν μικρότερες αποστάσεις εργασίας, αν ο ανιχνευτής EBSP και η θύρα SEM επιτρέπουν κοντινή προσέγγιση στον αντικειμενικό φακό.

**Ο ανιχνευτής είναι στην πραγματικότητα μια ψηφιακή φωτογραφική μηχανή.** Το CCD τσιπ του φωτίζεται από την οθόνη φωσφόρου που απεικονίζει το σφαιρικό περιθλώμενο μοτίβο. Ο φωσφόρος μετατρέπει τα περιθλώμενα ηλεκτρόνια σε φως κατάλληλο για την καταγραφή με κάμερα CCD. Το EBSP ορίζεται με μοναδικό τρόπο από τις παραμέτρους του πλέγματος του συγκεκριμένου κρυστάλλου κάτω από τη δέσμη. Αυτές οι παράμετροι είναι ο προσανατολισμός του κρυστάλλου στον χώρο, το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης και την εγγύτητα του ανιχνευτή EBSP στο δείγμα. Εξειδικευμένο λογισμικό υπολογιστή αναλύει το EBSP εντοπίζοντας έναν αριθμό γραμμών Kikuchi χρησιμοποιώντας έναν βελτιστοποιημένο μετασχηματισμό Hough. Με εκ των προτέρων πληροφορίες για τις υποψήφιες φάσεις που μπορεί να βρίσκονται κάτω από τη δέσμη, το λογισμικό προσδιορίζει όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς κάθε φάσης και καταγράφει την καλύτερη εφαρμογή φάσης και προσανατολισμού. Με αυτόν τον τρόπο το μοτίβο EBSP θεωρείται καταχωρημένο όταν ο προσανατολισμός και η φάση του είναι γνωστά.



**Εικόνα 86.** Μοτίβο Kikuchi.

Τα περισσότερα SEM είναι εφοδιασμένα με φασματοφωτόμετρα EDX για χημική ανάλυση από χαρακτηριστικές ακτίνες X που παράγονται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Πλέον, τα συστήματα EDX ελέγχουν τη θέση της δέσμης στο δείγμα χρησιμοποιώντας τη διεπαφή (interface) εξωτερικής σάρωσης στα περισσότερα SEMs (Εικόνα 6). Το EBSD απαιτεί την ίδια διεπαφή στο SEM και έτσι, για τις περισσότερες ανακατασκευές σε υπάρχοντα συστήματα, απαιτείται μια απλή ηλεκτρονική μέθοδος για την κοινή χρήση αυτής της εξωτερικής διεπαφής. Ένα «έξυπνο» κουτί με διακόπτη τοποθετείται μεταξύ του EDX και του SEM και αυτό ελέγχει την σύνδεση των συστημάτων EDX και EBSD στο SEM.

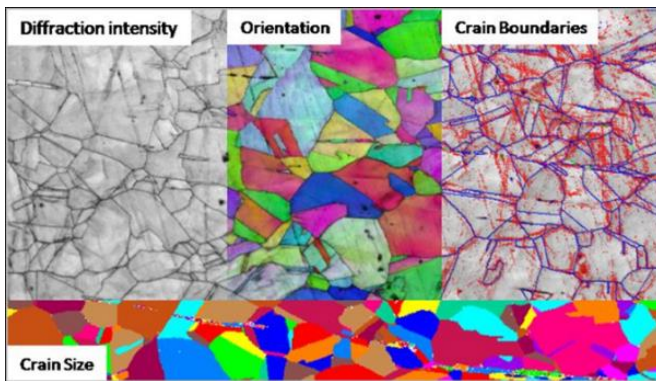


Εικόνα 87. Διεπαφή SEM.

Η μέτρηση του μεγέθους των κόκκων (grainsize) είναι πολύ σημαντική για το χαρακτηρισμό μιας δομής. Το EBSD μπορεί εύκολα να υπολογίσει το μέσο μέγεθος κόκκου ενώ ταυτόχρονα να εξάγει και έναν εποπτικό χάρτη των κόκκων με διαφορετικά χρώματα (grainsizemap).

**Από το χάρτη του προσανατολισμού των κόκκων (orientation map), ο κάθε κόκκος αποκτά και ένα διαφορετικό χρώμα ανάλογα με τον προσανατολισμό του.** Επίσης, μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί μεμονωμένα η κατεύθυνση και ο τρισδιάστατος προσανατολισμός του (3-D) που κατέχει ο κάθε κόκκος. Ο χάρτης του αποκλίνοντα προσανατολισμού (misorientationmap) προσδιορίζει τη διαφορά της αναμεταξύ γωνίας των γειτονικών κόκκων, δηλαδή τα όρια των κόκκων (grain boundaries). Το εύρος των ορίων αναντιστοιχίας των γωνιών ανάμεσα σε δύο διαδοχικούς κόκκους έχει καθοριστεί αυτόματα από το σύστημα ως εξής:

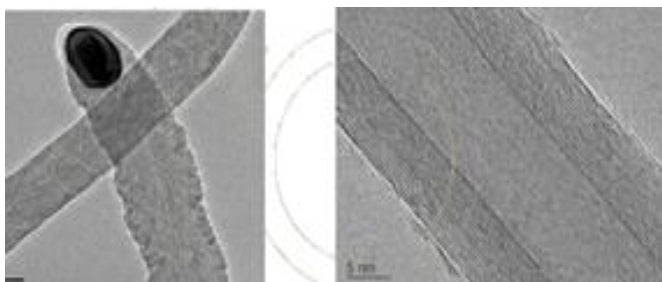
- 0° -2°: θεωρείται ο ίδιος κόκκος
- 2° -5°: υπο-όριο κόκκου (sub-grainboundary)
- 5° -15°: χαμηλή γωνία ορίου κόκκου (low angle boundary)
- 15° -180°: υψηλή γωνία ορίου κόκκου (high angle boundary)



Εικόνα 88. Απεικονίσεις EBSD.

### Εφαρμογές

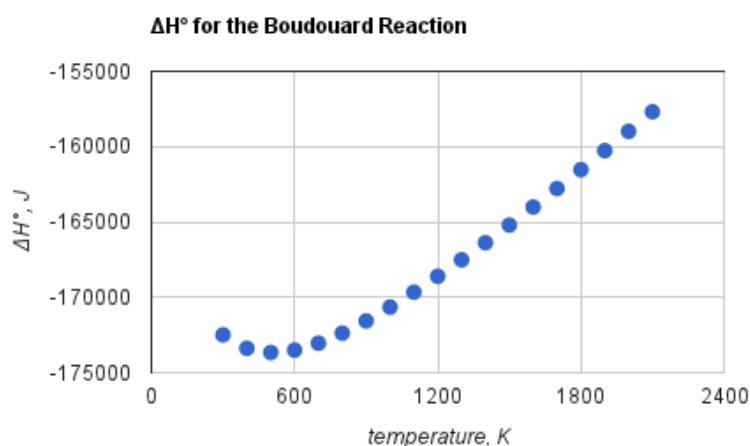
Το βασικό πλεονέκτημα που παρέχει το TEM είναι η ανίχνευση του κρυσταλλικού πλέγματος. Αν το δοκίμιο έχει περιοδική δομή, όπως του κρυστάλλου, τότε η δέσμη μπορεί να αλληλοεπιδράσει με τη δομή αυτή με τέτοιο τρόπο ώστε να περιθλάται. Αυτό παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή, τη συμμετρία και τον προσανατολισμό του δοκιμίου. Στους νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκει εφαρμογή στη μορφολογία νανοδομών (νανοσωλήνων, νανοϊνών, κλπ.), γίνεται εκτίμηση εξωτερικής και εσωτερικής διαμέτρου, πραγματοποιείται εύρεση του αριθμού των τοιχωμάτων για τους MWCNTs και καθώς και εύρεση σωματιδίων καταλύτη. [260-265]



Εικόνα 89. TEM Μικρογραφίες CNTs.

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ BOUDOUARD

Η αντίδραση Boudouard, που πήρε το όνομά της από τον Γάλλο χημικό Octave Leopold Boudouard το 1905, είναι η αντίδραση οξειδοαναγωγής ενός μίγματος χημικής ισορροπίας μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα σε μια δεδομένη θερμοκρασία. Είναι η δυσαναλογία του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και γραφίτη ή το αντίστροφο:  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ .



Εικόνα 90. Τυπική ενθαλπία της αντίδρασης Boudouard σε διάφορες θερμοκρασίες.

Η αντίδραση Boudouard προς σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα και του άνθρακα είναι εξώθερμη σε όλες τις θερμοκρασίες. Ωστόσο, η τυπική ενθαλπία της αντίδρασης Boudouard γίνεται λιγότερο αρνητική με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ενώ η ενθαλπία σχηματισμού του  $\text{CO}_2$  είναι υψηλότερη από αυτή του  $\text{CO}$ , η εντροπία σχηματισμού είναι πολύ χαμηλότερη. Κατά συνέπεια, η τυπική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού  $\text{CO}_2$  από τα συστατικά στοιχεία του είναι σχεδόν σταθερή και ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, ενώ η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του  $\text{CO}$  μειώνεται με τη θερμοκρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η προς τα εμπρός αντίδραση γίνεται ενδρογόνος, ευνοώντας την (εξεργονική) αντίστροφη αντίδραση προς το  $\text{CO}$ , παρόλο που η προς τα εμπρός αντίδραση είναι ακόμα εξώθερμη. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην έκταση της αντίδρασης Boudouard υποδεικνύεται καλύτερα από την τιμή της σταθεράς ισορροπίας παρά από την τυπική ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης. Η τιμή του  $\log_{10}(K_{\text{eq}})$  για την αντίδραση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε Kelvin (ισχύει μεταξύ 500–2200 K) είναι περίπου:

$$\log_{10}(K_{\text{eq}}) = \frac{9141}{T} + 0.000224T - 9.595$$

,  $\log_{10}(K_{\text{eq}})$  έχει τιμή μηδέν στα 975 K.

Η επίπτωση της αλλαγής του Keq με τη θερμοκρασία είναι ότι ένα αέριο που περιέχει CO μπορεί να σχηματίσει στοιχειακό άνθρακα εάν το μείγμα κρυώσει κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία. Η θερμοδυναμική δραστηριότητα του άνθρακα μπορεί να υπολογιστεί για ένα CO/CO<sub>2</sub> μίγμα γνωρίζοντας τη μερική πίεση κάθε είδους και την τιμή του Keq. Για παράδειγμα, σε ένα περιβάλλον μείωσης υψηλής θερμοκρασίας, όπως αυτό που δημιουργείται για τη μείωση του οξειδίου του σιδήρου σε μια υψικάμινο ή την προετοιμασία ατμοσφαιρών ενανθράκωσης, το μονοξείδιο του άνθρακα είναι το σταθερό οξείδιο του άνθρακα. Όταν ένα αέριο πλούσιο σε CO ψύχεται σε σημείο όπου η δραστηριότητα του άνθρακα την υπερβαίνει, μπορεί να **λάβει χώρα η αντίδραση Boudouard**. Το μονοξείδιο του άνθρακα τείνει στη συνέχεια να είναι δυσανάλογο σε διοξείδιο του άνθρακα και γραφίτη, που σχηματίζει αιθάλη. Στη βιομηχανική κατάλυση, η αιθάλη μπορεί να προκαλέσει σοβαρή, ακόμη και μη αναστρέψιμη βλάβη στους καταλύτες. Αυτό είναι ένα πρόβλημα στην καταλυτική αναμόρφωση του πετρελαίου και στην αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου.

Αν και η καταστροφική επίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα στους καταλύτες είναι ανεπιθύμητη, αυτή η αντίδραση έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή νιφάδων γραφίτη, νηματοειδούς γραφίτη και φυλλωτών κρυσταλλιδίων γραφίτη, καθώς και για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. **Στην παραγωγή γραφίτη, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το μολυβδαίνιο, το μαγνήσιο, το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο, ενώ στην παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα, χρησιμοποιούνται καταλύτες μολυβδαινίου, νικελίου, κοβαλτίου, σιδήρου και Ni-MgO.** Η αντίδραση Boudouard είναι μια σημαντική διαδικασία μέσα σε μια υψικάμινο. Η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου δεν επιτυγχάνεται απευθείας από τον άνθρακα, καθώς οι αντιδράσεις μεταξύ των στερεών είναι συνήθως πολύ αργές, αλλά από το μονοξείδιο του άνθρακα. Το προκύπτον διοξείδιο του άνθρακα υφίσταται (αντίστροφη) αντίδραση Boudouard κατά την επαφή με άνθρακα οπτάνθρακα (αιθάλη).

Ενώ η αντίδραση Boudouard χρησιμοποιείται σκόπιμα σε ορισμένες διαδικασίες, είναι ανεπιθύμητη σε άλλες. Στους βρετανικούς πυρηνικούς αντιδραστήρες (Magnox και AGR) που ψύχθηκε με αέριο, η αντίδραση μεταξύ του ψυκτικού υγρού CO<sub>2</sub> και του συντονιστή γραφίτη έπρεπε να αποφευχθεί ή τουλάχιστον να περιοριστεί στο ελάχιστο. Καθώς η ισορροπία της αντίδρασης μετατοπίζεται προς όφελος του άνθρακα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αυτό επιλύθηκε στον αντιδραστήρα Magnox έχοντας απλώς μια χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας. Ωστόσο, αυτό με τη σειρά του μείωσε την επιτεύξιμη θερμική απόδοση. Στο AGR, το οποίο υποτίθεται ότι βελτίωνε τα διδάγματα που αντλήθηκαν από το Magnox, μια υψηλότερη θερμοκρασία εξόδου ψυκτικού ήταν ένας σαφής στόχος σχεδιασμού και επομένως μια ροή επανεισόδου ψυκτικού στην χαμηλότερη θερμοκρασία εξόδου του λέβητα των 278 °C (532 °F) που χρησιμοποιείται για την ψύξη του γραφίτη, διασφαλίζοντας ότι οι θερμοκρασίες του πυρήνα γραφίτη δεν διαφέρουν πολύ από αυτές του Αντιδραστήρα Magnox.

Ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs στη διεργασία CVD γενικά σχετίζεται με τη διάσπαση των προδρόμων ανθράκων σε άτομα άνθρακα, τη διάλυση και τον κορεσμό αυτών των ατόμων στα μεταλλικά σωματίδια του καταλύτη και την περαιτέρω καθίζηση σε σωληνοειδείς αποθέσεις άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι πιο χημικά σταθερό από τους αέριους υδρογονάνθρακες σε υψηλή θερμοκρασία, οπότε είναι δύσκολο να ενεργοποιηθεί στην αντίδραση. Η αποσύνθεση του διοξειδίου του άνθρακα καταλύθηκε με το MgO (ενδιάμεσο στάδιο, ίσως στην προκειμένη να βοήθησε το μη στεγανό σύστημα για να δημιουργηθεί το MgO πριν την εισροή του CO<sub>2</sub> στο σύστημα) σε αυτή τη διαδικασία της παρούσης ερευνητικής εργασίας, όπου ως υπόστρωμα χωρίς καταλύτη χρησιμοποιήθηκε το μαγνήσιο και ως πηγή άνθρακα το CO<sub>2</sub>. Οι πιθανές αντιδράσεις είναι οι εξής:  
 $Mg(s) + CO_2(g) \rightarrow MgO(s) + C(s)$ , με ενδιάμεσα στάδια  $\rightarrow MgO + CO_2 + CO + C$   
Η αποσύνθεση του διοξειδίου του άνθρακα είναι:  $CO_2 \rightarrow CO + O$ , με δυσαναλογία CO,  
 $CO(g) + CO(g) \leftrightarrow C(s) + CO_2(g)$  με αποτέλεσμα την απελευθέρωση άνθρακα.  
CO:  $CO(g) + CO(g) \leftrightarrow C(s) + CO_2(g)$  έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση άνθρακα.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### ΣΚΟΠΟΣ

Ανάπτυξη ανθρακικών νανοδομών, κυρίως CNTs με τη μέθοδο CVD.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνά τη σύνθεση ανθρακικών νανοδομών κυρίως νανοσωλήνων (CNTs) μέσω χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD) αερίου διοξειδίου του άνθρακα ως πηγή άνθρακα και τη διερεύνηση παραμέτρων που οδηγούν στην βελτιστοποίηση του παραγόμενου προϊόντος. Ο χαρακτηρισμός επιτυγχάνεται με ενόργανες αναλυτικές μεθόδους – οπτικές που βασίζονται στην απορρόφηση και την εκπομπή ακτινοβολίας, όπως φασματομετρία ακτίνων X, την υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier και την φασματοσκοπία Raman. Επιπλέον, εξετάζεται με SEM και TEM.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ CVD

Η παρακάτω διάταξη, στήθηκε πειραματικά στο εργαστήριο νανοϋλικών. Το σύστημα βρίσκεται εντός οριζόντιου φούρνου, μέσα στον οποίον λαμβάνει χώρα η αντίδραση μετατροπής του Mg και του CO<sub>2</sub> προς σύνθεση νανοδομών άνθρακα, μέσω εξαναγκασμένης ροής αερίων. Ο αντιδραστήρας 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.

Αρχικά, τοποθετείται ο (quartz) σωλήνας χαλαζία, ο οποίος έχει εσωτερική διάμετρο 3,4 cm και μήκος 1 m. μες τον φούρνο THERMANSYS 2019 (μοντέλο: RCT-AM2-T-1700/1800). Μέσα στον θάλαμο αντίδρασης τοποθετείται στο μέσο αυτού ένα σκαφίδιο αλουμίνας (επιλέχθηκε αλουμίνα, διότι έχει μεγάλη αντοχή στη θερμότητα. Αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο αλουμινίου -AlO<sub>4</sub>) 9 εκατοστών με υπόστρωμα μονοκρυσταλλικού μαγνησίου πολύ λεπτής στρώσης μισού γραμμαρίου.

Στα άκρα του σωλήνα εφαρμόζονται αεροστεγώς φλάντζες. Το σύστημα εισόδου αποτελείται από ένα δίκτυο μεταλλικών αγωγών για την παροχή αερίων. Η φλάντζα της εισόδου είναι συνδεδεμένη με μεταλλικό σωληνάκι, το οποίο καταλήγει σε ροόμετρα (όπως φαίνεται στο σχήμα και στην κάτωθι εικόνα). Το συγκεκριμένο σύστημα, αποτελείται από διακλάδωση δυο μεταλλικών αγωγών 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 (αργό) το οποίο εξασφαλίζει αδρανείς συνθήκες κατά την εναπόθεση. Η δεύτερη κύρια παροχή είναι η πηγή άνθρακα, η οποία για τα πειράματα της παρούσας εργασίας είναι το διοξείδιο του άνθρακα. Στην έξοδο, η φλάντζα συνδέεται με διάταξη παγίδας λαδιού, η οποία αποτελείται από ένα bubbler για την αποφυγή αναρρόφησης.

### Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Το μαγνήσιο αποτελεί το υπόστρωμα του πειράματος και φυλάσσεται σε πυριαντήριο υπό κενό και λαμβάνεται με πολύ προσοχή για το εκάστοτε πείραμα. Η ανάπτυξη των ανθρακικών νανοδομών πραγματοποιείται με την μέθοδο χημικής απόθεσης ατμών (CVD) βάσει της διάταξης που περιεγράφηκε ανωτέρω. Η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιείται είναι το διοξείδιο του άνθρακα (αέριο) και η εναπόθεση γίνεται πάνω σε υποστρώματα μαγνησίου. Το σκαφίδιο αλουμίνας με το υπόστρωμα τοποθετείται μέσα στον κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία στο κέντρο του φούρνου. Αρχικά δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, η οποία ελέγχεται από το σύστημα αερίων, και πραγματοποιείται με την εισαγωγή αργού (100ml/min), ώστε να μην μπορεί να επιτευχθεί κάποιου είδους αντίδραση, μέχρις ότου η θερμοκρασία να φτάσει την επιθυμητή. Όταν περάσουν 15 λεπτά από την έναρξη ροής του φέροντος αερίου (αργό), αρχίζει η θέρμανση του φούρνου μέχρι την επιθυμητή



θερμοκρασία που θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση (εισαγωγή στο θάλαμο αέριων αντιδραστηρίων υπό συνθήκες εξαναγκασμένης ροής, με βήμα 5-10 °C/min. Μόλις επιτευχθεί η θερμοκρασία αντίδρασης, αυτή παραμένει σταθερή για 60 λεπτά (σε δύο περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε πείραμα 30 λεπτών) στη μέγιστη προς αντίδραση θερμοκρασία (600 – 1000 °C). Τότε, η ροή αντικαθίσταται και διοχετεύεται στο σύστημα διοξείδιο του άνθρακα με συγκεκριμένη ροή ή μίγμα αερίων CO<sub>2</sub>/Ar φέροντος για το χρονικό διάστημα, το οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση στην επιφάνεια επαφής, με τα αντιδρώντα αέρια να απορροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια επαφής του υποστρώματος :

$2\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{C}$  (Mg: εξαγωνικό πλέγμα – MgO: κυβικό πλέγμα)

Σε υψηλή θερμοκρασία ( $\approx 700^\circ\text{C}$ ), η πηγή άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα διασπάται ως δεσμός παράγοντας καθαρά μόρια άνθρακα και οξυγόνου. Καθώς, το αέριο ρέει πάνω από το υπόστρωμα, οι δυνάμεις διάτμησης επιβραδύνουν το αέριο με αποτέλεσμα μια κλίση ταχύτητας. Τελικά, η ταχύτητα του αερίου πέφτει στο μηδέν στο υπόστρωμα και σχηματίζεται ένα οριακό στρώμα. Πιο συγκεκριμένα, ο άνθρακας διαχέεται προς το υπόστρωμα, το οποίο θερμαίνεται και επικαλύπτεται με έναν καταλύτη στην προκειμένη το οξείδιο του μαγνησίου που σχηματίζεται σαν ενδιάμεσο στάδιο, όπου και δεσμεύεται. Σχηματίζονται νανοσωλήνες άνθρακα εάν διατηρηθούν οι κατάλληλες παράμετροι. Η τεχνική CVD πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση ή ελαφρώς κάτω από την ατμοσφαιρική πίεση. Μετά το πέρας της αντίδρασης, διακόπτεται η ροή του CO<sub>2</sub> και το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί με παροχή αερίου Ar 100ml/min (σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας), μέχρι να εξισορροπηθεί η θερμοκρασία με αυτή του περιβάλλοντος με ταυτόχρονη εκρόφιση των παραπροϊόντων της αντίδρασης. Το τελικό προϊόν συλλέγεται και για την αξιολόγηση του υπόκειται σε χαρακτηρισμό.

Τα πλεονεκτήματα της διαδικασίας CVD είναι η χαμηλή ισχύς εισόδου, το χαμηλότερο εύρος θερμοκρασίας, η σχετικά υψηλή καθαρότητα και το πιο σημαντικό, η δυνατότητα κλιμάκωσης της διαδικασίας. Αυτή η μέθοδος μπορεί να παράγει τόσο MWCNTs όσο και SWCNTs ανάλογα με τη θερμοκρασία, στην οποία η παραγωγή SWCNTs θα γίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία από τα MWCNTs. Τα πειράματα για την διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης ανθρακικών νανοδομών με την μέθοδο CVD συνοψίζονται στους πίνακες 6 και 7.

#### Διερεύνηση σύνθεσης ανθρακικών νανοδομών με τη μέθοδο CVD



- ✓ Αναλογία αερίων
- ✓ Χρόνος αντίδρασης
- ✓ Θερμοκρασία αντίδρασης
- ✓ Θερμική κατεργασία
- ✓ Έλεγχος επαναληψιμότητας

Εικόνα 91. Παράμετροι που ελέγχονται για την επίτευξη της σύνθεσης ανθρακικών νανοδομών.

#### Παράμετροι πειράματος:

Πηγή άνθρακα (Carbon Source): CO<sub>2</sub>

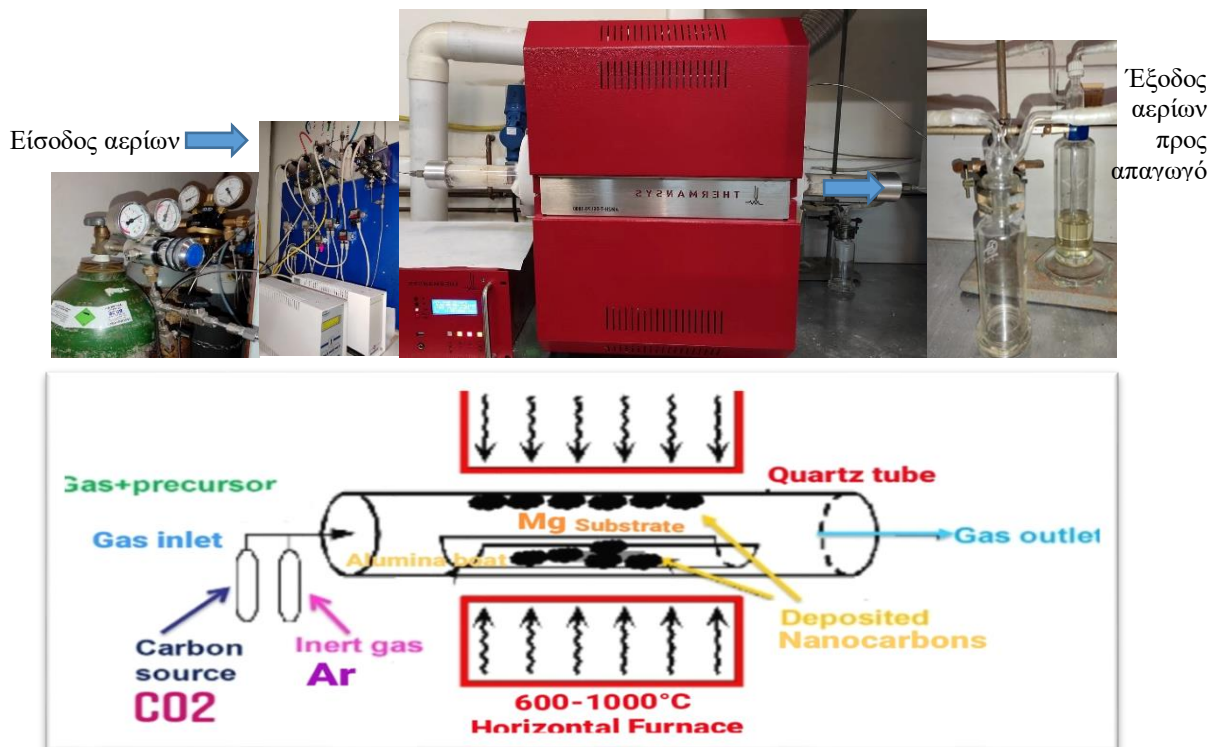
Φέρον αέριο (Inert gas): Ar

Υπόστρωμα (Substrate): Mg powder

Crucible: Σκαφίδιο αλουμίνιας (Alumina boat) - Σωλήνας χαλαζία (Quartz tube)

Οριζόντιος φούρνος CVD (Horizontal Furnace)

Θερμοκρασία θέρμανσης (Heating temperatures): 600 -1000 °C



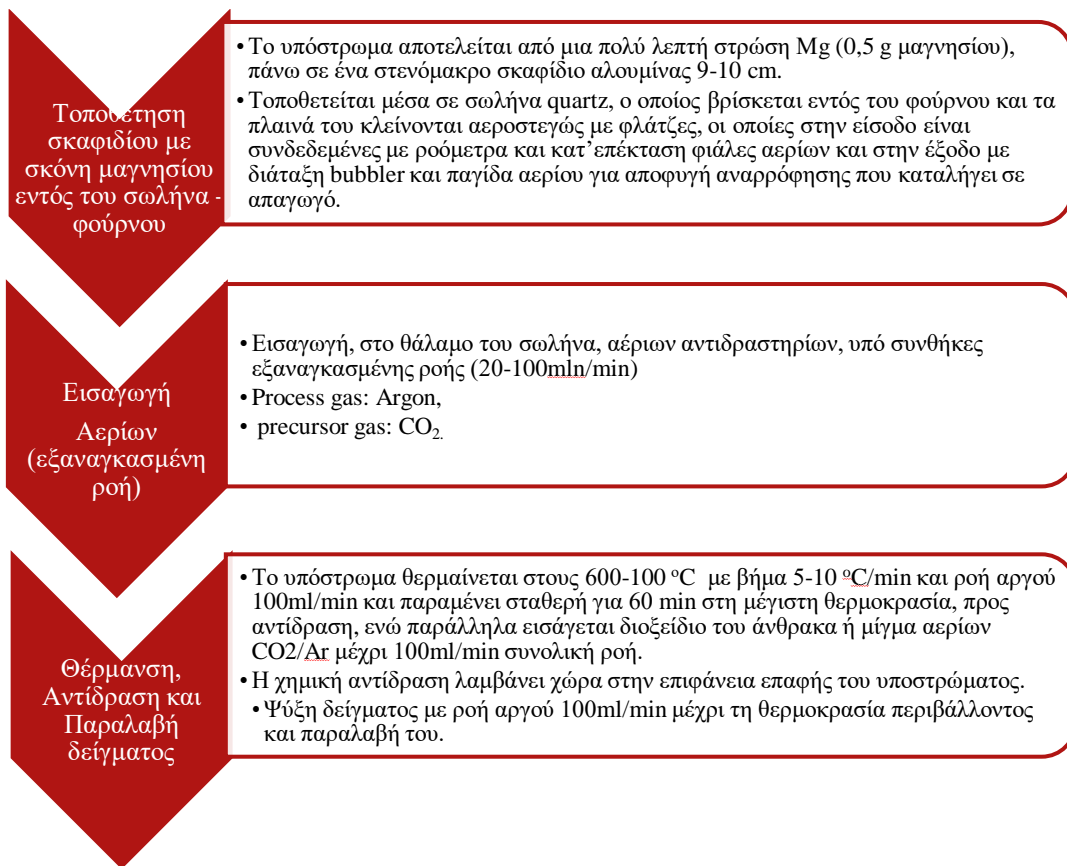
**Εικόνα 92.** Πειραματική διάταξη φούρνου, αριστερά φιάλες αερίων και ροόμετρα για την ρύθμιση παροχής του στον αντιδραστήρα. που λαμβάνουν μέρος στο πείραμα και παρέχουν συγκεκριμένη ροή αερίων στο σύστημα, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.



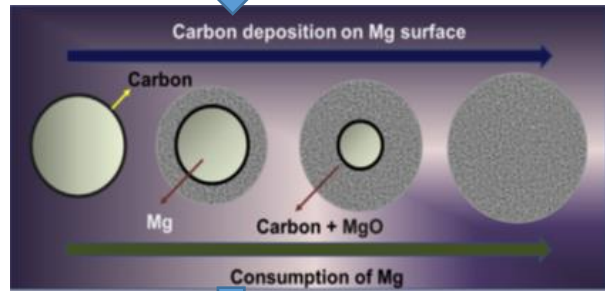
**Εικόνα 93.** Μονάδα τοπικής διασύνδεσης του κύριου ελεγκτή, όπου ορίζονται οι παράμετροι του πειράματος, όπως ρύθμιση βήματος θερμοκρασίας, max Θ, ροής κ.ά.

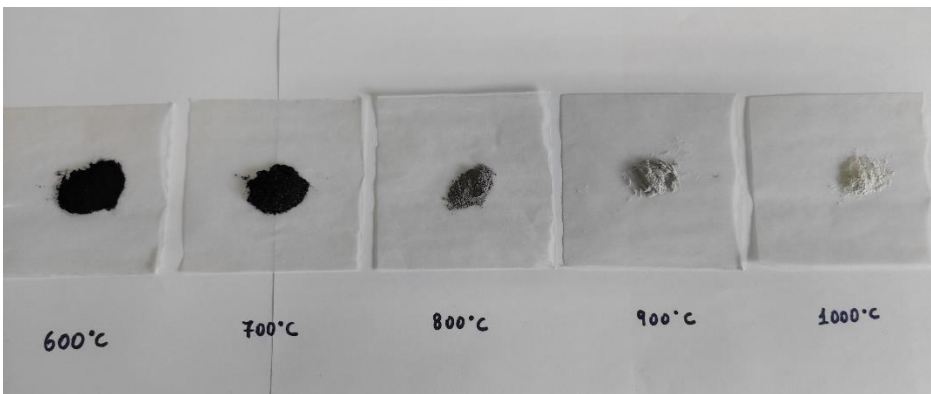
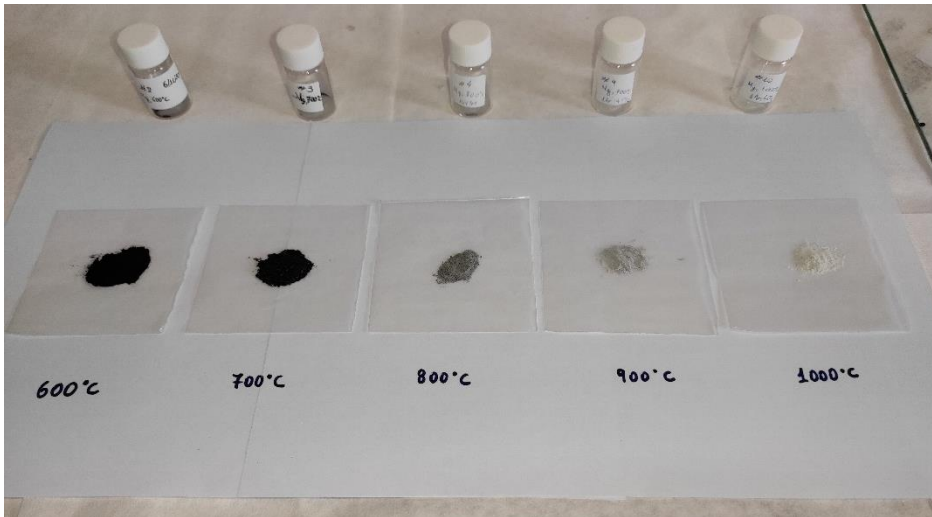
### Πρωτόκολλο φούρνου

**THERMANSYS 2019 Μοντέλο: RCT-AM2-T-1700/1800** είναι φούρνος με σύστημα τηλεχειρισμού και παρακολούθησης κύριου ελεγκτή πυρομοδίου, με αυτόνομο εξοπλισμό. Τα ηλεκτρονικά κυκλώματα και οι επεξεργαστές που απαιτούνται για τη λειτουργία και την παρακολούθηση του εξοπλισμού είναι ενσωματωμένα.



**Εικόνα 94.** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας.





**Εικόνα 95.** Ζύγιση σε ζυγό ακριβείας 0,5g και τοποθέτηση του μαγνησίου στην σκαφίδα → μετατροπή σε νανοάνθρακες με τον συγκεκριμένο μηχανισμό σχηματισμού και → παραλαβή του τελικού προϊόντος έπειτα από την αντίδραση σε διαφορετικές θερμοκρασίες του ίδιου πειράματος. Παρατηρείται διαφορετικό χρώμα δειγμάτων, πιο ανοιχτόχρωμων, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του πειράματος και επιπλέον κατά την είσοδο και έξοδο του αερίου.

### CVD ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

ΗΜΕΡ/ΝΙΑ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ-ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΥΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (g)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΑΕΡΙΟ ΡΟΗΣ	ΡΟΗ Ar ΜΕΧΡΙ Θ (ml/min)	ΧΡΟΝΟΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ Θ (min)	ΦΕΡΟΝ ΑΕΡΙΟ ΣΤΑΘ. Θ	ΡΟΗ ΣΤΑΘ. Θ (ml/min)	ΡΟΗ Ar Cooling (ml/min)
4/11/2020 Α' ΚΥΚΛΟΣ	1	Ni	0,5	800	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	80	100
6/11/2020	2	Mg	0,5	600	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	80	100
9/11/2020	3	Mg	0,5	700	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	80	100
10/11/2020	4	Mg	0,5	800	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	80	100
11/11/2020	5	Mg	0,5	800	Ar	100	60	1CO <sub>2</sub> :4Ar	20-80	100
12/11/2020	6	Mg	0,5	800	Ar	100	60	Ar	100	100
13/11/2020	7	Mg	0,5	800	Ar	100	60	1CO <sub>2</sub> :1Ar	50	100
16/11/2020	8	Mg	0,5	800	Ar	100	60	4CO <sub>2</sub> :1Ar	80-20	100
17/11/2020	9	Mg	0,5	900	Ar	100	60	4CO <sub>2</sub> :1Ar	40-10	100
18/11/2020	10	Mg	0,5	1000	Ar	100	60	4CO <sub>2</sub> :1Ar	40-10	100
19/11/2020 Β' ΚΥΚΛΟΣ	11	Mg	0,5	650	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	80	100
20/11/2020	12	Mg	0,5	650	Ar	100	60	1CO <sub>2</sub> :1Ar	40-40	100
23/11/2020	13	Mg	0,5	675	Ar	100	60	1CO <sub>2</sub> :1Ar	40-40	100
24/11/2020	14	Mg	0,5	675	Ar	100	60	1CO <sub>2</sub> :1Ar	20-20	100
25/11/2020	15	Mg	0,5	800	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	20	100
27/11/2020	16	Mg	0,5	800	Ar	100	30	CO <sub>2</sub>	20	100
1/12/2020	17	Mg	0,5	675	Ar	100	30	CO <sub>2</sub>	20	100
2/12/2020	18	Mg	0,5	600	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	20	100
3/12/2020	19	Mg	0,5	650	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	20	100
4/12/2020	20	Mg	0,5	700	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	20	100
11/1/2021	21	Mg	0,5	750	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	20	100
12/1/2021	22	Mg	0,5	675	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	80	100
13/1/2021	23	Mg	0,5	675	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	20	100
14/1/2021	24	Mg	0,5	750	Ar	100	60	CO <sub>2</sub>	80	100
15/1/2021	25	Mg	0,5	675	Ar	100	60	4CO <sub>2</sub> :1Ar	80-20	100
18/1/2021	26	Mg	0,5	675	Ar	100	60	1CO <sub>2</sub> :4Ar	20-80	100

**Πίνακας 4.** Όλα τα CVD Πειράματα, με τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν.

**Πίνακας 5.** Ομαδοποίηση πειραμάτων βάσει θερμοκρασιών και ροών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ – ΟΜΑΔΟΠΟΙΗΣΗ ΒΑΣΕΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΡΟΩΝ						
CO <sub>2</sub> 20 mln/min		CO <sub>2</sub> 80 mln/min		CO <sub>2</sub> : Ar		
ΔΕΙΓΜΑ	Θ (° C)	ΔΕΙΓΜΑ	Θ (° C)	ΔΕΙΓΜΑ	Θ (° C)	ΡΟΕΣ (mln/min)
#18	600	#2	600	#12	650	1:1 40-40
#19	650	#19	650	#14	675	1:1 20-20
#17	675 (30')	#22	675	#13	675	1:1 40-40
#23	675 (60')	#3	700	#25	675	4:1 80-20
#20	700	#24	750	#26	675	1:4 20-80
#21	750	#4	800	#7	800	1:1 50-50
#15	800 (30')			#8	800	4:1 80-20
#16	800 (60')			#5	800	1:4 20-80
				#9	900	4:1 40-10
				#10	1000	4:1 40-10

## Α' ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ: ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΟΥ ΕΥΡΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

Α. Στον ανωτέρω πίνακα, αρχικά παρουσιάζονται οι συνθήκες του πειράματος του **πρώτου κύκλου πειραμάτων**, με υπόστρωμα κόνεως **μαγνησίου υψηλής καθαρότητας**, από τις οποίες διενεργήθηκε προσπάθεια εύρεσης των **βέλτιστων παραμέτρων**, όπως η θερμοκρασία, η επιλογή των αερίων, ο ρυθμός ροής τους, καθώς και ο χρόνος αντίδρασης εντός φούρνου. Αρχικά, είχε επιλεγεί νικέλιο με καταλύτη σίδηρο και χωρίς, αλλά η έρευνα προσανατολίστηκε προς το μαγνήσιο και συνεχίστηκε ως το τέλος των πειραμάτων με αυτό ως υπόστρωμα. Στις πειραματικές παραμέτρους, επιλέχθηκε μια μεγάλη ροή διοξειδίου του άνθρακα προς διερεύνηση σε διάφορες θερμοκρασίες ξεκινώντας από τους 600 μέχρι τους 1000° C και έπειτα αυτή άλλαξε σε μίγμα αργού με CO<sub>2</sub> για κάποιες πιο συγκεκριμένες θερμοκρασίες που έδωσαν καλά αποτελέσματα στις αναλύσεις (χαρακτηρισμός υλικού).

- ✓ Γενικά, είναι ευρέως γνωστό πως οι αλκαλικές γαίες αντιδρούν με διοξείδιο του άνθρακα. Συγκεκριμένα, η επιλογή του μαγνησίου, πραγματοποιήθηκε λόγω της υπάρχουσας βιβλιογραφίας.
- ✓ Οι επιλεγθείσες θερμοκρασίες κυμαίνονται από 600 έως 1000°C. Έγινε μια προσπάθεια περαιτέρω διερεύνησης των υπολοίπων παραμέτρων κρατώντας τη θερμοκρασία σταθερή στους 800 °C, διότι σε δείγματα τα οποία προέρχονταν από τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, με SEM διερευνήθηκαν περιοχές στις οποίες είχαν σχηματιστεί νανοάνθρακες και συγκεκριμένα νανοσωλήνες, νανοίνες και νανοσωματίδια άνθρακα. Μια επιπλέον παράμετρος, η οποία τροποποιήθηκε προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση, η οποία θα είχε στο τελικό προϊόν, είναι η αντικατάσταση του αερίου CO<sub>2</sub>, από μίγμα αερίων CO<sub>2</sub> και Ar, σε διάφορες αναλογίες. Διαπιστώθηκε πως αυτή η θερμοκρασία δεν εξυπηρετούσε τις ανάγκες του πειράματος και έτσι διερευνήθηκε ένα πεδίο μεγαλύτερων θερμοκρασιών: 900-1000 °C, κλείνοντας αυτόν τον πρώτο ουσιαστικά διαγνωστικό κύκλο πειραμάτων, ο οποίος βασίστηκε κυρίως στη βιβλιογραφία και στις δημοσιεύσεις που έχουν γίνει όσον αφορά το διοξείδιο του άνθρακα, την τεχνική εναπόθεσης ατμών (CVD) και το βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος. Παρατίθενται εικόνες εργαστηριακών δειγμάτων, από τις οποίες διαπιστώνεται και η διαφορά στο χρώμα τους ανάλογα με την θερμοκρασία, η οποία όσο αυξάνεται έχει επίδραση στο μαγνήσιο και το μετατρέπει σε γκρι ακόμα και σε ανοιχτό γκρι-λευκό (μόνο στους 700-800 °C έκανε έκρηξη το διοξείδιο και χάθηκε δείγμα).

No	SUBSTRATE	QUANTITY (g)	GAS PRECURSOR/ PROCESS	FLOW RATE (ml/min)	REACTION TIME (min)	REACTION TEMPERATURE (°C)	SAMPLE'S COLOUR
2	Mg powder	0,5	CO2	80	60	600	Black
3			CO2	80		700	Very Dark Grey to Black
4			CO2	80		800	Grey
5			1CO2:4Ar	20 CO2, 80 Ar		800	Light grey
7			1CO2:1Ar	50 CO2, 50 Ar		800	Grey
8			4CO2:1Ar	80 CO2, 20 Ar		800	Grey
9			4CO2:1Ar	40 CO2, 10 Ar		900	Light grey
<u>10</u>			4CO2:1Ar	40 CO2, 10 Ar		1000	Very light grey - beige

**Πίνακας 6.** Συνθήκες Πειράματος – Α' Κύκλος Πειραμάτων: Ανίχνευση Βέλτιστου Εύρους Θερμοκρασιών.



## Β' ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ: ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΡΟΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Πίνακας 7. Συνθήκες Πειράματος – Β' Κύκλος Πειραμάτων: Ανίχνευση βέλτιστων ροών αερίων.

No	SUBSTRATE	QUANTITY (g)	GAS PRECUR- SOR/ PROCESS	FLOW RATE (mln/min)	REACTION TIME (min)	REACTION TEMPERATURE (°C)	SAMPLE'S COLOUR
11	Mg powder	0,5	CO2	80	60	650	Black
12			1CO2:1Ar	40 CO2, 40 Ar		650	Black
13			1CO2:1Ar	40 CO2, 40 Ar		675	Black
14			1CO2:1Ar	20 CO2, 20 Ar		675	Black
15			CO2	20		800	Black
16			CO2	20	30	800	Very dark grey
17			CO2	20	30	675	Black
18			CO2	20	60	600	Black

19			CO2	20		650	Black
20			CO2	20		700	Black
21			CO2	20		750	Black
22			CO2	80		675	Black
23			CO2	20		675	Black
24			CO2	80		750	Black
25			4CO2:1Ar	80-20		675	Black
26			1CO2:4Ar	20-80		675	Black

B. Στον **δεύτερο κύκλο πειραμάτων**, όπως παρατηρείται από τον πίνακα, μειώθηκε το θερμοκρασιακό εύρος να και έγινε προσπάθεια εύρεσης των συνθηκών που οδηγούν σε καλύτερη απόδοση τελικού προϊόντος.

- Όπως διαπιστώνεται, οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 600-800 °C, με τις κυριότερες να αποτελούν το θερμοκρασιακό εύρος 650-675 °C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της αλλαγής του τελικού προϊόντος δοκιμάζοντας διαφορετικές αναλογίες μίγματος αερίων ροής κατά το χρόνο αντίδρασης.
- Το επόμενο βήμα, ήταν να μειωθεί ο χρόνος αντίδρασης, όπου παρατηρήθηκε μείωση του τελικού προϊόντος, αλλά γενικά δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιολογη μεταβολή.
- Πραγματοποιείται χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος με XRD, FT-IR, RAMAN και SEM. Καλύτερη απόδοση εμφάνισαν τα δείγματα που προήλθαν από πειράματα των θερμοκρασιών 650-675 °C με ροή 20ml/min CO<sub>2</sub>. Σε αυτά πραγματοποιείται έκπλυση, ώστε να γίνει λήψη του προϊόντος καθαρού από προσμίξεις, Mg και οξείδιο του μαγνησίου με την κάτωθι διαδικασία.

### Γ. ΕΚΠΑΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ - ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ

Τα τελικά προϊόντα (**composite**) αποτελούνται από ανθρακική δομή με ενσωματωμένα σωματίδια οξειδίου του μαγνησίου και το αντίθετο. Απαιτείται να υποστούν επιπλέον επεξεργασία προκειμένου να απομακρυνθούν οι προσμίξεις.

**Προσμίξεις: Νανοσύνθετα Υλικά : MgO / C (CNTs, Graphene, Αμορφος C)**

**Καθαρισμός πραγματοποιείται με δύο ειδών μεθόδους.** Στο παρόν πείραμα λαμβάνει χώρα χημική μέθοδος.

**Χημικές μέθοδοι:** Έχουν χαμηλό κόστος και εύκολη χρήση. Πραγματοποιούνται με Φυγοκέντρωση για διαχωρισμό νανοανθράκων από έκπλυμα οξέων.

**Μηχανικές μέθοδοι:** Συνίστανται για μεγάλης κλίμακας συνθέσεις, αλλά είναι χρονοβόρες.

**Πίνακας 8.** Συνθήκες Πειράματος – Έκπλυση Δειγμάτων και Χαρακτηρισμός.

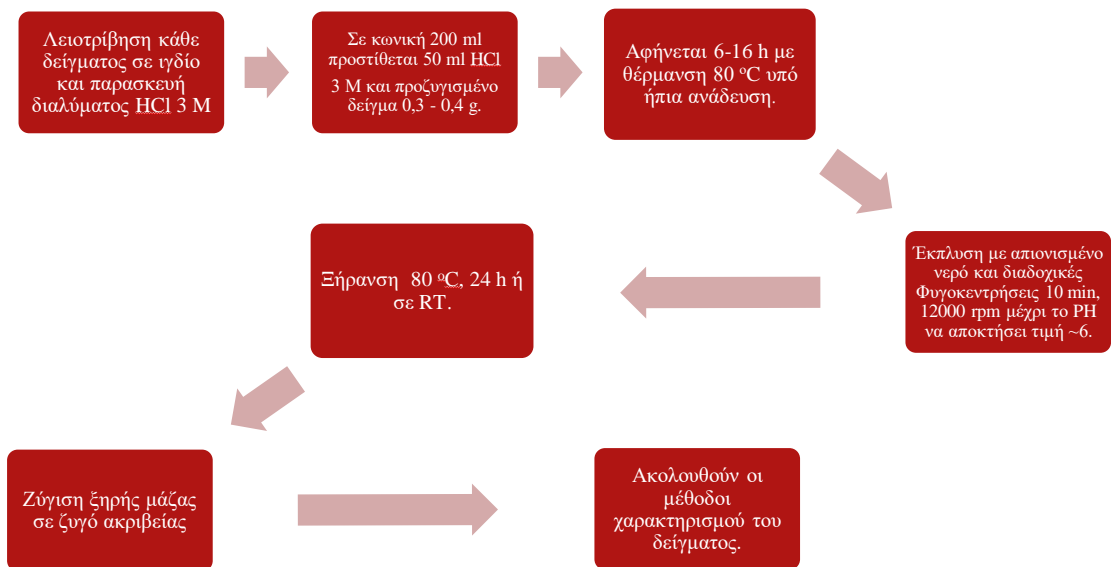
No	UNWASHED SAMPLES QUANTITY (g)	WASHED SAMPLES QUANTITY (g)	REACTION TEMPERATURE (°C)	NANOCARBONS FORMED
12	0,4	0,025 – 0,035	650	Graphene, CNTs
17			675	Graphene, CNTs
18			600	Graphene, CNTs
19			650	Graphene, CNTs
20			700	Graphene, CNTs

## ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

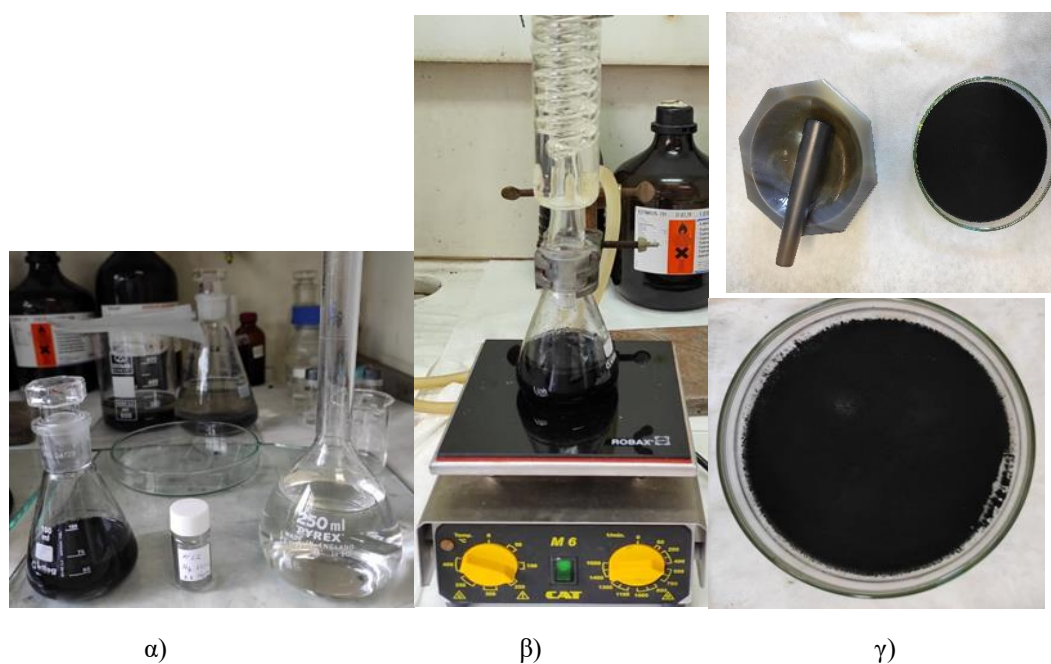
- Αρχικά, πραγματοποιείται λειοτρίβηση του δείγματος σε ιγδίο (γουδί) και παρασκευή διαλύματος HCl 3M.
- Σε κωνική φιάλη των 200ml προστίθεται προζυγισμένη ποσότητα του κονιοποιημένου επιλεγμένου δείγματος ποσότητας 0,3 έως 0,4g και 50ml HCl.
- Η κωνική αφήνεται 6 h-16 h με θέρμανση στους 80 °C σε reflux, υπό ήπια ανάδευση 200rpm σε stirrer.
- Στη συνέχεια, πραγματοποιείται έκπλυση με απιονισμένο νερό του ιζήματος άνθρακα με 6-8 διαδοχικές φυγοκεντρήσεις των 10min, 12000 rpm, με προσοχή να χαθεί υλικό μαζί με το υπερκείμενο υγρό, μέχρι το pH να αποκτήσει τιμή 6 (μέτρηση με πεχαμετρικό χαρτί).
- Ακολουθεί ξήρανση σε φούρνο στους 80 °C για 24h, προκειμένου να βρεθεί η ξηρή μάζα.
- Πραγματοποιείται ζύγιση του εκπλυμένου δείγματος. Το τελικό βάρος παρατηρείται πως είναι περίπου στο 1/10 του αρχικού.
- Τέλος, λαμβάνει χώρα ο εκ νέου χαρακτηρισμός των εκπλυμένων δειγμάτων.

**Πίνακας 9.** Έκπλυση δειγμάτων, ποσότητα (g) πριν και μετά

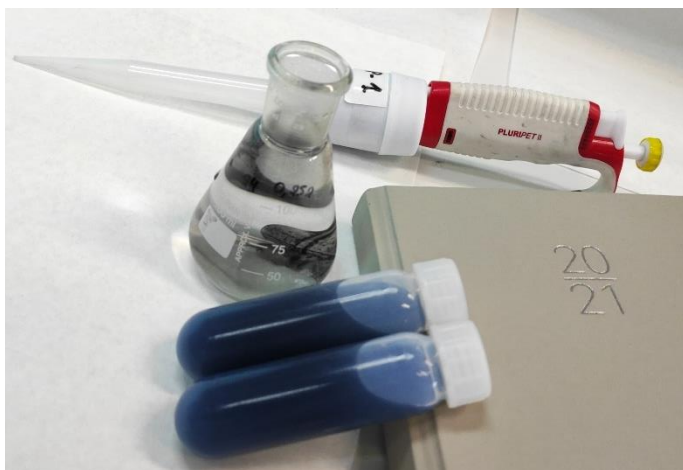
ΕΚΠΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ		
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ-ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ Mg	ΔΙΑΘΕΣΙΜΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣ ΕΚΠΛΥΣΗ (g)	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ (g)
2	0,3	0,014
3	0,2	0,012
4	0,02	ΔΕΝ ΥΠΑΡΧΕΙ ΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΡΗΣΙΜΟ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ
5	0,1	
6	0,02	
7	0,02	0,013
8	0,02	0,011
9	0,012	ΔΕΝ ΥΠΑΡΧΕΙ ΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΡΗΣΙΜΟ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ
10	0,005	
11	0,4	0,030
12	0,473	0,034
13	0,3	0,020
14	0,3	0,023
15	0,3	0,003 (60°)
16	0,3	0,001 (30°)
17	0,3	0,030
18	0,515 → 0,4 + HCl	0,041
19	0,56	0,026
20	0,5518 → 0,4 + HCl	0,032
21	0,217 → 0,152 + HCl	0,012
22	0,528 → 0,4 + HCl	0,048
23	0,525 → 0,4 + HCl	0,032
24	0,342 → 0,252 + HCl	0,023
25	0,587 → 0,4 + HCl	0,043
26	0,490 → 0,4 + HCl	0,038



**Εικόνα 96 .** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας έκπλυσης του δείγματος.



**Εικόνα 97 .** α) Προσθήκη υδροχλωρικού οξέος 3M στο προϊόν, το οποίο προέκυψε έπειτα από το CVD, β) reflux υπό ήπια ανάδευση σε  $\theta: 80^{\circ}\text{C}$  6-16ώρες και γ) ακολουθούν διαδοχικές φυγοκεντρήσεις και ξήρανση σε φούρνο του εκπλυμένου προϊόντος (δισκίο).



α)



β)

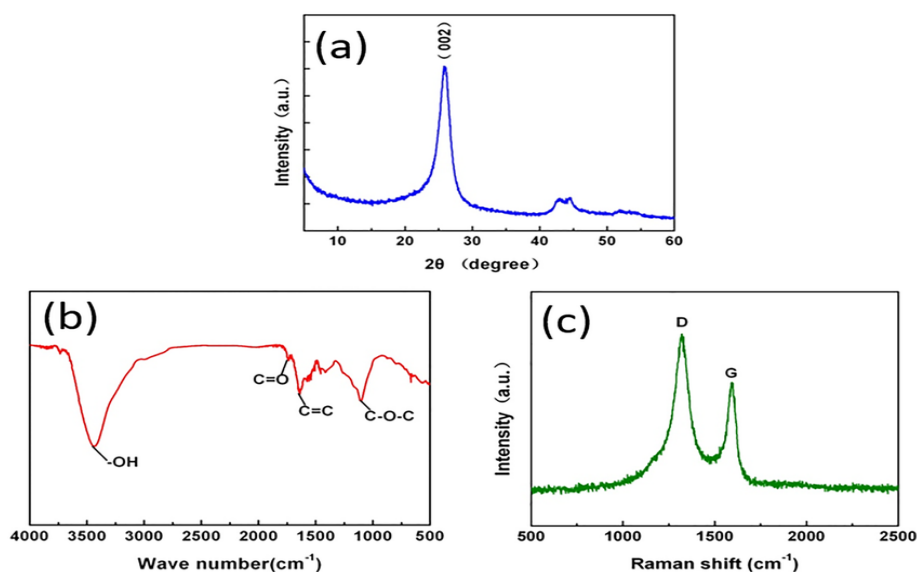
**Εικόνα 98.** α) Προετοιμασία για φυγοκέντρηση, με ταυτόχρονη έκπλυση των δειγμάτων, β) Φυγόκεντρος.

## Δ. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

### Τεχνικές χαρακτηρισμού παραγόμενου προϊόντος: Νανοάνθρακες (CNTs)

- ▶ Περίθλαση ακτίνων X (XRD)
- ▶ Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FT-IR)
- ▶ Φασματοσκοπία Raman
- ▶ Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- ▶ Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)
- ▶ Θερμοβαρυμετρική (θερμοσταθμική) ανάλυση (TGA)
- ▶ X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού των δειγμάτων που έλαβαν χώρα στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή είναι η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FT-IR), η φασματοσκοπία Raman, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), καθώς και αυτή της διερχόμενης δέσμης (TEM), που στοχεύουν στην εύρεση νανοανθράκων στο τελικό προϊόν. Ο χαρακτηρισμός, επομένως, επιτυγχάνεται με ενόργανες αναλυτικές μεθόδους – οπτικές που βασίζονται στην απορρόφηση και την εκπομπή ακτινοβολίας, όπως φασματομετρία ακτίνων X, την υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier και την φασματοσκοπία Raman. Οι δύο τελευταίες ανήκουν στις κυριότερες μεθόδους μοριακής φασματοσκοπίας για την ανάλυση μορίων – ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων – χαρακτηριστικών ομάδων και ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου – όλα τα είδη δεσμών του. Επιπλέον, σε άμεσο μελλοντικό χρόνο αναμένονται όλα τα αποτελέσματα από TEM και να πραγματοποιηθεί θερμοβαρυμετρική ανάλυση, προκειμένου να βρεθεί η καθαρότητα δείγματος, καθώς και το ποσοστό της μάζας των συστατικών (άμορφος άνθρακας, μαγνήσιο, γραφίτης). Ουσιαστικά, ανιχνεύεται η σταθερότητα και η ομοιογένεια του δείγματος. Τέλος, προτείνεται XPS για τη μελέτη και ποσοτική ανάλυση της επιφανειακής τροποποίησης.



Εικόνα 99. Χαρακτηριστικές κορυφές νανοανθράκων, με χαρακτηρισμό σχηματιζόμενου υλικού, με XRD, FT-IR και Raman.

## I. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Η μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X είναι φασματομετρική, μη καταστρεπτική. Βασίζεται, όπως έχει προαναφερθεί, στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας  $\theta$  της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg ( $n\lambda=2d\mu\theta$ ). Ανιχνεύονται μόνο διαστήματα  $d>\lambda/2$ . Στο διάγραμμα XRD, στον άξονα των  $x$  είναι οι γωνίες  $2\theta^\circ$  και στον  $y$  η ένταση. Στην ποιοτική ανάλυση, τα προσδιοριζόμενα  $d$  είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση (Bragg) και για την ποσοτική, χρησιμοποιείται η μέθοδος προσθήκης του αναλυτή σε δείγμα σε μια καθορισμένη  $2\theta$  γωνία (μέτρηση παλμών πριν και μετά την προσθήκη). Μέτρηση έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μία  $\theta$ . Η γωνιακή όμως ταχύτητα του ανιχνευτή είναι διπλάσια από του δείγματος (δείγμα σε γωνία  $\theta$ , ο ανιχνευτής σε γωνία-θέση  $2\theta$ ). Το δείγμα πρέπει να είναι κρυσταλλικό σε σκόνη (δύο τεχνικές σε μονοκρυστάλλους ή σε σκόνη δείγματος) και λαμβάνει χώρα λειοτρίβηση στην επιθυμητή κοκκομετρία. Εν συντομία, η οργανολογία είναι η εξής: η πηγή ακτινοβολίας των ακτίνων X (καθοδική λυχνία -νήμα W υπό κενό) με άνοδο χαλκό, κοβάλτιο, σίδηρος, χρώμιο, άργυρος, μόλυβδος), μονοχρωματορας, ευθυγραμμιστής, υποδοχή δείγματος, ευθυγραμμιστής, ανιχνευτής (αποτελείται από κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο), καταγραφικό (υπολογιστής).

Σύμφωνα με το φάσμα του XRD των νανοσωματιδίων MgO, είναι χαρακτηριστικές οι ακόλουθες κορυφές σε ένα δείγμα MgO, το οποίο προκύπτει από την παρακάτω αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά το πείραμα στην επιφάνεια επαφής του υποστρώματος Mg με το φέρον αέριο CO<sub>2</sub> :  $2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C$ . Ταυτοποίηση χαρακτηριστικών κορυφών δειγμάτων σχηματισμού MgO και μη αντιδρώντος Mg:

~37 μοίρες σχηματίζεται η (111) πολύ μικρής έντασης κορυφή

~43 μοίρες σχηματίζεται η (200) μεγάλης έντασης κορυφή

~62 μοίρες σχηματίζεται η (220) μεσαίας έντασης κορυφή

~74 μοίρες σχηματίζεται η (311) πολύ μικρής έντασης κορυφή

~78 μοίρες σχηματίζεται η (222) μικρής έντασης κορυφή

Ταυτοποίηση χαρακτηριστικών κορυφών σχηματισμού C (γραφίτης, γραφένιο):

~26 μοίρες σχηματίζεται η (002) μεσαία προς μεγάλης έντασης κορυφή = περίθλαση του γραφίτη

~43,5 μοίρες σχηματίζεται η (101) μεσαία προς μικρής έντασης κορυφή και η (100) = περίθλαση του γραφίτη. Επομένως, η περίθλαση ακτίνων X βρίσκει εφαρμογή στους νανοάνθρακες, με χαρακτηριστικές κορυφές γραφίτη στις 26° και περίπου στις 43,5°.

### ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ XRD (INN ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ)

Pos/Rot: 2° – 80 °C

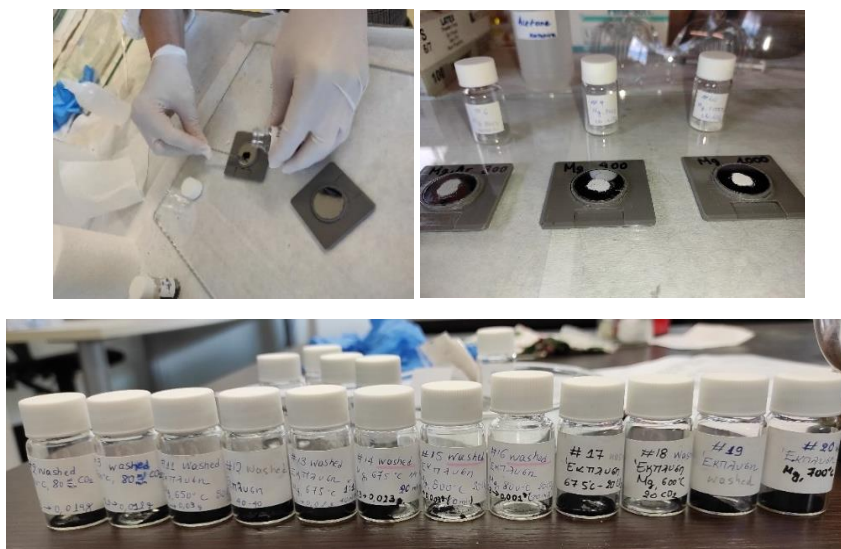
Step / Time: 0,03° / 3''

Time: 2h 10min

### ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Αρχικά, πραγματοποιείται λειοτρίβηση σε ίγδιο του εκάστοτε δείγματος έπειτα από παραλαβή από το φούρνο και ζύγιση του σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα, τοποθέτηση μικρής ποσότητας δείγματος στην ειδική πλακέτα και σταθεροποίησή του στο κέντρο αυτής με λίγες σταγόνες ακετόνης, όπως στις κάτωθι εικόνες. Το δείγμα εισάγεται στο XRD προς μέτρηση, η οποία λαμβάνεται έπειτα από 2 ώρες και 10 λεπτά.





**Εικόνα 100.** Τρία δείγματα, έπειτα από CVD, έτοιμα για να χαρακτηριστούν με τη μέθοδο XRD και φιαλίδια με τα εκπλυμένα δείγματα (κάτω εικόνα).

Αναφέρονται στη συνέχεια, αναλυτικά όλα τα διαγράμματα XRD και για τους δύο κύκλους πειραμάτων μαγνησίου με διοξείδιο του άνθρακα. Παρατίθενται σε αντιπαράβολή, ώστε να πραγματοποιηθεί σχετική σύγκριση των δειγμάτων πριν από την έκλυση και μετά.

**Πίνακας 10.** Κωδικοποίηση δειγμάτων ανάλυσης XRD.

XRD - ΚΩΔΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ			
UNWASHED			WASHED (ΕΚΠΛΥΜΕΝΑ)
16/11/2020	DD1337 #2	Mg 600 °C 80ml/min CO <sub>2</sub>	DD1630
	DD1338 #3	Mg 700 °C 80ml/min CO <sub>2</sub>	DD1631
	DD1339 #4	Mg 800 °C 80ml/min CO <sub>2</sub>	ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ XRD ΓΙΑ ΑΥΤΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ
17/11/2020	DD1341 #5	Mg 800 °C 1CO <sub>2</sub> :4Ar 20-80ml/min	
	DD1342 #7	Mg 800 °C 1CO <sub>2</sub> :1Ar 50-50ml/min	
	DD1343 #8	Mg 800 °C 4CO <sub>2</sub> :1Ar 80-20ml/min	
19/11/2020	DD1353-7 #6	Mg 800 °C 100 ml/min	

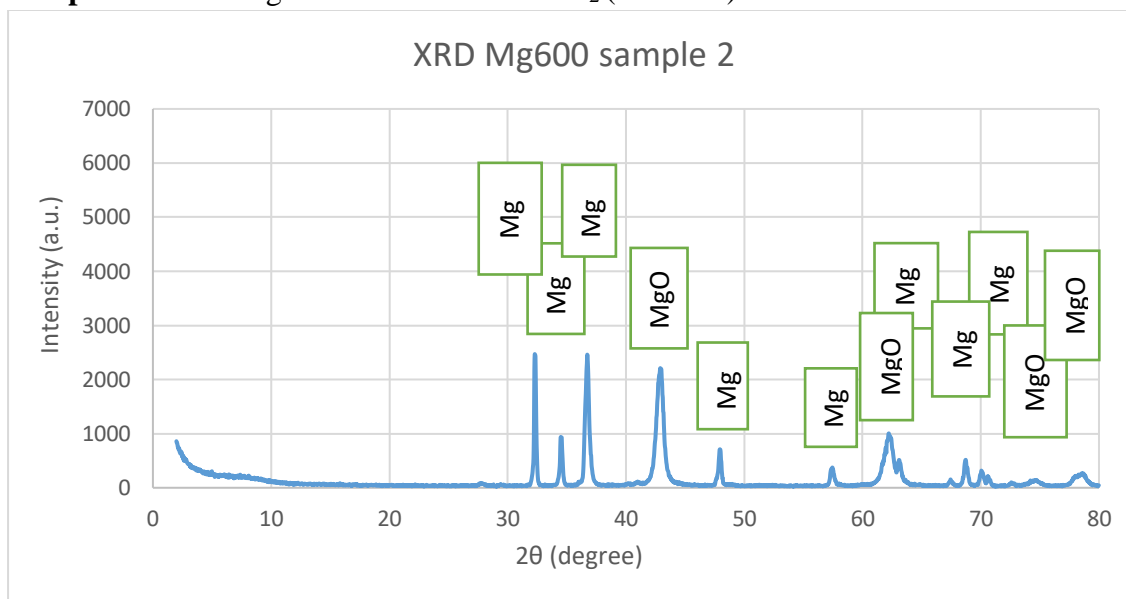
		Ar only	
	DD1354 #9	Mg 900 °C 4CO <sub>2</sub> :1Ar 40-10ml/min	
	DD1355 #10	Mg 1000 °C 4CO <sub>2</sub> :1Ar 40-10ml/min	
20/11/2020	DD1356 #11	Mg 650 °C 80ml/min CO <sub>2</sub>	DD1577
	DD1358 #12	Mg 650 °C 1CO <sub>2</sub> :1Ar 40-40ml/min	DD1430
30/11/2020	DD1394 #13	Mg 675 °C 1CO <sub>2</sub> :1Ar 40-40ml/min	DD1578
	DD1393 #14	Mg 675 °C 1CO <sub>2</sub> :1Ar 20-20 ml/min	DD1590
	DD1395 #15	Mg 800 °C 20ml/min CO <sub>2</sub>	DD1658
3/12/2020	DD1413 #16	Mg 800 °C 20 ml/min CO <sub>2</sub> .30min	DD1659
	DD1414 #17	Mg 675 °C 20ml/min CO <sub>2</sub> -30min	DD1431
	DD1415 #18	Mg 600 °C 20ml/min CO <sub>2</sub>	DD1482
7/12/2020	DD1463 #19	Mg 650 °C 20ml/min CO <sub>2</sub>	DD1465
	DD1464 #20	Mg 700 °C 20ml/min CO <sub>2</sub>	DD1483
13/1/2021	DD1739 #21	Mg 750 °C 20ml/min CO <sub>2</sub>	DD1741
	DD1740 #22	Mg 675 °C 80ml/min CO <sub>2</sub>	DD1772
	DD1773 #23	Mg 675 °C 20ml/min CO <sub>2</sub>	
	DD1774 #24	Mg 750 °C 80ml/min CO <sub>2</sub>	DD1792
	#25 -	Mg 675 °C 4CO <sub>2</sub> :1Ar 80-20ml/min	DD1832
	DD1812 #26	Mg 675 °C 1CO <sub>2</sub> :4Ar 20-80ml/min	DD1833

## A' ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – UNWASHED SAMPLES

### Sample 1 XRD: Ni 800 °C - 80 ml/min CO<sub>2</sub> (DD1286)

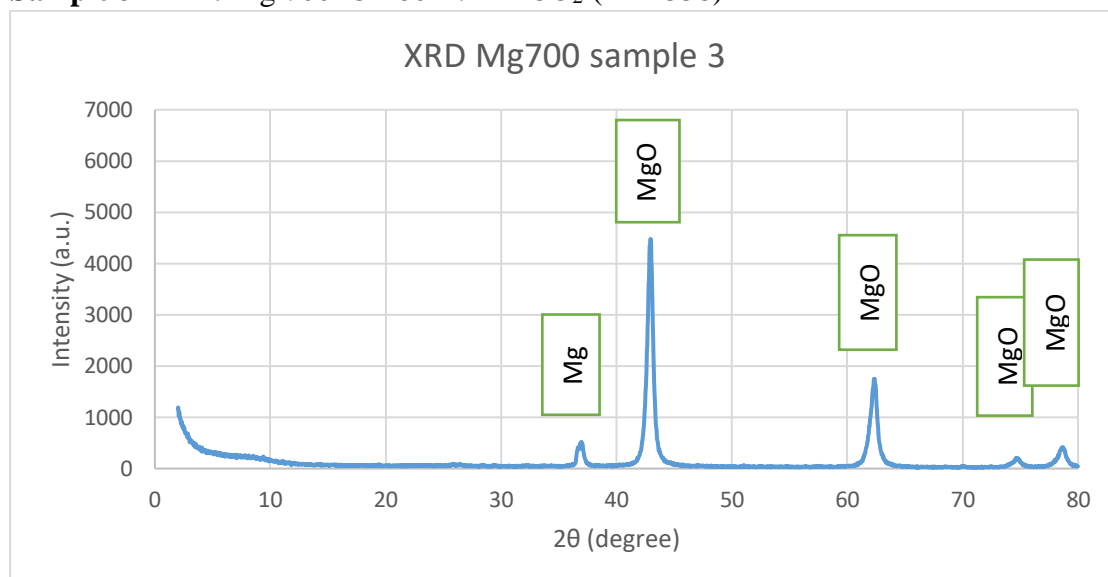
Αρχικά, πραγματοποιήθηκε CVD σε υπόστρωμα, κόνεως νικελίου, υψηλής καθαρότητας, το οποίο δεν έδωσε δυστυχώς τις χαρακτηριστικές κορυφές νανοανθράκων, μόνο αυτές των προσμίξεών του και έτσι το πείραμα άμεσα προσανατολίστηκε σε άλλο στοιχείο.

### Sample 2 XRD: Mg 600 °C - 80 ml/min CO<sub>2</sub> (DD1337)



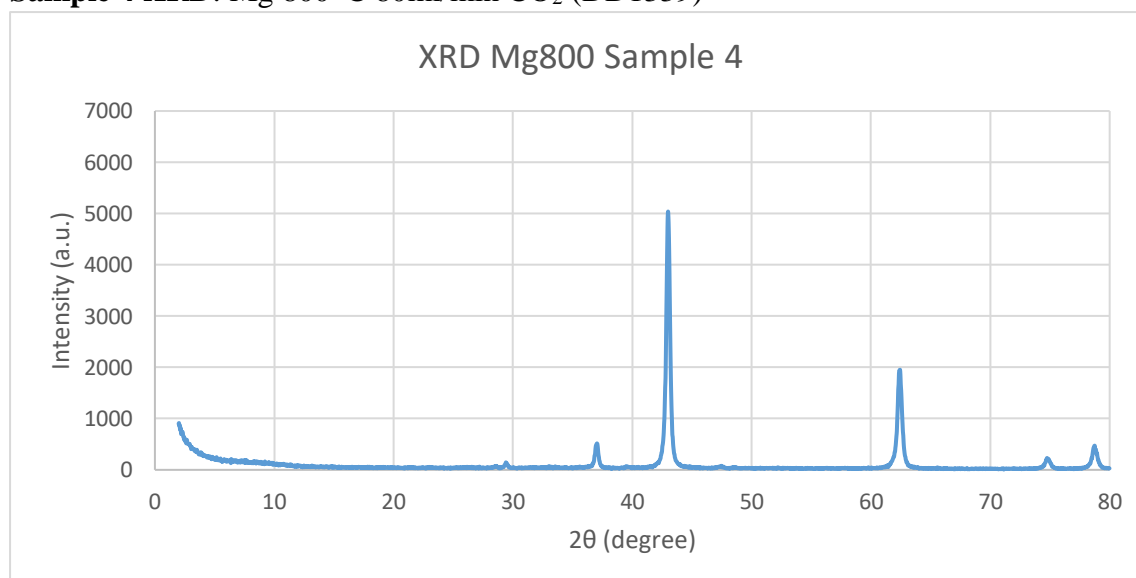
Στο δείγμα 2, εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές Mg και MgO (με μικρή ένταση), επιπλέον σε ελάχιστη ένταση αυτές του C (γραφίτης, γραφένιο): ~26-27 μοίρες σχηματίζεται η (002) κορυφή = περίθλαση του γραφίτη, ~43,5 μοίρες σχηματίζεται η (101) μεσαία προς μικρής έντασης κορυφή και η (100) = περίθλαση του γραφίτη και στις ~55-57 μοίρες σχηματίζεται η (004) μικρής έντασης κορυφή. Επομένως, για τη συνέχεια του πειράματος επιλέγεται να μείνει ίδια η ροή του διοξειδίου του άνθρακα και να αυξηθεί η παράμετρος της θερμοκρασίας για καλύτερα αποτελέσματα.

### Sample 3 XRD: Mg 700 °C - 80ml/min CO<sub>2</sub> (DD1338)



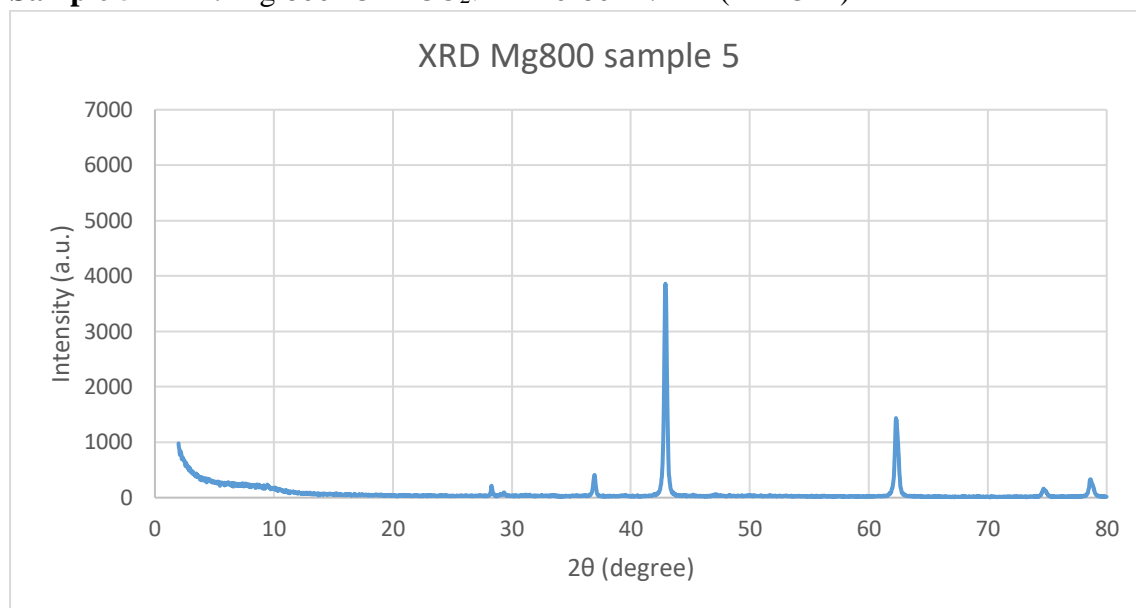
Στο δείγμα 3, η παράμετρος της θερμοκρασίας αυξήθηκε, με τις κορυφές των προσμίξεων, να εμφανίζονται με μεγαλύτερη ένταση, αλλά δυστυχώς η κορυφή που υποδηλώνει παρουσία νανοανθράκων (περίθλαση του γραφίτη) μειώθηκε (~26-27 μοίρες), όπως διαπιστώνεται. Οι υπόλοιπες κορυφές προσμίξεων, εμφανίζονται με μεγαλύτερη ένταση. Προτείνεται, μια μικρή μείωση της θερμοκρασίας ή/και μείωση της ροής φέροντος αερίου κατά την αντίδραση. Το πείραμα συνεχίζεται όμως με αύξηση της θερμοκρασίας για να μελετηθεί αυτή η παράμετρος σε συνδυασμό με διάφορες ροές.

### Sample 4 XRD: Mg 800 °C 80ml/min CO<sub>2</sub> (DD1339)



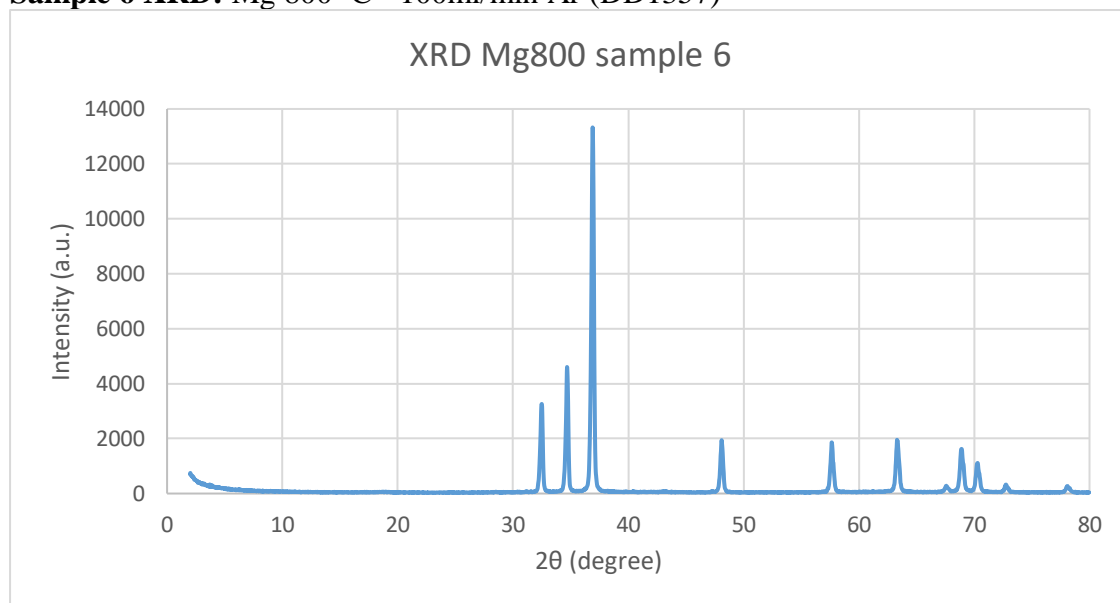
Στα δείγματα 3 και 4, εμφανίζονται όλες οι ακόλουθες κορυφές. Συγκεκριμένα, η ταυτοποίηση χαρακτηριστικών κορυφών σχηματισμού MgO και μη αντιδρώντος Mg: ~37 μοίρες σχηματίζεται η (111) πολύ μικρής έντασης κορυφή, ~43 μοίρες σχηματίζεται η (200) μεγάλης έντασης κορυφή, ~62 μοίρες σχηματίζεται η (220) μεσαίας έντασης κορυφή, ~74 μοίρες σχηματίζεται η (311) πολύ μικρής έντασης κορυφή και ~78 μοίρες σχηματίζεται η (222) μικρής έντασης κορυφή. Επιπρόσθετα, στις ~26 μοίρες σχηματίζεται η (002) πολύ μικρής έντασης κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στην περίθλαση του γραφίτη.

**Sample 5 XRD: Mg 800 °C - 1CO<sub>2</sub>:4Ar 20-80 ml/min (DD1341)**



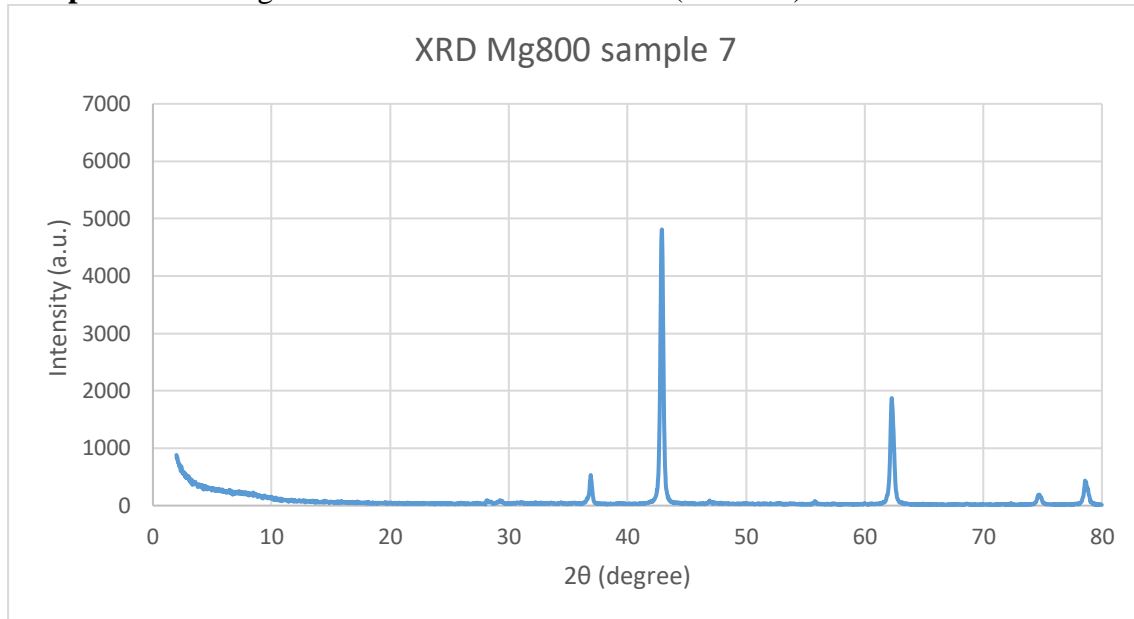
Ακολούθως, το δείγμα 5, μειώνεται η ροή του διοξειδίου του άνθρακα. Όπως σε όλα τα προηγούμενα δείγματα, και περισσότερο στο 5 σχηματίζεται μια επιπλέον, όμως πολύ μικρή, κορυφή στις 27 περίπου μοίρες, η οποία υποδηλώνει παρουσία σχηματισμό C (γραφίτης, γραφένιο): η (002), που όπως προαναφέρθηκε, αντιστοιχεί στην περίθλαση του γραφίτη.

**Sample 6 XRD: Mg 800 °C - 100ml/min Ar (DD1357)**

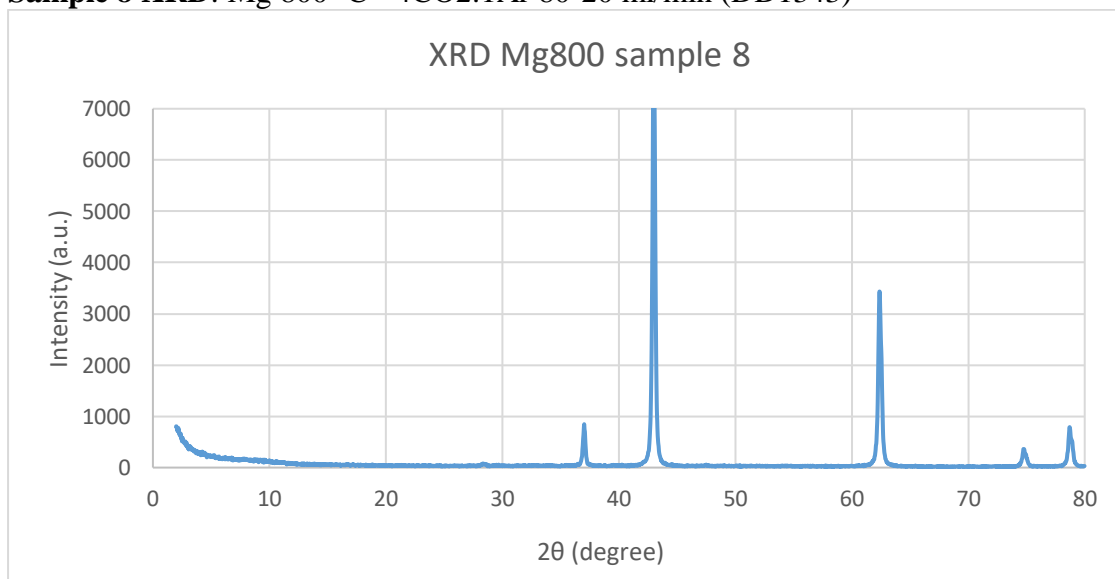


Προκειμένου να διαπιστωθεί τυχόν διαρροή του συστήματος που θα οδηγούσε στην οξείδωση του δείγματος από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, έλαβε χώρα το ανωτέρω πείραμα του δείγματος 6 στους 800 °C. Το γράφημα XRD που έδωσε το συγκεκριμένο δείγμα διαφέρει από τα τυπικά και δεν εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του άνθρακα στις 26-27°. Δεν παρατηρείται οξείδωση από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και το σύστημα θεωρείται στεγανό.

**Sample 7 XRD:** Mg 800 °C - 1CO<sub>2</sub>:1Ar 50ml/min (DD1342)

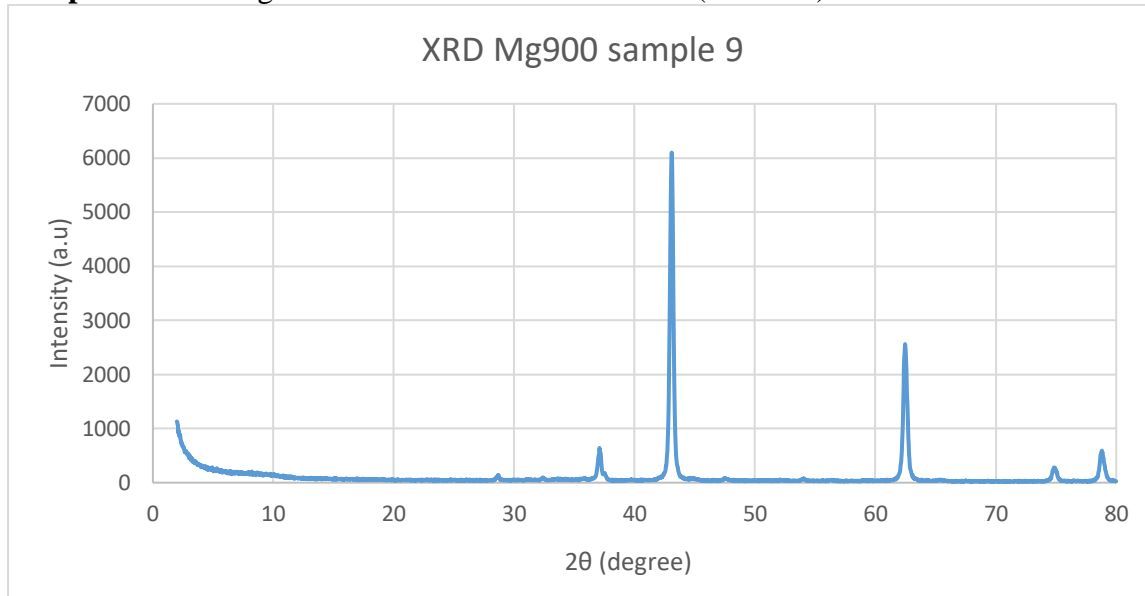


**Sample 8 XRD:** Mg 800 °C - 4CO<sub>2</sub>:1Ar 80-20 ml/min (DD1343)

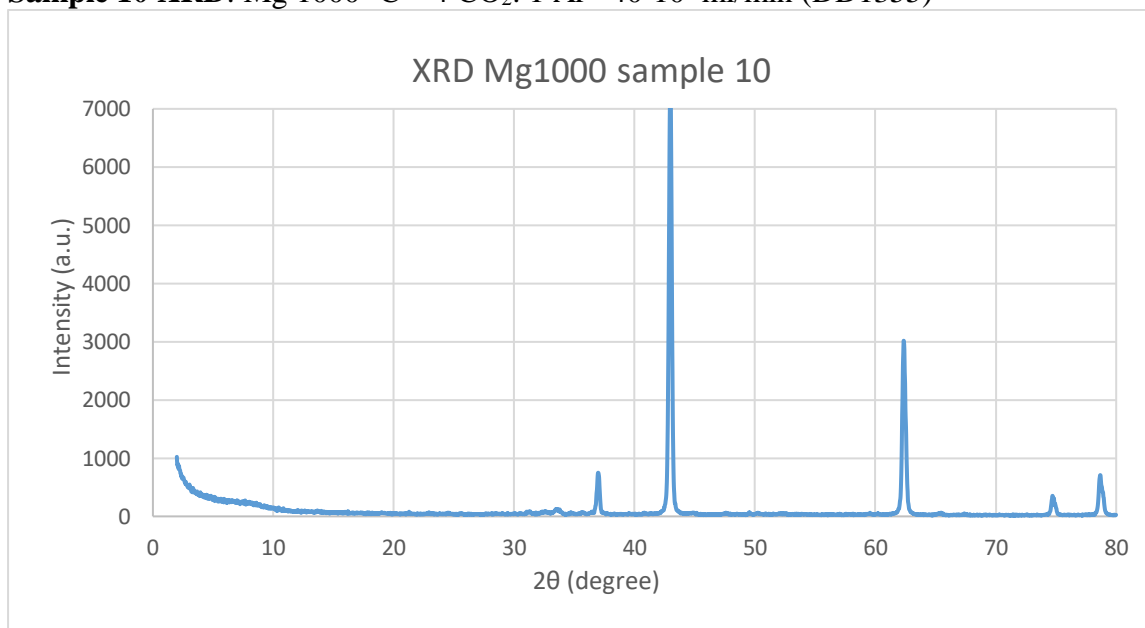


Στα δείγματα 7, 8 και 9, η ταυτοποίηση χαρακτηριστικών κορυφών δειγμάτων παραπέμπει σε σχηματισμό MgO και μη αντιδρώντος Mg: ~37 μοίρες σχηματίζεται η (111) πολύ μικρής έντασης κορυφή, ~43 μοίρες σχηματίζεται η (200) μεγάλης έντασης κορυφή, η οποία φτάνει μέχρι την τιμή 8332, ~62 μοίρες σχηματίζεται η (220) μεσαίας έντασης κορυφή, ~74 μοίρες σχηματίζεται η (311) πολύ μικρής έντασης κορυφή και ~78 μοίρες σχηματίζεται η (222) μικρής έντασης κορυφή. Είναι ελάχιστα εμφανής η κορυφή που υποδηλώνει σχηματισμό νανοανθράκων, σε αυτή την κλίμακα, στο δείγμα 7, αλλά και στο 9 που ακολουθεί.

**Sample 9 XRD: Mg 900 °C 4CO<sub>2</sub>:1Ar 40-10ml/min (DD1354)**



**Sample 10 XRD: Mg 1000 °C – 4 CO<sub>2</sub>: 1 Ar 40-10 ml/min (DD1355)**



Όπως παρατηρείται, σχεδόν όλα τα δείγματα, αν και μη καθαρά από προσμίξεις, σε εύρος θερμοκρασιών 600-900 °C παρουσιάζουν, με διαφορετική ένταση, τις χαρακτηριστικές κορυφές μαγνησίου και σε κάποιες περιπτώσεις και του άνθρακα. Στην θερμοκρασία των 1000 °C, δεν παρουσιάζεται η χαρακτηριστική κορυφή στις 26-27 μοίρες, η οποία υποδηλώνει παρουσία άνθρακα στο δείγμα. Να σημειωθεί ότι η κορυφή στις ~43 μοίρες (200), αγγίζει την τιμή των 7497 και αναφέρεται, διότι δεν φαίνεται στο γράφημα.

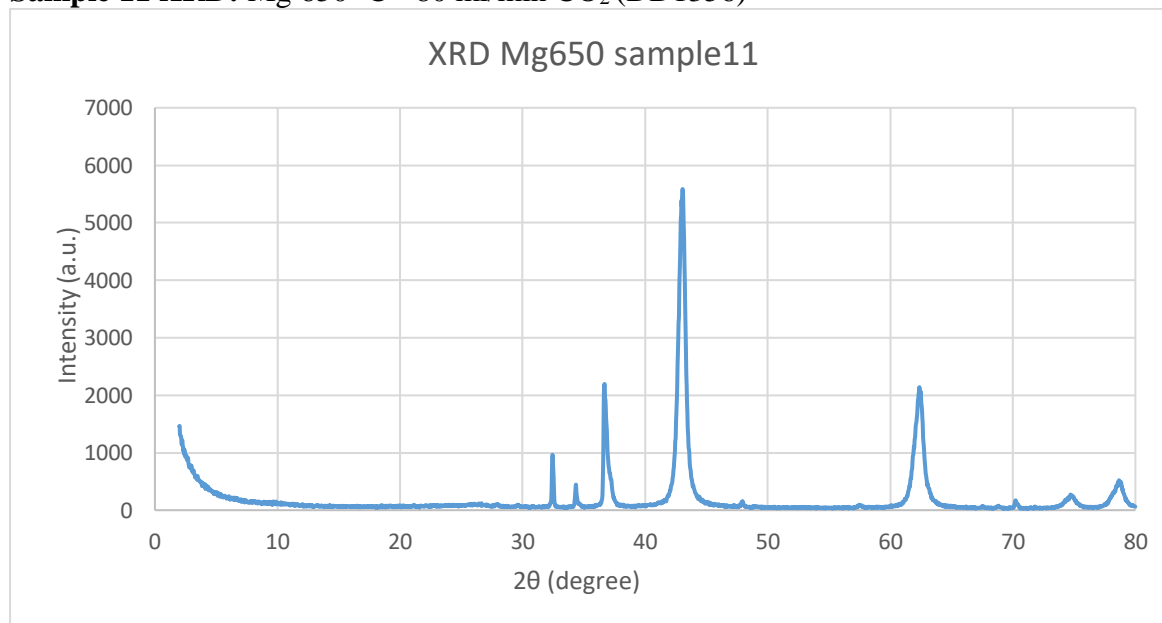
Εκ πρώτης όψεως, πιο εμφανής, η χαρακτηριστική κορυφή άνθρακα, είναι στη θερμοκρασία των 800 °C (δείγμα 5 και 9) με μικρή ροή διοξειδίου του άνθρακα 20-40ml/min.

Ο δεύτερος κύκλος πειραμάτων CVD, που ακολουθεί, προσανατολίζεται σε θερμοκρασίες κυρίως μεταξύ 650-750 °C, αλλάζοντας την παράμετρο της ροής των αερίων για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα του σχηματισμού των νανοανθράκων.

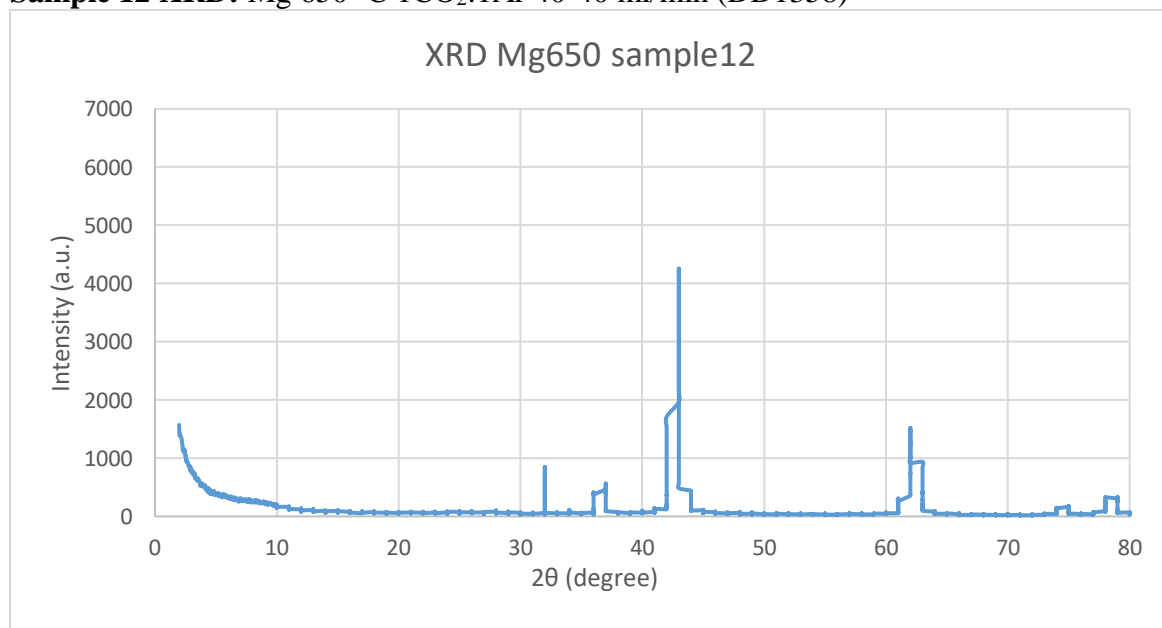
## Β' ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – UNWASHED SAMPLES

Στον β' κύκλο, γίνεται απλή παράθεση των γραφημάτων των μη εκπλυμένων δειγμάτων, τα οποία θα αναλυθούν στην επόμενη ενότητα, μετά τον χημικό καθαρισμό τους από τις προσμίξεις.

**Sample 11 XRD:** Mg 650 °C - 80 ml/min CO<sub>2</sub> (DD1356)

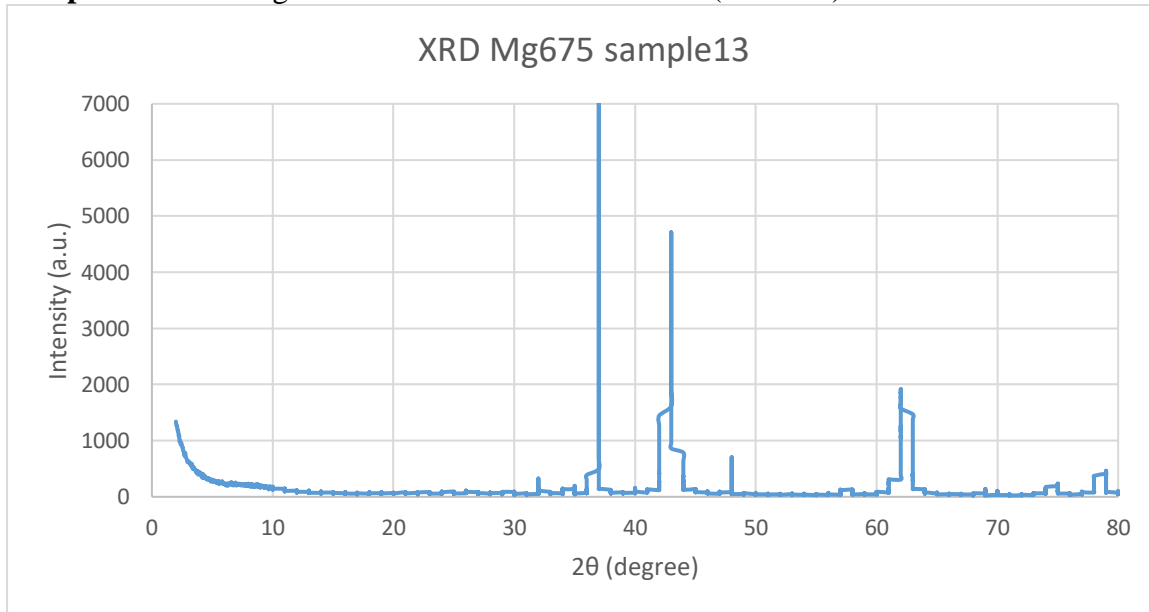


**Sample 12 XRD:** Mg 650 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min (DD1358)

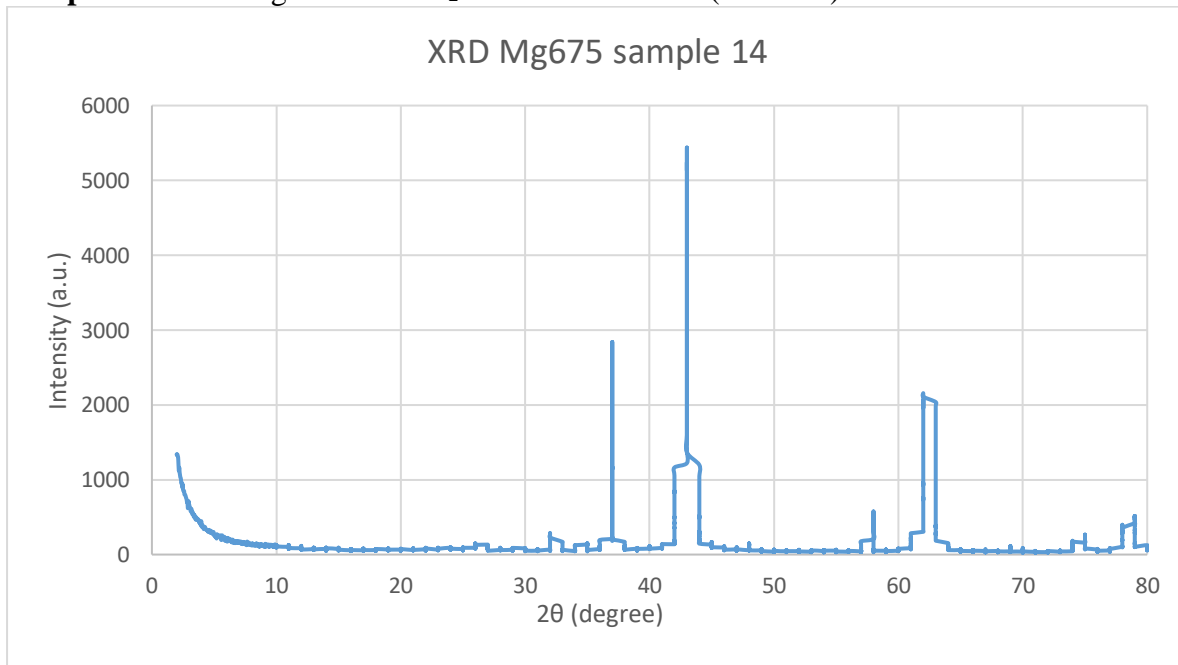




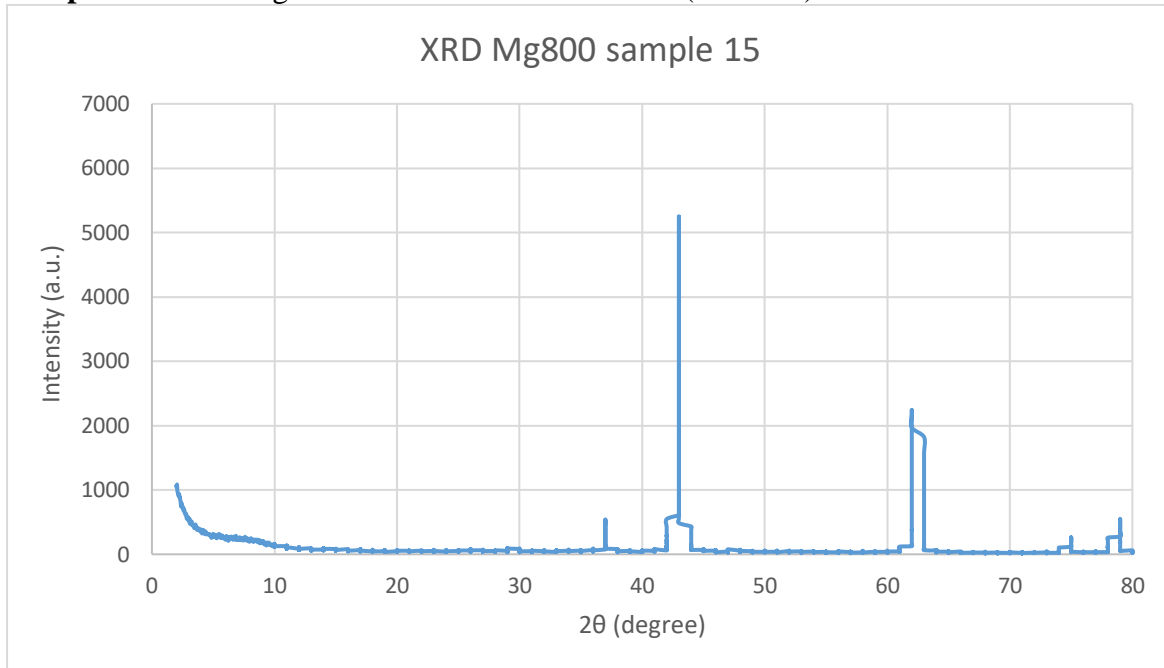
**Sample 13 XRD:** Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min (DD1394)



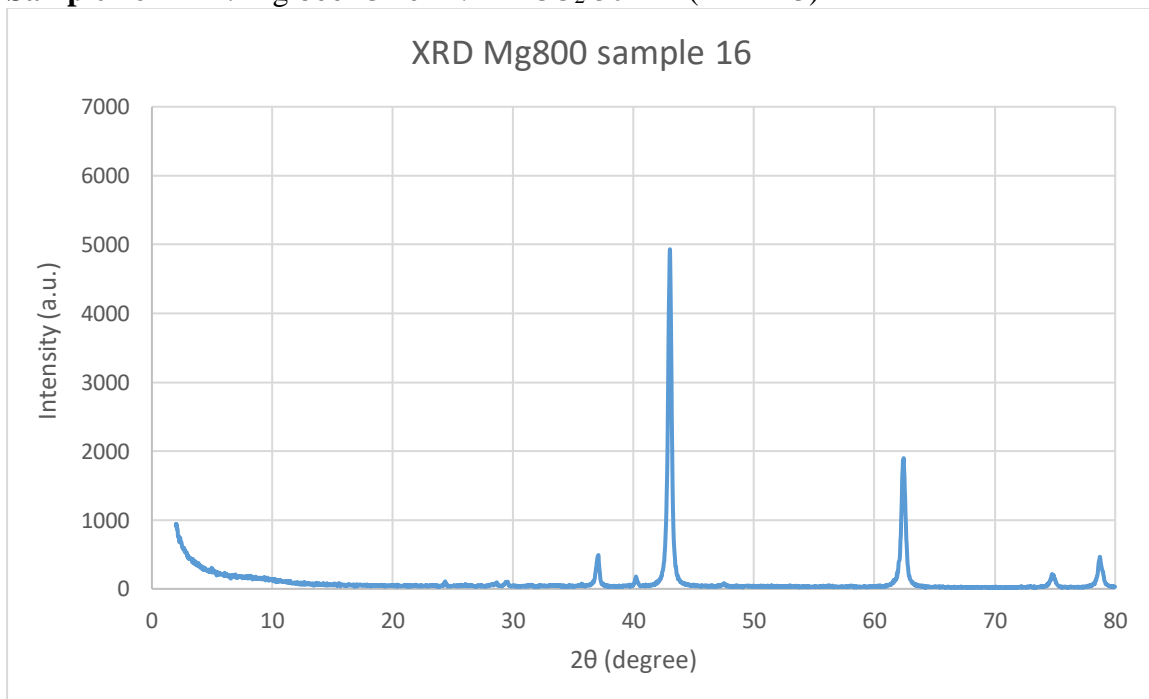
**Sample 14 XRD:** Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 20-20 ml/min (DD1393)



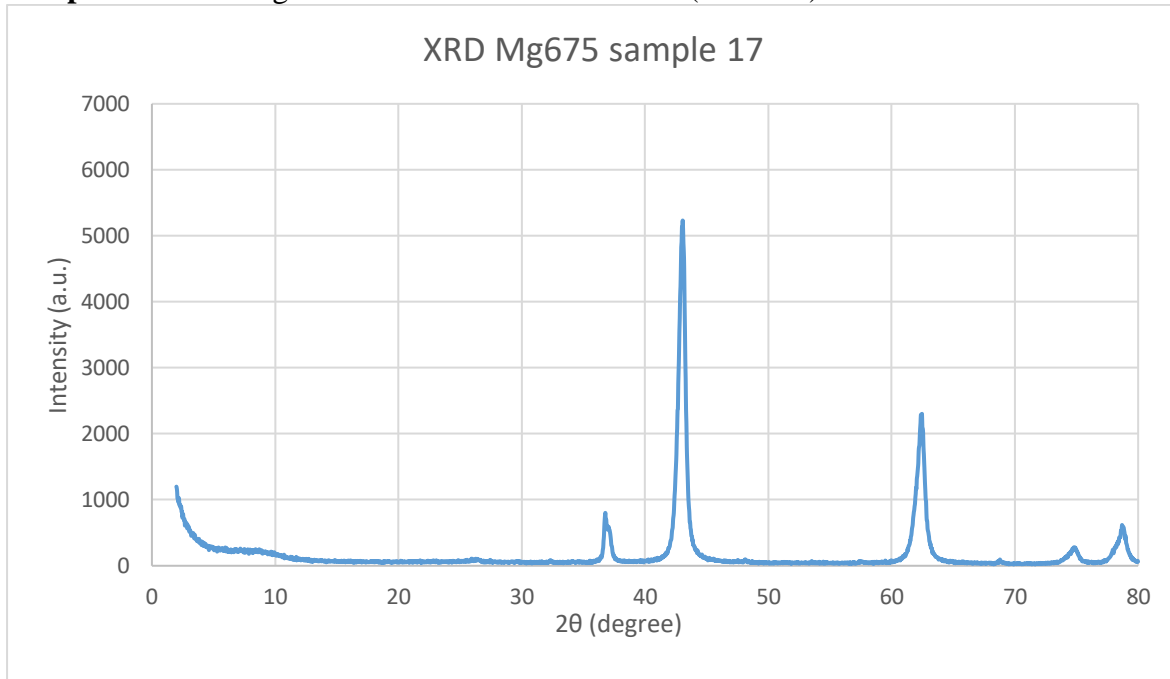
**Sample 15 XRD:** Mg 800 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 60min (DD1413)



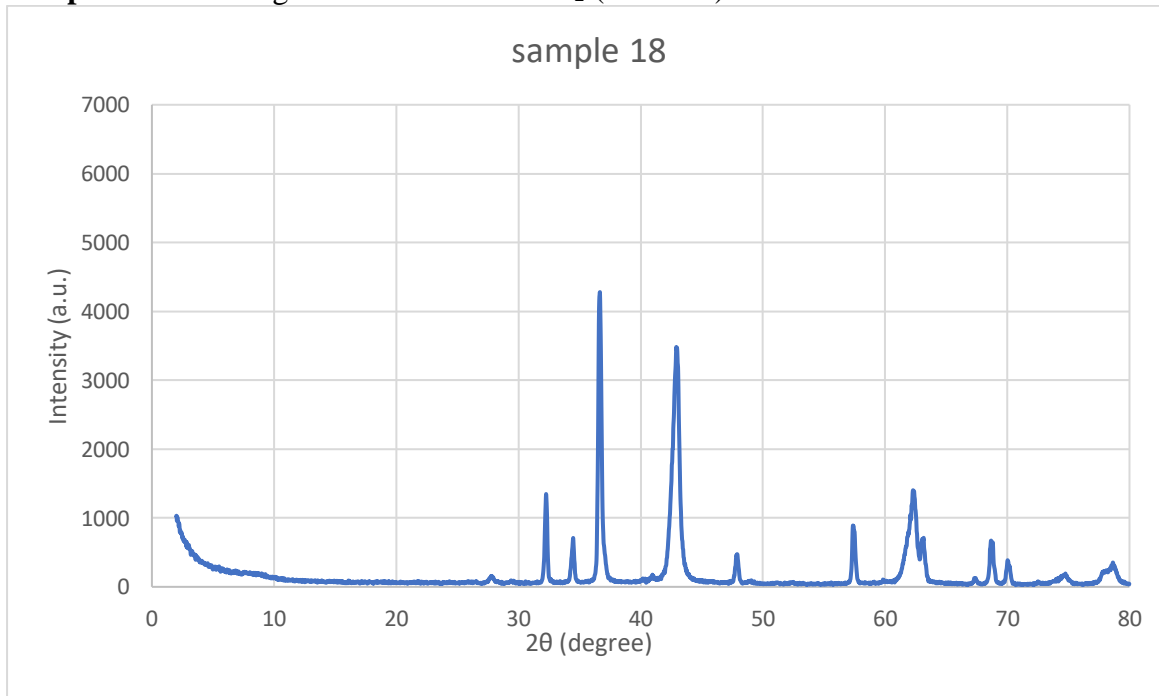
**Sample 16 XRD:** Mg 800 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 30min (DD1413)



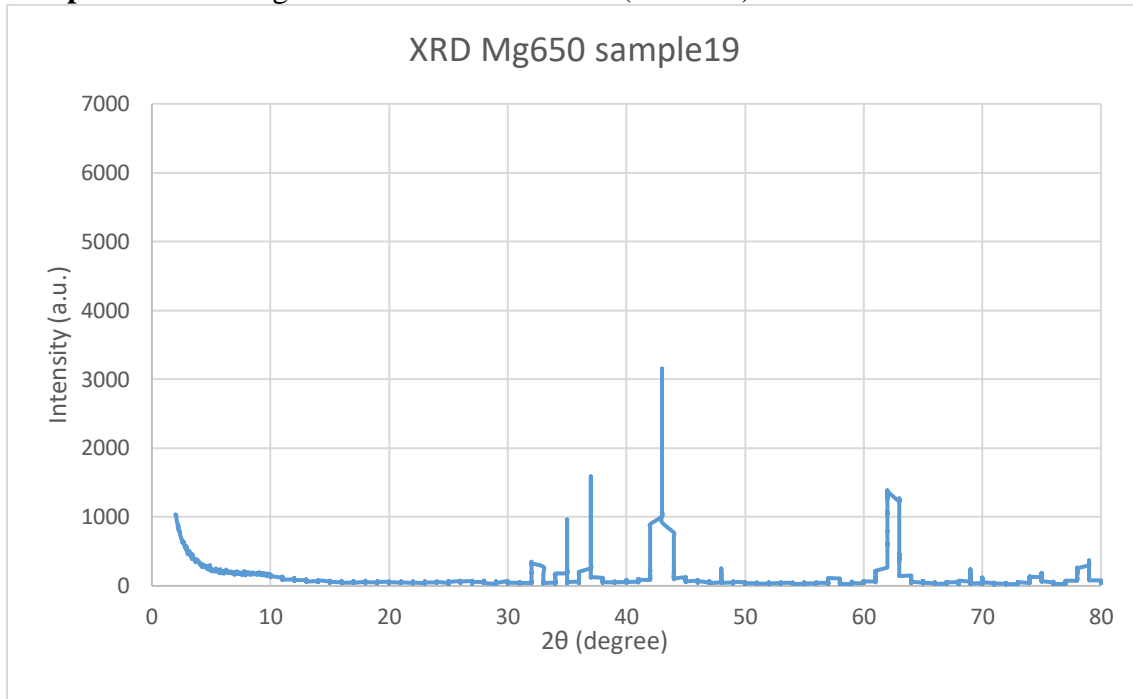
**Sample 17 XRD:** Mg 675 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 30min (DD1414)



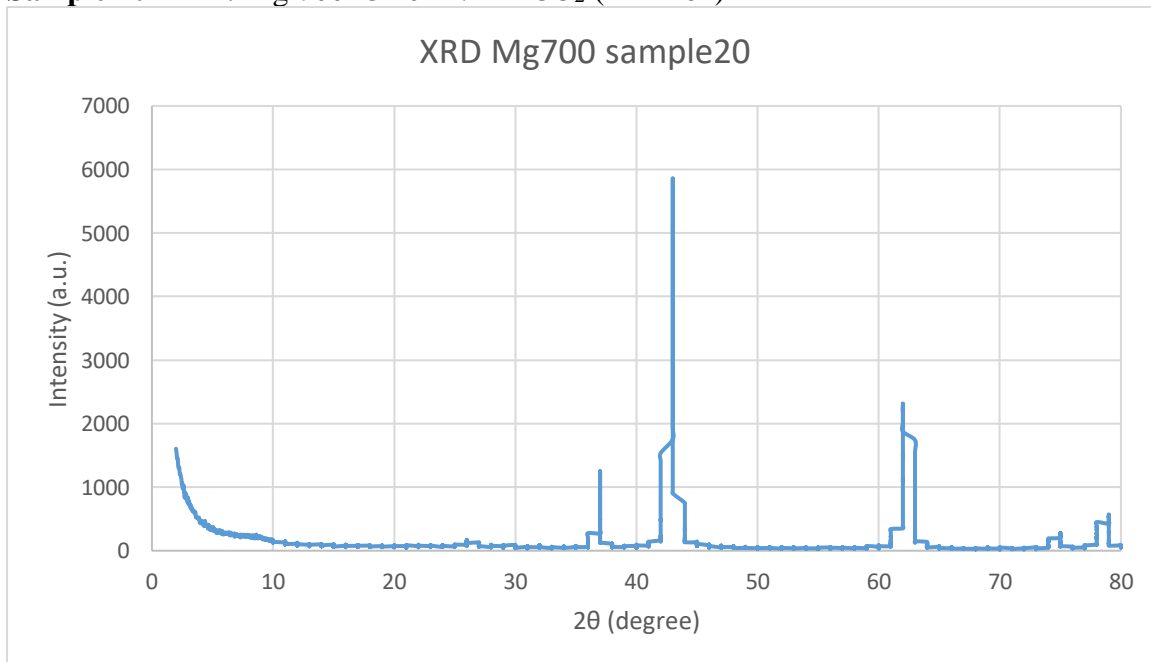
**Sample 18 XRD:** Mg 600 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> (DD1415)



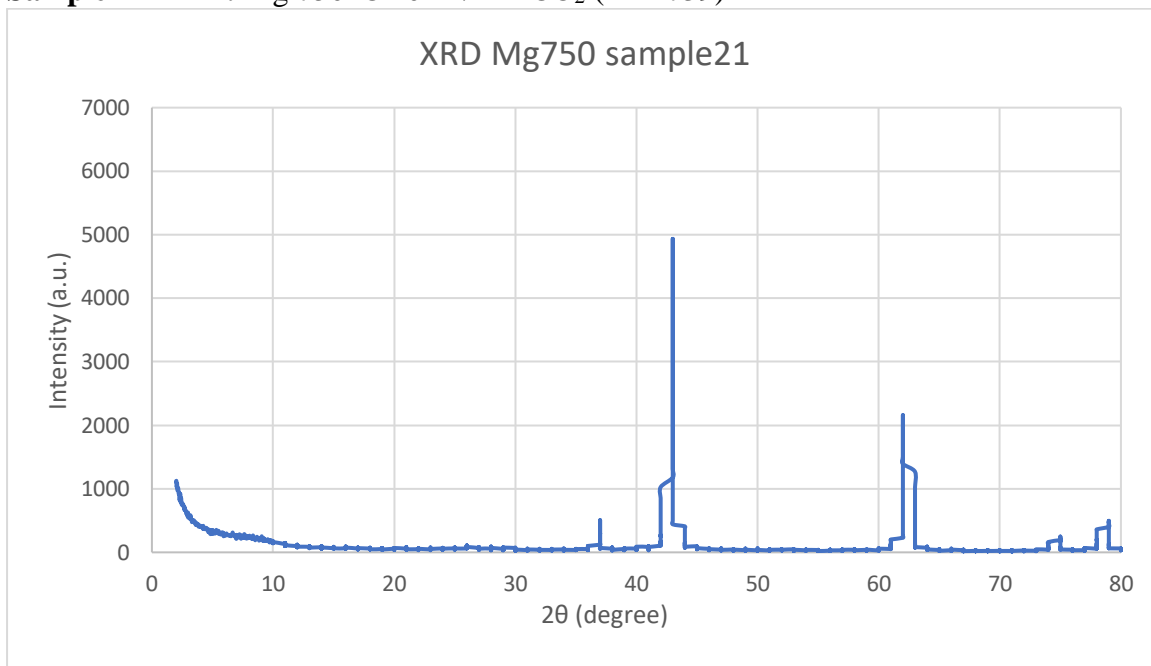
**Sample 19 XRD:** Mg 650 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub> (DD1463)



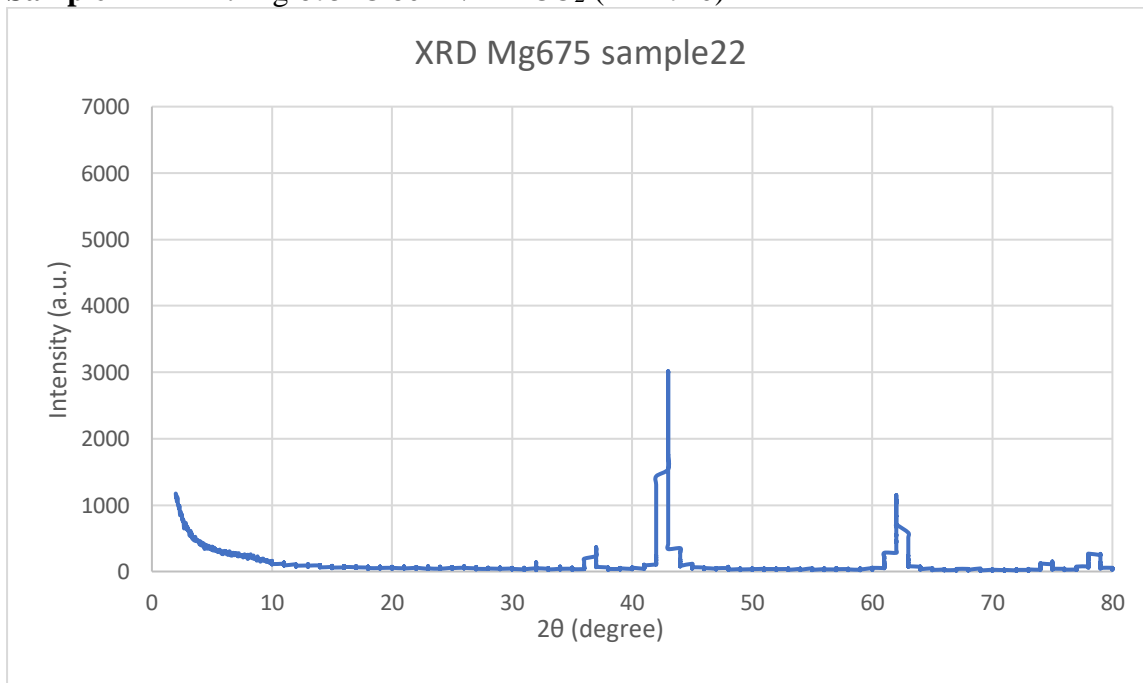
**Sample 20 XRD:** Mg 700 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> (DD1464)



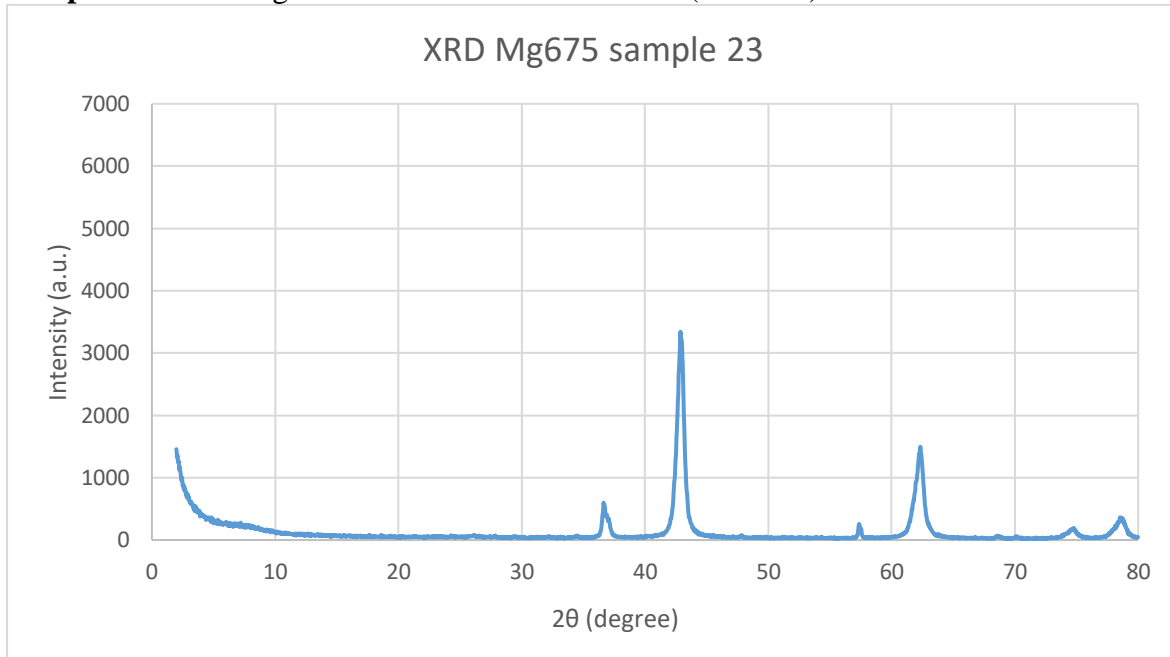
**Sample 21 XRD:** Mg 750 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> (DD1739)



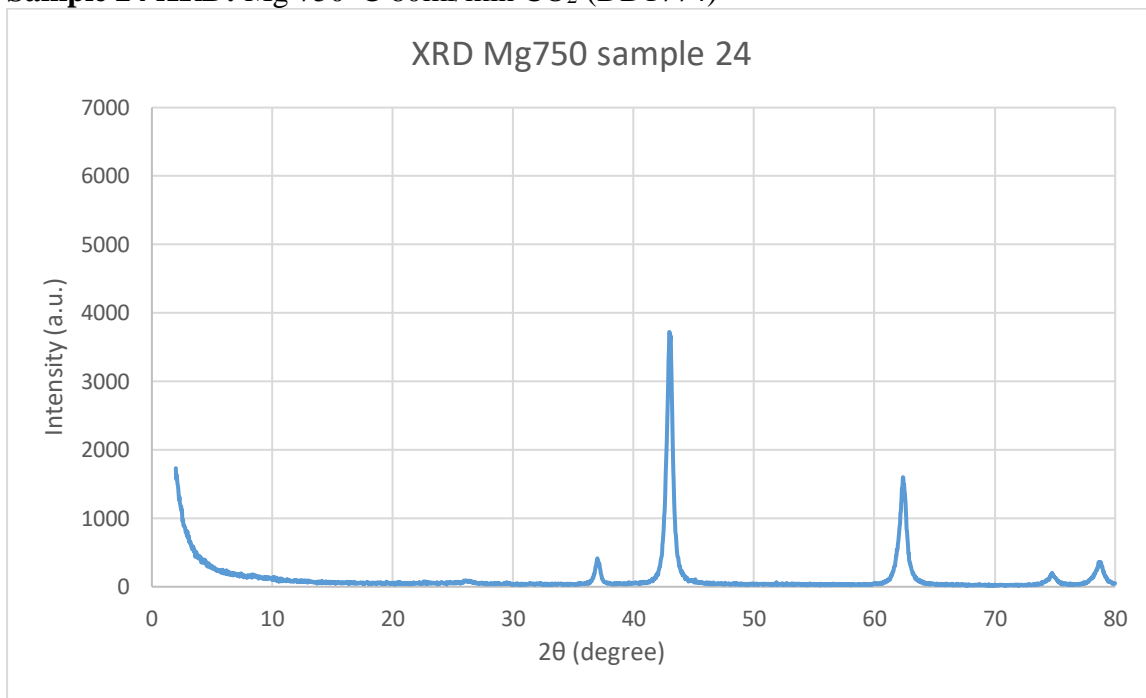
**Sample 22 XRD:** Mg 675 °C 80 ml/min CO<sub>2</sub> (DD1740)



**Sample 23 XRD:** Mg 675 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 60min (DD1773)

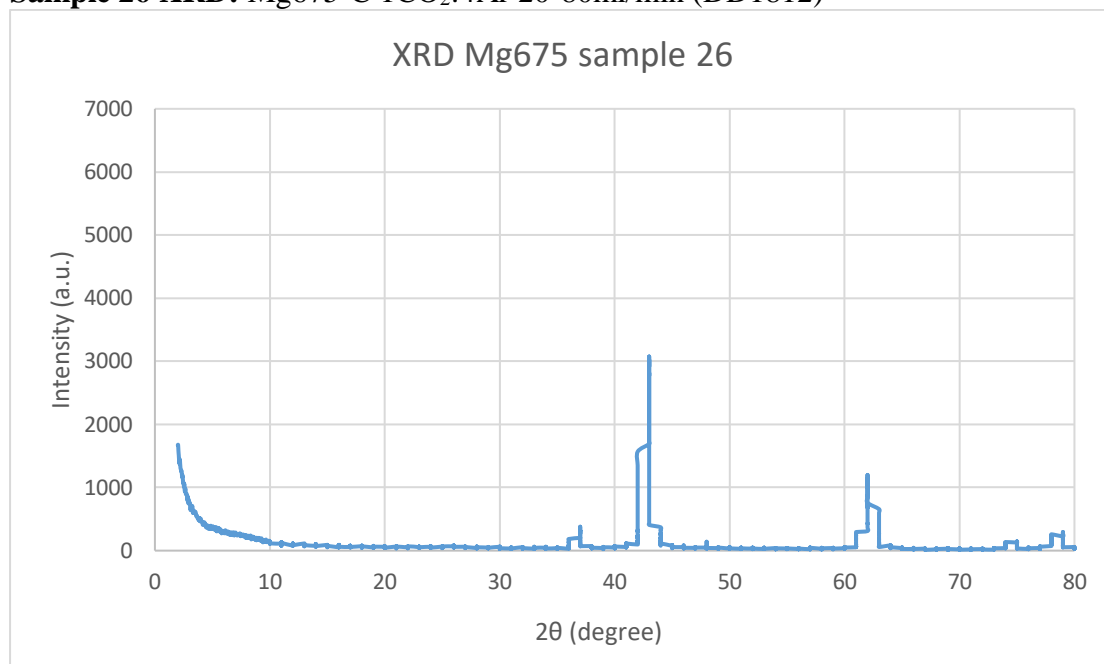


**Sample 24 XRD:** Mg 750 °C 80ml/min CO<sub>2</sub> (DD1774)



**Το δείγμα 25** χαρακτηρίστηκε με τη μέθοδο XRD κατευθείαν ως εκπλυμένο.

### Sample 26 XRD: Mg675°C 1CO<sub>2</sub>:4Ar 20-80ml/min (DD1812)

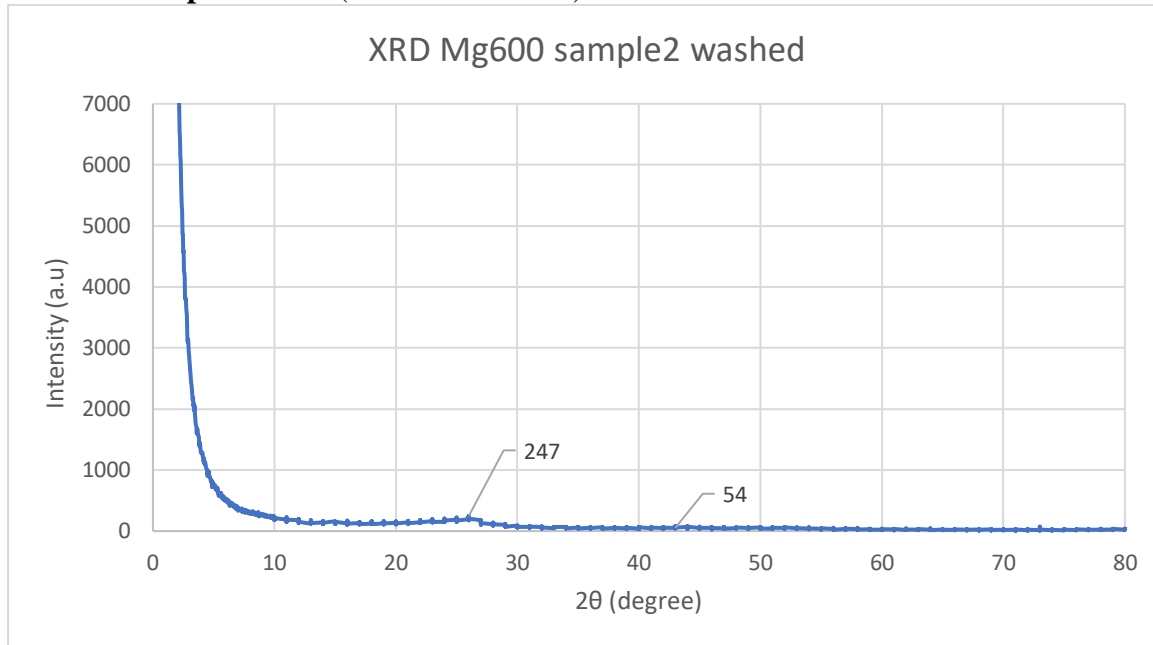


Τα δείγματα 25, 26, 27 χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο XRD κατευθείαν ως εκπλυμένα. Για να είναι συγκρίσιμες οι εντάσεις των κορυφών, ο άξονας των y ορίστηκε με max intensity την τιμή 7000 και των x με 80 σε 2θ (degree).

### Γ' ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ: ΕΚΠΛΥΣΗ - WASHED SAMPLES

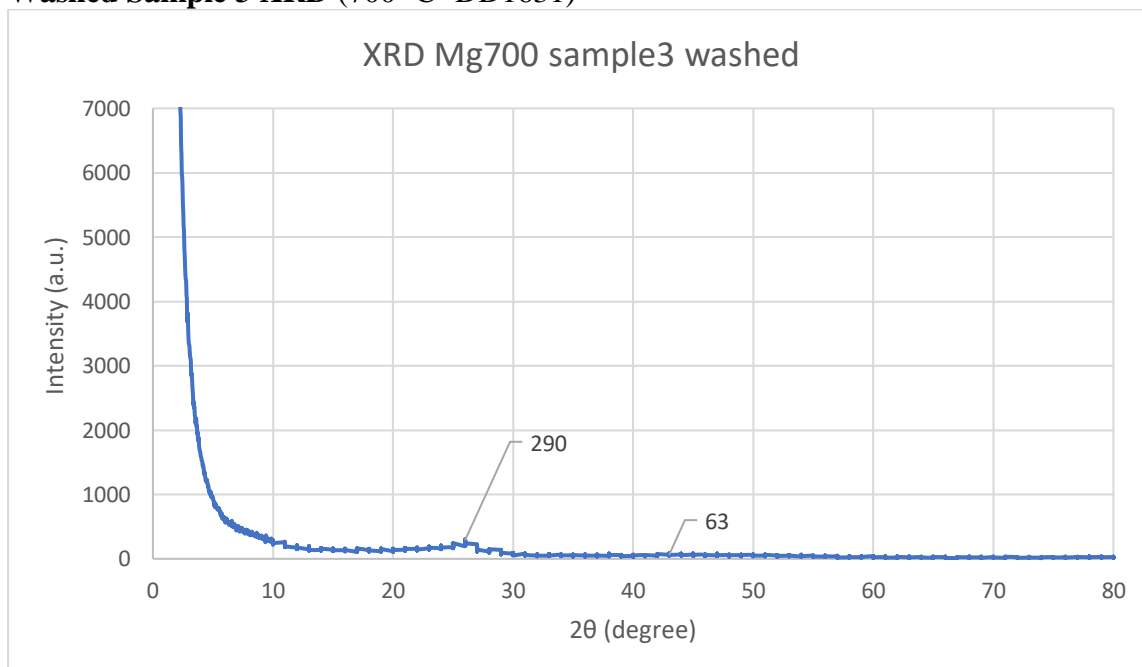
Παρατηρώντας τα γραφήματα πριν και μετά την έκπλυση, είναι προφανές ότι έχει σωστή επίδραση πάνω στα δείγματα η συγκεκριμένη συγκέντρωση οξέος, HCl 3M, με την οποία πραγματοποιήθηκε ο **χημικός καθαρισμός**. Καθώς, πριν την έκπλυση, εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές των προσμίξεων. Κορυφές, οι οποίες χάνονται στην συνέχεια, μετά τον καθαρισμό και μένει μια πολύ μικρή χαρακτηριστική κορυφή άνθρακα (ή μικρές, διαδοχικές κορυφές σε διαφορετικές εντάσεις), στα περισσότερα εκ των δειγμάτων, η οποία υποδηλώνει σχηματισμό νανοανθράκων κατά το παρόν πείραμα. Επομένως, δεν έχει νόημα να τεθούν τα δείγματα washed-unwashed προς σύγκριση, καθώς είναι εμφανείς και μεγάλες οι διαφορές που τα διακρίνουν. Αντιπαράβολή, θα πραγματοποιηθεί στο τέλος της παράθεσης των γραφημάτων, για τα βέλτιστα αποτελέσματα, καθώς για ίδια θερμοκρασιακά εύρη, ροές και τον χρόνο αντίδρασης κατά τον οποίον έλαβε χώρα το πείραμα σχηματισμού νανοανθράκων. Η περίθλαση ακτίνων X, όπως προαναφέρθηκε, βρίσκει εφαρμογή στους νανοάνθρακες, με χαρακτηριστικές κορυφές γραφίτη αυτές του C (γραφίτης, γραφένιο): στις **~26°**, όπου σχηματίζεται η (002) κορυφή = περίθλαση του γραφίτη και στις **~43,5°**, όπου σχηματίζεται η (101) κορυφή και η (100) = περίθλαση του γραφίτη (και σε ορισμένες περιπτώσεις στις ~55-57°, όπου σχηματίζεται η (004) κορυφή).

### Washed Sample 2 XRD (600 °C - DD1630)



Ταυτοποίηση χαρακτηριστικών κορυφών σχηματισμού C (γραφίτης, γραφένιο): ~26 μοίρες, παρατηρείται πως σχηματίζεται η (002) μικρής έντασης κορυφής 247, η οποία αντιστοιχεί στην περίθλαση του γραφίτη και μια ακόμη μικρότερη στις 43,5° .

### Washed Sample 3 XRD (700 °C- DD1631)



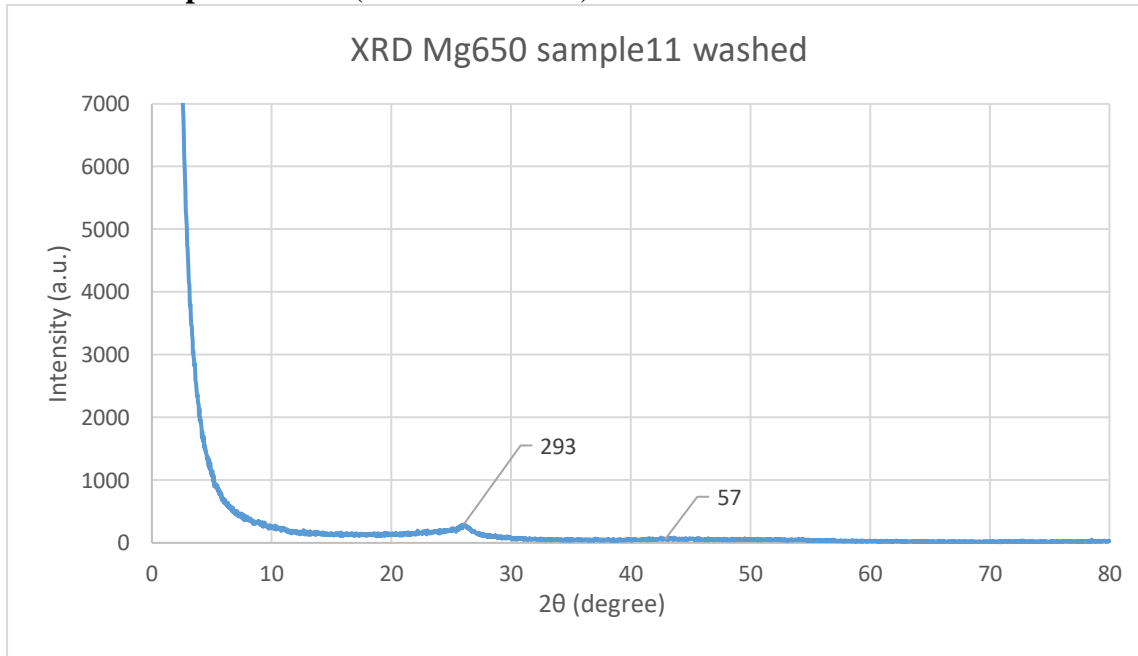
Όπως στο δείγμα 2, έτσι και στο δείγμα 3, παρουσιάζεται έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση 290 και μια ακόμη μικρότερη στις 43,5°.

Στα ενδιάμεσα δείγματα 4-10, που δημιουργήθηκαν στους 800-1000 °C, δεν πραγματοποιήθηκε έκπλυση, καθότι θεωρήθηκαν υψηλές αυτές οι θερμοκρασίες για το παρόν πείραμα και για οικονομία

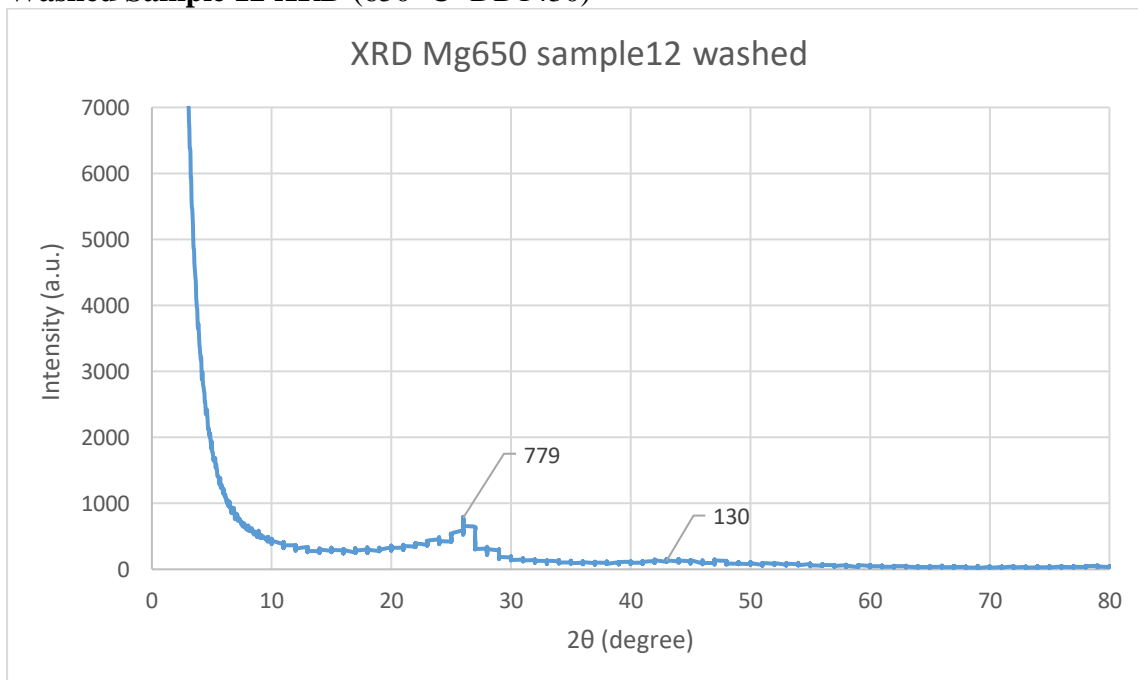


χρόνου, ο χημικός καθαρισμός έλαβε χώρα από το δείγμα 11, θερμοκρασίας 650 °C, στο οποίο παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, η κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση 293 και μια μικρότερη στις 43,5°.

#### Washed Sample 11 XRD (650 °C- DD1577)

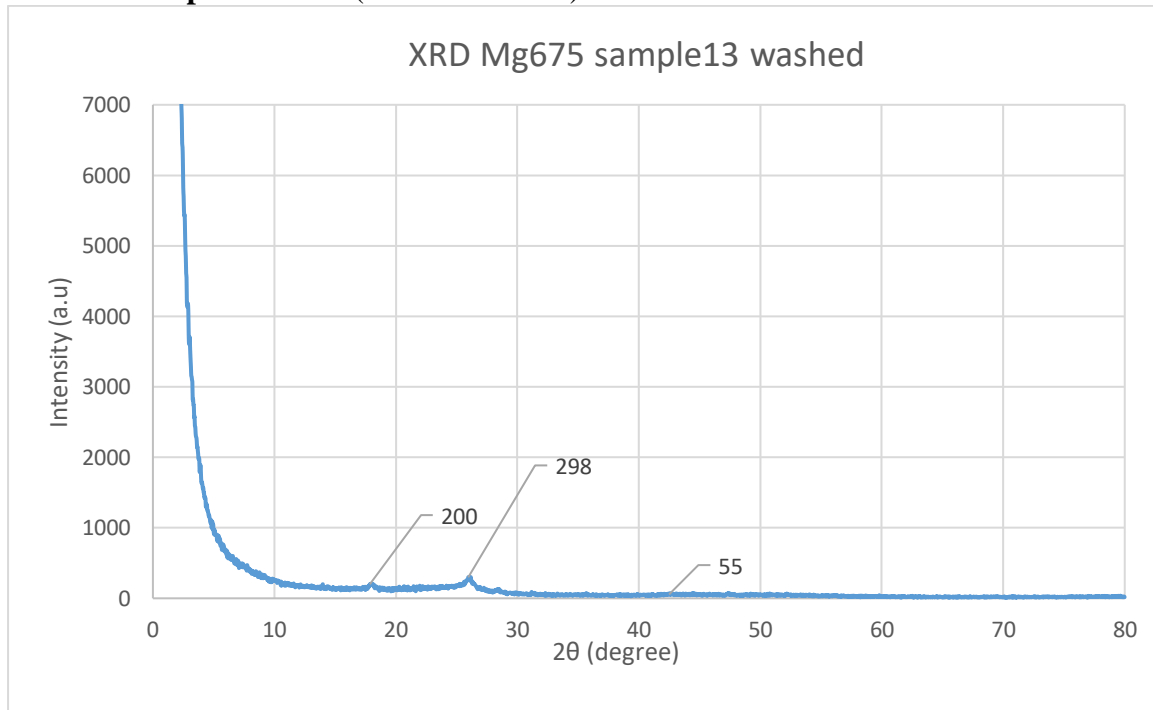


#### Washed Sample 12 XRD (650 °C- DD1430)



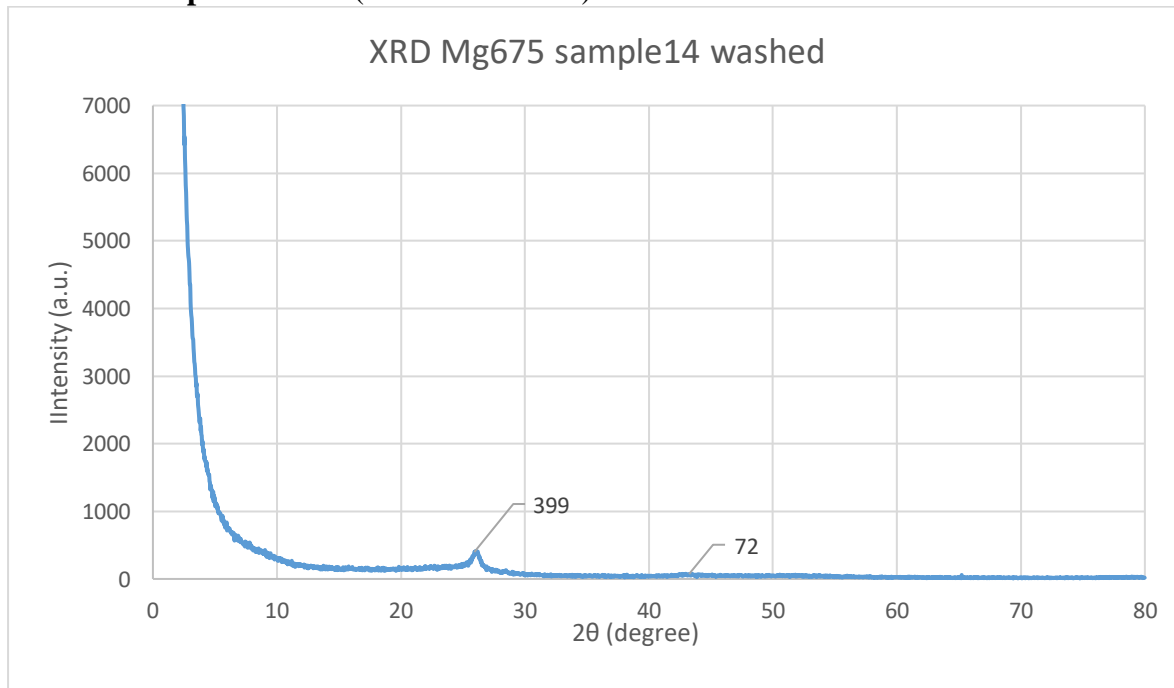
Στο δείγμα 12, θερμοκρασίας 650 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση **779** και μια μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 13 XRD (675 °C- DD1578)



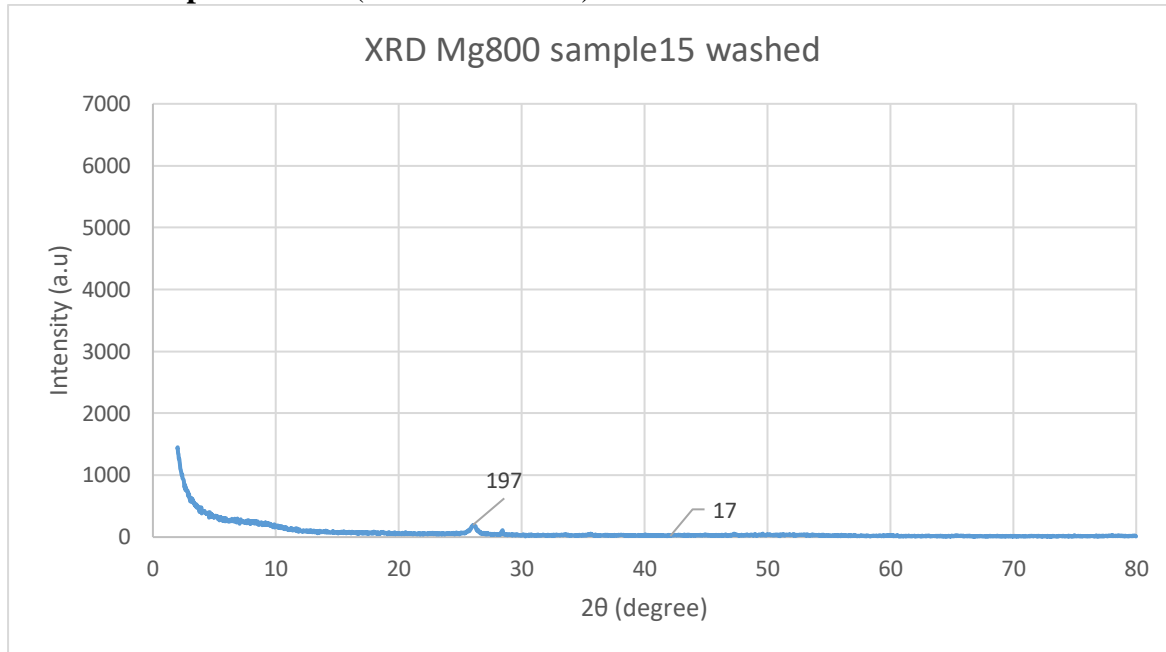
Στο δείγμα 13, θερμοκρασίας 675 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση 298 και επιπλέον εμφανίζεται μια μικρότερη κορυφή στις 17-18° με ένταση 200 και μια ακόμη μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 14 XRD (675 °C- DD1590)



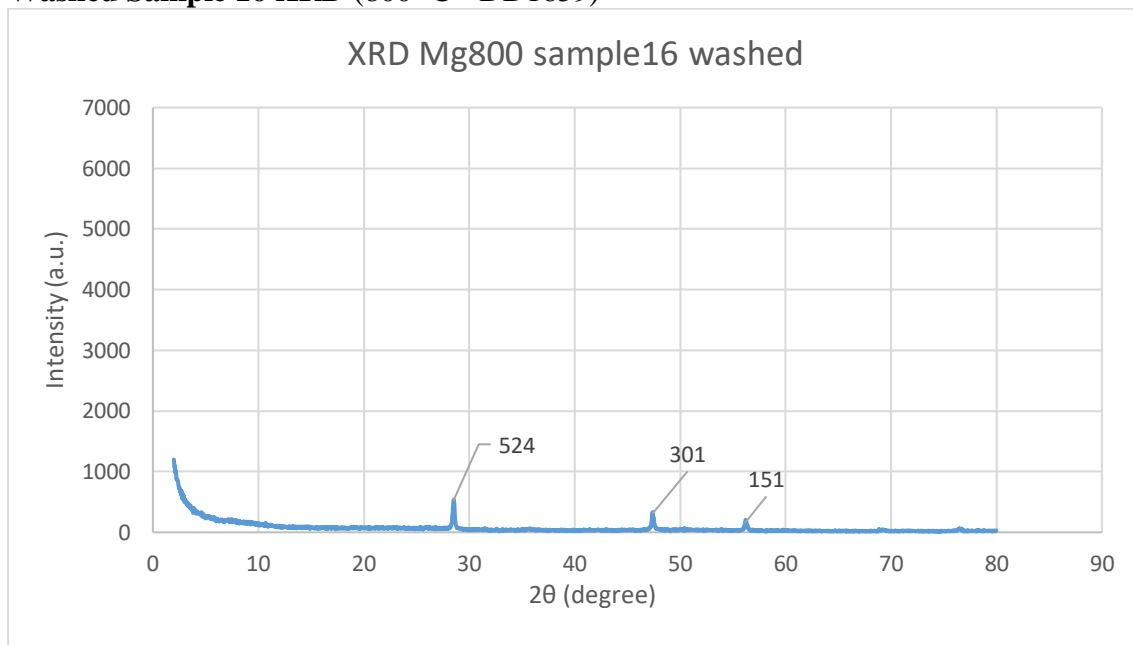
Στο δείγμα 14, θερμοκρασίας 675 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση 399 και μια μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 15 XRD (800 °C- DD1658)



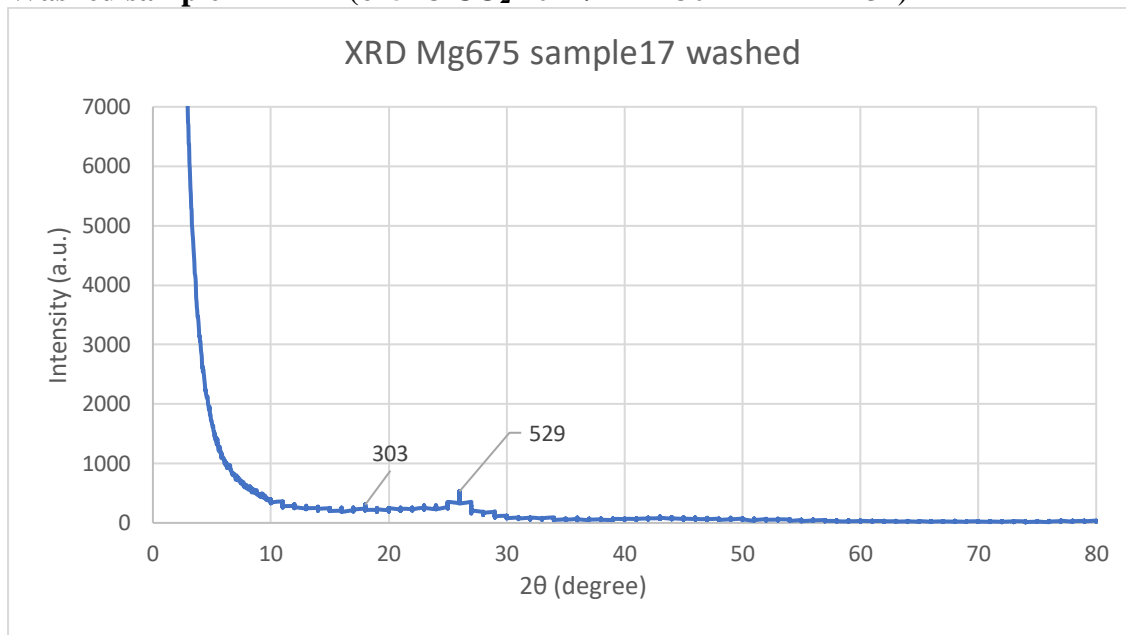
Στο δείγμα 15, θερμοκρασίας 800 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση 197 και μια ελάχιστη στις 43,5°.

### Washed Sample 16 XRD (800 °C - DD1659)



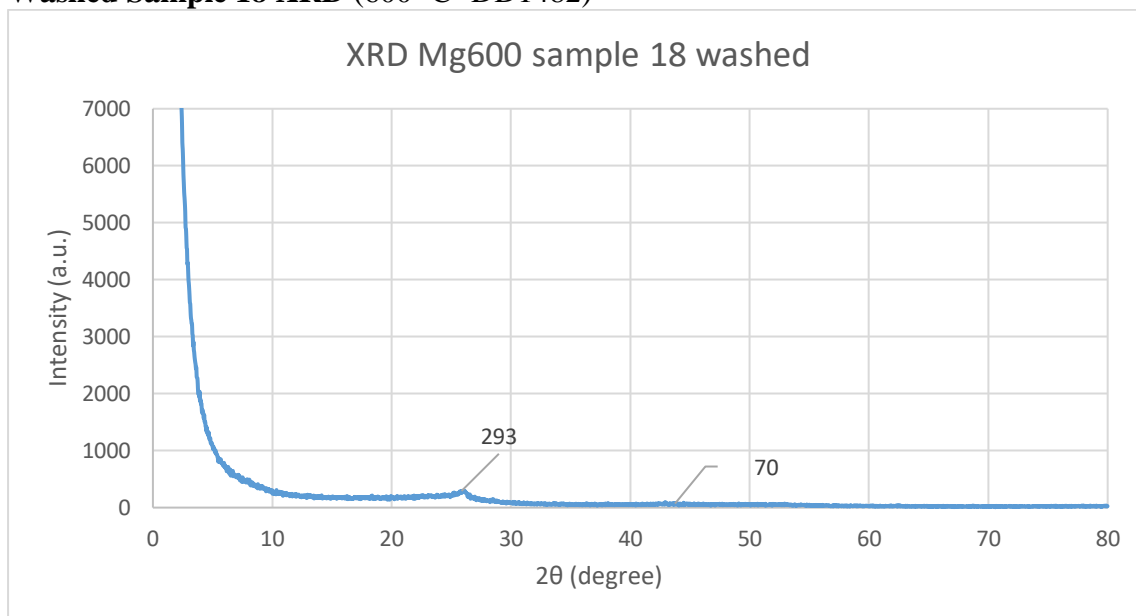
Στο δείγμα 16, θερμοκρασίας 800 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες (ελαφρώς μετατοπισμένη, όπως και οι υπόλοιπες), με ένταση **524**, στις 47 μοίρες με ένταση 301 και τέλος στις 56 μοίρες με ένταση 151. Και οι τρεις υποδηλώνουν παρουσία γραφίτη-άνθρακα.

### Washed sample 17 XRD (675 °C CO<sub>2</sub> 20ml/min - 30min - DD1431)



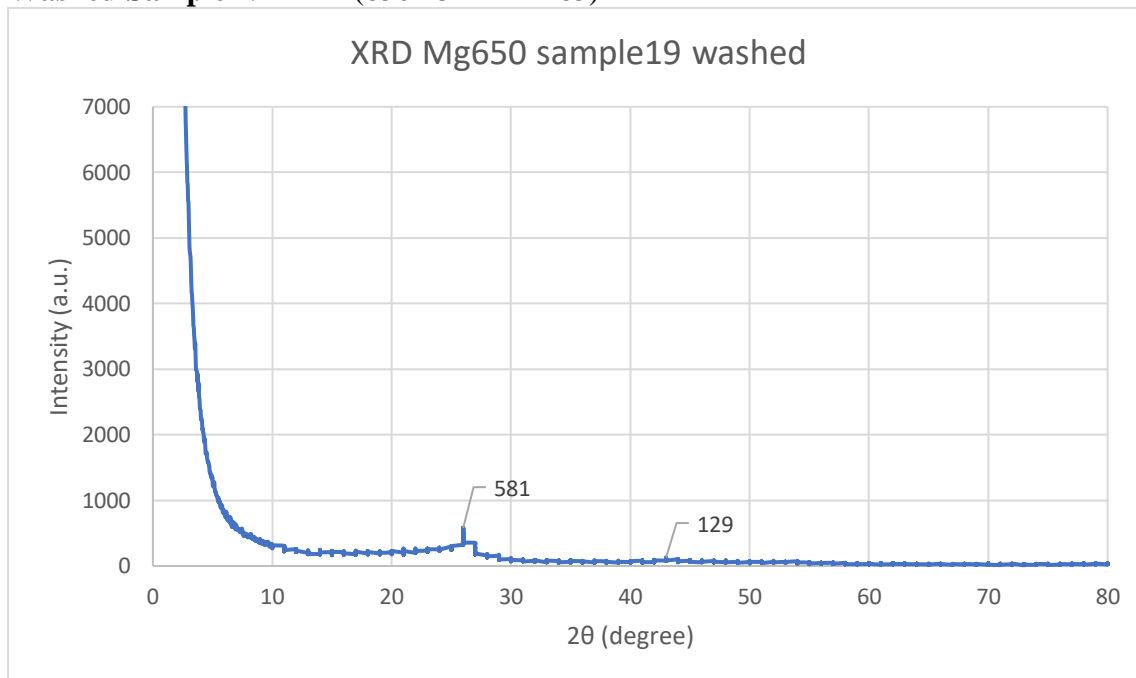
Στο δείγμα 17, θερμοκρασίας 675 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση κορυφή στις 26-27°, με ένταση **529**. Επιπλέον, μια μικρότερη κορυφή παρατηρείται στις 18° εντάσεως 303 και μια ακόμη μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 18 XRD (600 °C- DD1482)



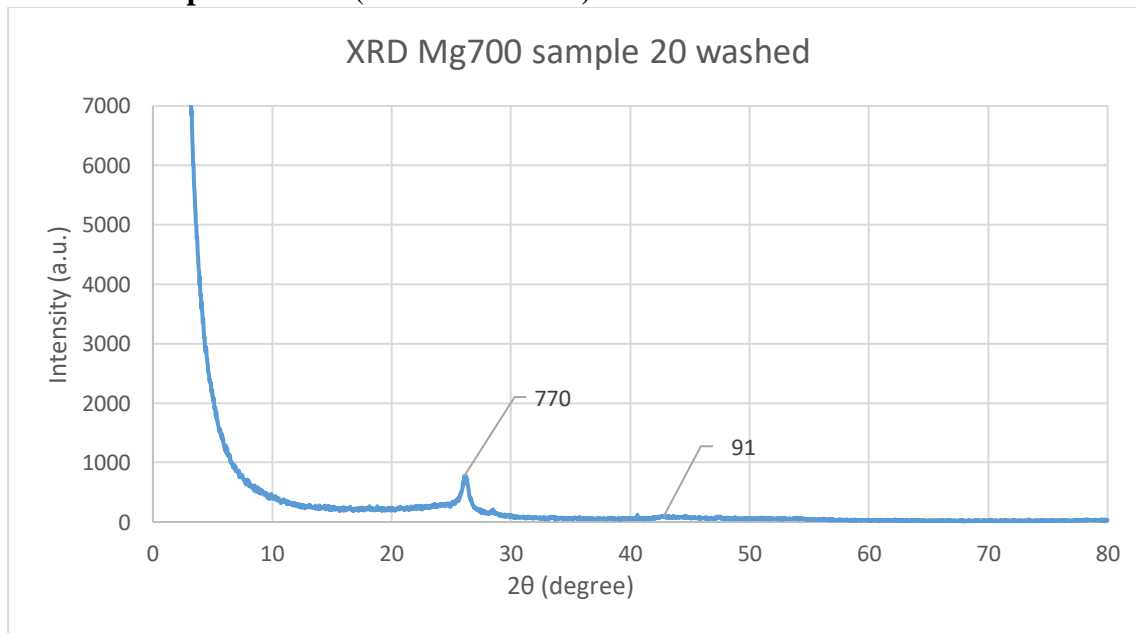
Στο δείγμα 18, θερμοκρασίας 600 °C παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση 293 και μια μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 19 XRD (650 °C - DD1465)



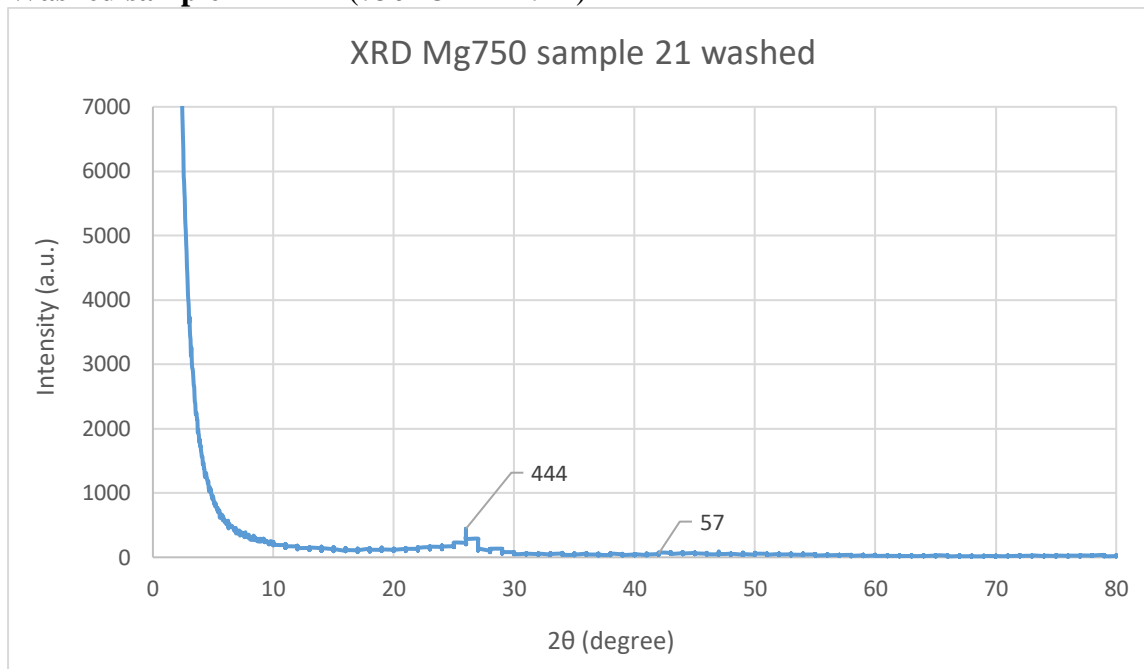
Στο δείγμα 19, θερμοκρασίας 650 °C παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση **581** και μια μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 20 XRD (700 °C- DD1483)



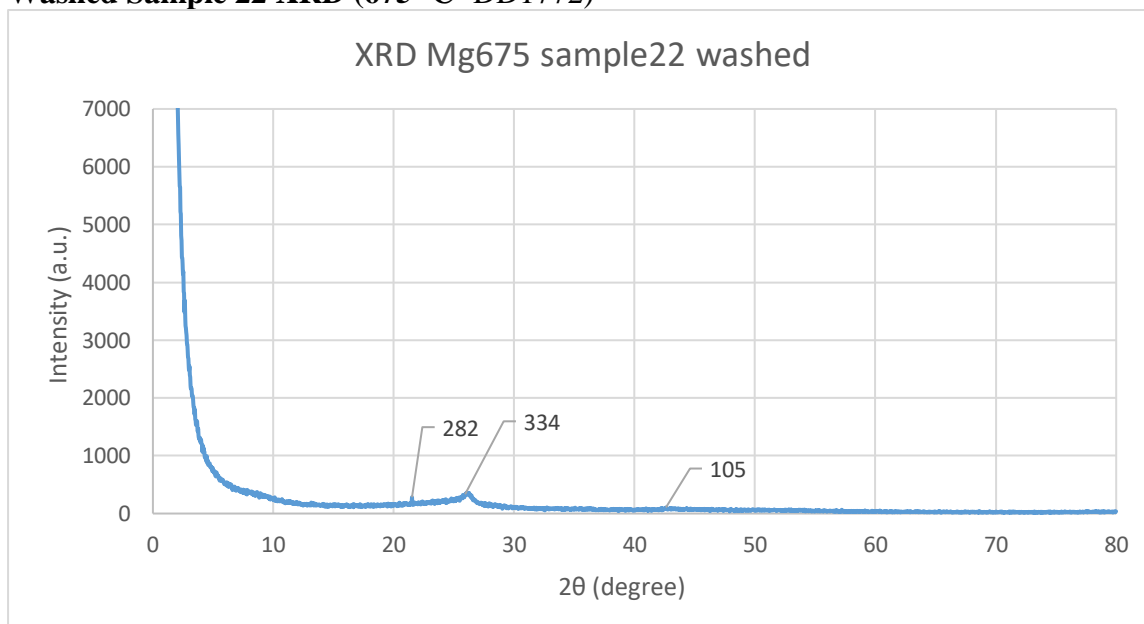
Στο δείγμα 20, θερμοκρασίας 700 °C παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27°, με ένταση **770** και μια ακόμη μικρότερη στις 43,5°.

### Washed sample 21 XRD (750 °C -DD1741)



Στο δείγμα 21, θερμοκρασίας 750 °C παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26 μοίρες, με ένταση 444 και μια μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 22 XRD (675 °C- DD1772)

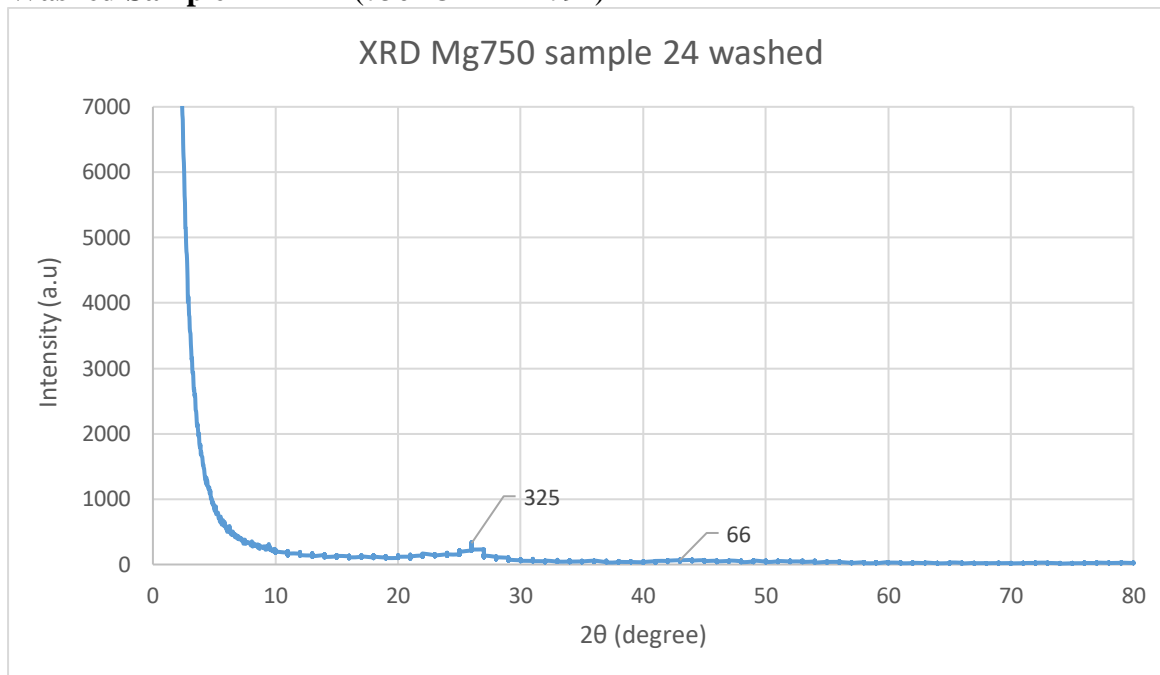


Στο δείγμα 22, θερμοκρασίας 675 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26 μοίρες, με ένταση 334. Επιπλέον, εμφανίζεται και μια αρκετά μικρότερη κορυφή στις 22° με ένταση 282 και μια ακόμη μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 23 XRD (675 °C)

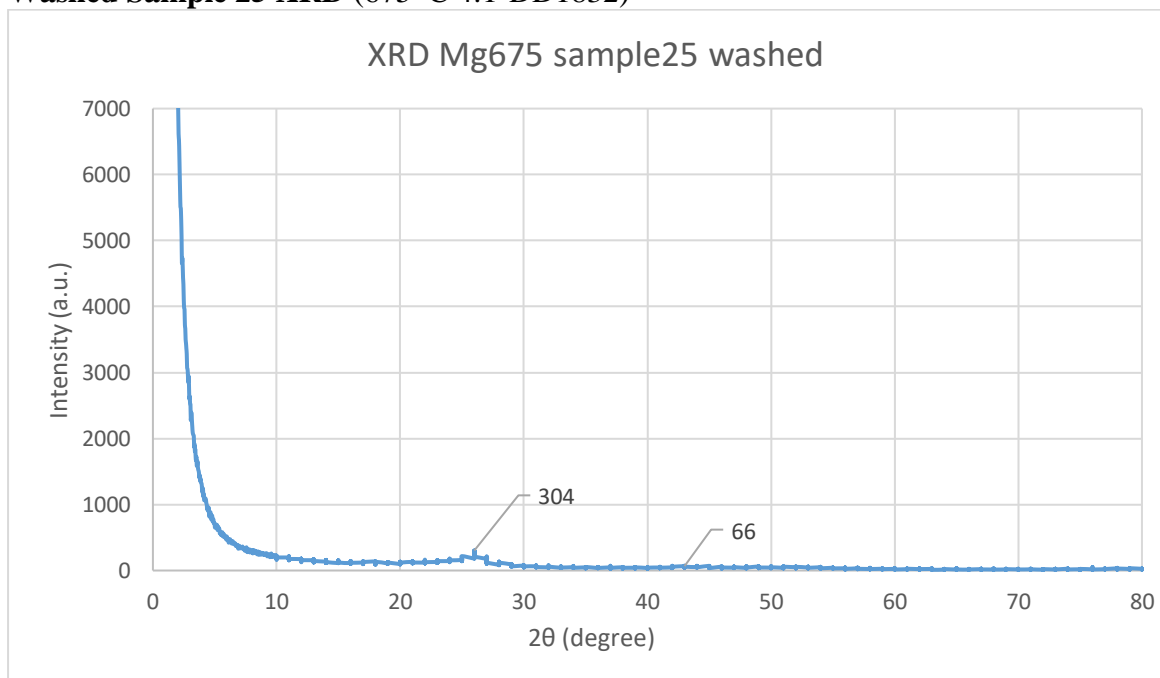
Στο δείγμα 23, θερμοκρασίας 675 °C, έπειτα από την έκπλυση, αν και σημαντικό δείγμα, λόγω του ότι έγινε λάθος καταχώρηση, δεν έλαβε χώρα ανάλυση XRD.

### Washed Sample 24 XRD (750° C – DD1792)



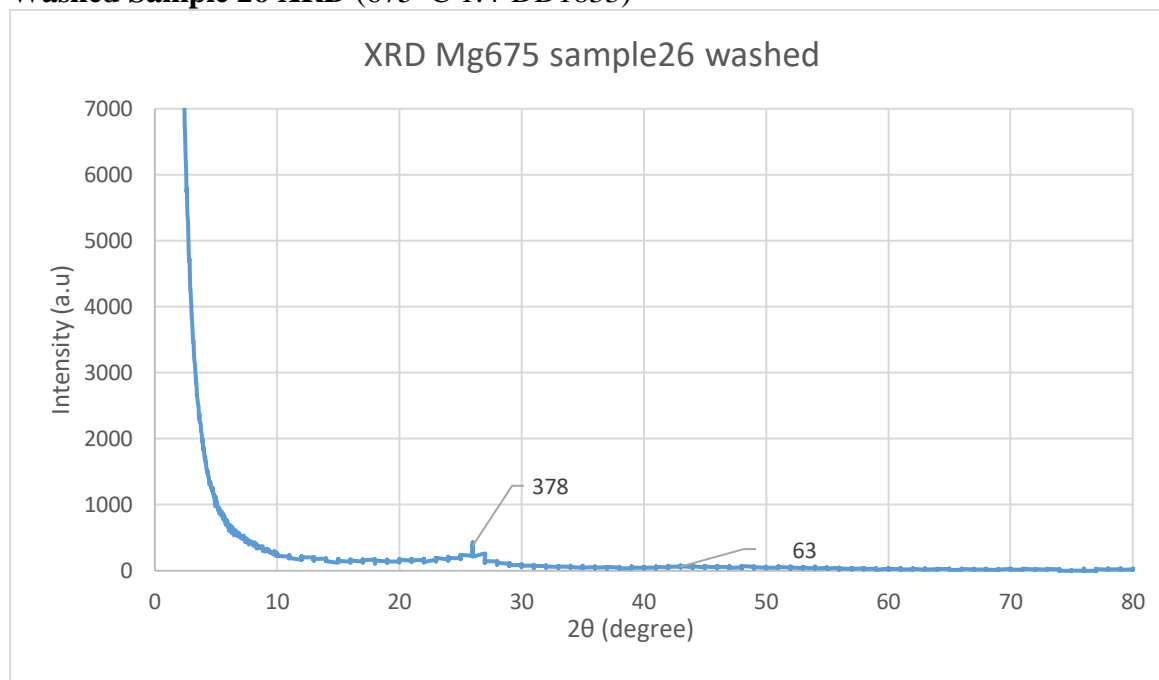
Στο δείγμα 23, θερμοκρασίας 750 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27°, με ένταση 325 και μια μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 25 XRD (675 °C 4:1-DD1832)



Στο δείγμα 25, θερμοκρασίας 675 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27 μοίρες, με ένταση 304 και μια μικρότερη στις 43,5°.

### Washed Sample 26 XRD (675 °C 1:4-DD1833)



Στο δείγμα 26, θερμοκρασίας 675 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση, κορυφή στις 26-27°, με ένταση 378 και μια πολύ πιο μικρή στις 43,5°.

### ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ XRD

Πίνακας 11. Συγκρίσεις αποτελεσμάτων XRD όλων των δειγμάτων.

ΕΚΠΛΥΜΕΝΟ ΔΕΙΓΜΑ	ΕΝΤΑΣΗ ΚΟΡΥΦΗΣ 27°	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΡΟΗ (ml/min)	ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΣΕΙΡΑ
2	247	600	80 CO <sub>2</sub>	12
3	290	700	80 CO <sub>2</sub>	20
11	293	650	80 CO <sub>2</sub>	19
12	779	650	1CO <sub>2</sub> :1Ar40	17
13	298	675	1CO <sub>2</sub> :1Ar40	16
14	399	675	1CO <sub>2</sub> :1Ar20	21
15	197	800	20 CO <sub>2</sub>	14
16	524	800	20 CO <sub>2</sub>	26
17	529	675	20 CO <sub>2</sub>	22
18	293	600	20 CO <sub>2</sub>	24
19	581	650	20 CO <sub>2</sub>	25
20	770	700	20 CO <sub>2</sub>	13
21	444	750	20 CO <sub>2</sub>	18
22	334	675	80 CO <sub>2</sub>	11
23	-	675	20 CO <sub>2</sub>	3
24	325	750	80 CO <sub>2</sub>	2
25	304	675	4CO <sub>2</sub> :1Ar 80-20	15
26	378	675	1CO <sub>2</sub> :4Ar 20-80	-



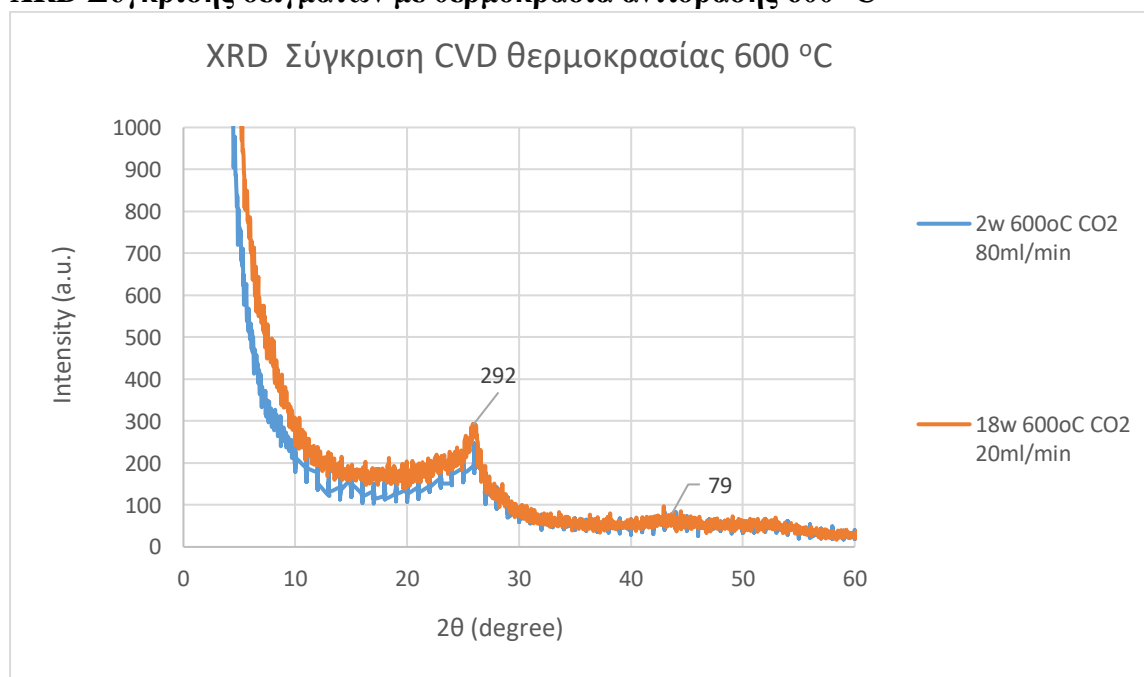
Οι δύο μέγιστες κορυφές πάρθηκαν από δείγματα που σχηματίστηκαν στους 600° C και 700° C με την ίδια ροή. Με αυτή τη λογική, πραγματοποιήθηκε πείραμα στην ενδιάμεση θερμοκρασία 675° C με την ίδια ροή, όμως δυστυχώς δεν έδωσε τα ίδια αποτελέσματα. Παραδόξως, την τέταρτη καλύτερη τιμή έδωσε η θερμοκρασία των 800° με μικρότερη όμως ροή διοξειδίου του άνθρακα υποδηλώνοντας πως αυτές οι δύο παράμετροι, ίσως να είναι αντιστρόφως ανάλογες.

Βάσει των παραπάνω συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων, ακολουθούν, τα συνδυαστικά γραφήματα.

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΒΑΣΕΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

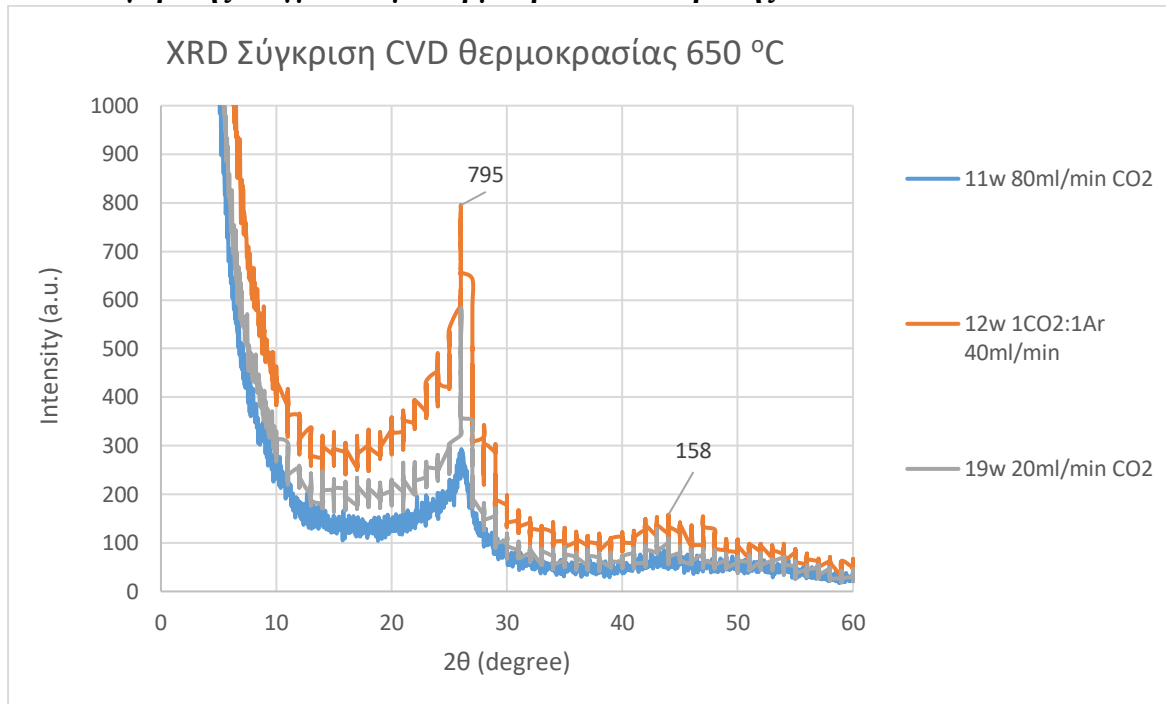
Ακολουθεί σύγκριση των δειγμάτων, αναφορικά με τις θερμοκρασίες CVD, στις οποίες δημιουργήθηκαν. Γίνεται ομαδοποίηση των δειγμάτων για τις θερμοκρασίες: 600, 650, 675 και τέλος 700-750-800 °C. Στη συνέχεια ακολουθεί γράφημα με την συσχέτιση του χρόνου αντίδρασης και των θερμοκρασιών, στις οποίες έλαβαν χώρα τα πειράματα υποδιπλασιασμού του χρόνου.

### XRD Σύγκρισης δειγμάτων με θερμοκρασία αντίδρασης 600 °C



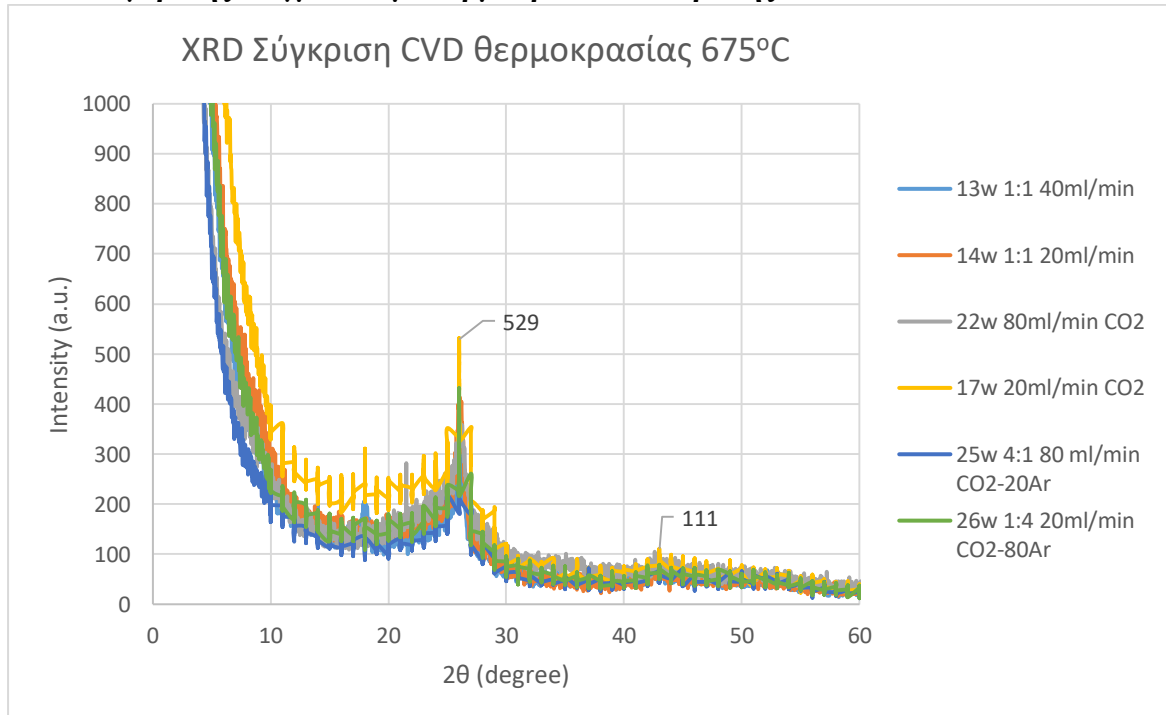
Καλύτερα αποτελέσματα στους 600 °C δίνει το δείγμα 18, μικρότερης ροής διοξειδίου του άνθρακα 20ml/min, με ένταση κορυφής 292.

### XRD Σύγκριση δειγμάτων με θερμοκρασία αντίδρασης 650 °C



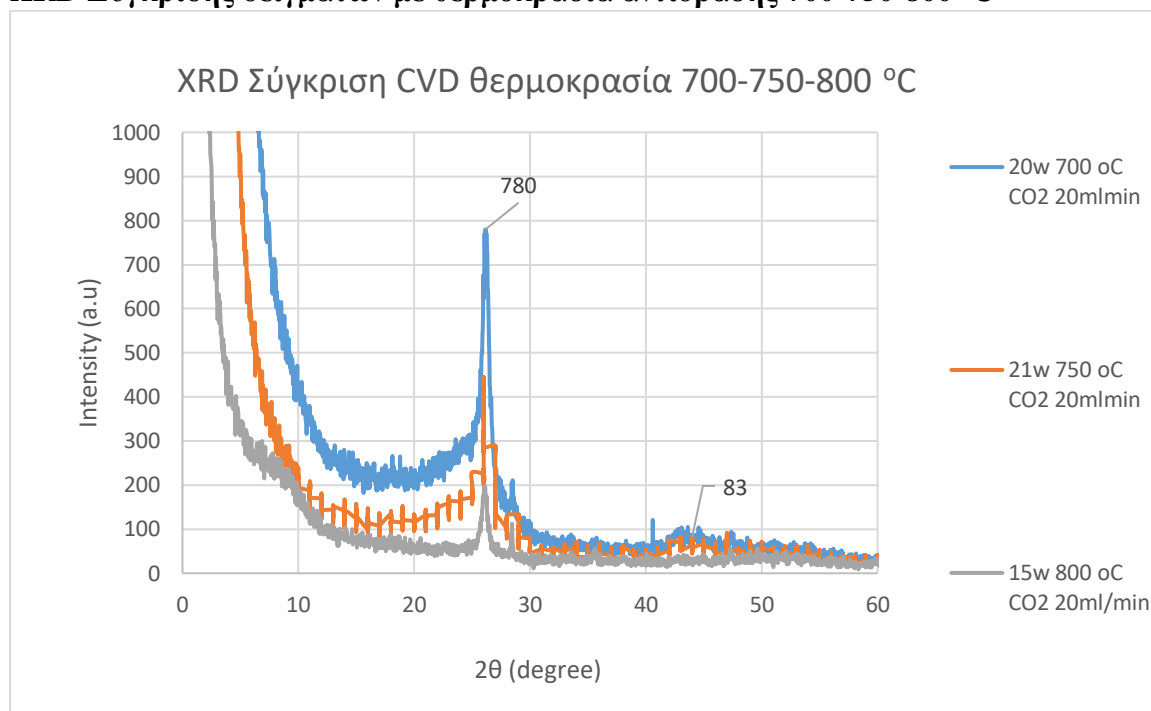
Καλύτερα αποτελέσματα στους 650 °C δίνει το δείγμα 12, μεσαίας ροής CO<sub>2</sub> 40ml/min, παρουσιάζοντας ένταση, ~800.

### XRD Σύγκριση δειγμάτων με θερμοκρασία αντίδρασης 675 °C



Καλύτερα αποτελέσματα στους 675 °C δίνει το δείγμα 17 με ροή 20 ml/min CO<sub>2</sub>, με ένταση κορυφής 529.

## XRD Σύγκριση δειγμάτων με θερμοκρασία αντίδρασης 700-750-800 °C

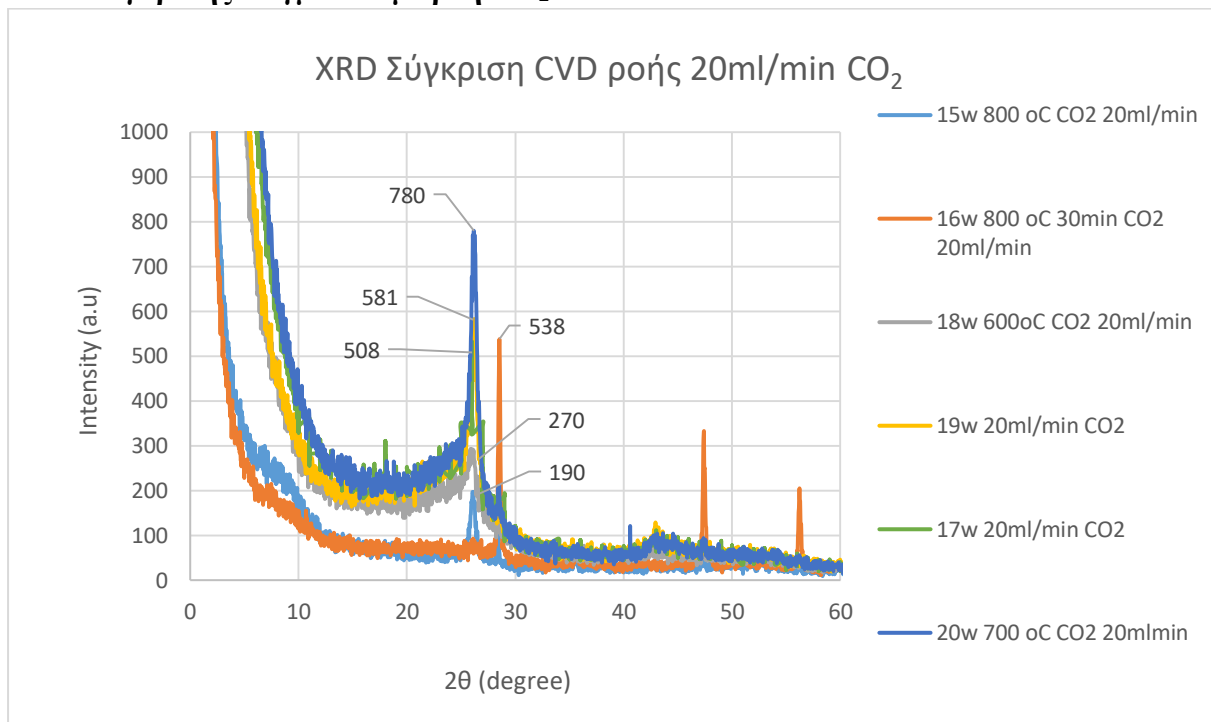


Καλύτερα αποτελέσματα στους 700-800 °C, δίνει το δείγμα 20 στους 700 °C με μικρή ροή 20ml/min CO<sub>2</sub> και ένταση κορυφής 780.

Επομένως, ως βέλτιστη, επιλέγεται η μικρή ροή διοξειδίου του άνθρακα, σε όλες σχεδόν τις θερμοκρασίες και ως βέλτιστη θερμοκρασία σχηματισμού νανοανθράκων η θερμοκρασία των 675, 650 °C και έπειτα των 700 °C.

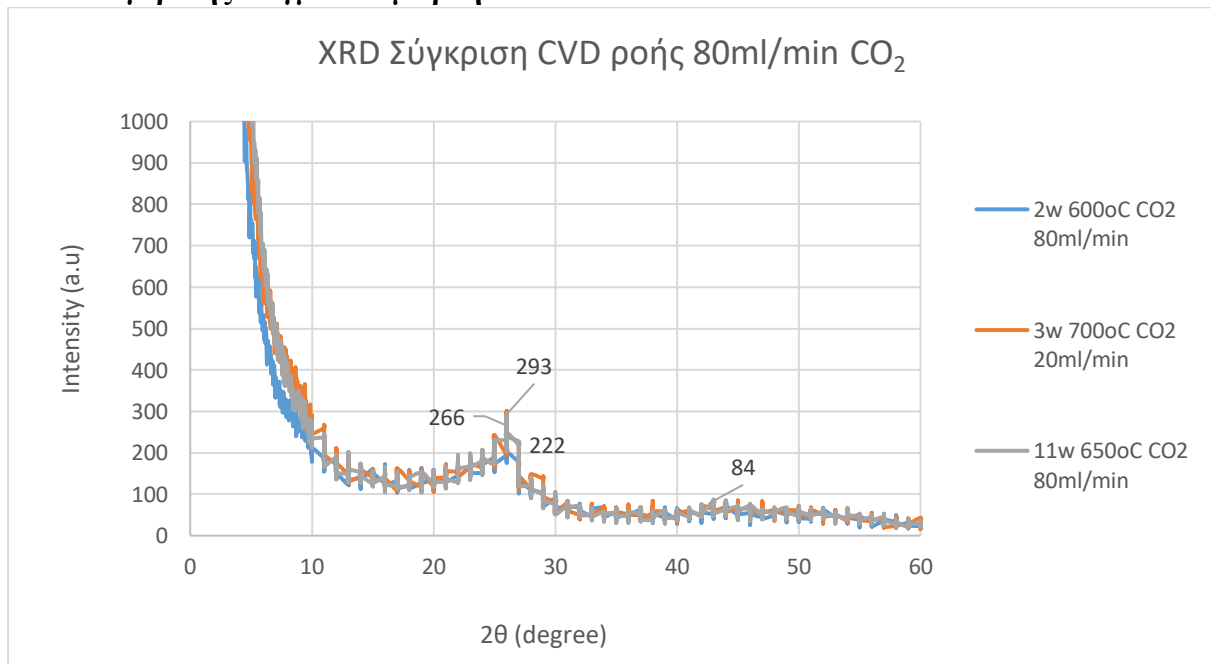
## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΒΑΣΕΙ ΡΟΩΝ

### ΧRD Σύγκρισης δειγμάτων με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min



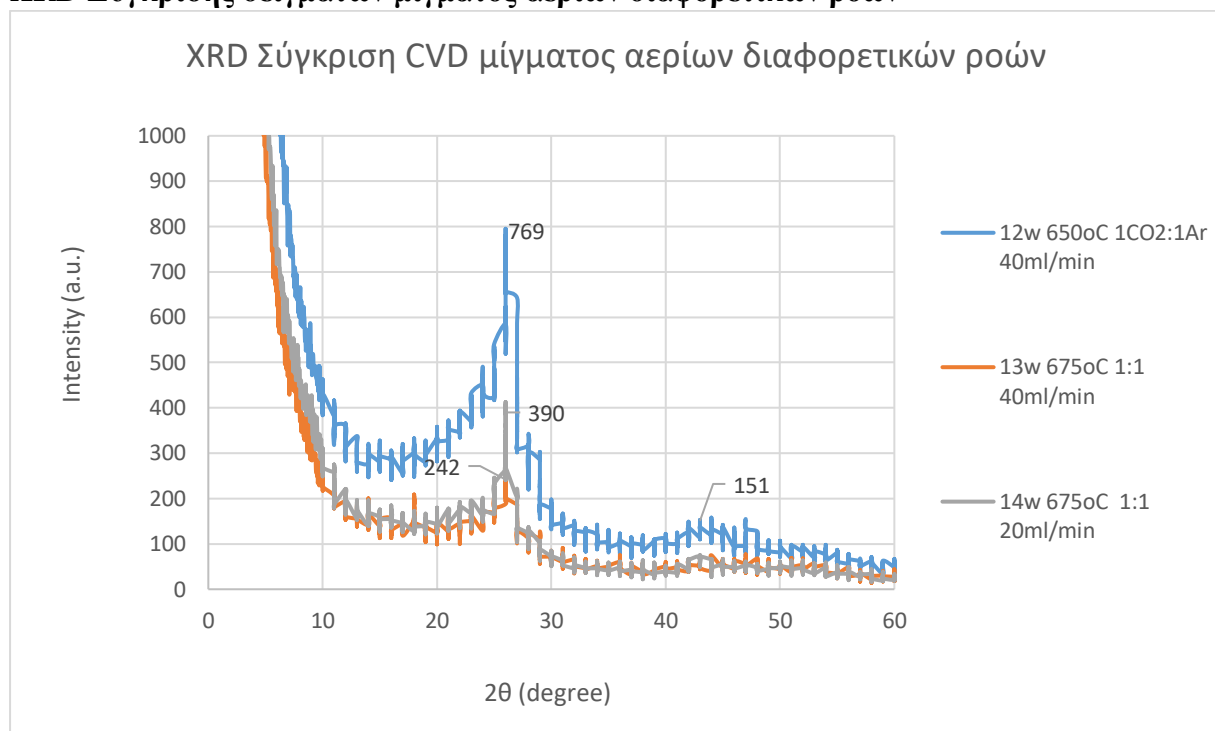
Για ροή 20 ml/min CO<sub>2</sub>, καλύτερη θερμοκρασία είναι αυτή των 700 °C, του δείγματος 20, με ένταση κορυφής 780. Έπειτα 19, 16 και 17.

### ΧRD Σύγκρισης δειγμάτων με ροή CO<sub>2</sub> 80ml/min



Για ροή 80 ml/min CO<sub>2</sub>, καλύτερη θερμοκρασία είναι αυτή των 700 °C, του δείγματος 3, με ένταση κορυφής 293.

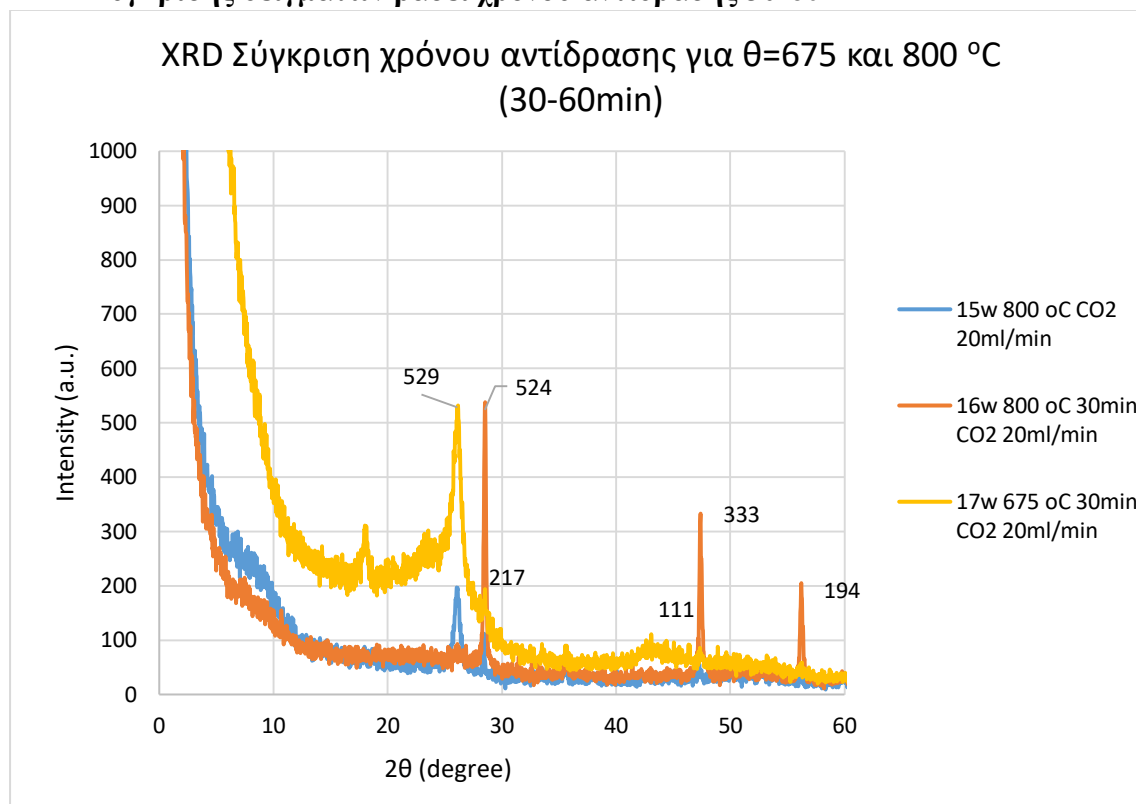
## XRD Σύγκριση δειγμάτων μίγματος αερίων διαφορετικών ροών



Για μίγμα ροής αερίων, ml/min, καλύτερη θερμοκρασία είναι αυτή των 650 °C, του δείγματος 12, με ένταση κορυφής 769. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε ανάμεσα σε θερμοκρασίες 650-675 °C. Συμπερασματικά, η θερμοκρασία των 700°C θεωρείται ως βέλτιστη θερμοκρασία με μικρή ροή 20ml/min διοξειδίου του άνθρακα και έπειτα των 650°C με μέτρια ροή αυτού 40ml/min.

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΒΑΣΕΙ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

### XRD Σύγκριση δειγμάτων βάσει χρόνου αντίδρασης 30-60 min

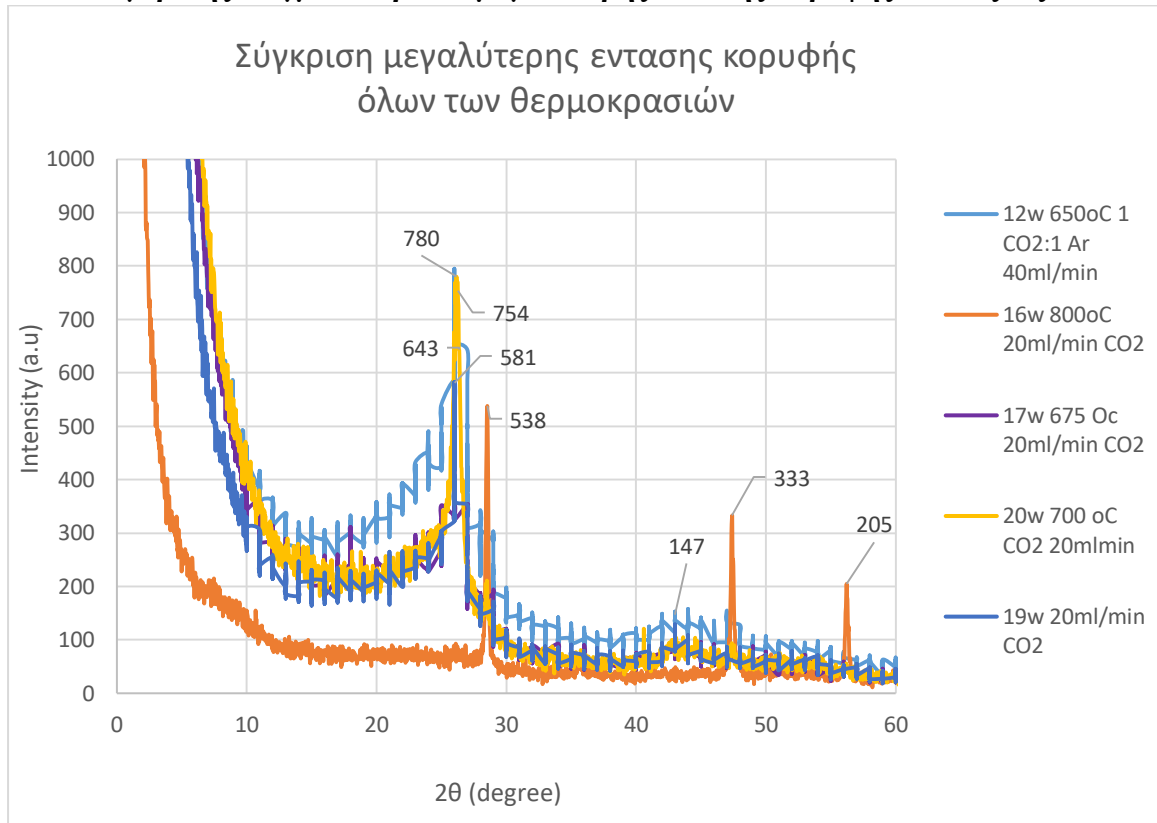


Καλύτερα αποτελέσματα δίνει το δείγμα 17 στους  $675$  °C για 30 min. Στο δείγμα 16, η κορυφή δίνει καλή ένταση 524, ίση με το δείγμα 17 (ελαφρώς μεγαλύτερη 529), αλλά φαίνεται μετατοπισμένη. Δυστυχώς δεν υπάρχει το δείγμα 23 washed (60min = χρόνος αντίδρασης), προς σύγκριση, προκειμένου να εξαχθούν πιο αξιόπιστα συμπεράσματα.

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΒΑΣΕΙ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΚΟΡΥΦΗΣ

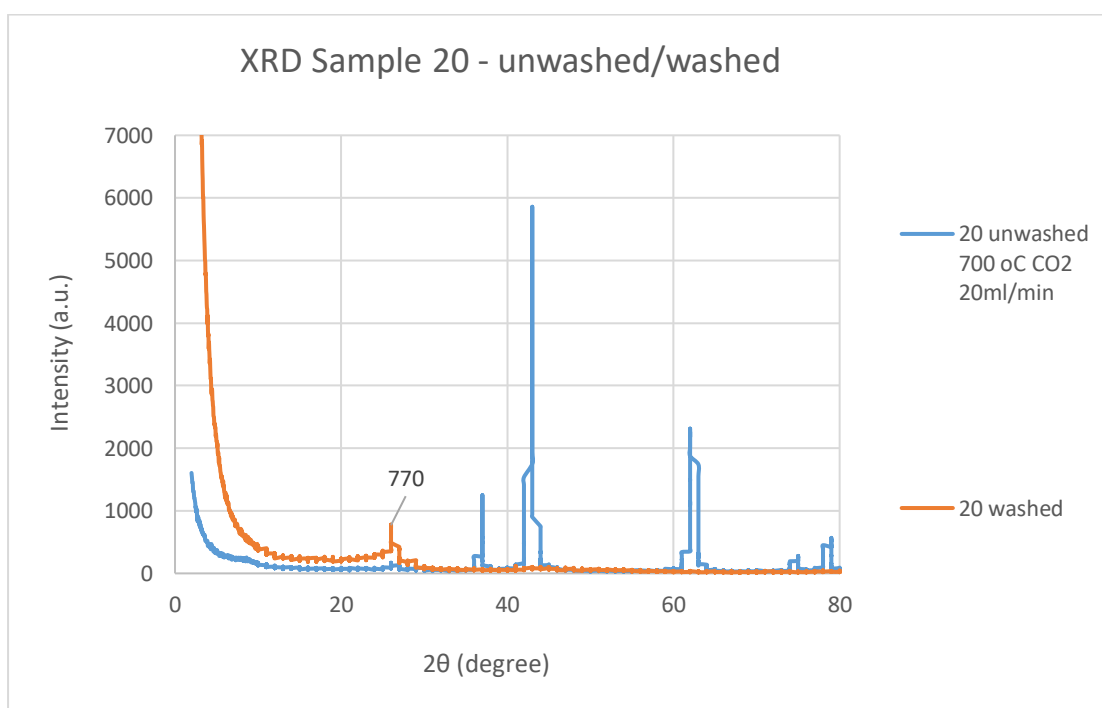
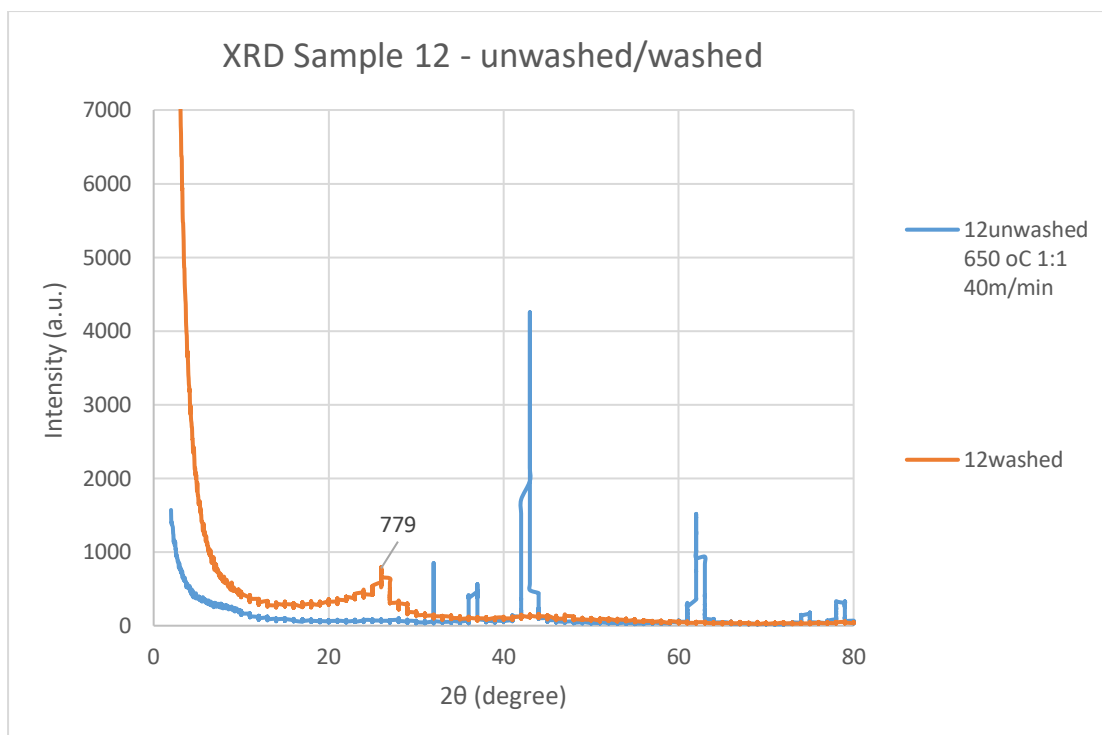
Τα δείγματα με τα καλύτερα αποτελέσματα (μεγαλύτερης έντασης κορυφή), από όλα τα θερμοκρασιακά εύρη του πειράματος συγκεντρώνονται κάτωθι προς σύγκριση.

### XRD Σύγκρισης δειγμάτων βάσει μεγαλύτερης έντασης κορυφής σε όλες τις Θ<sup>o</sup>C



**Βέλτιστο CVD, πείραμα όσον αφορά στα αποτελέσματα του XRD, κρίνεται το 12, με συνθήκες θερμοκρασίας 650 °C και ροής μίγματος αερίων: 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40ml/min. Έπειτα το 20 στους 700 °C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min, το 19, το 17 και το 16.**

Για το πρώτο και δεύτερο καλύτερο δείγμα, παρουσιάζεται κάτωθι, σε αντιπαραβολή, το γράφημα του XRD πριν και μετά την έκπλυση του με χαρακτηριστική κορυφή που υποδηλώνει παρουσία άνθρακα (νανοάνθρακες), η οποία ενισχύεται, με ένταση, 779 και 770, αντίστοιχα.



Όπως παρατηρείται, έγιναν πολλά πειράματα διερεύνησης στους 675 °C με διαφορετικές ροές, διότι είχε θεωρηθεί ως η ενδιάμεση θερμοκρασία των ανωτέρω δύο πειραμάτων και θεωρούνταν η χρυσή τομή, βέβαια δεν είχαν γίνει όλα τα γραφήματα, ώστε να εξαχθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των βέλτιστων συνθηκών αντίδρασης, όπως ανωτέρω.

Ακολουθούν δύο μέθοδοι χαρακτηρισμού του υλικού με φασματοσκοπία και πρέπει να τονιστεί ότι **για την πλήρη περιγραφή των ταλαντώσεων ενός μορίου είναι απαραίτητη τόσο η φασματοσκοπία Raman όσο και η φασματοσκοπία υπερύθρου**. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του υλικού, συνίσταται η μελέτη και από τις τέσσερις μεθόδους συγκριτικά.



## II. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT-IR

Η υπέρυθη φασματοσκοπία, όπως έχει προαναφερθεί ανήκει στις Φασματομετρικές μεθόδους με τις οποίες επιτυγχάνεται μοριακή ανάλυση και χρησιμοποιείται η περιοχή 25-50  $\mu\text{m}$ . Στις δυνατότητες της συγκαταλέγεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου και των χαρακτηριστικών ομάδων οργανικών ενώσεων του, ποιοτικές, αλλά και ποσοτικές των ανόργανων ενώσεων. Διαθέτει συνοπτικά την εξής οργανολογία: μια πηγή ακτινοβολίας, συμβολόμετρο, θέση για τοποθέτηση του δείγματος, ανιχνευτή και επεξεργαστή σήματος. **Βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.** Προκειμένου να θεωρηθεί μία ένωση ενεργά υπέρυθη πρέπει οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων της να έχουν διπολική ροπή. Δεδομένου ότι η τιμή της διπολικής ροπής ενός μορίου εξαρτάται από την πολικότητα του δεσμού μεταξύ των ατόμων, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των τιμών ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων, τόσο πιο έντονη θα είναι και η αντίστοιχη απορρόφηση.

Στα υπέρυθρα φάσματα διακρίνονται δύο φασματικές περιοχές:

α. Η περιοχή ταυτοποίησης (περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων  $4000-1400\text{cm}^{-1}$  όπου οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμης που τα συνδέει. Στην περιοχή αυτή επίσης επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων.

β. Η δεύτερη είναι η περιοχή αποτύπωσης  $1400-400\text{cm}^{-1}$ , όπου οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου (αμοιβαία επίδραση των ατόμων μεταξύ τους) και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου.

Στον άξονα των x βρίσκεται ο κυματάρθμος σε  $\text{cm}^{-1}$  και στον y, η ένταση ή η διαπερατότητα. Η ποιοτική ανάλυση βασίζεται στη μελέτη κυματάρθμων και η ποσοτική στη μέτρηση εμβαδού κορυφών ή της διαπερατότητας. Ο ποσοτικός προσδιορισμός είναι περιορισμένος λόγω μικρής ευαισθησίας και μεγάλων αποκλίσεων από την Lambert-Beer. Στην παρούσα περίπτωση, όπου το δείγμα είναι σε στέρεη μορφή, η προετοιμασία του είναι σχετικά απλή με λεοτρίβιση και πρεσάρισμα ώστε να δημιουργηθεί παστίλια.

Τα **πλεονεκτήματα της FT-IR** είναι: η μεγάλη ταχύτητα σάρωσης, η ευαισθησία (μεγαλύτερη από την IR), η ακρίβεια, η μεγάλη διακριτική ικανότητα, η επαναληψιμότητα, ο ελάχιστος θόρυβος, η μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται, η μηχανική απλούστευση και η εσωτερική βαθμονόμηση, καθώς μπορεί να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονη ανάλυση πολλών ενώσεων.

### FT-IR: WASHED – UNWASHED SAMPLES

Το FTIR δίνει πληροφορίες σχετικά με τη χημική δομή χρησιμοποιώντας δονητικές καταστάσεις για να αναγνωρίσει την παρουσία συγκεκριμένων δεσμών. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούνται οι θέσεις των κυματομορφών και ταυτοποιείται ο συγκεκριμένος δεσμός. Σε αντίθεση με το XRD, η έκπλυση των δειγμάτων στο FT-IR, έδωσε τελείως διαφορετικό φάσμα, στο οποίο αναγνωρίζονται και ταυτοποιούνται χαρακτηριστικοί δεσμοί που παραπέμπουν σε σχηματισμό άνθρακα, με τους πιο σημαντικούς να είναι ο διπλός δεσμός, περίπου στο 1600 (και έπειτα ο τριπλός δεσμός άνθρακα στα  $2100-2200\text{cm}^{-1}$ ). Αναλυτικά, αναφέρονται οι σχηματιζόμενοι δεσμοί στον κάτωτι πίνακα. Τα φασματογραφήματα παρουσιάζονται σε αντιπαραβολή για το ίδιο δείγμα πριν και μετά την έκπλυση. Όπου δεν υπάρχουν και τα δύο δείγματα προς σύγκριση, παρατίθεται μόνο το ένα.

## Αναγνώριση Δεσμών - Τυπικά φάσματα Raman

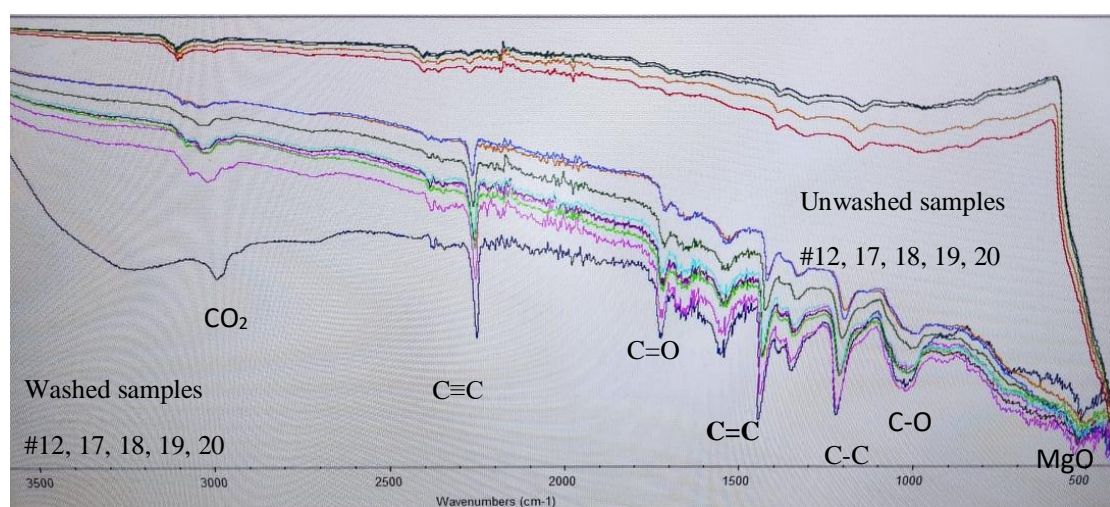
Πίνακας 12. Αντιστοίχιση χαρακτηριστικών ομάδων με το εύρος του κυματάρθμου.

C – C	(alkane)	1200
C = C	(aromatic)	1600 & 1450–1500 ( <i>strong</i> )
C = C	(alkene)	1640–1680
C ≡ C	(alkyne)	2180
C – Cl	(organic chloride)	600–830 ( <i>strong</i> )
C – H	(alkane)	2850–2960 ( <i>med–strong</i> )
C – H	(alkene)	3000–3100 ( <i>med–strong</i> )
C – H	(aromatic)	3030–3050 ( <i>med</i> )
C ≡ N	(nitriles)	2210–2260
C – O	(alcohols)	1050–1150
C = O	(acids, esters, aldehydes)	1680–1750 ( <i>strong</i> )
C = O	(amide)	1630–1690 ( <i>strong</i> )
N – H	(amines)	3300–3500
O – H	(acid)	2500–3100 ( <i>broad, strong</i> )
O – H	(phenol)	3200 ( <i>broad, strong</i> )
O – H	(alcohol)	3400–3650 ( <i>broad, strong</i> )

Πίνακας 13. Σχηματιζόμενοι δεσμοί κατά το πείραμα CVD.

Κυματάρθμος (cm <sup>-1</sup> )	Σχηματιζόμενοι Δεσμοί	Είδος δεσμού	X.O.
400-600	MgO	Απλός δεσμός	Οξειδίο του μαγνησίου
1000-1150	C-O	Stretch - Fragment Region skeletal vibration – Απλός δεσμός	Αλκοόλες, εστέρες
1200	C-C	Απλός δεσμός	Αλκάνια
1600 & 1450-1500	C=C	Stretch – Διπλός δεσμός	Αρωματικά – ισχυρός δεσμός
1500-1680	C=C	Stretch – Διπλός δεσμός	Αλκένια
1680-1750	C=O	Stretch – Διπλός δεσμός	Αλδεϋδες, οξέα, εστέρες
2100-2200	C≡C	Τριπλός δεσμός	Αλκίνια
2500-2750	CO <sub>2</sub>	Απλός δεσμός - stretch	Διοξειδίο του άνθρακα

Χαρακτηριστικά φάσματα Raman από βάση δεδομένων δίδονται στις εικόνες που ακολουθούν για μια πρώτη οπτική συγκριτική επιθεώρηση μεταξύ αυτών και των αναγνωρισμένων κυματομορφών στα δείγματα του παρόντος πειράματος. Στο φασματοόμετρο, παρατηρείται ένα μεγάλο εύρος μηκών κύματος, το οποίο κυμαίνεται από 500 έως 2000  $\text{cm}^{-1}$  περίπου. Η παρουσία των χαρακτηριστικών κυματομορφών που αντιστοιχεί στην εμφάνιση των οργανικών ενώσεων στο φάσμα FTIR επιβεβαιώνει έντονα τον ανθρακικό χαρακτήρα των σχηματιζόμενων νανοδομών. Επομένως, σε αντίθεση με το XRD, η έγκλυση των δειγμάτων στο FT-IR, έδωσε τελείως διαφορετικό φάσμα, στο οποίο αναγνωρίζονται και ταυτοποιούνται χαρακτηριστικοί δεσμοί που παραπέμπουν σε σχηματισμό άνθρακα.

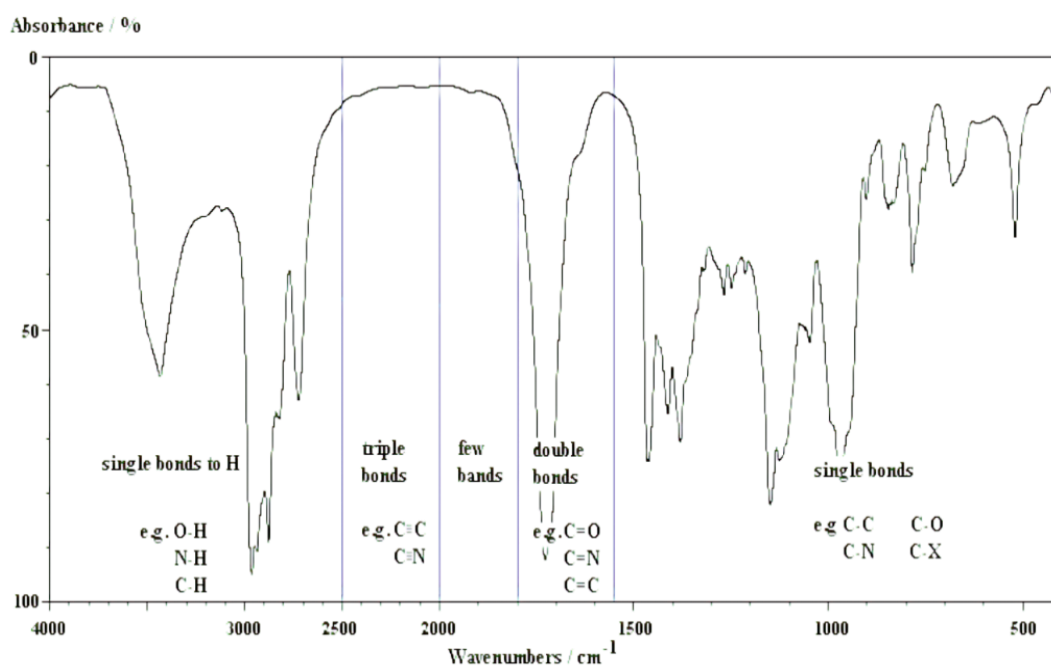


**Εικόνα 101.** Φασματογράφημα από το εργαστήριο, κατά την ώρα ανάλυσης με FT-IR των δειγμάτων και σύγκρισής τους σε εκπλυμένα και μη.

Στα κάτωθι γραφήματα που παρουσιάζονται τα washed και unwashed δείγματα σε αντιπαραβολή, εμφανίζονται, όπως στην ανωτέρω εικόνα, οι χαρακτηριστικοί δεσμοί άνθρακα, με τον πιο σημαντικό να είναι ο διπλός δεσμός, περίπου στο 1600  $\text{cm}^{-1}$  => **σχηματισμός των CNTs**.



## Instrument Parts



IR absorption range

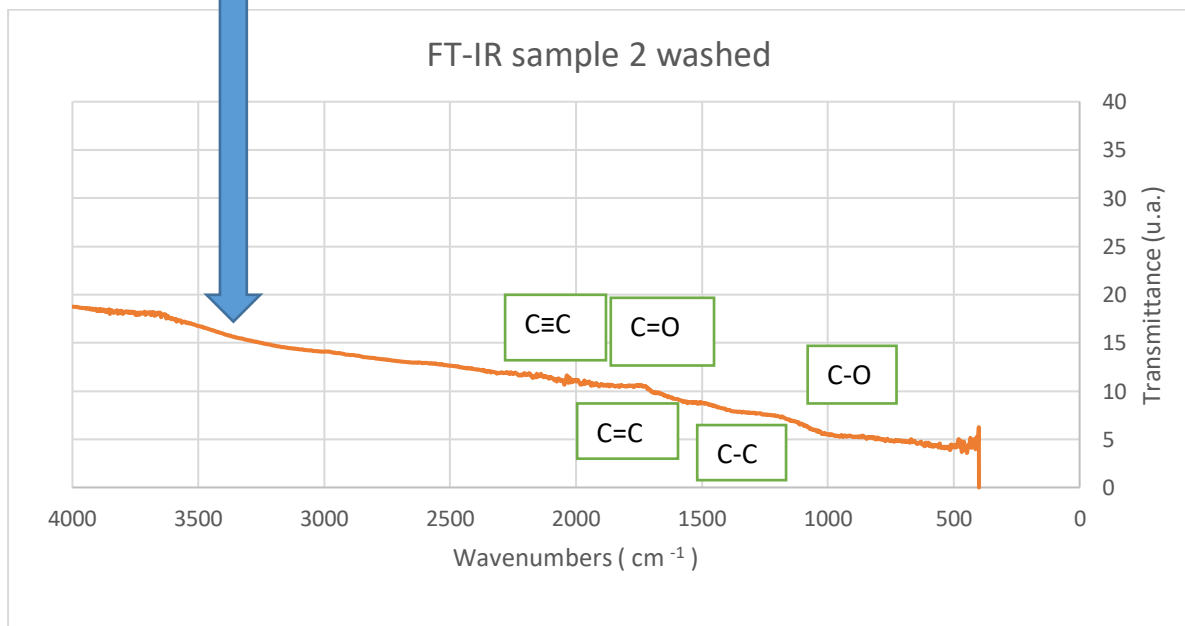
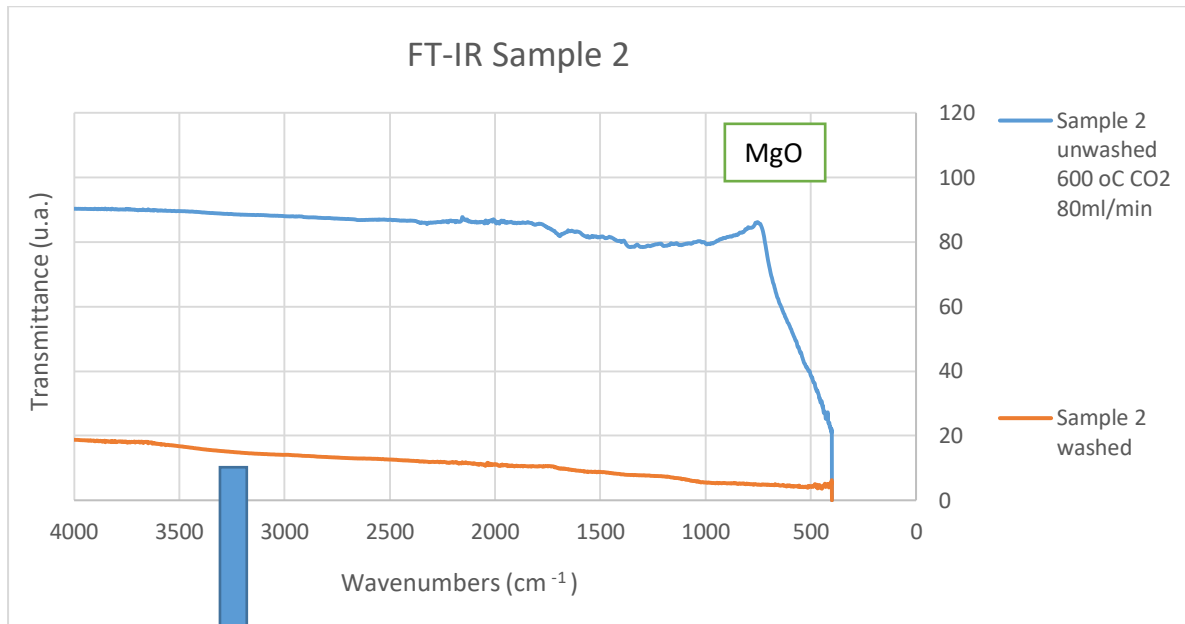
## Output Results

**Εικόνα 102.** Τυπικά μήκη κύματος απορρόφησης από χαρακτηριστικές ομάδες ενώσεων και απεικόνιση του οργάνου.

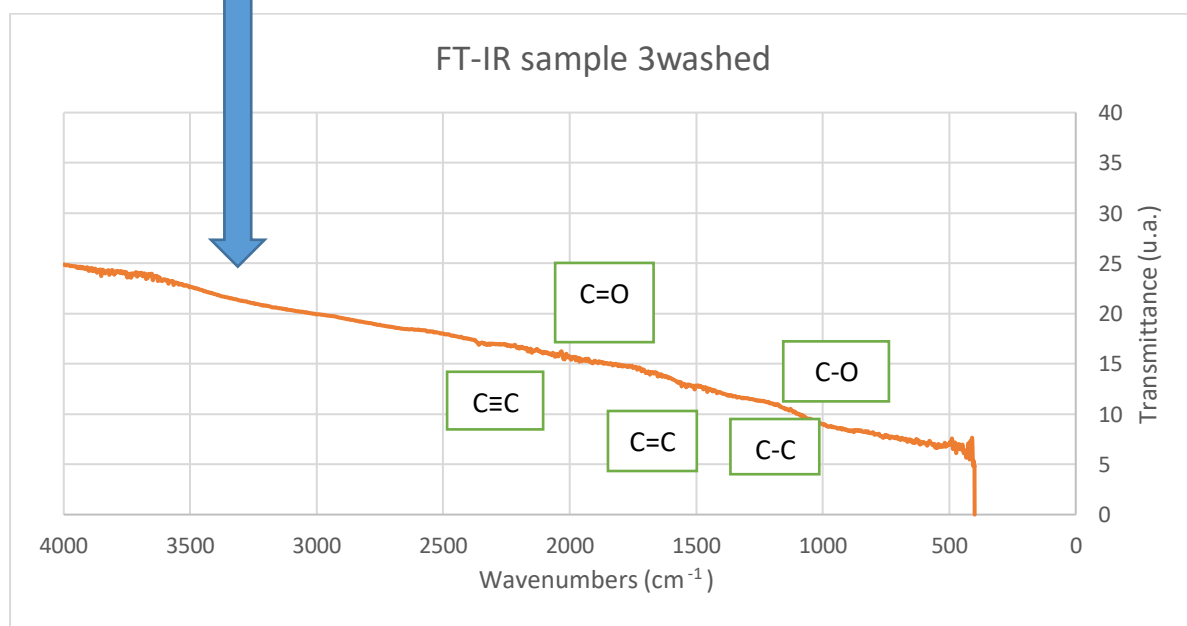
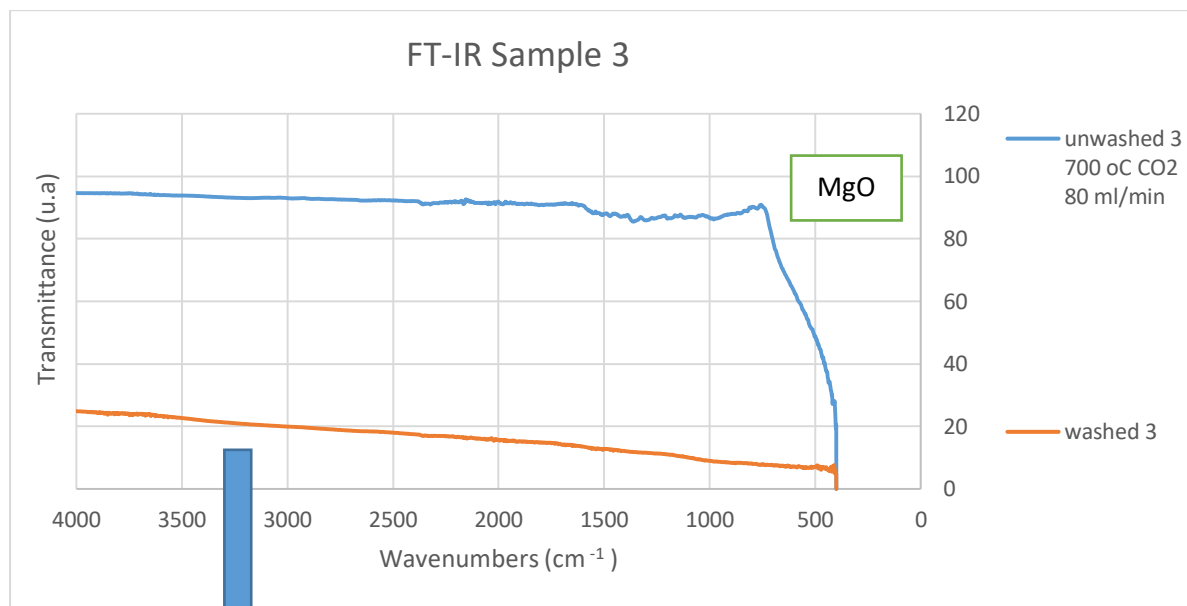
Στην επόμενη σελίδα εμφανίζεται, σε αντιπαραβολή, το φάσμα του ίδιου δείγματος πριν και μετά την έκλυση (σε όσα υπάρχουν και οι δύο αναλύσεις).

## SAMPLES

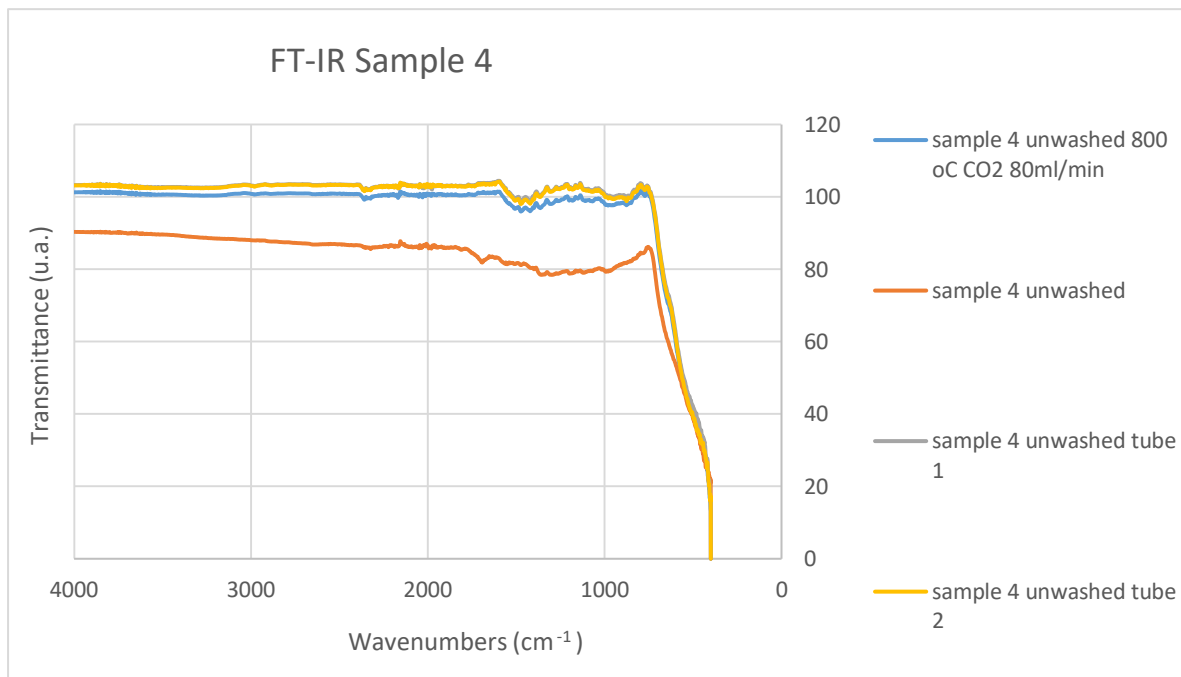
### Sample 2 FT-IR: Mg 600 °C - 80 ml/min CO<sub>2</sub>



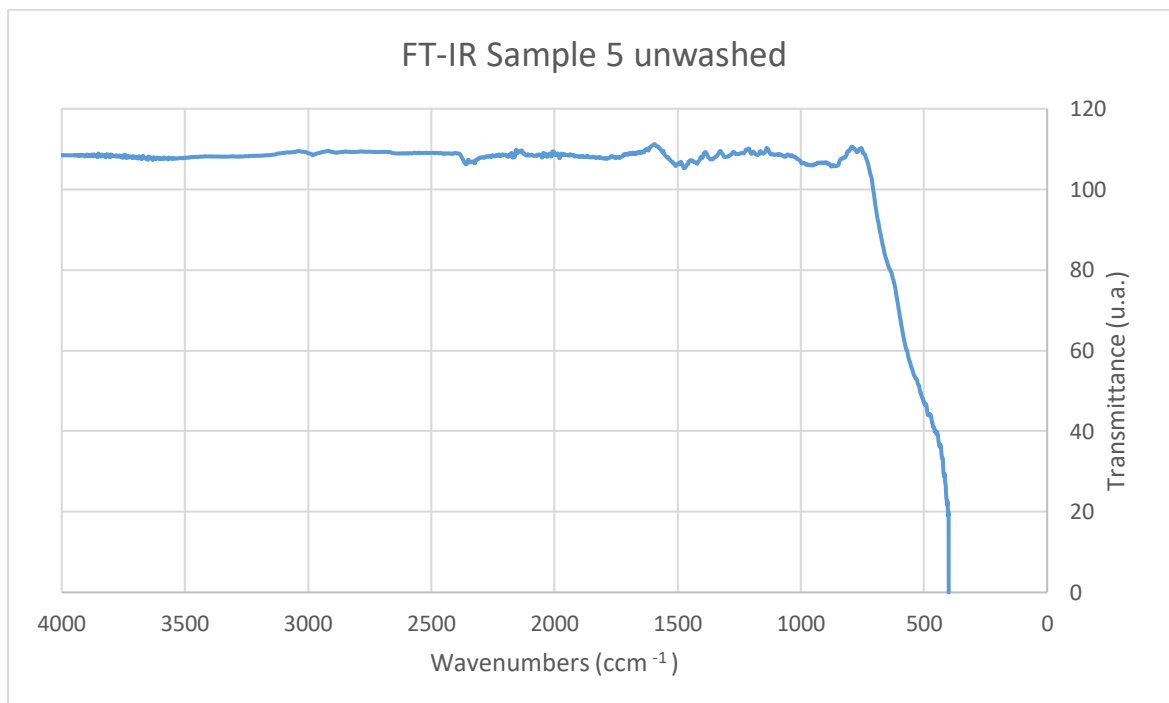
**Sample 3 XRD: Mg 700 °C - 80ml/min CO<sub>2</sub>**



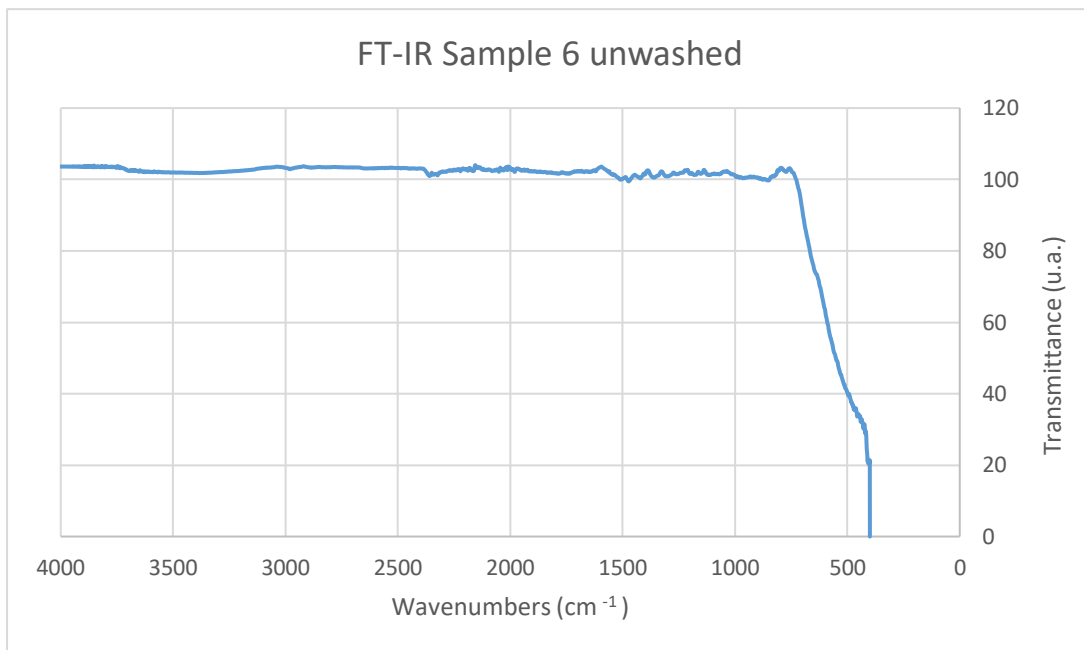
**Sample 4 FT-IR: Mg 800 °C 80ml/min CO<sub>2</sub>**



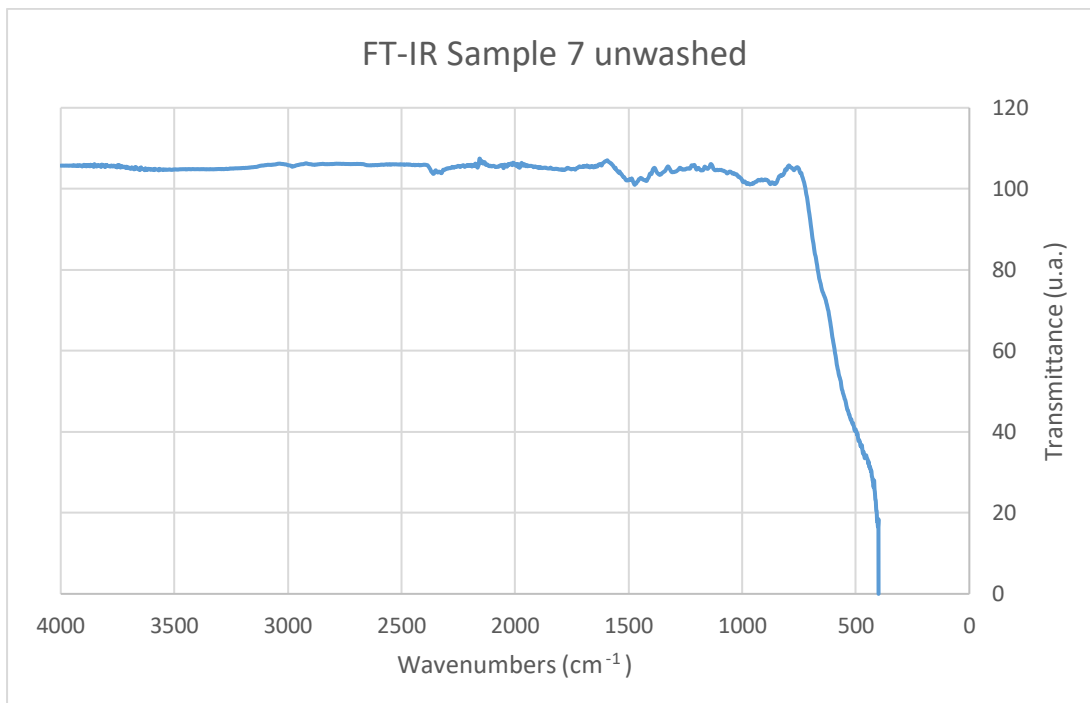
**Sample 5 FT-IR: Mg 800 °C - 1CO<sub>2</sub>:4Ar 20-80 ml/min**



**Sample 6 FT-IR: Mg 800 °C - Ar 100ml/min**

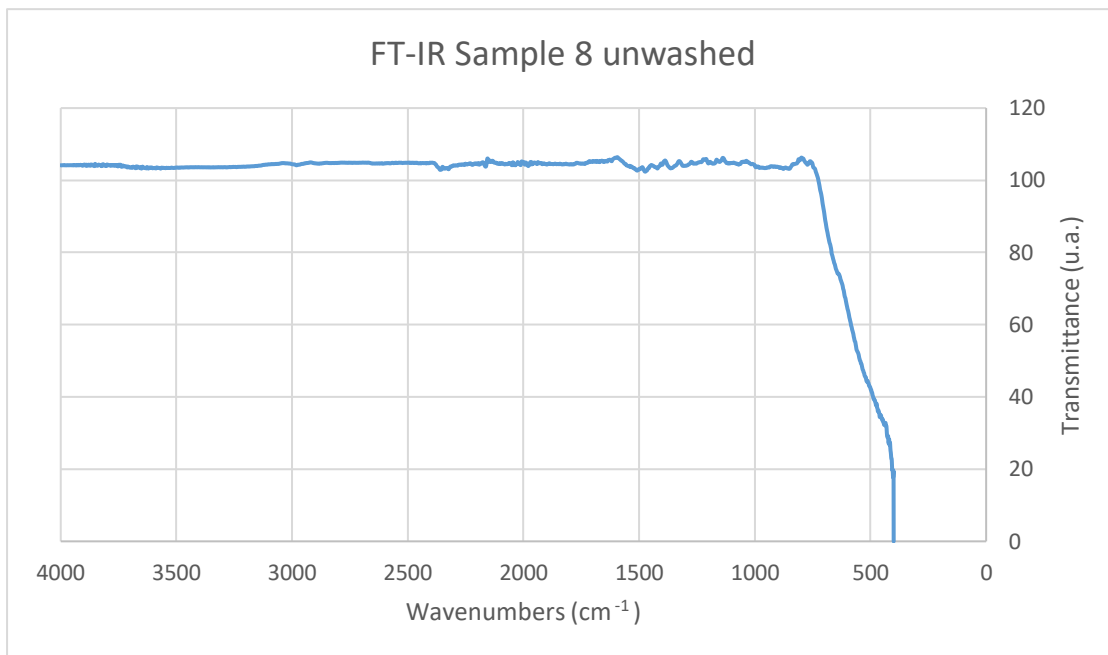


**Sample 7 FT-IR: Mg 800 °C - 1CO<sub>2</sub>:1Ar 50ml/min**

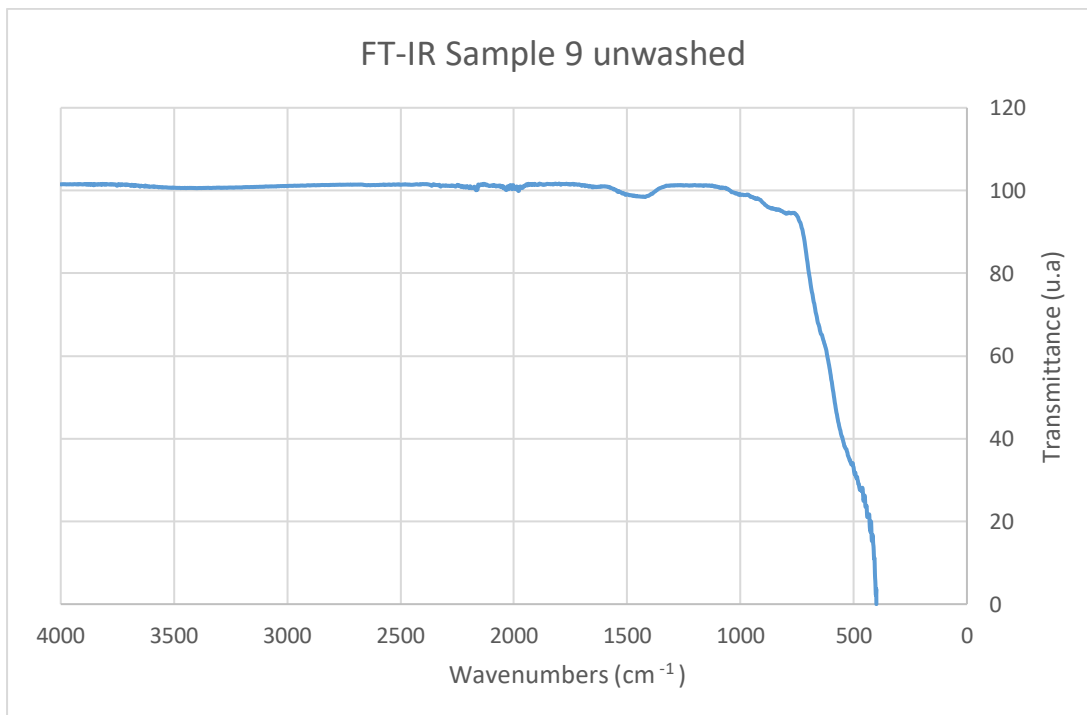




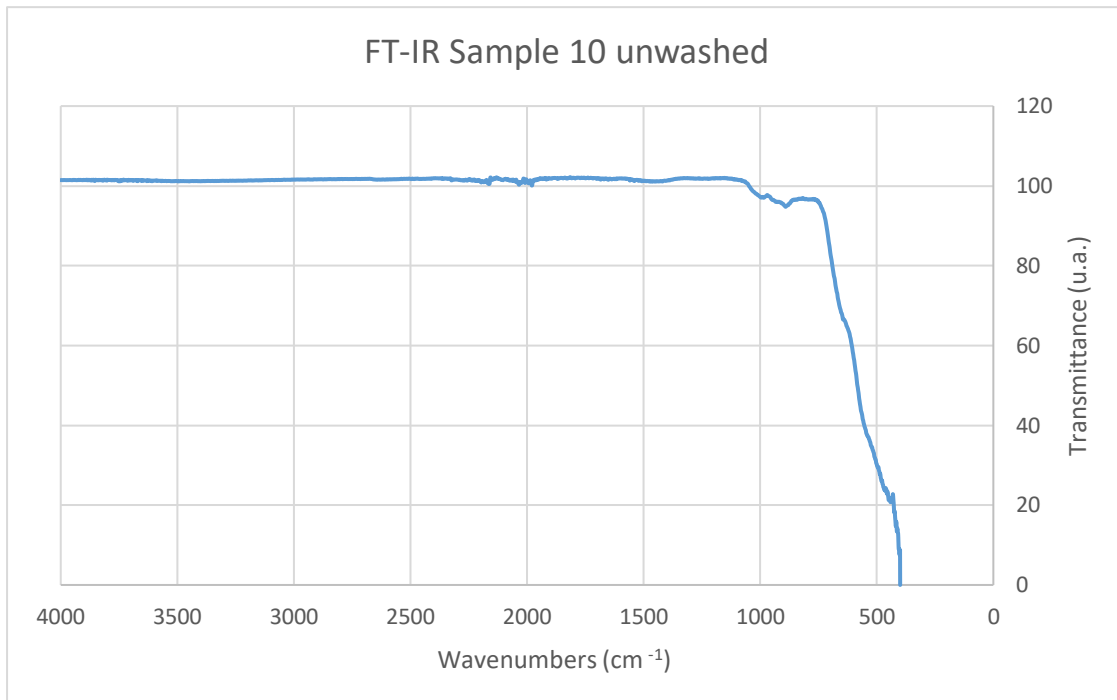
**Sample 8 FT-IR:** Mg 800 °C - 4CO<sub>2</sub>:1Ar 80-20 ml/min



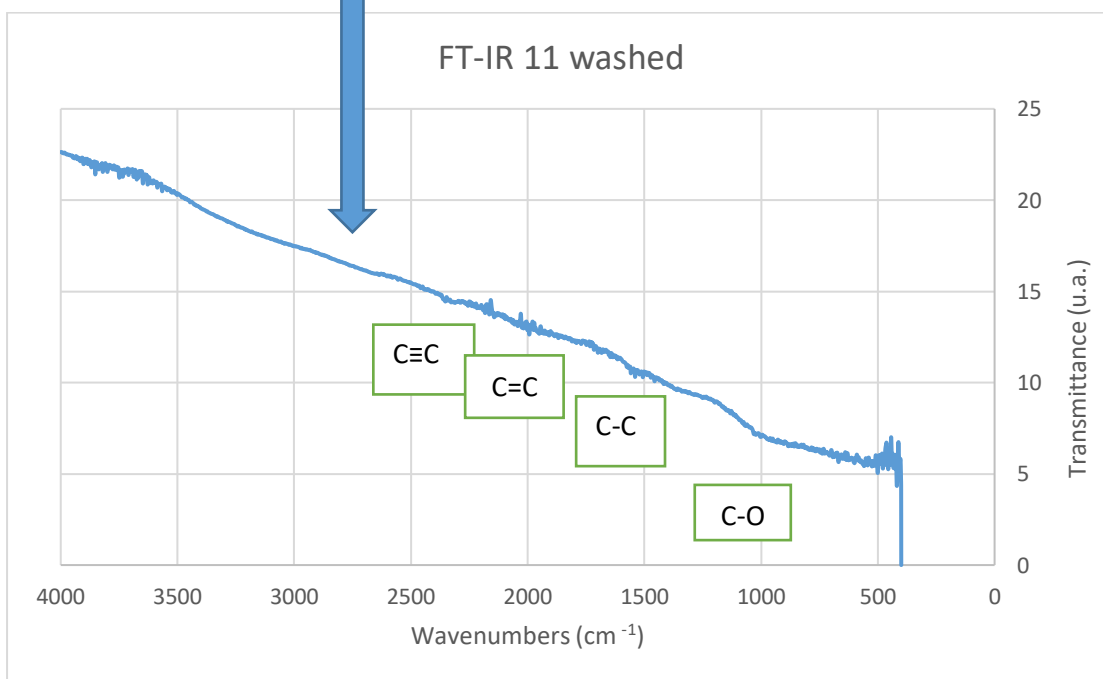
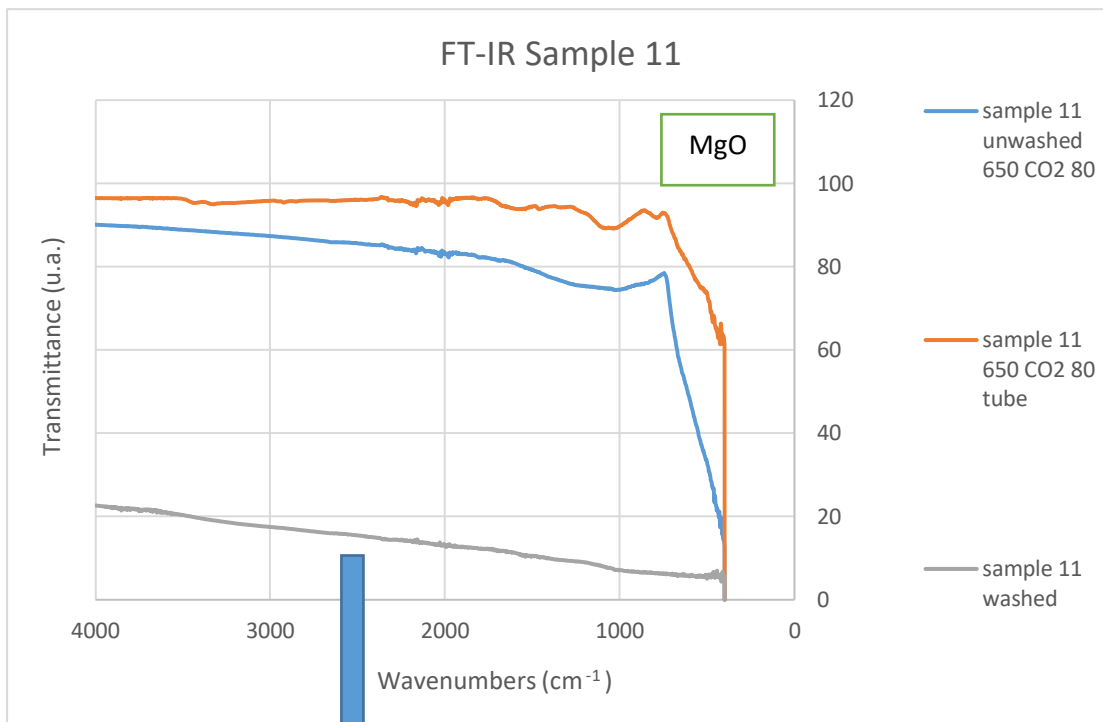
**Sample 9 FT-IR:** Mg 900 °C 4CO<sub>2</sub>:1Ar 40-10ml/min



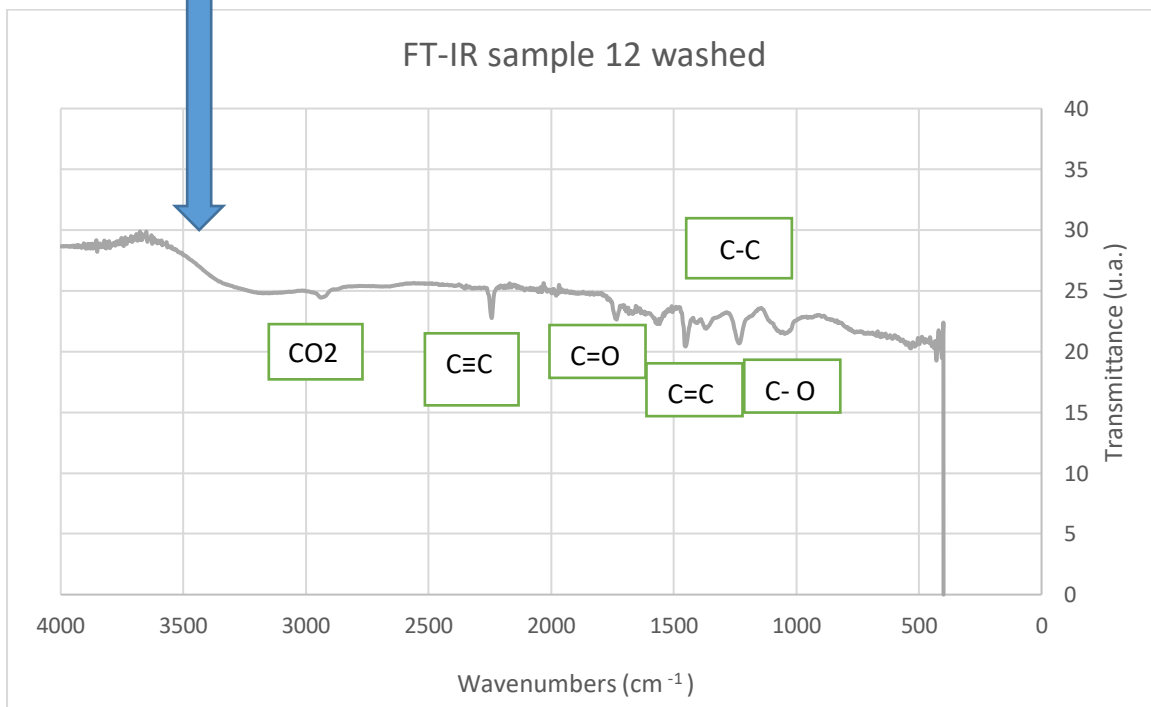
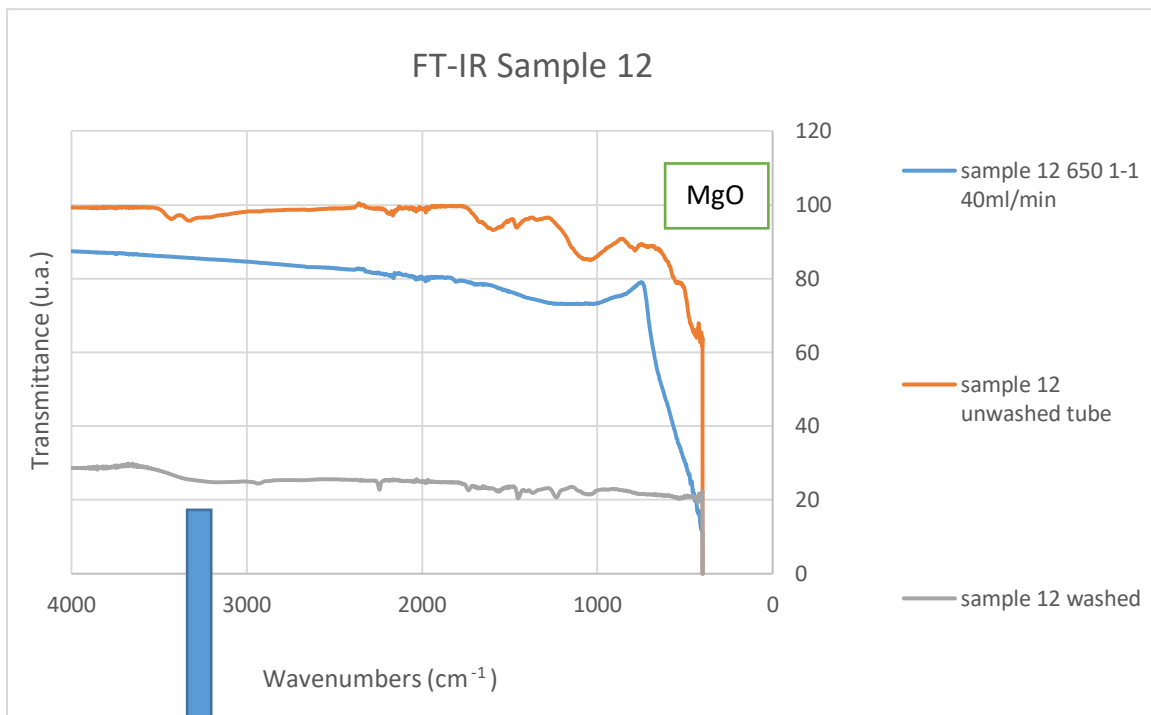
**Sample 10 FT-IR:** Mg 1000 °C – 4 CO<sub>2</sub>: 1 Ar 40-10 ml/min



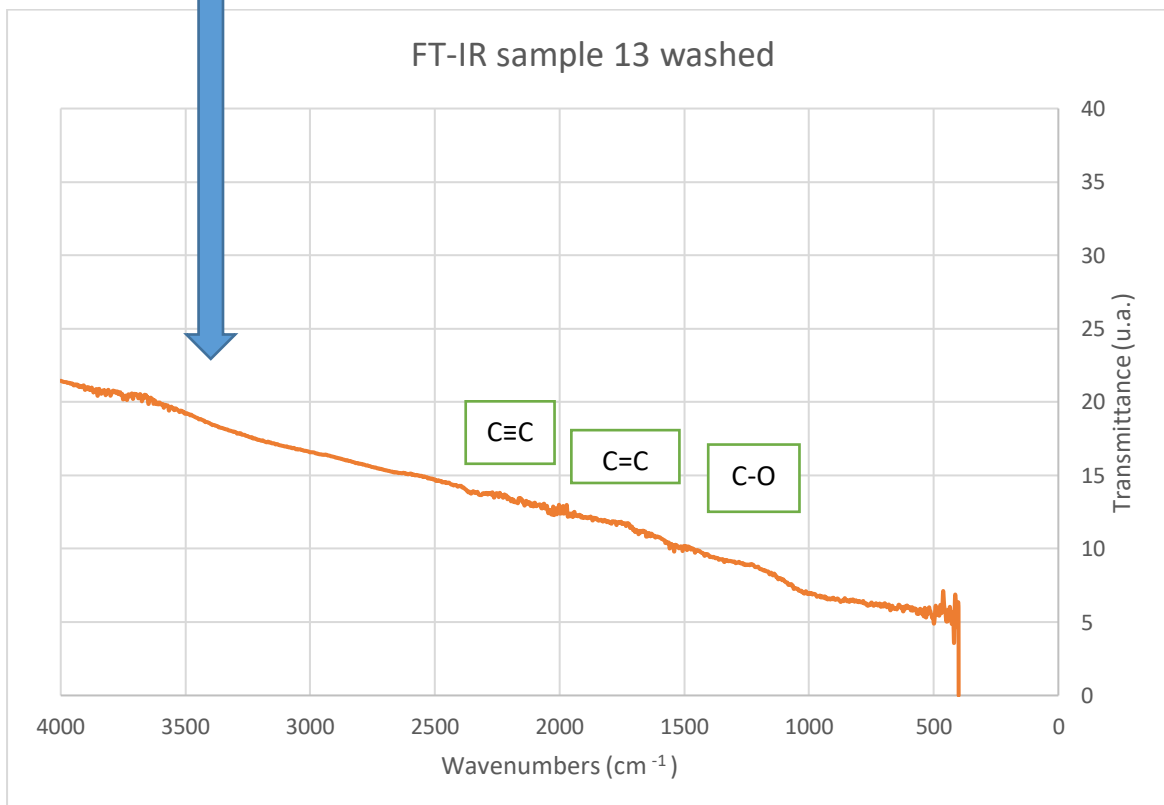
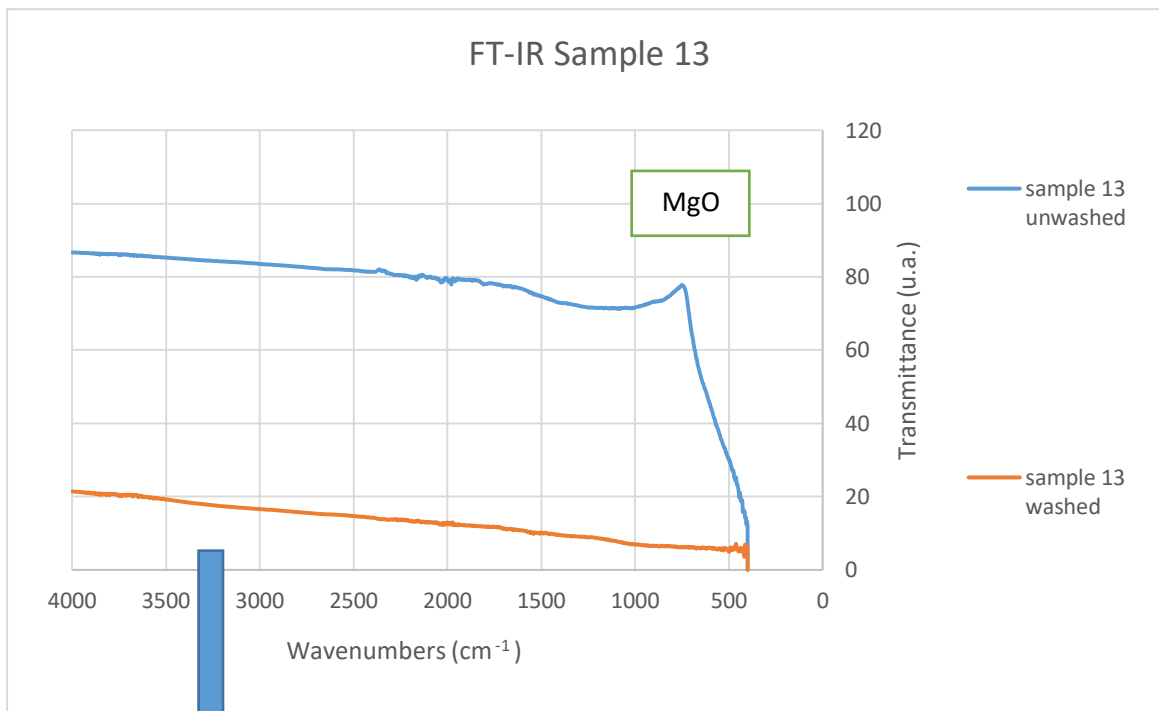
**Sample 11 FT-IR: Mg650 °C - CO<sub>2</sub> 80 ml/min**



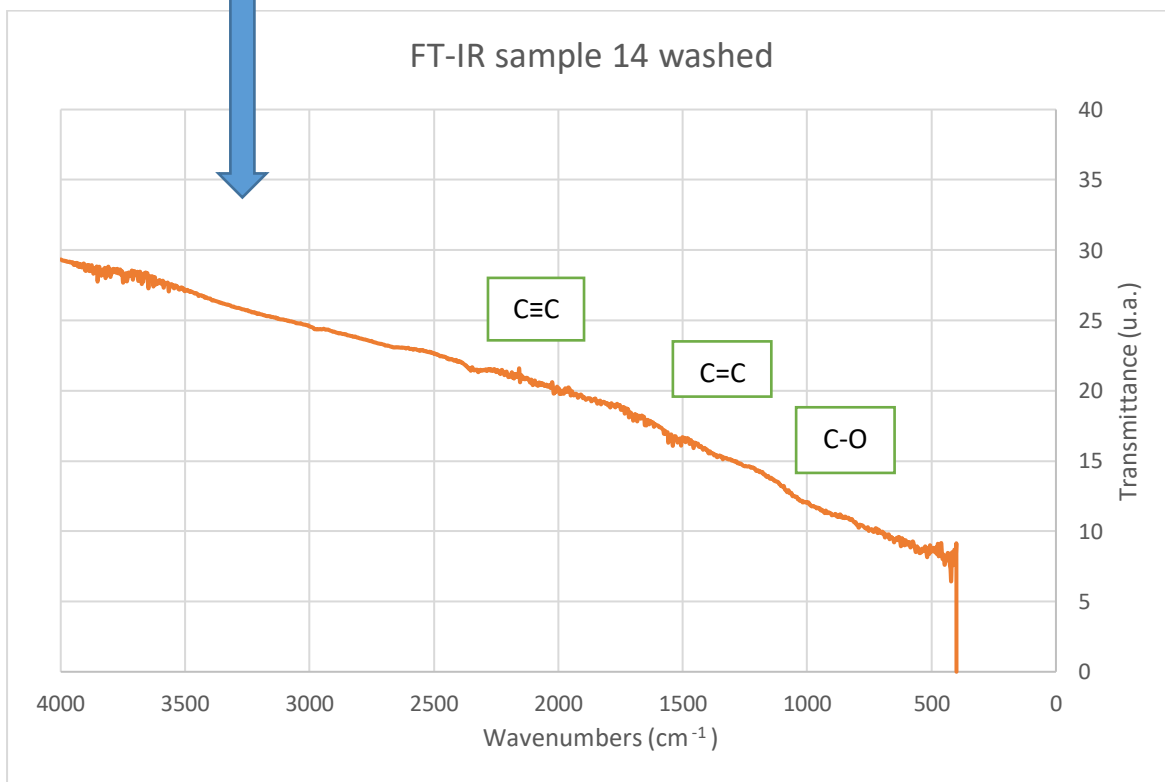
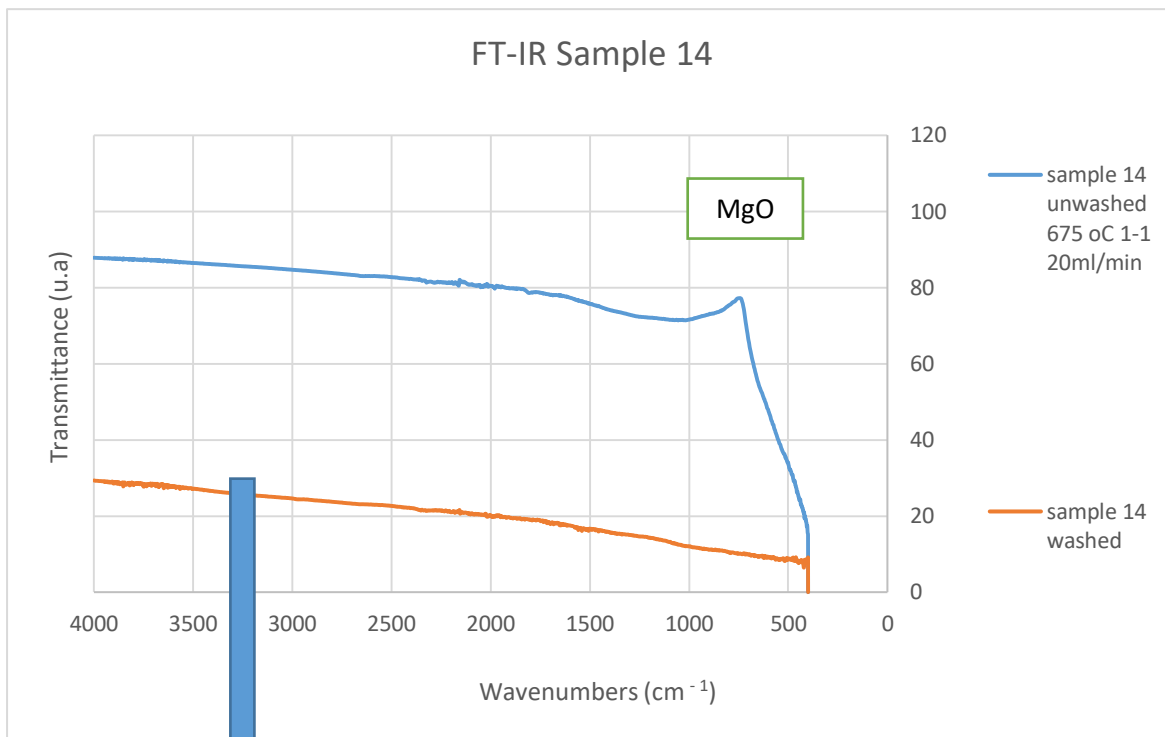
**Sample 12 FT-IR: Mg 650 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min**



**Sample 13 FT-IR: Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min**



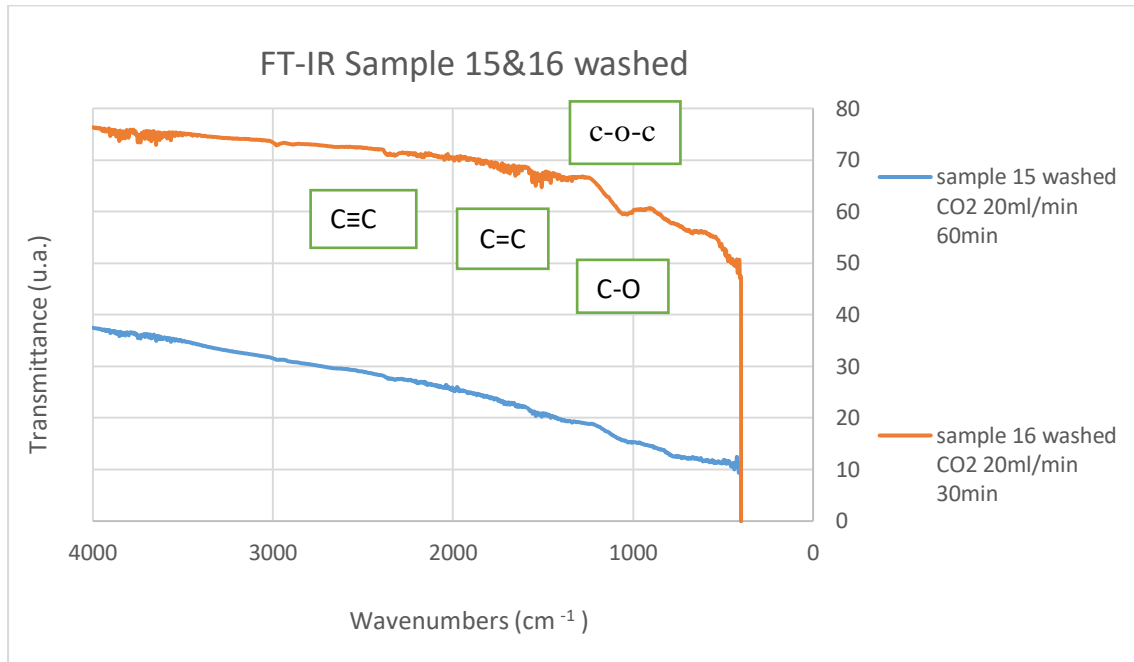
**Sample 14 FT-IR: Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 20-20 ml/min**



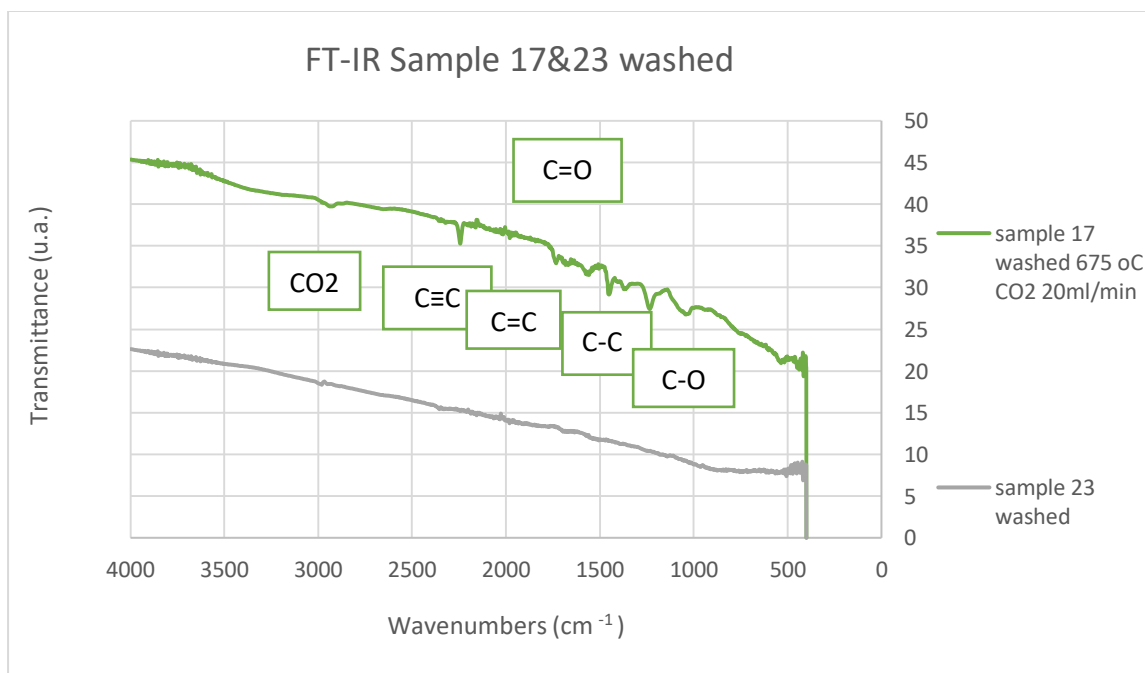
## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΒΑΣΕΙ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

**Sample 15 & Sample 16 FT-IR:** Mg 800 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub>

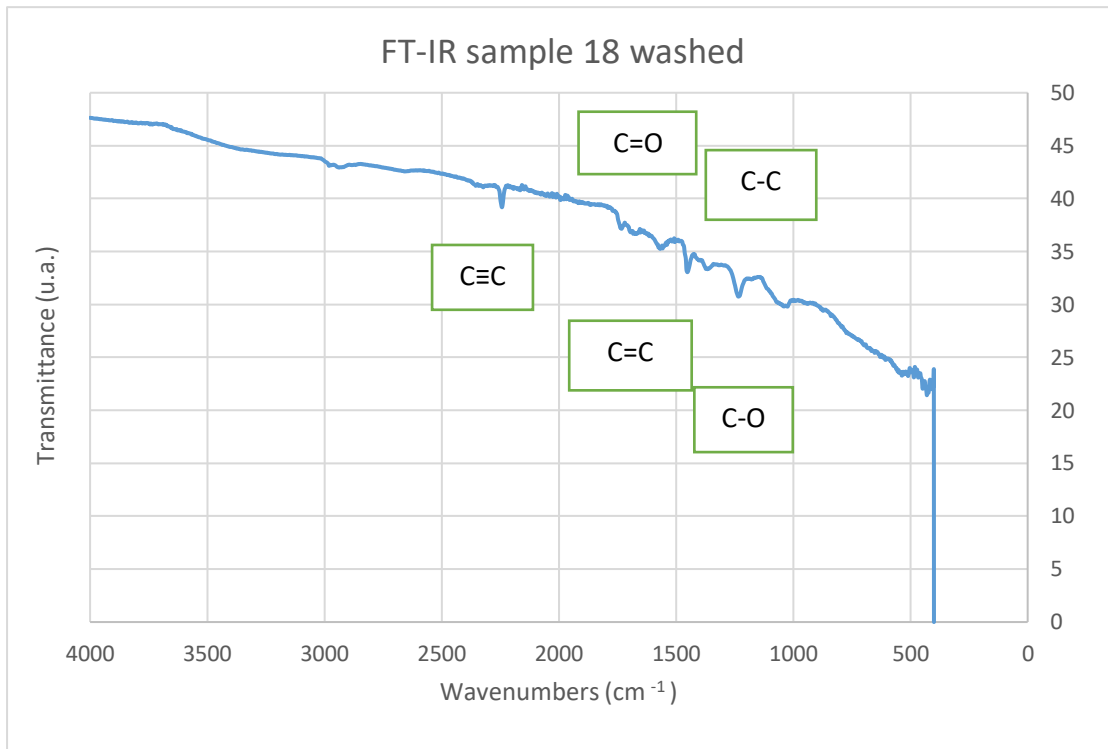
**60 min & 30 min** αντίστοιχα - Ίδιες συνθήκες, διαφορετικός χρόνος αντίδρασης



**Sample 17 & 23 FT-IR :** Mg 675 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub>, **30min & 60min**

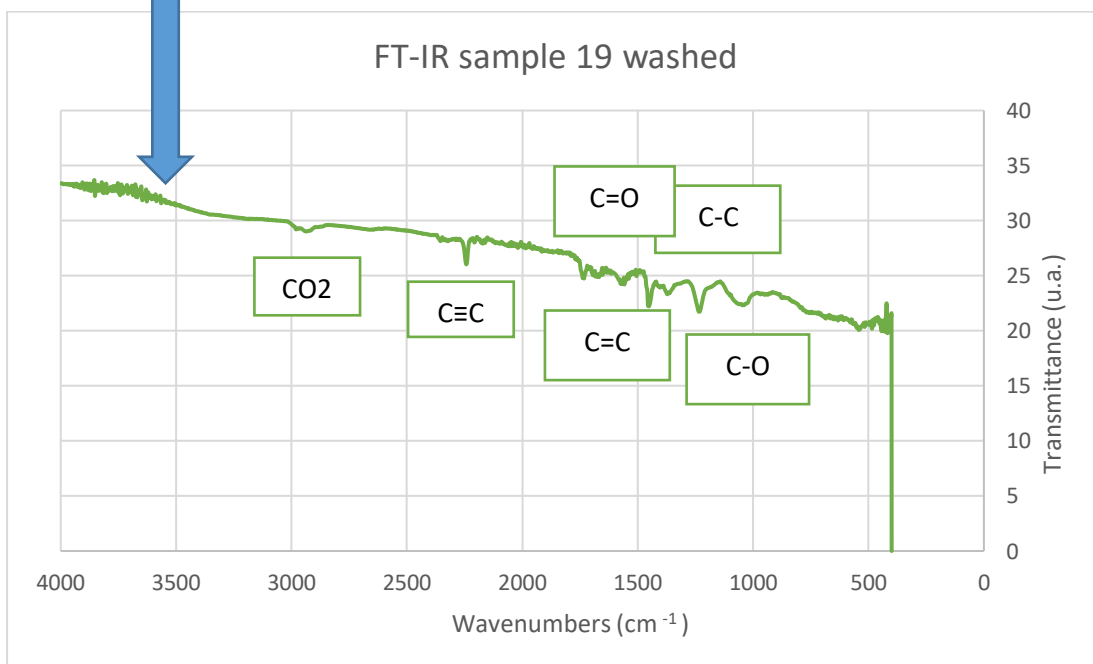
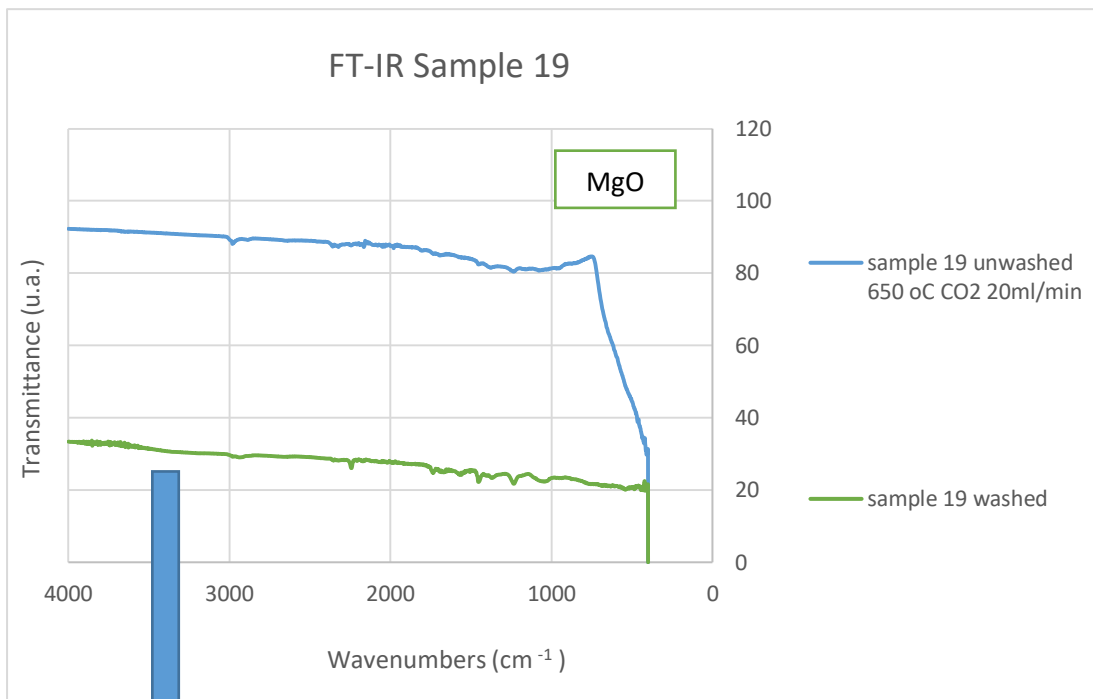


**Sample 18 FT-IR: Mg 600 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub>**

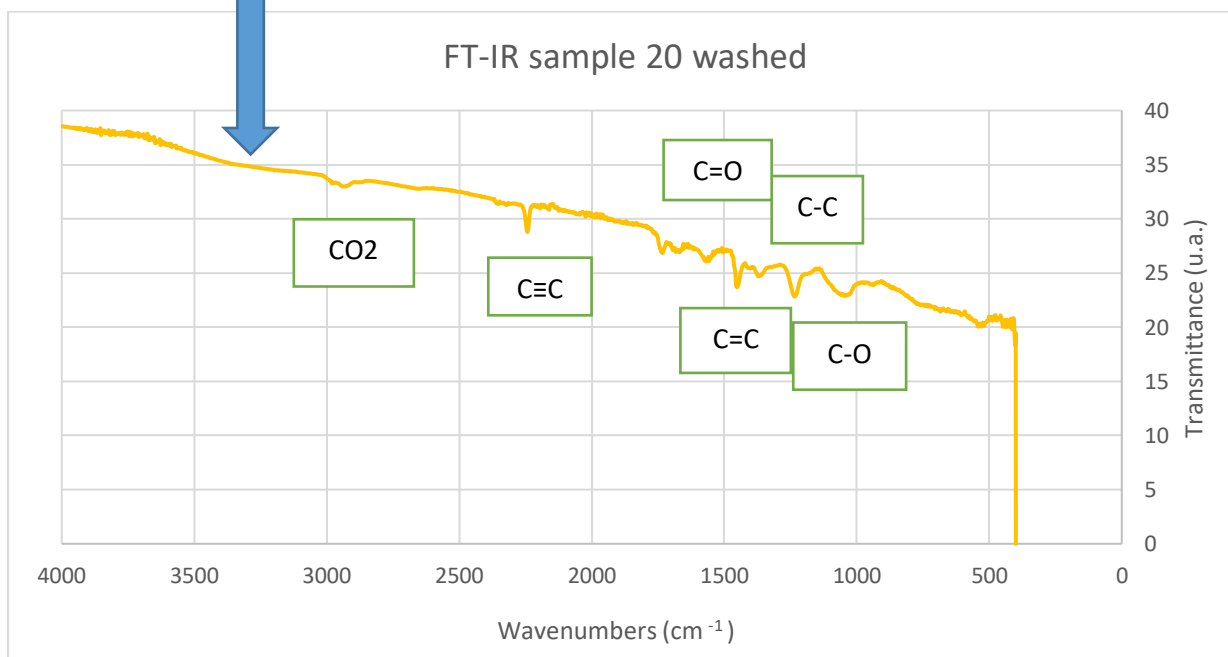
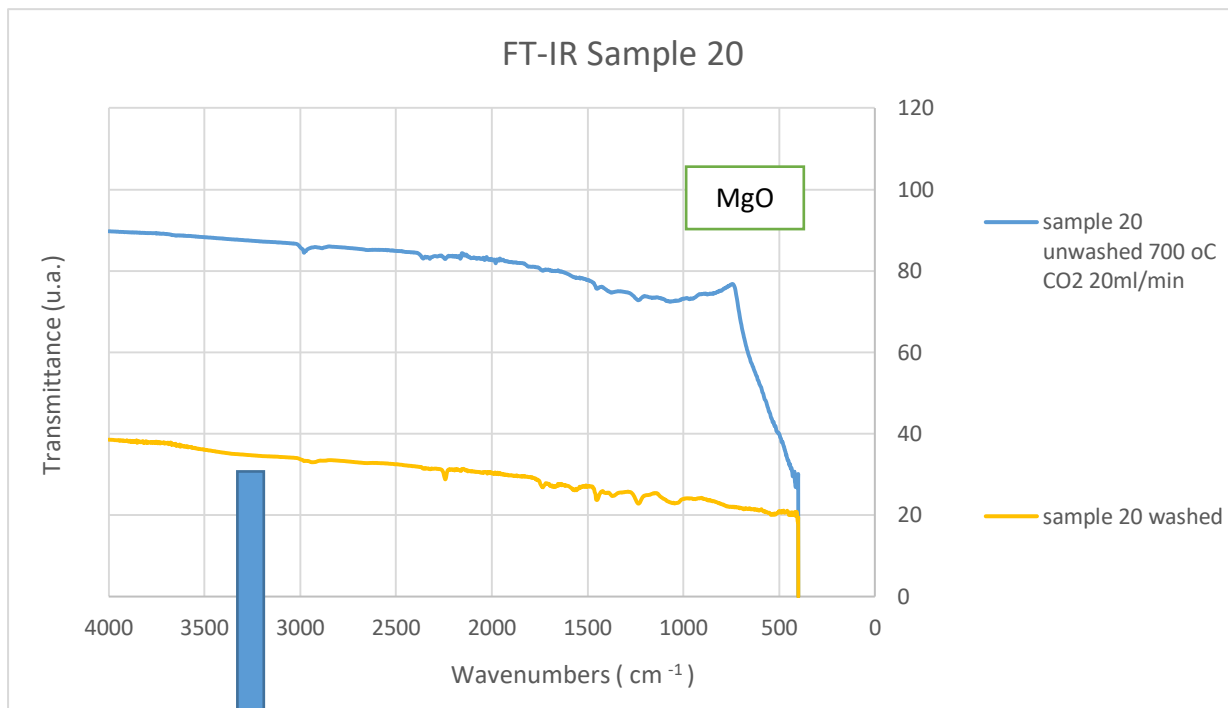




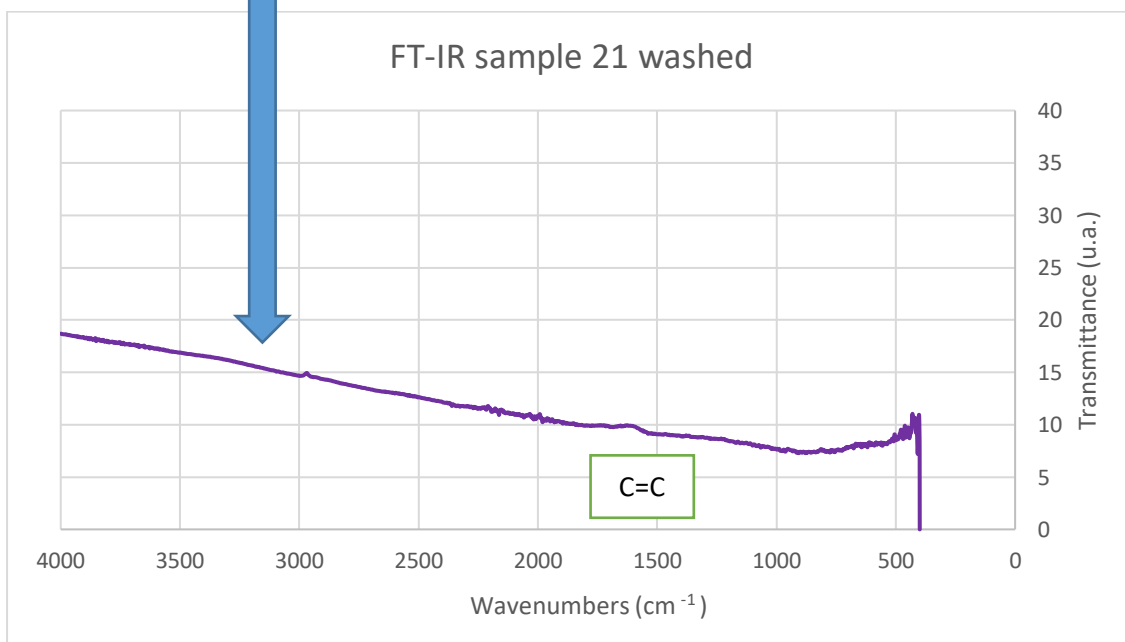
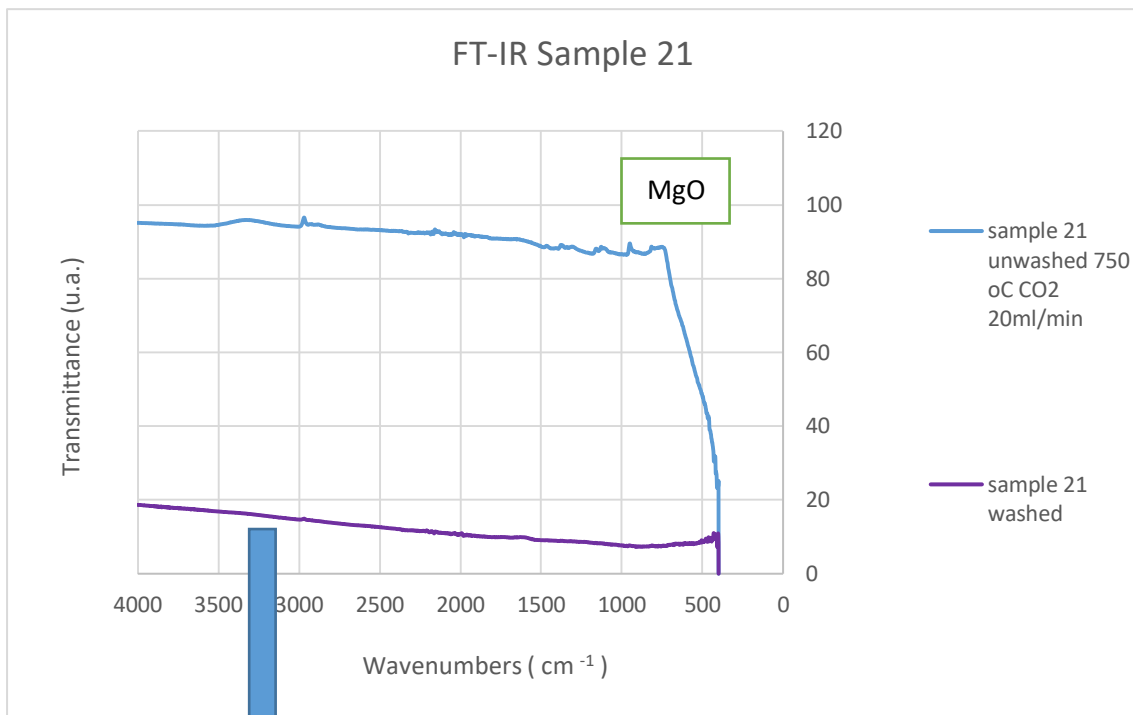
**Sample 19 FT-IR: Mg 650 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub>**



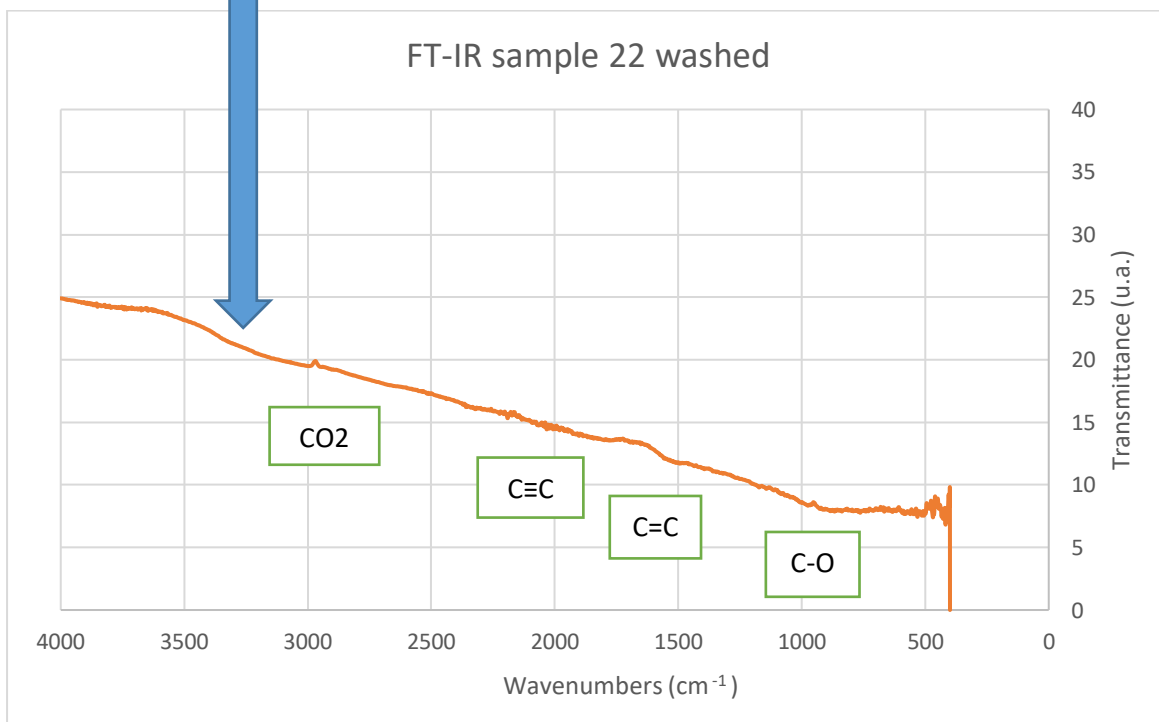
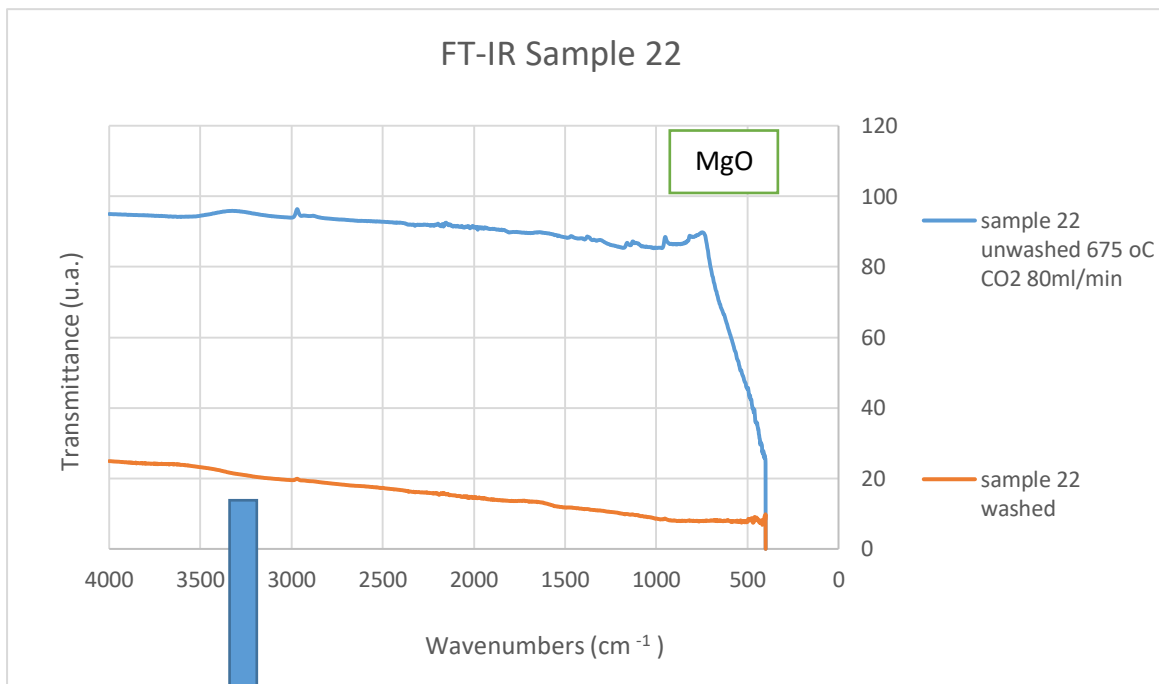
Sample 20 FT-IR: Mg 700 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub>



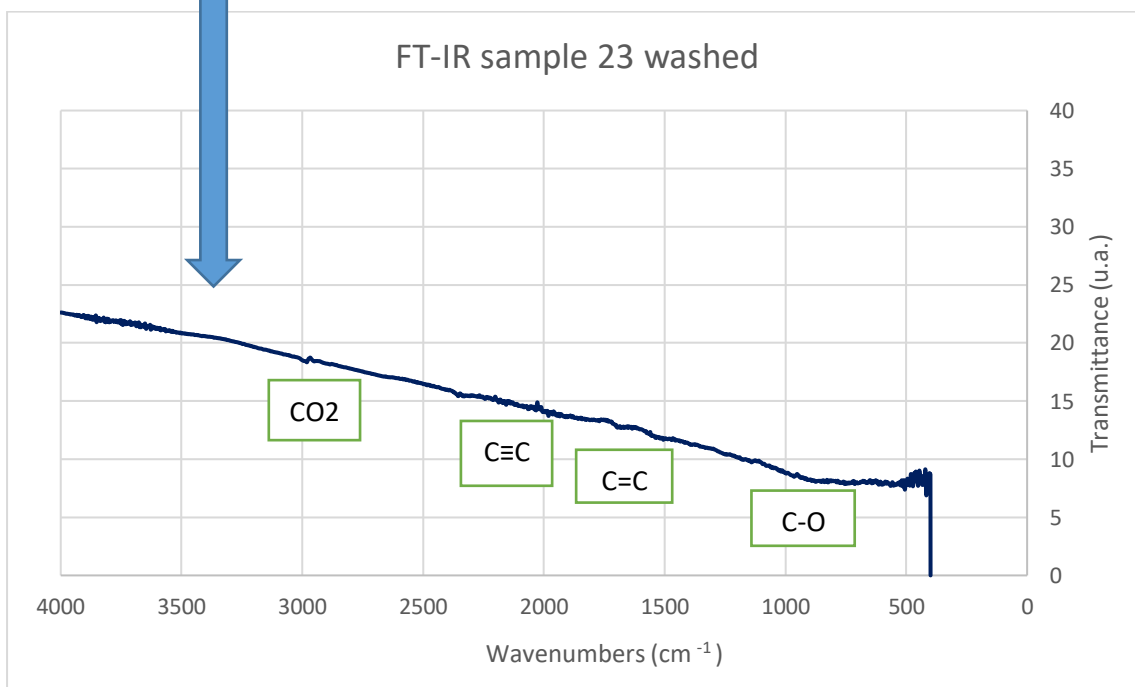
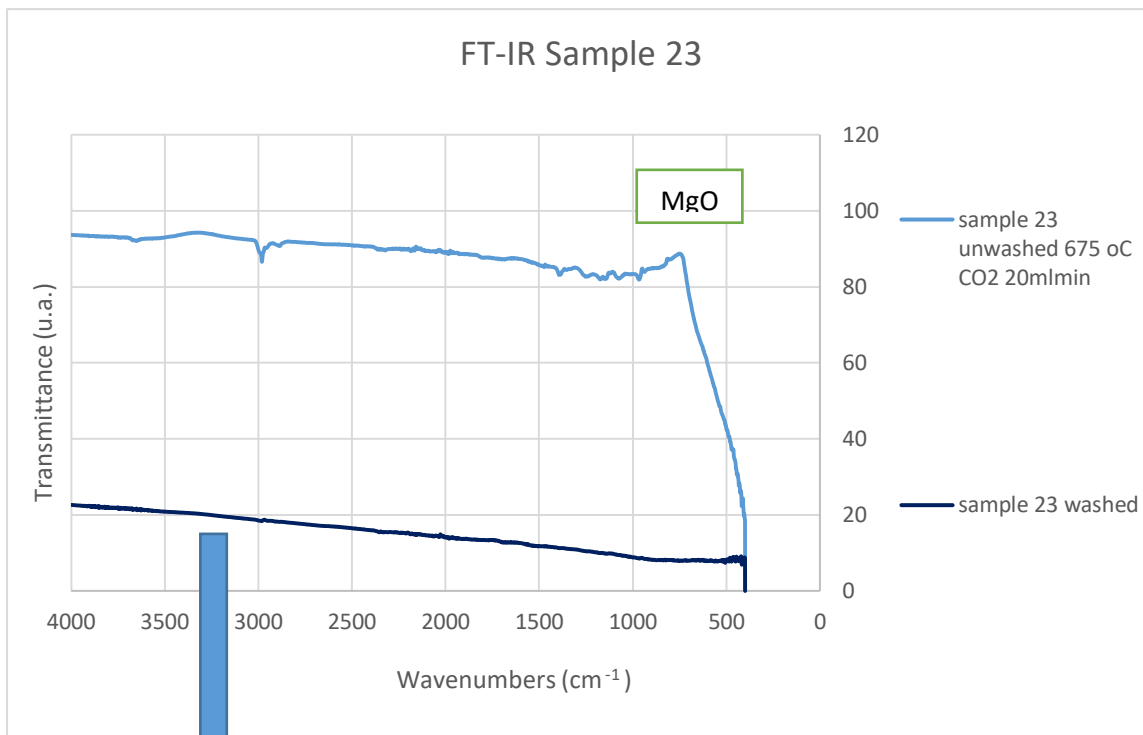
**Sample 21 FT-IR: Mg 750 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub>**



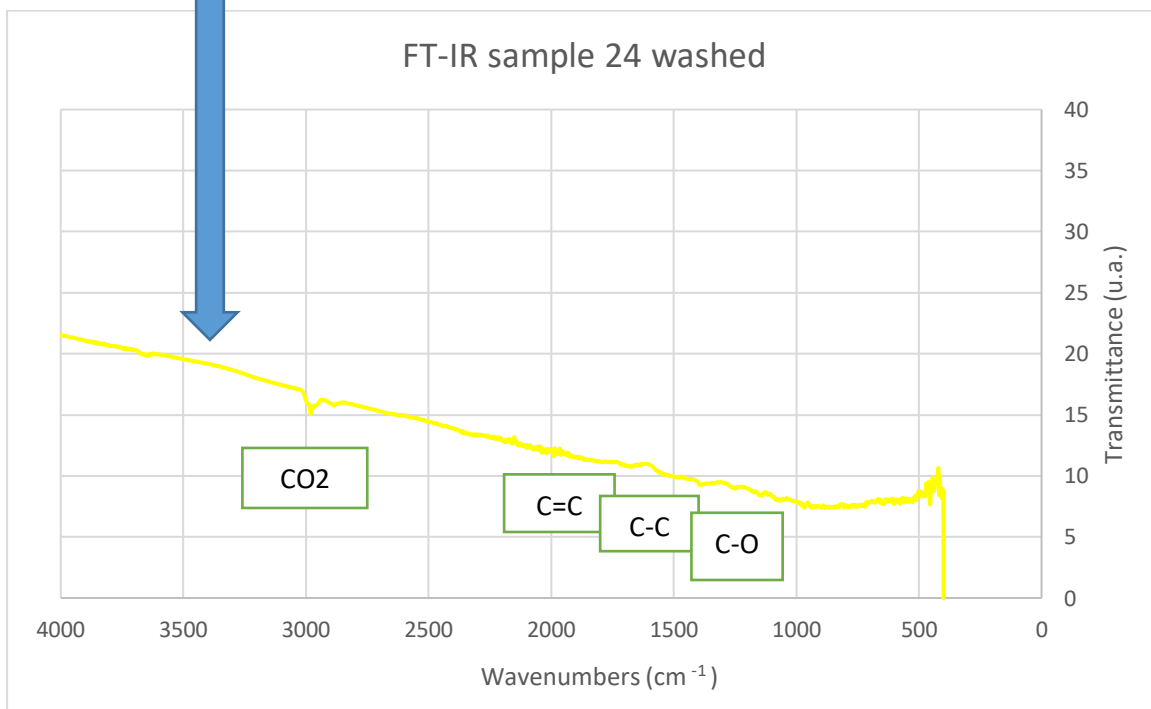
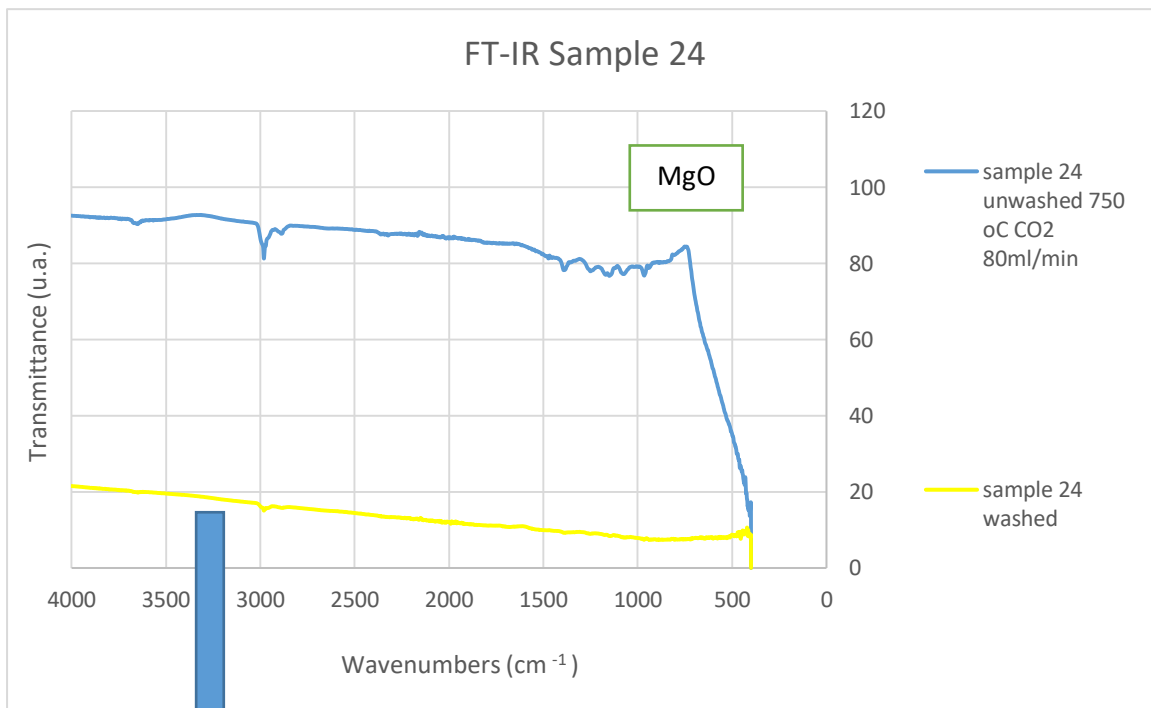
**Sample 22 FT-IR: Mg 675 °C - 80 ml/min CO<sub>2</sub>**



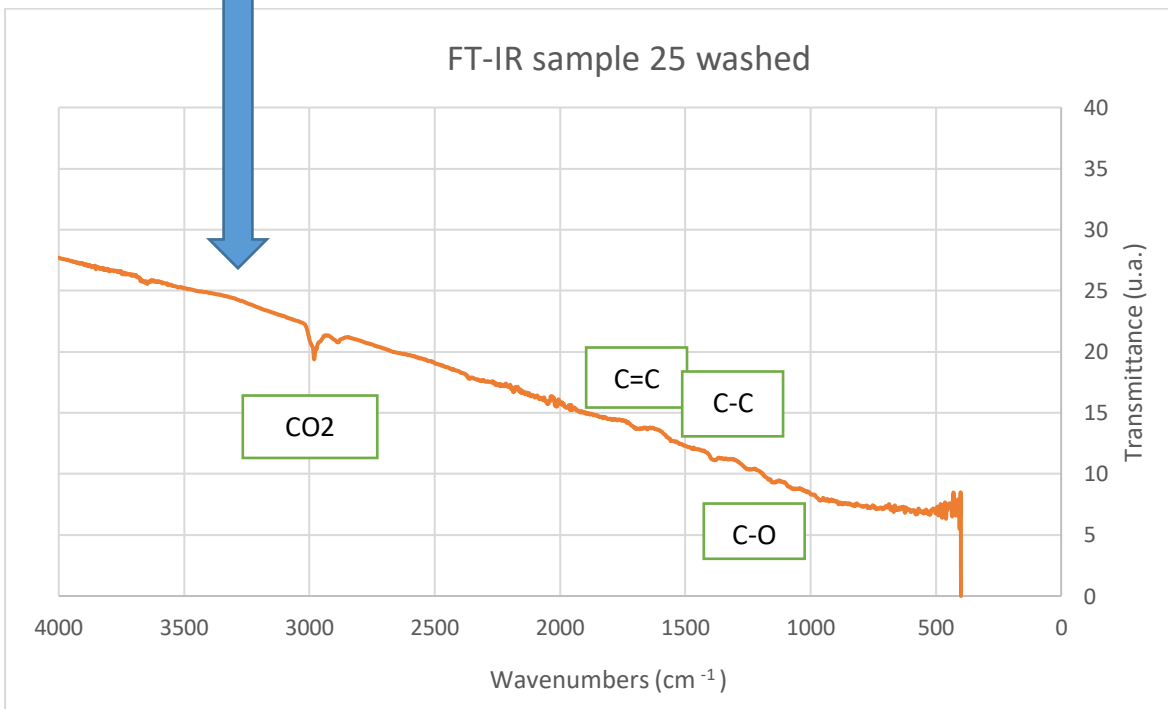
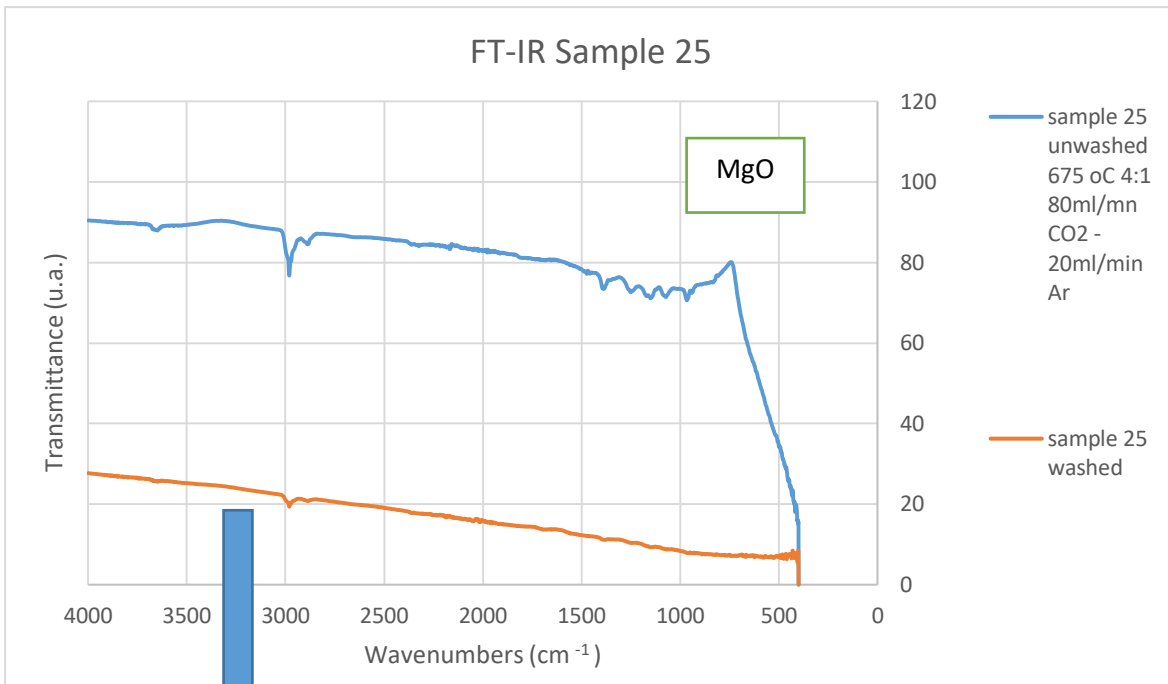
**Sample 23 FT-IR: Mg 675 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub> 60min**



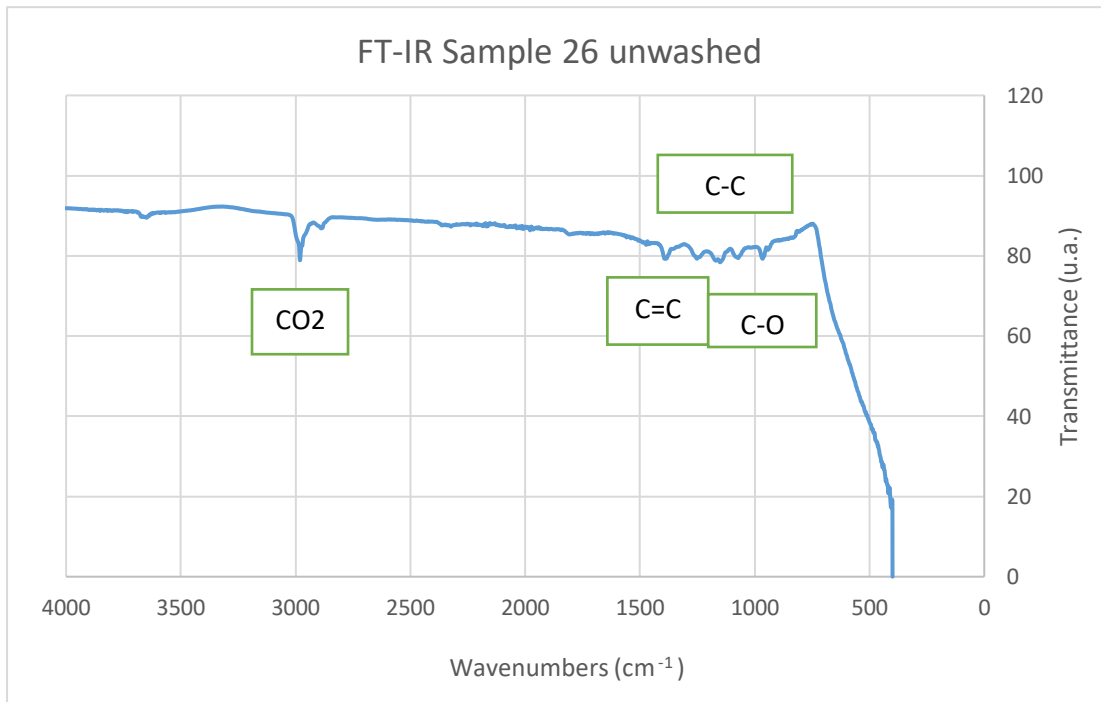
**Sample 24 FT-IR: Mg 750 °C - 80 ml/min CO<sub>2</sub>**



**Sample 25 FT-IR: Mg 675 °C 4CO<sub>2</sub>:1Ar 80-20 ml/min**



**Sample 26 FT-IR:** Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:4Ar 20-80 ml/min

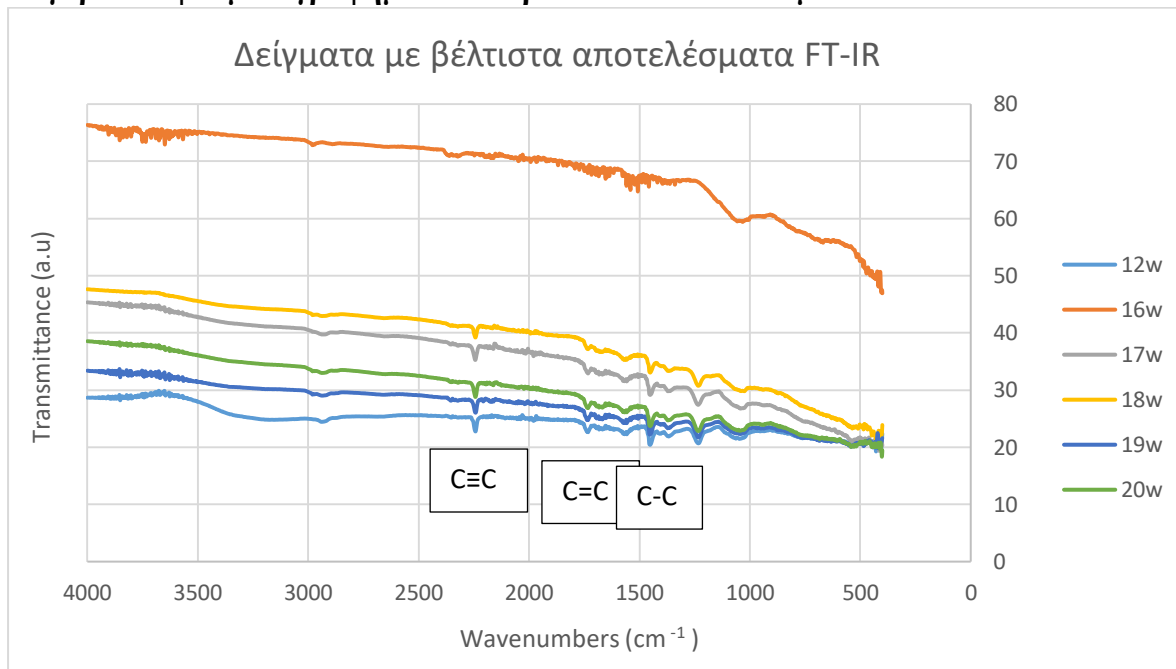




## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΒΑΣΕΙ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ

Τα εκπλυμένα δείγματα με τα καλύτερα αποτελέσματα FT-IR, από όλα τα θερμοκρασιακά εύρη του πειράματος συγκεντρώνονται κάτωθι προς σύγκριση.

### Συγκριτικό φασματογράφημα FT-IR βέλτιστων αποτελεσμάτων



Σύμφωνα με τον πίνακα των σχηματιζόμενων δεσμών (πίνακας 13) κατά το πείραμα CVD, στο ανωτέρω φασματογράφημα σε όλα τα δείγματα πλην του #16 ταυτοποιούνται οι εξής δεσμοί με διαφορετική ένταση διαπερατότητας: **C-O με κυματάριθμο 1100 cm<sup>-1</sup> απλός δεσμός, C-C με κυματάριθμο 1250 cm<sup>-1</sup> απλός δεσμός, C=C με κυματάριθμο 1450 cm<sup>-1</sup> - διπλός δεσμός, C=C με κυματάριθμο 1600 cm<sup>-1</sup> διπλός δεσμός, C=O με κυματάριθμο 1750 cm<sup>-1</sup> διπλός δεσμός και τριπλός δεσμός άνθρακα C≡C με κυματάριθμο 2250 cm<sup>-1</sup>.**

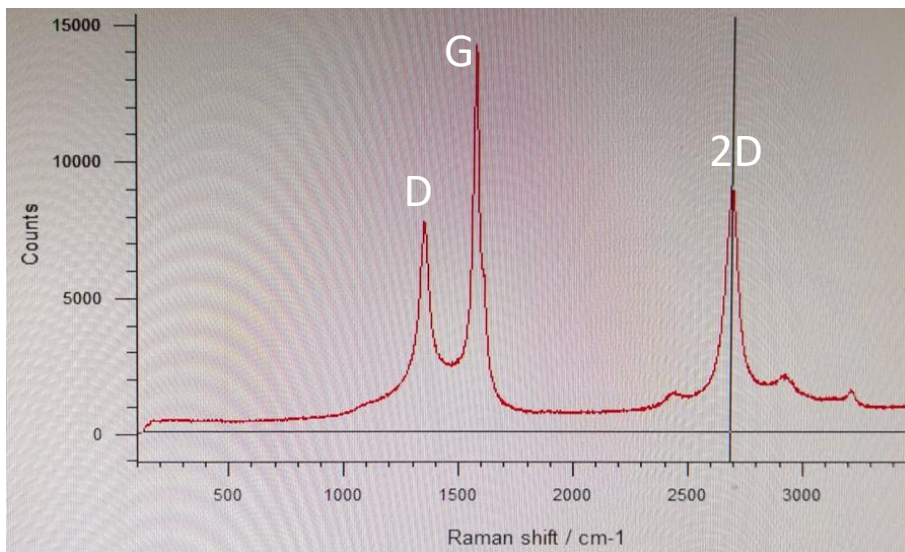
Τα αποτελέσματα με σειρά βέλτιστου δείγματος (σειρά μειούμενης έντασης διαπερατότητας), εφόσον όλα παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των δεσμών άνθρακα (με τον πιο σημαντικό να είναι ο διπλός δεσμός), είναι τα εξής: **18, 17, 20, 19, 12 και 16.**

Επομένως, **ως καλύτερο παρουσιάζεται το δείγμα του πειράματος 18**, με τις εξής συνθήκες: 600°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 60min χρόνος αντίδρασης. Έπειτα, ακολουθεί το δείγμα 17: 675°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 30min χρόνος αντίδρασης. Ακολουθώντας, το δείγμα του πειράματος #20 με τις εξής παραμέτρους 700°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 60min χρόνος αντίδρασης. Στη συνέχεια, το δείγμα 19: 650°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 60min χρόνος αντίδρασης και το δείγμα 12, με συνθήκες 1CO<sub>2</sub>:1Ar με ροή 40ml/min και ίδιο χρόνο αντίδρασης. Τέλος, το δείγμα 16, το οποίο δημιουργήθηκε στους 800°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 30min χρόνος αντίδρασης. Εξάγονται τα γενικά αποτελέσματα, ότι μια χαμηλή ροή διοξειδίου του άνθρακα, διασφαλίζει την δημιουργία νανοανθράκων στο υπόστρωμα μαγνησίου 20-40ml/min. Επιπλέον, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο χρόνος αντίδρασης μπορεί ακόμα και να υποδιπλασιαστεί και να παρθούν παρόμοια αποτελέσματα χαρακτηρισμού του υλικού.

Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία, η οποία θα χαρακτηριστεί ως βέλτιστη, εξαρτάται από τους δύο ανωτέρω προαναφερθέντες παράγοντες, και κυμαίνεται από 600-800° C.

### III. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Φασματοσκοπία Raman δεν πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα, όπως και στις υπόλοιπες μεθόδους χαρακτηρισμού, λόγω οικονομίας εργαστηριακού χρόνου. Έλαβε χώρα επιλεκτικά σε εκπλυμένα και μη δείγματα. Παρατίθενται οι μετρήσεις, καθότι σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν περισσότερες από μία για την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων, αλλά και για να διαπιστωθεί πως παίζει ρόλο ακόμα και το σημείο του σκαφιδίου από όπου πάρθηκε δείγμα προς ανάλυση (άκρα εισόδου εξόδου – κέντρο). Μερικά παρουσιάζουν λίγο διαφορετική σύσταση στο σημείο εισόδου του φέροντος αερίου και στο σημείο εξόδου αυτού.



Εικόνα 103. Εργαστηριακή φωτογραφία φάσματος κατά τη διάρκεια ανάλυσης δείγματος\_CVD με Raman.

Σε φάσμα Raman, οι κορυφές **G** και **D** του γραφενίου υποδηλώνουν **υβριδισμό  $sp^2$  (άνθρακας)** και διαταραχή λόγω των ελαττωμάτων που προκαλούνται στο  $sp^2$  υβριδοποιημένο εξαγωνικό φύλλο του άνθρακα, αντίστοιχα.

**Εύρος G ~ 1500-1600  $cm^{-1}$**  – κορυφή, σχετίζεται με την παρουσία γραφιτικού άνθρακα C=C ( $sp^2$ ).

**Εύρος D ~ 1300-1400  $cm^{-1}$**  – κορυφή, σχετίζεται με την παρουσία ατελειών στους CNTs.

Λόγος εντάσεων κορυφών: **ID/IG < 1** συνεπάγεται ανεπτυγμένη κρυσταλλική δομή στο δείγμα.

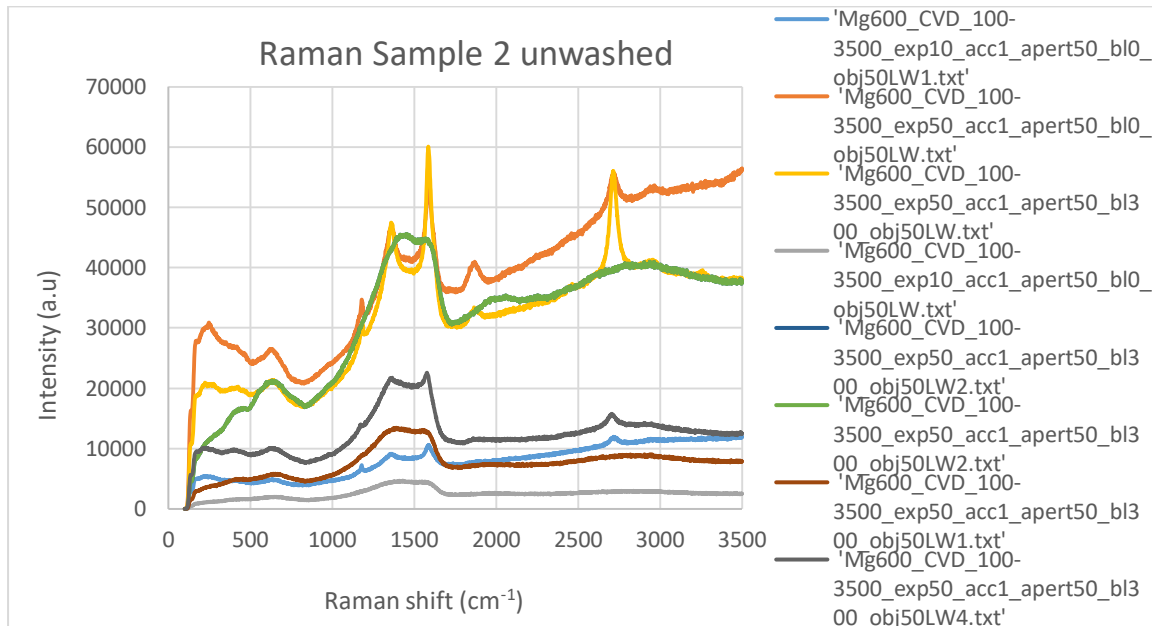
Η **κορυφή 2D (D')** 2650 ~ 2700 που ονομάζεται λειτουργία 2ης τάξης διαταραχής (2D - disorder) για νανοϋλικά άνθρακα, όταν εμφανίζεται χωρίς κορυφή D, υπάρχει υψηλή κρυσταλλική επιφάνεια.

G, (G') αντιπροσωπεύουν τα πιο εξέχοντα πρωτότυπα χαρακτηριστικά γραφίτη.

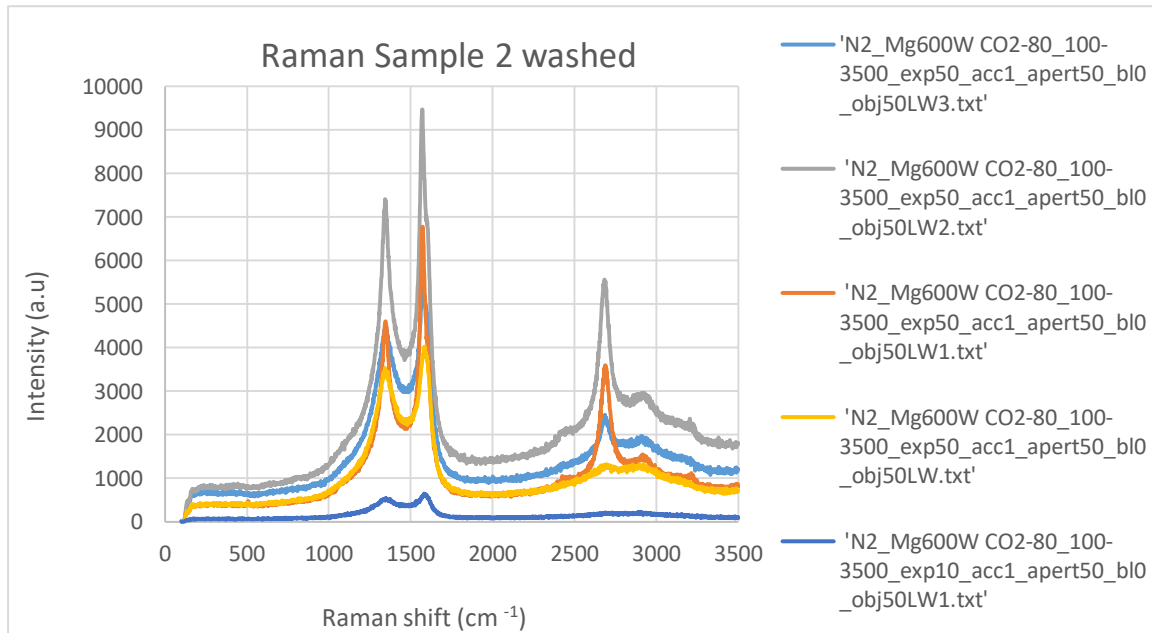
**Στην περίπτωση του γραφενίου, η ένταση του 2D πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το G.** Το μέγιστο πλάτος και η ένταση των κορυφών G D στο γραφένιο εξαρτώνται από το υπόστρωμα και η κορυφή D είναι πιο εμφανής στο χημικά παραγόμενο γραφένιο (CDG) και **σπάνια εμφανίζεται στο CVD γραφένιο (λόγω λιγότερων ελαττωμάτων).**

## SAMPLES

### Unwashed Sample 2 Raman: Mg 600 °C - 80 ml/min CO<sub>2</sub>

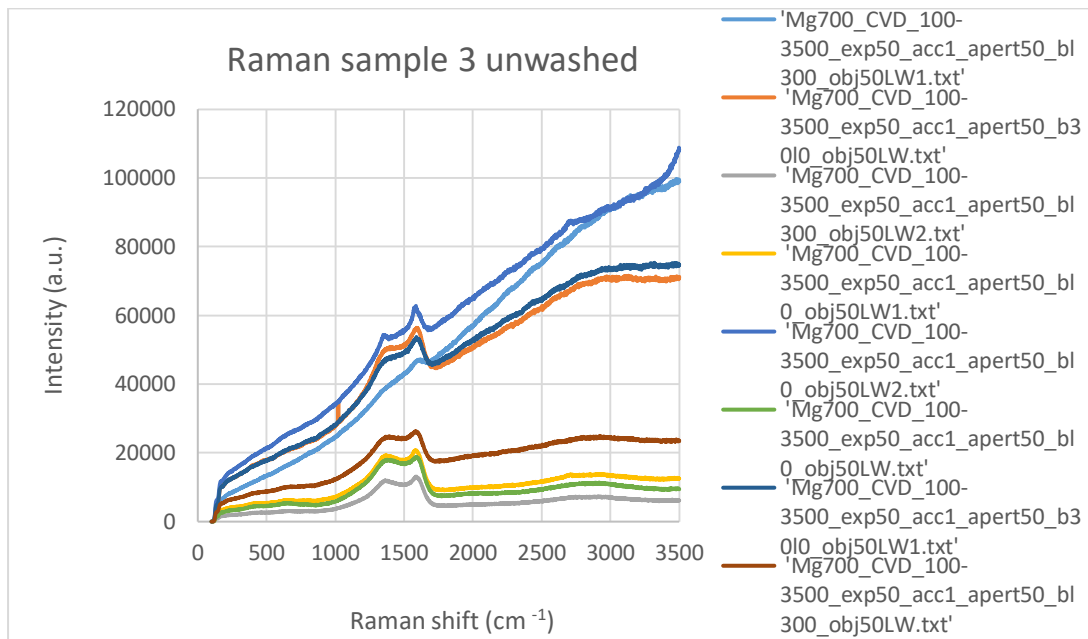


### Washed Sample 2 Raman:

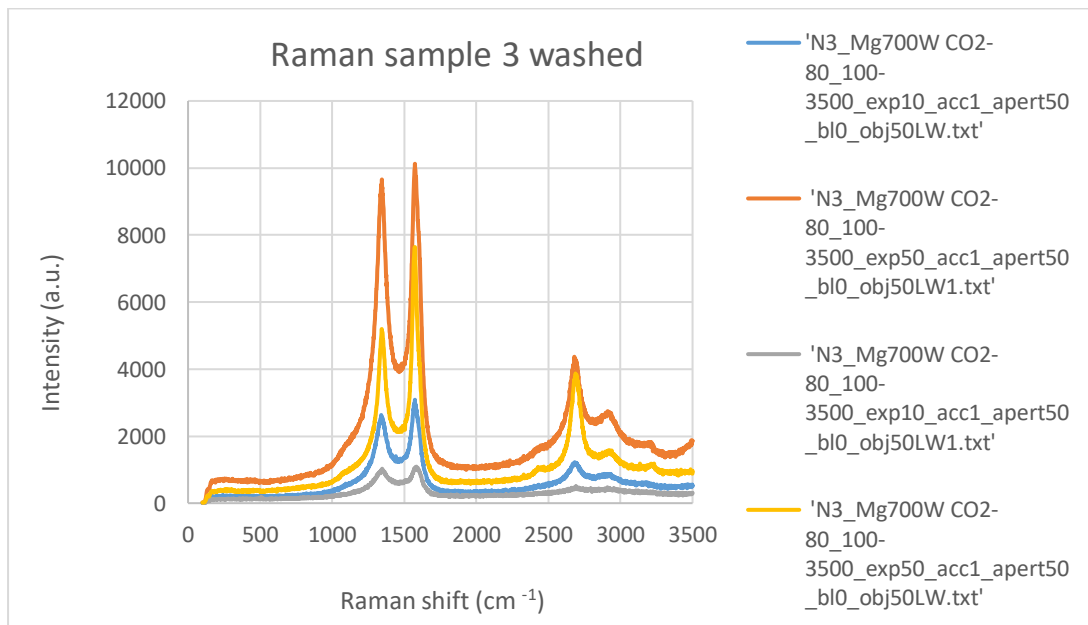


Ανωτέρω, παρατηρείται φάσμα Raman με εμφανείς τις χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου (D, G, 2D), έπειτα από την έκπλυση του δείγματος 2 με HCl 3M.

### Unwashed Sample 3 Raman: Mg 700 °C - 80ml/min CO<sub>2</sub>

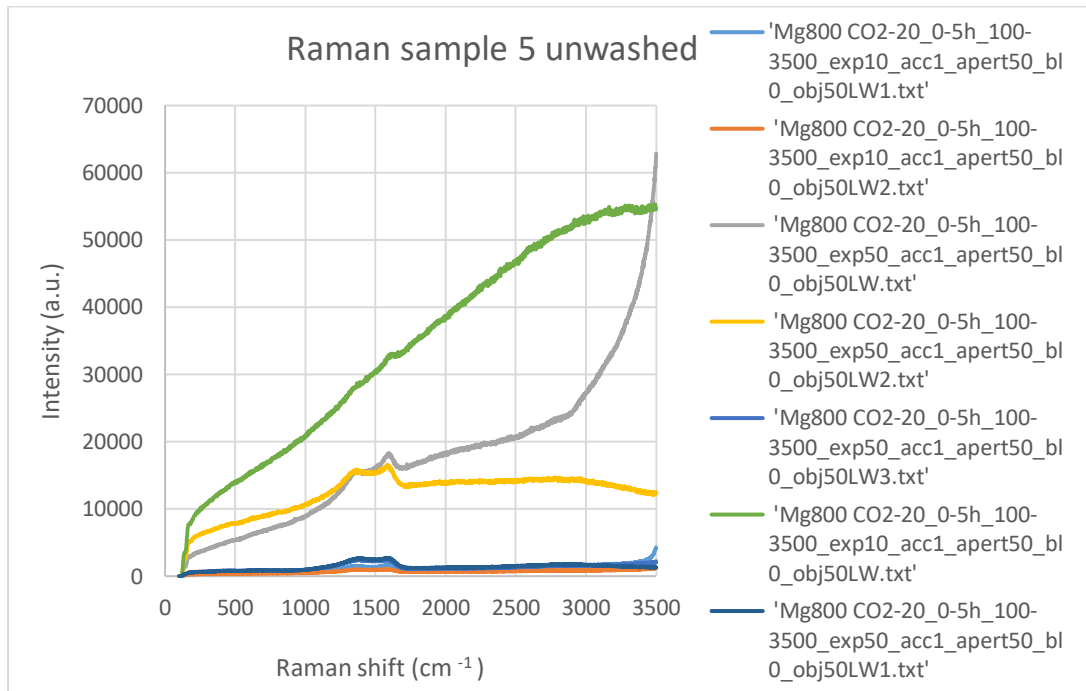


### Washed Sample 3 Raman:

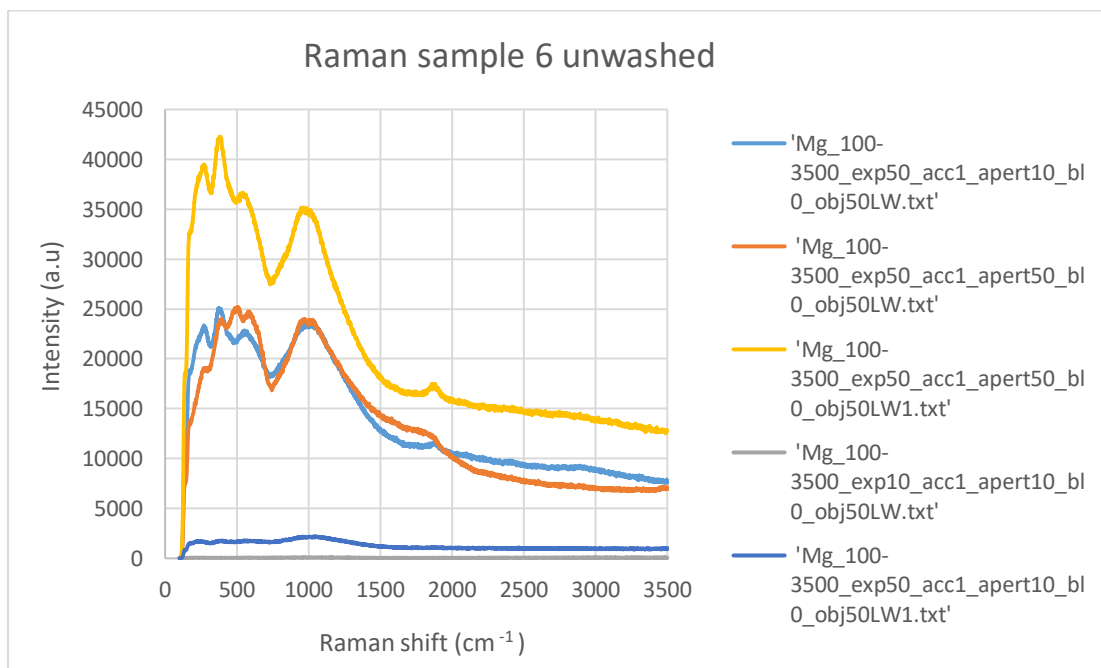


Το δείγμα 3 (700 °C) μετά τον καθαρισμό των προσμίξεων, δίνει ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα με τις χαρακτηριστικές κορυφές που παραπέμπουν σε νανοάνθρακες, με ένταση λίγο μεγαλύτερη από αυτή του δείγματος 2 που δημιουργήθηκε στους 600 °C.

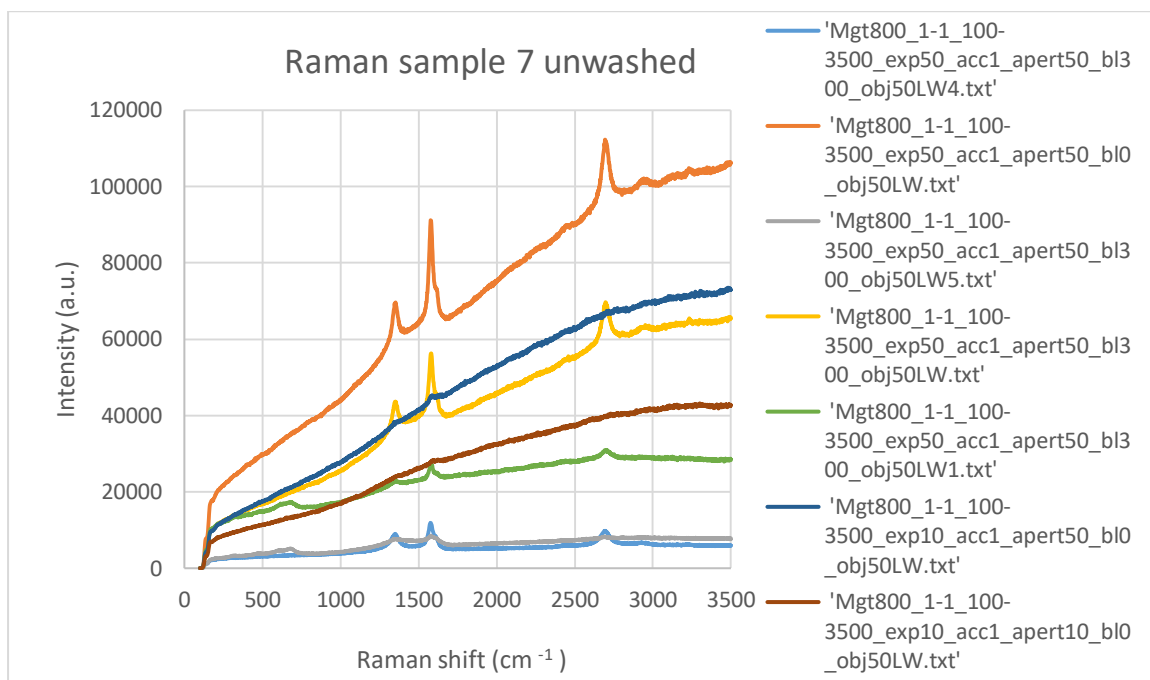
### Unwashed Sample 5 Raman: Mg 800 °C - 1CO<sub>2</sub>:4Ar 20-80 ml/min



**Unwashed Sample 6 Raman: Mg 800 °C - 100ml/min Ar. Διαπιστώνεται πως δεν υπήρξε τυχόν διαρροή, ώστε να οξειδωθεί το δείγμα από το οξυγόνο του περιβάλλοντος.**

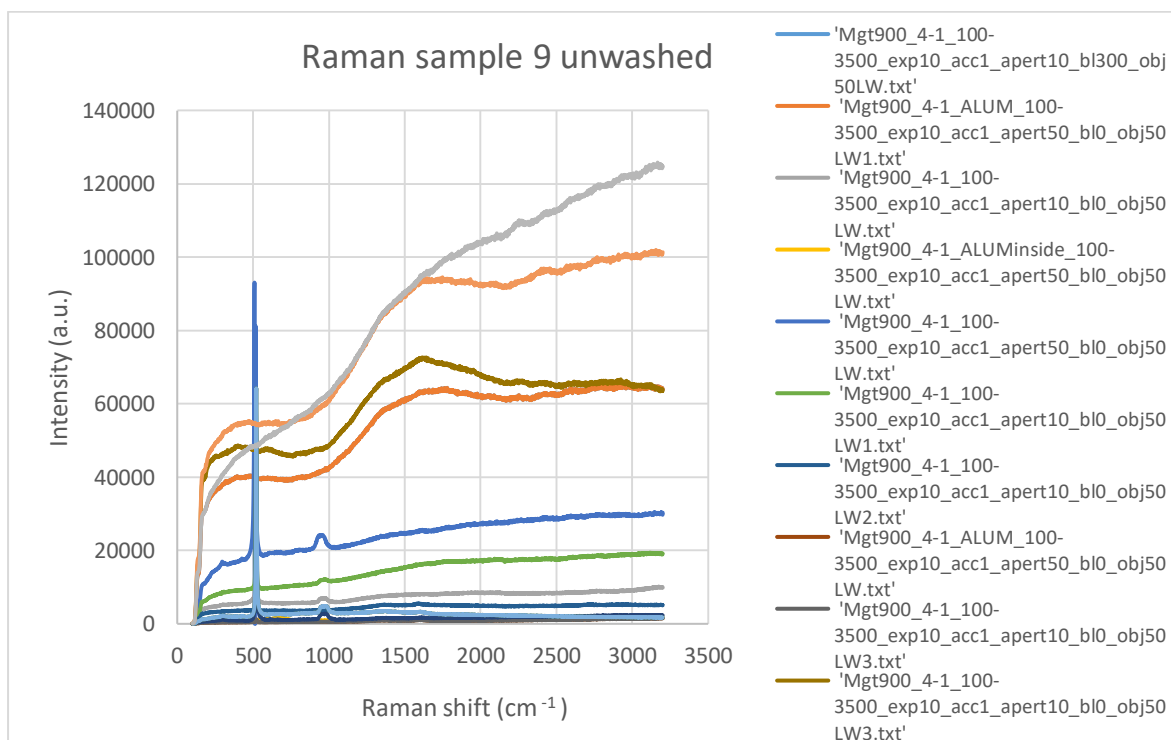


### Unwashed Sample 7 Raman: Mg 800 °C - 1CO<sub>2</sub>:1Ar 50ml/min

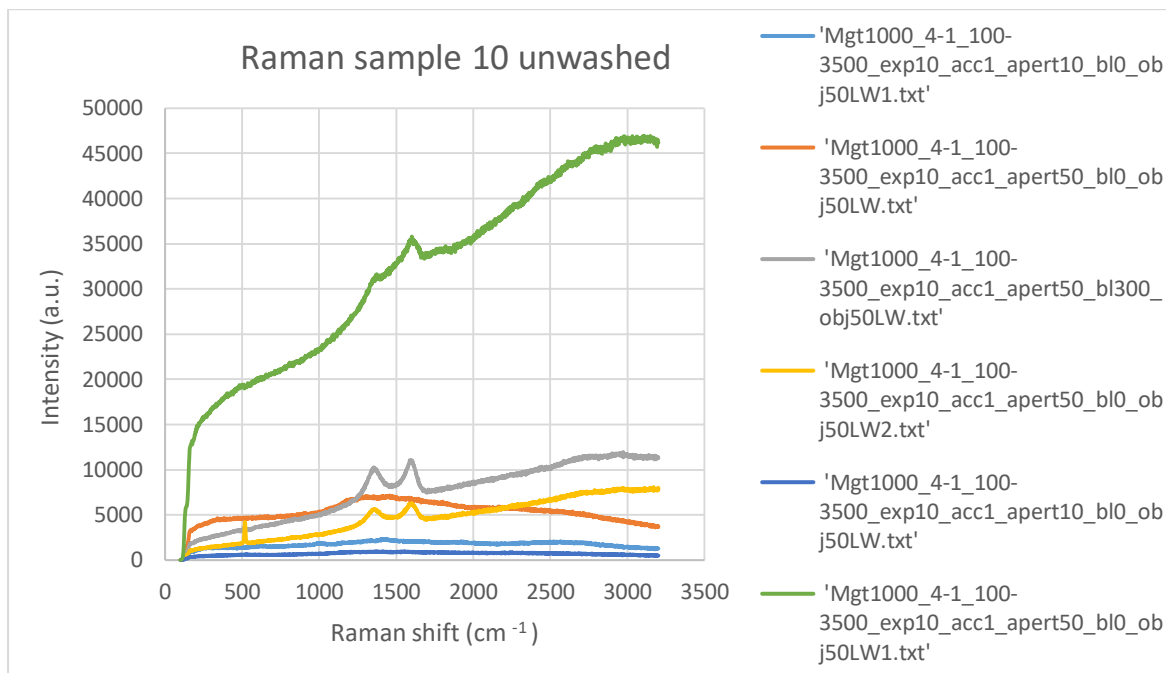


Τα δύο μη εκπλυμένα δείγματα, 5 και 7, τα οποία σχηματίστηκαν στους 800 °C, αν και δεν έχει λάβει χώρα ο καθαρισμός τους από τις προσμίξεις, φαίνεται να μη δίνουν καλά αποτελέσματα σε σύγκριση με άλλα unwashed φάσματα, όσον αφορά τον σχηματισμό των χαρακτηρισμό κορυφών άνθρακα. Με καλύτερο εκ των δύο το δείγμα 7, λόγω ισόποσης ροής αδρανούς και φέροντος αερίου.

### Unwashed Sample 9 Raman: Mg 900 °C 4CO<sub>2</sub>:1Ar 40-10ml/min

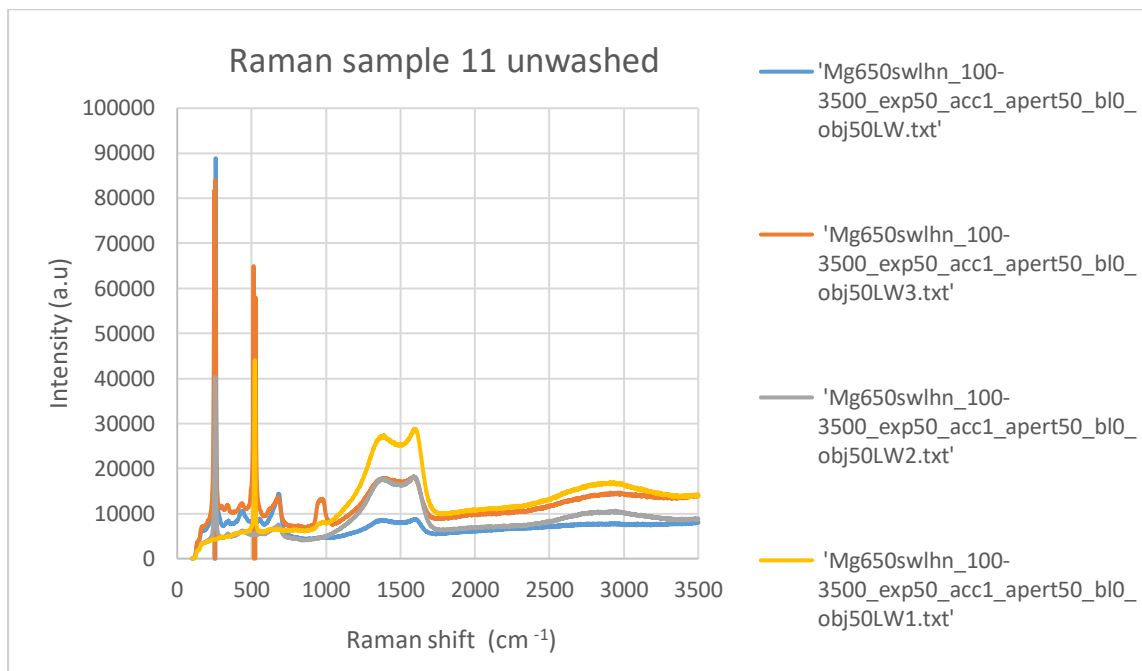


### Unwashed Sample 10 Raman: Mg 1000 °C – 4 CO<sub>2</sub>: 1 Ar 40-10 ml/min

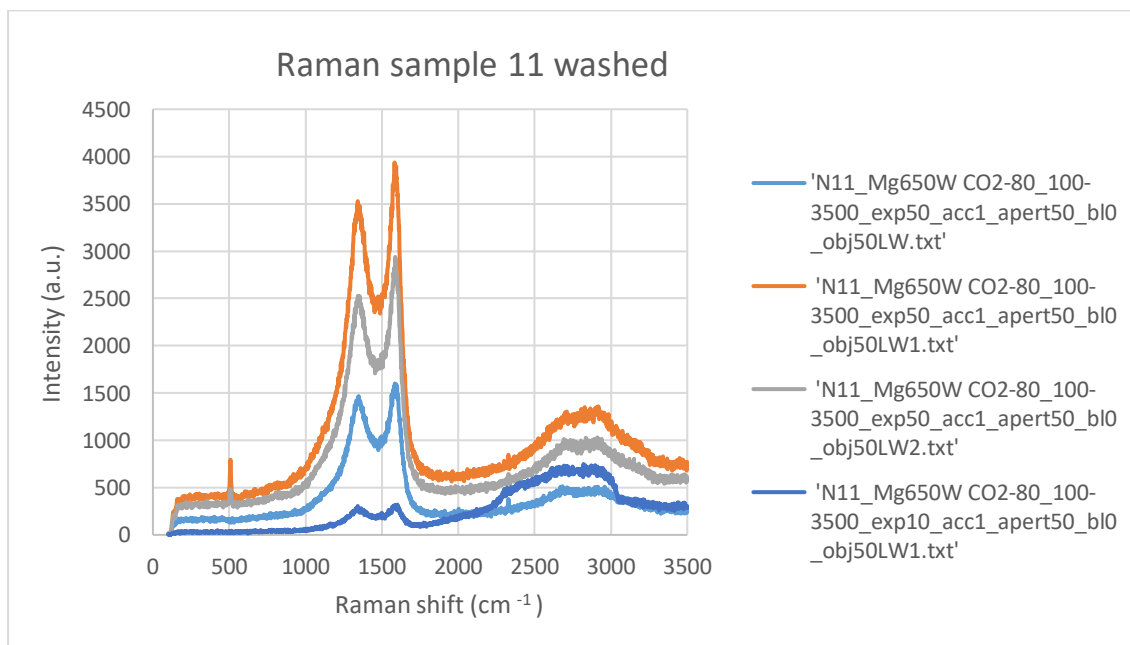


Τα δείγματα 9 και 10, αν και μη εκπλυμένα, ο σχηματισμός των οποίων έλαβε χώρα στη θερμοκρασία των 900 και 1000 °C, αντίστοιχα, υποδηλώνουν ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από τους 800°C, τόσο το φάσμα απομακρύνεται από το αντιπροσωπευτικό των νανοανθράκων. Επομένως, σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο ανάλυσης, οι ανωτέρω θερμοκρασίες απορρίπτονται, ως μη κατάλληλες για το παρόν πείραμα.

### Unwashed Sample 11 Raman: Mg 650 °C - 80 ml/min CO<sub>2</sub>



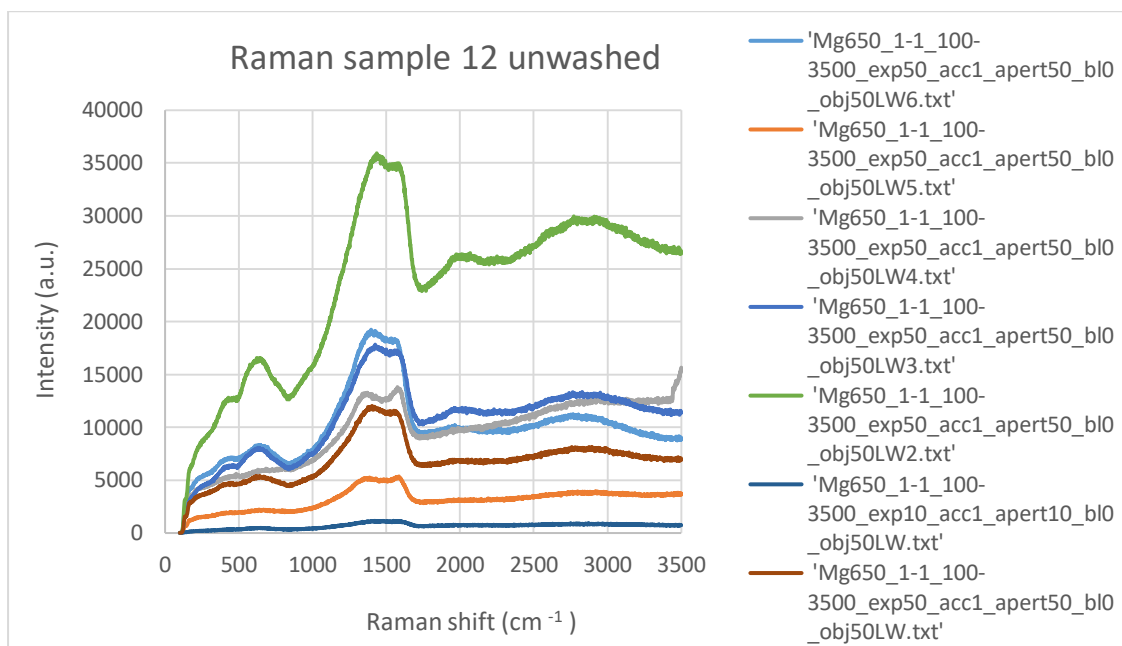
### Washed Sample 11 Raman:



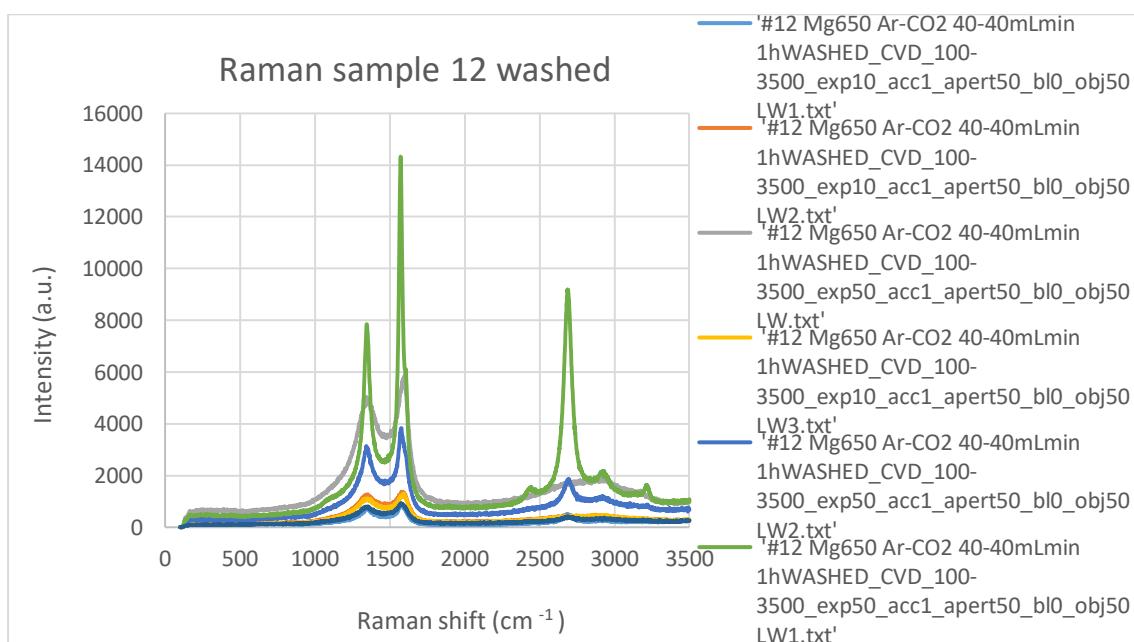
Στο φάσμα Raman του εκπλυμένου δείγματος 11, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που υποδηλώνουν παρουσία άνθρακα (D, G), αλλά δυστυχώς, η 2D δεν είναι σχηματισμένη όπως θα έπρεπε. Η κορυφή D, η οποία υποδηλώνει ατέλειες στους νανοάνθρακες φαίνεται να είναι παρόμοιας έντασης με την G, κάτι το οποίο σημαίνει πως δεν έχει υψηλή κρυσταλλικότητα το παραγόμενο δείγμα. Επιπλέον εμφανίζεται και μιας μικρής έντασης κορυφή ~500 cm<sup>-1</sup>, η οποία δεν ανήκει στις χαρακτηριστικές του άνθρακα.



### Unwashed Sample 12 Raman: Mg 650 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min

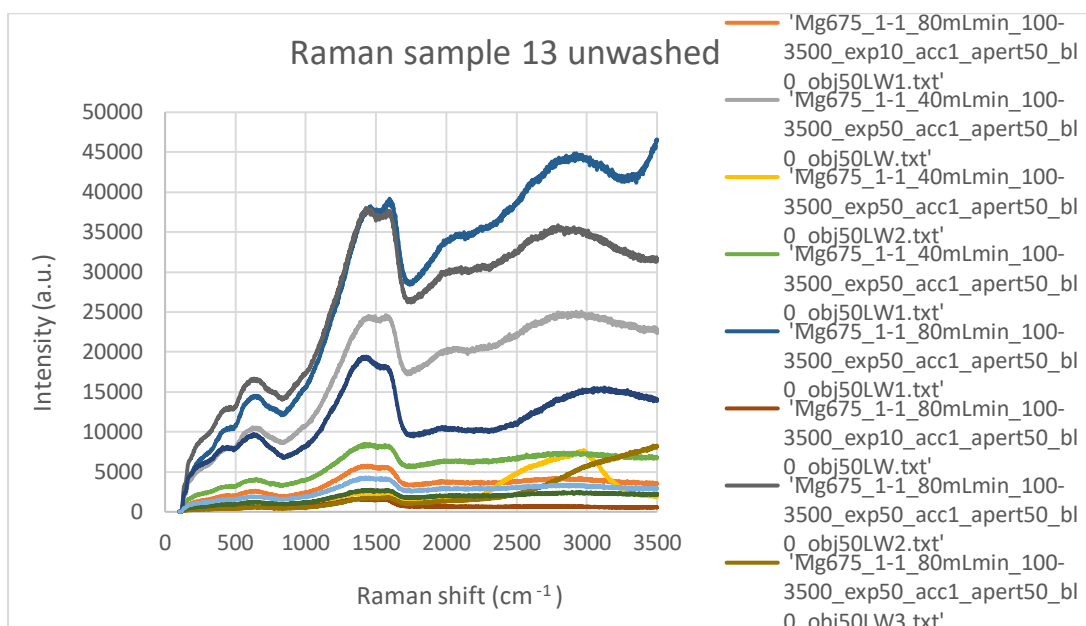


### Washed Sample 12 Raman:

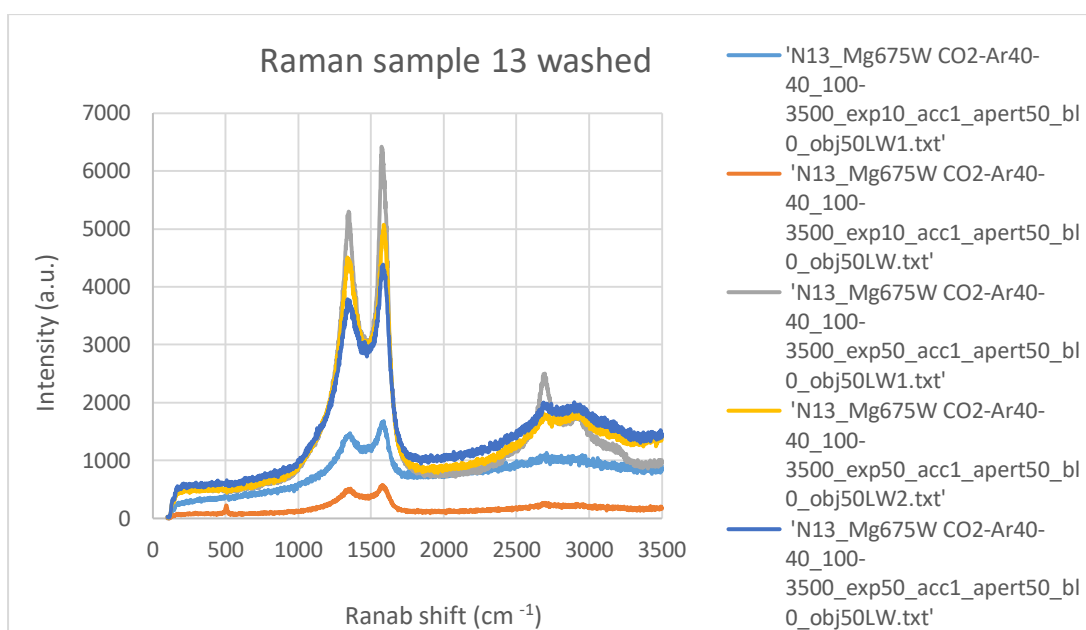


Παρατηρείται στο φάσμα Raman του δείγματος 12 (έπειτα από χημικό καθαρισμό), η εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του άνθρακα (D~1300-1400, G~1600, 2D~2650-2700), με μεγάλη ένταση.

### Unwashed Sample 13 Raman: Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min



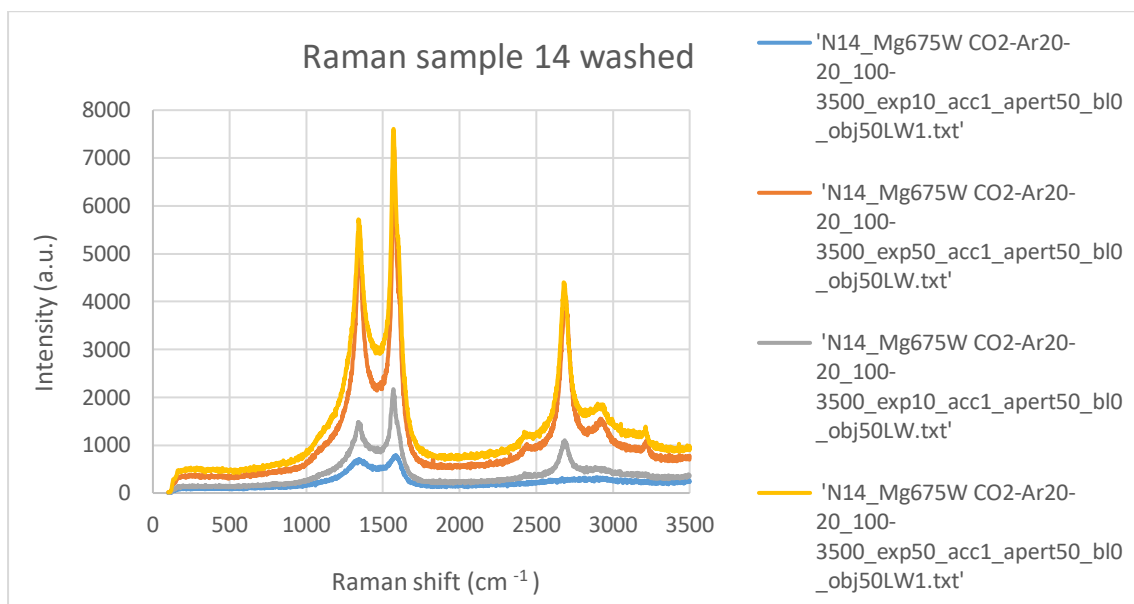
### Washed Sample 13 Raman:



Στο φάσμα Raman του εκπλυμένου δείγματος 13, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που υποδηλώνουν παρουσία άνθρακα (D, G), αλλά η 2D δεν είναι σχηματισμένη, όπως θα έπρεπε με αποτέλεσμα να εμφανίζει δύο κορυφές.

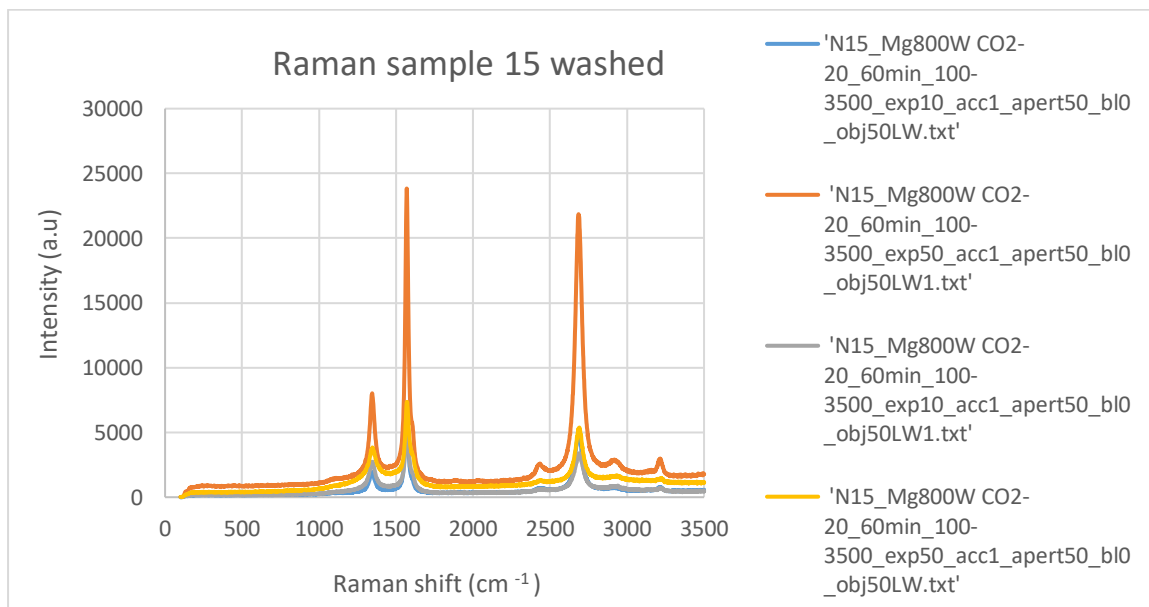
Τα δείγματα 11, 12 και 13, μπορούν να παρουσιαστούν συγκριτικά με αντιπαραβολή, εφόσον υπάρχουν τα φάσματά τους και ως εκλυμένα και μη. Οι θερμοκρασίες στις οποίες κυμαίνονται είναι 650 °C με ροή διοξειδίου του άνθρακα 80 ml/min και 40, αλλά και θ:675 °C με ροή πάλι 40 ml/min. Το καλύτερο εξ' αυτών έπειτα από την έκπλυση του, προκύπτει για τις συνθήκες Mg 650 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min, το δείγμα 12.

### Washed Sample 14 Raman: Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 20-20 ml/min



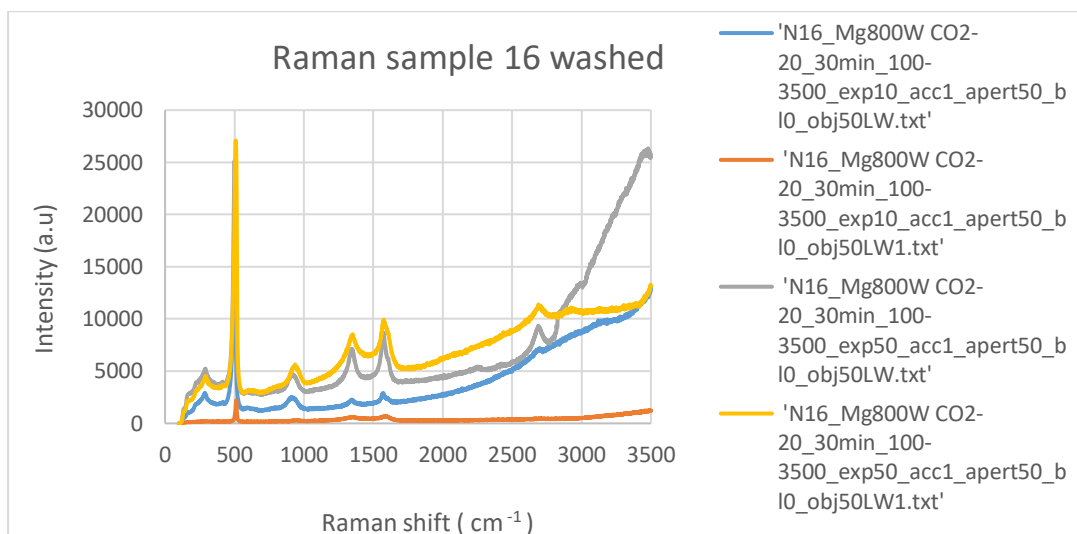
Ακόμα και με αυτή τη μικρή ροή διοξειδίου του άνθρακα, υπό τη θερμοκρασία των 675 βαθμών κελσίου, σχηματίστηκαν από ότι διαφαίνεται στο ανωτέρω γράφημα του δείγματος 14, νανοάνθρακες. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία κρίνεται κατάλληλη για το συγκεκριμένο πείραμα, συνοδευόμενη ίσως από λίγο μεγαλύτερη ροή CO<sub>2</sub>.

### Washed Sample 15 Raman: Mg 800 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 60min



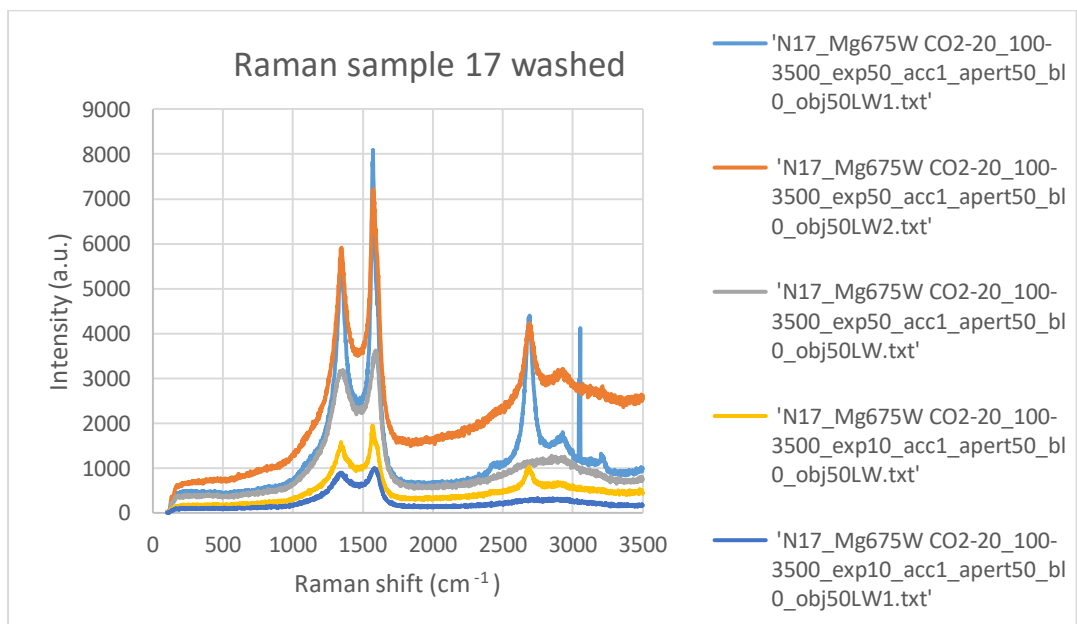
Στο φάσμα του δείγματος 15, οι D και G κορυφές υποδηλώνουν παρουσία άνθρακα. Το κλάσμα των κορυφών ισούται  $D/G \ll 1$ , που συνεπάγεται ανεπτυγμένη κρυσταλλική δομή του δείγματος. Για παρουσία γραφενίου πρέπει η τρίτη κορυφή 2D να είναι μεγαλύτερη από την G (δεύτερη), κάτι το οποίο δε συμβαίνει οριακά. Οι G, 2D είναι πολύ μεγάλης έντασης κορυφές. Τέλος η πρώτη D, είναι μικρής έντασης, το οποίο υποδηλώνει λιγότερα ελαττώματα στο δείγμα.

### Washed Sample 16 Raman: Mg 800 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 30min



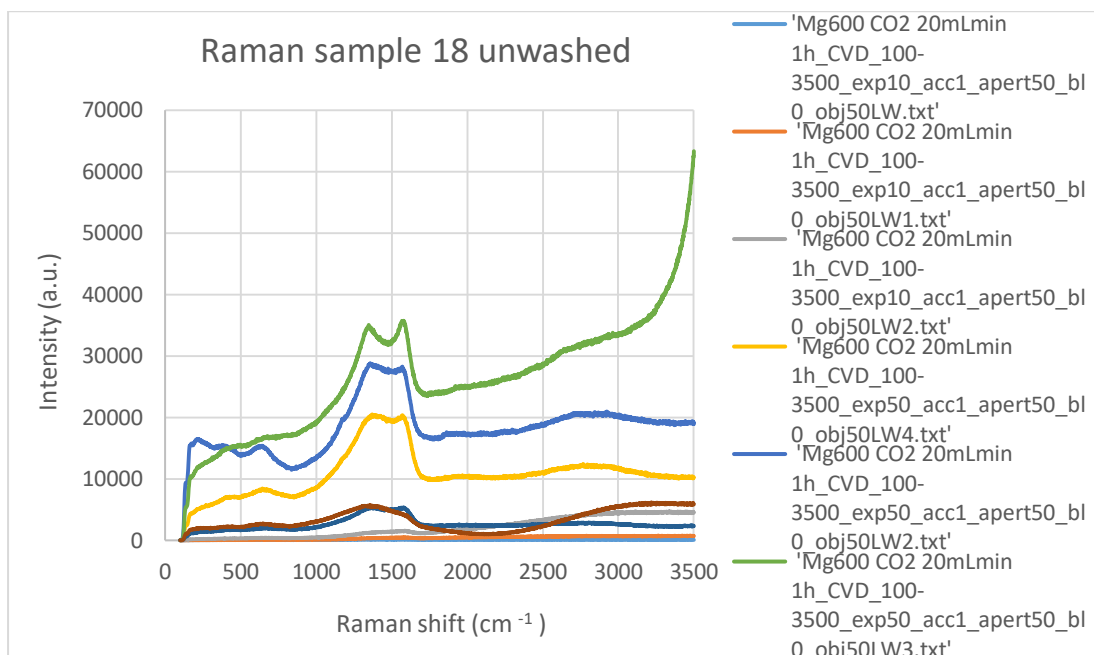
Από την σύγκριση των δύο εκπλυμένων δειγμάτων 15 και 16, τα οποία πραγματοποιήθηκαν κάτω υπό τις ίδιες συνθήκες, με μόνη παράμετρο διαφορετική, τον χρόνο, ο οποίος στην πρώτη περίπτωση ήταν 60 λεπτά και στη δεύτερη 30 λεπτά, παρατηρείται ότι στο δείγμα 16 δεν έχουν προλάβει να σχηματισθούν σωστά νανοάνθρακες, καθώς και εμφανίζεται επιπλέον κορυφή ~500, ενώ στο 15, εναντιθέσει, το φάσμα που προκύπτει είναι πολύ αντιπροσωπευτικό του σχηματισμού νανοανθράκων και συγκεκριμένα νανοσωλήνων.

### Washed Sample 17 Raman: Mg 675 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 30min

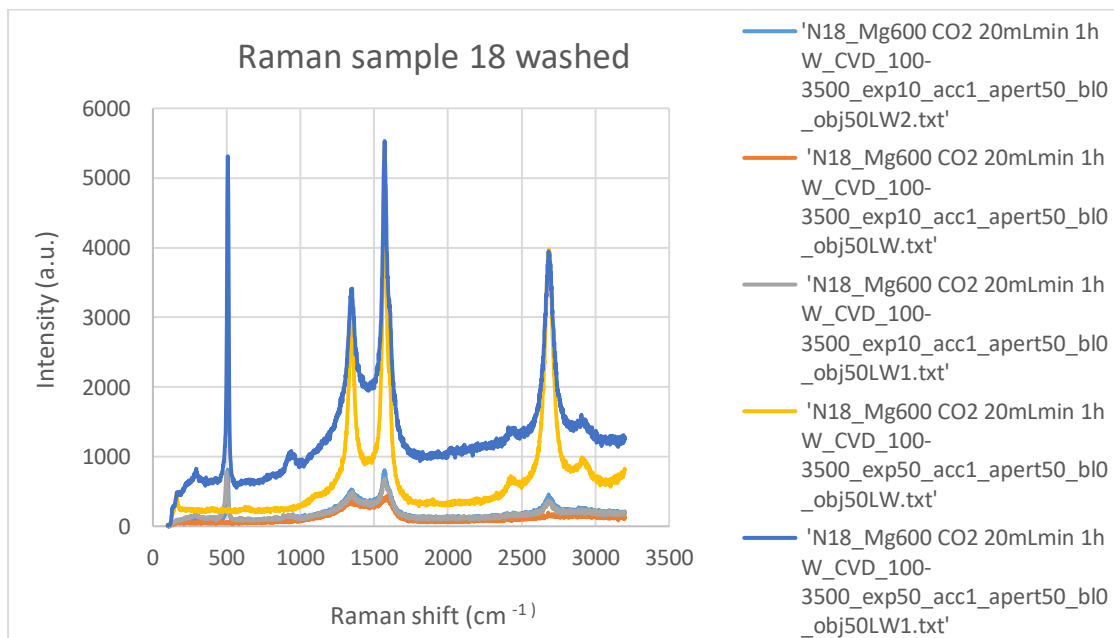


Στο φάσμα, του εκπλυμένου δείγματος 17, εμφανίζονται και οι τρεις κορυφές και ιδιαίτερα η G, η οποία είναι μεγαλύτερης έντασης και σχετίζεται με την παρουσία γραφιτικού άνθρακα C=C. Το συγκεκριμένο πείραμα είναι ένα εκ των δύο που έλαβε χώρα μόνο 30 λεπτά, σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα των οποίων ο χρόνος αντίδρασης ήταν 60 λεπτά. Παρατηρούνται σχετικά καλά αποτελέσματα, απλά όχι τα βέλτιστα δυνατά.

### Unwashed Sample 18 Raman: Mg 600 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub>

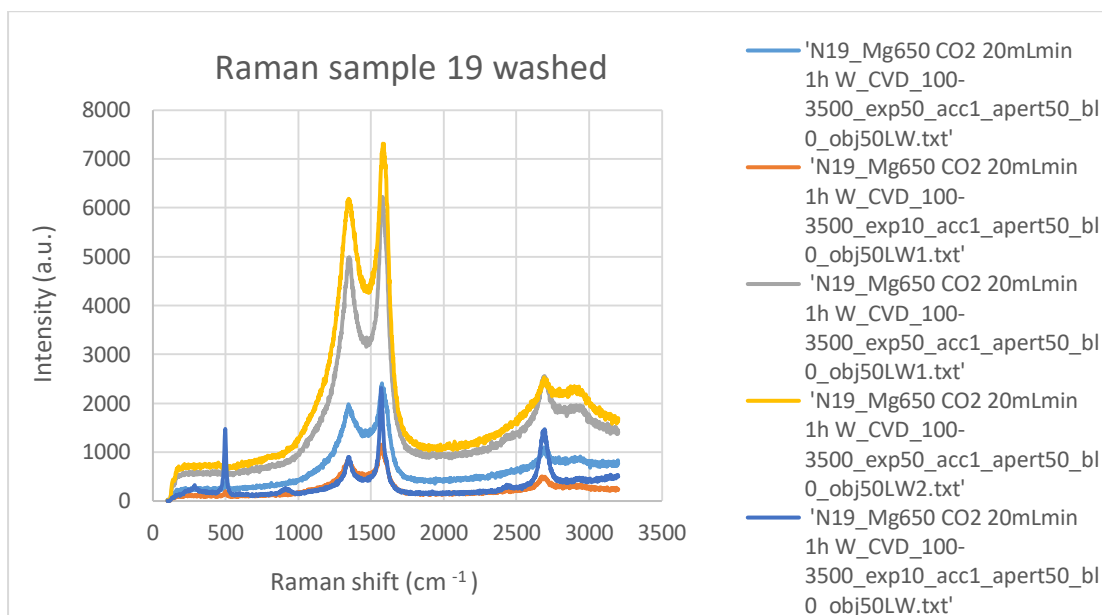


### Washed Sample 18 Raman:

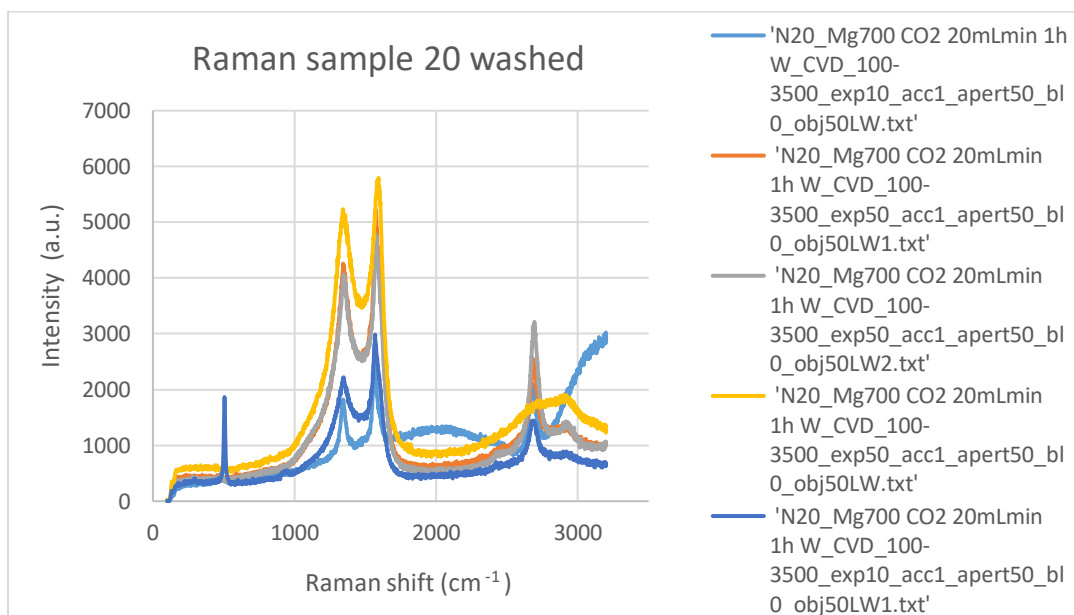


Το φάσμα του εκπλυμένου δείγματος 18, παρουσιάζει την τυπική μορφή των νανοανθράκων, παρόλο που οι κορυφές δεν είναι μεγάλης έντασης και επιπλέον εμφανίζεται και η κορυφή ~ 500 cm<sup>-1</sup>.

### Washed Sample 19 Raman: Mg 650 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub>

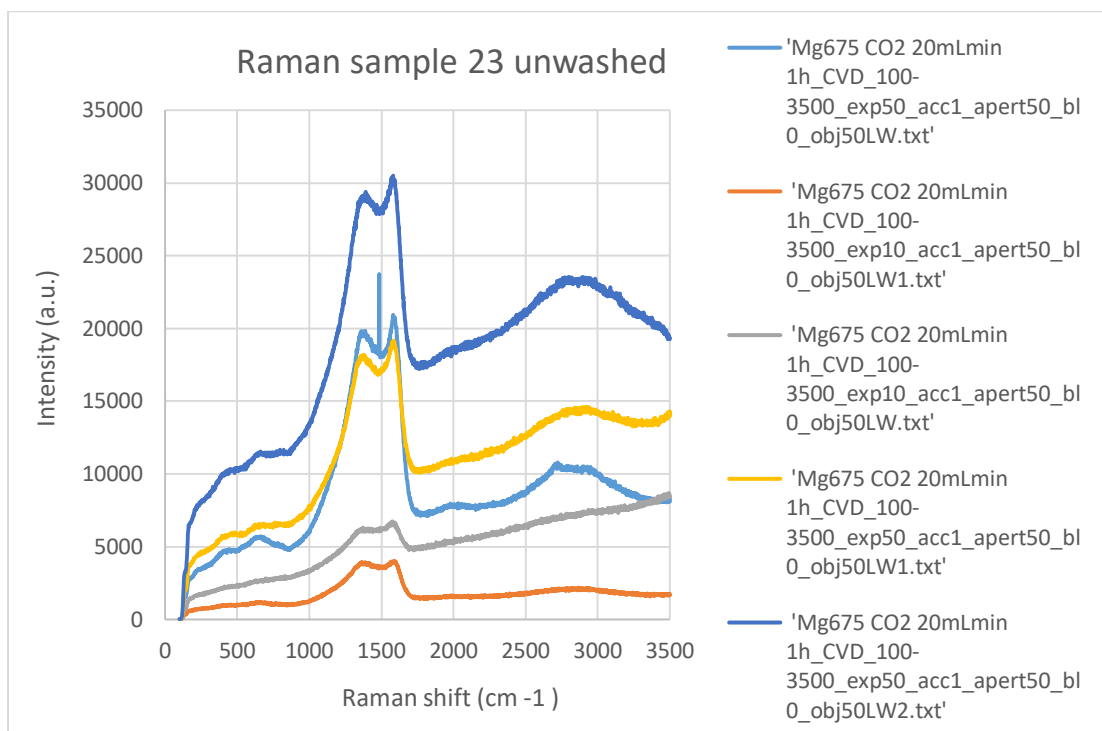


### Washed Sample 20 Raman: Mg 700 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub>



Τα εκπλυμένα δείγματα 19 και 20 των θερμοκρασιών 650 και 700 °C αντίστοιχα, παρότι σχηματιζόμενα υπό διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλά ίδια ροή διοξειδίου του άνθρακα, φαίνεται να δίνουν παρόμοια εικόνα φάσματος με σχεδόν ίδιες, μικρής έντασης κορυφές και μία επιπλέον σχηματιζόμενη ~500 cm<sup>-1</sup>. Οι κορυφές D G είναι σχεδόν ίδιας έντασης, κάτι το οποίο υποδηλώνει πολλές ατέλειες στα παραγόμενα υπό αυτές τις συνθήκες δείγματα.

## Unwashed Sample 23 Raman: Mg 675 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 60min



Το δείγμα 17 με το 23 έχουν τις ίδιες συνθήκες σχηματισμού, αλλά διαφορετικό χρόνο αντίδρασης εντός φούρνου. Το δείγμα 23 έχει διπλάσιο χρόνο, όμως δεν γίνεται να υπάρξει άμεση σύγκριση, καθότι το ένα υπάρχει ως εκπλυμένο σε γράφημα και το άλλο ως μη. Πάντως, το δείγμα 17 φέρεται να δίνει καλά αποτελέσματα σχηματισμού νανοανθράκων.

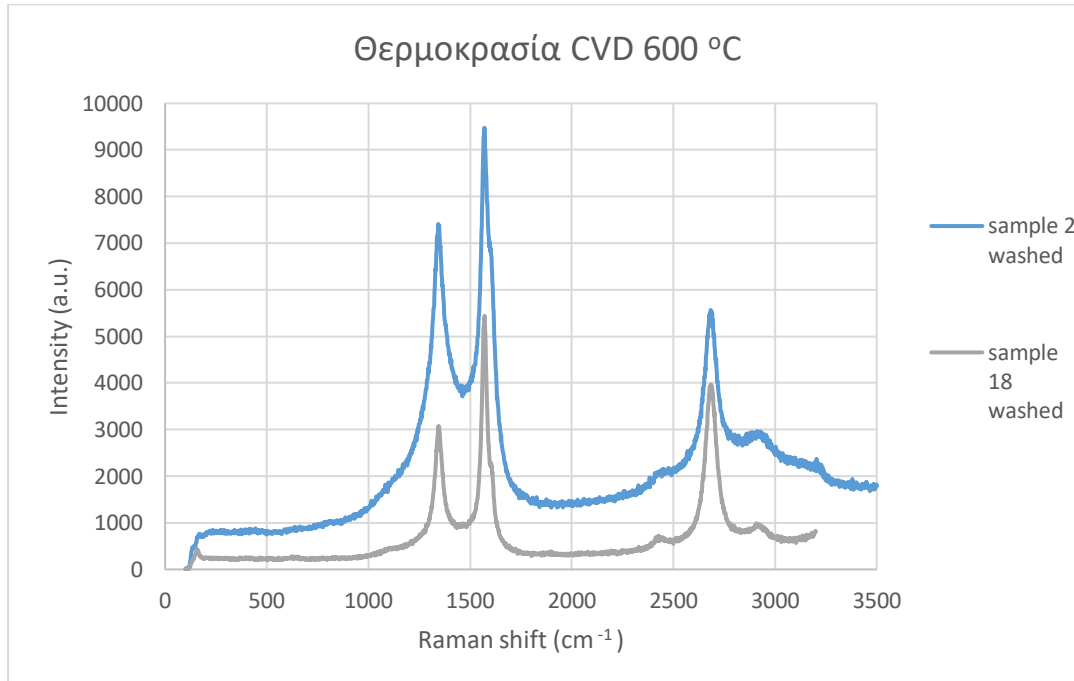
Σε όλα τα δείγματα ανεξαιρέτως, έπειτα από την έκπλυση, το φάσμα Raman είναι πολύ πιο ξεκάθαρο, ακόμα και σε αυτά, τα οποία δεν υπάρχει δείγμα πριν τον χημικό καθαρισμό για αντιπαραβολή, φαίνεται η καθαρότητα από τις προυπάρχουσες προσμίξεις.

Στα περισσότερα εκπλυμένα δείγματα, εμφανίζονται ξεκάθαρα οι κορυφές D, G, 2D, όπου επαληθεύουν την ύπαρξη άνθρακα με τη μορφή γραφενίου – CNTs με υψηλή κρυσταλλικότητα. Ακολουθεί γράφημα με σύγκριση των καλύτερων φασμάτων και επιλέγονται εξ' αυτών τα πλέον κατάλληλα δείγματα.

## ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ RAMAN

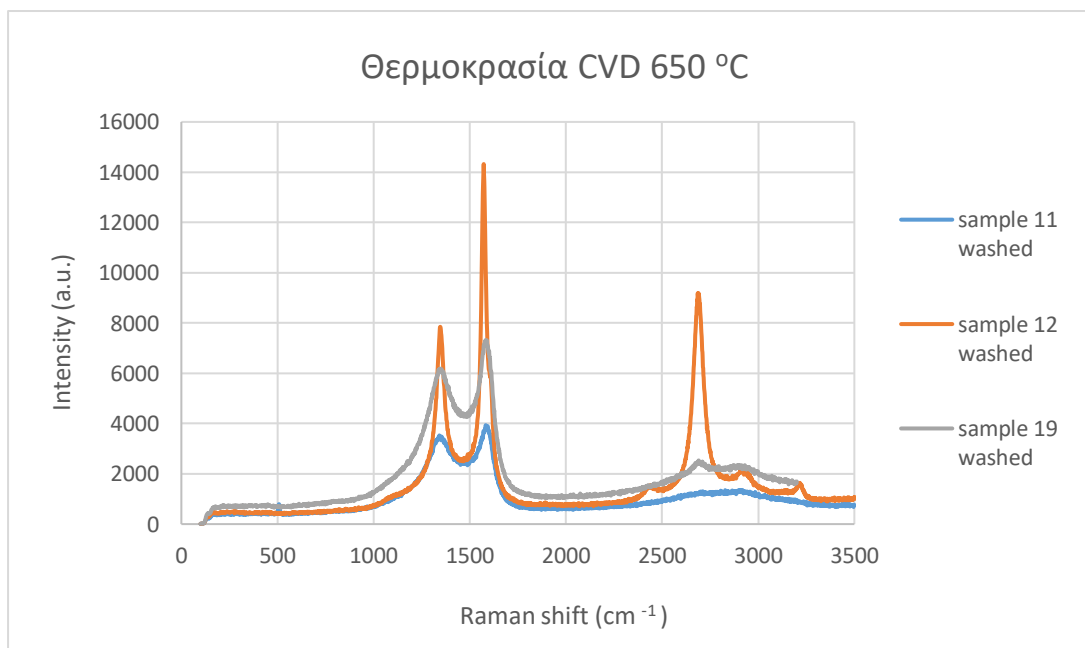
### ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΒΑΣΕΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ: ΟΜΑΛΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ: 600, 650, 700, 800 °C

#### Σύγκριση Raman για δείγματα θερμοκρασίας 600°C



Βάσει της θερμοκρασίας πειράματος CVD των 600 °C, καλύτερη κρυσταλλικότητα δομής παρουσιάζει το δείγμα 18 (20ml/min CO<sub>2</sub>) και μεγαλύτερη ένταση το δείγμα 2 (80ml/min CO<sub>2</sub>).

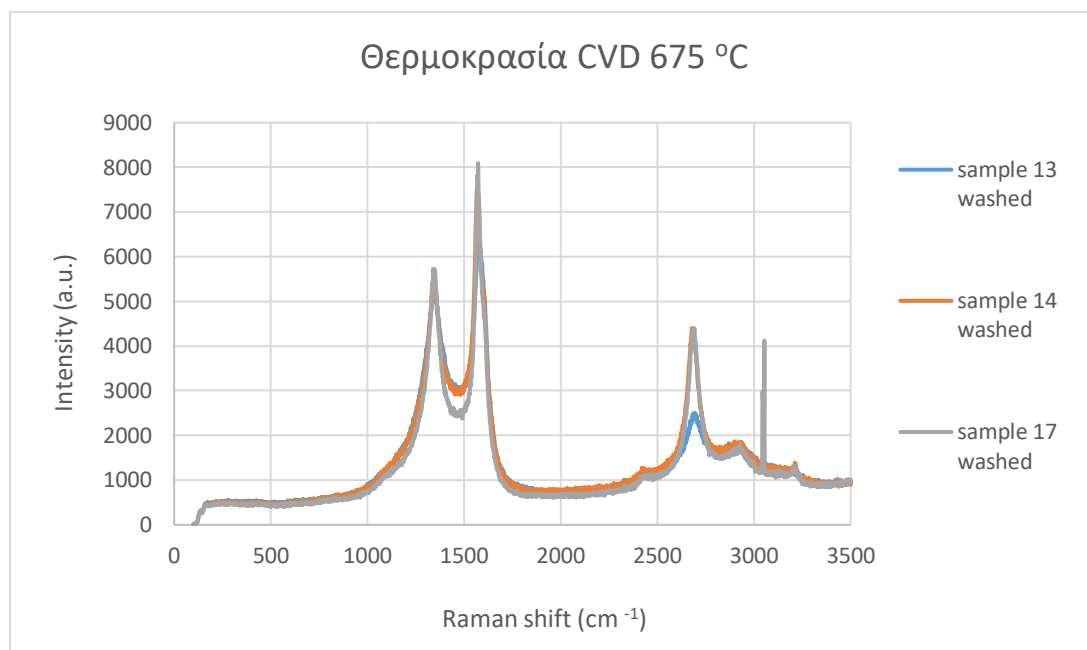
#### Σύγκριση Raman για δείγματα θερμοκρασίας 650°C





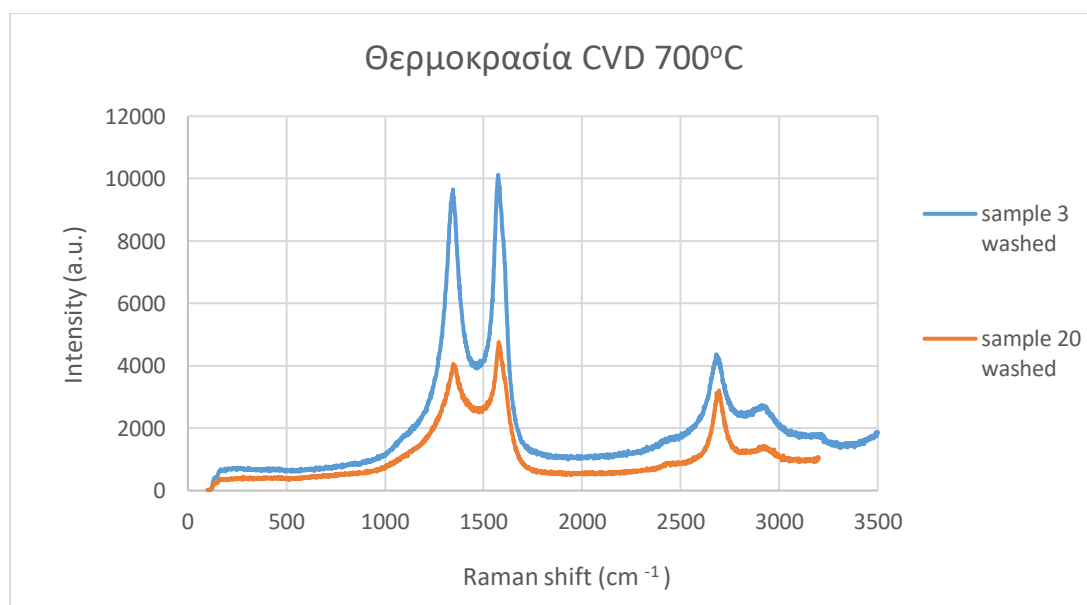
Βάσει της θερμοκρασίας πειράματος CVD των 650 °C, καλύτερη κρυσταλλικότητα δομής και ένταση κορυφής παρουσιάζει το δείγμα 12 (1:1 40ml/min), έπειτα το δείγμα 19 (20ml/min CO<sub>2</sub>) και τέλος, το 11 (80ml/min CO<sub>2</sub>).

#### Σύγκριση Raman για δείγματα θερμοκρασίας 675°C



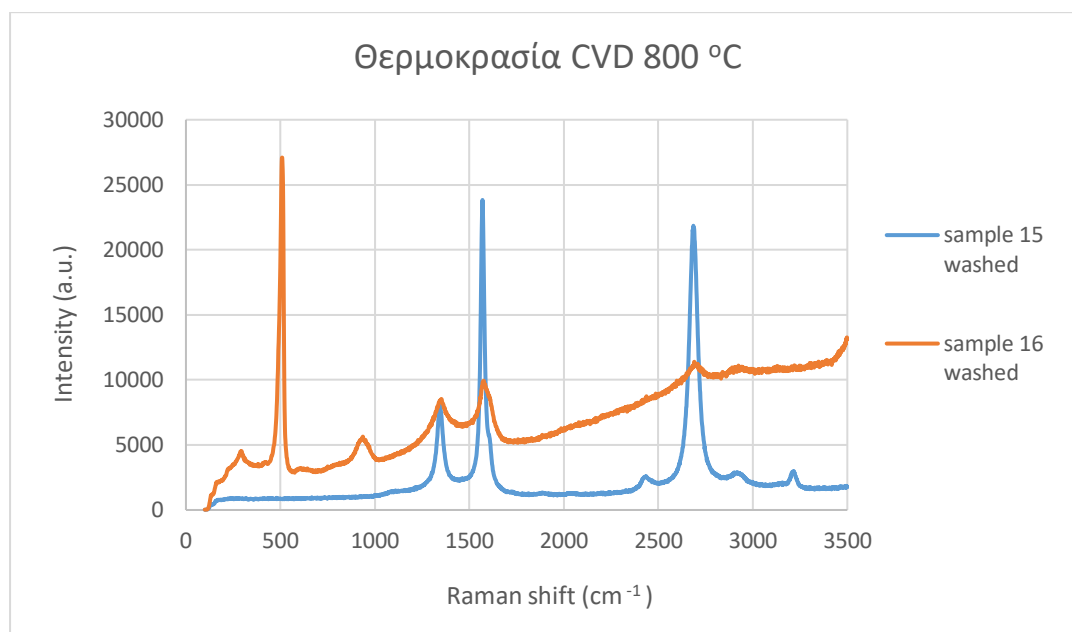
Βάσει της θερμοκρασίας πειράματος CVD των 675 °C, καλύτερη κρυσταλλικότητα δομής και ένταση κορυφής παρουσιάζει το δείγμα 17 (20ml/min CO<sub>2</sub>), έπειτα το δείγμα 14 (1:1 20ml/min CO<sub>2</sub>) και τέλος, το 13 (1:1 40ml/min CO<sub>2</sub>).

#### Σύγκριση Raman για δείγματα θερμοκρασίας 700°C



Βάσει της θερμοκρασίας πειράματος CVD των 700 °C, καλύτερη κρυσταλλικότητα δομής και ένταση κορυφής παρουσιάζει το δείγμα 3 (80ml/min CO<sub>2</sub>) και στη συνέχεια, το δείγμα 20 (20ml/min CO<sub>2</sub>).

## Σύγκριση Raman για δείγματα θερμοκρασίας 800°C

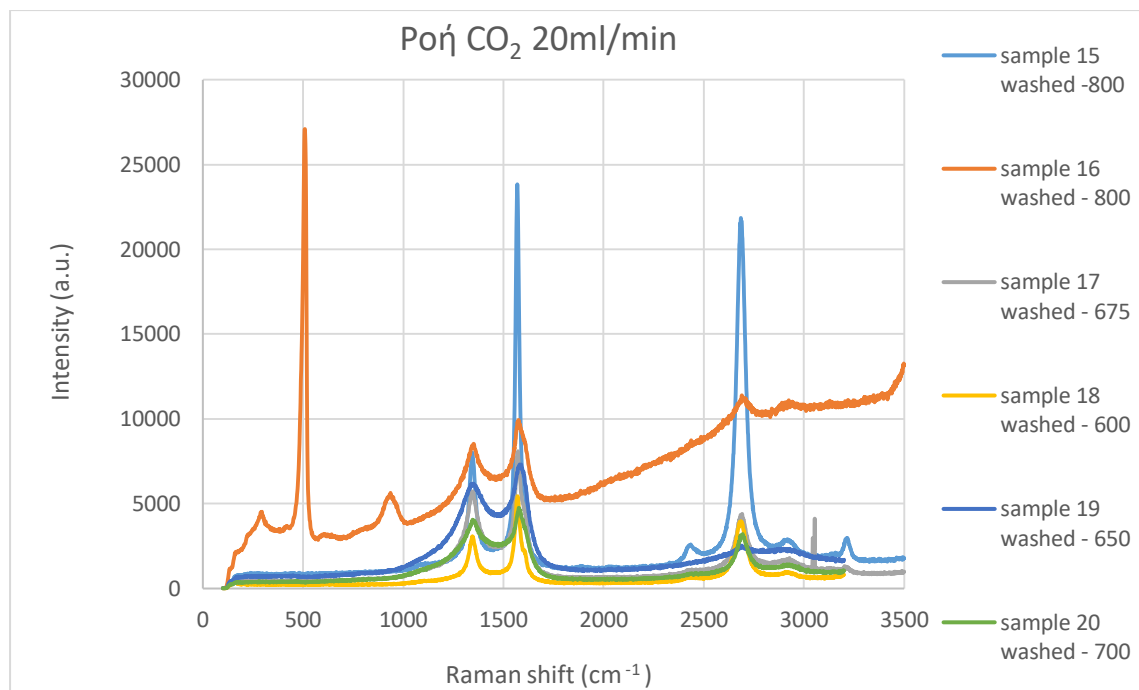


Βάσει της θερμοκρασίας πειράματος CVD των 800 °C, καλύτερη κρυσταλλικότητα δομής και τη μεγαλύτερη τιμή έντασης κορυφής παρουσιάζει το δείγμα 15 (20ml/min CO<sub>2</sub>). Το δείγμα 16 διενεργήθηκε ακριβώς στις ίδιες συνθήκες εκτός του χρόνου αντίδρασης που ήταν ο μισός, δηλαδή 30λεπτά. Από ότι φαίνεται δεν ήταν αρκετός για τον σχηματισμό νανοανθράκων. Το δείγμα 15, παρουσιάζει υψηλή κρυσταλλικότητα και ταυτόχρονα μικρή τιμή ατελειών.

Θα έπρεπε να είχε πραγματοποιηθεί Raman φασματοσκοπία και σε δείγμα των 800 °C με ροή 80ml/min CO<sub>2</sub> (δείγμα 4) για την εξαγωγή πιο αξιόπιστων συμπερασμάτων μέσω συγκρίσεων κορυφών.

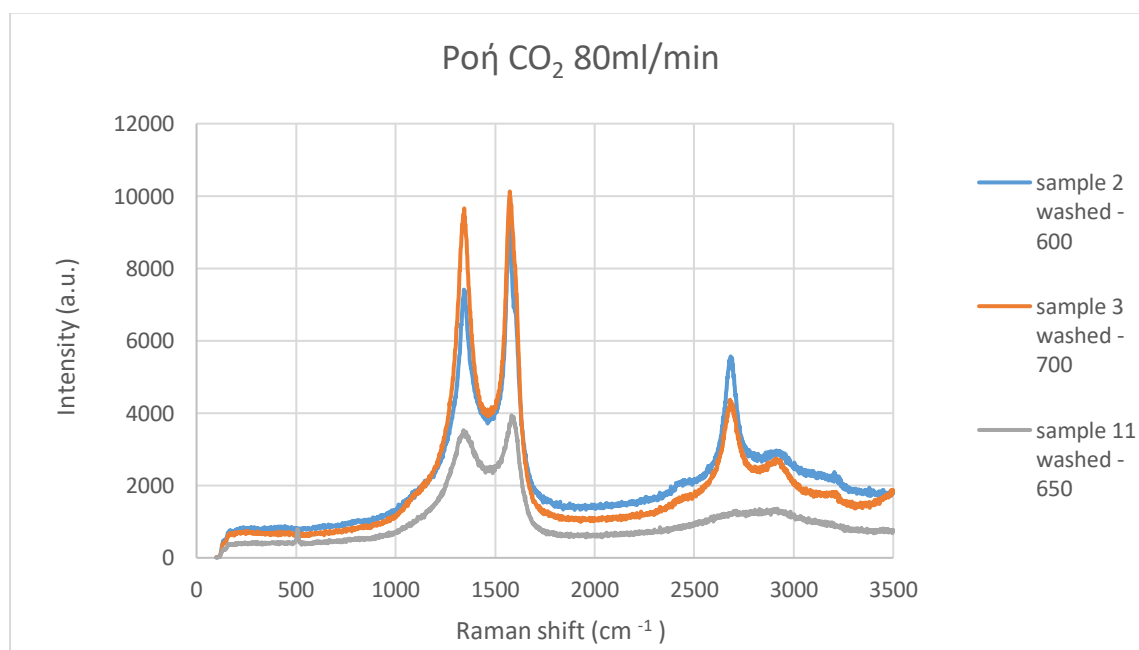
## ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΒΑΣΕΙ ΡΟΗΣ ΑΕΡΙΩΝ: ΟΜΑΔΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ: 20, 80ml/min CO<sub>2</sub> και μίγματος 1:1

### Σύγκριση Raman για δείγματα ροής 20ml/min CO<sub>2</sub>



Πιο ανεπτυγμένη κρυσταλλική δομή (λιγότερα ελαττώματα δομής) με ροή 20ml/min CO<sub>2</sub>, παρουσιάζει το δείγμα 15, των 800 °C, όπως φαίνεται ανωτέρω από το συγκεντρωτικό φάσμα για τη συγκεκριμένη ροή:

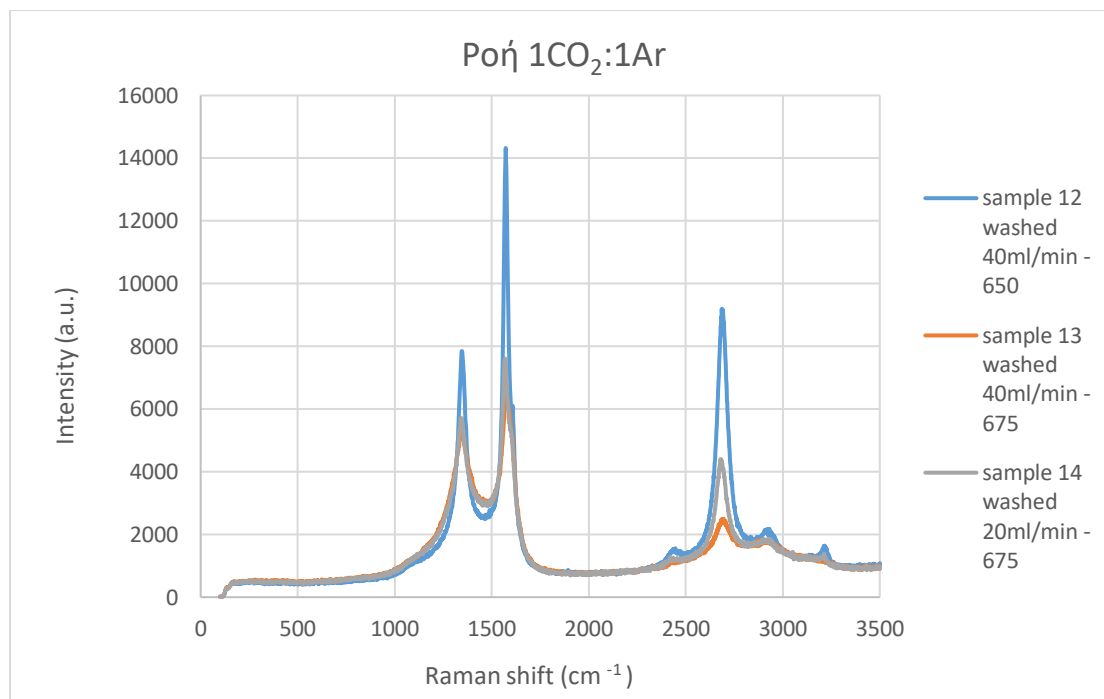
### Σύγκριση Raman για δείγματα ροής 80ml/min CO<sub>2</sub>



Τα δείγματα 2 και 3 παρουσιάζουν παρόμοιο φάσμα, με το #2 των 600 °C, να εμφανίζει κορυφές D - G λίγο μεγαλύτερης έντασης και αντιστρόφως την 2D λίγο μικρότερης από το #3 των 700 °C. Το δείγμα 11, των 650

°C δε δίνει καλά αποτελέσματα. Για πιο αξιόπιστα συμπεράσματα, θα μπορούσε να είχε πραγματοποιηθεί φασματοσκοπία Raman και για το δείγμα 4 των 800 °C και το 22 των 675 °C και σύγκριση όλων των δειγμάτων αυτής της ροής.

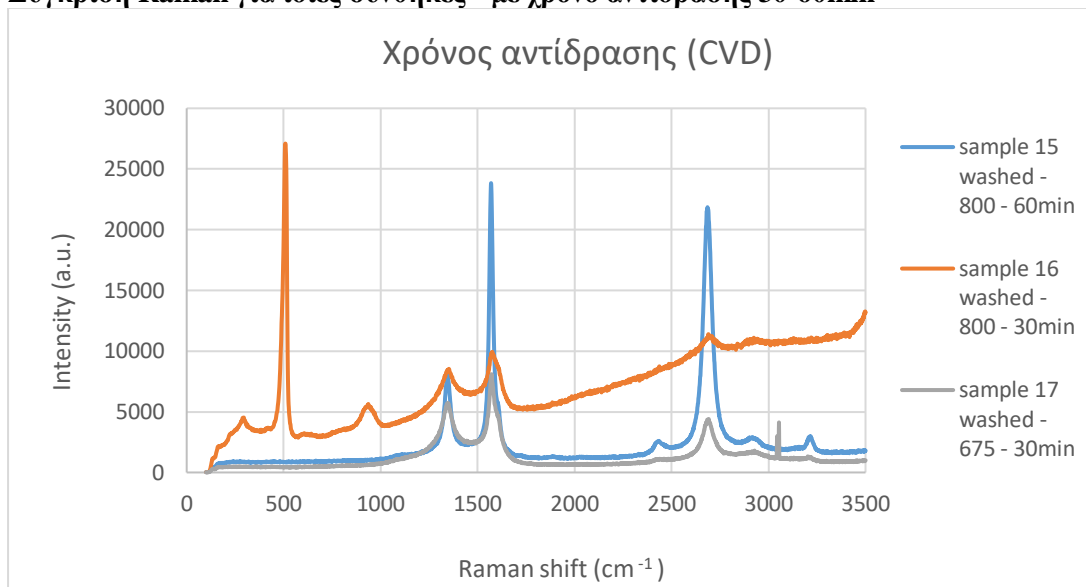
### Σύγκριση Raman για δείγματα ροής μίγματος 1 Ar :1 CO<sub>2</sub>



Πιο ανεπτυγμένη κρυσταλλική δομή (λιγότερα ελαττώματα δομής) με ροή 1 CO<sub>2</sub> : 1Ar παρουσιάζει το δείγμα 12 με ροή 40ml/min, των 650 °C, όπως φαίνεται στο παραπάνω φάσμα. Θα έπρεπε να είχε γίνει πείραμα και στους 650 °C με ροή 1:1, αλλά με 20ml/min. Επιπλέον, τα αποτελέσματα δεν είναι ολοκληρωμένα, διότι δεν έλαβε χώρα Raman ίδιων ροών για τις θερμοκρασίες 700 και 800 °C.

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΒΑΣΕΙ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ: ΟΜΑΔΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ: 30 & 60 min

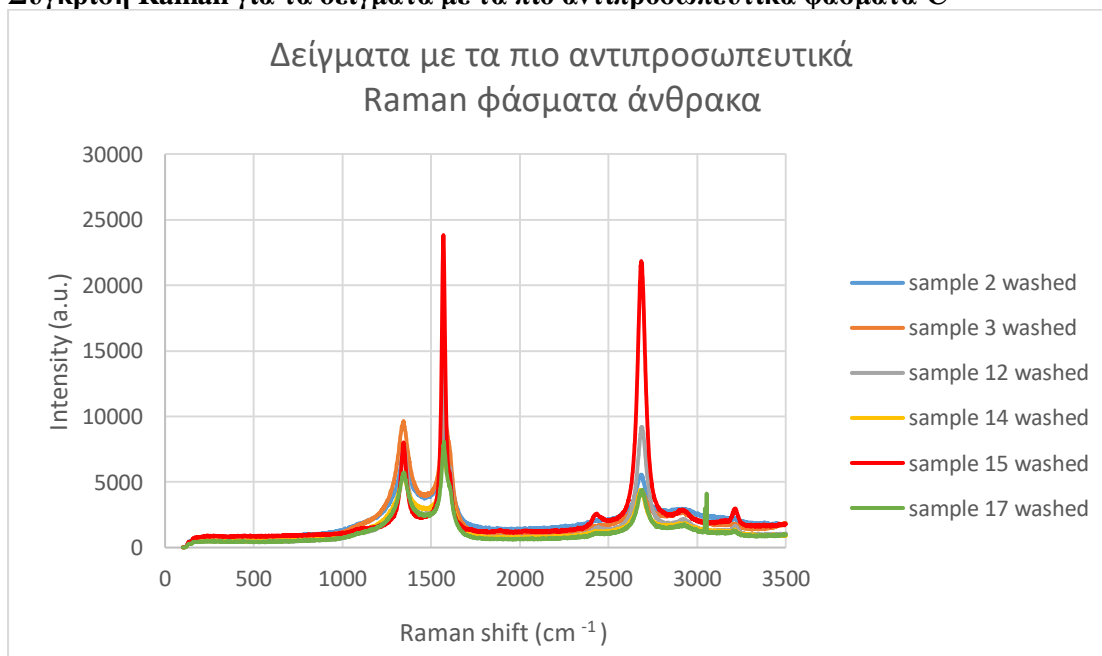
### Σύγκριση Raman για ίδιες συνθήκες - με χρόνο αντίδρασης 30-60min



Το δείγμα 15, των 800 °C και 60min αντίδρασης παρουσιάζει το καλύτερο φάσμα, όσον αφορά στο σχηματισμό νανοανθράκων. Το δείγμα 23, είναι το αντίστοιχο του 17, αλλά με χρόνο αντίδρασης 60λεπτά, δυστυχώς όμως δεν έχει πραγματοποιηθεί στο συγκεκριμένο δείγμα φασματοσκοπία Raman, προς σύγκριση μεταξύ τους. Τέλος, αναφέρεται πως μόνο αυτά τα δύο πειράματα πραγματοποιήθηκαν στα 30 λεπτά δεδομένου ότι δεν έφεραν καλά αποτελέσματα και επομένως το πείραμα δεν κινήθηκε προς αυτήν την κατεύθυνση και για περισσότερες θερμοκρασίες.

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΒΑΣΕΙ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ

### Σύγκριση Raman για τα δείγματα με τα πιο αντιπροσωπευτικά φάσματα C



Συγκρίνοντας, τα δείγματα που έχουν δώσει τα πιο αντιπροσωπευτικά φάσματα άνθρακα (δυστυχώς υπολείπονται τα φάσματα των εκπλυμένων δειγμάτων 21-26, ώστε να μπορούν να εξαχθούν πιο σαφή συμπεράσματα), προκύπτει το ανωτέρω συγκεντρωτικό φάσμα, στο οποίο ως βέλτιστη επιλογή εμφανίζεται το δείγμα 15, με τις εξής παραμέτρους: 800 °C και ροή 20ml/min CO<sub>2</sub>. Έπειτα το 17 στους 675 °C με την

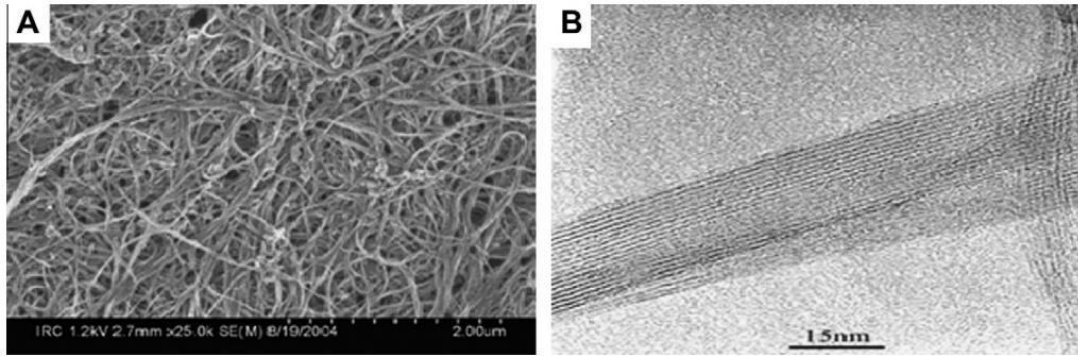
ίδια ροή, ως καλύτερες επιλογές. Έπειτα με μειούμενη σειρά βέλτιστων επιλογών είναι: το #12 στους 650 °C με ροή 1:1 40ml/min, το #2 στους 600 °C και ροή 80ml/min CO<sub>2</sub>, το 17 στους 675 °C με ροή 20ml/min - 30min, το #3 στους 700 °C και ροή 80ml/min CO<sub>2</sub> και τέλος, το #14 στους 675°C με 1:1 20ml/min.

#### **IV. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE - SEM)**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy) χρησιμοποιείται για ανάλυση μεγέθους μικρομέτρων και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης TEM (Tunneling Electron Microscopy) για αναλύσεις μεγέθους νανομέτρων και χρησιμοποιείται για τη λήψη εικόνων νανοδομών. Στην παρούσα φάση, έγινε ανάλυση με SEM και σε δεύτερο χρόνο θα ακολουθήσουν και οι εικόνες με TEM. Με SEM, ανιχνεύεται η μορφολογία του δείγματος, γίνεται εκτίμηση της εξωτερικής διαμέτρου των CNTs (μονού τοιχώματος ή πολλαπλών, αλλά και κοιλότητας), του μήκους των νανοϊνών, της διαμέτρου των νανοσωματιδίων και γενικά παρουσίας των προσμίξεων.

##### **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM , TEM)**

Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι εφικτό να γίνουν άμεσα παρατηρήσεις για το μέγεθος το σχήμα και την δομή των νανοϋλικών. Ο πιο σύνηθες 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. 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. 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

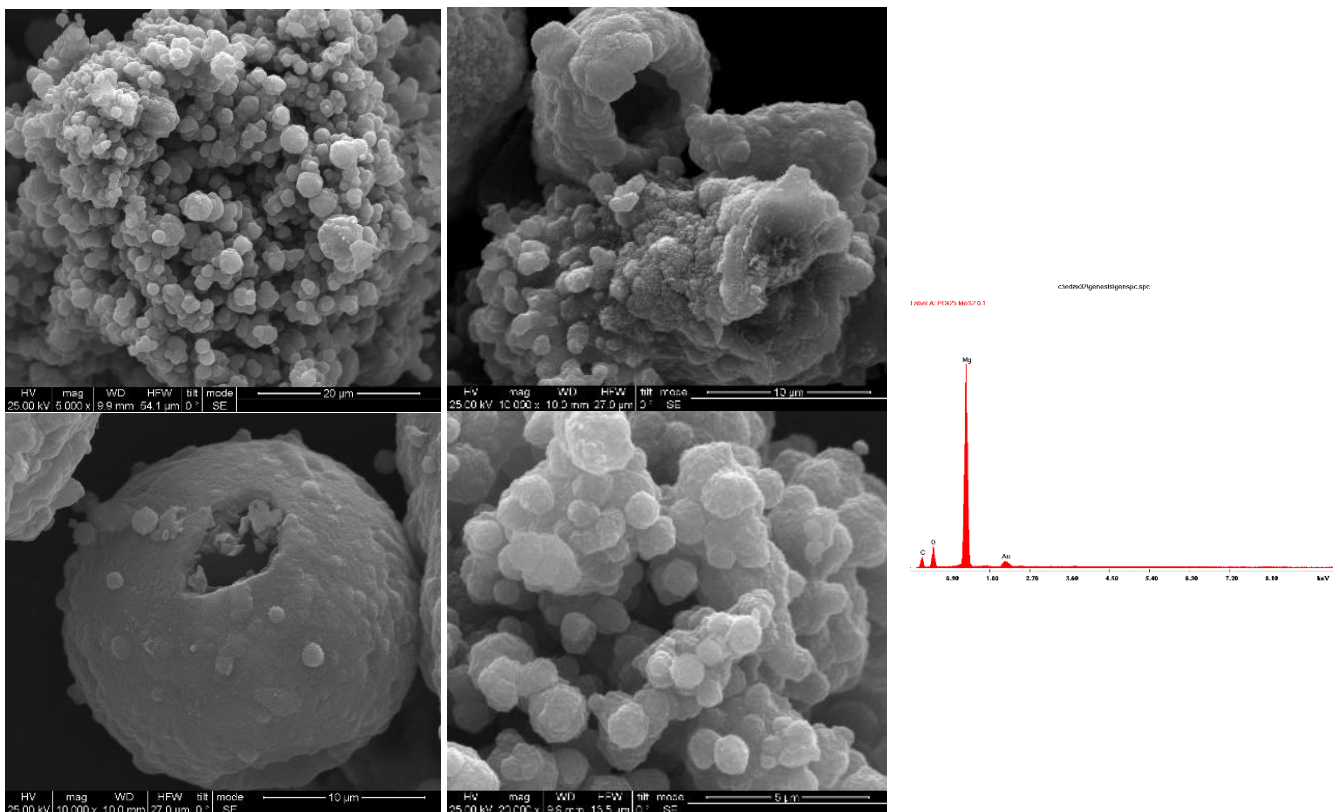


**Εικόνα 104.** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από SWCNT: α) SEM από SWCNT, β) TEM από SWCNT.

Οι εικόνες που ακολουθούν είναι από μη εκπλυμένα κυρίως δείγματα γι' αυτό το λόγο σχεδόν πάντα φαίνονται και ανεπιθύμητες προσμίξεις. Οι μεγεθύνσεις που προβάλλονται κάτωθι είναι παρόμοιας κλίμακας για όλα τα δείγματα, ώστε να είναι συγκρίσιμες οι εικόνες και οι προβαλλόμενοι ναοάνθρακες.

## UNWASHED SAMPLES – SEM

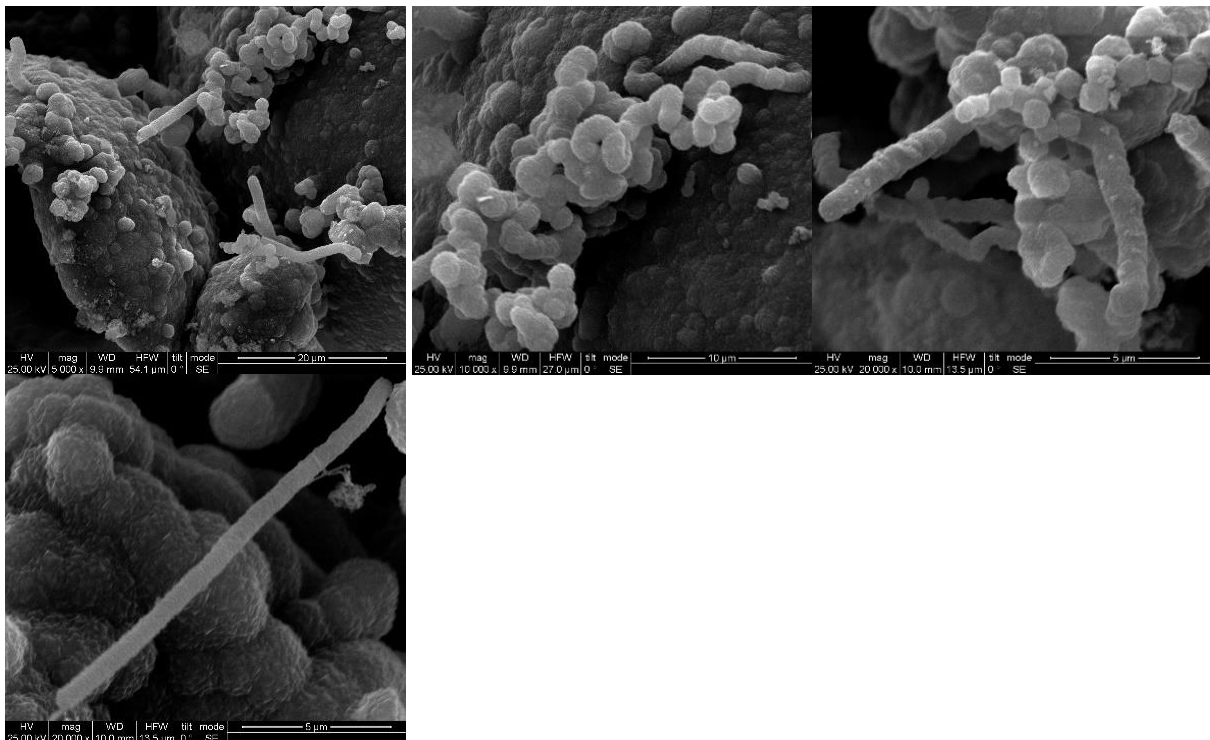
#SEM 2unwashed, Mg 600 °C 80 ml/min CO<sub>2</sub>



Στις εικόνες δείγματος από το SEM για το συγκεκριμένο δείγμα #2 (600 °C με μεγάλη ροή διοξειδίου του άνθρακα 80ml/min), παρατηρούνται νανοσωματίδια (nanoparticles – αποτελούν μέρος των νανοδομών μηδενικών διαστάσεων), των οποίων οι νανοδομές μπορεί να είναι (περίπου) σφαιρικές έχοντας διαμέτρους μέχρι 99nm, και δεν εμφανίζονται νανοσωλήνες ή νανοϊνες. Γι'αυτό το λόγο, επιλέχθηκαν υψηλότερες θερμοκρασίες για τη συνέχιση του πειράματος προς εξυπηρέτηση των αναγκών του, προκειμένου να ληφθεί το επιθυμητό τελικό προϊόν.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση EDS του μη εκπλυμένου δείγματος 2 παρουσιάζονται στο γράφημα (κόκκινο-sem 2unwashed). Παρατηρείται μικρή ποσότητα άνθρακα και οξυγόνου στο δείγμα και μεγάλη μαγνησίου που συμφωνεί με τη φύση του δείγματος εφόσον είναι μη εκπλυμένο. Θα μπορούσε να παρατεθεί και πίνακας με ποσοστό επί τοις εκατό weight% & atomic%

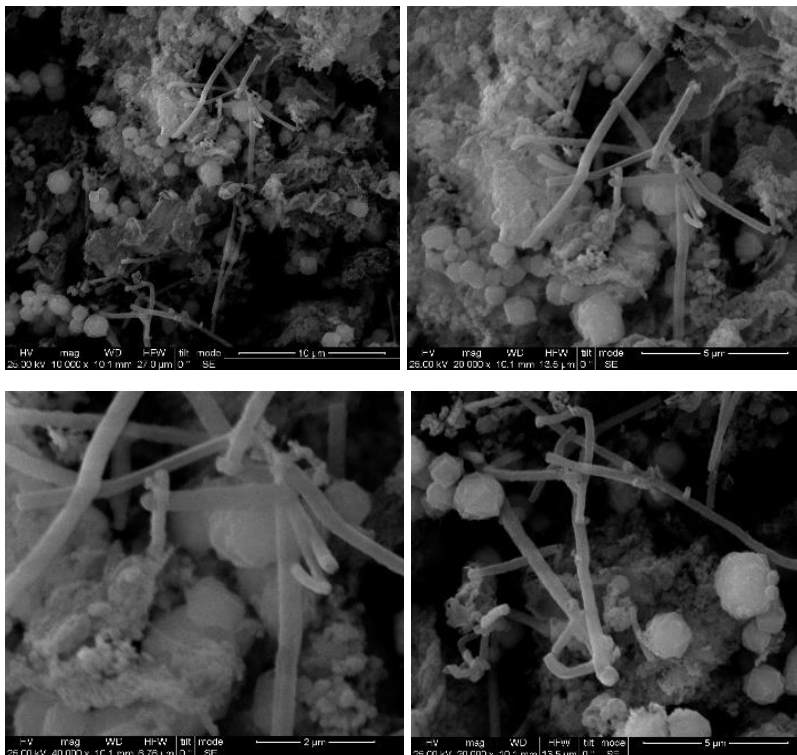
#SEM 3unwashed, Mg 700 °C 80ml/min CO<sub>2</sub>



Στο δείγμα #3 (θερμοκρασία πειράματος 700 °C και ίδια ροή), φαίνεται ξεκάθαρα πέραν των νανοσωματιδίων, σχηματισμός μικρής ποσότητας νανοσωλήνων ή νανοϊνών (οι προσεχείς εικόνες του TEM θα το διαλευκάνουν).

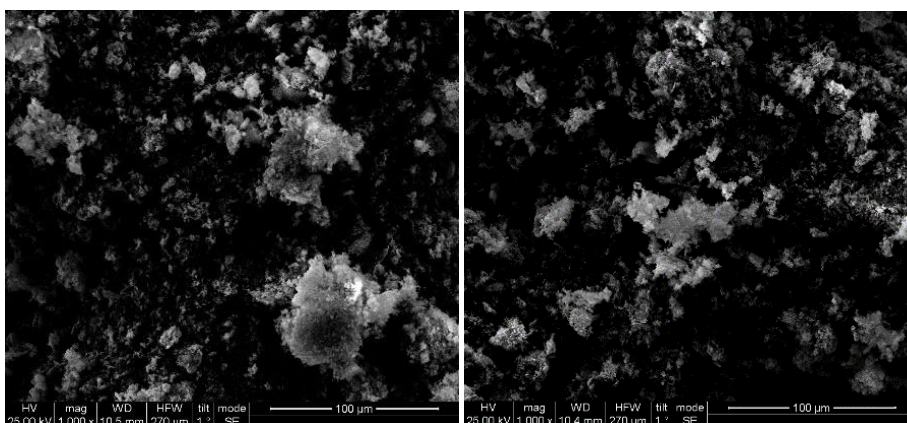


#### #SEM 4unwashed, Mg 800 °C 80ml/min CO<sub>2</sub>



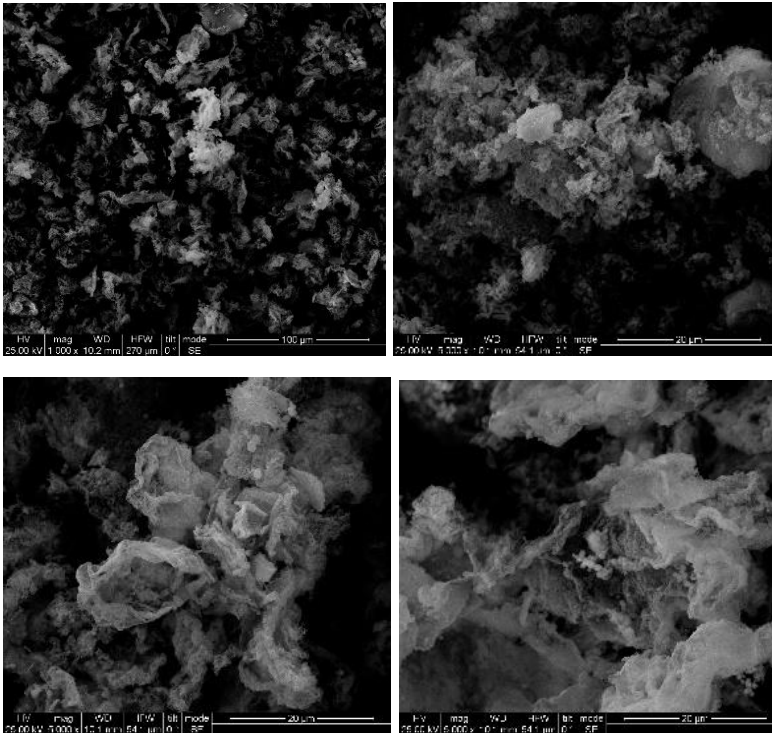
Στο δείγμα #4 (θερμοκρασίας 800°C και ίδιας ροής), παρατηρούνται σχηματισμοί ποικιλομορφίας νανοανθράκων μικρής κλιμακας. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται νανοσωματίδια (σφαιρικά περίπου), νανοσωλήνες και άνθρακας με τη μορφή flakes (νιφάδων).

#### #SEM 6unwashed, Mg 800 °C 100 ml/min Ar



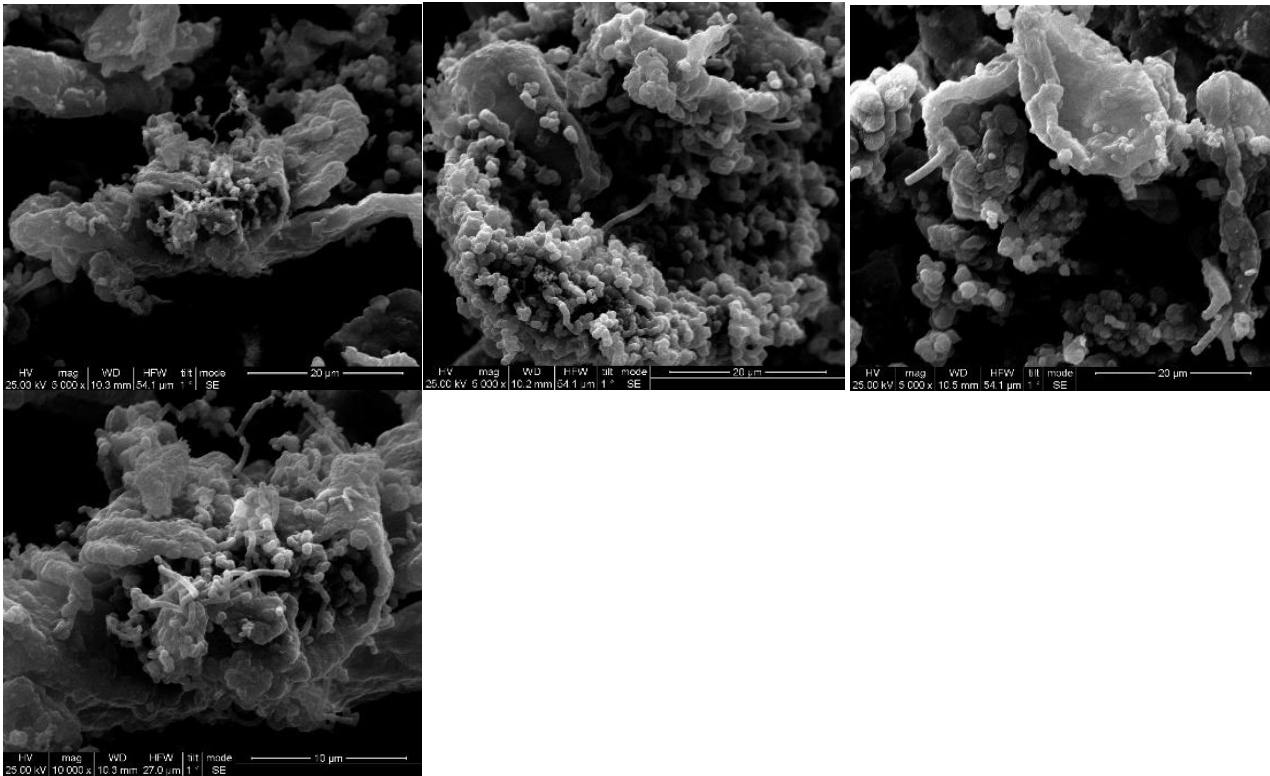
Το δείγμα #6 έχει δημιουργηθεί μετά από παροχή 100ml/min Ar προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει διαρροή της διάταξης με την τυχόν οξείδωσή του από τον εξωτερικό αέρα και όχι από το διοξείδιο του άνθρακα, ως φέρον αέριο. Αν και η μεγέθυνση δεν είναι μεγάλη στις συγκεκριμένες εικόνες, δε ανιχνεύθηκε περιοχή που να έχει νανοάνθρακες. Επομένως, το δείγμα δεν αντέδρασε με κάποιο αέριο του περιβάλλοντος και έτσι η διάταξη κρίθηκε αεροστεγής.

#SEM 7unwashed, Mg 800 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 50ml/min



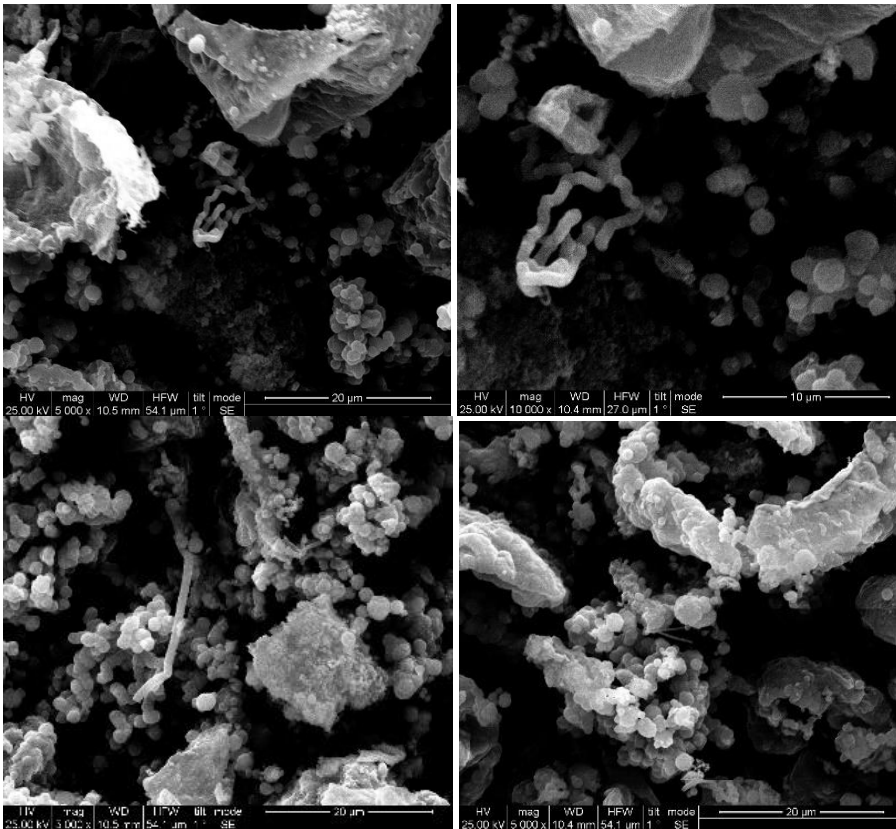
Στο δείγμα #7, έπειτα από ισόποση ροή αργού κα διοξειδίου του άνθρακα (50ml/min), δεν παρατηρούνται οι επιθυμητοί σχηματισμοί νανοανθράκων, μόνο ίσως κάποιας μορφής νιφάδων. Λογικά, λόγω της αύξησης του αργού δε μπόρεσε/πρόλαβε να αντιδράσει το μαγνήσιο με το CO<sub>2</sub>.

#SEM 11unwashed Mg 650 °C 80 ml/min CO<sub>2</sub>



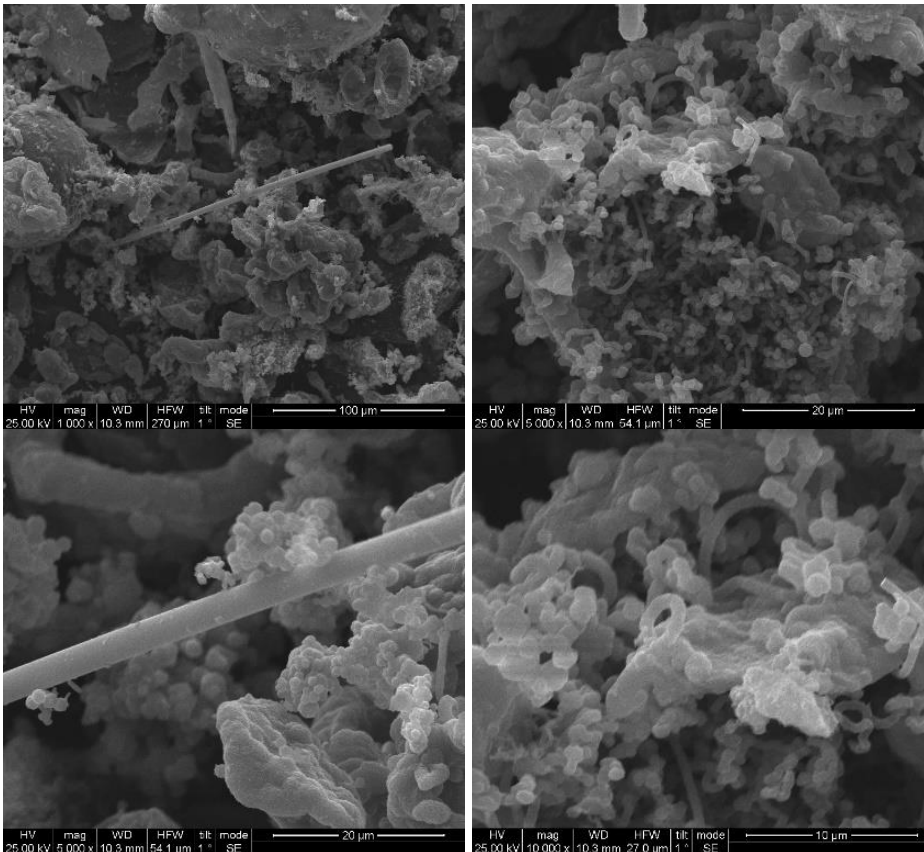
Στο δείγμα #11 (650°C με ροή 80 ml/min CO<sub>2</sub>), παρατηρούνται σχηματισμοί νανοσωλήνων (ή νανοϊνών) μεγάλης σχετικά κλίμακας συγκριτικά με τις προηγούμενες εικόνες των πρώτων δειγμάτων. Βέβαια δεν έχουν προλάβει να ολοκληρωθούν σε μήκος, επομένως επιλέγεται για τη συνέχεια του πειράματος λίγο υψηλότερη θερμοκρασία.

#SEM 12unwashed, Mg 650 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min



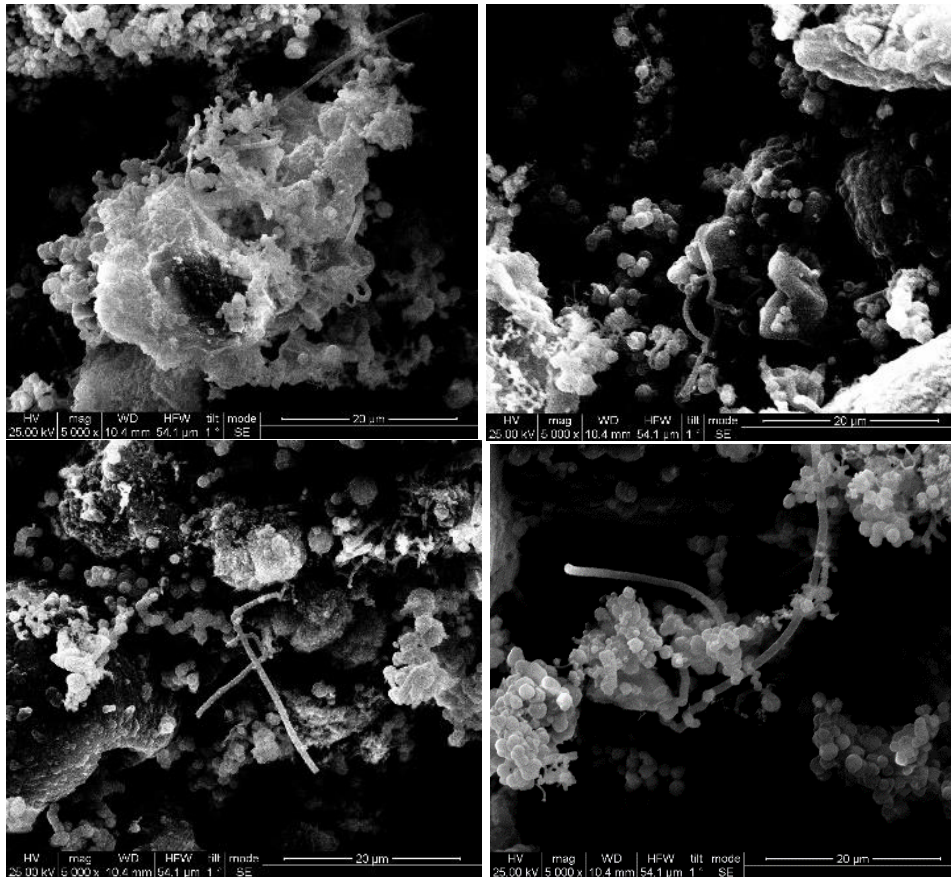
Στο δείγμα #12 (650°C με ροή 1:1 40ml/min), παρατηρούνται σχηματισμοί νανοσωλήνων (ή νανοϊνών) και νανοσωματιδίων μικρής κλίμακας. Αποτέλεσε μια προσπάθεια αλλαγής της παραμέτρου του μίγματος ροών, πριν από την επιλογή της μικρής αύξησης της θερμοκρασίας.

#SEM 13unwashed, Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min



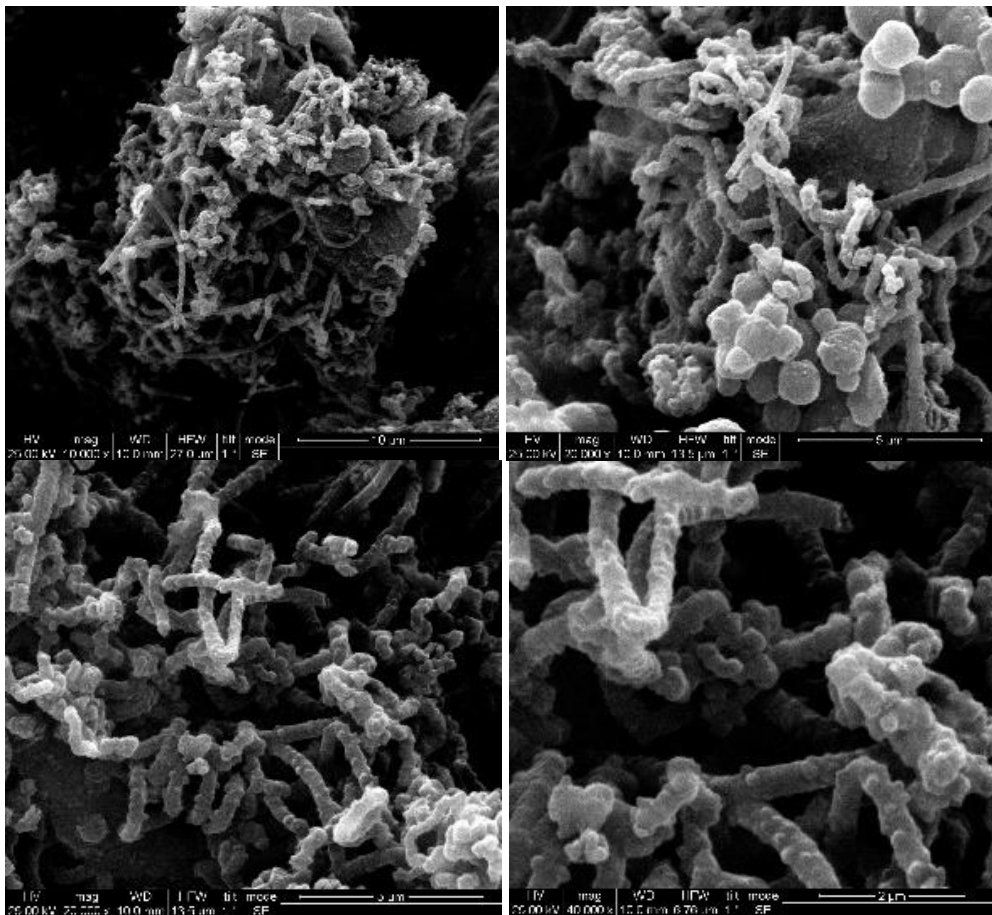
Στο δείγμα 13 (675 °C), αν και μη εκπλυμένο, υπήρξαν περιοχές όπου εμφανίστηκαν συγκεντρωμένοι νανοάνθρακες, κυρίως νανοσωλήνες. Το μίγμα αερίων που χρησιμοποιήθηκε για την παροχή του πειράματος ήταν 1:1 αργού και διοξειδίου του άνθρακα με ροή 40ml/min.

#SEM 14unwashed, 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 20-20ml/min



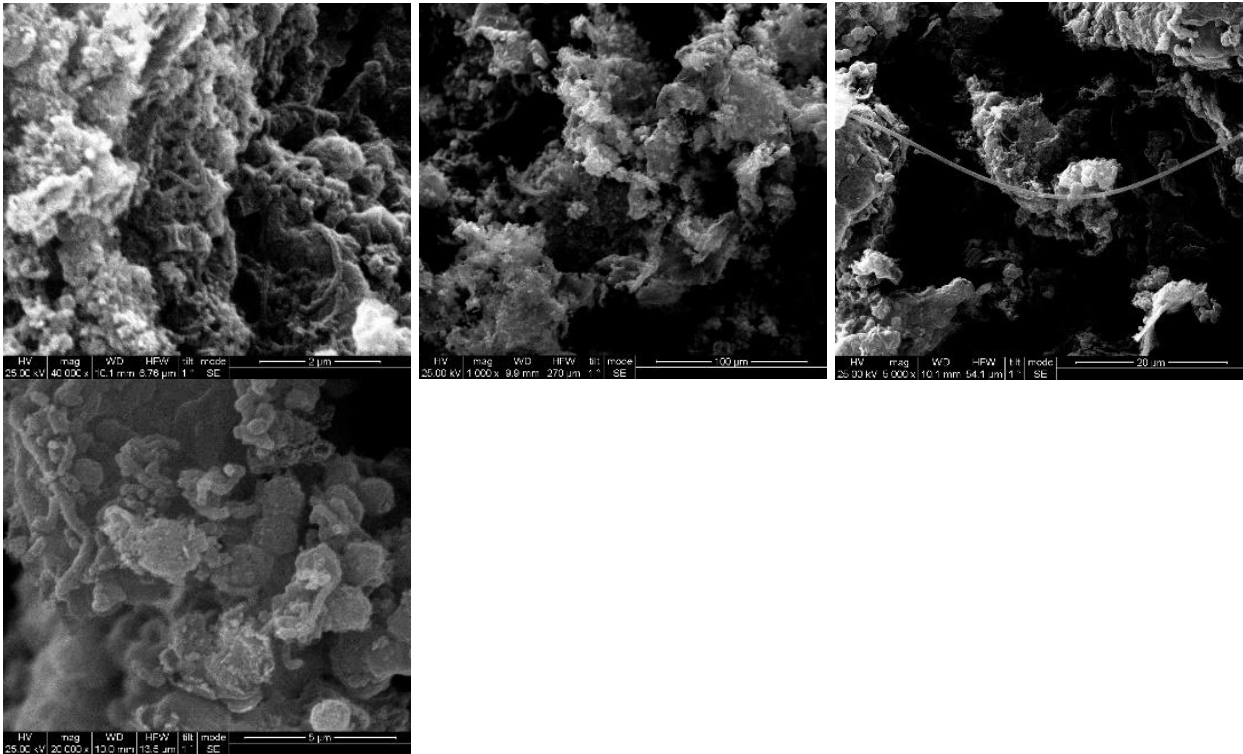
Σε σύγκριση με το δείγμα 13, εδώ το δείγμα 14 κρατώντας τη θερμοκρασία σταθερή στους 675 °C μειώνοντας το μίγμα αερίων με την ίδια αναλογία σε 20ml/min, παρατηρούνται παροδικά νανοσωματίδια και ελάχιστοι νανοςωλήνες. Επομένως με γνώμονα αυτό, στα επόμενα πειράματα είτε πρέπει να αυξηθεί λίγο η θερμοκρασία ή η παροχή διοξειδίου του άνθρακα.

#SEM 17unwashed, Mg 675 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>



Σε σύγκριση με το δείγμα #14, το παρόν δείγμα #17 δημιουργήθηκε στην ίδια θερμοκρασία και με την ίδια παροχή CO<sub>2</sub>, η παράμετρος που άλλαξε ήταν η αφαίρεση του αργού κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και η μείωσή της στα 30λεπτά, αντί για 60. Παρατηρείται και σχηματισμός νανοσωματιδίων και νανοσωλήνων (ή νανοϊνών) σε μεγαλύτερη κλίμακα. Επομένως, η συγκεκριμένη θερμοκρασία κρίνεται από τις πλέον καταλληλότερες: 675 °C.

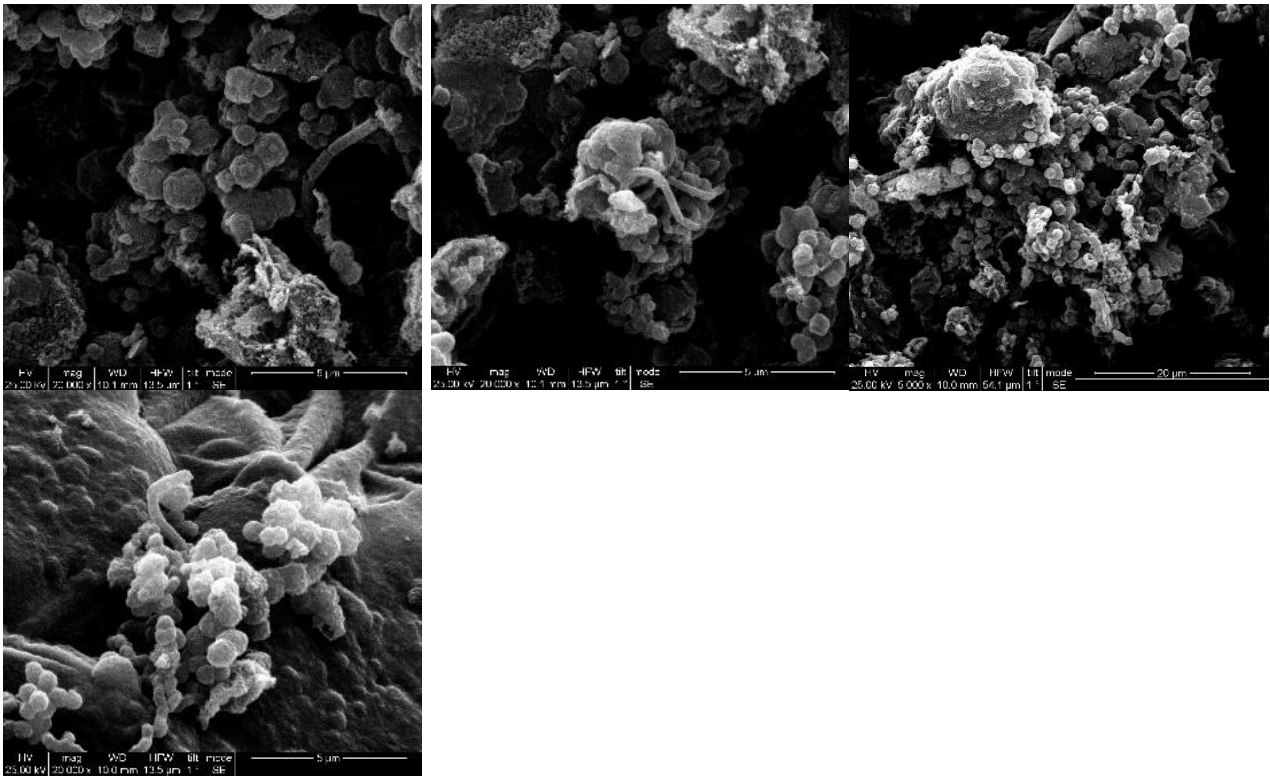
#SEM 18unwashed, Mg 600 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>



Στο δείγμα #18, το τελευταίο που έλαβε χώρα στους 600 °C, παρατηρήθηκαν ελάχιστοι μεμονωμένοι νανοσωλήνες γι' αυτό και έχουν επιλεγεί μεγαλύτερες θερμοκρασίες και ροές αερίων (φέρροντος και αδρανούς) για τη συνέχιση του πειράματος.

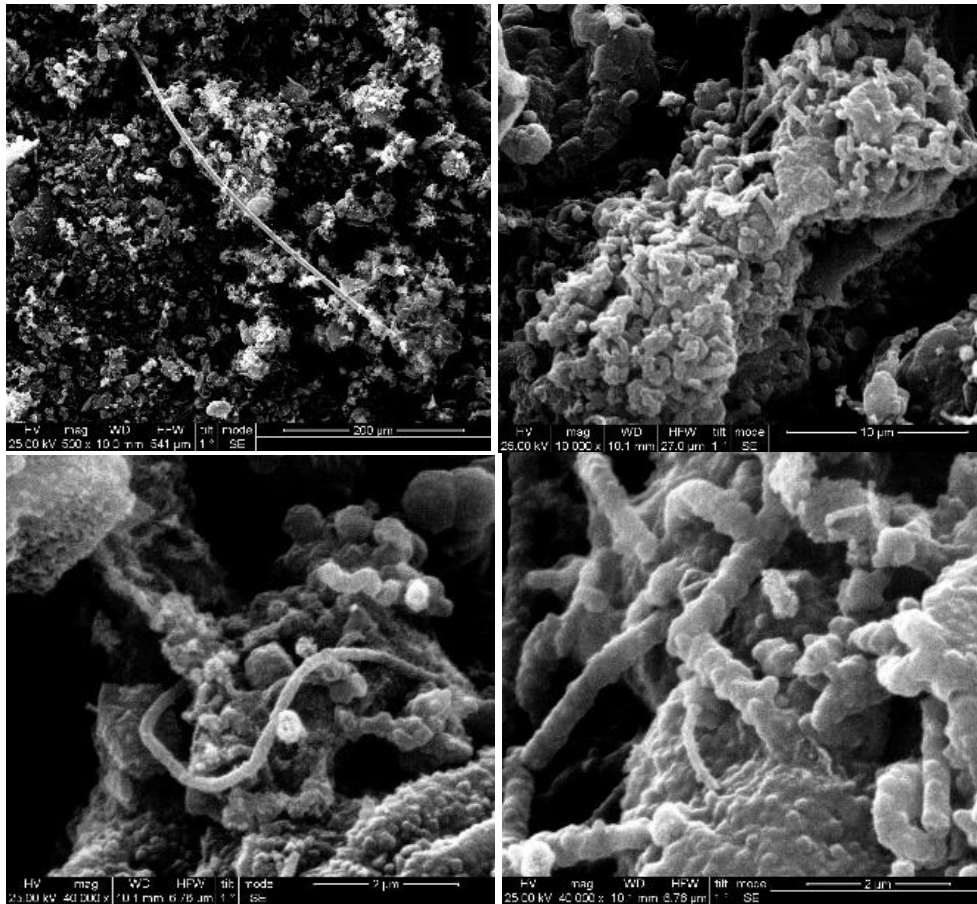


#SEM 19unwashed, Mg 650 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>



Το δείγμα #19 λήφθηκε έπειτα από πείραμα θερμοκρασίας 650 °C και μικρής ροής διοξειδίου του άνθρακα, συγκριτικά με αυτά των 675°C δε δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Παρατηρούνται νανοσωματίδια και ελάχιστοι νανοςωλήνες σε αρχικό στάδιο σχηματισμού.

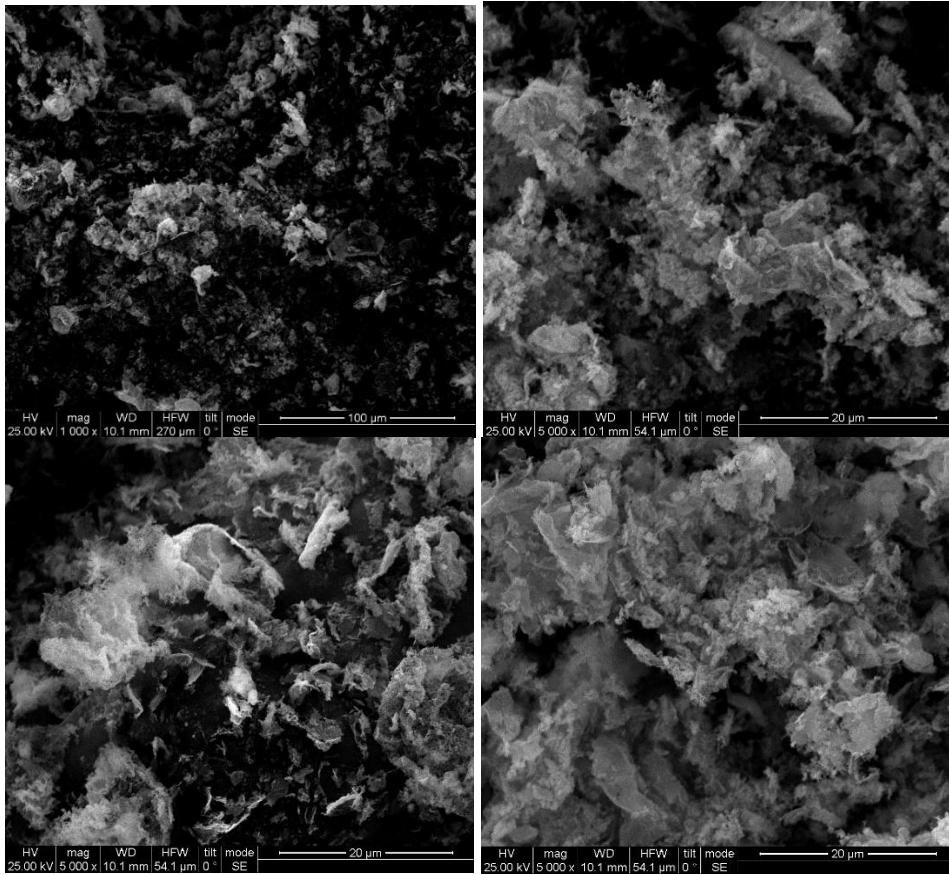
#SEM 20unwashed, Mg 700 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>



Το δείγμα #20 σχηματίστηκε στους 700°C και ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min. Παρατηρούνται σποραδικά σημεία σχηματισμού νανοσωλήνων, οι περισσότεροι από αυτούς σε αρχικό στάδιο και ίσως κάποια νανοσωματίδια (σφαιρικά). Κρίνεται απαραίτητη, η μικρή μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης και η αύξηση της ροής του διοξειδίου του άνθρακα.

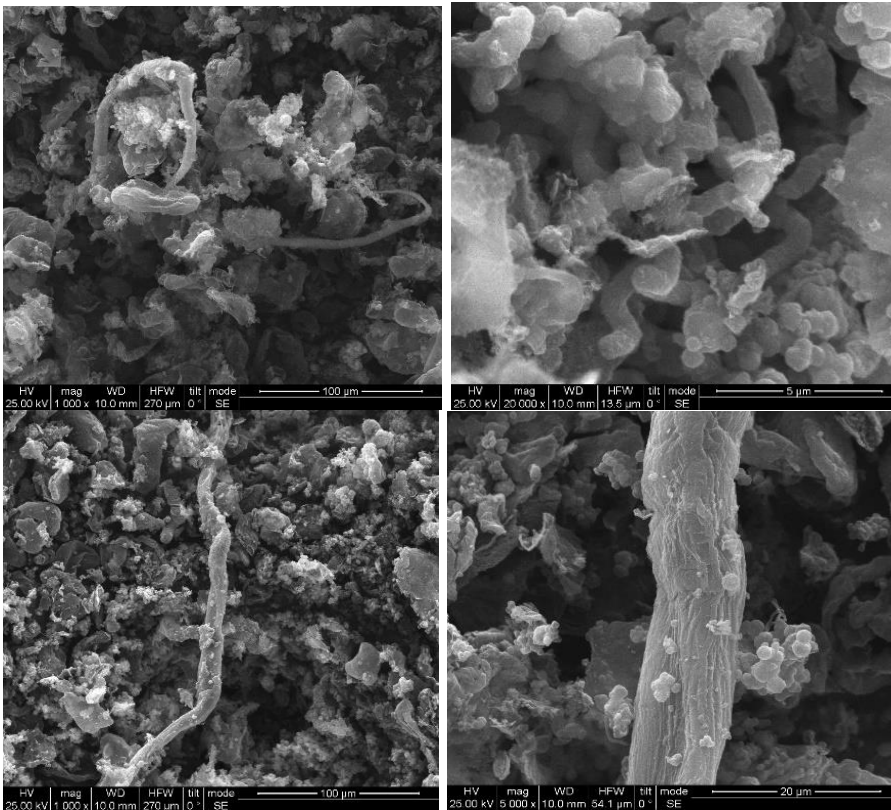
## WASHED SAMPLES – SEM

#SEM 9washed 900 °C 4CO<sub>2</sub>-1Ar 40-10ml/min



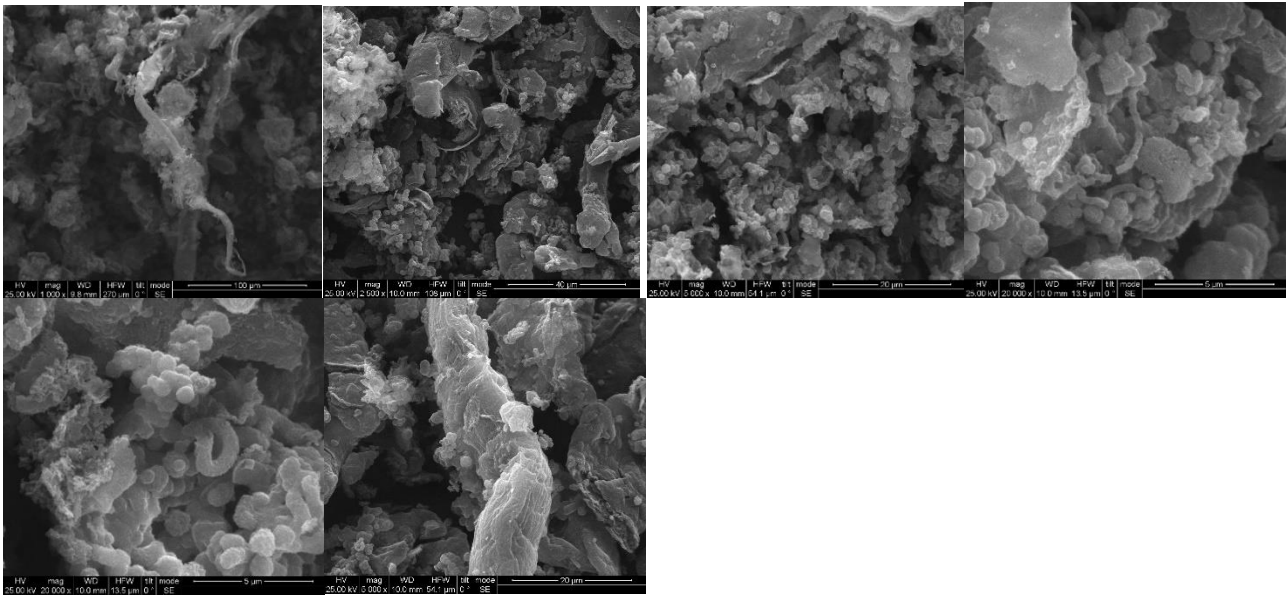
Το δείγμα #9, έπειτα από έκπλυση των προσμίξεων, δίνει τις ανωτέρω εικόνες SEM. Πρόκειται για εικόνες, στις οποίες δεν εμφανίζονται νανοάνθρακες. Επομένως, παρατηρείται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 800 °C, η μορφή που παίρνει ο σχηματιζόμενος άνθρακας είναι τα flakes, η οποία δεν είναι η επιθυμητή.

#SEM 12washed, Mg650 °C 1CO2-1Ar 40-40ml/min



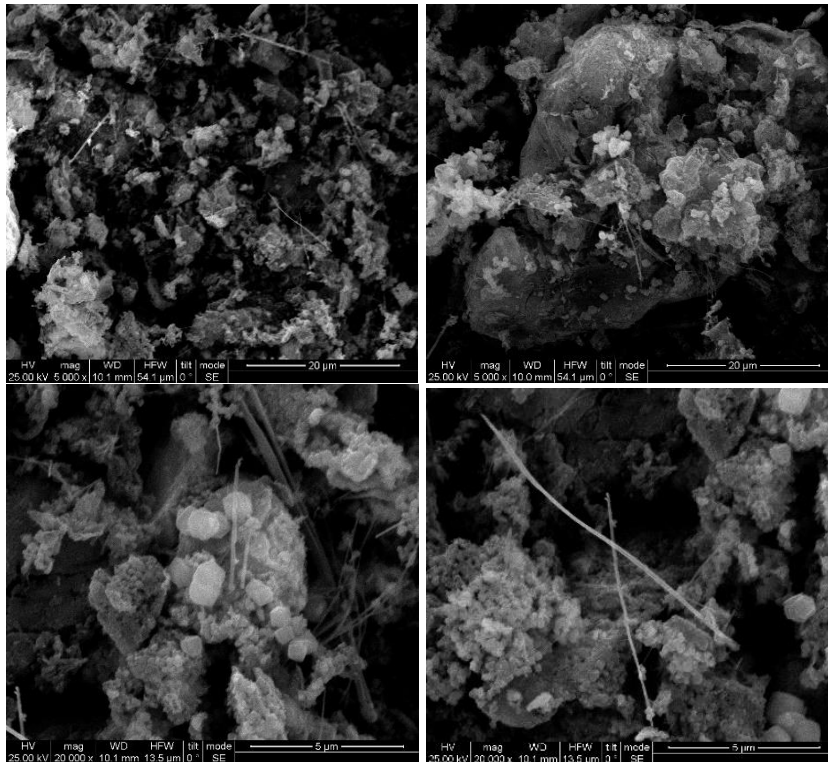
Το δείγμα #12 washed, εμφανίζει ελάχιστους νανοσωλήνες (ή νανοϊνες) και λίγα νανοσωματίδια, ακριβώς ό,τι είχε εντοπισθεί με SEM και πριν την έκλυση.

#SEM 14 washed Mg675 °C 1:1 20ml/min



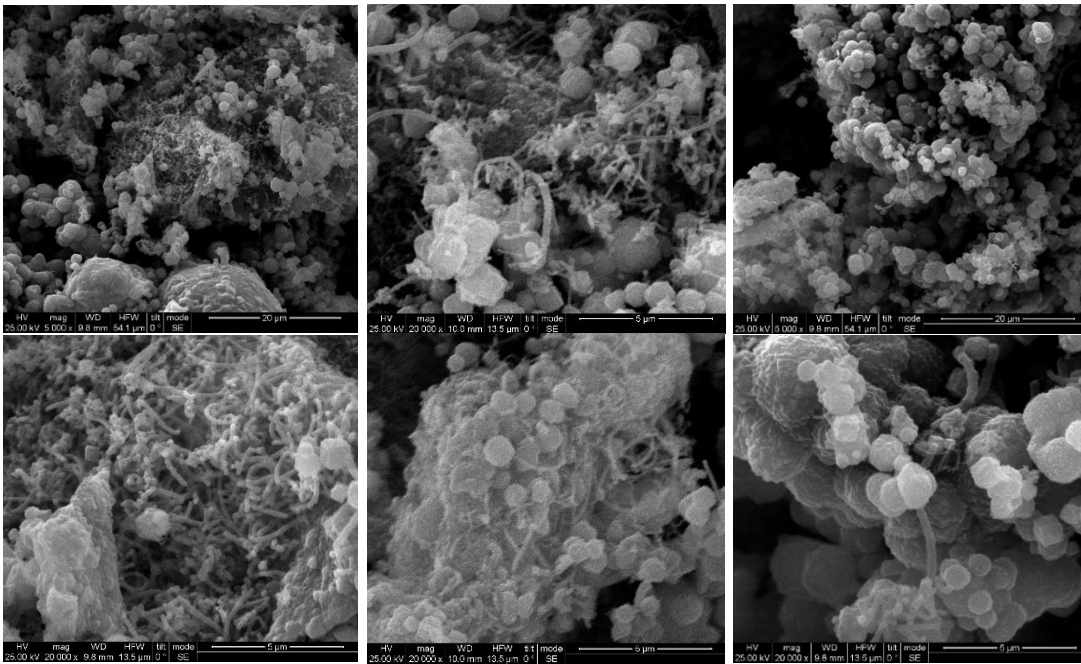
Στο εκπλυμένο δείγμα 14 (675 °C), υπήρξαν περιοχές όπου εμφανίστηκαν συγκεντρωμένοι νανοάνθρακες, κυρίως νανοσωλήνες, αλλά και νανοσωματίδια. Το μίγμα αερίων που χρησιμοποιήθηκε για την παροχή του πειράματος ήταν 1:1 αργού και διοξειδίου του άνθρακα με ροή 20ml/min.

#SEM 15washed, Mg800 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>



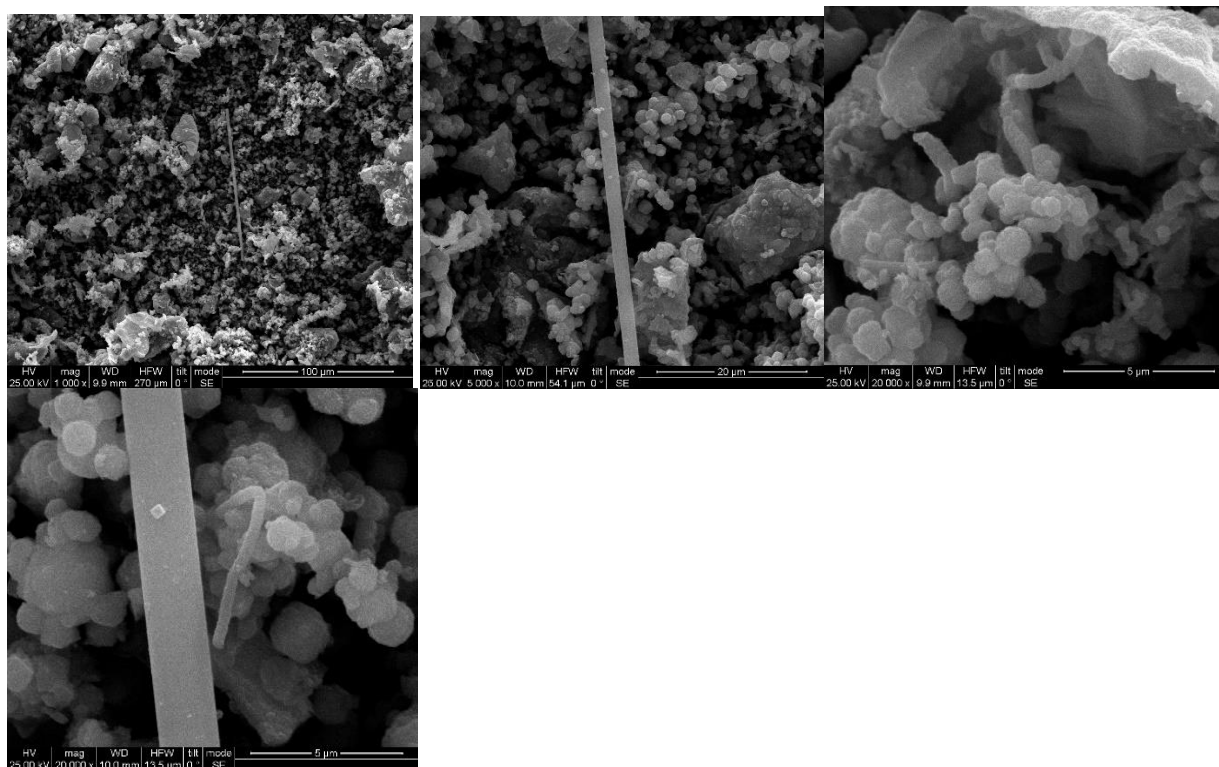
Στο εκπλυμένο δείγμα 15, υπήρξαν περιοχές όπου εμφανίστηκαν κάποιοι νανοάνθρακες, ελάχιστοι νανοσωλήνες, νανοσωματίδια, αλλά και σε μορφή νιφάδων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας κοντά στους 800 °C και μικρή παροχή διοξειδίου του άνθρακα, δεν παρατηρούνται καλά αποτελέσματα στο τελικό δείγμα.

#SEM 17washed Mg675 °C CO<sub>2</sub> 20ml/min 30min



Στο εκπλυμένο δείγμα #17, που έλαβε χώρα στους 675 °C (επιλέχθηκε ως η ιδανική θερμοκρασία αντίδρασης, παρατηρήθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Ανιχνεύθηκαν περιοχές με συστοιχίες νονοσωλήνων άνθρακα, αλλά και και κάποια διάσπαρτα νανοσωματίδια (σφαιρικά).

#SEM 18washed Mg 600 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>



Στο εκπλυμένο δείγμα #18, που έλαβε χώρα στους 600 °C, παρατηρήθηκαν ελάχιστοι μεμονωμένοι νανοσωλήνες μη σχηματισμένοι πλήρως και διάσπαρτα νανοσωματίδια (σφαιρικά).

Αναμένονται και οι υπόλοιπες εικόνες SEM washed samples από το INN (ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ) έχοντας μεγάλο προσωπικό ενδιαφέρον για την σύγκριση των εκπλυμένων δειγμάτων, των οποίων τα βέλτιστα αποτελέσματα CVD υπάρχουν ανάμεσα στα πειράματα 16-23, με ιδιαίτερη αναφορά για το πείραμα #23, του οποίου οι συνθήκες είναι ίδιες με το 17 (παρουσίασε τις καλύτερες SEM εικόνες), αλλά με διπλάσιο χρόνο αντίδρασης: 60min. Ακολουθως, ενδιαφέρουσα περίπτωση αποτελεί, η σύγκριση των δειγμάτων 22 και 23, θερμοκρασίας 675 °C και ροής διοξειδίου 80 και 20ml/min με χρόνο αντίδρασης 60min, αντίστοιχα, όμως δεν πραγματοποιήθηκε.

Τα αποτελέσματα με σειρά βέλτιστου δείγματος (σειρά μειούμενης εμφάνισης), εφόσον όλα παρουσιάζουν νανοάνθρακες με τη μορφή νανοσωλήνων ή νανοϊνών, είναι τα εξής: 17-17w, 20, 4, 13, 11, 3 και 18w.

Από τις εικόνες SEM, που ήδη υπάρχουν (κυρίως από μη εκπλυμένα δείγματα – η σύγκριση δε μπορεί να είναι τόσο αξιόπιστη) ως βέλτιστο δείγμα για την παραγωγή CNTs, παρουσιάζεται το #17unwashed και washed, Mg 675 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>, 30min, έπειτα ακολουθεί το δείγμα #20unwashed, Mg 700 °C 20ml/min CO<sub>2</sub> και το #4unwashed, Mg 800 °C 80ml/min CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, το δείγμα #13unwashed, Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min, το #11unwashed Mg 650 °C 80 ml/min CO<sub>2</sub>, το #3unwashed, Mg 700 °C 80ml/min CO<sub>2</sub> και τέλος το #18washed Mg 600 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>. Το βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος του πειράματος φαίνεται να κυμαίνεται ανάμεσα στους 600-800° C, και ιδιαίτερα τους 650-700° C, με πρώτο καλύτερο δείγμα σχηματιζόμενο στους 675° C και μικρή ροή διοξειδίου του άνθρακα, 20ml/min.



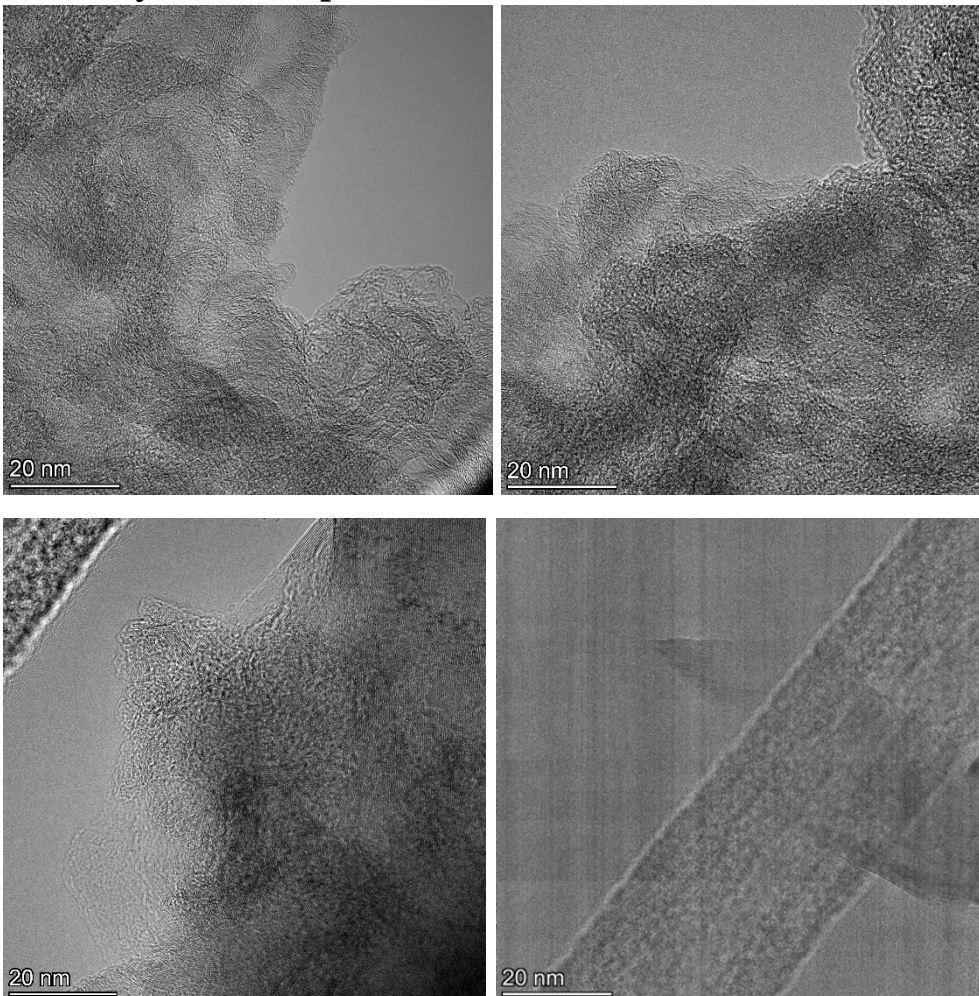
## V. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM)

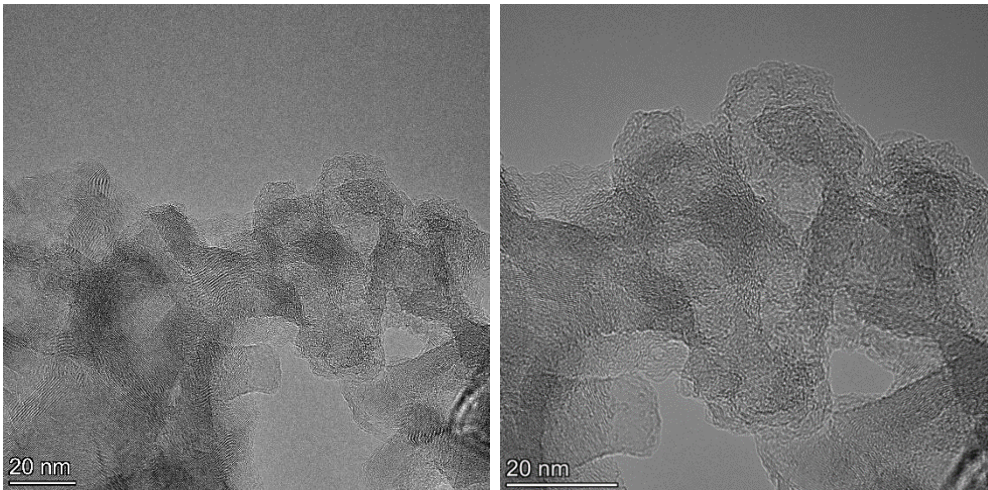
Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης, η ανίχνευση πραγματοποιείται με δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία διαπερνά το δείγμα, με ικανότητα για μεγεθύνσεις έως  $\times 10^6$ .

Βρίσκει εφαρμογή στους προς εξέταση νανοάνθρακες, στην ανάλυση της μορφολογίας των νανοδομών (νανοσωλήνων, νανοϊνών, κλπ.), στην εκτίμηση της εξωτερικής και εσωτερικής διαμέτρου των CNTs, καθώς και στην εύρεση του αριθμού των τοιχωμάτων για τους MWCNTs. Τέλος, ανιχνεύει τα σωματίδια καταλύτη.

Στο παρόν πείραμα,, έλαβε χώρα ανάλυση εικόνων TEM, δυστυχώς, μόνο δύο εκ των δειγμάτων και παρατίθενται κατωτέρω ενδεικτικά. Σαφώς χρειάζονται εικόνες και για τα υπόλοιπα δείγματα, ώστε να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα.

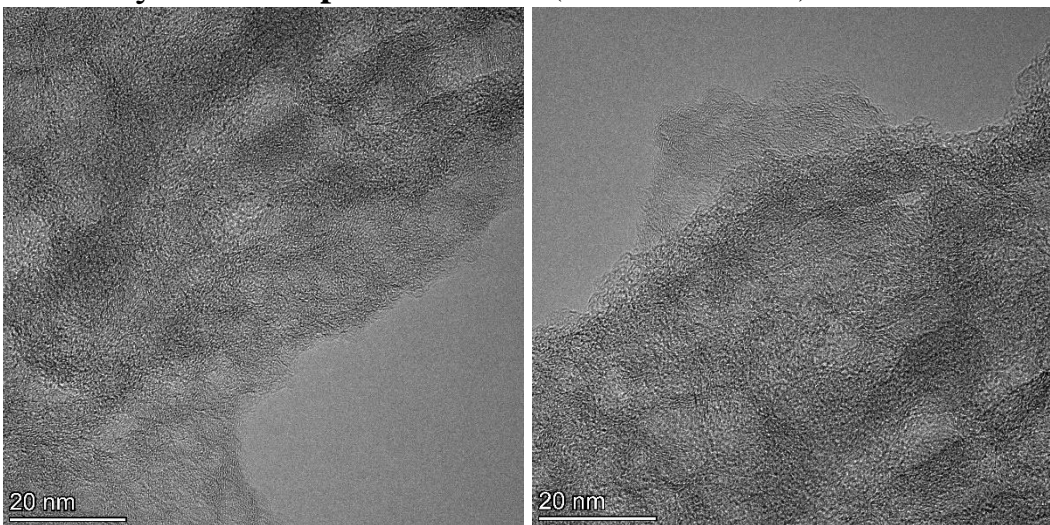
### #Εικόνες TEM Sample 19 washed (650°C – 20ml/min)

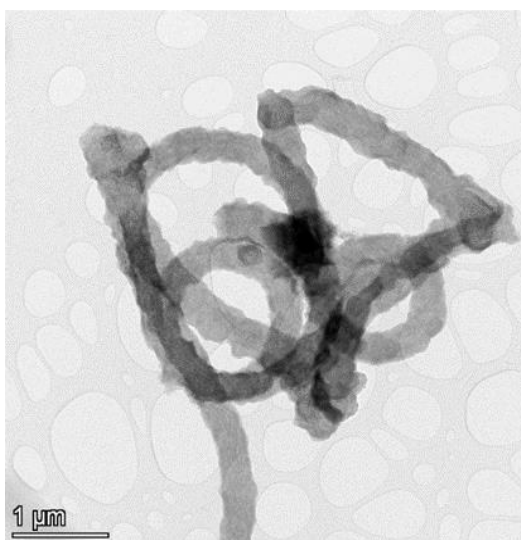
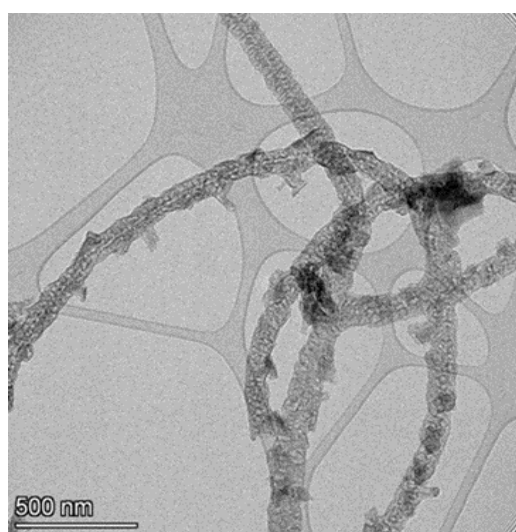
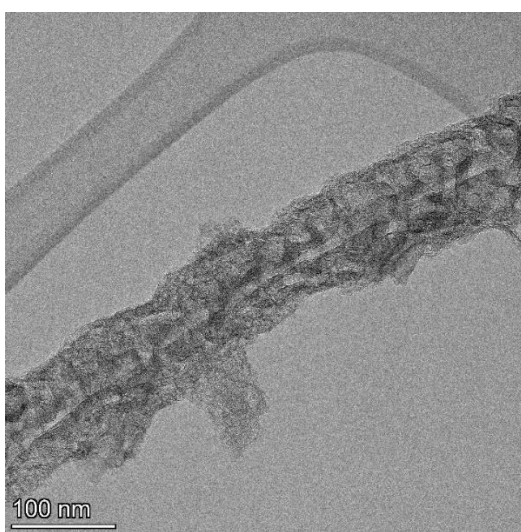
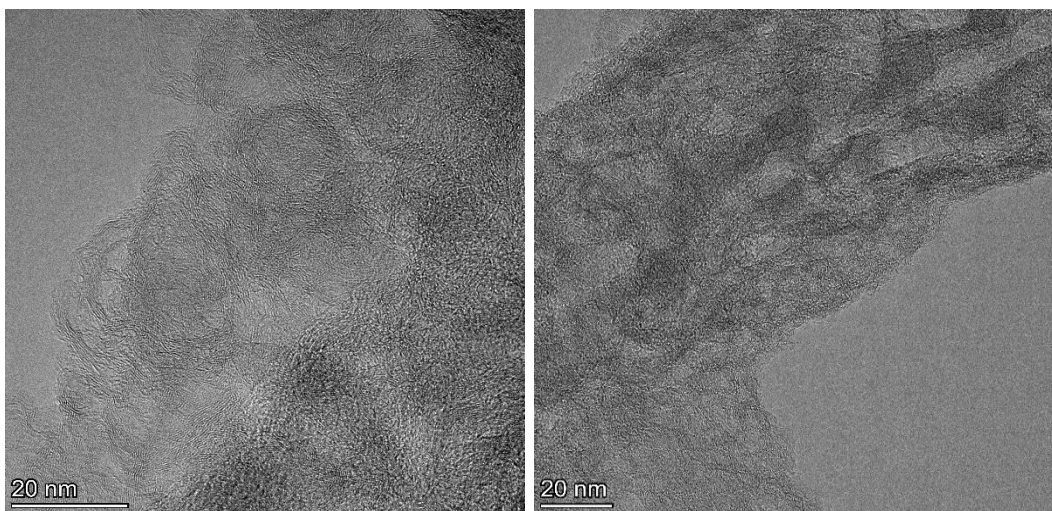




Όπως παρατηρείται, στο εκπλυμένο δείγμα 19 των 650° C, μερικοί νανοσωλήνες είναι ίσιοι, κάποιοι λίγο στραβοί, με ποικιλία μορφολογίας. Διακλαδισμένα MWCNTs αποτελούν το κύριο προϊόν (συντίθενται στραβά και διακλαδισμένα) διαμέτρου περίπου 50nm και λίγων ελαττωμάτων.

#### #Εικόνες TEM Sample 20 washed (700°C – 20ml/min)





Στο εκπλυμένο δείγμα 20, οι νανοσωλήνες με μικρές διαμέτρους αποκαλύπτουν μια κοίλη σωληνοειδή δομή, ενώ τα παχύτερα σημεία παρουσιάζουν δομή που μοιάζει με μπαμπού ή ζικ-ζακ. Οι μεγεθυμένες περιοχές δείχνουν τοιχώματα σωλήνων πάχους έως 50nm των γραφιτικών στρωμάτων. Κύριο προϊόν είναι οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-walled carbon nanotubes) με πιθανή παρουσία σωματιδίων μαγνησίου (σκούρες μαύρες κουκίδες). Για σύνθεση SWCNTs απαιτείται μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, βάσει βιβλιογραφίας.

## ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Κάτωθι, παρουσιάζεται ο συνολικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοανθράκων με το σύνολο των αναλύσεων υλικού που έλαβαν χώρα στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή. Παρουσιάζονται τα τέσσερα βέλτιστα δείγματα και αυτό διότι μπορεί να υπήρξε κάποια αστοχία ή πειραματικό λάθος, ώστε να καλυφθεί και αυτή η πιθανότητα.

**XRD (12, 20, 19, 17):** Βέλτιστο CVD πείραμα, όσον αφορά στα αποτελέσματα του XRD, κρίνεται το 12, με συνθήκες θερμοκρασίας 650 °C και ροής μίγματος αερίων: 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40ml/min έπειτα, το 20 στους 700 °C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min, το δείγμα 19 στους 650°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και το και το #17: 675°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 30min χρόνος αντίδρασης. Τα υπόλοιπα με χρόνο αντίδρασης 60min.

**FT-IR (18, 17, 20, 19):** Τα τρία βέλτιστα αποτελέσματα με σειρά μειούμενης έντασης εκπομπής), εφόσον όλα παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των δεσμών άνθρακα, είναι τα εξής: 18, 17, 20, με καλύτερο το δείγμα του πειράματος 18, με τις εξής συνθήκες: 600°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 60min χρόνος αντίδρασης. Έπειτα, ακολουθεί το δείγμα 17: 675°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 30min χρόνος αντίδρασης, το δείγμα 20: 700 °C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min - 60min χρόνος αντίδρασης, και τέλος το δείγμα 19: 650°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min.

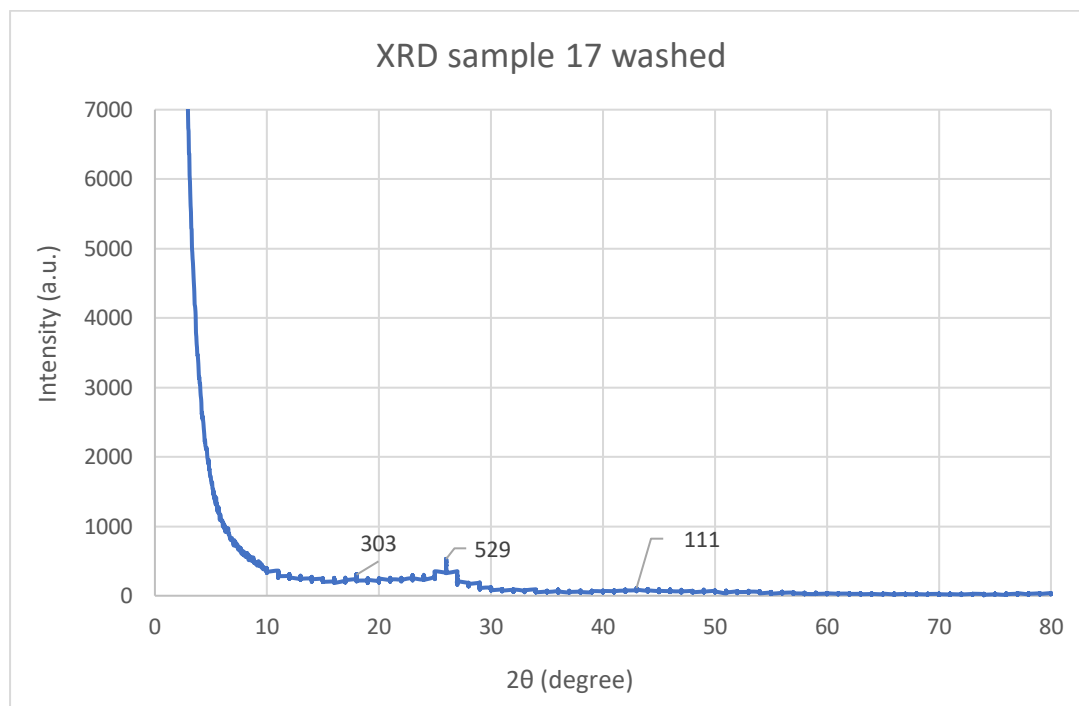
**RAMAN (15, 12, 2, 17):** Ως βέλτιστη επιλογή εμφανίζεται το δείγμα 15, με τις εξής παραμέτρους: 800 °C και ροή 20ml/min CO<sub>2</sub>. Έπειτα με μειούμενη σειρά καλύτερων επιλογών είναι: το #12 στους 650 °C με 1:1 40ml/min, το #2 στους 600 °C και ροή 80ml/min CO<sub>2</sub>, το 17 στους 675 °C με ροή 20ml/min - 30min.

**SEM (17, 20, 4, 13):** Τα τέσσερα αποτελέσματα με σειρά βέλτιστου δείγματος (σειρά μειούμενης εμφάνισης), εφόσον όλα παρουσιάζουν νανοάνθρακες με τη μορφή νανοσωλήνων ή νανοϊνών, είναι τα εξής δείγματα: 17, 20, 4, 13. Ως βέλτιστο δείγμα για την παραγωγή CNTs, παρουσιάζεται το #17unwashed και washed, Mg 675 °C 20ml/min CO<sub>2</sub>, 30min, έπειτα ακολουθεί το δείγμα #20unwashed, Mg 700 °C 20ml/min CO<sub>2</sub> και το #4unwashed, Mg 800 °C 80ml/min CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, το δείγμα #13unwashed, Mg 675 °C 1CO<sub>2</sub>:1Ar 40-40 ml/min.

Εφόσον, δεν παρουσιάζει κάποιο δείγμα βέλτιστα αποτελέσματα για όλες τις μεθόδους, κρίνεται η βέλτιστη επιλογή συνδυαστικά. Συγκεκριμένα, το δείγμα 17, υπάρχει και στις τέσσερις μεθόδους χαρακτηρισμού. Το δείγμα 20 στις τρεις και τα δείγματα 12 και 19 στις δύο εξ' αυτών. Επομένως, έχοντας μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για το δείγμα 17, κρίνονται ως βέλτιστες συνθήκες πειράματος αυτές κάτω από τις οποίες δημιουργήθηκε. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία των 675°C, με ροή CO<sub>2</sub> 20ml/min και 30min χρόνος αντίδρασης. Πολύ ενδιαφέρον θα ήταν να υπήρχε σύγκριση με το δείγμα 23, το οποίο δημιουργήθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες, αλλά με διπλάσιο χρόνο αντίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα με το μαγνήσιο, καθώς και σε δεύτερο πλάνο, η σύγκριση των δειγμάτων: 22 και 23, θερμοκρασίας 675 °C, ροής διοξειδίου του άνθρακα: 80 και 20ml/min, αντίστοιχα και με χρόνο αντίδρασης: 60min.

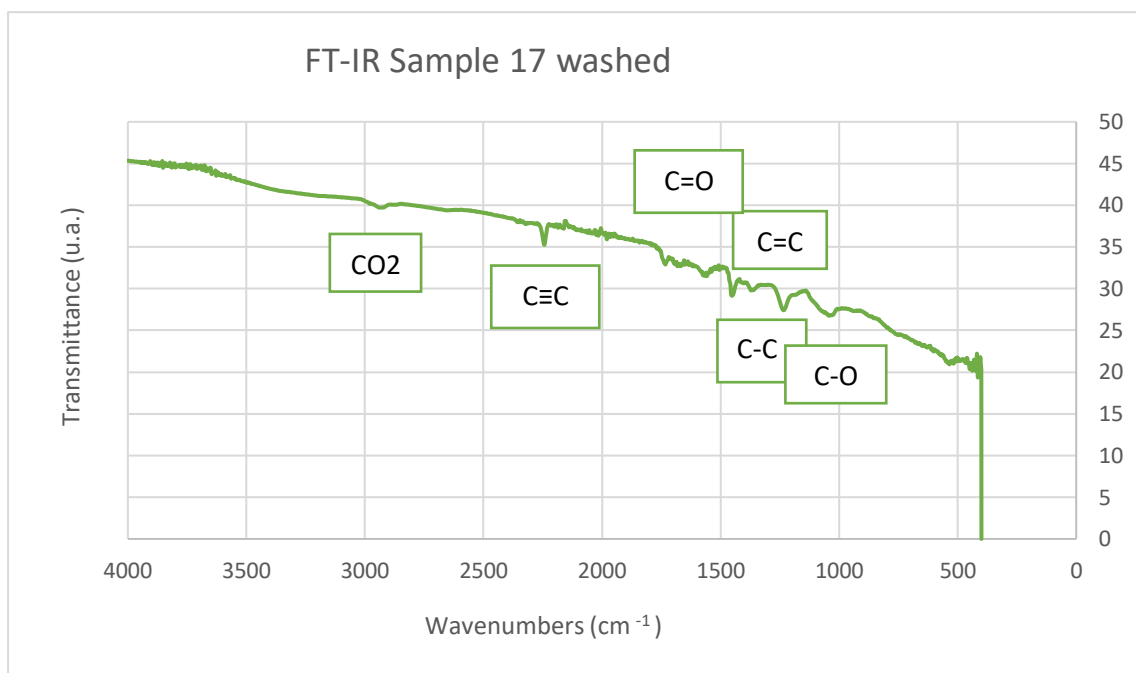
Παρατίθενται κάτωθι, όλα τα γραφήματα για το δείγμα 17, καθώς και οι εικόνες του SEM για το συγκεκριμένο δείγμα πριν και μετά την έκπλυση του, ώστε να στηριχθεί η άποψη του βέλτιστου πειράματος, έχοντας ολοκληρωμένη πλέον εικόνα.

### Washed Sample 17 - Mg 675 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub>, 30min



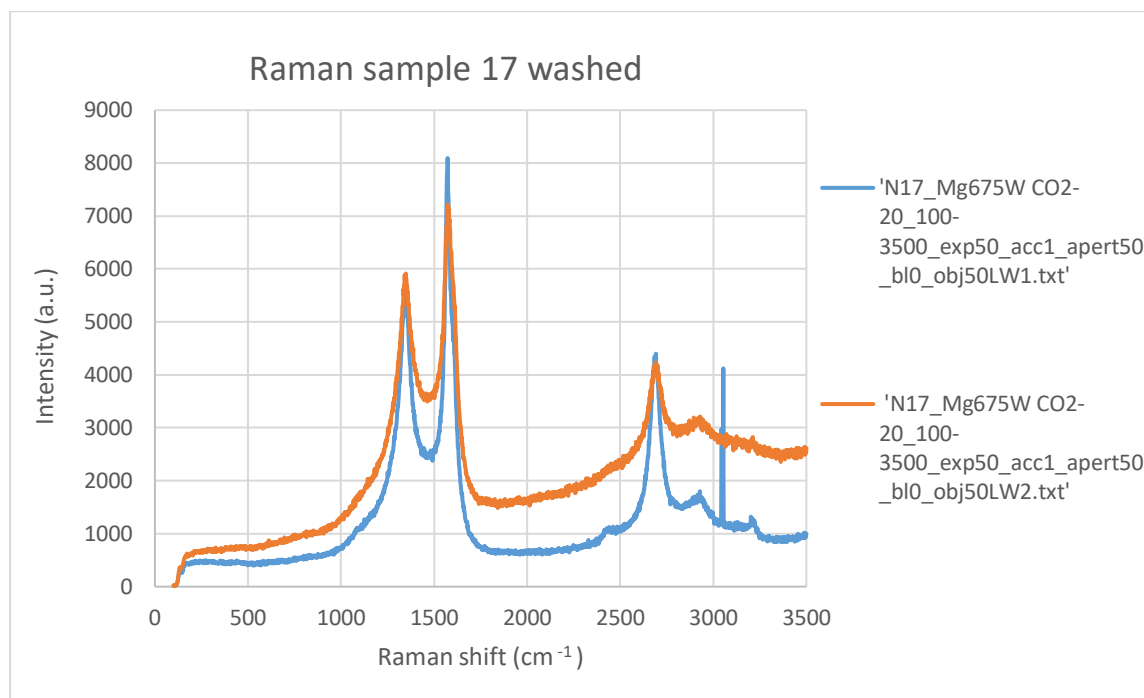
Στο δείγμα 17, θερμοκρασίας 675 °C, παρουσιάζεται, έπειτα από την έκπλυση κορυφή στις 27°. Επιπλέον, μια μικρότερη κορυφή παρατηρείται στις 18° εντάσεως 303 και μια ακόμη μικρότερη στις ~43,5°. Η προεξέχουσα κορυφή (002-εξαγωνικός γραφίτης) εντάσεως 529 στις ~27 μοίρες παρατηρείται μαζί με την κορυφή (101) μικρότερης εντάσεως 111 στις 44 μοίρες. Η άλλη χαρακτηριστική κορυφή για τη στένωση του γραφενίου είναι η κορυφή (100), η οποία βρίσκεται περίπου στις 43 μοίρες, και επικαλύπτεται με μία από τις κορυφές MgO. Ενώ έχει εξετασθεί η καθαρότητα του προϊόντος (μέσω φασματοσκοπίας EDX, επιβεβαιώθηκε η απουσία οποιασδήποτε ακαθαρσίας εκτός από ίχνη Mg και O του προϊόντος). Το ίχνος του μαγνησίου και του οξυγόνου οφείλεται κυρίως στο παγιδευμένο MgO και σε κάποιο απορροφούμενο οξυγόνο. Επομένως, η συμβολή του MgO στην κορυφή των ~43 μοιρών είναι μικρή και αυτή η κορυφή μπορεί εύκολα να αντιστοιχηθεί σε περίθλαση (100) γραφενίου - CNTs. Οι κορυφές XRD στις 43° (100 επίπεδο) και 44° (101 επίπεδο) είναι απόδειξη της ομοιογένειας των συντιθέμενων CNTs.

### Washed Sample 17 FT-IR : Mg 675 °C - 20 ml/min CO<sub>2</sub>, 30min



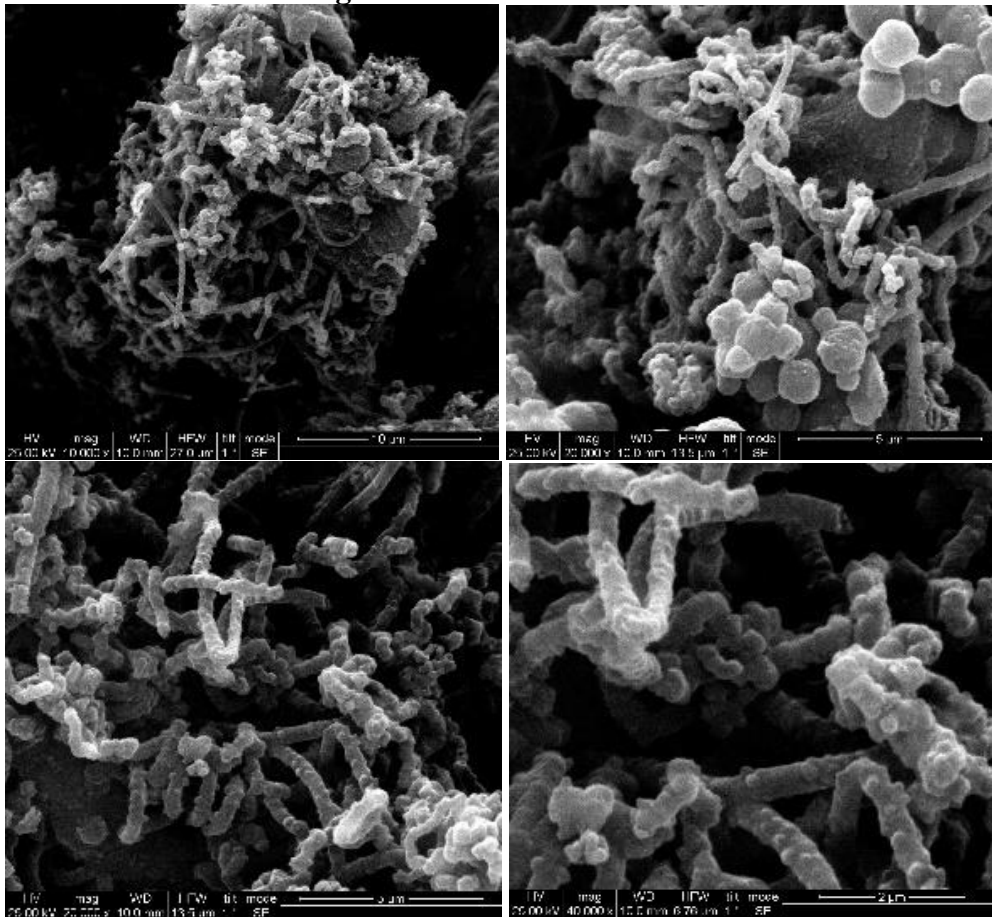
Στο ανωτέρω φασματογράφημα του εκπλυμένου δείγματος 17, αναγνωρίζονται και ταυτοποιούνται οι χαρακτηριστικοί δεσμοί που παραπέμπουν σε σχηματισμό άνθρακα, με τον πιο σημαντικό να είναι ο διπλός δεσμός, με κυματομορφή ~ 1600 cm<sup>-1</sup>. Αναλυτικά, αναφέρονται οι σχηματιζόμενοι δεσμοί (με παραπομπή στον πίνακα 13). Με 1100 cm<sup>-1</sup> ταυτοποιείται ο απλός δεσμός C-O, με 1200 cm<sup>-1</sup> ο απλός δεσμός C-C, με 1600 & 1450 cm<sup>-1</sup> ο διπλός δεσμός C=C, με 1750 cm<sup>-1</sup> ο διπλός δεσμός C=O, με 2100-2200 cm<sup>-1</sup> ο τριπλός δεσμός C≡C και τέλος, με **2750** cm<sup>-1</sup> η ένωση CO<sub>2</sub>.

## Washed Sample 17 Raman: Mg 675 °C 20 ml/min CO<sub>2</sub> 30min

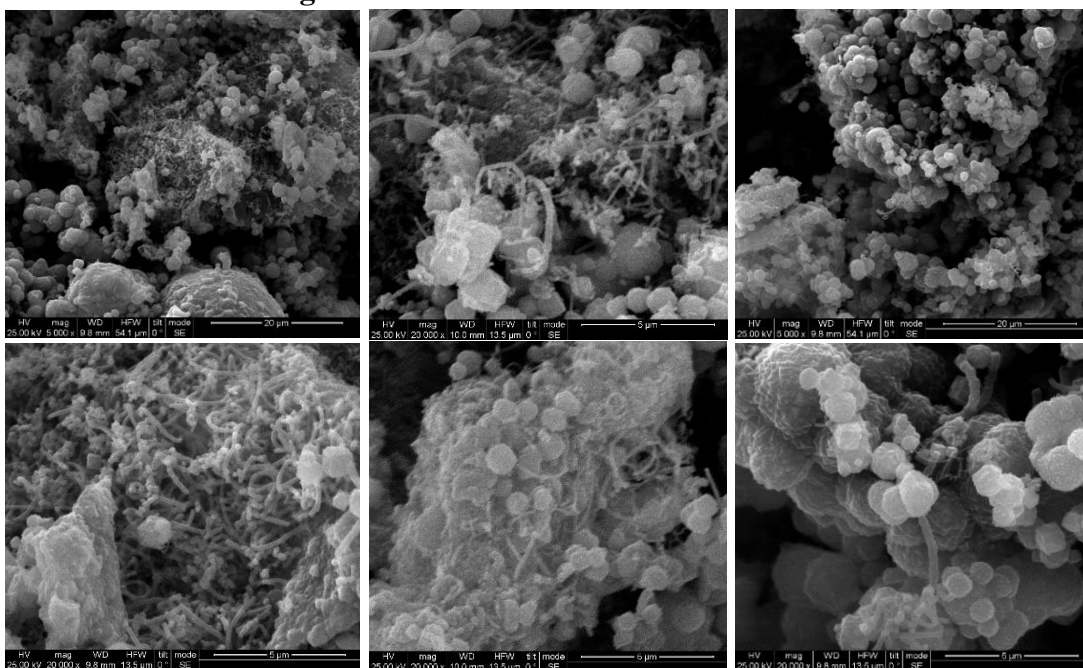


Στο φάσμα Raman, του εκπλυμένου δείγματος 17, εμφανίζονται και οι τρεις κορυφές και ιδιαίτερα η G, η οποία είναι μεγαλύτερης έντασης και σχετίζεται με την παρουσία γραφιτικού άνθρακα C=C. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται μια ζώνη G στα 2650 cm, μια ζώνη G στα ~1600 cm και μια ζώνη D στα ~1350 cm. Το φάσμα Raman καταγράφηκε για να μελετηθεί ο βαθμός γραφίτιοποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα και εμφανίζει, όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, δύο αιχμηρές κορυφές που παρατηρούνται στα 1350 και 1600 cm, οι οποίες αντιστοιχούν στη λειτουργία που προκαλείται από διαταραχή (ζώνη D) και στη λειτουργία π.χ. πρώτης τάξης υψηλής συχνότητας (ζώνη G), αντίστοιχα. Ο λόγος έντασης μεταξύ της ζώνης D και της ζώνης G (ID/IG) είναι μια σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση της γραφίτιοποίησης και είναι μικρότερη από 1 στην συγκεκριμένη περίπτωση, η οποία είναι σύμφωνη με τα εμπορικά δείγματα CNTs. Το συγκεκριμένο πείραμα είναι ένα εκ των δύο που έλαβε χώρα μόνο 30 λεπτά, σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα των οποίων ο χρόνος αντίδρασης ήταν 60 λεπτά. Παρατηρούνται σχετικά καλά αποτελέσματα, αλλά όχι τα βέλτιστα δυνατά. Διαπιστώνεται πως η μείωση του χρόνου αντίδρασης από 60 σε 30 λεπτά, είχε ευεργετική επίδραση στο σχηματισμό νανοανθράκων και σε μελλοντικά πειράματα προτείνεται ο χρόνος να παραταθεί/μειωθεί μέχρι 45 λεπτά.

#17 unwashed SEM images



#17 washed SEM images





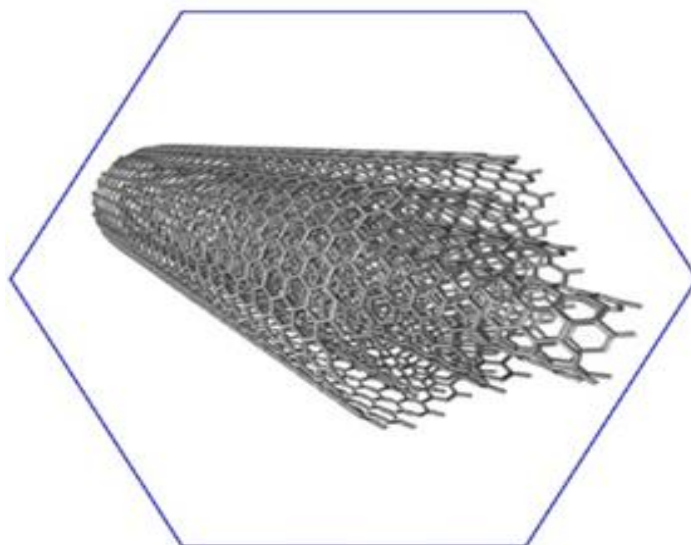
Διαπιστώνεται ότι και στα τρία γραφήματα – φάσματα (XRD, FT-IR, Raman), εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που υποδηλώνουν ύπαρξη νανοανθράκων.

Αν και ο ακριβής μηχανισμός σχηματισμού των CNTs είναι ακόμα υπό διερεύνηση, η υψηλή θερμοκρασία που δημιουργείται κατά την καύση του μετάλλου μαγνησίου παίζει αναμφίβολα κρίσιμο ρόλο. Είναι πιθανό ότι η καύση του στερεού μαγνησίου σε αέριο CO<sub>2</sub>, ευνοεί την ταχεία διαφυγή του στερεού προϊόντος από το κέντρο αντίδρασης. Ως εκ τούτου, ο χρόνος συγκράτησης των ατόμων άνθρακα sp<sup>3</sup> στον πυρήνα της αντίδρασης δεν αποδείχθηκε σωστός, ώστε να σχηματιστούν νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος.

Συμπερασματικά, με την τρέχουσα μεθοδολογία παράγονται νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, οι οποίοι συντίθενται απευθείας από CO<sub>2</sub>, με καύση Mg σε αυτό. Η δομή του παραγόμενου προϊόντος επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία FTIR, Raman και XRD και όλα συνάδουν με τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Επομένως, τα ανωτέρω αποτελέσματα επισφραγίζονται από τις εικόνες SEM (και μελλοντικές TEM). Στο μη εκπλυμένο δείγμα, παρατηρείται σχηματισμός νανοσωματιδίων και νανοσωλήνων (ή νανοϊνών) σε μεγαλύτερη κλίμακα. Στο εκπλυμένο δείγμα 17, που έλαβε χώρα στους 675 °C, η οποία επιλέχθηκε ως η ιδανική θερμοκρασία αντίδρασης, παρατηρήθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Ανιχνεύθηκαν περιοχές με συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα (bamboo-like, κυρτά, διακλαδισμένα), αλλά και κάποια διάσπαρτα νανοσωματίδια (σφαιρικά).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ένας φιλικός προς το περιβάλλον τρόπος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, είναι αυτός που παρουσιάζεται στην παρούσα ερευνητική εργασία. Σε αυτή τη διαδικασία CVD, όπου ως υπόστρωμα χωρίς καταλύτη χρησιμοποιήθηκε το μαγνήσιο και ως πηγή άνθρακα εξαναγκασμένης ροής, το CO<sub>2</sub>, υπό υψηλή θερμοκρασία, με πιθανές αντιδράσεις να είναι οι εξής:  $Mg(s) + CO_2(g) \rightarrow MgO(s) + C(s)$  προς σχηματισμός νανοανθράκων, με ταυτόχρονη καύση/έκρηξη μέσα στο σωλήνα χαλαζία που έχει ως αποτέλεσμα απώλεια υλικού πάνω από το σκαφίδιο και συνοδεύεται από τις παρακάτω αντιδράσεις (εξ, boudouard). Η αποσύνθεση του διοξειδίου του άνθρακα είναι:  $CO_2 \rightarrow CO + O$ , με δυσαναλογία CO,  $CO(g) + CO(g) \leftrightarrow C(s) + CO_2(g)$  με αποτέλεσμα την απελευθέρωση άνθρακα.



**Εικόνα 105.** Νανοάνθρακες – επιθυμητή μορφή παρούσης ερευνητικής εργασίας → MWCNTs.

Ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs στη διεργασία CVD, γενικά σχετίζεται με τη διάσπαση των προδρόμων ανθράκων σε άτομα άνθρακα, τη διάλυση και τον κορεσμό αυτών των ατόμων στα μεταλλικά σωματίδια του καταλύτη (εδώ: υπόστρωμα και καταλύτης είναι το ίδιο) και την περαιτέρω καθίζηση σε σωληνοειδείς αποθέσεις άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι πιο χημικά σταθερό από τους αέριους υδρογονάνθρακες σε υψηλή θερμοκρασία, οπότε είναι δύσκολο να ενεργοποιηθεί στην αντίδραση. Η αποσύνθεση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να θεωρηθεί ότι καταλύθηκε με το MgO ως ενδιάμεσο στάδιο και ίσως στην προκειμένη περίπτωση να βοήθησε η μικρή αναμονή (10-15λεπτών) πριν το ξεκίνημα της θέρμανσης του φούρνου, όπου έπρεπε να διασφαλισθεί η αδρανής ατμόσφαιρα του συστήματος πριν ξεκινήσει η αντίδραση. Αυτό ίσως συνέβαλε στο γεγονός ότι πρόλαβε να σχηματισθεί MgO από τον ατμοσφαιρικό αέρα, πριν την εισροή του CO<sub>2</sub> στο σύστημα, το οποίο ενήργησε ως μια μορφή καταλύτη.

Γενικώς, οι νανοσωλήνες άνθρακα που παρασκευάζονται από διοξείδιο του άνθρακα έχουν δείξει πολύ υψηλότερη καθαρότητα από εκείνους που συντίθενται από αέριους υδρογονάνθρακες. Έχει ήδη αποδειχθεί ότι η μερική οξείδωση με διοξείδιο του άνθρακα ανοίγει τα άκρα και «αραιώνει» τα MWCNTs.

Η πειραματική διαδικασία προς σχηματισμό CNTs (σύνθεση ανθρακικών νανοδομών). Από την παραμετροποίηση (παραμετρική ανάλυση) της σύνθεσης εξήχθησαν τα κάτωθι συμπεράσματα:

1. Στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής εργασίας διερευνήθηκε, για πρώτη φορά, η πιθανότητα εναπόθεσης ανθρακικών νανοδομών πάνω σε μαγνήσιο με CVD, χωρίς τη χρήση καταλύτη καθώς αυτό το ρόλο δύναται να διαδραματίσει το ίδιο το μαγνήσιο σε ενδιάμεσο στάδιο, καθώς μετατρέπεται σε οξειδίο του μαγνησίου.
2. Αρχικά, μια χαμηλή ροή διοξειδίου του άνθρακα, διασφαλίζει την δημιουργία νανοανθράκων στο υπόστρωμα μαγνησίου 20-40ml/min με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).
3. Επιπλέον, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο χρόνος αντίδρασης μπορεί ακόμα και να υποδιπλασιαστεί και να παρθούν παρόμοια αποτελέσματα χαρακτηρισμού του υλικού, κάτι το οποίο σε βιομηχανική κλίμακα είναι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους.
4. Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία, η οποία χαρακτηρίζεται ως βέλτιστη, εξαρτάται από τους δύο ανωτέρω προαναφερθέντες παράγοντες, και κυμαίνεται από 600-800° C.
5. Η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι 700°C, οδηγεί στον σχηματισμό ανθρακικών κυλινδρικών δομών με μικρότερη διάμετρο, MWCNTs, που προσεγγίζει τον ιδανικό στόχο της παρούσας εργασίας. Προτείνεται περαιτέρω ανάλυση για την εξακρίβωση του συντεθειμένου προϊόντος και κρίνεται απαραίτητη η ανάλυση μέσω TEM για να επιβεβαιωθεί αυτό το αποτέλεσμα. Επίσης, η διακύμανση της διαμέτρου συναρτήσει της θερμοκρασίας φαίνεται πολλά υποσχόμενη.
6. Αύξηση πάνω από τη θερμοκρασία των 750° C, οδηγεί στη δημιουργία νιφάδων άνθρακα που θεωρείται μη επιθυμητή μορφή στην παρούσα εργασία.
7. Ακολουθώντας, ως καλύτερο θερμοκρασιακό εύρος του πειράματος με υπόστρωμα μαγνησίου, θεωρείται το 650-700° C, με βέλτιστη επιλογή την ενδιάμεση τους θερμοκρασία των 675°C, σύμφωνα βέβαια με τις υπόλοιπες παραμέτρους του πειράματος που έχουν ρυθμιστεί ως εξής: μικρή ροή διοξειδίου του άνθρακα: 20ml/min, όπως προαναφέρθηκε και χρόνος αντίδρασης 30 λεπτά.
8. Σε ότι αφορά στη ροή παρατηρήθηκε ότι επιτυγχάνεται ομοιομορφία εναπόθεσης για μειωμένη ροή διοξειδίου του άνθρακα στον αντιδραστήρα, 20ml/min. Διότι σύμφωνα με την εργαστηριακή εικόνα 95 (in & out), η εναπόθεση όταν η ροή είναι μεγάλη είναι διαφορετική στο άκρο εισόδου του σκαφιδίου από ότι στην έξοδό του και φαίνεται και από το χρώμα αυτό του προϊόντος. Επιπλέον, κατά την αντίδραση με μειωμένη ροή επετεύχθη ο σχηματισμός CNTs που συνυπάρχουν μαζί με άμορφο άνθρακα, ενώ αντίθετα, η αύξηση της ροής οδήγησε στο σχηματισμό σημαντικής ποσότητας γραφιτικών νανοσφαιρών στην επιφάνεια του δείγματος.
9. Κατά την εξαναγκασμένη ροή μίγματος αερίων διοξειδίου του άνθρακα και αργού, παρατηρείται πως μειώνοντας τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> δηλαδή μέχρι 40ml/min max, στο αέριο μείγμα εισόδου, πραγματοποιείται ομοιόμορφη απόθεση στην επιφάνεια του δείγματος. Κατά την σύνθεση με αυτές τις συνθήκες σχηματίζονται CNTs και άμορφος άνθρακας.
10. Στο χρόνο αντίδρασης υπάρχει ακόμα αμφιβολία, καθώς δεν πραγματοποιήθηκαν πολλά πειράματα με αλλαγή αυτής της παραμέτρου και επιπλέον, σε αυτά που έλαβαν χώρα δυστυχώς δεν υπάρχει πλήρης χαρακτηρισμός, ώστε να υπάρχει σαφής εικόνα. Παρόλα αυτά προτείνεται μια μικρή μείωση του χρόνου αντίδρασης σε επόμενα πειράματα.
11. Η ομοιομορφία της εναπόθεσης σε όλη την επιφάνεια του δείγματος εξασφαλίζεται σε μικρό χρόνο αντίδρασης (30 min). Με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης παρατηρείται ότι η εναπόθεση είναι περισσότερο ανομοιόμορφη, καθώς πραγματοποιείται επιλεκτικά σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας, ενώ στην πιο σύντομη χρονικά αντίδραση η σύνθεση διασφαλίζεται σε όλες τις περιοχές, οδηγώντας σε πιο ομοιόμορφη εναπόθεση. Προτείνεται σαν βέλτιστος

χρόνος αντίδρασης τα 40-45 λεπτά για τις ισχύουσες συνθήκες, διότι σε ορισμένες θερμοκρασίες δεν προλαβαίνουν να σχηματιστούν. Στη βέλτιστη θερμοκρασία όμως ως βέλτιστος χρόνος προτείνεται τα 30 λεπτά. Μικρότερος χρόνος των 30 λεπτών, δεν συνίσταται παρόλο που δεν μελετήθηκε.

12. Η ομοιομορφία της εναπόθεσης ελέγχεται τόσο από τις ροές των αερίων όσο και από την χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Ο συγκεκριμένος χρόνος αντίδρασης και οι ροές των αερίων οδηγούν στο βέλτιστο αποτέλεσμα.
13. Το απιονισμένο νερό μέσω της φυγοκέντρωσης, χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση του άμορφου άνθρακα από τους CNTs. Η έκπλυση με 3M HCl κρίνεται επιτυχής για την απομάκρυνση των προσμίξεων Mg, MgO με την συγκεκριμένη διαδικασία. Όπως έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος, το μαγνήσιο αντιδρά εξωθερμικά με τα περισσότερα οξέα, όπως το υδροχλωρικό οξύ (HCl). Κάτι το οποίο διαπιστώνεται και πειραματικά.
14. Πολύ ενδιαφέρον θα ήταν να υπήρχε σύγκριση με το δείγμα 23, το οποίο δημιουργήθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες με το βέλτιστο 17, αλλά με διπλάσιο χρόνο αντίδρασης, καθώς και σε δεύτερο πλάνο, η σύγκριση των δειγμάτων: 22 και 23, θερμοκρασίας 675 °C, ροής διοξειδίου του άνθρακα: 80 και 20ml/min, αντίστοιχα και με χρόνο αντίδρασης: 60min.
15. Κάποιο υλικό φαίνεται να χάθηκε πάνω από το σκαφίδιο, δίνοντας λιγότερη ποσότητα τελικού προϊόντος. Πιθανολογείται ότι φταίει μια μικροέκρηξη του μαγνησίου που πραγματοποιείται κατά την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της επαφής του με το οξυγόνο μες τον σωλήνα χαλαζία (δείγματα υλικού από το εσωτερικό του σωλήνα έχουν αναλυθεί), σύμφωνα με την αντίδραση boudouard
16. Οι φωτεινές κουκκίδες που εμφανίζονται στις εικόνες SEM είναι μεταλλικά σωματίδια από την επιφάνεια του υποστρώματος. Με αυτή την παρατήρηση, μπορεί να ειπωθεί ότι ο μηχανισμός ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα που λαμβάνει χώρα είναι η ανάπτυξη κορυφής.
17. Τέλος, η θερμική κατεργασία συνέβαλε στην επίτευξη του περιορισμού του άμορφου άνθρακα που σχηματίστηκε κατά την σύνθεση μαζί με το επιθυμητό προϊόν. Δηλώνεται πως ως κύριο προϊόν συντίθενται στραβά και διακλαδισμένα MWCNTs διαμέτρου περίπου 50nm και λίγων ελαττωμάτων.
18. Η επαναληψιμότητα της διεργασίας επιβεβαιώθηκε, με το δείγμα 27, το οποίο δεν αναφέρεται στην πειραματική διαδικασία. Γεγονός που επιτρέπει την εξαγωγή ορθών συμπερασμάτων από την ερευνητική μελέτη.

## ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

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 αξιολογηθούν καλύτερα τα συμπεράσματα που εξήχθησαν.

Στη διαδικασία της σύνθεσης CNTs με τη μέθοδο CVD, υπάρχει ακόμη πολύς χώρος για εξερεύνηση.

Συνίσταται:

1. Να πραγματοποιηθούν και οι υπόλοιπες μέθοδοι αναλύσεων, όπως TEM ή και XPS. Επιπλέον, από τις ήδη υπάρχουσες, στα δείγματα τα οποία δεν έχει ολοκληρωθεί ο χαρακτηρισμός τους, να πραγματοποιηθεί, ώστε να υπάρξει πιο ολοκληρωμένη εικόνα.
2. Να λάβουν χώρα τα ίδια πειράματα με το μισό χρόνο αντίδρασης, δηλαδή 30 λεπτά, που θεωρείται καλύτερος χρόνος σύνθεσης.
3. Αύξηση της ποσότητας υποστρώματος (μεγαλύτερης ποσότητας από 0,5g), ούτως ώστε να διαπιστωθεί αν είναι αναλογική και η αύξηση των νανοανθράκων.
4. Να πραγματοποιηθούν παρόμοια πειράματα με άλλη αλκαλική γαία ως υπόστρωμα
5. Να ελεγχθεί αν μπορεί η διαδικασία να λάβει χώρα σε κάθετο φούρνο CVD μετατροπή CO<sub>2</sub> σε υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας, με αυτοματοποίηση αυτής προς βιομηχανική παραγωγή / κλίμακα.
6. Η ανάπτυξη των CNTs με συγκεκριμένη μορφολογία και ιδιότητες, εξαρτάται επί του παρόντος σε μεγάλο βαθμό από την υψηλή θερμοκρασία. Η εύρεση τρόπου ανάπτυξης CNTs σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 600°, πόσο μάλλον σε θερμοκρασία δωματίου είναι μια μεγάλη πρόκληση.
7. Όταν παράγονται μεγάλες ποσότητες CNTs, συχνά περιέχουν πολλές προσμίξεις, είτε πρόκειται για σωματίδια καταλύτη, είτε για άμορφο άνθρακα, που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία. Ωστόσο, ο καθαρισμός μειώνει σημαντικά την ποιότητα και την τελική απόδοση των CNTs και χρειάζεται περισσότερη σκέψη για να επιτευχθεί παραγωγή προϊόντος υψηλής καθαρότητας.
8. Ο λόγος της καταλυτικής δραστηριότητας των μετάλλων μεταπτώσεως πρέπει να αναλυθεί περαιτέρω και ίσως σε μελλοντική παρόμοια έρευνα να προστεθεί καταλύτης για καλύτερα αποτελέσματα. Να βρεθεί τρόπος ελέγχου του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη και παροχή μιας πιθανής μεθόδου παρασκευής CNTs με συγκεκριμένα στρώματα και μορφολογίες.
9. Ο χειραλικός έλεγχος είναι πιο απαιτητικός σαν διαδικασία. Η ελεγχόμενη παρασκευή CNTs μονού τοιχώματος με ομοιόμορφη δομή, μακροσκοπικό μήκος, απλή χειρομορφία και εξαιρετικές ιδιότητες αποτελεί το επίκεντρο μιας μελλοντικής έρευνας.
10. Τέλος, σε δεύτερο πλάνο, θα μπορούσε να διερευνηθεί ο ρυθμός ανάπτυξης των CNTs (πυρηνοποίηση).

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Purposely Designed Hierarchical Porous Electrodes for High Rate Microbial Electrosynthesis of Acetate from Carbon Dioxide, Victoria Flexer, Ludovic Jourdin, δημοσιεύτηκε ως μέρος του ειδικού τεύχους *Electrifying Synthesis των Λογαριασμών Χημικής Έρευνας*, 2020
2. Carbon Dioxide Recycling Makes Waves, Michael B. Ross, *Environmental Science, Joule*, 2019

## ΛΙΘΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

3. Βασιλικιώτης Γ.Σ., *Χημεία Περιβάλλοντος*, Θεσσαλονίκη, 1986
4. Γιαννακουδάκης Δ.Α., *Φυσική Χημεία Καταστάσεων της Ύλης και Θερμοδυναμική*, Θεσσαλονίκη, 1986
5. Morrison R.T., Boyd R.N., *Οργανική Χημεία*, Τόμοι 1-3, μετάφραση Σακαρέλλος-Πηλίδης-Γεροθανάσης, Ιωάννινα, 1991
6. Murell J.N., Kettle S.F.A., Tedder J.N., *Ο Χημικός Δεσμός, μετάφραση Σ. Φαράντος*, Ηράκλειο, 1992
7. Γεωργιάτσος Ι.Ε., *Βιοχημεία*, Τόμος Β', *Ενδιάμεση Ανταλλαγή της Ύλης-Μοριακή Πληροφορική*, Θεσσαλονίκη, 1985
8. Τσίπης Κ.Α., *Εισαγωγή στην Κβαντική Χημεία*, Τόμος Ι, *Στοιχειώδης Μεθοδολογία και Ατομική Δομή*, Θεσσαλονίκη, 1984
9. Smith, T. M., Cramer, W. P., Dixon, R. K., Leemans, R., Neilson, R. P., Solomon, A. M., The global terrestrial carbon cycle. *Water, Air, & Soil Pollution* 70: 19–37., 1993
10. Smith, T. M., Cramer, W. P., Dixon, R. K., Leemans, R., Neilson, R. P., Solomon, A. M., The global terrestrial carbon cycle. *Water, Air, & Soil Pollution* 70: 19–37, 1993
11. Kasting, James, *The Carbon Cycle, Climate, and the Long-Term Effects of Fossil Fuel Burning. Consequences: the Nature and Implication of Environmental Change*, 1998
12. Falkowski, P., Scholes, R.J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K et al., The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science* 290, 5490: 291–296, 2000
13. Ocean methane stocks 'overstated', BBC, 2004.
14. Transformation of carbon dioxide, Toshiyasu Sakakura, Jun-Chul Choi, Hiroyuki Yasuda, *chem rev.* 2007
15. Ice on fire: The next fossil fuel by Fred Pearce, pp. 30-33, *Carbon Dioxide Information Analysis Center*, 2009
16. Wonderfuel: Welcome to the age of unconventional gas by Helen Knight, *New Scientist*, pp. 44–7, 2010
17. Review—Electrochemical Growth of Carbon Nanotubes and Graphene from Ambient Carbon Dioxide: Synergy with Conventional Gas-Phase Growth Mechanisms, Anna Douglas and Cary L. Pint, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (6) M3084-M3089, 2017
18. CO<sub>2</sub>-assisted growth of millimeter-tall single-wall carbon nanotube arrays and its advantage against H<sub>2</sub>O for large-scale and uniform synthesis, Toshihiro Sato, Hisashi Sugime, Suguru Noda, *Carbon* v.136 pp. 143-149, 2018
19. Heterogeneous catalysts for catalytic CO<sub>2</sub> conversion into value-added chemicals, Ho Seok Whang, Jinkyu Lim, Min Suk Choi, Jonghyeok Lee and Hyunjoo Lee, *BMC Chemical Engineering*, 1:9, 2019
20. Falkowski, P., Scholes, R.J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K et al., The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science* 290, 5490: 291–296, 2000
21. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Long and Pure Carbon Nanotubes Synthesized via On-Substrate and Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition, Heng Yi Teah, Toshihiro Sato, Katsuya Namiki, Mayu Asaka, Kaisheng Feng, and Suguru Noda, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 1730–174, 2020
22. Climate Time Machine, nasa.gov, NASAs Scientific Visualization Studio / Δεδομένα από ECCO-Darwin Global Ocean Biogeochemistry Model 2002-2022

## ΜΑΓΝΗΣΙΟ

23. Combustion of Magnesium Particles in CO<sub>2</sub>/CO Mixtures, E. Ya. Shafirovich & U.I. Goldshleger, Pages 33-43, 1990
24. DOE Handbook - Primer on Spontaneous Heating and Pyrophoricity. U.S. Department of Energy, 1994
25. Magnesium, Powder, International Programme on Chemical Safety, IPCS INCHEM, 2000
26. Condensed-phase modifications in magnesium particle combustion in air, Edward L. Dreizin, Charles H. Berman, Edward P. Vicenzi, *Chemical and Materials Engineering*, 2000
27. Alan A. Luo and Bob R. Powell, Tensile and Compressive Creep of Magnesium-Aluminum-Calcium Based Alloys. *Materials & Processes Laboratory, General Motors Research & Development Center*, 2001
28. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys, N. V. Ravi Kumar, J. J. Blandin M. Suérya and E. Grosjean, *Materials Science, Scripta Materialia*, 2003
29. Catherine E. Sharpe, Alan G., *Group 2 metals, Inorganic Chemistry*, 3 ed. . Harlow, England: Pearson, 2007
30. Carbon dioxide as a carbon source for synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, Xiang-ju Xu, Shao-ming Huang, 2007

31. <http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/ElementalAbundanceTableP.pdf> Abundance and form of the most abundant elements in Earth's continental crust, 2008
32. Fe-Mg-Ni-O (Iron-Magnesium-Nickel-Oxygen), V. Raghavan, Phase Diagram Evaluations: Section II, JPEDAV, 31:381–382, 2010
33. Effect of embedding MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in the precursor on the pore characteristics of PAN based activated carbon nanofibers, Dadvar, Saeed, Tavanai, Hossein, Morshed, Mohammad, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 98: 98–105, 2012
34. Magnesium, Umm.edu, University of Maryland Medical Center, 2013
35. Magnesium Overview, China magnesium Corporation, 2013
36. Shape-controlled synthesis of nanocarbons through direct conversion of carbon dioxide, Haitao Zhang, Xiong Zhang, Xianzhong Sun, Yanwei Ma, 2013
37. Synthesis of CNTs via chemical vapor deposition of carbon dioxide as a carbon source in the presence of NiMgO, Journal of Alloys and Compounds, Elsevier, Volume 647, Pages 809-814, Ghazale Allaedini, Siti Masrinda, Tasirin Payam Aminayi, 2015
38. Dietary Supplement Fact Sheet: Magnesium, Office of Dietary Supplements, US National Institutes of Health, 2016
39. <http://www.mg12.info>, Magnesium in health, 2018

### CVD

40. Controlled physical properties and growth mechanism of manganese silicide nanorods, Sadri, Rad, Journal of Alloys and Compounds. 851: 56693, 2021
41. Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes on Stainless Steel by Atmospheric Pressure Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, Dashuai Li, Ling Tong and Bo Gao, School of Automation Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, 2020
42. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Long and Pure Carbon Nanotubes Synthesized via On-Substrate and Fluidized-Bed, Chemical Vapor Deposition, Heng Yi Teah, Toshihiro Sato, Katsuya Namiki, Mayu Asaka, Kaisheng Feng, and Suguru Noda, ACS Sustainable Chem. Eng., 8, 1730–1740, 2020
43. The effect of CO<sub>2</sub> on the CVD synthesis of carbon nanomaterials using fly ash as a catalyst, Nomso Hintsho, Ahmed Shaikjee, Pranav K. Tripathi, Paul Franklyn, Shane Durbach, Issue 66, Advances, 2015
44. Kinetic model of carbon nanotube production from carbon dioxide in a floating catalytic chemical vapour deposition reactor, Geoffrey S. Simate, Kapil Moothi, M. Meyyappan, Sunny E. Iyuke, Sehliselo Ndlovu, Rosemary Falcon and Mike Heydenrych., Issue 19, From the journal: RSC Advances, 2014
45. Remarkable carbon dioxide catalytic capture (CDCC) leading to solid-form carbon material via a new CVD integrated process (CVD-IP): An alternative route for CO<sub>2</sub> sequestration, Wei Chua, Maofei Rana, Xu Zhanga, Ning Wanga, Yufei Wangb, Heping Xieb, Xiusong Zhao, Elsevier, science direct, Journal of Energy Chemistry 22, 136–144, 2013
46. Aligned Growth of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotube Films by Control of Catalyst Preparation, Mineo Hiramatsu and Masaru Hori, Meijo University, Nagoya University, Japan, 2011
47. On the Graphitization Nature of Oxides for the Formation of Carbon Nanostructures, M. Rummeli, C. Kramberger, T. Pichler et al., Chemistry of Materials, 2007
48. Mass Synthesis Method Of High Purity Carbon Nanotubes Vertically Aligned Over Large-Size Substrate Using Thermal Chemical Vapor Deposition, Cheoljin Lee, Gunsan; Jae-Eun Yoo, Seoul, Both Of (Kr), 2000
49. Low Pressure Chemical Vapor Deposition – Technology and Equipment. Crystec Technology Trading GmbH
50. Crystec Technology Trading GmbH, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – Technology and Equipment
51. Subatmospheric chemical vapor deposition ozone/TEOS process for SiO<sub>2</sub> trench filling, Shareef, I. A., Rubloff, G. W., Anderle, M., Gill, W. N., Cotte, J., Kim, D. H., Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 13, 4: 1888–1892, 1995
52. Plasma Synthesis of Coated Metal Nanoparticles with Surface Properties Tailored for Dispersion, Tavares, Jason, Swanson, E.J., Coulombe, S., Plasma Processes and Polymers, 5, 8: 759, 2008
53. Hot wire CVD of heterogeneous and polycrystalline silicon semiconducting thin films for application in thin film transistors and solar cells, Schropp, R.E.I., B. Stannowski, A.M. Brockhoff, P.A.T.T. van Veenendaal, J.K. Rath. Materials Physics and Mechanics, pp. 73–82. R, Materials Science, 2000
54. Structure and Morphology of Fluorocarbon Films Grown by Hot Filament Chemical Vapor Deposition Gleason, Karen K., Kenneth K.S. Lau, Jeffrey A. Caulfield Chemistry of Materials, 12, 10: 3032., 2000
55. Photo-Initiated Chemical Vapour Deposition as a Scalable Particle Functionalization Technology, A Practical Review, Dorval Dion, C.A., Tavares, J.R., Powder Technology, 239: 484–491, 2013
56. Thin Films Wahl, Georg et al., in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2000
57. Designing polymer surfaces via vapor deposition, Gleason, Karen, Ayse Asatekin, Miles C. Barr, Samaan H. Baxamusa, Kenneth K.S. Lau, Wyatt Tenhaeff, Jingjing Xu, Materials Today. 13, 5: 26–33, 2010

58. Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films, Stassen, I, Styles, M, Greci, G, Van Gorp, H, Vanderlinden, W, De Feyter, S, Falcaro, P, De Vos, D, Vereecken, P, Ameloot, R, *Nature Materials*. 15, 3: 304–10, 2015
59. Integrated Cleanroom Process for the Vapor-Phase Deposition of Large-Area Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films, Cruz, A., Stassen, I., Krishtab, M., Marcoen, K., Stassin, T., Rodríguez-Hermida, S., Teyssandier, J., Pletincx, S., Verbeke, R., Rubio-Giménez, V., Tatay, S., Martí-Gastaldo, C., Meererschaut, J., Vereecken, P. M., De Feyter, S., Hauffman, T., Ameloot, R., *Chemistry of Materials*. 31, 22: 9462–9471, 2019
60. The effects of iCVD film thickness and conformality on the permeability and wetting of MD membranes, Servi, Amelia T., Guillen-Burrieza, Elena, Warsinger, David M., Livernois, William, Notarangelo, Katie, Kharraz, Jihad, Lienhard V, John H., Arafat, Hassan A., Gleason, Karen K., *Journal of Membrane Science*. 523: 470–479, 2017
61. Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition, X.-D. Wang, K. Vinodgopal, and G.-P. Dai, in *Perspective of Carbon Nanotubes*, H. El-Din Saleh and S. Moawad Mohamed El-Sheikh, Eds. IntechOpen, 2019
62. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates, K. A. Shah and B. A. Tali., *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 67–82, 2016
63. Carbon nanotubes – Production and industrial applications, M. Paradise and T. Goswami, *Mater. Des.*, vol. 28, no. 5, pp. 1477–1489, 2007
64. Carbon Nanotube Fabrication at Industrial Scale, J. Sengupta, in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier, pp. 172–194, 2018
65. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition, V. Jourdain and C. Bichara, *Carbon*, vol. 58, pp. 2–39, 2013
66. Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition, C. J. Lee, J. Park, Y. Huh, and J. Yong Lee, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 343, no. 1–2, pp. 33–38, 2001
67. Shape-controlled synthesis of nanocarbons through direct conversion of carbon dioxide, Haitao Zhang, Xiong Zhang, Xianzhong Sun & Yanwei Ma, 2013
68. Carbon nanotubes grown by catalytic CO<sub>2</sub> laser-induced chemical vapor deposition on core-shell Fe/C composite nanoparticles, I.Morjana I.Soarea R.Alexandrescu L.Gavrila-FlorescuR.-E.Morjanb G.Prodanc C.Fleacaa I.Sandua I.Voicua F.Dumitrachea E.Popovicua, Volume 51, Issue 3, Pages 186-197, *Infrared Physics & Technology*, 2008
69. Effect of Experimental Factors in the Growth of Carbon Nanotubes from CO<sub>2</sub> by MPECVD Process, Vol 14, No 1, 38-44, Baldovino, Auresenia, 2014
70. Synthesis of carbon nanotubes, Awatashi, K., Srivasta, A., and et al., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 10, 1616-1636, 2005
71. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production, Kumar, M., and Ando Y., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 6, 3739-3758, 2010
72. CO<sub>2</sub>-assisted growth of millimeter-tall single-wall carbon nanotube arrays and its advantage against H<sub>2</sub>O for large-scale and uniform synthesis, Toshihiro Sato, Hisashi Sugime Suguru Noda, *Carbon*, elsevier, Volume 136, Pages 143-149, 2018
73. On the Graphitization Nature of Oxides for the Formation of Carbon Nanostructures, *Chemistry of Materials* 19, 17:4105-4107, Mark H Rummeli, Christian Kramberger, Alexander Grüneis, P. Ayala, Thomas Gemming, Bernd Büchner, Thomas Pichler, 2007
74. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Xinye Liu, Xirui Wang, Gad Licht, Stuart Licht, 2020
75. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production, Mukul Kumar I, Yoshinori Ando, *J Nanosci Nanotechnol*, 2010

## ΑΝΘΡΑΚΑΣ

76. Carbon, N. A. Kiselev et al. 37, 1093, 1999
77. Amorphous carbon, John Robertson, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Volume 1, Issue 4, Pages 3557-561, 1996
78. Synthesis Methods for Carbon-Based Materials, Pradip Kumar, *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials* pp 367–420,, 2021
79. A Review of Carbon Nanomaterials Synthesis via the Chemical Vapor Deposition, Y. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, T. Al-Ansari, and M. Atieh, *CVD Method, Materials*, vol. 11, no. 5, p. 822, 2018
80. Carbon nanotubes, science and technology part I structure, synthesis and characterisation, A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, and A. Al-Warthan, *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, 2012
81. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, M. Terrones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, 2003
82. Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames, Y. Liu, C. Pan, and J. Wang, *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 1091–1094, 2004



83. Mechanism of carbon nanotube growth by CVD, R. Brukh and S. Mitra, Chem. Phys. Lett., vol. 424, no. 1–3, pp. 126–132, 2006
84. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, A. Eatemadi et al., Nanoscale Res. Lett., vol. 9, no. 1, p. 393, 2014
85. Transformation of the greenhouse gas carbon dioxide to graphene, electrochemical exfoliation, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, Elsevier, Volume 36, Pages 288-294, 2020
86. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, Hongjie Dai Andrew, G. Rinzler Pasha, Nikolaev Andreas Thess, Daniel T. Colbert, Richard E. Smalley, Chemical Physics Letters, Volume 260, Issues 3–4, 27, Pages 471-475, 1996
87. Materials: Ultrahard polycrystalline diamond from graphite. Nature 421, 6923: 599–600, Irifune, Tetsuo, Kurio, Ayako, Sakamoto, Shizue, Inoue, Toru, Sumiya, Hitoshi, 2003
88. 13.. Superlubricity of Graphite. Physical Review Letters 92, 12 . Dienwiebel, Martin, Verhoeven, Gertjan, Pradeep, Namboodiri, Frenken, Joost, Heimberg, Jennifer, Zandbergen, Henny, 2004
89. 14 The Optical and Electronic Properties of Semiconducting Diamond. Collins, A.T., Philosophical Transactions of the Royal Society A 342, 1664: 233–244, 1993
90. 15. The analysis of the electrical conductivity of graphite powders during compaction, Deprez, N., McLachan, D. S., Journal of Physics D: Applied Physics, Institute of Physics 21, 1: 101, 1988
91. 16 Graphite and Precursors, Delhaes, P., CRC Press, 2001 .
92. 18 Carbon nanotubes—preparation and properties, Ebbesen, T. W., ed., Boca Raton, Florida: CRC Press, 1997
93. 19 Carbon nanotubes: synthesis, structures, properties and applications. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph, Topics in Applied Physics, Berlin: Springer 80, 2001
94. The polymorphism of elements and compounds. Jenkins, Edgar, Taylor & Francis. p. 30, 1973
95. Carbon nanotubes—preparation and properties, Ebbesen, T. W., ed., Boca Raton, Florida: CRC Press, 1997
96. Carbon Nanofoam is the World's First Pure Carbon Magnet, Schewe, Phil and Stein, Ben, Physics News Update 678, 1, 2004
97. Harder than Diamond: Determining the Cross-Sectional Area and Young's Modulus of Molecular Rods. Itzhaki, Lior, Altus, Eli, Basch, Harold, Hoz, Shmaryahu, Angew. Chem. Int. Ed. 44, 45: 7432–5, 2005
98. [Online Database Tracks Organic Nano-Particles Across the Universe](#). Sci Tech Daily
99. [The composition of the Earth in Earthquake Thermodynamics and Phase Transformation in the Earth's Interior](#), William F McDonough, 2000
100. Spontaneous formation of uniform 1D/2D amorphous carbon nanostructures upon fracture of CNT-concentrated ceramics, Mehdi Estili, Carbon, Volume 203, 25 Pages 230-236, 2022
101. Νέες Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα, Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές , Κωνσταντίνος Κορδάτος, Διαλέξεις ΔΠΜΣ Υλικών, σχολή χημικών μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2020

## ΓΡΑΦΕΝΙΟ

102. Transformation of the greenhouse gas carbon dioxide to graphene, Xinye Liu, Xirui Wang, G. Licht, S. Licht less, Engineering, Journal of CO<sub>2</sub>, 2020
103. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition synthesis of graphene-like structures from plasma state of CO<sub>2</sub> gas, M.Ye.Svavil'nyi, V.Ye.Panarin, A.A.Shkola, A.S.Nikolenko, V.V.Strelchuk, Carbon, Volume 167, 15, Pages 132-139, 2020
104. Direct Conversion of CO<sub>2</sub> to Multi-Layer Graphene using Cu–Pd Alloys, Concepción Molina-Jirón, Dr. Mohammed Reda Chellali, C. N. Shyam Kumar, Dr. Christian Kübel, Dr. Leonardo Velasco, Prof. Dr. Horst Hahn, Dr. Eufemio Moreno-Pineda, Prof. Dr. Mario Ruben, 2019
105. Metal-free synthesis of nanocrystalline graphene on insulating substrates by carbon dioxide-assisted chemical vapor deposition, Nils-Eike Weber, Axel Binder, Michel Kettner, Sabine Hirth, R. Thomas Weitz, Zeljko Tomovic, Carbon Volume 112, Pages 201-207, 2017
106. Synthesis of graphene through direct decomposition of CO<sub>2</sub> with the aid of Ni–Ce–Fe trimetallic catalyst, Ghazaleh Allaedini, Siti Masrinda Tasirin & Payam Aminayi, Bulletin of Materials Science volume 39, pages 235–240, 2016
107. Synthesis of graphene by chemical vapor deposition: effect of growth conditions, Dan Su 1, Mingwei Ren, Xing'ao Li, Wei Huang, J Nanosci Nanotechnol., (10):6471-84, 2013
108. Graphene – Synthesis, Characterization, Properties And Applications, Edited by Jian Ru Gong, Croatia, 2011
109. Utilization Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, Ch. Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, James Hone., Science, 321, 385-388, 2008
110. Synthesis and morphology transformation of single-crystal graphene domains based on activated carbon dioxide by chemical vapor deposition, Birong Luo, ab Hongtao Liu, Lili Jiang, Lang Jiang, Dechao Geng, Bin Wu, Wenping Hu, Yunqi Liu and Gui Yu, Journal of Materials Chemistry C, Issue 17, 2013

111. Synthesis of graphene through direct decomposition of CO<sub>2</sub> with the aid of Ni–Ce–Fe trimetallic catalyst, CVD, Ghazaleh Allaedini, Siti Masrinda Tasirin & Payam Aminayi, 2016
112. Direct Conversion of CO<sub>2</sub> to Multi-Layer Graphene using Cu–Pd Alloys, Concepción Molina-Jirón, Dr. Mohammed Reda Chellali, C. N. Shyam Kumar, Dr. Christian Kübel, Dr. Leonardo Velasco, Prof. Dr. Horst Hahn, Dr. Eufemio Moreno-Pineda, Prof. Dr. Mario Ruben ChemsusChem, Volume 12, Issue 15, 2019
113. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf)
114. A roadmap for graphene, Novoselov, K. S. et al., Nature 490, 192–200, 2012
115. Subjecting a Graphene Monolayer to Tension and Compression, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. Ferrari, A. Geim, K. Novoselov, and C. Galiotis, 5, 2397–2402, 2009
116. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland, K. Novoselov Rev. Mod. Phys. 83, 837–849, 2011
117. Graphene: Materials in the Flatland, Nobel Lecture, Ang. Chemie, 50, 31, 6986–7002, 2011
118. <http://www.physics4u.gr/news/2004/scnews1680.html>

### CNFs

119. One-Pot Synthesis of Carbon Nanofibers from CO<sub>2</sub>, Jiawen Ren, Fang-Fang Li, J. Lau, Luis González-Urbina, S. Licht less, Materials Science, Nano letters, 2015
120. The role of carbon nanofiber defects on the electrical and mechanical properties of CNF-based resins, Guadagno, Liberata, Raimondo, Marialuigia, Vittoria, Vittoria, Vertuccio, Luigi, Lafdi, Khalid, De Vivo, Biagio, Lamberti, Patrizia, Spinelli, Giovanni, Tucci, Vincenzo, Nanotechnology. 24, 30: 305704, 2013
121. Carbon Fibers and Their Composites, Morgan, P., Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005
122. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites, Tibbetts, G, Lake, M, Strong, K, Rice, B, Composites Science and Technology. 67, 7–8: 1709–18, 2007
123. Carbon nanofibers for composite applications. Hammel, E, Tang, X, Trampert, M, Schmitt, T, Mauthner, K, Eder, A, Pötschke, P, Carbon. 42, 5–6: 1153–8, 2004.
124. Carbon Materials for Advanced Technologies, Burchell, T.D., Pergamon, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, 1999
125. Lengths of carbon fibers grown from iron catalyst particles in natural gas, Tibbetts, Gary G, Journal of Crystal Growth. 73, 3: 431–8, 1985
126. Method for Manufacturing Carbon Fibers by a Vapor Phase Process, Japanese Patent Koyama, T. and Endo, M.T., 1983
127. Graphite Whiskers by New Process and Their Composites, Hatano, M., Ohsaki, T., Arakawa, K., Science of Advanced Materials and Processes, National SAMPE Symposium, 30: 1467–76, 1985
128. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene, Baker, R, Journal of Catalysis. 26: 51–62, 1972
129. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications, De Jong, Krijn P, Geus, John W, Catalysis Reviews, 42, 4: 481–510, 2007
130. Epitaxial Growth of Aligned and Continuous Carbon Nanofibers from Carbon Nanotubes. Lin, Xiaoyang, Zhao, Wei, Zhou, Wenbin, Liu, Peng, Luo, Shu, Wei, Haoming, Yang, Guangzhi, Yang, Junhe, Cui, Jie, ACS Nano. 11, 2: 1257–1263, 2017
131. Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers, Current Intelligence Bulletin 65, National Institute for Occupational Safety and Health. 2013
132. Carbon Nanotube and Nanofiber Exposure Assessments: An Analysis of 14 Site Visits, Dahm, Matthew M, Schubauer-Berigan, Mary K, Evans, Douglas E, Birch, M Eileen, Fernback, Joseph E, Deddens, James A, Annals of Occupational Hygiene. 59, 6: 705–23, 2015
133. <http://www.understandingnano.com/nanofiber-applications.html> Nanofibers: Uses and Applications of Nanofibers
134. Handbook of Nanofibers. A. Barhoum, M. Bechelany, and A. S. H. Makhlof, Eds, Cham: Springer International Publishing, 2019
135. Τεχνολογίες Παραγωγής και εφαρμογών με βάση τον άνθρακα, Κ.Α. Χαριτίδης, εργαστήριο προηγμένων, σύνθετων, ναυοϋλικών και ναυοτεχνολογίας R-Nanolab, Διαλέξεις ΔΠΜΣ Υλικών, σχολή χημικών μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2020
136. Carbon-based materials, production & applications – Industrial CFs production, Κ.Α. Χαριτίδης, εργαστήριο προηγμένων, σύνθετων, ναυοϋλικών και ναυοτεχνολογίας R-Nanolab, Διαλέξεις ΔΠΜΣ Υλικών, σχολή χημικών μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2020

## ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ

137. Fullerenes from the Geological Environment, Buseck, P.R., Tsipursky, S.J., Hettich, R., *Science*. 257, 5067: 215–7, 1992
138. The future of the fullerenes, R. E. Smalley, B.I. Yakobson, *Solid State Commun.*, 107, 597, 1998
139. The allotropes of carbon. Interactive Nano-Visualization in Science & Engineering Education, 2010
140. Detection of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a Young Planetary Nebula, Cami, J, Bernard-Salas, J., Peeters, E., Malek, S. E., *Science*. 329, 5996: 1180–1182, 2010
141. Large scale solar production of fullerenes and carbon nanotubes, L.Alvarez, T.Guillard, G.Olalde, B.Rivoire, J.F.Robert, P.Bernier, G.Flamant, D.Laplaze, *Synthetic Metals*, Volume 103, Issues 1–3, Pages 2476-2477, 1999
142. Fullerenes, An Overview, Unwin, Peter, 2007
143. Διαδικασίες Παραγωγής Νέων Ανόργανων Υλικών, Κ.Κορδάτος, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2016

## CNTs

144. Ανάπτυξη Δομών άνθρακα με Χημική απόθεση απο Ατμό σε Διαμεταλλικά Σύμπλοκα, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αποστολία Μανάση, ΕΜΠ, 2022
145. Effect of processing temperature on growing bamboo-like carbon nanotubes by chemical vapor deposition, T. Giannakopoulou a, G. Pilatos, N. Todorova, N. Boukos, T. Vaimakis b, I. Karatasios, C. Trapalis, *Elsevier, materials today chemistry* 19, 100388, 2021
146. Carbon nanotubes and their properties-The review, Manikandan N, Suresh Kumar, V.P, Siva Murugan S, Rathis G, Vishnu Saran K, Shabariganesh T.K, *materials today proceedings*, Part of special issue: FRESM'21 Volume 47, Part 14, Pages 4682-4685, 2021
147. Low temperature growth of carbon nanotubes – A review, Muhammad Ahmad, S. Ravi, P.Silva *Carbon*, Elsevier, Volume 158, Pages 24-44, 2020
148. Influence of carbon dioxide plasma treatment on the dry adhesion of vertical aligned carbon nanotube arrays, Mingyue Lu et al, *Nanotechnology*, 2020
149. Carbon Nanotube Fabrication at Industrial Scale: Opportunities and Challenges, Joydip Sengupta, Department of Electronic Science, Jogesh Chandra Chaudhuri College, Kolkata, West Bengal, India
150. Two step floating catalyst chemical vapor deposition including in situ fabrication of catalyst nanoparticles and carbon nanotube forest growth with low impurity level, Toshiya Kinoshita, Motoyuki Karita, Takayuki Nakano, Yoku Inoue, 2018
151. Synthesis of few-wall carbon nanotubes using methanol/ mixture by chemical vapour deposition, Abdulrazzak FH, Abbas AM and Hussein FH, Volume 3(3): 1-7, *Front Nanosci Nanotech*, 2017
152. Electrosynthetic control of CNT conductivity&morphology: Scale up of the transformation of the greenhouse-gas CO<sub>2</sub> into carbon-nanotubes by molten-carbonate-electrolysis, Stuart Licht I, Matthew Lefler, Jiawen Ren, and Juan Vicini, Department of Chemistry, George Washington University, Washington, DC
153. Towards a holistic environmental impact assessment of carbon nanotube growth through chemical vapour deposition, Trompeta, Aikaterini-flora; Koklioti, Malamatenia A.; Perivoliotis, Dimitrios K.; Lynch, Iseult; Charitidis, Costas A. University of Birmingham, 2016
154. A Comparative Study of the Effect of MgO and CaCO<sub>3</sub> as Support Materials in the Synthesis of Carbon Nanotubes with Fe/Co as Catalyst, Ezekiel D. Dikio, Albert J. Kupeta and Force T. Thema, 2014
155. Precarious Promise: A Case Study of Engineered Carbon Nanotubes Molly M. Jacobs, Michael Ellenbecker, Polly Hoppin, David Kriebel & Joel Tickner, 2014
156. Effect of Different Catalyst Deposition Technique on Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by Thermal Chemical Vapor Deposition, Mohamed Shuaib Mohamed Saheed, Norani Muti Mohamed, Zainal Arif Burhanudin, 2014
157. Effect of the ratio of catalyst to carbon source on the growth of vertically aligned carbon nanotubes on nanostructured porous silicon templates, Noor Asnida Asli, Muhammad Salleh Shamsudin, Suriani Abu Bakar, Mohamad Rusop Mahmood,
158. and Saifollah Abdullah, *International Journal of Industrial Chemistry*, 2013
159. Some Aspects Of Carbon Nanotubes Technology, A. V. Melezhyk, A. V. Rukhov, E. N. Tugolukov, A. G. Tkachev, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 4 (2), P. 247–259, 2013
160. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, Michael F. L. De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, A. John Hart
161. Carbon Nanotubes Grown by CO<sub>2</sub> Laser-Induced Chemical Vapor Deposition on Quartz, *International Journal of Electrochemical Science* 7(8), Mansoureh Rahmanian, Mohammad hossein Zandi, 2012

162. Production of Carbon Nanotubes by Different Routes— A Review, Muhammad Musaddique Ali Rafique, Javed Iqbal, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 1, 29-34, 2011
163. Department of Metallurgical & Materials Engineering, University of Engineering & Technology, Lahore, Pakistan
164. Optimization of Synthesis Condition for Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD), Setareh Monshi Toussi and A. Fakhru'l-Razi, Luqman Chuah A. and A. R. Suraya, *Materials Science and Engineering* 17, 2011
165. Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, Öncel, Çınar and Yürüm, Yuda, 14 (1). pp. 17-37, 2006
166. Formation of variously shaped carbon nanotubes in carbon dioxide–alkali metal (Li, Na) system, Z. Lou, Qianwang Chen, Changle Chen, Jin Gao, *Chemistry, Carbon*, 2005
167. CFD prediction of carbon nanotube production rate in a CVD reactor, Hajime Endo, Kazunori Kuwana, Kozo Saito, Dali Qian, Rodney Andrews, Eric A. Grulke, *Chemical Physics Letters* 387, 307–311, 2004
168. Nanotubes, C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, and Manashi Nath, *Chemphyschem* 2, 78-105, 2001
169. Helical microtubules of graphitic carbon, S. Iijima, *Nature*, 354, 56, 1991
170. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 363, 603, 1993
171. Theory of Seebeck Coefficient in Multi-Walled Carbon Nanotubes, Shigeji Fujita, James McNabb III, Akira Suzuki, *Journal of Modern Physics*, Vol.4 No.5, 2013
172. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, D.S. Bethune, CH. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, *Physics, Nature*, 1993
173. Production of Carbon Nanotubes by Different Routes-A Review, Muhammad Musaddique Ali Rafique, Javed Iqbal, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, Vol.1 No.2, 2011
174. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, S. Iijima, T. Ichihashi, *Linguistics, Nature*, 363, 603, 1993
175. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, Bethune, D. S., Klang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., *Nature*, 363, 605, 1993
176. Carbon Nanotube Based Composites- A Review, Rupesh Khare, Suryasarathi Bose, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Vol.4 No.1, 2005
177. Tracking airborne CO<sub>2</sub> mitigation and low cost transformation into valuable carbon nanotubes, Jiawen Ren & Stuart Licht, *Sci. Rep.* 6, 27760, 2016
178. Large-scale synthesis of carbon nanotube, T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature*, 358, 220-222, 1992
179. Carbon Nanotube: A Review on Introduction, Fabrication Techniques and Optical Applications, Ekta Singh, Richa Srivastava, Utkarsh Kumar, Anamika. D. Katheria, *Nanoscience and Nanotechnology Research*, Vol. 4 No. 4, 120-126, 2017
180. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579, 1992
181. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, Jeroen W. G. Wilder, L. Venema, A.G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Physics Nature*, 391, 59, 1998
182. Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes, Teri Wang Odom, Jin Lin Huang, Philip Kim, Charles M. Lieber, *Journal of Physical Chemistry*, Volume 10, Issue 13, 2000
183. Atomic Structure and Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, *Nature*, 391, 62, 1998
184. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. S Smalley, *Science*, 273, 483, 1996
185. Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays, N. Wang, Z.K. Tang, G.D. U, J.S. Chen, *Nature*, 408, 50, 2000
186. Structures and Properties of Carbon Nanotubes, J. Han, CRC Press, Boca Raton, 5, 2005
187. Growth of carbon nanotubes, S. Iijima, *Mater Sci. Eng., B* 19, 172, 1993
188. Electronic structure of chiralgraphenotubules, R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 2204, 1992
189. Growth of Carbon Nanotubes by Arc Discharge and Laser Ablation, A.P. Moravsky, E.M. Wexler, R.O. Loutfy, CRC Press, Boca Raton, 2005
190. Carbon nanotubes by the metallocene route, R. Sen, A. Govindraraj, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 267, 276-80, 1997
191. Carbon nanotubes: opportunities and challenges, Hongjie Dai, *Surface Science*, 500, 218, 2002
192. Controlled Production of Aligned- Nanotube Bundles, M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto Walton and DRM Walton, *Nature* 388, 52, 1997
193. Condensed-phase nanotubes, W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, P.F.J. Harris, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nature*, 377, 687, 1995
194. Carbon nanotubes: The solar approach, D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, A. Loiseau, *Carbon*, 36, 685, 1998

195. Heat, Mass, and Fluid Flow in a Solar Reactor for Fullerene Synthesis, T. Guillard, G. Flamant, D. Laplaze, *Physics, Engineering*, 2001
196. Electrolytic formation of carbon nanostructures, M. Terrones, W.K. Hsu, J.P. Hare, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, H. Terrones *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 354, 2025, 1996
197. Superconductivity in Ropes of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, M. Kociak, A.Y. Kasumov, S. Gueron, B. Reulet, Khodos II, et al., *Phys. Rev. Lett.* 86, 2416, 2001
198. Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes, Z. K. Tang, L.Y. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, et al., *Science*, 292, 2461, 2001
199. Physical properties of carbon nanotubes, J. Salvétat, J. Bonard, R. Bacsá, T. Stöckli, L. Forró, *Physics*, 2008
200. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, M. Treacy, T. W. Ebbesen, J.M. Gibson, *Nature*, 381, 678, 1996
201. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor II, V. Chi, F.P. Brooks Jr, et al., *Nature*, 389 582, 1997
202. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal–tube interaction, Y. Zhang, N. Franklin, R. Chen, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, 331, 35, 2000
203. Nanotube molecular wires as chemical sensors, J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chaplin, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, 287, 622, 2000
204. Organic functionalization of carbon nanotubes, V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, Vol 5, 760, 2002
205. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, L.C. Venema, J.W.G. Wildoer, H.L.J.T. Tuinstra, C. Decker, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 71, 2629, 1998
206. Magnetism in Fe-based and carbon nanostructures: Theory and applications, A. L. Elias, J. A. Rodriguez-Manzo, M. R. McCartney, D. Golberg, A. Zamudio, S. E. Baltazar, F. Lopez-Urias, E. Munoz-Sandoval, L. Gu, C. C. Tang, D. J. Smith, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones, *NanoLetters*, 5, 467, 2006
207. Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials, C. Nutenadel, A. Zuttel, D. Chartouni, L. Schlapbach, *Solid-State Lett.*, 2, 30, 1999
208. Science of fullerenes and carbon nanotubes. By M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, XVIII, 965 pp., Academic press, San Diego, CA 1996.
209. Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications, Dresselhaus, G. Dresselhaus and Ph. Avouris,, Springer Publication, 391-420, 2001
210. A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics. *Advanced Materials*, 10. 1091-1093, S. Curran, P. M. Ajayan, W. Blau, D. L. Carroll, J. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, A. Strevens, *Adv. Mater.*, 10, 1091, 1998
211. Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires, *Physics Today* 52, 5, 22, 1999
212. Observation of site selective binding in a polymer nanotube composite, B. McCarthy, J. N. Coleman, S. A. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, Z. Konya, A. Fonseca, J. B. Nagy & W. J. Blau *Journal of Materials Science Letters* volume 19, pages 2239–2241, 2000
213. Carbon nanotubes by CVD and applications, *Journal de Physique IV, Proceedings* 11, PR3, Alan M Cassell, NASA L. Delzeit, C. Nguyen, R. Stevens, 2001
214. Chapter 23 - Aligned Carbon Nanotube Composite Prepregs, XinWang Philip D. Bradford, Qingwen Li, Yuntian Zhu, *Nanotube Superfiber Materials, Changing Engineering Design*, Pages 649-670, 2014
215. Chapter 12 - Carbon Nanotube-Based Membranes for Water Purification, Jieun Lee, *Nanoscale Materials in Water Purification, Micro and Nano Technologies*, Pages 309-331, *Nanoscale Materials in Water Purification*, 2019
216. Synthesis and Properties of Ultralong Carbon Nanotubes, *Nanotube Superfiber Materials, Changing Engineering Design*, Pages 87-136, Chapter 4, Rufan Zhang, Yingying Zhang, Fei Wei, 2014
217. *Comprehensive Composite Materials II, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Volume 1, Pages 13-40, 1.2 Carbon Nanotube Based Fibers, Weibang Lu, Qingwen Li, Tsu-Wei Chou, 2018
218. Chapter 1 - Nanotechnology of Carbon Nanotubes: Sensors, Transistors and Nanocomposites, Vasyl Harik,, *Mechanics of Carbon Nanotubes, Fundamentals, Modelling and Safety*, 2018, Pages 1-24, 2018
219. Chapter 1 - Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications, Waseem Khan, Rahul Sharma and Parveen Saini
220. Chapter 3 - Synthesis of Carbon Nanotube-Cotton Superfiber Material, Ismayadi Ismail, Juraina Md Yusof Mohd, Ali Mat, Nong Noor, Lyana Adnan, *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials, Micro and Nano Technologies*, Pages 61-76, 2019
221. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα – Φουλερένια και νανοσωλήνες του άνθρακα, Κ. Κορδάτος, καθηγητής ΕΜΠ, 2014

## **XRD**

- 222.Εργαστηριακές σημειώσεις Ακτινανάλυση με ακτίνες X, XRD, Ε. Παυλάτου, Αναπλ.καθηγήτρια ΕΜΠ, 2019
- 223.X-Ray Diffraction – Single Crystal, Garcia- Granda S. και Montejo- Bernardo J.M., Encyclopedia of Analytical Science, 2005
- 224.Ενόργανη Χημική Ανάλυση II, Στράτης Ι. Α., Θεμελής C. Γ., Ζαχαριάδης Γ. Α., Ανθεμίδης Α. Ν. και Οικονόμου Α. Σ., Θεσσαλονίκη, 2004
- 225.Μ.Σ. Μπουρουσιάν, Χημεία Στερεάς Κατάστασης, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2003
- 226.Materials Science and Engineering, An Introduction, William D. Callister, J., 4th Edition, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000

## **FT-IR**

- 227.Εργαστηριακός Οδηγός: Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών – ΔΠΜΣ: Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών – 2019-2020.
- 228.Φασματομετρικές μέθοδοι, φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Όξενκιουν - Πετροπούλου Μ, καθηγήτρια ΕΜΠ, εκδόσεις συμμετρία, Αθήνα, 2006
229. Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία, Όξενκιουν - Πετροπούλου Μ., ΣΕΑΒ, ΚΑΛΛΙΠΙΟΣ, 2015
- 230.The conformational analysis of peptides using fourier transform IR spectroscopy, P. Haris, D. Chapman, Chemistry, Biopolymers, 1995
- 231.The use and misuse of FTIR spectroscopy in the determination of protein structure, Jackson and Mantsch, 1995
- 232.“Soft”-cuticle protein secondary structure as revealed by FT-Raman, ATR FT-IR and CD spectroscopy, Vassiliki A. Ionomidou, Georgios D. Chryssikos, Vassilis Gionis, Judith H. Willis, Stavros J. Hamodrakas, Insect Biochemistry and Molecular Biology 31, 877–885, 2001
- 233.FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes, Abha Misra, Pawan K.Tyagi, M.K.Singh, D.S.Misra, Diamond and Related Materials, Volume 15, Issues 2–3, Pages 385-388, 2006
- 234.FTIR spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: a simple approach to study the nitrogen doping, Abha Misra, Pawan K Tyagi, Padmnabh Rai, D S Misra, J Nanosci Nanotechnol, 2007

## **RAMAN**

- 235.Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio & M. S. Dresselhaus, Pages 413-550, Advances in Physics Volume 60, Issue 3, 2011
- 236.Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites, L. Bokobza, J. Zhang, Chemistry, Physics, Express Polymer Letters, 601-608, 2012
- 237.Raman studies of carbon nanotubes, H.Hiura, T.W.Ebbesen, K.Tanigaki, H.Takahashi, Chemical Physics Letters, Volume 202, Issue 6, Pages 509-512, 1993
- 238.Raman spectroscopy of carbon nanotubes, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Physics Reports, Volume 409, Issue 2, Pages 47-99, 2005
- 239.Modern Raman Imaging: Vibrational Spectroscopy on the Micrometer and Nanometer Scales, Lothar Opilik, Thomas Schmid, Renato Zenobi, Annual Review of Analytical Chemistry. 6: 379–398, 2013
- 240.Spectroscopy for the biological sciences. Hammes, Gordon G., Wiley, 2005
- 241.Raman Microspectroscopic Imaging of Binder Remnants in Historical Mortars Reveals Processing Conditions, Thomas Schmid, Petra Dariz Heritage. 2, 2: 1662–1683, 2019
- 242.Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, Howell G. M. Edwards, John M. Chalmers, Royal Society of Chemistry, 2005
- 243.The Raman Effect, Long, Derek A., John Wiley & Sons, Ltd., 2002
- 244.Raman spectroscopy for chemical analysis, McCreery, Richard L., New York: John Wiley & Sons, 2000
- 245.Vibrational spectroscopy as a probe of molecule-based devices, Elliott, Anastasia B. S., Horvath, Raphael, Gordon, Keith C., Chem. Soc.Rev. 41,5: 1929–1946, 2012
- 246.Fluorescence Rejection in Resonance Raman Spectroscopy Using a Picosecond-Gated Intensified Charge-Coupled Device Camera. Efremov, Evtim V., Buijs, Joost B., Gooijer, Cees, Ariese, Freek, Applied Spectroscopy. 61, 6: 571–578, 2007
- 247.Investigating Crystallinity Using Low Frequency Raman Spectroscopy: Applications in Pharmaceutical Analysis, Gordon, Geoffrey P. S. Smith Gregory S. Huff Keith C, 2016
- 248.The Fingerprint Region Of An Infra-Red Spectrum - Chemguide, Jim Clark, 2000
- 249.Raman Spectroscopy Enables Non invasive Biochemical Characterization and Identification of the Stage of Healing of a Wound, Jain, R., et al., Analytical Chemistry. 86, 8: 3764–3772, 2014
- 250.Using Raman spectroscopy to characterize biological materials, Butler, Holly J., Ashton, Lorna, Bird, Benjamin, Cinque, Gianfelice, Curtis, Kelly, Dorney, Jennifer, Esmonde-White, Karen, Fullwood, Nigel J., Gardner, Benjamin,

Martin-Hirsch, Pierre L., Walsh, Michael J., McAinsh, Martin R., Stone, Nicholas, Martin, Francis L., Nature Protocols. 11, 4: 664–687, 2016

251. Raman spectroscopy portends well for standoff explosives detection, Ben Vogel, 2008

252. Single-Pulse Standoff Raman Detection of Chemicals from 120 m Distance During Daytime, Misra, Anupam K., Sharma, Shiv K., Acosta, Tayro E., Porter, John N., et al., Applied Spectroscopy. 66, 11: 1279–85, 2012

### SEM

253. Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου. Π, Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X, ΕΜΠ, 2019

254. Data on SEM, TEM and Raman Spectra of doped, and wool carbon nanotubes made directly from CO<sub>2</sub> by molten electrolysis, M. Johnson, J. Ren, M. Lefler, G. Licht, J. Vicini, S. Licht, data in Brief 14, 592–606, 2017

255. Physical Principles of Electron Microscopy - An Introduction to TEM, SEM and AEM, R.F. Egerton, 2nd Edition εκδ. Canada: Springer, 2016

256. Materials Science and Engineering, An Introduction, William D. Callister, J., New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000

257. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Συζυγιακών πολυμερών χαμηλού ενεργειακού χάσματος σε οργανικές βολταϊκές διατάξεις, Μισκάκη Χ, Μεταπτυχιακή Μελέτη, Παν. Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2015

258. Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, Κυριακίδης, Γ., & Μπίνας Β., Ηράκλειο Κρήτης: Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2014

259. Εφαρμογές της Νανοτεχνολογίας στις Επιστήμες των Μηχανικών, Καλαϊτζή Α., Πτυχιακή Μελέτη, ΤΕΙ Κρήτης, 2012

### TEM

260. Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών, Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2003.

261. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, W. D. Callister Jr., Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα, 2008.

262. Materials Science and Engineering, D. Woodford, D. Mowbray, Volume 16, Elsevier, 1974.

263. ASM Handbook, Vol. 10, Materials Characterization, ASM International, Materials Park, OH, 1992.

264. Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, R. E. Smallman, R. J. Bishop, 6<sup>th</sup> ed., Butterworth – Heinemann, Oxford, 1999.

265. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, D. B. Williams, C. B. Carter, Springer, USA, 2009.

### BOUDOUARD

266. Carbon dioxide as a carbon source for synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, Xiang-ju Xu, Shao-ming Huan, Chemistry Materials Letters, 2007

267. Bioenergylist.org – Boudouard Reaction spreadsheet

268. ASM Committee on Furnace Atmospheres, Furnace atmospheres and carbon control, Metals Park, OH, 1964.

269. Inorganic Chemistry. Holleman, Arnold F., Wibler, Egon, Wiberg, Nils, Academic Press. p. 810, 2001

270. Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis—reactions at 700°C, Baird, T., Fryer, J. R., Grant, B., Carbon. 12, 5: 591–602, 1974

271. The formation and removal of coke from nickel catalyst. Trimm, D. L., Catalysis Reviews: Science and Engineering. 16: 155–189, 1977

272. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, Dal, H. J., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E., Chem. Phys. Lett. 260, 3: 471–475, 1996

273. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO catalyst, Chen, P., Zhang, H. B., Lin, G. D., Hong, Q., Tsai, K. R., Carbon. 35, 10–11: 1495–1501, 1997