



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Παρασκευή και Μελέτη Χημικών Αισθητήρων με βάση Νανοσύνθετα Πολυμερούς και Νανοσωλήνων Άνθρακα

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ Α. ΣΗΜΑΝΤΗΡΑΚΗ

Διπλωματούχου του Τμήματος Φυσικής Ε.Κ.Π.Α. (2009)

Επιβλέπων: Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2012

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Παρασκευή και Μελέτη Χημικών Αισθητήρων με βάση Νανοσύνθετα Πολυμερούς και Νανοσωλήνων Άνθρακα

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ Α. ΣΗΜΑΝΤΗΡΑΚΗ

Διπλωματούχου του Τμήματος Φυσικής Ε.Κ.Π.Α. (2009)

Επιβλέπων: Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 3^η Απριλίου 2012.

(Υπογραφή)

.....

Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....

Απόστολος Κυρίτσης
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....

Ιωάννα Ζεργιώτη
Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2012

(Υπογραφή)

.....

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Α. ΣΗΜΑΝΤΗΡΑΚΗΣ

Κάτοχος Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην Επιστημονική Περιοχή:
«Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις».

© 2012 – All rights reserved

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ΔΠΜΣ «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το χρονικό διάστημα Μάιος 2011 – Μάρτιος 2012.

Αντικείμενο της μεταπτυχιακής εργασίας, αποτέλεσε η παρασκευή νανοσύνθετων υμενίων πολυμερικής μήτρας και νανοσωλήνων άνθρακα, με τον ακόλουθο χαρακτηρισμό των υλικών ως προς τις ιδιότητες αίσθησης αερίων. Ο εξοπλισμός για την ανάπτυξη των νανοσύνθετων υλικών ήταν διαθέσιμος στο Χημείο της Ομάδας Διηλεκτρικών, στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και στο Εργαστήριο της Ομάδας «Ανάπτυξη Lasers και Εφαρμογές τους» του Τομέα Φυσικής. Οι διατάξεις για τον χαρακτηρισμό των νανοσύνθετων υμενίων, παρέχονταν από το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας και από έτερα εργαστήρια του Τομέα Φυσικής.

Θα ήθελα κατ' αρχήν να εκφράσω τις βαθύτερες ευχαριστίες μου προς τον κ. Πολύκαρπο Πίσση για την υπόδειξη του θέματος, καθώς και για τις συμβουλές, την καθοδήγηση και τις απαραίτητες υποδείξεις καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Κατά δεύτερον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμότατα το μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Χ. Πανδή για την εμπιστοσύνη, τη συνεχή υποστήριξη και τις κατευθύνσεις που μου έδειξε. Η βοήθεια που μου παρείχε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και οι συμβουλές, οι υποδείξεις και οι συζητήσεις σχετικά με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, ήταν καθοριστικοί παράγοντες απουσία των οποίων θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Βαθύτατες ευχαριστίες προς την υποψήφια διδάκτωρ Μ. Χατζηπέτρου για τη βοήθεια της στην παρασκευή υμενίων με χρήση λέιζερ και για την εν γένει συμπαράσταση και συνεργασία της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα. Ι. Ζεργιώτη καθώς και τον Ερευνητή Γ' κ. Σ. Χατζανδρούλη, για την υλικοτεχνική υποστήριξη και τις συμβουλές τους.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ προς τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Σ. Κρυπωτού, Π. Μαρουλά αλλά και προς τον διδάκτωρ Χ. Μπουτόπουλο για την επικοινωνητική ανταλλαγή απόψεων και την παροχή χρήσιμων πληροφοριών.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τους υποψήφιους διδάκτορες Π. Κλώνο και Α. Σταθόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές και τις χρήσιμες παρατηρήσεις τους.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
Χημικοί πολυμερικοί αισθητήρες αερίων	5
1.1 Χημικοί αισθητήρες αερίων.....	5
1.2 Ηλεκτρικοί πολυμερικοί αισθητήρες.....	8
1.3 Μηχανισμοί αίσθησης στα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας.....	12
1.4 Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών πολυμερικών υμενίων.....	15
1.5 Παράμετροι των αισθητήρων.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
Αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερών	21
2.1 Εισαγωγικές έννοιες στα νανοσύνθετα πολυμερή.....	21
2.2 Τύποι αγώγιμων εγκλεισμάτων σε νανοσύνθετα πολυμερών.....	22
2.3 Θεωρία διαφυγής στα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερών.....	27
2.4 Παράγοντες που επιδρούν στην αγωγιμότητα νανοσύνθετου.....	29
2.5 Τεχνικές παρασκευής αγώγιμων νανοσύνθετων.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
Πειραματικές τεχνικές και διατάξεις	35
3.1 Διηλεκτρική φασματοσκοπία.....	35
3.2 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	37
3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	39
3.4 Μετρήσεις πάχους δοκιμίων.....	40
3.5 Διάταξη χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων αερίων.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
Πολυμερικά υλικά μήτρας αγώγιμων νανοσύνθετων	47
4.1 Πολυστυρένιο.....	47
4.2 Nafion.....	49

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	
Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων	57
5.1 Διεργασίες παρασκευής νανοσύνθετων υμενίων.....	57
5.2 Πάχος και μορφολογία νανοσύνθετων.....	67
5.3 Ηλεκτρικός και διηλεκτρικός χαρακτηρισμός νανοσύνθετων.....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	
Ιδιότητες αίσθησης νανοσύνθετων	83
6.1 Νανοσύνθετα εναποτιθέμενα με επίστρωση σταγόνας.....	83
6.1.1 Μελέτη της απόκρισης στην υγρασία.....	85
6.1.2 Μελέτη της απόκρισης στην αιθανόλη.....	94
6.2 Νανοσύνθετα εναποτιθέμενα με LIFT.....	98
6.2.1 Μελέτη της απόκρισης στην υγρασία.....	99
6.2.2 Μελέτη της απόκρισης στην αιθανόλη.....	105
Συμπεράσματα	113
Βιβλιογραφία	115
Περίληψη	121
Summary	123

Εισαγωγή

Οι αισθητήρες συνιστούν την κατηγορία των διατάξεων οι οποίες λαμβάνουν ένα διεγείρον σήμα ή ερέθισμα από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται και απαντούν με ένα ηλεκτρικό σήμα. Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον μέτρησης. Οι χημικοί αισθητήρες αερίων αποτελούν την υποκατηγορία αισθητήρων που ανιχνεύουν χημικά στοιχεία και ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια φάση, με την παράλληλη παροχή πληροφοριών όσον αφορά τη συγκέντρωσή τους και την εν γένει σύσταση του περιβάλλοντος μέτρησης.

Η λειτουργία ενός χημικού αισθητήρα βασίζεται στην αλληλεπίδραση της επιφάνειας του ευαίσθητου υλικού του υποδοχέα, με τα μόρια του προς ανίχνευση αερίου αναλύτη. Στους περισσότερους χημικούς αισθητήρες το ρόλο του ευαίσθητου υμενίου αναλαμβάνει κατάλληλα επιλεγμένο πολυμερές, είτε ως μεμονωμένο υλικό, είτε ως συστατικό μήτρας νανοσύνθετου υλικού. Η επιλογή των πολυμερών βασίζεται κυρίως στην αλληλεπίδραση τους με πλήθος αερίων σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά και στη δυνατότητα καθορισμού των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, καθώς και στο χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Στην περίπτωση σύστασης νανοσύνθετων υλικών, στην πολυμερική μήτρα ενσωματώνεται διαφορετικής φύσης έγκλεισμα της τάξης του nm, για την παραγωγή συστήματος με ενισχυμένες ιδιότητες αλλά και για την εισαγωγή και εκμετάλλευση μηχανισμών αίσθησης αερίων.

Στους ηλεκτρικούς αισθητήρες τύπου αντίστασης συγκαταλέγονται χημικοί αισθητήρες πολυμερικής, κατά κανόνα μονωτικής, μήτρας και αγωγίμου εγκλείσματος. Στο αγωγίμο νανοσύνθετο, από το οποίο αποτελείται το ευαίσθητο υλικό, σχηματίζεται ένα αγωγίμο δίκτυο μεταξύ των αγωγίμων νανοσωματιδίων στο όγκο του μονωτικού μέσου, αυξάνοντας κατά τάξεις μεγέθους την αγωγιμότητα του νανοσύνθετου. Κατά την έκθεση σε περιβάλλον αερίου, η απορρόφηση μορίων από το νανοσύνθετο έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του και συγκεκριμένα την αύξηση της ηλεκτρικής του αντίστασης. Ο μηχανισμός αίσθησης σχετίζεται την καταστροφή μέρους του αγωγίμου δικτύου παρουσία αερίου αναλύτη, ενώ εξαρτάται από τον τύπο του αγωγίμου εγκλείσματος, από τις ιδιότητες και τη φύση της πολυμερικής μήτρας και από τις τεχνικές μίξης των δύο συστατικών. Πολλές φορές λαμβάνει χώρα η υπέρθεση διαφορετικών μηχανισμών, όπως συμβαίνει στην περίπτωση παρουσίας μηχανισμού αγωγιμότητας της μήτρας, π.χ. Nafion.

Η αγωγιμότητα των νανοσύνθετων περιγράφεται από τη θεωρία διαφυγής, μέσω της οποίας υπολογίζεται το κατώφλι διαφυγής (percolation threshold), δηλαδή η κρίσιμη συγκέντρωση εγκλείσματος στην οποία δημιουργείται ο πρώτος αγωγίμος δρόμος διέλευσης φορτίου. Οι νανοσωληνες άνθρακα (CNTs) αποτελούν το συχνότερο τύπο εγκλείσματος σε αγωγίμο νανοσύνθετο, λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Επίσης παρουσιάζουν αξονικό λόγο $>10^3$, με αποτέλεσμα το αγωγίμο δίκτυο να σχηματίζεται σε τιμή περιεκτικότητας <1 wt.%. Έτσι, διατηρούνται οι καλές ιδιότητες μορφοποίησης και κατεργασίας της μήτρας.

Στα πλαίσια της εργασίας, αρχικά παρασκευάστηκαν και εναποτέθηκαν για τη δημιουργία λεπτών υμενίων, πολυμερικά δοκίμια Nafion, νανοσύνθετα Nafion/CNTs καθώς και νανοσύνθετα PS/CNTs. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με επίστρωση σταγόνας (drop coating) για όλα τα δοκίμια, ενώ ορισμένα νανοσύνθετα Nafion εναποτέθηκαν με τεχνική χρήσης λέιζερ (LIFT).

Τα νανοσύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκαν ως προς τη διασπορά των CNTs μέσα στο μονωτικό μέσο, με τον ακόλουθο υπολογισμό του κατωφλίου αγωγιμότητας για κάθε πολυμερική μήτρα. Στη συνέχεια ακολούθησε η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υμενίων, ως προς την απόκριση τους κατά την ανίχνευση υγρασίας και αιθανόλης.

Δομή της εργασίας

- Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας, αναφέρονται τα βασικά χαρακτηριστικά και η αρχή λειτουργίας των χημικών αισθητήρων αερίων, με έμφαση στους αισθητήρες τύπου αντίστασης. Γίνεται αναφορά στα πολυμερή και στα νανοσύνθετα που συνιστούν, για τη δημιουργία ευαίσθητων υμενίων αλληλεπίδρασης με αέρια, ενώ αναλύεται ο μηχανισμός αγωγιμότητας των νανοσύνθετων αυτών. Τέλος, παρατίθενται οι τεχνικές ανάπτυξης των υλικών υπό τη μορφή λεπτών υμενίων και δίνονται οι ορισμοί των κύριων χαρακτηριστικών λειτουργίας ενός αισθητήρα.
- Στο δεύτερο κεφάλαιο αρχικά παρουσιάζονται γενικοί ορισμοί για τα νανοσύνθετα πολυμερών και ακολούθως παρατίθενται οι κύριοι τύποι αγωγίμων εγκλεισμάτων που χρησιμοποιούνται, με έμφαση στους νανοσωλήνες άνθρακα. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στη θεωρία διαφυγής για την περιγραφή της αγωγιμότητας των νανοσύνθετων, ενώ ακολουθεί η ανάλυση των παραγόντων που επιδρούν στην αγωγιμότητα και αφορούν χαρακτηριστικά του εγκλείσματος. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την παρουσίαση των κύριων τεχνικών παρασκευής αγωγίμων πολυμερικών νανοσύνθετων.
- Στο τρίτο κεφάλαιο της εργασίας, παρουσιάζεται το σύνολο των πειραματικών τεχνικών και διατάξεων με τις οποίες μελετήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τα επιμέρους νανοσύνθετα υμένα. Έμφαση δίνεται στη παρουσίαση της διάταξης με την οποία χαρακτηρίζονται τα υλικά ως προς τις ιδιότητες ανίχνευσης αερίων.
- Το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τα γενικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των δύο πολυμερικών υλικών, που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών, πολυστυρένιο και Nafion. Επίσης, γίνεται λεπτομερής ανάλυση της σύνθετης μικροδομής του Nafion, από την οποία πηγάζουν οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες του πολυμερούς.
- Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται με λεπτομερή και αναλυτικό τρόπο, οι πειραματικές μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή και ανάπτυξη λεπτών πολυμερικών νανοσύνθετων υμενίων. Ακολούθως αναφέρεται η τεχνική μέτρησης του πάχους των επιστρωμένων υμενίων ενώ τέλος, παρουσιάζεται ο ηλεκτρικός και διηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους με τον ακόλουθο αναλυτικό υπολογισμό του κατωφλίου αγωγιμότητας των νανοσωλήνων άνθρακα, για κάθε πολυμερική μήτρα.
- Στο έκτο και τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, αναφέρεται η μέθοδος με την οποία λήφθηκαν οι μετρήσεις των μεταβολών της ηλεκτρικής αντίστασης των νανοσύνθετων, κατά την έκθεση τους σε υγρασία και αιθανόλη. Παράλληλα παρουσιάζονται τα διαγράμματα

μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, αρχικά για τα επιστρωμένα νανοσύνθετα με drop coating και εν συνεχεία για τα εναποτεθειμένα υλικά με LIFT, με τον ακόλουθο σχολιασμό τους.

- Τέλος, παρατίθενται τα συνολικά συμπεράσματα και η περίληψη της παρούσας εργασίας.

Κεφάλαιο 1

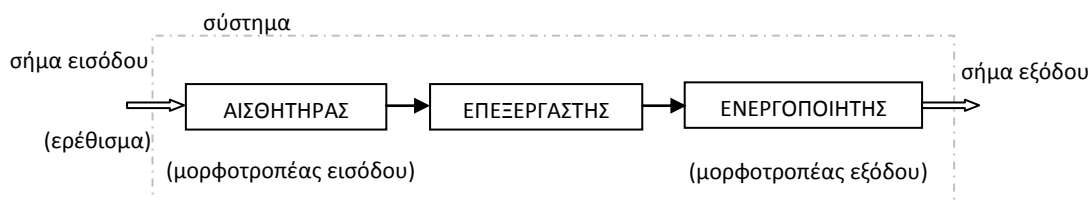
Χημικοί πολυμερικοί αισθητήρες αερίων

“Όταν μπορείς να μετρήσεις αυτό στο οποίο αναφέρεσαι και να το εκφράσεις υπό τη μορφή αριθμών, τότε ξέρεις κάτι γι’ αυτό. Όταν όμως δεν μπορείς να το μετρήσεις ούτε να το εκφράσεις υπό τη μορφή αριθμών, τότε η γνώση σου είναι πενιχρού και μη ικανοποιητικού είδους.”

Λόρδος Kelvin

1.1 Χημικοί αισθητήρες αερίων

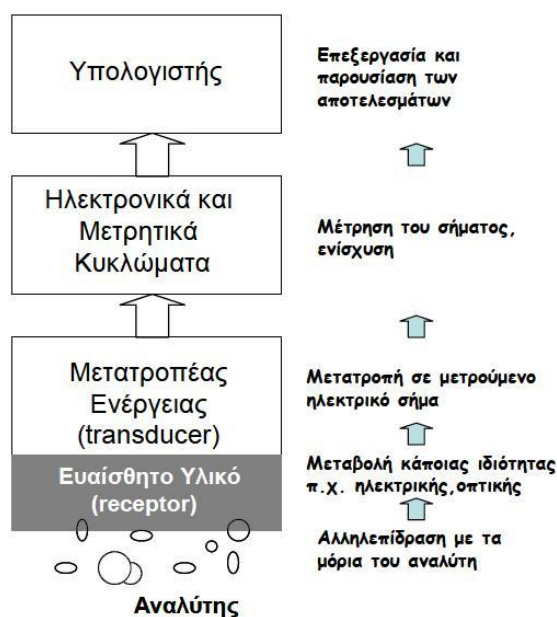
Το υποσύστημα που ορίζεται ως αισθητήρας, είναι μέλος μιας τριάδας υποσυστημάτων ενός ολοκληρωμένου συστήματος ελέγχου και αποτελεί το υποσύστημα που παρακολουθεί το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται και λαμβάνει πληροφορία από αυτό. Ακολουθεί το υποσύστημα επεξεργασίας της πληροφορίας για λήψη της βέλτιστης απόφασης και ολοκληρώνεται με το υποσύστημα εκτέλεσης της απόφασης. Τα τρία διαδοχικά υποσυστήματα, τα οποία συνθέτουν ένα ολοκληρωμένο ηλεκτρονικό κύκλωμα, καλούνται αντίστοιχα αισθητήρας, επεξεργαστής και ενεργοποιητής και παρουσιάζονται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1. Σχηματική περιγραφή ενός ηλεκτρονικού συστήματος αποτελούμενου από αισθητήρα, επεξεργαστή και ενεργοποιητή.

Ως αισθητήρας θα μπορούσε εν γένει να οριστεί εκείνη η διάταξη η οποία λαμβάνει και απαντά σε ένα διεγείρον σήμα. Σε επίπεδο πρακτικών εφαρμογών, ο ορισμός υπόκειται στον περιορισμό κατά τον οποίο ως αισθητήρας καλείται η διάταξη ή οποία λαμβάνει ένα διεγείρον σήμα ή ερέθισμα και απαντά με ένα ηλεκτρικό σήμα, το οποίο στη μορφή αυτή μπορεί να μετρηθεί, να καταγραφεί και να τροποποιηθεί. Το ερέθισμα ή μετρητέο μέγεθος αντιστοιχεί στην ποσότητα, την ιδιότητα ή την κατάσταση που ανιχνεύεται και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο είναι συμβατό με τα ηλεκτρονικά κυκλώματα [1,19]. Η λειτουργία ενός αισθητήρα αφορά τη λήψη και παροχή πληροφοριών που συνεισφέρουν στη μελέτη και κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Ειδικότερα, οι διεργασίες για τις οποίες παρέχεται πληροφορία είναι φυσικές, χημικές ή βιολογικές.

Ο ρόλος των χημικών αισθητήρων αερίων, είναι η ανίχνευση στοιχείων και χημικών ενώσεων τα οποία βρίσκονται στην αέρια φάση στο περιβάλλον μέτρησης. Η χημική αυτή αίσθηση είναι μέρος μιας διαδικασίας απόκτησης πληροφοριών, μέσα από την οποία γίνεται η οξυδερκής παρατήρηση της χημικής σύνθεσης ενός συστήματος σε πραγματικό χρόνο [2]. Οι χημικοί αισθητήρες αποτελούνται από δύο βασικά στοιχεία τα οποία συνδέονται σε σειρά. Τα στοιχεία αυτά είναι ο υποδοχέας (receptor), που αντιστοιχεί σε ένα είδος χημικού συστήματος αναγνώρισης και ο φυσικοχημικός μετατροπέας ενέργειας ή μορφοτροπέας (transducer). Στο σχήμα 1.2 απεικονίζεται η τυπική μορφή ενός χημικού αισθητήρα.



Σχήμα 1.2. Σχηματική περιγραφή των στοιχείων που αποτελούν ένα χημικό αισθητήρα αερίων και των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα [1*].

Στους περισσότερους χημικούς αισθητήρες ο υποδοχέας, δηλαδή το σύστημα που αλληλεπιδρά με τα μόρια του προς ανίχνευση αέριου αναλύτη, είναι κατασκευασμένος από ευαίσθητο υλικό. Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης υποδοχέα- μορίων αναλύτη μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, μέσω του σειριακά συνδεδεμένου μετατροπέα. Συχνά, το ίδιο το ευαίσθητο υλικό λειτουργεί παράλληλα και ως υποδοχέας και ως μορφοτροπέας. Μια τέτοια περίπτωση είναι η αίσθηση της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης σε ένα αγώγιμο πολυμερικό υλικό, όταν εκείνο απορροφήσει κάποιο αέριο, καθώς η αντίσταση δίνει τη δυνατότητα εξαγωγής άμεσου ηλεκτρικού σήματος. Σε κάθε περίπτωση, η καλή λειτουργία ενός χημικού αισθητήρα αερίων, βασίζεται στην γρήγορη, σταθερή και επιλεκτική αλληλεπίδραση της ενεργής επιφάνειας του ευαίσθητου υλικού, με το αέριο με το οποίο έρχεται σε επαφή. Απαιτείται λοιπόν η χρήση κατάλληλων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες, για την καλύτερη δυνατή λειτουργία ενός χημικού αισθητήρα.

Τα πολυμερικά υλικά είναι κατάλληλα υλικά για πολλές εφαρμογές αίσθησης, καθώς εμφανίζουν ορισμένες εξαιρετικές ιδιότητες:

- Τα πολυμερή αλληλεπιδρούν με ένα μεγάλο ποσοστό αερίων, επομένως επιλέγονται πολύ συχνά ως ευαίσθητα υλικά για ανίχνευση της συγκέντρωσης αερίων [3].
- Οι άνωθι αλληλεπιδράσεις πολυμερών-αερίων πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, επομένως δεν απαιτείται επιπλέον κατανάλωση ενέργειας για τη θέρμανση της ευαίσθητης επιφάνειας.
- Σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς αισθητήρες, η ενσωμάτωση των πολυμερών σε διατάξεις αισθητήρων είναι μια απλή διαδικασία, όπως διαφαίνεται και από την προαναφερθείσα ιδιότητα. Επομένως, ένας ολοκληρωμένος χημικός αισθητήρας με βάση πολυμερές ως ευαίσθητο υλικό, είναι λιγότερο περίπλοκος από έναν κλασικό αισθητήρα, ενώ επιπρόσθετα η λειτουργία του απαιτεί μικρότερη τροφοδότηση ενέργειας.
- Τα πολυμερικά υλικά είναι βαθύτατα μελετημένα υλικά, επομένως έχει αναπτυχθεί η γνώση για τη ρύθμιση αλλά και τον έλεγχο των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους [4]. Επιδρώντας στη χημεία των υλικών παράγονται νέες ενδιαφέρουσες μοριακές δομές, ενώ η τεχνογνωσία της παρασκευής και της κατεργασίας τους, επιτρέπει την παραγωγή πολυμερικών χημικών αισθητήρων με επιθυμητές ιδιότητες.

Ο στόχος της έρευνας που αφορά τους χημικούς αισθητήρες με πολυμερικό ευαίσθητο υλικό υμενίου, είναι η εύρεση νέων ή/και χημικά τροποποιημένων πολυμερικών υλικών, καθώς και η χρήση νέων μεθόδων παραγωγής και κατεργασίας αυτών, έτσι ώστε οι αισθητήρες να παρουσιάζουν:

- Υψηλή επιλεκτικότητα και γρήγορη απόκριση.
- Μεγάλη ευαισθησία και χρήση σε εύρος θερμοκρασιών και κυρίως σε θερμοκρασία δωματίου.
- Μεγάλη διάρκεια ζωής και χαμηλό κόστος.

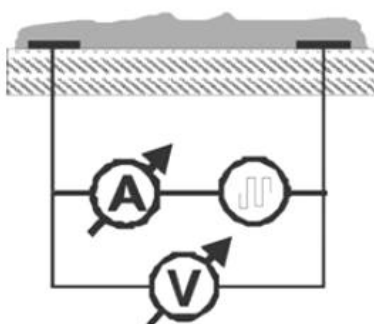
Η αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα αερίων, βασίζεται στην αλληλεπίδραση του ευαίσθητου υλικού του υποδοχέα με το προς ανίχνευση αέριο, ενώ το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μετατρέπεται σε μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα. Η κατηγοριοποίηση των χημικών αισθητήρων γίνεται με διάφορα κριτήρια, π.χ. διάκριση σύμφωνα με τον τρόπο μετατροπής της χημικής ενέργειας του ερεθίσματος, σε ηλεκτρική ενέργεια υπό τη μορφή ηλεκτρικού σήματος. Με αυτόν τον τρόπο διαχωρίζονται οι χημικοί αισθητήρες που καλούνται ηλεκτρικοί, οπτικοί, θερμικοί κλπ. Σε κάποιες περιπτώσεις, η ταξινόμηση των χημικών αισθητήρων γίνεται σύμφωνα με τη χημική φύση του ευαίσθητου υλικού, επομένως πραγματοποιείται ο διαχωρισμός τους σε οργανικούς και ανόργανους αισθητήρες. Τέλος, ένα ενδιαφέρον και σύνηθες κριτήριο με το οποίο διαχωρίζονται οι χημικοί αισθητήρες, είναι η προς ανίχνευση χημική ουσία. Σε αυτή την περίπτωση απαντώνται οι χημικοί αισθητήρες υγρασίας, αμμωνίας, αιθανόλης κλπ.

1.2 Ηλεκτρικοί πολυμερικοί αισθητήρες

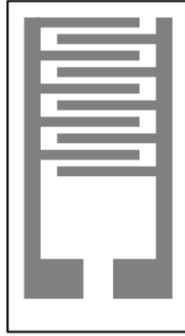
Οι ηλεκτρικοί αισθητήρες παρακολουθούν τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, η οποία εμφανίζεται πριν και μετά την έκθεση του ευαίσθητου πολυμερικού φιλμ στο αέριο που ανιχνεύεται. Στην περίπτωση όπου η μεταβολή αυτή αφορά την ηλεκτρική αντίσταση του πολυμερικού φιλμ, ο αισθητήρας διακρίνεται ως τύπου αντίστασης. Όταν η μεταβολή αφορά τη χωρητικότητα του υμενίου, η οποία μετράται με χρήση δύο ηλεκτροδίων πυκνωτή, τότε ο αισθητήρας διακρίνεται ως τύπου χωρητικότητας. Τέλος, μια κατηγορία χημικών αισθητήρων είναι εκείνοι που βασίζονται στη λειτουργία του OFET (**O**rganic **F**ield-**E**ffect **T**ransistor) και διακρίνονται ως αισθητήρες οργανικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου.

Πολυμερικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης

Οι χημικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης (chemoresistors) αποτελούν την πιο γνωστή, απλή και ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία ηλεκτρικών πολυμερικών αισθητήρων εμπέδησης (conductometric sensors). Το ευαίσθητο οργανικό υμένιο, το οποίο είναι είτε ενδογενώς αγωγίμο πολυμερές, είτε κάποιο νανοσύνθετο πολυμερικής μήτρας, αρχικά εναποτίθεται πάνω σε μονωτικό υπόστρωμα. Στην περίπτωση της κοινής τεχνικής των δύο επαφών, το αγωγίμο πολυμερές τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων τα οποία απέχουν μικρή απόσταση μεταξύ τους [5]. Η μεταβολή της αντίστασης μετριέται μέσω της εφαρμογής τάσης ή έντασης ρεύματος (συνεχούς ή εναλλασσόμενου) μεταξύ των ηλεκτροδίων και της λήψης ηλεκτρικού σήματος της έντασης ρεύματος ή της διαφοράς δυναμικού αντίστοιχα (Σχ. 1.3). Εναλλακτικά, χρησιμοποιείται η τεχνική των τεσσάρων επαφών στα πλαίσια της οποίας, η αγωγιμότητα συνήθως μετριέται με εφαρμογή σταθερής έντασης ρεύματος στα δύο εξωτερικά ηλεκτρόδια και με ακόλουθη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των εσωτερικών ηλεκτροδίων. Πέραν των δύο προηγούμενων συμβατικών τεχνικών, χρησιμοποιείται και η πιο σύγχρονη τεχνική η οποία σχετίζεται με τη χρήση επαφών σε γεωμετρία ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων (interdigitated electrodes) (Σχ. 1.4).

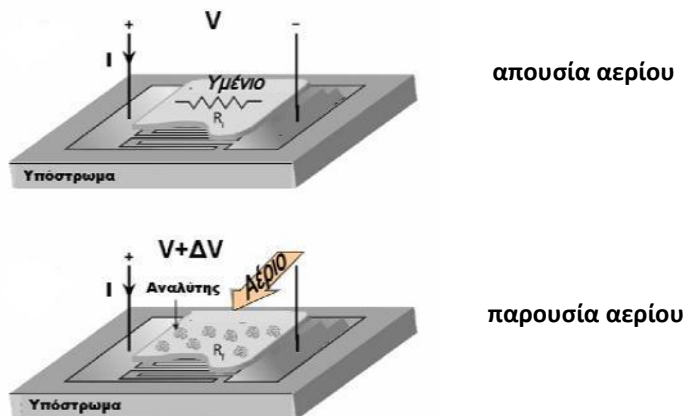


Σχήμα 1.3. Βασική διαμόρφωση που χρησιμοποιείται στην τεχνική των δύο επαφών, για την ανάλυση της αντίστασης αγωγίμων πολυμερών [5].



Σχήμα 1.4. Γεωμετρία ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Το σκούρο μέρος είναι το αγώγιμο ηλεκτρόδιο ενώ το λευκό μέρος το μονωτικό υπόστρωμα [2*].

Στην τελευταία τεχνική, καθώς και σε παραλλαγές των δύο προηγούμενων τεχνικών, το μεταλλικό υλικό των ηλεκτροδίων εναποτίθεται πάνω σε αδρανές μονωτικό υπόστρωμα με κατάλληλη επιλογή του μεγέθους και της γεωμετρίας των επαφών. Στη συνέχεια, το ευαίσθητο πολυμερικό υμένιο εναποτίθεται πάνω στα ηλεκτρόδια, έπειτα από την εφαρμογή κατάλληλης τεχνικής επίστρωσης. Στην τεχνική χρήσης επαφών σε γεωμετρία ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων, πραγματοποιείται μια πιο ενεργή χρήση της ευαίσθητης επιφάνειας του χημικού αισθητήρα, αφού μεγαλύτερο ποσοστό της έρχεται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια [5]. Επομένως, ο συγκεκριμένος αισθητήρας είναι σε θέση να παρακολουθήσει με μεγαλύτερη ακρίβεια και ευαισθησία τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του ευαίσθητου υλικού, παρουσία αερίου. Η έρευνα και η ανάπτυξη που παράλληλα πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των μικρομηχανικών τεχνικών και διεργασιών (λιθογραφία, εγχάραξη κλπ.), παρείχε τη δυνατότητα παρασκευής ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων σε μορφολογία πολλαπλών συστάδων, με ελάχιστη απόσταση μεταξύ τους, έως και κάποιες εκατοντάδες νανόμετρα.



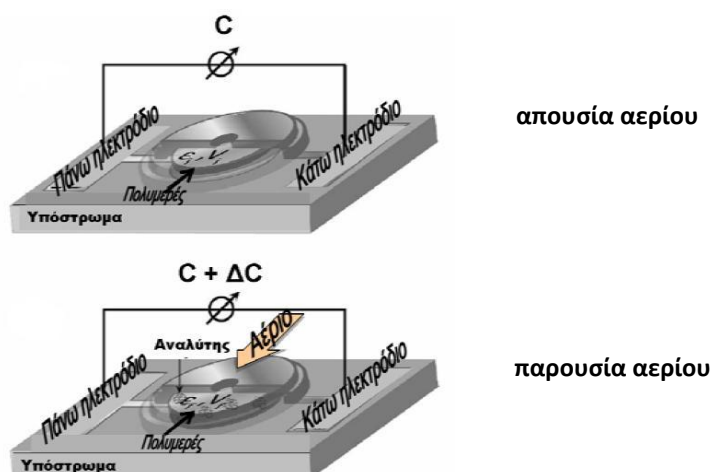
Σχήμα 1.5. Αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα τύπου αντίστασης (chemoresistor) [1*].

Η αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα τύπου αντίστασης, βασίζεται στη μεταβολή της αντίστασης του υμενίου (bulk resistance) όταν ο αισθητήρας εκτεθεί στο περιβάλλον του αέριου αναλύτη που ανιχνεύεται. Τα μόρια του αέριου αναλύτη απορροφώνται κατά ένα μέρος από το πολυμερές και διαχέονται σε αυτό, επιδρώντας στο μηχανισμό αγωγιμότητας του υλικού, με αποτέλεσμα τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του (Σχ. 1.5). Στα πλαίσια της καλής λειτουργίας ενός αισθητήρα, δεν είναι απαραίτητη η ακριβής περιγραφή του ενδογενούς φαινομένου που λαμβάνει χώρα και προκαλεί αλλαγές στην ειδική αντίσταση του υλικού, παρά μόνο η γρήγορη και ακριβής παρακολούθηση των μεταβολών της ηλεκτρικής αντίστασης.

Πολυμερικοί αισθητήρες τύπου χωρητικότητας

Οι αισθητήρες τύπου χωρητικότητας (chemocapacitors), όμοια με τους αισθητήρες τύπου αντίστασης, βασίζουν τη λειτουργία τους στην τοποθέτηση ενός ευαίσθητου υμενίου μεταξύ δύο αγώγιμων ηλεκτροδίων. Στη μια περίπτωση, το φιλμ τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών μιας διάταξης πυκνωτή αναλαμβάνοντας το ρόλο του διηλεκτρικού μέσου. Σε μια τέτοια διάταξη αισθητήρα, θα πρέπει το ευαίσθητο στρώμα του διηλεκτρικού να μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα μόρια του αέριου αναλύτη, επομένως θα πρέπει ο ένας εκ των δύο οπλισμών να είναι διαμπερής. Στην άλλη περίπτωση, που αποτελεί και την τυπική περίπτωση αισθητήρων τύπου χωρητικότητας, τα δύο ηλεκτρόδια εναποτίθενται αρχικά σε αδρανές υπόστρωμα και στη συνέχεια εναποτίθεται σε αυτά το ευαίσθητο υμένιο [6].

Εν γένει, η αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα αυτής της κατηγορίας, είναι η μέτρηση και η παρακολούθηση των μεταβολών της χωρητικότητας, στο περιβάλλον του αέριου αναλύτη με τον οποίο αλληλεπιδρά το χημικά ευαίσθητο στρώμα (Σχ. 1.6). Οι μεταβολές στη χωρητικότητα πηγάζουν είτε από αλλαγές που γίνονται στις διαστάσεις του υμενίου (π.χ. πάχος), είτε από μεταβολές που υφίσταται η διηλεκτρική σταθερά του και οι οποίες επιδρούν στη εν γένει διηλεκτρική του συμπεριφορά. Οι μεταβολές αυτές ορίζονται σε σχέση με μια τιμή αναφοράς, (baseline) για το πολυμερές υλικό που χρησιμοποιείται σε κάθε διάταξη.



Σχήμα 1.6. Αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα τύπου χωρητικότητας (chemocapacitor) [2*].

Κατά τη λειτουργία του χημικού αισθητήρα, η παρακολούθηση της μεταβολής της χωρητικότητας πραγματοποιείται με εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης στις δύο επαφές σε ένα εύρος συχνοτήτων 1-100 KHz. Η σημαντικότερη διαφορά των χημικών αισθητήρων τύπου αντίστασης και τύπου χωρητικότητας, είναι ότι στους πρώτους χρησιμοποιείται ως ευαίσθητο υλικό ενδογενώς αγώγιμο πολυμερές ή αγώγιμο νανοσύνθετο πολυμερικής μήτρας, σε αντίθεση με τους δεύτερους όπου το ευαίσθητο υλικό, είναι κατά κανόνα πολυμερές στην καθαρή του μορφή το οποίο εμφανίζει μονωτική συμπεριφορά.

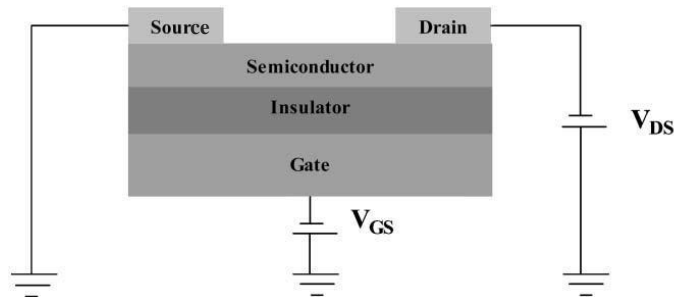
Η αρχή λειτουργίας των χημικών αισθητήρων τύπου χωρητικότητας, αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την αίσθηση υγρασίας, όμως στη συνέχεια εφαρμόστηκε και για τον ποσοτικό προσδιορισμό μορίων οργανικών διαλυτών στην αέρια φάση. Η απορρόφηση και διάχυση της υγρασίας στο υμένιο, επιφέρει κατά κύριο λόγο ισχυρή μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς, καθώς για το νερό εμφανίζει τιμή γύρω στο 80, επομένως για την ανίχνευση υγρασίας ο αισθητήρας παρουσιάζει ιδιαίτερα καλή απόδοση. Ωστόσο η ανίχνευση αερίων δεν είναι τόσο απλή καθώς πολλές φορές η παρουσία υγρασίας στο περιβάλλον αίσθησης, επηρεάζει την απόκριση των αισθητήρων σε αυτά. Σε κάθε περίπτωση, η χαμηλή επιλεκτικότητα που παρουσιάζουν τα ευαίσθητα πολυμερικά υμένια δεν αποτελεί μειονέκτημα, διότι συνήθως η αναγνώριση αέριων δειγμάτων πραγματοποιείται με χρήση συστοιχιών αισθητήρων (array) καθένας από τους οποίους περιέχει ευαίσθητο υλικό από διαφορετικό πολυμερές [6]. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αισθητήρες τύπου χωρητικότητας παρουσιάζουν χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, ενώ η ακρίβεια τους αφορά μετρήσεις μεταβολής της χωρητικότητας έως και στη τάξη των fF.

Πολυμερικοί αισθητήρες οργανικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου

Ένα τυπικό τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET), αποτελείται από τα ηλεκτρόδια της πηγής (source), του απαγωγού (drain) και της πύλης (gate), από ένα μονωτικό υπόστρωμα και ένα στρώμα ημιαγώγιμου υλικού (Σχ. 1.7). Στα OFET, το ημιαγώγιμο υπόστρωμα αντικαθίσταται από ένα φιλμ ημιαγώγιμου πολυμερούς, το οποίο έχει εμπλουτιστεί με φορείς φορτίου. Πάνω στο αγώγιμο υπόστρωμα το οποίο λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο της πύλης, εναποτίθεται μονωτικό διηλεκτρικό στρώμα. Στην συνέχεια εναποτίθεται το πολυμερικό ημιαγώγιμο υμένιο, στην άνω πλευρά του οποίου αναπτύσσονται οι αγώγιμες επαφές της πηγής και του απαγωγού. Η τοποθέτηση των τελευταίων γίνεται με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε ένα σημαντικό μέρος της άνω επιφάνειας του ημιαγώγιμου πολυμερούς να μένει ελεύθερο, για να μπορεί να αλληλεπιδρά με το προς ανίχνευση αέριο.

Όταν δεν εφαρμόζεται τάση στην πύλη, το ρεύμα που φτάνει στον απαγωγό είναι πρακτικά μηδέν αν το ημιαγώγιμο στρώμα δεν είναι εμπλουτισμένο σε πολύ μεγάλο ποσοστό με φορείς [7]. Με αύξηση της διαφοράς δυναμικού στην πηγή, δημιουργείται ένα κανάλι διέλευσης φορτίων στη διεπιφάνεια ανάμεσα στο διηλεκτρικό στρώμα και στο φιλμ του αγώγιμου πολυμερούς. Η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ πηγής και απαγωγού, προκαλεί τη διέλευση ρεύματος κατά μήκος του καναλιού από την πηγή στον απαγωγό [8]. Η τιμή του διαρρεόμενου ρεύματος αυξάνεται αν πραγματοποιηθεί αύξηση του πλήθους των φορέων φορτίου μέσα στο κανάλι. Η

αλληλεπίδραση του ευαίσθητου ημιαγωγικού υμενίου με τα μόρια του αέριου αναλύτη, οδηγεί στη μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος που διαρρέει το κανάλι.



Σχήμα 1.7. Περιγραφή της δομής της διάταξης ενός οργανικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET) [7].

Σύμφωνα με τη θεωρία, φορείς φορτίου στα ημιαγωγικά πολυμερή είναι τα πολαρόνια, όπου πολαρόνιο θεωρείται η παραμόρφωση του πλέγματος γύρω από ένα ηλεκτρόνιο ή μια οπή. Επομένως, το ρεύμα σχετίζεται με τις κινήσεις πολαρονίων και συγκεκριμένα με τη μετακίνηση τους μεταξύ εντοπισμένων καταστάσεων μέσω υπερπηδήσεων [9].

Το πλεονέκτημα που εμφανίζουν αυτοί οι χημικοί αισθητήρες έναντι των αισθητήρων τύπου αντίστασης, είναι ότι η πυκνότητα του ρεύματος μπορεί να καθοριστεί από την τάση που εφαρμόζεται στην πύλη, επομένως μπορεί να ρυθμιστεί η ευαισθησία του αισθητήρα. Οι αισθητήρες οργανικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, εμφανίζουν το σημαντικό πλεονέκτημα λήψης περισσότερων πληροφοριών σχετικά με τον αέριο αναλύτη, μέσω μεταβολών της αγωγιμότητας, της τάσης κατωφλίου, της αγωγιμότητας που εισάγεται από το πεδίο και της ευκινησίας επίδρασης πεδίου. Τέλος, οι αισθητήρες αυτής της κατηγορίας εμφανίζουν ευκολία στην παρασκευή, έχουν χαμηλό κόστος και είναι απόλυτα συμβατοί με την παραδοσιακή τεχνολογία πυριτίου.

1.3 Μηχανισμοί αίσθησης στα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας

Ο διαχωρισμός των πολυμερών όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους και συγκεκριμένα τις ιδιότητες αγωγιμότητας, δημιουργεί δύο βασικές κατηγορίες: τα ενδογενώς αγώγιμα ή συζυγή πολυμερή και τα μονωτικά πολυμερή. Τα πρώτα, εμφανίζουν αγωγιμότητα η οποία εξαρτάται από το επίπεδο εμπλουτισμού τους. Ο εμπλουτισμός πραγματοποιείται μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, μεταξύ των πολυμερών και ενώσεων οι οποίες είναι είτε δότες είτε αποδέκτες ηλεκτρονίων. Αντίθετα, στην περίπτωση των μονωτικών πολυμερικών υλικών, δεν υπάρχουν ελεύθεροι φορείς για να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.

Ωστόσο, τα πολυμερικά υλικά μονωτικής συμπεριφοράς χρησιμοποιούνται ευρέως ως μήτρες για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών. Τα νανοσύνθετα υλικά είναι εκείνα που προκύπτουν έπειτα από ανάμειξη δύο διαφορετικής φύσης υλικών με ελεγχόμενο τρόπο. Σε ένα νανοσύνθετο υλικό, η συνεχής φάση ονομάζεται μήτρα και αντιστοιχεί στο υλικό το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα. Η διασκορπισμένη φάση ονομάζεται έγκλεισμα και αφορά το υλικό που καταλαμβάνει μικρότερη περιοχή στο νανοσύνθετο, σε εύρος 1 έως 100 νανόμετρα σε μια, δύο ή τρεις διαστάσεις. Στα νανοσύνθετα που αποτελούνται από πολυμερική μήτρα και αγώγιμο έγκλεισμα, τα αγώγιμα σωματίδια συνδέονται και δημιουργούν ένα αγώγιμο δίκτυο μέσα στη μονωτική φάση. Η κρίσιμη τιμή της συγκέντρωσης του αγώγιμου εγκλείσματος, στην οποία δημιουργείται ο πρώτος ολοκληρωμένος αγώγιμος δρόμος μέσα στη μονωτική μήτρα είναι γνωστή και ως κατώφλι διαφυγής (percolation threshold) [9]. Πέραν της συγκέντρωσης αυτής, η μετρηθείσα αγωγιμότητα του νανοσύνθετου αυξάνεται κατά τάξεις μεγέθους και είναι δυνατή η διέλευση ρεύματος διαμέσου των αγώγιμων μονοπατιών. Επομένως, το νανοσύνθετο υλικό περνάει από τη μονωτική στην αγώγιμη συμπεριφορά. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε αγώγιμο έγκλεισμα, συνήθως δεν επηρεάζει την ηλεκτρική συμπεριφορά του νανοσύνθετου, καθώς υπάρχουν πολλοί δρόμοι μεταφοράς φορτίου στη μήτρα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός πλατώ κορεσμού στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το πόσο εύκολα δημιουργείται ο πρώτος αγώγιμος δρόμος, σχετίζεται με τη γεωμετρία και τη συνδεσιμότητα των αγώγιμων σωματιδίων, με το είδος της πολυμερικής μήτρας που χρησιμοποιείται, καθώς και με τη διασπορά του εγκλείσματος στη μονωτική φάση και την εν γένει διαδικασία παρασκευής του νανοσύνθετου.

Για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας, χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι εγκλείσματος ανάλογα με τις ιδιότητες που πρόκειται να εκμεταλλευτούν. Π.χ. για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων μιας πολυμερικής μήτρας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταξύ άλλων, φυλλόμορφοι πηλοί ως έγκλεισμα. Στις εφαρμογές αίσθησης αερίων, κατάλληλα και συνήθη αγώγιμα εγκλείσματα είναι η αιθάλη (carbon black), τα μεταλλικά νανοσωματίδια, τα ενδογενώς αγώγιμα πολυμερή και οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) [9,10]. Στη χρονική κλίμακα, αρχικά χρησιμοποιήθηκε η αιθάλη ως έγκλεισμα σε εφαρμογές αίσθησης αερίων, η οποία παρουσιάζει κατώφλι διαφυγής το οποίο κυμαίνεται γύρω στο 10 % κ.β. Μεταγενέστερα, οι νανοσωλήνες άνθρακα αντικατέστησαν την αιθάλη, ενώ η χρήση τους σε χημικούς αισθητήρες είναι πλέον πολύ διαδεδομένη και αυξάνεται ραγδαία ως και σήμερα. Στα σημαντικά πλεονεκτήματα των νανοσωλήνων άνθρακα, συμπεριλαμβάνονται αφενός οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας που παρουσιάζουν ανάλογα με τη χειρομορφία τους και αφετέρου ο μεγάλος αξονικός τους λόγος (aspect ratio), ο οποίος επιτρέπει την ευκολότερη κατασκευή του αγώγιμου δικτύου μέσα στη μονωτική μήτρα, με τιμές κατωφλίου συχνά μικρότερες από 1 % κ.β [11].

Τα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας/αγώγιμου εγκλείσματος, χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε χημικούς αισθητήρες, ως ευαίσθητα υλικά για την ανίχνευση αερίων. Η λειτουργία αυτών των χημικών αισθητήρων, συνδέεται με το μηχανισμό αίσθησης των νανοσύνθετων, κατά τον οποίο η ρόφηση και διάχυση αερίου αναλύτη στο ευαίσθητο υλικό προκαλεί μεταβολές στις ηλεκτρικές ιδιότητες του. Συγκεκριμένα, η ρόφηση και η διάχυση του αερίου προκαλεί μεταβολές στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού, οι οποίες αποδίδονται στη διόγκωση της πολυμερικής μήτρας ή/και στις μεταβολές στην αγωγιμότητα του εγκλείσματος, λόγω της απορρόφησης του διαλύτη [12]. Η διόγκωση του πολυμερούς συνεπάγεται την απομάκρυνση των σωματιδίων του

αγώγιμου εγκλείσματος, με αποτέλεσμα την καταστροφή ορισμένων αγώγιμων δρόμων ή ακόμα και ολόκληρου του δικτύου [13]. Επομένως προκαλείται η αύξηση της μετρούμενης ηλεκτρικής αντίστασης του ναοσύνθετου, με τη συμπεριφορά αυτή να αναφέρεται ως φαινόμενο θετικού συντελεστή ατμών της αντίστασης (positive vapor coefficient of resistance- PVC). Εναλλακτικά, εμφανίζονται περιπτώσεις όπου παρουσία της διέγερσης, προκαλείται μείωση της αντίστασης. Π.χ. Σε ορισμένα υλικά, η ρόφηση και διάχυση υγρασίας προκαλεί την αύξηση των φορέων φορτίου (πρωτόνια) οι οποίοι συνεισφέρουν στην ιοντική αγωγιμότητα. Σε κάθε περίπτωση, η απομάκρυνση του ναοσύνθετου από το περιβάλλον του αερίου, προκαλεί την εκρόφηση των μορίων του και το υλικό τείνει να επανέλθει στην αρχική κατάσταση πριν την έκθεση. Αποτέλεσμα είναι η επαναδημιουργία των αγώγιμων δρόμων, με την αντίσταση να επανέρχεται στην αρχική της τιμή. Όταν η διαδικασία ρόφησης-εκρόφησης του αερίου αναλύτη είναι επαναλήψιμη, με την αντίσταση να μεταβάλλεται και να επανέρχεται με όμοιο τρόπο, τότε το ναοσύνθετο υλικό θεωρείται κατάλληλο για χρήση σε χημικούς αισθητήρες αερίων.

Η διόγκωση της πολυμερικής μήτρας και κατ' επέκταση η μεταβολή της αντίστασης, δεν πραγματοποιείται όμοια για κάθε αέριο διαλύτη. Κάθε πολυμερές εμφανίζει κάποιου είδους προτίμηση στους ατμούς ορισμένων διαλυτών, παρουσία των οποίων το πολυμερές διογκώνεται περισσότερο. Κατά κανόνα, τα ναοσύνθετα διογκώνονται περισσότερο όταν εκτεθούν στους ατμούς χημικών ενώσεων οι οποίες ανήκουν στους καλούς διαλύτες της μονωτικής πολυμερικής μήτρας [13]. Σε ορισμένες εφαρμογές αίσθησης, οι πολυμερικές μήτρες υφίστανται χημική τροποποίηση με προσθήκη δραστικών ομάδων στα μακρομόριά τους, καθιστώντας τις κατάλληλες για την ανίχνευση ορισμένων αερίων. Μια παράμετρος που πρέπει επιπρόσθετα να ληφθεί υπόψη, είναι η θερμοδυναμική κατάσταση της πολυμερικής μήτρας στην οποία διαχέονται τα μόρια του αερίου αναλύτη. Γνωρίζουμε ότι κάθε πολυμερές κάτω από μια τιμή θερμοκρασίας, βρίσκεται στην υαλώδη φάση και είναι σκληρό και συνήθως εύθραυστο, ενώ πάνω από την τιμή αυτή βρίσκεται στην ιξωδοελαστική φάση και γίνεται μαλακό και εύκαμπτο. Η προαναφερθείσα θερμοκρασία μετάβασης από τη μια κατάσταση στην άλλη, ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature- T_g) και είναι χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές. Κάτω από τη θερμοκρασία αυτή οι πολυμερικές αλυσίδες είναι παγωμένες, ενώ πάνω από τη θερμοκρασία αυτή οι αλυσίδες είναι ευκίνητες και καθιστούν ευκολότερη τη διάχυση των αερίων διαλυτών, διότι ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται. Επομένως, σε εφαρμογές αίσθησης αερίων, οι οποίες κατά κύριο λόγο πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιούνται πολυμερικές μήτρες οι οποίες παρουσιάζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία δωματίου.

Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, η ρόφηση μορίων αερίου αναλύτη από το ναοσύνθετο, μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στην αγωγιμότητα που εμφανίζει το έγκλεισμα και κατ' επέκταση και το ίδιο το ναοσύνθετο. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των ναοσωλήνων άνθρακα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες στην επιφάνειά τους μεταβάλλονται λόγω της μεταφοράς φορτίου που προκαλείται από τη ρόφηση πολικών οργανικών μορίων [14]. Η επιφάνεια των ναοσωλήνων άνθρακα, περιέχει πολικές ομάδες οι οποίες προσροφούν και αλληλεπιδρούν με τα επίσης πολικά μόρια του διαλύτη με ασθενείς αλληλεπιδράσεις διπόλου- διπόλου, ή ακόμα και με δεσμούς υδρογόνου. Η ιδιότητα αυτή των ναοσωλήνων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές αίσθησης χημικών ουσιών, ανεξάρτητα από την παρουσία πολυμερικών μητρών.

1.4 Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών πολυμερικών υμενίων

Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, η καλή απόδοση ενός χημικού αισθητήρα συνδέεται με την επιλεκτική και γρήγορη αλληλεπίδραση του ευαίσθητου πολυμερικού υλικού με τα μόρια του αέριου αναλύτη. Το ενδογενώς αγώγιμο πολυμερές, ή το αγώγιμο νανοσύνθετο πολυμερούς που χρησιμοποιείται κατά περίπτωση, ενσωματώνεται στον αισθητήρα υπό τη μορφή λεπτού υμενίου πάχους ορισμένων μικρομέτρων. Χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών πολυμερικών φιλμ, με στόχο την προσαρμογή τους σε μια μεγάλη γκάμα αισθητήρων που ακολουθούν διαφορετικές διαμορφώσεις. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες και σημαντικότερες μέθοδοι εναπόθεσης νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών, που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή χημικών αισθητήρων αερίων.

Επίστρωση εκ περιστροφής (spin coating)

Στα πλαίσια αυτής της τεχνικής, το πολυμερές αρχικά βρίσκεται υπό τη μορφή διαλύματος παρουσία πτητικού διαλύτη. Μικρή ποσότητα του διαλύματος τοποθετείται και απλώνεται πάνω σε καθαρό υπόστρωμα, το οποίο στη συνέχεια περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα περιστροφής [15]. Η γρήγορη περιστροφή έχει ως αποτέλεσμα την άμεση απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του διαλύματος από το υπόστρωμα, αφήνοντας ένα λεπτό στρώμα το οποίο ρέει με κατεύθυνση από το κέντρο του δίσκου προς τα έξω, υπό την εφαρμογή της φυγόκεντρου δύναμης. Όσο το φιλμ λεπταίνει, ο διαλύτης εξατμίζεται με αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητάς και κατ' επέκταση του ιξώδους του γεγονός που μειώνει την ακτινική ροή. Τελικά, το ιξώδες αυξάνεται τόσο πολύ ώστε η σχετική κίνηση πρακτικά παύει. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με τερματισμό της περιστροφής και εξάτμιση του εναπομείναντος διαλύτη μέσω θέρμανσης του υμενίου σε φούρνο. Μέσω της τεχνικής αυτής, παράγονται λεπτά υμένια μεγάλης ομοιογένειας στα οποία υπάρχει η δυνατότητα καθορισμού του πάχους τους. Η ταχύτητα και ο χρόνος περιστροφής, η συγκέντρωση του διαλύματος και η πτητικότητα του διαλύτη, είναι οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το πάχος των δοκιμίων. Λεπτότερα υμένια μπορούν να προκύψουν με αύξηση της ταχύτητας και του χρόνου περιστροφής, με χρήση μικρής συγκέντρωσης διαλύματος και παρουσία διαλύτη υψηλής πτητικότητας.

Εναπόθεση επί τόπου (in situ)

Στην τεχνική αυτή, το πολυμερικό υμένιο αναπτύσσεται μέσω της διαδικασίας του πολυμερισμού η οποία λαμβάνει χώρα παρουσία της επιφάνειας του υποστρώματος. Επομένως, η παρασκευή του υμενίου σε κατάλληλο πάχος και η εναπόθεση του στο υπόστρωμα, είναι διαδικασίες που πραγματοποιούνται παράλληλα χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερος εξοπλισμός. Ο ρυθμός πολυμερισμού και κατ' επέκταση η ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μονομερούς και του μέσου οξειδωσης, από τη θερμοκρασία στο περιβάλλον πολυμερισμού, καθώς και από την επεξεργασία που έχει υποστεί το υπόστρωμα.

Επίστρωση με εμβάπτιση (dip coating)

Στα πλαίσια της μεθόδου αυτής, το υπόστρωμα εμβαπτίζεται σε διάλυμα χημικού πολυμερισμού, με αποτέλεσμα την εναπόθεση μέρους του πολυμερούς στην επιφάνειά του μετά την απομάκρυνση του. Το πάχος του υμενίου καθορίζεται κατά κύριο λόγο, από το χρόνο παραμονής του υποστρώματος στο διάλυμα. Μια παραλλαγή της μεθόδου, η οποία συνδυάζει στοιχεία και από την τεχνική της εναπόθεσης επί τόπου, είναι η διαδοχική εμβάπτιση του υποστρώματος στο διάλυμα του μονομερούς και στο διάλυμα του οξειδωτή. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών, το υπόστρωμα εμβαπτίζεται στο διάλυμα του πολυμερούς στο οποίο έχει εισαχθεί το αγωγίμο ένγκλεισμα και στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται για τον τελικό σχηματισμό του πάχους του υμενίου.

Επίστρωση σταγόνας (drop coating)

Στην τεχνική αυτή, μέρος του διαλύματος πολυμερούς προσπίπτει στο υπόστρωμα υπό μορφή σταγόνας και στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης μέσω εξάτμισης. Το πάχος του φιλμ εξαρτάται από την πυκνότητα του διαλύματος της σταγόνας αλλά και από τον όγκο της. Ένα σημαντικό μειονέκτημα της τεχνικής, είναι η ανομοιογένεια που συχνά παρουσιάζει το προκύπτον υμένιο και η ανακρίβεια στο πάχος του.

Θερμική εξάχνωση

Το αγωγίμο πολυμερές θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (400°) υπό κενό και εναποτίθεται σε υπόστρωμα. Η διάρκεια της εξάχνωσης και η θερμοκρασία του εξαχνωτή, καθορίζουν το πάχος του προκύπτοντος υμενίου.

Τεχνική Langmuir-Blodgett

Η δημοφιλής αυτή τεχνική αφορά την ανάπτυξη υπέρλεπτων υμενίων, αποτελούμενα από ένα ή περισσότερα μονοστρωματικά επίπεδα του πολυμερούς, μεταξύ των οποίων υπάρχει σύνδεση με χρήση κατάλληλων επιφανειοδραστικών ουσιών. Η εναπόθεση κάθε επίπεδου γίνεται με εμβάπτιση στο πολυμερικό διάλυμα ή εναλλακτικά με εναπόθεση του μονομερούς και ακόλουθο πολυμερισμό της επιφάνειας. Τα επιμέρους μονοστρωματικά επίπεδα αναπτύσσονται έπειτα από διαδοχικές εμβαπτίσεις του υποστρώματος στο διάλυμα του πολυμερούς, καθιστώντας το δοκίμιο πολυστρωματικό. Τα μονοστρωματικά επίπεδα αποτελούνται συνήθως από αμφιφιλικά μόρια με υδρόφιλη κεφαλή και υδρόφοβη ουρά. Το τελικό πάχος των υμενίων προκύπτει από τον αριθμό των επαναλήψεων εμβάπτισης, επομένως υπάρχει η δυνατότητα πλήρους ελέγχου και καθορισμού του πάχους.

Τεχνική αυτό-αναπτυσσόμενων διαδοχικών στρωμάτων (layer by Layer-LBL)

Κατά τη μέθοδο αυτή, μια φορτισμένη επιφάνεια εκτίθεται διαδοχικά σε αραιά υδατικά διαλύματα αντίθετα φορτισμένων πολυκατιόντων και πολυανιόντων, τα οποία επιτρέπουν την ηλεκτροστατικής φύσης εναπόθεση των πολυηλεκτρολυτών, υπό τη μορφή διαδοχικών στρωμάτων νανομετρικής κλίμακας [16]. Η συγκεκριμένη τεχνική είναι κατάλληλη για εναπόθεση

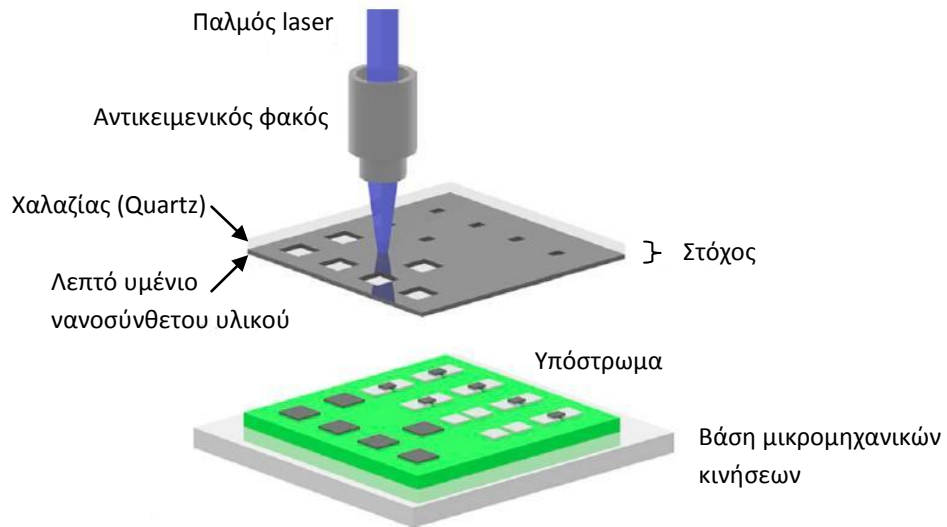
κυρίως εμπλουτισμένων με φορείς πολυμερικών υμενίων, στα οποία το πάχος καθορίζεται στην κλίμακα του νανομέτρου.

Εναπόθεση με εκτύπωση ψεκασμού (inkjet printing)

Η εναπόθεση με εκτύπωση ψεκασμού είναι μια γενική τεχνική εναπόθεσης υλικών σε υγρή μορφή. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εκτόξευση συγκεκριμένης ποσότητας διαλύματος του πολυμερούς από το ακροφύσιο του θαλάμου [17], η οποία είναι της τάξης των plit. Η εκτόξευση του υλικού πραγματοποιείται έπειτα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης, η οποία οδηγεί σε εφαρμογή του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου το οποίο και εκμεταλλευόμαστε, για την εφαρμογή πίεσης και την απομάκρυνση της σταγόνας. Μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατή η ανάπτυξη αραιών διαλυμάτων πολυμερούς με συνεχή τρόπο, έπειτα από τη διαδοχική πρόπτωση σταγόνων από το ακροφύσιο.

Τεχνική εμπρόσθιας μεταφοράς υλικού με χρήση λέιζερ (laser induced forward transfer-LIFT)

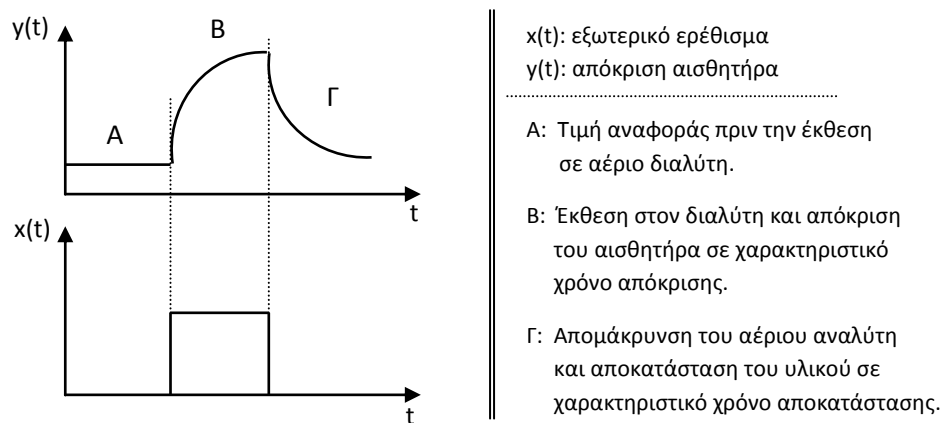
Στην τεχνική αυτή, αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα του πολυμερικού νανოსύνθετου και στη συνέχεια εναποτίθεται πάνω σε υπόστρωμα χαλαζία (quartz), αποκτώντας ομοιόμορφο πάχος έπειτα από τη διαδικασία επίστρωσης εκ περιστροφής [18]. Συγκεκριμένα, το υμένιο επιστρώνεται πάνω σε λεπτό στρώμα μετάλλου (τιτάνιο, χρώμιο) ή σε παχύτερο στρώμα πολυμερούς, το οποίο προηγουμένως έχει εναποτεθεί στο quartz. Ακολουθεί η ξήρανση για απομάκρυνση του διαλύτη και το προκύπτον υμένιο αποκτά πάχος στη τάξη του μm. Εν συνεχεία, ο στόχος τοποθετείται σε μικρή απόσταση από δέσμη λέιζερ, υπό συνθήκες κενού. Οι παλμοί του λέιζερ προσκρούουν πάνω στη μη επικαλυπτόμενη (πίσω) πλευρά του quartz, με αποτέλεσμα την απορρόφηση της ενέργειας από το ενδιάμεσο μεταλλικό ή πολυμερικό στρώμα στην περιοχή πρόσκρουσης. Συνεπακόλουθα, πραγματοποιείται η μεταφορά ενέργειας στο νανοςύνθετο υλικό που γειτονεύει με την περιοχή πρόσκρουσης και η δημιουργία πίδακα για τη μεταφορά περιοχής του υλικού του υμενίου στο υπόστρωμα που επιθυμούμε, υπό τη μορφή σταγόνας. Πρέπει να σημειωθεί ότι το αποτέλεσμα της απομάκρυνσης υλικού από μια περιοχή πάνω στο πλακίδιο του χαλαζία, προκύπτει μετά την πρόσκρουση ενός μόνο παλμού του λέιζερ στην περιοχή εκείνη. Με χρήση κατάλληλου συστήματος φακών, η εξερχόμενη δέσμη του λέιζερ διευρύνεται ενώ στη συνέχεια ακτινοβολεί μάσκα επιλεγμένης γεωμετρίας η οποία αποτυπώνεται από την πρόσκρουση του ομοιογενούς τμήματος της δέσμης στο στόχο. Ακολούθως, η γεωμετρία αυτή μεταφέρεται στη διαμόρφωση του πολυμερικού υλικού πάνω στο υπόστρωμα (Σχ. 1.8). Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα ακριβής και προσφέρει αυξημένη χωρική διακριτική ικανότητα, ενώ πλεονεκτεί έναντι της εναπόθεσης με εκτύπωση ψεκασμού, κυρίως διότι δεν υπάρχει εξάρτηση της μεθόδου από τις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερικού διαλύματος.



Σχήμα 1.8. Σχηματική περιγραφή της τεχνικής LIFT για εναπόθεση υλικού σε κατάλληλο υπόστρωμα με χρήση λέιζερ [18].

1.5 Παράμετροι των αισθητήρων

Η σχέση που συνδέει την είσοδο (εξωτερικό ερέθισμα) και την έξοδο του αισθητήρα στη μόνιμη κατάσταση, μπορεί να είναι γραμμική, εκθετική, λογαριθμική είτε οποιαδήποτε άλλη συνάρτηση [1]. Η συνάρτηση αυτή ονομάζεται συνάρτηση μεταφοράς.



Σχήμα 1.9. Καμπύλη απόκρισης/αποκατάστασης χημικού αισθητήρα παρουσία/απουσία αέριου αναλύτη.

Στο σχήμα 1.9, παρουσιάζεται η καμπύλη απόκρισης ενός χημικού αισθητήρα ($y(t)$) σε παλμό εξωτερικού ερεθίσματος ($x(t)$). Το εξωτερικό ερέθισμα είναι η παρουσία αέριου αναλύτη, ενώ η

απόκριση του αισθητήρα, αφορά τη μεταβολή της τιμής ενός φυσικού μεγέθους, π.χ. για τους αισθητήρες τύπου αντίστασης, το μεταβαλλόμενο μέγεθος είναι η αντίσταση. Επομένως, η λειτουργία του αισθητήρα βασίζεται στην μεταβολή της τιμής της αντίστασης από την τιμή υποβάθρου $y(0)$, στην τιμή παρουσία αναλύτη $y(t)$. Παρακάτω, παρατίθενται οι βασικότερες παράμετροι οι οποίες χαρακτηρίζουν εν γένει έναν αισθητήρα και κατ' επέκταση και τους χημικούς αισθητήρες αερίων [1,19].

Απόκριση

Η απόκριση ενός αισθητήρα ορίζεται με διάφορους τρόπους ένας από τους οποίους είναι ο κλασματικός. Στην περίπτωση αυτή, η απόκριση ορίζεται ως ο λόγος της διαφοράς της τιμής του φυσικού μεγέθους, παρουσία αερίου αναλύτη και της τιμής αναφοράς ή υποβάθρου προς την τιμή αναφοράς.

$$S = \frac{y(t) - y(0)}{y(0)}$$

Το αποτέλεσμα πολλαπλασιαζόμενο με το 100%, δίνει την ποσοστιαία μεταβολή του φυσικού μεγέθους.

Ευαισθησία

Ευαισθησία ορίζεται ως η μεταβολή του μετρούμενου σήματος, ανά μονάδα συγκέντρωσης του αερίου. Σε μια διάταξη αισθητήρα, η ευαισθησία προκύπτει από την παράγωγο της συνάρτησης μεταφοράς για ορισμένη τιμή της διέγερσης [19]. Στην περίπτωση όπου η συνάρτηση μεταφοράς είναι γραμμική η ευαισθησία του αισθητήρα είναι σταθερή [1]. Στους χημικούς αισθητήρες αερίων, συχνό φαινόμενο είναι η μείωση της ευαισθησίας με το πέρασμα του χρόνου, λόγω επικάλυψης ουσιών στην επιφάνεια του ευαίσθητου υλικού ή λόγω εγκλωβισμού μορίων του αερίου αναλύτη στο εσωτερικό του.

Ακρίβεια

Η ακρίβεια ορίζεται ως η απόκλιση της μέτρησης του αισθητήρα, από την πραγματική τιμή του εξωτερικού ερεθίσματος. Ο προηγούμενος ορισμός στην πραγματικότητα αφορά το τι καλείται ανακρίβεια [1]. Η ανακρίβεια είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα άλλων παραγόντων, όπως η υστέρηση ή τα σφάλματα βαθμονόμησης.

Διακριτική ικανότητα

Σε κάθε αισθητήρα η διακριτική ικανότητα είναι ένα πολύ σημαντικό μέγεθος, το οποίο εκφράζει την ελάχιστη μεταβολή του εξωτερικού ερεθίσματος που μπορεί να μετρηθεί από τον αισθητήρα, επιφέροντας ανιχνεύσιμη μεταβολή στο μέγεθος μέτρησης. Η διακριτική ικανότητα επηρεάζεται από το υπόβαθρο θορύβου και από φαινόμενα υστέρησης του αισθητήρα.

Δυναμικό εύρος

Το εύρος αυτό ορίζεται από τη διαφορά μεταξύ της μικρότερης και της μεγαλύτερης τιμής του εξωτερικού ερεθίσματος, που μπορεί να μετρήσει αξιόπιστα η διάταξη ενός αισθητήρα [19].

Χρόνος απόκρισης

Αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα που απαιτείται για να φτάσει η ευαισθησία στο 90% της τιμής κορεσμού της, παρουσία του αέριου αναλύτη. Συμβολίζεται με t_{90} .

Χρόνος αποκατάστασης

Αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα που απαιτείται για να φτάσει η ευαισθησία στο 30% της τιμής κορεσμού της, μετά την απομάκρυνση του αέριου αναλύτη. Συμβολίζεται με t_{30} .

Επιλεκτικότητα

Είναι η ικανότητα του αισθητήρα που επιτρέπει την αίσθηση ενός αερίου, όταν εκείνο βρίσκεται σε περιβάλλον όπου συνυπάρχουν και άλλοι αέριοι αναλύτες. Αισθητήρες που παρουσιάζουν υψηλή επιλεκτικότητα σε ένα αέριο εκλείπουν, καθώς η απόδοση τους επηρεάζεται από την παρουσία των υπολοίπων αερίων και κυρίως από την υγρασία. Πολλές φορές, επιδρώντας στη χημεία των ευαίσθητων υλικών, π.χ. με ενσωμάτωση κατάλληλων πλευρικών ομάδων, ενισχύεται η επιλεκτικότητα για κάποια αέρια.

Επαναληψιμότητα

Είναι η ικανότητα του αισθητήρα κατά την οποία δίνει την ίδια μέτρηση για το ίδιο ερέθισμα, κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Σταθερότητα

Ορίζεται ως το χαρακτηριστικό ενός αισθητήρα που πιστοποιεί την καλή λειτουργία του, έπειτα από την πάροδο μακράς χρονικής περιόδου και στηρίζεται στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Χρόνος ζωής

Αφορά το ελάχιστο χρονικό διάστημα, μέσα στο οποίο ο αισθητήρας παρουσιάζει χαρακτηριστικά καλής λειτουργίας και διατηρεί σταθερή την απόδοση του. Μεγέθη όπως η απόκριση, η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα, θα πρέπει να μην παρουσιάζουν μεταβολές από την αρχή έως το πέρας του χρόνου ζωής ενός αισθητήρα. Ένα βασικό μειονέκτημα που παρουσιάζουν οι αισθητήρες πολυμερικού ευαίσθητου υλικού, είναι ότι οι ιδιότητες τους υποβαθμίζονται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα χρήσης του αισθητήρα και καταπόνησης του υλικού, π.χ. μειώνεται η σταθερότητα τους. Αποτέλεσμα είναι η μείωση του χρόνου ζωής αυτού χημικού αισθητήρα.

Κεφάλαιο 2

Αγωγή νανοσύνθετα πολυμερών

2.1 Εισαγωγικές έννοιες στα νανοσύνθετα πολυμερή

Εν γένει, ως σύνθετα υλικά ορίζονται τα υλικά εκείνα που αποτελούνται από δύο οι περισσότερες διακριτές φάσεις. Ένα σύνθετο υλικό διαφέρει από τα μείγματα ή τα κράματα, κυρίως διότι ως υλικό προκύπτει ελεγχόμενα και όχι τυχαία, με τις διαφορετικών ιδιοτήτων φάσεις του (συνήθως δύο) να βρίσκονται σε επάρκεια. Ένα σύνθετο υλικό αποτελείται από τη συνεχή φάση που ορίζεται ως εκείνη που βρίσκεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα και καλείται μήτρα και τη διασκορπισμένη φάση, το μέσο ενίσχυσης της μήτρας, που καλείται έγκλεισμα. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών το έγκλεισμα είναι νανοσκοπικό, δηλαδή τουλάχιστον μία εκ των τριών διαστάσεων του δεν υπερβαίνει τα 100 νανόμετρα. Μέσω του συνδυασμού των δύο φάσεων, προκύπτουν υλικά εξαιρετικού ενδιαφέροντος, καθώς υιοθετούν και εκμεταλλεύονται τις καλές ιδιότητες των συστατικών από τα οποία παρασκευάζονται [20].

Τα νανοσύνθετα πολυμερών είναι η κατηγορία των υβριδικών υλικών που αποτελούνται από την πολυμερική μήτρα και το νανομετρικής κλίμακας έγκλεισμα. Η χρήση των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών αυξάνεται ραγδαία, διότι είναι υλικά που διατηρούν ορισμένες καλές ιδιότητες λόγω της μήτρας, αλλά παράλληλα ενισχύονται με νέες ιδιότητες λόγω του εγκλείσματος. Π.χ. Οι μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερικού υλικού βελτιώνονται με εισαγωγή εγκλείσματος σε μικρή περιεκτικότητα, ενώ παραμένει η καλή ιδιότητα της πολυμερικής μήτρας για την εύκολη κατεργασία και την καλή επεξεργασιμότητα του υλικού, λόγω μικρής αύξησης του βάρους. Τα νανοσύνθετα υλικά που παρασκευάζονται, εμφανίζουν βελτίωση στις μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές, διηλεκτρικές ιδιότητες, στις ιδιότητες φραγμού ή και σε άλλες ιδιότητες [21]. Η ενίσχυση των ιδιοτήτων του υλικού προκύπτει από ενδογενή φαινόμενα στο εσωτερικό του, τα οποία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στα πλαίσια μιας λεπτομερούς παρατήρησης και μελέτης του νανοσύνθετου. Αναφορικά, συναντώνται φαινόμενα αλληλεπίδρασης των δύο φάσεων και η δημιουργία μιας μεσοφάσης στη διεπιφάνειά τους, φαινόμενα συνέργειας των δύο φάσεων αλλά και φαινόμενα κλίμακας. Ο μηχανισμός ενίσχυσης των πολυμερικών μητρών από το έγκλεισμα εξαρτάται από τη γεωμετρία του εγκλείσματος, την περιεκτικότητα του στο νανοσύνθετο και την διασπορά του μέσα στην πολυμερική μήτρα. Επίσης υπάρχει εξάρτηση από τη χημική φύση τόσο του εγκλείσματος όσο και της πολυμερικής μήτρας. Η παρασκευή ενός νανοσύνθετου πολυμερούς, το οποίο εμφανίζει επιθυμητές ενισχυμένες ιδιότητες με μικρή συγκέντρωση εγκλείσματος, σχετίζεται με μεθόδους, οι οποίες επιτρέπουν την καλύτερη διασκόρπιση των νανοεγκλεισμάτων ομοιογενώς στη μήτρα και οι οποίες περιγράφουν τρόπους ανάμειξης των δύο συστατικών ή χημικής τροποποίησης αυτών. Όπως θα αναφερθεί παρακάτω λεπτομερώς, η ανάμειξη της μήτρας και του εγκλείσματος, γίνεται με την πολυμερική μήτρα να βρίσκεται υπό τη μορφή διαλύματος ή τήγματος [20].

2.2 Τύποι αγώγιμων εγκλεισμάτων σε νανοσύνθετα πολυμερών

Το έγκλεισμα το οποίο ενισχύει ή/και αυξάνει τις καλές ιδιότητες μιας μήτρας σε ένα σύνθετο υλικό, έχει διαστάσεις της τάξης των μικρομέτρων. Στα νανοσύνθετα υλικά, το έγκλεισμα έχει τουλάχιστον μια διάστασή του μικρότερη των 100 νανομέτρων. Τα νανοσκοπικά εγκλείσματα συγκριτικά με τα μικροσκοπικά εγκλείσματα, παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο. Η σημαντική αυτή διαφορά σε συνδυασμό και με άλλες επιθυμητές ιδιότητες, οδηγούν στην παρασκευή νανοσύνθετων με νέες βελτιωμένες ιδιότητες με πολύ μικρότερη συγκέντρωση εγκλείσματος, σε αντίθεση με τα σύνθετα υλικά. Αποτέλεσμα είναι η διατήρηση των καλών ιδιοτήτων του πολυμερούς, π.χ. ελαστικές ιδιότητες, εύκολη κατεργασία, αλλά και ενίσχυση με νέες ιδιότητες λόγω του εγκλείσματος. Στην περίπτωση των αγώγιμων νανοσύνθετων πολυμερών, μικρή περιεκτικότητα νανοσκοπικού αγώγιμου εγκλείσματος προκαλεί την κατά τάξεις μεγέθους αύξηση της αγωγιμότητας. Ακολούθως, αναφέρονται τα κυριότερα είδη αγώγιμων νανοεγκλεισμάτων που χρησιμοποιούνται σε νανοσύνθετα πολυμερών.

Μεταλλικά νανοσωματίδια

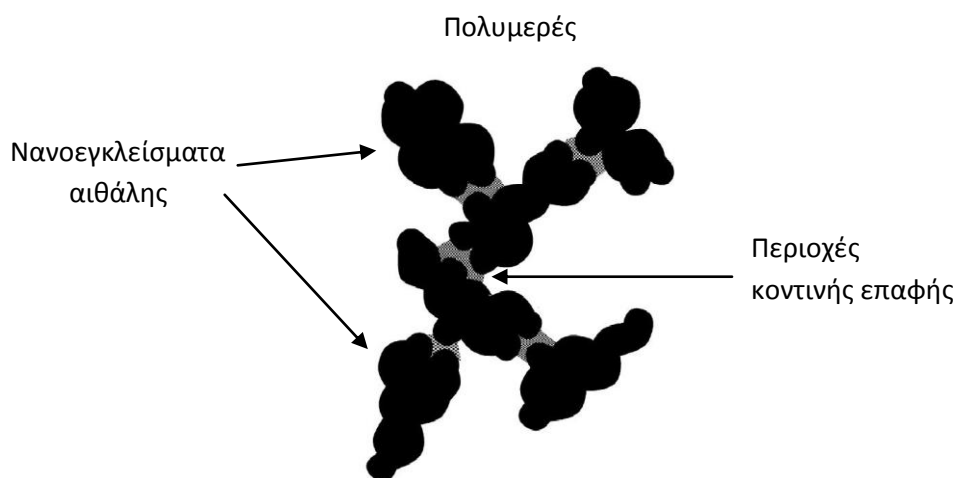
Η παραγωγή νανοσύνθετων πολυμερούς με μεταλλικά νανοσωματίδια ως έγκλεισμα, απαιτεί πρωτίστως τη γνώση για την παρασκευή καλά καθορισμένων νανοσωματιδίων. Η σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων καλύπτει ένα ευρύ πεδίο διαδικασιών, από καθαρά φυσικές μεθόδους, όπως η μεταλλική εξάχνωση ή τεχνικές δέσμης ηλεκτρονίων, έως και τις κλασικές μεθόδους χημείας κolloειδών και οργανομεταλλικές τεχνικές [22]. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να γίνει κατάλληλη επιλογή, αφενός της τεχνικής για τη διασπορά ή την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στη μήτρα και αφετέρου της πολυμερικής μήτρας ή οποία θα χρησιμοποιηθεί [22]. Έχει σημειωθεί ένα μεγάλο πλήθος προσπαθειών για την παραγωγή νανοσύνθετων πολυμερούς/μεταλλικών νανοσωματιδίων, που είχε ως αποτέλεσμα τη σύγκλιση σε δύο κύριες τεχνικές παρασκευής [23]. Στην πρώτη τεχνική, περιλαμβάνεται η επί τόπου παρασκευή των νανοσωματιδίων μέσα στη πολυμερική μήτρα. Αυτό πραγματοποιείται είτε από την αναγωγή μεταλλικών αλάτων τα οποία διαλύονται στη μήτρα του πολυμερούς, είτε από την εξάχνωση μετάλλων πάνω στη θερμαινόμενη πολυμερική επιφάνεια. Σπανιότερα, στα πλαίσια της δεύτερης τεχνικής, πραγματοποιείται πολυμερισμός της μήτρας γύρω από τα νανοσωματίδια. Εν γένει, τα απομονωμένα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν μικρή διάρκεια ζωής καθώς εμφανίζουν υψηλή δραστικότητα. Ωστόσο, μπορούν να σταθεροποιηθούν έπειτα από την ενσωμάτωσή τους σε κατάλληλη μήτρα γυαλιού, πολυμερούς ή κάποιου πορώδους στερεού [22]. Πολλές φορές, επιδιώκεται η τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων καλύπτοντάς τη με αγώγιμα μόρια ή συμπλεκτικά σωματίδια, με σκοπό να καταστούν τα νανοσωματίδια χημικά συμβατά και θερμοδυναμικά επιθυμητά με την πολυμερική μήτρα, για την καλύτερη διασπορά τους [23].

Νανοσωματίδια αιθάλης (Carbon black)

Η μικροδομή των σωματιδίων αιθάλης είναι παρόμοια με εκείνη του γραφίτη, με τη διαφορά ότι στην αιθάλη τα επίπεδα βρίσκονται σε μεγαλύτερη αταξία, ιδιαίτερα προς τον πυρήνα του σωματιδίου. Για την παρασκευή αιθάλης, αρχικά πραγματοποιείται ημιτελής καύση αρωματικών

υδρογονανθράκων σε υψηλές θερμοκρασίες, που οδηγεί σε ρήξη των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου. Στη συνέχεια, προκύπτουν στρωματικές δομές 3-4 επιπέδων έπειτα από την αντίδραση ατόμων άνθρακα και αρωματικών ριζών. Επομένως, προκύπτουν κρυσταλλικές δομές από την ένωση των οποίων προκύπτουν πρόδρομα σωματίδια. Η βασική μονάδα της αιθάλης είναι το πρωταρχικό συσσωμάτωμα που προκύπτει από τη μόνιμη ένωση των πρόδρομων σωματιδίων [24]. Τα πρωταρχικά συσσωμάτωμα αλληλεπιδρούν με ελκτικές δυνάμεις Van der Waals και τείνουν να συσσωματωθούν περαιτέρω σχηματίζοντας μεγαλύτερες δομές. Οι βασικές τεχνικές παρασκευής σωματιδίων αιθάλης είναι η τεχνική καμίνου και η θερμική τεχνική. Με την πρώτη τεχνική παρασκευάζονται σωματίδια διαμέτρου 10-100 μm, ενώ με τη δεύτερη τα σωματίδια που προκύπτουν έχουν μεγαλύτερη διάμετρο.

Τα μικρότερα σωματίδια αιθάλης χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη επιφάνεια και έχουν περισσότερα συσσωμάτωμα ανά μονάδα μάζας σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια. Η αύξηση των συσσωματωμάτων στα εγκλείσματα αιθάλης μέσα σε πολυμερική μήτρα, οδηγεί στη μείωση των αποστάσεων μεταξύ των επιμέρους συσσωματωμάτων και κατ' επέκταση σε μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας [24] (Σχ. 2.1). Πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη η χημεία της επιφάνειας των νανοσωματιδίων αιθάλης, διότι μέσω των διαδικασιών καύσης παραμένουν χημικά απορροφούμενα σύμπλοκα οξυγόνου, τα οποία λειτουργούν σαν μονωτές.

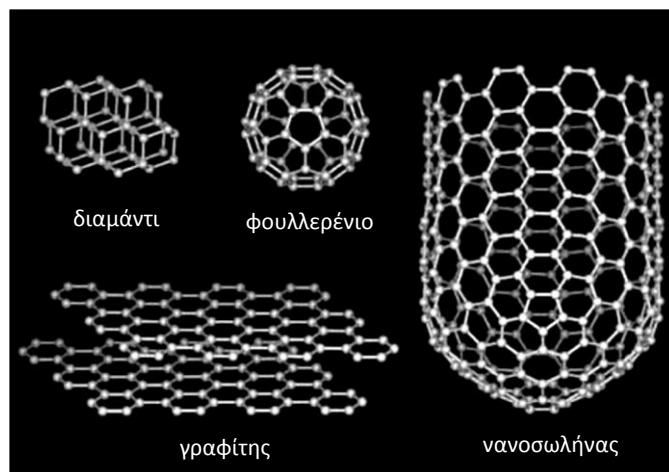


Σχήμα 2.1. Σχηματική περιγραφή δικτύου νανοεγκλεισμάτων αιθάλης σε πολυμερική μήτρα [3*].

Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes- CNTs)

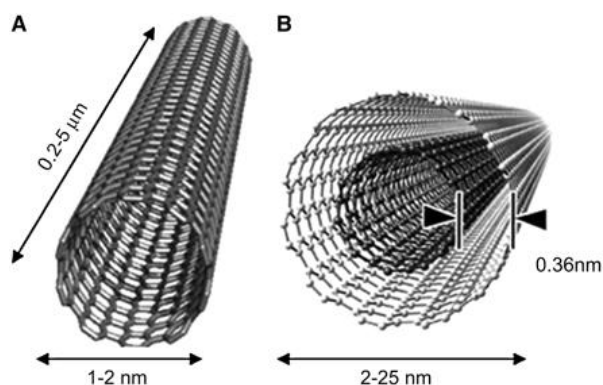
Ο πιο γενικός ορισμός των νανοσωλήνων άνθρακα, αναφέρει ότι αποτελούν την κατηγορία των υλικών με τη μορφή υπέρλεπτης ανθρακικής ίνας, με διάμετρο της τάξης των νανομέτρων και μήκος της τάξης των μικρομέτρων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν τυχαία από τον Ιάπωνα επιστήμονα Sumio Iijima στο εργαστήριό του το 1991 [25]. Συγκεκριμένα, ο νανοσωλήνας άνθρακα αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα νανομετρικής κλίμακας (Σχ. 2.2), όπου μπορούμε να θεωρήσουμε ότι προκύπτει από γραφιτικά φύλλα, τα οποία τυλίγονται σχηματίζοντας ένα σύστημα ενός ή περισσότερων ομοαξονικών κυλίνδρων. Ο κυλινδρικός

νανοσωλήνας έχει τουλάχιστον το ένα εκ των δύο άκρων του, καλυμμένο με ένα ημισφαίριο δομής φουλλερενίου [9].



Σχήμα 2.2. Απεικόνιση της δομής των αλλοτροπικών μορφών άνθρακα [11].

Ανάλογα με τη διαδικασία παρασκευής του νανοσωλήνα, προκύπτουν δύο τύποι: ο νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος (Single-walled carbon nanotube- SWCNT) και ο νανοσωλήνας άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (Multi-walled carbon nanotube- MWCNT) (Σχ. 2.3).

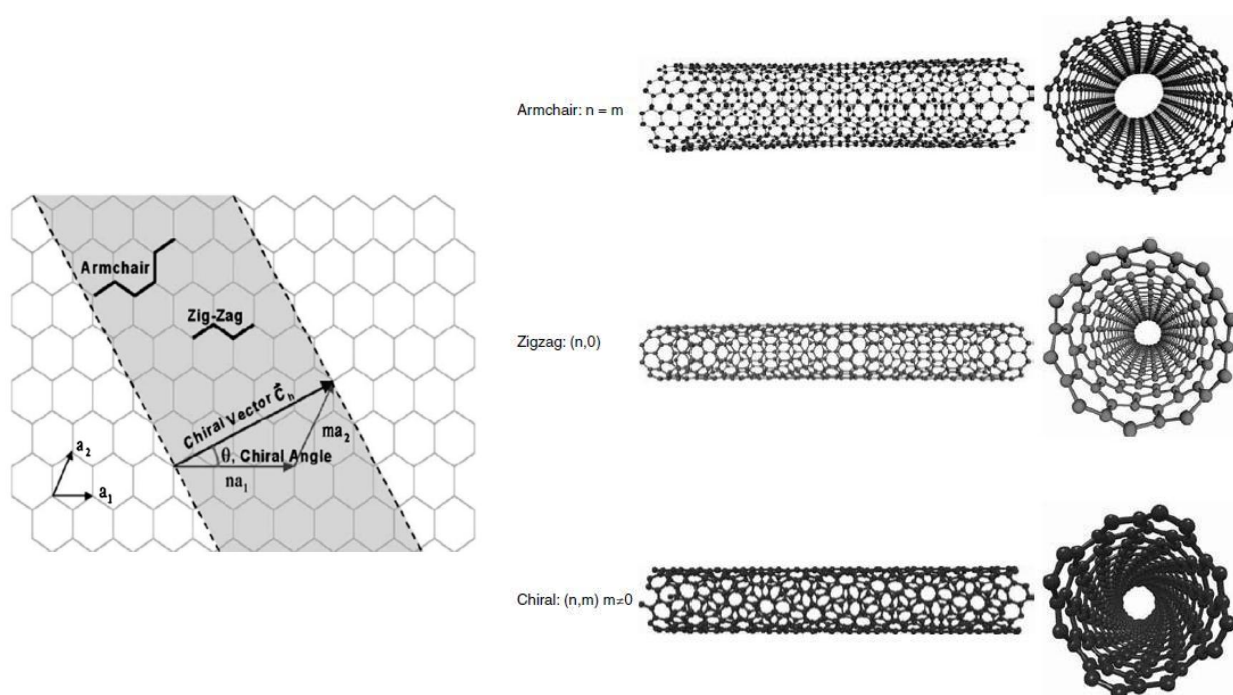


Σχήμα 2.3. Γεωμετρία ενός νανοσωλήνα άνθρακα Α) απλού τοιχώματος και Β) πολλαπλού τοιχώματος, με ενδεικτικές τιμές διαστάσεων και αποστάσεων [snmjournals.org].

Ένας νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος παρομοιάζεται ως η κυλινδρική δομή που προκύπτει έπειτα από τοτύλιγμα ενός μονού επιπέδου γραφίτη (γραφένιο), με διάμετρο που κυμαίνεται από 0.4 έως 2 nm. Ο νανοσωλήνας άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος περιλαμβάνει δύο ή περισσότερα φύλλα από κυλίνδρους γραφενίου οι οποίοι είναι ομοαξονικοί, ενώ η απόσταση μεταξύ των κυλινδρικών φύλλων προσεγγίζει την απόσταση των επιπέδων στη δομή του γραφίτη

(0.34-0.36 nm) [26]. Τα επιμέρους κυλινδρικά επίπεδα αλληλεπιδρούν με ελκτικές δυνάμεις Van der Waals, στις οποίες οφείλεται και η συνοχή τους. Και οι δύο τύποι νανοσωλήνων έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από ελάχιστα έως και δεκάδες νανόμετρα και μήκος το οποίο φτάνει έως και δεκάδες μικρόμετρα, με το κάθε άκρο τους να καλύπτεται από μισό μόριο φουλλερενίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν αξονικό λόγο (aspect ratio), μήκος/διάμετρος, έως και στην τάξη του 10^6 , γεγονός που ενισχύει ορισμένες ιδιότητές τους και ευνοεί τη χρήση τους σε πλήθος εφαρμογών, μια εκ των οποίων είναι η σύνθεση αγώγιμων νανοσύνθετων πολυμερούς, με τους νανοσωλήνες άνθρακα ως αγώγιμο έγκλεισμα.

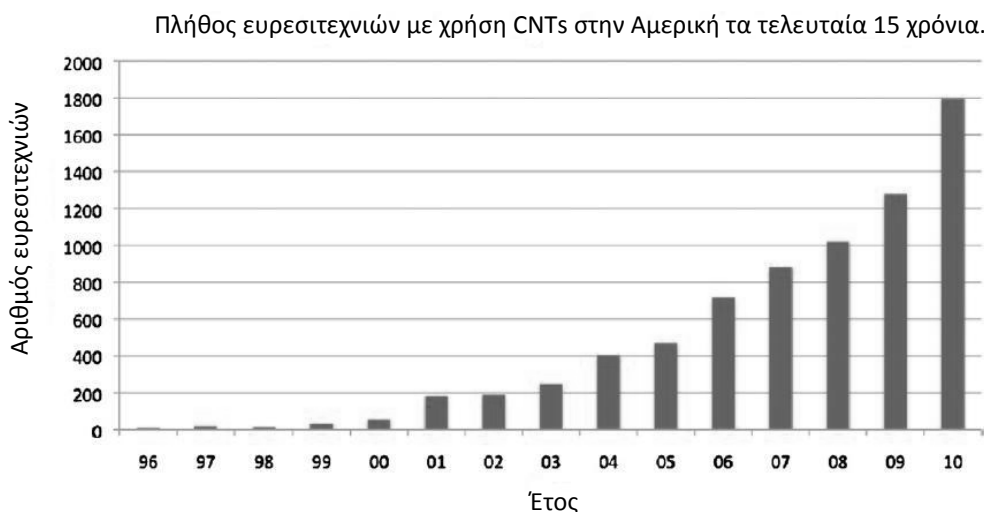
Το είδος των νανοσωλήνων, η διάμετρος και η χειρομορφία τους (chirality), καθορίζουν εν γένει τις εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα (Σχ. 2.4). Συγκεκριμένα η χειρομορφία τους επιδρά στην ηλεκτρική συμπεριφορά των νανοσωλήνων, η οποία αναλόγως είναι είτε μεταλλική είτε ημιαγώγιμη [9]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν πυκνότητα $\rho \sim 1,5 \text{ g/cm}^3$, επιδεικνύουν εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας (640 GPa -1 TPa στην περίπτωση των SWCNTs) και τάση εφελκυσμού (150- 180 GPa στην περίπτωση των SWCNTs) [27]. Οι τιμές αυτές είναι 5-10 φορές μεγαλύτερες από εκείνες που παρουσιάζει το ασφάλι [28]. Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητές τους, στην επιφάνεια των νανοσωλήνων υπάρχει η δυνατότητα μετακίνησης μεγάλης πυκνότητας ηλεκτρικού ρεύματος, της τάξης των εκατοντάδων MA/cm³. Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας της τάξης των εκατοντάδων ή χιλιάδων W/m·K (στους SWCNTs θεωρητικά > 6000 W/m K) [27].



Σχήμα 2.4. Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τους τρόπους με τους οποίους το εξαγωνικό φύλλο του γραφενίου τυλίγεται, για τη σύνθεση του νανοσωλήνα άνθρακα με διαφορετικές χειρομορφίες (Armchair, Zigzag, Chiral) [27,11].

Η παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιείται με διάφορες τεχνικές. Σε κάθε τεχνική, το προϊόν που προκύπτει, αποτελείται από MWCNTs και SWCNTs και στη συνέχεια πραγματοποιείται ο διαχωρισμός τους. Η πρώτη τεχνική καλείται μέθοδος ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (arc-discharge) και ήταν η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε από τον Iijima για την ανακάλυψη και την παραγωγή τους. Στη μέθοδο αυτή, οι νανοσωλήνες που παρασκευάζονται απαιτούν εκτεταμένο καθαρισμό πριν τη χρήση τους, ωστόσο όσοι παρασκευάζονται μέσω της τεχνικής αυτής, είναι σχετικά χαμηλού κόστους [11]. Μια εναλλακτική τεχνική που επιτεύχθηκε το 1996, είναι η χρήση λέιζερ (laser ablation) για την παραγωγή νανοσωλήνων. Η μέθοδος αυτή είναι παρόμοια με την προηγούμενη, όμως οι νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος που προκύπτουν έχουν μικρότερο μήκος [25]. Μια σημαντική τεχνική αποτελεί η χημική εναπόθεση με ατμούς (Chemical Vapor Deposition-CVD). Η τεχνική αυτή δίνει νανοσωλήνες άνθρακα υψηλής ποιότητας οι οποίοι μπορούν να χαρακτηρίζονται από υψηλή καθαρότητα, με πλήρη απουσία άμορφου άνθρακα. Η μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (High pressure CO conversion-HIPCO), αποτελεί μια ακόμα μέθοδο παρασκευής νανοσωλήνων ή οποία έχει το σημαντικό χαρακτηριστικό ρύθμισης της διαμέτρου των παραγόμενων νανοσωλήνων. Με τη μέθοδο αυτή προκύπτουν υψηλής καθαρότητας νανοσωλήνες [11]. Τέλος, νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν και στα πλαίσια της τεχνικής όπου πραγματοποιείται εξάχνωση γραφίτη.

Το σύνολο των καταπληκτικών ιδιοτήτων τους, καθιστά τους νανοσωλήνες άνθρακα ως τη πλέον ενδιαφέρουσα κατηγορία νανοσκοπικών υλικών, που χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε πλήθος εφαρμογών για τη μηχανική, ηλεκτρική και θερμική ενίσχυση συστημάτων και μητρών. Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η ραγδαία ανάπτυξη στο πλήθος των πατεντών, που σχετίζονται με τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα, τα τελευταία 15 χρόνια μόνο στην Αμερική [29].

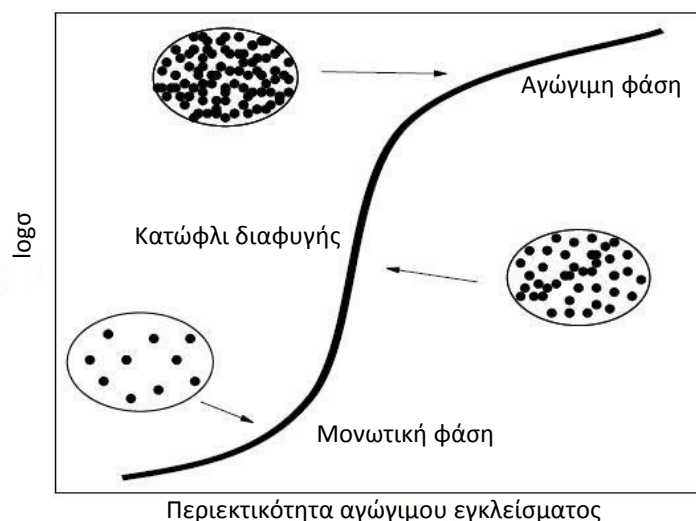


Σχήμα 2.5. Αύξηση του αριθμού ευρεσιτεχνιών που συνδέονται με τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα, την τελευταία 15ετία στην Αμερική [29].

2.3 Θεωρία διαφυγής στα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερών

Όπως έχει προαναφερθεί, τα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερών αποτελούνται από μονωτική πολυμερική μήτρα και αγώγιμο τύπο νανοσκοπικού εγκλείσματος. Οι κυριότεροι τύποι αγώγιμων εγκλεισμάτων που χρησιμοποιούνται, αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Για τη μετάβαση του διφασικού αυτού συστήματος, από τη μονωτική στην αγώγιμη κατάσταση, απαιτείται η δημιουργία αγώγιμου δικτύου των νανοσωματιδίων του εγκλείσματος, για τη μεταφορά φορέων ηλεκτρικού φορτίου. Η μετάβαση αυτή λαμβάνει χώρα τη στιγμή που πραγματοποιείται η δημιουργία του πρώτου αγώγιμου δρόμου μέσα στη μονωτική φάση και αντιστοιχεί σε μια κρίσιμη συγκέντρωση σε αγώγιμο έγκλεισμα. Η διαδικασία της ραγδαίας αύξησης της αγωγιμότητας του νανοσύνθετου με ενσωμάτωση αγώγιμου εγκλείσματος, περιγράφεται από τη θεωρία διαφυγής (percolation theory).

Σύμφωνα με τη θεωρία διαφυγής, η κρίσιμη περιεκτικότητα αγώγιμου εγκλείσματος στην οποία πραγματοποιείται ο πρώτος ολοκληρωμένος αγώγιμος δρόμος μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου μέσα στη μονωτική μήτρα, ονομάζεται κατώφλι διαφυγής (percolation threshold) [9]. Σε τιμές συγκέντρωσης εγκλείσματος μεγαλύτερες από το κατώφλι διαφυγής, παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας κατά τάξεις μεγέθους. Πλατώ κορεσμού στην αγωγιμότητα, παρατηρείται σε αρκετά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε έγκλεισμα, όπου πλέον έχει δομηθεί ένα ευρύτατο αγώγιμο δίκτυο στη μονωτική μήτρα [9]. Στο σχήμα 2.6 απεικονίζεται η συσχέτιση της αγωγιμότητας του νανοσύνθετου, με την περιεκτικότητα σε αγώγιμο έγκλεισμα. Για μικρές τιμές περιεκτικότητας, η αγωγιμότητα είναι παρόμοια με την αγωγιμότητα της μονωτικής μήτρας η οποία υπερισχύει. Όταν η περιεκτικότητα αντιστοιχεί στο κατώφλι διαφυγής, λαμβάνει χώρα η αύξηση της αγωγιμότητας κατά τάξεις μεγέθους και πραγματοποιείται η μετάβαση στην αγώγιμη φάση. Τέλος, η αγωγιμότητα εμφανίζει κορεσμό για μεγάλες τιμές περιεκτικότητας, καθώς οι δρόμοι διέλευσης ηλεκτρικού φορτίου είναι ήδη πάρα πολλοί.



Σχήμα 2.6. Απεικόνιση της εξάρτησης της αγωγιμότητας νανοσύνθετου πολυμερικής μήτρας από την περιεκτικότητα σε ισοτροπικό αγώγιμο έγκλεισμα [1*].

Στη «γειτονιά» της μετάβασης από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση, οι ιδιότητες μεταφοράς παρουσιάζουν ισχυρή μη γραμμική συμπεριφορά [30]. Οι Kirkpatrick και Zallen ανέπτυξαν ένα στατιστικό μοντέλο και εξήγαγαν μια μαθηματική σχέση που συνδέει την περιεκτικότητα αγώγιμου εγκλείσματος, κοντά στο κατώφλι διαφυγής, με την αγωγιμότητα:

$$\sigma = \sigma_o (P - P_c)^t \quad \text{ή} \quad \sigma \sim (P - P_c)^t \quad (2.1)$$

Όπου σ είναι η αγωγιμότητα, σ_o η αγωγιμότητα του εγκλείσματος, P_c το κατώφλι διαφυγής και P η κατ' όγκο περιεκτικότητα σε αγώγιμο έγκλεισμα πάνω από την τιμή του κατωφλίου. Το t είναι ο κρίσιμος εκθέτης της αγωγιμότητας και λαμβάνει συνήθως τιμές 1.6 - 2 [31].

Στο σύστημα ενός νανοσύνθετου πολυμερικής μήτρας και αγώγιμου εγκλείσματος, η αγωγιμότητα εξαρτάται κυρίως από την αγωγιμότητα της μήτρας και τη μετακίνηση του φορτίου, μέσω του δικτύου των αγώγιμων νανοσωματιδίων, ανάμεσα σε γειτονικά νανοσωματίδια, από το έγκλεισμα στη μήτρα αλλά και από τη μήτρα στο έγκλεισμα. Οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου, σχετίζονται κυρίως με τη μεταφορά μέσω αλμάτων (hopping) ή κβαντομηχανικών φαινομένων σήραγγας (quantum tunnel effect) αλλά και μέσω μεταλλικής αγωγιμότητας, ενώ λαμβάνει χώρα και ο μηχανισμός της διάχυσης. Για περιεκτικότητες μικρότερες από το κατώφλι διαφυγής, ο μηχανισμός της μεταλλικής αγωγιμότητας δεν εμφανίζεται, ενώ κυριαρχεί η μεταφορά μέσω αλμάτων ή φαινομένων σήραγγας. Ο όρος υπερπήδηση, αναφέρεται στην ξαφνική μετακίνηση ενός φορέα φορτίου από μια θέση σε μια γειτονική και περιλαμβάνει τόσο το άλμα πάνω από ένα φραγμό δυναμικού, όσο και το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας [30]. Σε χαμηλή συγκέντρωση εγκλείσματος, τα αγώγιμα νανοσωματίδια απέχουν κάποια απόσταση, ενώ ανάμεσα τους παρεμβάλλεται το πολυμερικό υλικό της μήτρας. Μέσω της αύξησης της περιεκτικότητας του εγκλείσματος, η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων μειώνεται, ενώ όταν γίνει συγκρίσιμη με τις ατομικές αποστάσεις ($\leq 100 \text{ \AA}$), τότε πραγματοποιούνται μετακινήσεις ηλεκτρικών φορτίων μέσω υπερπηδήσεων μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων [32]. Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μικρότερης αντίστασης από εκείνη που θα αναμενόταν για τη μεμονωμένη διηλεκτρική πολυμερική μήτρα. Τα άλματα σε αντίθεση με τις κβαντομηχανικές κινήσεις φορτίων μεταξύ αγώγιμων περιοχών, είναι πιο αργές κινήσεις ενώ προϋποθέτουν θερμική ενεργοποίηση. Κατ'επέκταση η διενέργεια αλμάτων ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε τιμές συγκέντρωσης από το κατώφλι διαφυγής και πάνω, κυριαρχεί ο μηχανισμός της μεταλλικής αγωγιμότητας λόγω της απευθείας σύνδεσης μεταξύ των αγώγιμων νανοεγκλεισμάτων. Οι κινήσεις των φορέων φορτίου καθορίζονται από τον προσανατολισμό του εφαρμοζόμενου πεδίου, ενώ επιβραδύνονται λόγω της αλληλεπίδρασης με τα θετικά ιόντα. Στο μηχανισμό αυτό, η θερμοκρασία προκαλεί αύξηση της αντίστασης του υλικού, καθώς είναι πιο ισχυρή η σκέδαση των ηλεκτρονίων στα εντονότερα ταλαντώμενα θετικά ιόντα.

Γίνεται πλέον κατανοητό ότι σε ένα αγώγιμο νανοσύνθετο πολυμερούς, είναι πολύ σημαντικός ο έλεγχος των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του και συγκεκριμένα ο εντοπισμός και ο καθορισμός του κατωφλίου διαφυγής. Η κρίσιμη αυτή συγκέντρωση εξαρτάται από τη δομή, την αγωγιμότητα, τις διαστάσεις και τη γεωμετρία των σωματιδίων του εγκλείσματος, αλλά και από τη διασπορά τους στο νανοσύνθετο. Επιπλέον πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, εκτός της ηλεκτρικής

συμπεριφοράς, η ρεολογική και θερμική συμπεριφορά της πολυμερικής μήτρας, καθώς και η θερμοδυναμική αλληλεπίδραση μεταξύ εγκλείσματος και πολυμερούς [31].

2.4 Παράγοντες που επιδρούν στην αγωγιμότητα νανοσύνθετου

Όπως έχει προαναφερθεί, η αγωγιμότητα στα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερών εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, που σχετίζονται τόσο με την αγώγιμη φάση του εγκλείσματος, όσο και με τη μονωτική φάση της μήτρας. Επιπρόσθετα, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα φαινόμενα κλίμακας που εμφανίζονται, αλλά και τα φαινόμενα συνέργειας μεταξύ των δύο φάσεων. Ακολουθως, γίνεται αναφορά στους κυριότερους παράγοντες που επιδρούν και επηρεάζουν την αγωγιμότητα και αφορούν κυρίως τη φύση του εγκλείσματος και τη διασπορά του μέσα στη μονωτική μήτρα.

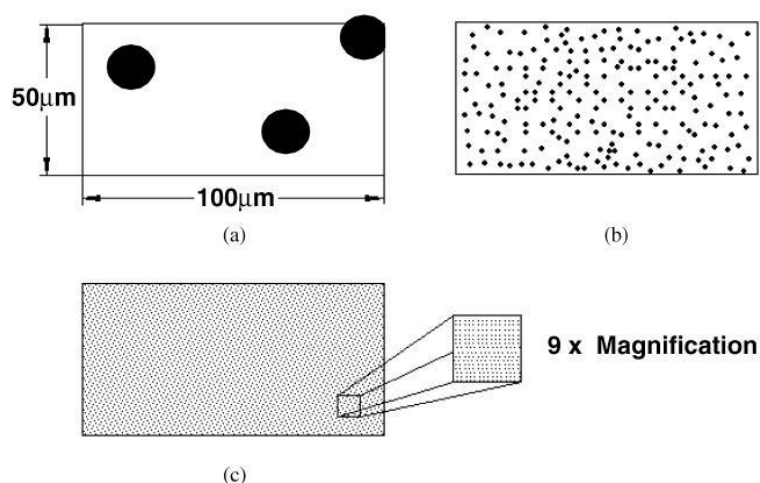
Μέγεθος του εγκλείσματος

Το μέγεθος των σωματιδίων του εγκλείσματος παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς επηρεάζει τη μεταξύ τους απόσταση μέσα στη μονωτική μήτρα, γεγονός που καθορίζει το κατώφλι διαφυγής. Συγκεκριμένα, η απόσταση (τ) των γειτονικών σωματιδίων στην περίπτωση της ομογενούς διασποράς σφαιρικών σωματιδίων, υπολογίζεται από τη σχέση που εξήγαγε ο Wu [33]:

$$\tau = d \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (2.2)$$

Όπου d , η διάμετρος του σφαιρικού νανοσωματιδίου και ϕ , η κατ' όγκο περιεκτικότητα σε αγώγιμο εγκλείσμα. Από τη σχέση αυτή, είναι εμφανές ότι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μειώνεται, όταν πραγματοποιείται μείωση της διαμέτρου και αύξηση της περιεκτικότητάς τους. Μελετώντας το νανοσύνθετο ως προς την συσχέτιση απόστασης-διαμέτρου, απαιτείται η διατήρηση της τιμής της περιεκτικότητας (Σχ. 2.7). Με σταθερή την τιμή της περιεκτικότητας ϕ , η τιμή της απόστασης μειώνεται με μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων του εγκλείσματος. Επομένως, είναι φανερή η εξάρτηση του κατωφλίου αγωγιμότητας από το μέγεθος των αγώγιμων σωματιδίων, καθώς όσο μικραίνουν οι διαστάσεις τους, τόσο εγγύτερα έρχονται και το φαινόμενο της μετάβασης από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση, πραγματοποιείται σε μικρότερες τιμές περιεκτικότητας. Αν διατηρηθεί σταθερή η τιμή της απόστασης, η μείωση της διαμέτρου προκαλεί ταχεία μείωση της κατ' όγκο περιεκτικότητας. Ως αποτέλεσμα, η αγωγιμότητα μπορεί είτε να αυξηθεί είτε να μειωθεί, ανάλογα με το μηχανισμό αγωγιμότητας που υπερισχύει. Αν η μεταφορά φορτίου γίνεται μέσω κβαντομηχανικών κινήσεων, τότε η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων, οδηγεί σε μείωση της μεταξύ τους απόστασης και τελικά σε αύξηση της αγωγιμότητας του νανοσύνθετου. Αντίθετα, όταν απαιτείται επαφή των γειτονικών σωματιδίων για τη μετακίνηση φορτίων, η μείωση των διαστάσεων των σωματιδίων αυξάνει την αντίσταση στένωσης, οδηγώντας σε μείωση της αγωγιμότητας.

Στη μελέτη της αγωγιμότητας σε σύνθετα υλικά, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η ύπαρξη φαινομένων διεπιφανειών, δηλαδή των επιφανειών επαφής μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Τα διεπιφανειακά φαινόμενα γίνονται καθοριστικά στα νανοσύνθετα υλικά, διότι το νανοσκοπικό έγκλεισμα παρουσιάζει σημαντική αύξηση του πηλίκου επιφάνεια/όγκος. Η παρουσία νανοσωματιδίων περιορίζει την κινητικότητα των αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας, ενώ η αλληλεπίδραση των δύο φάσεων, οδηγεί στη δημιουργία ενός ακινητοποιημένου στρώματος πάχους μερικών νανομέτρων γύρω από το έγκλεισμα, το οποίο αποτελεί μια τρίτη φάση (μεσοφάση).



Σχήμα 2.7. Απεικόνιση της διασποράς των σωματιδίων του εγκλείσματος και της μεταξύ τους απόστασης, για σταθερή τιμή της κατ' όγκο περιεκτικότητας (3 vol%) και διάμετρο σωματιδίων a) 10 μm , b) 1 μm και c) 0.1 μm [33].

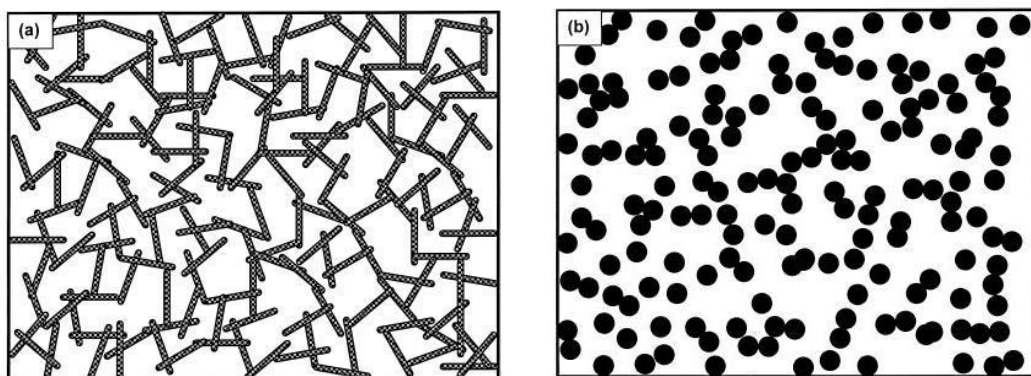
Σκληρότητα του εγκλείσματος

Το αγωγίμο δίκτυο πραγματοποιείται έπειτα από τη πολύ κοντινή προσέγγιση ή επαφή των νανοσωματιδίων, για τη μετακίνηση των φορέων φορτίου, είτε μέσω υπερπηδήσεων είτε μέσω βαλλιστικής μεταφοράς. Στην δεύτερη περίπτωση, η αγωγιμότητα αυξάνεται όταν η επιφάνεια επαφής των εγκλεισμάτων είναι μεγαλύτερη. Επομένως όσο λιγότερο σκληρό είναι το έγκλεισμα, τόσο πιο εύκολα παραμορφώνεται στο σημείο επαφής, οδηγώντας σε αύξηση της επιφάνειας επαφής.

Σχήμα του εγκλείσματος

Οι τύποι των εγκλεισμάτων ενίσχυσης συναντώνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη γεωμετρία τους: σφαιρικά σωματίδια (αιθάλη, μεταλλικά σωματίδια), σωματίδια υπό τη μορφή ενός ή περισσότερων φύλλων (γραφίτης, φυλλόμορφοι πηλοί) και ινώδη σωματίδια (νανοϊνες και νανοσωλήνες) [34]. Η πρώτη κατηγορία εγκλεισμάτων παρουσιάζει αξονικό λόγο $l/d=1$, η δεύτερη κατηγορία $l/d \ll 1$, ενώ η τρίτη κατηγορία εγκλεισμάτων $l/d \gg 1$. Σημειώνουμε ότι τα εγκλείσματα με το μεγαλύτερο αξονικό λόγο ευνοούν τη δημιουργία αγωγίων δρόμων, με αποτέλεσμα η αντίσταση να παρουσιάζει ραγδαία μείωση σε μικρή τιμή περιεκτικότητας εγκλείσματος (Σχ. 2.8).

Π.χ. τα σφαιρικά σωματίδια παρουσιάζουν σύμφωνα με τη θεωρία, κατώφλι αγωγιμότητας περίπου 16 vol%, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι διαθέτουν αξονικό λόγο $>10^3$, παρουσιάζουν τιμές κατωφλίου αγωγιμότητας αρκετά χαμηλότερες από 1 vol% [35].



Σχήμα 2.8. a) Δημιουργία αγώγιμου δικτύου διαφυγής για ομογενώς διασκορπισμένα σωματίδια εγκλείσματος που χαρακτηρίζεται από μεγάλο αξονικό λόγο. b) Απουσία αγώγιμου δικτύου για σφαιρικά σωματίδια που καταλαμβάνουν τον ίδιο όγκο με τα σωματίδια του τύπου a) [4*].

Διασπορά του εγκλείσματος

Για την παρασκευή ενός νανოსύνθετου, απαιτείται η όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά των νανოსωματιδίων ή νανοσωλήνων, ενάντια στην τάση τους για συσσωμάτωση λόγω των ελκτικών αλληλεπιδράσεων Van der Waals που υφίστανται. Π.χ. οι SWCNTs τείνουν να συγκεντρώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας «σχοινιά» (ropes) ενώ οι MWCNTs που παράγονται με την τεχνική CVD, μαζεύονται ομαδικά σαν «μακαρόνια» [34]. Για την περίπτωση των CNTs, πολύ συχνά προηγείται η χημική τροποποίηση τους με σύνδεση καρβοξυλίων στην επιφάνειά τους (-COOH), που ευνοεί την διασπορά τους. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι νανοσωλήνες θωρακίζονται από τις καρβοξυλικές ομάδες, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η μετακίνηση ηλεκτρικού φορτίου από το ένα σωματίδιο στο άλλο. Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι οι μη τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα διασκορπίζονται δυσκολότερα στην πολυμερική μήτρα, λόγω της τάσης τους για συσσωμάτωση, ωστόσο χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σχέση με τους τροποποιημένους νανοσωλήνες (functionalized CNTs/f-CNTs).

Μια τεχνική που ακολουθείται για την καλή διασπορά σφαιρικών εγκλεισμάτων, είναι η μορφολογία πυρήνα-κελύφους, στην οποία τα αρχικά σωματίδια του πολυμερούς περιβάλλονται από αγώγιμα σωματίδια, με αποτέλεσμα να ευνοείται η γρήγορη δημιουργία του αγώγιμου δικτύου. Η πιο διαδεδομένη τεχνική για την ομογενή διασπορά νανოსωματιδίων είναι η τεχνική χρήσης υπερήχων (sonication). Στη τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ένα λουτρό υπερήχων ή συνήθετα ένα χωνί-καθετήρας που ονομάζεται υπερηχητής (sonicator) [9]. Η διάδοση των υπερήχων στο μέσο διέλευσης, προκαλεί την εμφάνιση ασθενών κυμάτων, τα οποία προωθούν την απομάκρυνση των νανοςωματιδίων που είναι τοποθετημένα στις εξωτερικές πλευρές των συσσωματωμάτων. Αποτέλεσμα είναι ο διαχωρισμός των νανοςωματιδίων από τα συγκροτήματα και η παρουσία τους στη μονωτική μήτρα σε εξατομικευμένη μορφή. Η τεχνική αυτή είναι πολύ

αποτελεσματική για τη διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα, σε διαλύματα χαμηλού ιξώδους. Για τη διασπορά τους σε πολυμερικές μήτρες, απαιτείται αρχικά η διάλυση ή η αραίωση του πολυμερούς για τη μείωση του ιξώδους και στη συνέχεια η εφαρμογή της τεχνικής χρήσης υπερήχων [9]. Τέλος χρειάζεται προσοχή στο χρονικό διάστημα που εφαρμόζεται η τεχνική. Σε υπερβολικό χρόνο έκθεσης του νανოსύνθετου σε υπερηχητικά κύματα, προκαλείται το ανεπιθύμητο σπάσιμο των νανοσωλήνων και η μείωση του μήκους τους ή ακόμα και η χημική μετατροπή ή καταστροφή των υμενίων γραφενίου από τα οποία αποτελούνται. Κατά περίπτωση, χρησιμοποιούνται εναλλακτικές τεχνικές για τη διασπορά των νανოსωματιδίων, οι οποίες είναι κατά κύριο λόγο τεχνικές μηχανικής ανάδευσης. Αναφορικά, μια τεχνική είναι η τεχνική κυλίνδρωσης (calendering process) ή τεχνική τριών κυλινδρικών μύλων (three roll mills), όπου η διάταξη εκμεταλλεύεται τη διατμητική δύναμη για την ανάμειξη και ομογενοποίηση υλικών. Επίσης, η τεχνική ανάδευσης (stir) χρησιμοποιείται για τη διασπορά σωματιδίων σε συστήματα ρευστών, όπου το σχήμα της χρησιμοποιούμενης προπέλας και η ταχύτητα ανάμειξης καθορίζουν το αποτέλεσμα της τεχνικής.

Σε μη σφαιρικά εγκλείσματα χρησιμοποιούνται τεχνικές προσανατολισμού έτσι ώστε να επιτευχθεί η γρηγορότερη κατασκευή του αγωγίμου δικτύου. Ο προσανατολισμός μπορεί να επιτευχθεί με εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, πριν από την επί τόπου παρασκευή των νανოსύνθετων. Τα νανოსωματίδια μη σφαιρικής γεωμετρίας μπορούν να προσανατολιστούν πριν ή μετά την παραγωγή του νανοςύνθετου, μετά την εφαρμογή ορισμένων τεχνικών. Από τις τεχνικές αυτές, το μεγαλύτερο βαθμό προσανατολισμού στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα, προσφέρουν η τεχνική στρέψης τήγματος ίνας (melt fiber spinning) και η μέθοδος ηλεκτροστρέψης (electrospinning) [27].

2.5 Τεχνικές παρασκευής αγωγίμων νανοςύνθετων

Η πλήρης εκμετάλλευση των δυνατοτήτων των νανοςωματιδίων και ειδικότερα των νανοσωλήνων άνθρακα, έχει περιοριστεί λόγω της δυσκολίας που παρουσιάζεται στην ομογενή διασπορά τους, αφενός λόγω των συσσωματωμάτων που σχηματίζουν, αλληλεπιδρώντας μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals και αφετέρου λόγω της μικρής επιφανειακής αλληλεπίδρασης τους με την πολυμερική μήτρα [9]. Η βελτίωση της διασποράς των νανοσωλήνων στη μήτρα, σχετίζεται με τεχνικές τροποποίησης των νανοσωλήνων, με χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών και με τεχνικές τροποποίησης του πολυμερικού υλικού της μήτρας. Σε κάθε περίπτωση, οι μέθοδοι για την παρασκευή αγωγίμων νανοςύνθετων υλικών, είναι ευρέως γνωστές και ανεξάρτητες της χημικής κατεργασίας των συστατικών του.

Ανάμειξη σε διάλυμα (Solution mixing)

Η μέθοδος αυτή είναι η πλέον κοινή μέθοδος παρασκευής νανοςύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας και νανοςωματιδίων, κατά κύριο λόγο νανοσωλήνων άνθρακα, διότι είναι εφικτή η παραγωγή δειγμάτων μικρών διαστάσεων και η παρασκευή λεπτών υμενίων [9, 27]. Η τεχνική περιλαμβάνει τρία κύρια βήματα: διασπορά των νανοσωλήνων σε κατάλληλο διάλυμα, ανάμειξη των νανοσωλήνων με το διάλυμα του πολυμερούς, σε θερμοκρασία δωματίου ή υψηλότερη και

λήψη του τελικού δοκιμίου του νανოსύνθετου, με εξάτμιση του διαλύτη. Το κρίσιμότερο βήμα αποτελεί η διασπορά των νανοσωλήνων στο διαλύτη, η οποία πραγματοποιείται με εφαρμογή της τεχνικής χρήσης υπερηχητικών κυμάτων. Όπως έχει τονιστεί προηγουμένα, η τεχνική αυτή χρήζει μεγάλης προσοχής ως προς την ένταση των υπερήχων και το χρόνο έκθεσης του υλικού σε αυτούς, για να αποφευχθεί η καταστροφή των νανοσωλήνων [27].

Ανάμειξη στο τήγμα (Melt blending)

Η τεχνική Melt blending, είναι μια επίσης συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παραγωγή νανοςύνθετων και σχετίζεται με την εισαγωγή εγκλείσματος στο πολυμερικό τήγμα της μήτρας. Θερμοπλαστικά πολυμερή όπως πολυπροπυλένιο & πολυστυρένιο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες στα πλαίσια αυτής της μεθόδου [9]. Το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζεται, είναι ότι δεν απαιτείται η παρουσία διαλύτη για τη διασπορά των νανοσκοπικών εγκλεισμάτων. Στα πλαίσια της τεχνικής, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, πραγματοποιείται η εφαρμογή υψηλών διατμητικών τάσεων για τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στη πολυμερική μήτρα. Η τεχνική είναι συμβατή με τις ήδη υπάρχουσες βιομηχανικές τεχνικές, ενώ χρησιμοποιείται συχνά για την παραγωγή νανοςύνθετων υλικών υπό τη μορφή ίνας. Σε αντίθεση με την προηγούμενη τεχνική, η ανάμειξη στο τήγμα είναι λιγότερο αποτελεσματική όσον αφορά τη διασπορά των νανοσωλήνων στο πολυμερές. Σημειώνεται ότι η χρήση της περιορίζεται σε χαμηλές περιεκτικότητες του εγκλείσματος στη μήτρα, διότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αυξάνεται ανεπιθύμητα το ιξώδες, γεγονός που υποβαθμίζει την επιτυχία της μεθόδου [27].

Πολυμερισμός παρουσία των σωματιδίων του εγκλείσματος (In situ polymerization)

Στη τεχνική αυτή οι νανοσωλήνες άνθρακα αναμειγνύονται με τα μονομερή παρουσία ή απουσία διαλύτη και ακολουθεί ο πολυμερισμός των μονομερών έπειτα από την αντίδρασή τους με το μέσο του σκληρυντή σε υψηλή θερμοκρασία. Στα πλαίσια της τεχνικής, όπως και στην τεχνική της ανάμειξης σε διάλυμα, οι νανοσωλήνες συχνά τροποποιούνται για την καλύτερη διασκόρπισή τους στη μήτρα. Σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να σχηματιστούν ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των τροποποιημένων νανοσωλήνων και της πολυμερικής μήτρας βελτιώνοντας, αισθητά τις μηχανικές ιδιότητες των νανοςύνθετων. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τη παρασκευή νανοςύνθετων με θερμοσκληρυνόμενη πολυμερική μήτρα, κυρίως εποξειδική ρητίνη [9,27].

Κεφάλαιο 3

Πειραματικές τεχνικές και διατάξεις

3.1 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, έχει τα θεμέλια της στις εξισώσεις του Maxwell και εν γένει περιγράφει την αλληλεπίδραση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με την ύλη, που σχετίζεται με την παρουσία υποκείμενων μοριακών μηχανισμών [36]. Σκοπός των περισσότερων πειραματικών μεθόδων, είναι η μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς δοκιμίων, μέσω του υπολογισμού των μεγεθών $\varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon''(\omega)$. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μέτρηση χαρακτηριστικών μεγεθών ηλεκτρικού κυκλώματος, τμήμα του οποίου είναι ο πυκνωτής στους σπλισμούς του οποίου τοποθετείται το διηλεκτρικό υλικό, ενώ στα άκρα του εφαρμόζεται εναλλασσόμενη ή βηματική τάση [37].

Στη διηλεκτρική φασματοσκοπία (Dielectric Relaxation Spectroscopy- DRS), το υλικό μελέτης τοποθετείται ανάμεσα στους σπλισμούς ενός πυκνωτή και χαρακτηρίζεται ως προς τη διηλεκτρική συμπεριφορά του, έπειτα από την απόκριση σε εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου συχνότητας ω . Η εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης $V^*(\omega)$ και η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση $Z^*(\omega)$, συνδέονται μέσω της σχέσης 3.1 [38].

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (3.1)$$

Επομένως, μέσω της πειραματικής αυτής μεθόδου, μετριέται η τιμή της έντασης του ρεύματος που προκύπτει από την εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης και υπολογίζεται η τιμή της εμπέδησης. Ακολούθως, μέσω της εμπέδησης μπορεί να υπολογιστεί η μιγαδική χωρητικότητα $C^*(\omega)$ και η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση, μέσω των σχέσεων 3.2 και 3.3.

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (3.2)$$

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) \cdot C_0 \quad (\text{για ομογενές διηλεκτρικό}) \quad (3.3)$$

Όπου C_0 η χωρητικότητα του κενού πυκνωτή.

Τελικά, ο υπολογισμός της εμπέδησης, η οποία μειώνεται λόγω κινητοποίησης των μηχανισμών μέσω της εφαρμοζόμενης τάσης, οδηγεί στον υπολογισμό της σύνθετης διηλεκτρικής συνάρτησης και ακολουθεί η ανάλυση της τελευταίας, στο πραγματικό (ε') και στο φανταστικό (ε'') μέρος της.

Σημειώνεται ότι το πραγματικό μέρος αφορά την ηλεκτρική ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό, ενώ το φανταστικό μέρος αφορά τις απώλειες ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας.

Στην περίπτωση όπου μελετάται υλικό, του οποίου η τεχνολογική χρήση στηρίζεται στις ηλεκτρικές του ιδιότητες [38], όπως είναι τα αγώγιμα πολυμερή και τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, απαιτείται η μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του. Η αγωγιμότητα ενός δοκιμίου σχετίζεται με το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης και προκύπτει από κινήσεις ελεύθερων και ημιελεύθερων φορτίων μέσα στο υλικό. Η σύνδεση του πραγματικού μέρους της σύνθετης αγωγιμότητας με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, εκφράζεται μέσω της σχέσης 3.4. Η αγωγιμότητα συνεχούς πεδίου σ_{dc} η οποία είναι σταθερή και πρακτικά ανεξάρτητη της συχνότητας, αντιστοιχεί στην τιμή της αγωγιμότητας σ'_{ac} για μικρές τιμές συχνότητας πεδίου.

$$\sigma'_{ac}(\omega) = \varepsilon''(\omega) \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \quad (3.4)$$

Όπου ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

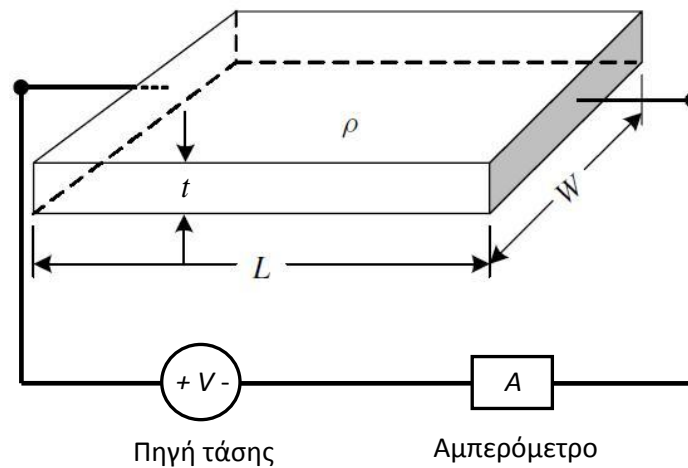
Στα υλικά μέσης τιμής αγωγιμότητας εύρους 10^{-10} - 10^{-2} S/cm, το φάσμα της αγωγιμότητας εναλλασσομένου ρεύματος σ_{ac} συναρτήσει της συχνότητας ω , δίνει σημαντικές πληροφορίες ως προς τη συμμετοχή των επιμέρους μηχανισμών αγωγιμότητας. Ειδικότερα, μπορεί να πραγματοποιηθεί η διάκριση της αγωγιμότητας συνεχούς πεδίου σ_{dc} , η οποία οφείλεται σε κινήσεις κυρίως ελεύθερων ή ημιελεύθερων φορτίων (dc πλατώ), από την αγωγιμότητα εναλλασσομένου η οποία περιλαμβάνει κινήσεις προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων. Με αυτόν τον τρόπο εντοπίζεται η κρίσιμη συχνότητα μετάβασης, από την ac αγωγιμότητα στη dc αγωγιμότητα.

Συνολικά λοιπόν, η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι μια πολύ σημαντική τεχνική μελέτης της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής απόκρισης υλικών, σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (10^{-5} - 10^{10} Hz) και θερμοκρασιών, υπό την εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η απόκριση του υλικού προκύπτει από διάφορες συνιστώσες: παρακολούθηση των εναλλαγών του πεδίου από τα δέσμια φορτία μέσω του προσανατολισμού τους, ημιελεύθερα φορτία των οποίων η κίνηση οδηγεί στη δημιουργία πόλωσης και μακροσκοπικές κινήσεις ελεύθερων φορτίων κατά μήκος του υλικού. Επίσης, μέσω κατάλληλων μοντέλων και εξισώσεων, πραγματοποιείται η ανάλυση, η αντιστοίχιση και η κατανόηση των επιμέρους τρόπων απόκρισης του υλικού, όπως για παράδειγμα ο διαχωρισμός των μηχανισμών που οφείλονται σε ανεξάρτητες κινήσεις από εκείνους που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων, π.χ. υαλώδης μετάβαση [38]. Στα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερών, τα οποία αποτελούν το κύριο αντικείμενο μελέτης, η διηλεκτρική φασματοσκοπία δίνει τη δυνατότητα παρατήρησης της διεύθυνσης των αγώγιμων εγκλεισμάτων, που επιτυγχάνεται με ανάλυση της διασποράς της διηλεκτρικής σταθεράς και της αγωγιμότητας ac, σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι ένας αναλυτής Alpha (Novocontrol, Germany), ενώ το εύρος των συχνοτήτων στις μετρήσεις ορίστηκε από 10^{-1} ως 10^6 Hz, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.2 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας σ σε ένα υλικό, θα πρέπει αρχικά να μετρηθεί η αντίσταση R που εμφανίζει, όταν εφαρμόζεται σε αυτό ρεύμα I από μια πηγή ρεύματος, ή διαφορά δυναμικού V από μια πηγή τάσης. Στην πρώτη περίπτωση μετριέται η διαφορά δυναμικού στα άκρα του δοκιμίου, με χρήση παράλληλα συνδεδεμένου βολτομέτρου, ενώ στη δεύτερη περίπτωση μετριέται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το δοκίμιο, με χρήση σειριακά συνδεδεμένου αμπερομέτρου. Και στις δύο περιπτώσεις, η αντίσταση υπολογίζεται μέσα από το νόμο του Ohm: $R=V/I$. Ακολούθως, απαιτείται ο υπολογισμός της ειδικής αντίστασης του υλικού ρ , όπου πρέπει να ληφθεί υπόψη η γεωμετρία του δοκιμίου [39]. Συνήθως τα προς εξέταση δείγματα έχουν γεωμετρία παραλληλόγραμης ράβδου (Σχ. 3.1).



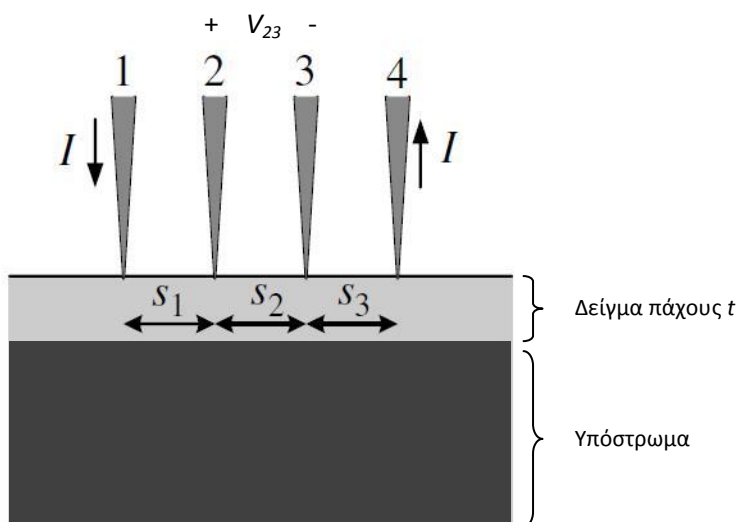
Σχήμα 3.1. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου των δύο επαφών, για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης ρ του εξεταζόμενου υλικού [39].

Η ειδική αντίσταση ρ υπολογίζεται μέσα από τη σχέση:
$$\rho = \frac{R \cdot w \cdot t}{l} \quad (3.5)$$

Όπου w το πλάτος του δείγματος, t το ύψος του και l το μήκος του. Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ προκύπτει εύκολα από τη σχέση $\sigma=1/\rho$. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως μέθοδος των δύο επαφών. Θα πρέπει στα πλαίσια της μεθόδου να λαμβάνεται υπόψη το σφάλμα που υπεισέρχεται, από την αντίσταση των συρμάτων και την αντίσταση επαφής ανάμεσα στο υλικό και τα ηλεκτρόδια.

Η μέθοδος των τεσσάρων επαφών, είναι μια εναλλακτική και πιο σύγχρονη μέθοδος υπολογισμού της ειδικής αντίστασης δειγμάτων, καθώς η πτώση τάσης στην αντίσταση των συρμάτων και στην αντίσταση επαφής είναι αμελητέες και μπορούν να μην ληφθούν υπόψη [39]. Στη μέθοδο αυτή, έρχονται σε επαφή τέσσερις συνευθειακές και ισαπέχουσες αγωγίμες επαφές σε γεωμετρία ακίδας, με την επιφάνεια του δοκιμίου. Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.2, μέσω των

εξωτερικών επαφών εφαρμόζεται ρεύμα σταθερής έντασης και μέσω των εσωτερικών επαφών μετρείται η διαφορά δυναμικού στο υλικό.



Σχήμα 3.2. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου των τεσσάρων επαφών για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης ρ του εξεταζόμενου υλικού ($s_1=s_2=s_3=s$) [39].

Η ειδική αντίσταση υπολογίζεται από τη σχέση:
$$\rho = 2\pi \cdot F \cdot s \cdot \frac{V}{I} \quad (3.6)$$

Όπου V η τάση, I η ένταση του εφαρμοζόμενου ρεύματος, s η απόσταση ανάμεσα στις ακίδες και F ο διορθωτικός παράγοντας που λαμβάνει υπόψη το πάχος t του δείγματος και την απόσταση από τις άκρες του δοκιμίου. Στην περίπτωση όπου μελετώνται λεπτά δείγματα, ο διορθωτικός παράγοντας υπολογίζεται από την απλή σχέση 3.7.

$$F = \frac{t/s}{2\ln(2)} \quad (3.7)$$

Η μέθοδος των τεσσάρων επαφών, βρίσκει σημαντική εφαρμογή στη μέτρηση της ειδικής αντίστασης δοκιμίων, τα οποία έχουν τη μορφή λεπτού υμενίου και είναι εναποτεθειμένα είτε σε αγώγιμο είτε σε μονωτικό υπόστρωμα.

Το σύνολο των μετρήσεων της αντίστασης, που οδήγησαν στον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συνεχούς πεδίου, πραγματοποιήθηκαν μέσω της μεθόδου των δύο επαφών με χρήση της διάταξης 2400 source-meter, KEITHLEY.

3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελεί ένα ισχυρότατο εργαλείο ακριβούς μελέτης υλικών και διατάξεων, που αποτελούνται από δομές της τάξης έως και λίγων νανομέτρων. Στην περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy- SEM), τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια αλλά και με το εσωτερικό των υπό εξέταση δοκιμίων σε μικρό βάθος, οδηγώντας στη λήψη πληροφοριών σχετικά με το ανάγλυφο της επιφάνειας και τη χημική σύσταση του δοκιμίων [40]. Η ηλεκτρονική δέσμη αποτελείται από ηλεκτρόνια τα οποία παράγονται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμιονικής εκπομπής και επιταχύνονται μέσω υψηλού δυναμικού, με ενέργεια 1-40 keV. Η δέσμη εστιάζεται και κατευθύνεται προς το δείγμα μέσω της διέλευσής της από ένα σύστημα Η/Μ φακού, ενώ μετακινείται με τη βοήθεια πηνίων απόκλισης. Αφού η δέσμη εστιαστεί στο δείγμα, ακολουθεί η σάρωσή του με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης.

Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια προσπίπτουν πάνω στο δείγμα, οδηγώντας σε πλήθος σκεδάσεων μέχρι να χάσουν όλη την ενέργειά τους. Κάποια από τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης, μπορούν να καταγραφούν εκτός του δείγματος μέσω ανιχνευτών και σε αυτά συγκαταλέγονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια κατά Rutherford και οι ακτίνες Χ. Ο χαρακτηρισμός της επιφάνειας του δείγματος προκύπτει από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την περιοχή κοντά στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτά παράγονται καθώς η δέσμη σαρώνει το δείγμα και καταμετρώνται από κατάλληλο ανιχνευτή. Το πλήθος τους καθορίζει το βαθμό φωτεινότητας στη CRT οθόνη μεγέθυνσης, της οποίας κατάλληλη κηλίδα κινείται συγχρόνως με την αρχική δέσμη και η οποία συνδέεται με τον ανιχνευτή. Ομοίως και οι υπόλοιποι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης καταγράφονται από εξειδικευμένους ανιχνευτές. Οι εικόνες που λαμβάνονται παρουσιάζουν μεγάλο βάθος πεδίου, δίνοντας την τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής κάτω από την επιφάνεια του δοκιμίου. Συνολικά λοιπόν μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, μελετάται η μορφολογία, η δομή και η σύσταση του υλικού στην επιφάνεια του, αλλά και σε μικρό βάθος.

Στην περίπτωση που μελετώνται δείγματα διηλεκτρικής συμπεριφοράς, απαιτείται η κατάλληλη προετοιμασία τους διότι δεν παρέχουν μονοπάτι γείωσης, με αποτέλεσμα την ηλεκτροστατική φόρτισή τους όταν εκτεθούν στην ηλεκτρονική ακτίνα [41]. Συνέπεια του φαινομένου είναι η παραμόρφωση ή οι διακυμάνσεις στην ένταση της εικόνας. Λύση αποτελεί η επικάλυψη της επιφάνειας τους με ένα λεπτό φιλμ μεταλλικού υλικού (χρυσός, χρώμιο) ή αγώγιμου άνθρακα. Κατάλληλες μέθοδοι εναπόθεσης είναι η εξάχνωση υπό κενό και η τεχνική εκτίναξης ή βομβαρδισμού (sputtering). Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια που προσκρούουν στο δείγμα, είτε σκεδάζονται προς καταγραφή από τον ανιχνευτή, είτε άγονται από το γειωμένο ηλεκτρόδιο. Η τοποθέτηση του δείγματος πάνω στη μεταλλική βάση του δειγματοφορέα, πραγματοποιείται με χρήση αγώγιμης συγκολλητικής ουσίας, για τη δημιουργία καλής ηλεκτρικής επαφής με το ηλεκτρόδιο που γειώνεται.

Οι μετρήσεις SEM πραγματοποιήθηκαν με χρήση μικροσκοπίου FEI LEO COMPANY Nova NanoSEM 230, ενώ το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων που παράγονται από το κανόνι, κυμαινόταν από 4 ως 5 kV.

3.4 Μετρήσεις πάχους δοκιμίων

Η εναπόθεση λεπτού υμενίου ενός υλικού μελέτης σε υπόστρωμα, απαιτεί κατά κανόνα τη μέτρηση του πάχους του. Π.χ. για τη διηλεκτρική μελέτη ενός νανοσύνθετου πολυμερούς, το υλικό τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων σε διάταξη πυκνωτή και είναι απαραίτητη η γνώση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του. Χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι για τη μέτρηση του πάχους δοκιμίων, μια εκ των οποίων είναι η τεχνική χρήσης της διάταξης του προφιλόμετρου.

Το προφιλόμετρο (profilometer) είναι ένα όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ύψους των βημάτων ή του βάθους των κοιλάδων, πάνω στην επιφάνεια ενός δοκιμίου. Οι μετρήσεις αυτές απαιτούν ιδιαίτερη ακρίβεια, ειδικότερα όταν πρόκειται για μελέτη λεπτών υμενίων, όπου οι υψομετρικές διαφορές που μετρώνται είναι της τάξης του μικρομέτρου ή του νανομέτρου. Η λειτουργία του συστήματος του προφιλόμετρου βασίζεται στην γραφίδα, η οποία έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος, ασκώντας ιδιαίτερα μικρή δύναμη [42]. Κατά τη διαδικασία μέτρησης η γραφίδα σύρεται πάνω στο δείγμα, σαρώνοντας μια ευθεία διαδρομή στην επιφάνειά του και παράλληλα εντοπίζει τις αλλαγές στο ύψος της επιφάνειας. Το σύστημα της γραφίδας είναι συνδεδεμένο με κατάλληλη κάμερα μεταβλητής μεγέθυνσης, που επιτρέπει την από το χρήστη τοποθέτηση της γραφίδας στην επιφάνεια του δείγματος. Μέσω κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος χειρισμού, καθορίζεται το μήκος και η ταχύτητα σάρωσης. Η εκκίνηση της σάρωσης, συνοδεύεται από την έναρξη της καταγραφής και απεικόνισης των υψομετρικών βημάτων σε διάγραμμα, ενώ με το πέρας της σάρωσης, το διάγραμμα ολοκληρώνεται με δυνατότητα ανάλυσης και αποθήκευσής του.

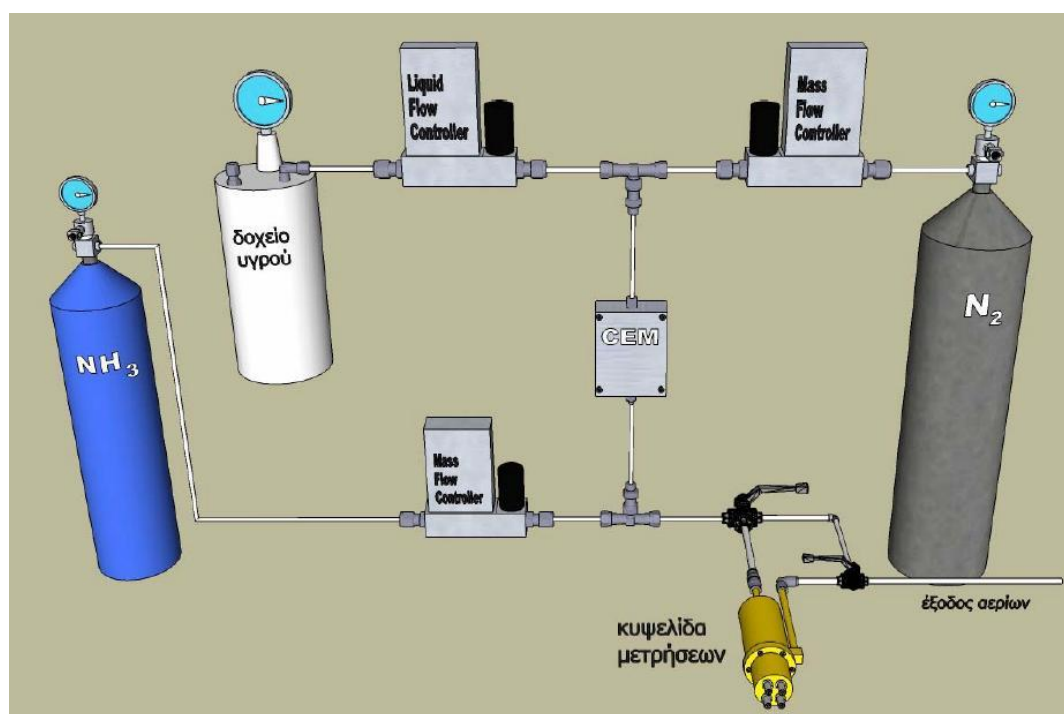
Το προφιλόμετρο, μέσω του οποίου πραγματοποιήθηκε η μέτρηση του πάχους των δειγμάτων στην παρούσα εργασία, είναι το Dektak 150 stylus surface profiler (Veeco). Σημαντικό μέρος του αποτελεί η τράπεζα τοποθέτησης του δείγματος, όπου επιτρέπει τη μετακίνηση κατά τους άξονες x και y κατά ± 50.8 mm, αλλά και τη χειροκίνητη ρύθμιση της γωνίας κλίσης της τράπεζας [42]. Δίνεται η δυνατότητα μελέτης δειγμάτων με πάχος έως και 90 mm και διάμετρο έως και 200 mm, πραγματοποιώντας εκτεταμένες σαρώσεις της γραφίδας έως και 55 mm. Η διάταξη αυτή πραγματοποιεί ακριβείς μετρήσεις βημάτων ύψους μικρότερου από 1 nm, ενώ παρέχεται επαναληψιμότητα των μετρήσεων κατά 0.6 nm.

3.5 Διάταξη χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων αερίων

Ο έλεγχος της απόδοσης ενός χημικού αισθητήρα πραγματοποιείται μέσω της παρατήρησης της συμπεριφοράς του, κατά την έκθεσή του σε ελεγχόμενο περιβάλλον αερίου. Συγκεκριμένα, μελετώνται οι τιμές αλλά και οι μεταβολές των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τον αισθητήρα και μπορεί να ληφθεί πλήθος πληροφοριών για τη μετέπειτα λειτουργία τους. Επομένως, απαιτείται η διάθεση κατάλληλης διάταξης για τη λήψη έγκυρων και ακριβών αποτελεσμάτων που αφορούν την απόκριση, την ευαισθησία, την επιλεκτικότητα, το χρόνο απόκρισης και αποκατάστασης και πλήθος άλλων παραμέτρων. Όπως διαφαίνεται, η διάταξη αυτή θα πρέπει να επιτρέπει τη δημιουργία αέριων μιγμάτων γνωστής και προκαθορισμένης περιεκτικότητας,

καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, ενώ θα πρέπει η διαδικασία αυτή να είναι ακριβής, σταθερή και επαναλήψιμη.

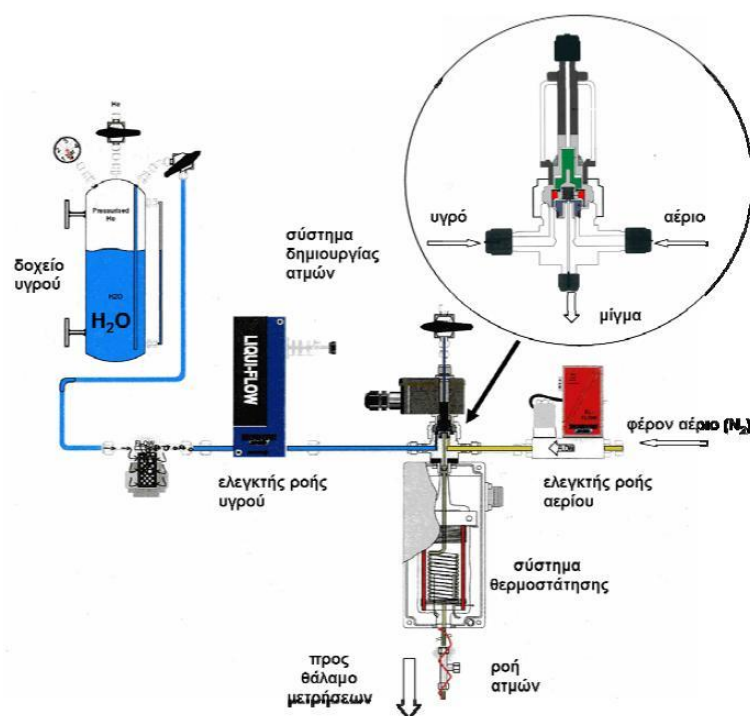
Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται μέσω κατάλληλου συστήματος ανάμειξης αερίων, το οποίο επιτρέπει την παροχή αέριων μιγμάτων με καθορισμένη περιεκτικότητα σε αναλύτη, στο θάλαμο τοποθέτησης του ευαίσθητου υλικού. Το σύστημα αυτό, αποτελείται από ένα μετρητή/ελεγκτή ροής αερίου (Mass Flow Controller) που ρυθμίζει τη ροή του φέροντος αερίου (N_2), με εύρος 20 ml/min ως 1000 ml/min, ένα μετρητή/ελεγκτή ροής υγρού (Liquid Flow Controller) με εύρος 40 mg/h ως 2 g/h, ένα μετρητή/ελεγκτή ροής αερίου (Mass Flow Controller) [43] για τη ρύθμιση της ροής του αερίου αναλύτη (NH_3 - αμμωνία), εύρους από 20 μ l/min ως 1 ml/min και τέλος από μια συσκευή δημιουργίας ατμών (Controlled Evaporation and Mixing- CEM) (Σχ. 3.3). Οι επιμέρους συνδέσεις, οι βαλβίδες και οι σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν στη διάταξη, είναι από ανοξείδωτο ατσάλι και τεφλόν.



Σχήμα 3.3. Διάταξη για τον έλεγχο και τον χαρακτηρισμό χημικών αισθητήρων αερίων. Περιλαμβάνει ένα σύστημα που επιτρέπει τη σύνθεση αέριων μιγμάτων, με προκαθορισμένη περιεκτικότητα σε αναλύτη και μια κυψελίδα τοποθέτησης του δείγματος και λήψης ηλεκτρικών μετρήσεων [1*].

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται το υποσύστημα της διάταξης που ορίζεται ως το σύστημα ελεγχόμενης εξάτμισης και μίξης (Controlled Evaporator Mixer- CEM). Στο CEM δημιουργούνται οι ατμοί των υγρών, στα οποία πρόκειται να μελετηθεί η απόκριση του αισθητήρα. Το υγρό αρχικά τοποθετείται σε ανοξείδωτο αεροστεγές δοχείο, όπου η πίεση που υφίσταται στην επιφάνειά του είναι 1 bar. Η επιφανειακή πίεση προέρχεται από την παρουσία αδρανούς αερίου, ενώ ελέγχεται μέσω του μανομέτρου του δοχείου του υγρού και του μειωτήρα που βρίσκεται στην έξοδο της

φιάλης του αδρανούς αερίου. Η πίεση στην επιφάνεια του υγρού θα πρέπει να παραμένει αμετάβλητη, έτσι ώστε να επιτευχθεί η σταθερή κατευθυνόμενη οδήγηση του αερίου στον ελεγκτή ροής υγρού, χωρίς αυξομειώσεις στην πίεση. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή πίεσης στο υγρό είναι το ήλιο (He), καθώς παρουσιάζει την ιδιότητα της μικρότερης διαλυτότητας στο νερό, συγκριτικά με άλλα αδρανή αέρια.



Σχήμα 3.4. Σχηματική απεικόνιση του υποσυστήματος ελεγχόμενης εξάτμισης και μίξης (CEM) για τη δημιουργία υδρατμών και ατμών από οργανικούς διαλύτες [1*].

Παράλληλα με τη ρύθμιση της ροής του υγρού, ρυθμίζεται και η ροή του φέροντος αερίου (άζωτο N_2) για να προκύψει αέριο μίγμα ελεγχόμενης συγκέντρωσης, σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές συνθήκες. Το υγρό μεταφέρεται μαζί με το φέρον αέριο στο CEM, όπου λαμβάνει χώρα η ανάμειξη και η εξάτμιση [43]. Στο θάλαμο εξάτμισης και μίξης, περιέχεται σύστημα θερμοστάτησης μέσω του οποίου επιτυγχάνονται τιμές θερμοκρασίας που κυμαίνονται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ως τους 200 °C. Η διαδικασία εξαγωγής κατάλληλης και προκαθορισμένης ποσότητας υδρατμών ή ατμών οργανικών διαλυτών, καθώς και η προώθησή τους στο θάλαμο τοποθέτησης του ευαίσθητου δείγματος, είναι μια ταχεία διαδικασία υψηλής ακρίβειας και επαναληψιμότητας.

Ο έλεγχος και ο καθορισμός των ροών στους ελεγκτές και η ρύθμιση της θερμοκρασίας, πραγματοποιείται μέσω κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος FlowView (Bronkhorst). Μέσω του υπολογιστικού προγράμματος, δίνεται στο χρήστη η δυνατότητα μέτρησης και παρακολούθησης των ροών σε πραγματικό χρόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος, αφού

προηγούμενως έχει θέσει την αρχική τιμή σε κάθε όργανο (set-point). Η μελέτη της συμπεριφοράς ενός χημικού αισθητήρα παρουσία αερίου αναλύτη, καθίσταται ακριβής όταν είναι ακριβής η σύσταση του τελικού μίγματος στο οποίο εκτίθεται ο αισθητήρας. Αυτό πραγματοποιείται όταν καθορίζεται με ακρίβεια η τιμή της ροής του μελετώμενου διαλύτη και του φέροντος αερίου που αναμειγνύονται. Συνεπώς, είναι αναγκαία η γνώση της σχέσης μεταξύ της μονάδας μέτρησης ml/min της ροής του φέροντος αερίου και της μονάδας μέτρησης g/h της ροής του υγρού (αερίου αναλύτη). Παράλληλα απαιτείται η συσχέτιση της συγκέντρωσης στο προκύπτον μίγμα με τις συνήθεις μονάδες που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες εφαρμογές. Π.χ. για την αίσθηση υγρασίας, αναφερόμαστε στην επι τοις εκατό σχετική υγρασία (%Relative humidity - %RH), επομένως θα πρέπει να πραγματοποιηθεί η μετατροπή της σε g/h ή ml/min, για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό ενός αισθητήρα. Για την κατανόηση της διαδικασίας αυτής, παρουσιάζεται το ακόλουθο παράδειγμα:

- Σε ατμοσφαιρική πίεση, στους 80 °C, 2 lt/min αερίου πρέπει να υγροποιηθούν. Ζητείται η ροή του νερού για να επιτευχθεί σχετική υγρασία 50% RH. Δίνεται ότι η τάση κορεσμένων υδρατμών στους 80 °C είναι 473.3 mbar σύμφωνα με τη βαθμονόμηση της Fluidat.

Η ατμοσφαιρική πίεση (1 atm) αντιστοιχεί σε πίεση 1013.25 mbar.

Το γραμμομοριακό κλάσμα για περιβάλλον υγρασίας 100% RH δίνεται:

$$X = \frac{\text{τάση κορεσμένων υδρατμών}}{\text{ατμοσφαιρική πίεση} - \text{τάση κορεσμένων υδρατμών}} = \frac{473.3 \text{ mbar}}{(1013.25 - 473.3) \text{ mbar}} = 0.876$$

Άρα, σε ροή αερίου 2 lt/min, η ροή κορεσμένων υδρατμών (100% RH) είναι:

$$\Phi_{\text{water}} = X \cdot \Phi_{\text{gas}} = 0.876 \cdot 2 = 1.752 \text{ lt / min}$$

Η μετατροπή από lt/min σε g/h, όπου μετράται και καθορίζεται η ροή του υγρού από το υπολογιστικό πρόγραμμα, στην προκειμένη περίπτωση του νερού, γίνεται ως εξής:

Θεωρώντας το σύστημα των υδρατμών ως ιδανικό αέριο, 1 mol του αερίου αυτού έχει όγκο 22.4 lt. Επίσης 1 mol νερού έχει μάζα 18 g, ενώ τέλος 1 ώρα περιέχει 60 λεπτά. Επομένως μπορούμε να γράψουμε:

$$\frac{\left(1.752 \frac{\text{lt}}{\text{min}}\right) \cdot \left(18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \cdot \left(60 \frac{\text{min}}{\text{h}}\right)}{\left(22.4 \frac{\text{lt}}{\text{min}}\right)} = 83.5 \text{ g / h}$$

Στην περίπτωση του μίγματος με 50% RH, υπολογίζεται η τάση των υδρατμών από τον ορισμό της σχετικής υγρασίας:

$$\%RH = \frac{\text{τάση υδρατμών}}{\text{τάση κορεσμένων υδρατμών}} \cdot 100 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \%RH = \frac{e}{e_s} \cdot 100 \Rightarrow e = \frac{50 \cdot e_s}{100} \Rightarrow e = \frac{50 \cdot 473.3}{100} \Rightarrow e = 236.6 \text{ mbar}$$

Όμοια με άνωθι, υπολογίζεται το γραμμομοριακό κλάσμα και η ροή του νερού σε lt/min και g/h :

$$X = \frac{236.6}{1013.25 - 236.6} = 0.305$$

και

$$\Phi_{water} = X \cdot \Phi_{gas} = 0.305 \cdot 2 = 0.61 \text{ lt / min} \quad \text{ή}$$

$$\frac{\left(0.61 \frac{lt}{min}\right) \cdot \left(18 \frac{g}{mol}\right) \cdot \left(60 \frac{min}{h}\right)}{\left(22.4 \frac{lt}{min}\right)} = 29.41 \text{ g / h}$$

Προέκυψε λοιπόν ότι 50% RH αντιστοιχεί σε ροή νερού 29.41 g/h.

Ο έλεγχος και ο χαρακτηρισμός των χημικών αισθητήρων, πραγματοποιείται μετά την τοποθέτησή τους σε κατάλληλα διαμορφωμένη κυψελίδα, στην οποία καταλήγει το αέριο μίγμα για την αλληλεπίδραση με την ευαίσθητη επιφάνειά τους. Η κυψελίδα επιτρέπει τη λήψη ηλεκτρικών μετρήσεων σε καθορισμένες συνθήκες. Αποτελείται από ένα ακίνητο κυλινδρικό θάλαμο με εσωτερική διάμετρο 5 cm, στο οποίο περιέχονται η είσοδος και έξοδος του αέριου μίγματος και ένα κινητό μέρος που αποτελεί το καπάκι του θαλάμου. Το κινητό μέρος βιδώνεται στον ακίνητο θάλαμο και επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση και η αεροστεγής εφαρμογή τους. Στην εσωτερική πλευρά του κινητού μέρους, περιέχεται ο δειγματοφορέας και τέσσερα ενσωματωμένα επιχρυσωμένα ηλεκτρόδια, για τη δημιουργία επαφών με την επιφάνεια του δοκιμίου. Μέσω του τοιχώματος της κεφαλής της κυψελίδας, τα ηλεκτρόδια καταλήγουν σε αντίστοιχα τέσσερις επαφές BNC, μέσω των οποίων γίνεται η σύνδεση με τις συσκευές και η ολοκλήρωση του κυκλώματος, για τη λήψη ηλεκτρικών μετρήσεων. Επειδή τα ορειχάλκινα μέρη της κυψελίδας έρχονται σε επαφή με το αέριο μίγμα, απαιτείται η επιχρυσωσή τους πριν τη συναρμολόγηση για να παραμένουν αδρανή. Κατασκευαστικές λεπτομέρειες είναι ότι ο όγκος του θαλάμου μετρήσεων είναι 60 cm^3 , ενώ τα ηλεκτρόδια των επαφών απέχουν μεταξύ τους 7 mm με δυνατότητα

χειροκίνητης μετακίνησης καθ' ύψος και κατ' επέκταση και ρύθμισης της εφαρμοζόμενης πίεσης στο δοκίμιο. Το μήκος του δοκιμίου που μελετάται θα πρέπει να κυμαίνεται από 1 cm ως 3 cm, ενώ η συμμετοχή των τεσσάρων ηλεκτροδίων στις ηλεκτρικές μετρήσεις, δίνει τη δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου των τεσσάρων επαφών. Στην πιο απλή περίπτωση, η λήψη ηλεκτρικών μετρήσεων πραγματοποιείται με χρήση των δύο ηλεκτροδίων (μέθοδος δύο επαφών), όπου είναι εφικτή η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Επίσης είναι εφικτή και η μελέτη πιο πολύπλοκων δομών εναποτιθέμενων σε πλακέτα τυπωμένων κυκλωμάτων (printed circuit board- PCB), η οποία ωστόσο θα πρέπει αφενός να έχει κατάλληλες διαστάσεις για την είσοδο στο θάλαμο της κυψελίδας και αφετέρου θα πρέπει να διαθέτει μεταλλικές περιοχές για την δημιουργία επαφών με τα ηλεκτρόδια, για την ακόλουθη σύνδεση με τα όργανα λήψης ηλεκτρικών μετρήσεων. Στη διάταξη χαρακτηρισμού αισθητήρων, υπάρχει η δυνατότητα οδήγησης του αέριου μίγματος είτε στην κυψελίδα, είτε κατευθείαν στην έξοδο της διάταξης μέσω διασυνδέσεων παράκαμψης (bypass), ρυθμίζοντας κατάλληλα τη θέση της τρίοδης βαλβίδας που βρίσκεται μετά το σύστημα ελεγχόμενης εξάτμισης και μίξης και πριν την είσοδο της κυψελίδας. Επομένως, δίνεται η δυνατότητα ελέγχου της περιεκτικότητας του μίγματος του αέριου αναλύτη, πριν την είσοδό του στο θάλαμο για τη λήψη μετρήσεων.

Η λήψη των τιμών ηλεκτρικής αντίστασης για το δείγμα μελέτης, απαιτεί αρχικά τη ρύθμιση των παραμέτρων του πειράματος, αλλά και την καταγραφή και αποθήκευση των μετρήσεων για περαιτέρω μελέτη. Οι διαδικασίες αυτές πραγματοποιούνται μέσω υπολογιστή και συγκεκριμένα με τη βοήθεια προγράμματος με το λογισμικό LabView. Το πρόγραμμα αυτό παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής των μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου και την κατασκευή διαγράμματος, όπου παρουσιάζονται οι μεταβολές της μετρούμενης αντίστασης σε πραγματικό χρόνο (real-time measurements).

Κεφάλαιο 4

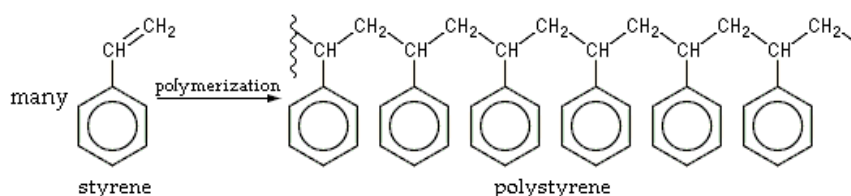
Πολυμερικά υλικά μήτρας αγωγίμων νανοσύνθετων

Η λειτουργία και η απόδοση των περισσότερων χημικών αισθητήρων αερίων, συνδέεται με την αλληλεπίδραση του ευαίσθητου υλικού του υποδοχέα με τα μόρια του αερίου αναλύτη, όταν εκείνο εκτίθεται στο περιβάλλον του αερίου. Σε πολλές εφαρμογές, το ρόλο του ευαίσθητου υλικού αναλαμβάνει κατάλληλα παρασκευασμένο αγωγίμο νανοσύνθετο υλικό, αποτελούμενο από πολυμερική μήτρα και αγωγίμο έγκλεισμα νανοσκοπικής κλίμακας. Ανάλογα με το αέριο στο οποίο επιδιώκεται η επιλεκτικότητα του αισθητήρα, το μηχανισμό αίσθησης του οποίου γίνεται εκμετάλλευση, αλλά και πλήθος άλλων παραμέτρων και συνθηκών, επιλέγεται ο τύπος του εγκλείσματος, το πολυμερικό υλικό της μήτρας αλλά και η μέθοδος παρασκευής και τροποποίησης του νανοσύνθετου υλικού. Ειδικότερα για τις πολυμερικές μήτρες, η απόκριση και η ευαισθησία του αισθητήρα είναι υψηλή για τους καλούς διαλύτες της μήτρας, ενώ επίσης είναι επιθυμητή η χρήση μητρών, οι οποίες στη θερμοκρασία αίσθησης βρίσκονται στην ιζωδοελαστική κατάσταση. Μια επιπρόσθετη παράμετρος που πρέπει κατά περίπτωση να λαμβάνεται υπόψη, είναι το πόσο υδροφιλική ή υδροφοβική είναι η πολυμερική μήτρα, π.χ. για την ανίχνευση υγρασίας προτιμητέα είναι η χρήση μήτρας με υψηλό ποσοστό υδροφιλικότητας. Εν γένει, ένα πολύ μεγάλο πλήθος πολυμερικών υλικών χρησιμοποιούνται ως μήτρες σε εφαρμογές αίσθησης αερίων. Ακολουθώς, αναφέρονται τα χαρακτηριστικά της υδρόφοβης και της υδρόφιλης πολυμερικής μήτρας που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, οι οποίες είναι το πολυστυρένιο (Polystyrene) και το πολυμερικό υλικό Nafion, αντίστοιχα.

4.1 Πολυστυρένιο

Το πολυστυρένιο PS (πολυφαινυλαιθένιο) ανακαλύφθηκε από τον Eduard Simon το 1839 και αποτελεί σήμερα ένα από τα πλέον γνωστά πολυμερή, που χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών, είτε ως απομονωμένο υλικό, είτε ως συστατικό για την παραγωγή συμπολυμερών, σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών. Το πολυστυρένιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας με χημικό τύπο $(C_8H_8)_n$, ενώ παράγεται έπειτα από τη χημική διαδικασία πολυμερισμού του μονομερούς στυρενίου (Σχ. 4.1). Ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών πολυμερών, ιδιότητα η οποία συνδέεται με το μεγάλο μοριακό βάρος που παρουσιάζει (100.000- 400.000), αλλά και με το στοίβαγμα των αρωματικών δακτυλίων από τους οποίους αποτελείται [44]. Οι μεγάλοι μήκους πολυμερικές αλυσίδες που συνιστούν το PS, αλληλεπιδρούν με μικρής εμβέλειας ελκτικές δυνάμεις Van der Waals. Κατά τη θέρμανσή του υλικού οι αλυσίδες υιοθετούν διαμορφώσεις μεγαλύτερου βαθμού, με αποτέλεσμα την εξασθένηση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, δίνοντας στο υλικό ευκαμψία και ελαστικότητα. Συγκεκριμένα, κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_g \sim 100^\circ C$), το PS συναντάται στην υαλώδη

κατάσταση και πάνω από την τιμή αυτή το πολυστυρένιο γίνεται ρευστό, ενώ αν επαναψυχθεί επιστρέφει στην υαλώδη κατάσταση. Σε θερμοκρασία δωματίου λοιπόν, το πολυστυρένιο είναι στερεό-υαλώδες πλαστικό το οποίο χαρακτηρίζεται από ακαμψία. Μερικές από τις πιο κοινές εφαρμογές χρήσης του πολυστυρενίου, είναι εκείνες που αφορούν την παραγωγή πλαστικών θηκών CD και DVD, πλαστικών ποτηριών και σερβίτσων, ενώ επίσης χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ως υλικό συσκευασίας, αλλά και ως μονωτικό υλικό.



Σχήμα 4.1. Πολυμερισμός στυρενίου για την παραγωγή πολυστυρενίου PS, με σχηματική απεικόνιση της χημικής δομής τους [wikipedia.org].

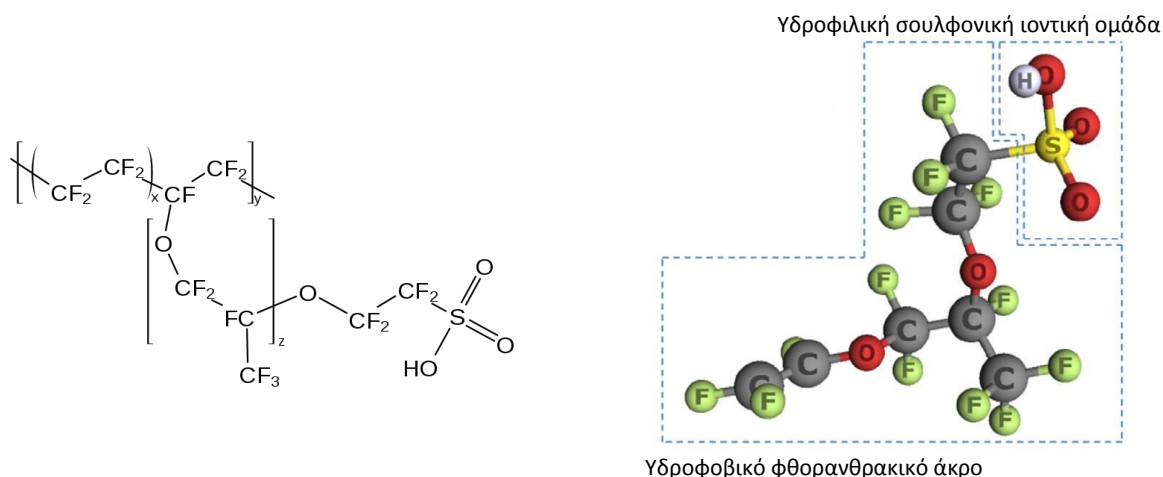
Οι περισσότερες εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται πολυμερικά υλικά, αφορούν τιμές θερμοκρασίας κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, επομένως επιλέγονται κατάλληλα υλικά τα οποία παρουσιάζουν επιθυμητές ιδιότητες στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος. Όπως προαναφέρθηκε, το PS σε θερμοκρασία δωματίου είναι υαλώδες και άκαμπτο, γεγονός που οφείλεται κατά κύριο λόγο στους αρωματικούς δακτυλίους, ενώ παρουσιάζει αρκετά καλές μηχανικές ιδιότητες καθώς το μέτρο Young κυμαίνεται από 3000 ως 3600 MPa, ενώ η τάση εφελκυσμού από 46 έως 60 MPa. Όσον αφορά τις διηλεκτρικές ιδιότητες του, το πολυστυρένιο (γενικής χρήσης) παρουσιάζει διηλεκτρική σταθερά στο εύρος 2.45 – 2.65 (60 Hz & 1 MHz) [45], ενώ όσον αφορά την ηλεκτρική του συμπεριφορά, παρουσιάζει περιορισμένη αγωγιμότητα στο εύρος τιμών 10^{-19} έως 10^{-17} S/cm, τιμές οι οποίες αντανακλούν τη μονωτική συμπεριφορά του υλικού. Η χημική δομή του πολυστυρενίου το κατατάσσει στην κατηγορία των υδροφοβικών πολυμερών, καθώς στις πλευρικές ομάδες του συναντώνται άτομα υδρογόνου (-H) και όχι υδροξυλικές ομάδες (-OH). Επομένως, σε περιβάλλον υγρασίας δεν πραγματοποιείται αλληλεπίδραση των μακρομορίων με τα μόρια του νερού, γεγονός που παρατηρείται και πειραματικά, από τις ευρεθείσες τιμές 0.03- 0.04 % που αφορούν την απορρόφηση νερού κατά τη διάρκεια 24 ωρών. Στους καλούς διαλύτες του PS συγκαταλέγονται ορισμένοι οργανικοί διαλύτες, ένας εκ των οποίων είναι το τολουόλιο ή τολουένιο (toluene), που χρησιμοποιείται συχνά (χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας) για την παρασκευή διαλυμάτων πολυστυρενίου, συνήθως σε αναλογία 1:10.

Το πολυστυρένιο χρησιμοποιείται συχνά σε νανοσύνθετα υλικά, ως συστατικό υλικό της μήτρας υποδοχής του νανοεγκλείσματος. Με την εισαγωγή εγκλείσματος, βελτιώνονται οι ήδη υπάρχουσες ιδιότητες της μήτρας ή υιοθετούνται επιπλέον νέες ιδιότητες. Στα περισσότερα νανοσύνθετα, ως σωματίδια εγκλείσματος χρησιμοποιούνται οι νανοσωλήνες άνθρακα προσδίδοντας τις εξαιρετικές ιδιότητές τους στο νανοσύνθετο υλικό. Τα νανοσύνθετα υλικά που προκύπτουν από τη χρήση και ανάμειξη των νανοσωλήνων άνθρακα στη μήτρα πολυστυρενίου, παρουσιάζουν βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η προσθήκη 1

wt.% νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος σε μήτρα πολυστερενίου, αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας σε ποσοστό 42% και την αντοχή σε θραύση σε ποσοστό 25%, σε σύγκριση με την καθαρή μήτρα PS [45]. Επίσης, η προσθήκη CNTs στην μήτρα PS πάνω από μια κρίσιμη συγκέντρωση, προκαλεί τη δημιουργία αγώγιμων μονοπατιών για τη μεταφορά φορέων φορτίου και την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος, προκαλώντας τη μετάβαση από τη μονωτική κατάσταση της μήτρας, στην αγώγιμη κατάσταση του νανოსύνθετου. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι πραγματοποιείται κατά τάξεις μεγέθους αύξηση της αγωγιμότητας του νανοςύνθετου μήτρας PS με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα, με την αντιστοίχιση του κατωφλίου διαφυγής σε τιμή χαμηλότερη από 1 vol% [46]. Επομένως το νανοςύνθετο μήτρας πολυστερενίου/ νανοσωλήνων άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές αίσθησης αερίων αναλαμβάνοντας το ρόλο του ευαίσθητου υμενίου αλληλεπίδρασης με τον αέριο αναλύτη, σε διατάξεις χημικών αισθητήρων. Σημειώνεται ότι λόγω της υδροφοβικότητας της μήτρας PS, το νανοςύνθετο δεν είναι κατάλληλο για την ανίχνευση υγρασίας, ωστόσο πλεονεκτεί σε σχέση με άλλα νανοςύνθετα στην ανίχνευση άλλων αερίων, καθώς η απόκριση, η ευαισθησία και η επιλεκτικότητα του αισθητήρα, δεν επηρεάζεται από την παρουσία υδρατμών.

4.2 Nafion

Η ονομασία Nafion αφορά τον εμπορικό τίτλο του πολυμερούς με χημικό τύπο $C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$, το οποίο ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 από τον Walter Grot. Το Nafion είναι ένα φθοροπολυμερές-συμπολυμερές το οποίο έχει ως βάση το σουλφονωμένο τετραφθοροαιθυλένιο (sulfonated tetrafluoroethylene). Ανήκει στην κατηγορία των συχνά χρησιμοποιούμενων σε εφαρμογές πολυμερών, που είναι γνωστά ως πολυηλεκτρολύτες ή ιονομερή [48], λόγω της χημικής δομής του όπως θα διαφανεί ακολούθως.



Σχήμα 4.2. Χημική δομή του πολυμερούς Nafion και σχηματική απεικόνιση της γεωμετρίας της επαναλαμβανόμενης μονάδας [wikipedia.org, 55].

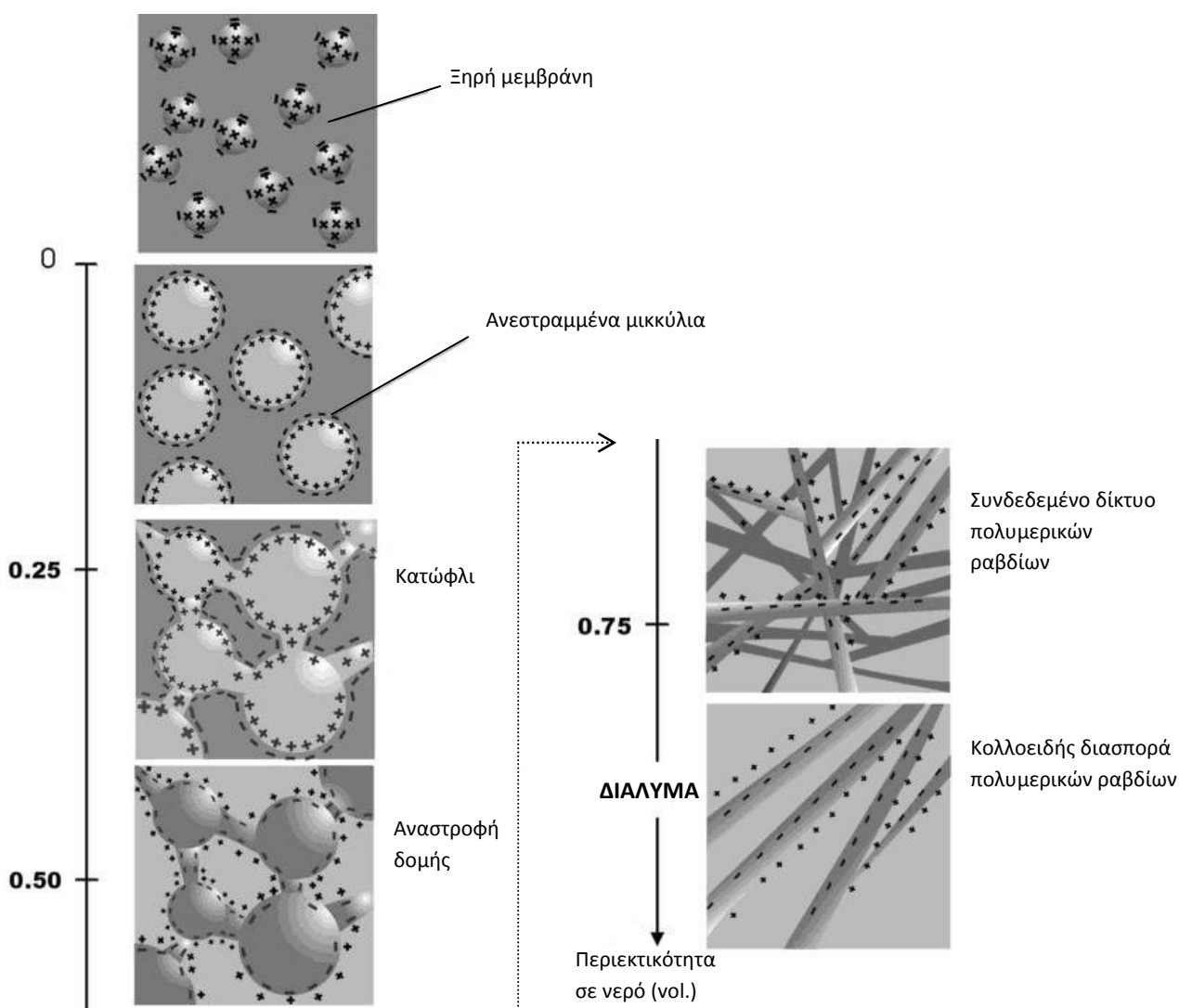
Η βασική επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς Nafion, αποτελείται από την ιοντική ομάδα $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ (σουλφονική ομάδα) και το φθορανθρακικό άκρο (backbone) (Σχ. 4.2). Η ιοντική ομάδα παρουσιάζει μεγάλο βαθμό υδροφιλικότητας ενώ το φθορανθρακικό άκρο είναι υδρόφοβο και δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του νερού. Η σύνθετη δομή του Nafion, προσφέρει στο πολυμερικό αυτό υλικό μοναδικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά:

- Παρουσιάζει υψηλή κατιονική αγωγιμότητα, δίνοντας τη δυνατότητα χρησιμοποίησης του υλικού σε πολλές εφαρμογές, όπου απαιτείται η γεωμετρία και η μορφή λεπτού υμενίου ή μεμβράνης.
- Είναι χημικά αδρανές και παρουσιάζει αυξημένη αντίσταση, όσον αφορά τη συμμετοχή του σε χημικές αντιδράσεις. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές, μόνο τα αλκάλια, δηλαδή τα στοιχεία της πρώτης ομάδας του περιοδικού πίνακα (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), είναι τα μέταλλα που μπορούν να υποβαθμίσουν το Nafion υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ειδικότερα και κατά κύριο λόγο, το Nafion αντιδρά και υποβαθμίζεται παρουσία Νατρίου.
- Το Nafion χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική αντοχή και μπορεί να διατηρήσει τις καλές ιδιότητες του, ακόμα και σε τιμές θερμοκρασίας υψηλότερες των 190°C . Ωστόσο, η ιδιότητα αυτή παρουσιάζεται στον κύριο όγκο (bulk) του Nafion, ενώ υποβαθμίζεται όταν το πολυμερές βρίσκεται υπό μορφή λεπτού φιλμ.
- Ο υψηλός βαθμός σταθεροποίησης της πολυμερικής μήτρας Nafion σε συνδυασμό με την υβριδική δομή του, καθιστά το Nafion ως ένα πολύ ισχυρό οξύ.
- Εμφανίζει υψηλή επιλεκτικότητα και διαπερατότητα στο νερό, λόγω της υψηλής υδροφιλικότητας των ιοντικών ομάδων.

Το μοριακό βάρος του Nafion δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, καθώς μεταβάλλεται λόγω των διαφορών που παρουσιάζονται στη μορφολογία κατά την επεξεργασία και τη διάλυσή του. Εντούτοις, έχει εκτιμηθεί ότι το μοριακό βάρος του κυμαίνεται από 10^5 ως 10^6 Da. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς Nafion κυμαίνεται στους 100°C [49], ενώ μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά όταν εκτεθεί σε περιβάλλον υγρασίας.

Οι ιδιότητες του πολυμερικού αυτού υλικού καθορίζονται εν πολλοίς από το ποσοστό υδάτωσής του, ενώ μεταβάλλονται ισχυρά όταν εκτίθεται σε περιβάλλον μεταβαλλόμενης σχετικής υγρασίας. Η συμπεριφορά αυτή πηγάζει από τη μικροδομή του πολυμερούς, η οποία περιγράφεται από το μοντέλο δικτύου-συστάδων (cluster-network model) το οποίο προτάθηκε από τον Gierke το 1970 [50]. Στη δημοσίευση του Gebel (2000) πραγματοποιήθηκε μια περιγραφή για την κατανόηση της διαδικασίας ρόφησης-εκρόφησης νερού, η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3 [51]. Σύμφωνα με το μοντέλο, η ξηρή μεμβράνη Nafion περιέχει απομονωμένα σφαιρικά ιοντικά συγκροτήματα διαμέτρου της τάξης των 1.5 nm, των οποίων τα κέντρα απέχουν κατά ~ 2.7 nm. Η έκθεση της μεμβράνης σε νερό, προκαλεί την απορρόφηση μορίων νερού στις υδροφιλικές ιοντικές ομάδες, με αποτέλεσμα τη διόγκωσή τους [48,51]. Παράλληλα πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ιοντικών ομάδων από τα αντίστοιχα υπερφθοριωμένα άκρα της βασικής μονάδας του πολυμερούς και ο σχηματισμός ανεστραμμένων μικκυλίων διαμέτρου ~ 5 nm (inverted micelles) [50]. Με την απορρόφηση του νερού από τις υδροφιλικές ομάδες και τη

δημιουργία των πρωταρχικών κελυφών υδάτωσης (hydration shells), ανοίγει ο δρόμος για την περαιτέρω είσοδο μορίων νερού στο υλικό. Όταν η περιεκτικότητα σε νερό αυξηθεί σε τιμές εύρους 0.2 ως 0.4 vol, λαμβάνει χώρα το κατώφλι που αφορά τη σύνδεση των μικκυλίων μέσω κοντών και στενών καναλιών, διαμέτρου ~1 nm. Μέσω αυτών των καναλιών πραγματοποιείται η μετακίνηση πρωτονίων (H^+), που προέρχονται από το νερό που έχει προσροφηθεί από την πολυμερική μεμβράνη, συνεισφέροντας στην ιοντική αγωγιμότητα. Η αύξηση της περιεκτικότητας του νερού προκαλεί διεύρυνση των καναλιών και αύξηση του πλήθους των μετακινούμενων πρωτονίων, ενώ η απομάκρυνση του νερού προκαλεί τη στένωση των καναλιών και τον περιορισμό των πρωτονίων που διέρχονται μέσω αυτών. Για τιμές υγρασίας μεγαλύτερες από 0.5 vol λαμβάνει χώρα η αναστροφή της δομής, η οποία απεικονίζεται ως ένα συνδεδεμένο δίκτυο από κανάλια («ραβδιά»). Με περαιτέρω αύξηση της υγρασίας η πολυμερική μεμβράνη διαλύεται πλήρως, με αποτέλεσμα την κολλοειδή διασπορά μεμονωμένων ραβδίων [51].



Σχήμα 4.3. Μοντέλο της μορφολογικής αναδιοργάνωσης και συνοχής των ιοντικών οντοτήτων του Nafion με αύξηση της περιεκτικότητας νερού, από την κατάσταση ξηρότητας της μεμβράνης έως την κατάσταση της πλήρους διάλυσης της στο νερό [51].

Στα πλεονεκτήματα του Nafion εκτός από τη θερμική σταθερότητα και την οξειδωτική σταθερότητα, συγκαταλέγεται και η μηχανική σταθερότητα. Από αποτελέσματα διαγραμμμάτων τάσης-παραμόρφωσης έχουν εξαχθεί σημαντικά αποτελέσματα, όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας Young. Οι μελέτες του πολυμερικού αυτού υλικού, λαμβάνουν υπόψη σε κάθε περίπτωση το ποσοστό υδάτωσης του. Παρατηρήθηκε ότι το μέτρο Young εξαρτάται από τις θερμοκρασιακές συνθήκες και συγκεκριμένα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, για χαμηλές συγκεντρώσεις ύδατος [52]. Επίσης παρατηρήθηκε μείωση του μέτρου Young έπειτα από την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό, σε θερμοκρασιακές συνθήκες δωματίου. Σημειώνεται ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση είναι ασθενέστερη για υδατωμένες μεμβράνες Nafion, γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι οι υδατωμένες πολυμερικές μεμβράνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη σκληρότητα σε σύγκριση με τις ξηρές πολυμερικές μεμβράνες, σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας. Αρκετές δημοσιεύσεις έχουν εξάγει τιμές του μέτρου ελαστικότητας του Nafion με χρήση διαφορετικού εξοπλισμού, διαφορετικής τεχνικής παρασκευής του υλικού και μεθόδου μέτρησης. Οι τιμές που αναφέρονται εξαρτώνται ισχυρά από τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα σε νερό. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία δωματίου απαντώνται τιμές της τάξης των 100-200 MPa, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες απαντώνται τιμές της τάξης των 1-50 MPa [52].

Το πλήθος των δημοσιεύσεων και των βιβλίων σχετικά με το Nafion και τις ιδιότητές του, βρισκόταν σε χαμηλά επίπεδα στα τέλη του 1970, όπου οι εφαρμογές του στην τότε τεχνολογία ήταν περιορισμένες. Με την πρόοδο της έρευνας και της τεχνολογίας, διαφάνηκε το πόσο σημαντική ήταν η ανακάλυψη του πολυμερούς αυτού, καθώς μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε ένα πολύ μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Μέχρι το 2004 οι δημοσιεύσεις και οι ευρεσιτεχνίες που αφορούν το Nafion, ανέρχονταν περίπου στις 33.000 [51], αριθμός που παρουσιάζει ραγδαία αύξηση έως και σήμερα. Πλέον το Nafion βρίσκει χρήση σε ηλεκτροχημικές διατάξεις, σε τεχνικές παραγωγής χλωρο-αλκαλίων, στην ηλεκτρόλυση νερού, σε διεργασίες μεταχείρισης μετάλλων, στην παραγωγή μπαταριών, στην αποδέσμευση φαρμάκων (drug release) και σε πολλές άλλες εφαρμογές. Από τις ποικίλες χρήσεις και εφαρμογές του Nafion, ιδιαίτερα σημαντικές είναι η χρήση του σε κυψέλες καυσίμου, αλλά και η χρησιμοποίησή του σε διατάξεις αισθητήρων.

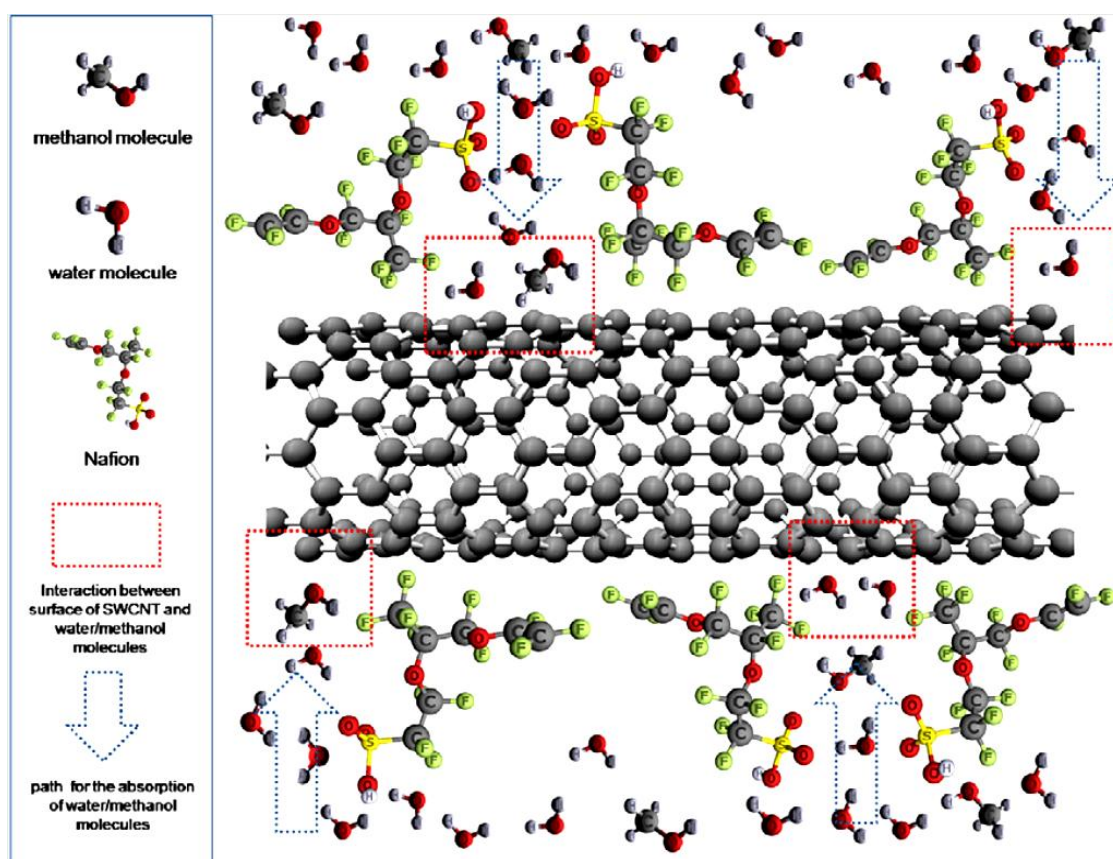
Ως κυψέλη καυσίμου (fuel cell) ορίζεται η συσκευή που αναλαμβάνει τη μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου (συνήθως υδρογόνου) σε ηλεκτρική ενέργεια, μέσω χημικής αντίδρασης με το οξυγόνο ή με άλλο οξειδωτικό μέσο. Οι κυψέλες καυσίμου απαιτούν μια σταθερή παροχή καυσίμου και οξυγόνου για να λειτουργήσουν, ωστόσο παράγουν ηλεκτρική ενέργεια συνεχώς για το χρονικό διάστημα παροχής. Όλοι οι διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου, αποτελούνται μια άνοδο (αρνητική πλευρά) και μια κάθοδο (θετική πλευρά) και έναν ηλεκτρολύτη που επιτρέπει τη μετακίνηση φορτίων μεταξύ των δύο πλευρών της κυψέλης. Ο τύπος του ηλεκτρολύτη καθορίζει τον τύπο της κυψέλης καυσίμου, ενώ σε κάθε περίπτωση είναι απαραίτητη η σύνδεση με εξωτερικό κύκλωμα για την μεταφορά των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια συνεχούς τάσης ~0.7 V. Το Nafion χρησιμοποιείται στην κατηγορία των κυψελών καυσίμου πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης (Polymer electrolyte membrane fuel cell- PEMFC), ως μεμβράνη πρωτονικής ανταλλαγής (Proton exchange membrane-PEM) [52]. Θεωρείται κατάλληλο υλικό χρήσης σε τέτοιες διατάξεις, διότι παρουσιάζει υψηλή πρωτονική αγωγιμότητα, μηχανική αντοχή, εξαιρετική σταθερότητα και είναι εμπορικά διαθέσιμο [50]. Κατά τη λειτουργία μιας τέτοιας διάταξης, αρχικά εισέρχεται υδρογόνο στην

άνοδο, διαχέεται διαμέσου καναλιών ροής αερίων και καταλήγει σε καταλύτη (π.χ. πλατίνα) με τον οποίο αντιδρά, χάνοντας τα ηλεκτρόνια του. Τα πρωτόνια που προκύπτουν, περνούν μέσα από τη μεμβράνη του Nafion διαμέσου των καναλιών που δημιουργούνται μεταξύ των ιοντικών μικκυλίων, και κατευθύνονται προς την κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να διέλθουν μέσα από τη μονωτική ως προς εκείνα μεμβράνη, αλλά μετακινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος, από την άνοδο προς την κάθοδο. Η κίνηση τους οδηγεί στην εμφάνιση ηλεκτρικής ενέργειας συνεχούς ρεύματος, της τάξης των 0.7 eV. Η τιμή αυτή της ηλεκτρικής ενέργειας είναι αρκετά χαμηλή, ενώ αυξάνεται έπειτα από τη σύνδεση πολλών κυψελών καυσίμου. Στην κάθοδο παρέχεται οξυγόνο, το οποίο αντιδρά με το υδρογόνο και τα ηλεκτρόνια που έχουν φτάσει από το εξωτερικό κύκλωμα, με αποτέλεσμα τη σύνθεση νερού. Η χημική αντίδραση είναι εξώθερμη, με αποτέλεσμα αφενός την παραγωγή νερού και αφετέρου την παραγωγή θερμότητας. Διαπιστώνεται τελικά ότι η επιλεκτική επιτρεπτικότητα στη διέλευση των πρωτονίων και όχι των ηλεκτρονίων από τη μεμβράνη του Nafion, ιδιότητα που πηγάζει από τη μικροδομή του πολυμερούς, αποτελεί το κλειδί για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Ωστόσο, για τη διέλευση των πρωτονίων απαιτείται η παρουσία αρκετά διευρυμένων καναλιών μεταξύ των ιοντικών οντοτήτων του Nafion, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται, από τη στιγμή που το υλικό βρίσκεται σε συγκεντρώσεις υδάτωσης μεγαλύτερες της τιμής του κατωφλίου.

Το Nafion χρησιμοποιείται πολύ συχνά και σε εφαρμογές αίσθησης αερίων, αλλά κυρίως σε εφαρμογές ανίχνευσης υγρασίας, ως λεπτό στρώμα αλληλεπίδρασης με τον αναλύτη. Ειδικότερα για την ανίχνευση υγρασίας, το λεπτό υμένιο του πολυμερούς διατηρείται σε ξηρή ατμόσφαιρα και στη συνέχεια εκτίθεται σε περιβάλλον υγρασίας, όπου μετρούνται οι μεταβολές στην ηλεκτρική του αντίσταση. Θα πρέπει να διασφαλιστεί βέβαια ότι κατά τη διαδικασία μετρήσεων, η μεμβράνη του Nafion δεν ανταλλάσσει νερό με το περιβάλλον [53]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η απορρόφηση νερού από το πολυμερές προκαλεί τη διόγκωση και την ένωση των ανεστραμμένων μικκυλίων μέσω καναλιών, διαμέσου των οποίων μεταφέρονται πρωτόνια που φέρει το νερό. Επομένως, η έκθεση του υλικού σε υγρασία προκαλεί την αύξηση της αγωγιμότητάς του κατά τάξεις μεγέθους, με τη ξηρή μεμβράνη να χαρακτηρίζεται από τιμές αγωγιμότητας της τάξης των $10^{-6} - 10^{-5}$ S/cm, ενώ με αύξηση της συγκέντρωσης του απορροφημένου νερού, οι τιμές της αγωγιμότητας αυξάνονται μέχρι και στη τάξη των $10^{-2} - 10^{-1}$ S/cm, για υψηλές τιμές υδάτωσης [54]. Έχει καθιερωθεί η θεώρηση, ότι η αύξηση της αγωγιμότητας λαμβάνει χώρα όταν ο μέσος αριθμός μορίων νερού ανά σουλφονικό οξύ (ιόν) είναι μεγαλύτερος από έξι, κάτι που ενισχύεται από την παρατήρηση ότι το πρωτογενές κέλυφος υδάτωσης της ομάδας $-SO_3^-H^+$, απαιτεί ακριβώς 6 μόρια νερού [50]. Η απομάκρυνση του νερού από το στρώμα του Nafion, προκαλεί τη στένωση των καναλιών διέλευσης πρωτονίων και η μετακίνηση των πρωτονίων καθίσταται περιορισμένη οδηγώντας στη μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας και της εν γένει μετρούμενης αγωγιμότητας του υλικού. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η διαδικασία ρόφησης νερού από το πολυμερικό στρώμα και η αύξηση της αγωγιμότητας, είναι γρηγορότερη ως διαδικασία συγκριτικά με την αντίστροφη διαδικασία εκρόφησης νερού και ξήρανσης του φιλμ, συνοδευόμενη από τη μείωση της αγωγιμότητας. Στην πρώτη περίπτωση, ο γρήγορος σχηματισμός των κελυφών υδάτωσης επιτρέπει την εύκολη και γρήγορη εισαγωγή επιπρόσθετων μορίων νερού και την ακόλουθη δημιουργία καναλιών μεταφοράς φορτίων. Κατά την αντίστροφη διαδικασία, με τη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό, σχηματίζονται ζεύγη ακίνητων υδροφιλικών ιόντων που εμποδίζουν την

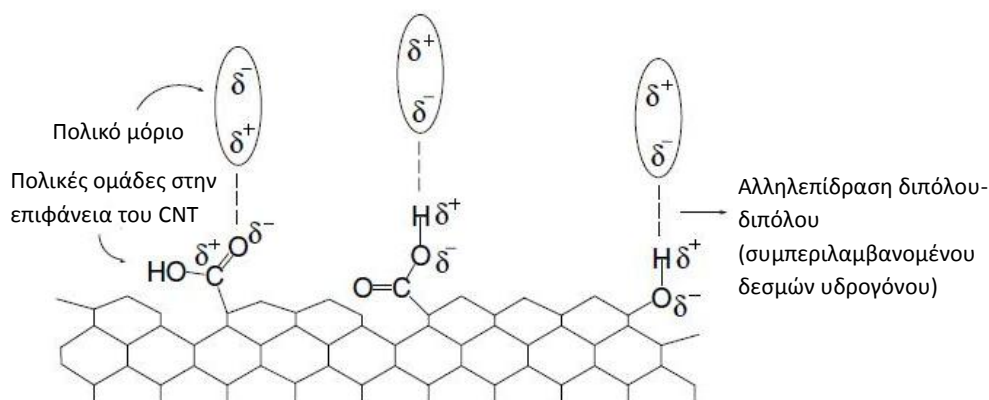
ακόλουθη απομάκρυνση του νερού. Παράλληλα, η στένωση των καναλιών δυσκολεύει τη μεταφορά των μορίων νερού από τον κύριο όγκο του Nafion προς την επιφάνεια του, για την απομάκρυνση του από το υλικό [53]. Επομένως η διαδικασία μείωσης της αγωγιμότητας, παρουσιάζει μια σχετική χρονική καθυστέρηση. Ο μηχανισμός που περιγράφηκε άνωθι, καθιστά το Nafion κατάλληλο πολυμερές για την ανίχνευση υγρασίας ενσωματώνοντας το σε κατάλληλες διατάξεις αισθητήρων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε αντίθεση με τα περισσότερα πολυμερή, δεν είναι απαραίτητη η εισαγωγή αγωγίμου εγκλείσματος στην πολυμερική μήτρα Nafion, καθώς ο μηχανισμός μεταβολής της αγωγιμότητας του παρουσιάζει εξαιρετική ακρίβεια, ευαισθησία και επιλεκτικότητα.

Σε εφαρμογές αίσθησης στις οποίες στόχος είναι η ανίχνευση αέριων αναλυτών, συχνά χρησιμοποιούνται νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας Nafion με νανοσωλήνες άνθρακα. Το υδροφοβικό φθορανθρακικό άκρο του Nafion αλληλεπιδρά και συνδέεται με τους νανοσωλήνες, ενώ η υδροφιλική ομάδα παραμένει ελεύθερη. Το Nafion εμφανίζει το σημαντικό πλεονέκτημα ότι επιτρέπει την καλή διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό του. Οι αισθητήρες πολυμερικής μήτρας Nafion/CNTs παρουσιάζουν πολύ καλή απόδοση, όταν χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ατμών από πολικούς οργανικούς διαλύτες, όπως η μεθανόλη.



Σχήμα 4.4. Απεικόνιση της διαδικασίας ρόφησης του διαλύματος νερού/μεθανόλης μέσα στο Nafion [55].

Στο τελευταίο παράδειγμα, το υδατικό διάλυμα μεθανόλης εισέρχεται στο εσωτερικό του νανοσύνθετου. Το Nafion δεν παρουσιάζει προτίμηση και αλληλεπιδρά τόσο με το νερό όσο και με τη μεθανόλη, με αποτέλεσμα τη διόγκωση του. Το αποτέλεσμα της διόγκωσης είναι η απομάκρυνση των νανοσωλήνων και η παράλληλη αύξηση της αντίστασης του νανοσύνθετου. Η διόγκωση του Nafion είναι μια γρήγορη διαδικασία, που οδηγεί σε μια σχετικά σταθερή ηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού. Ωστόσο, οι νανοσωλήνες που βρίσκονται στο υδροφοβικό άκρο του Nafion αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με τα περισσότερο πολικά μόρια της μεθανόλης, παρά με τα λιγότερο πολικά μόρια του νερού (Σχ. 4.4) [55]. Επομένως η εισαγωγή μορίων μεθανόλης μεταβάλλει ισχυρά τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα και κατ' επέκταση και ολόκληρου του νανοσύνθετου. Η επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα περιέχει πολικές ομάδες που απορροφούν πολικά μόρια και αλληλεπιδρούν με αυτά. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ασθενείς αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου, ενώ μπορεί να παρατηρηθεί και ισχυρότερη αλληλεπίδραση με σχηματισμό δεσμού υδρογόνου (Σχ. 4.5) [14]. Επομένως η παρουσία μεθανόλης αλλά και άλλων οργανικών διαλυτών, μπορεί να ανιχνευτεί μέσω του μηχανισμού αυτού, ο οποίος προκαλεί μεταβολές στη μετρούμενη αντίσταση του νανοσύνθετου. Συνεπώς το Nafion, είτε ως απομονωμένο υλικό είτε ως συστατικό μήτρας σε νανοσύνθετο παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα, συναντά ευρείας υποδοχής και χρήσης σε μεγάλο πλήθος εφαρμογών αίσθησης υδρατμών και ατμών αέριων αναλυτών.



Σχήμα 4.5. Απεικόνιση της αλληλεπίδρασης των πολικών μορίων του αέριου αναλύτη με τις πολικές ομάδες, στην επιφάνεια του νανοσωλήνα άνθρακα [14].

Κεφάλαιο 5

Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων

5.1 Διεργασίες παρασκευής νανοσύνθετων υμενίων

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, στόχος ήταν η παρασκευή, η μελέτη και ο χαρακτηρισμός αγώγιμων νανοσύνθετων, αποτελούμενα από πολυμερική μήτρα και νανοσωλήνες άνθρακα ως έγκλεισμα.

- Στο πρώτο σκέλος (Α), έλαβε χώρα η παρασκευή δοκιμαστικών δειγμάτων νανοσύνθετων υλικών υπό τη μορφή υμενίου, με χρήση μιας σειράς πολυμερικών μητρών. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε δείγμα ήταν πολλαπλού τοιχώματος και είχαν ήδη τροποποιηθεί χημικά, με σύνδεση ομάδων καρβοξυλίων (-COOH). Όπως έχει προαναφερθεί, η σύνδεση καρβοξυλίων οδηγεί στην αλληλεπίδρασή τους με τις πολυμερικές αλυσίδες, η οποία συνεπάγεται την ισχυρή διεπιφανειακή προσκόλληση και την καλή διασπορά των νανοσωλήνων μέσα στην πολυμερική μήτρα. Οι πολυμερικές μήτρες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.

Όνομασία πολυμερούς	Τύπος πολυμερικής μήτρας	Διαλύτης
PMMA – Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας	ΥΔΡΟΦΟΒΗ	Τετραϋδροφουράνιο THF
PS – Πολυστυρένιο		Τολουόλιο Toluene
PVP – Πολυβυνιλοπυριδόνη	ΥΔΡΟΦΙΛΗ	Νερό Water
Nafion		Νερό Water

Πίνακας 5.1. Ονομασία και τύπος πολυμερικού υλικού μήτρας νανοσύνθετων, με επιπρόσθετη αναφορά στον αντίστοιχο διαλύτη.

Όπως είναι εμφανές από τον πίνακα 5.1., στις υδρόφιλες πολυμερικές μήτρες το νερό αποτελεί τον κύριο καλό διαλύτη τους. Η επιλογή των τεσσάρων αυτών πολυμερικών υλικών, έγινε με βάση το γεγονός ότι αφενός κάποια από αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε διατάξεις αίσθησης αερίων και υπάρχουν ήδη αναφορές σε πολλές δημοσιεύσεις (π.χ. PMMA, PS), αφετέρου υλικά όπως το Nafion το οποίο παρουσιάζει ορισμένες εξαιρετικές ιδιότητες, δεν έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και δεν έχει εξαχθεί μεγάλο πλήθος συμπερασμάτων για αυτά.

Η παρασκευή των δοκιμαστικών νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας/f-CNTs (functionalized CNTs) για τα τέσσερα πολυμερικά υλικά, περιλαμβάνει μια σειρά βημάτων εκ των οποίων το πρώτο είναι η διάλυση μιας ποσότητας πολυμερικού υλικού στο διαλύτη του. Για τα τέσσερα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, ένα για κάθε πολυμερές, ορίστηκε η τιμή συγκέντρωσης πολυμερούς στο διάλυμα ίση με 0.02 g/cm^3 . Για τα υαλώδους μορφής πολυμερή (π.χ. PS) σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικός ζυγός ακρίβειας 0.05 mg για τη ζύγιση προκαθορισμένης ποσότητας πολυμερικού υλικού. Για τα διαθέσιμα υπό μορφή διαλύματος πολυμερή (π.χ. Nafion), χρησιμοποιήθηκε ογκομετρικός σωλήνας για τη μέτρηση του όγκου προκαθορισμένης ποσότητας πολυμερικού διαλύματος. Σε κάθε περίπτωση μετρήθηκε κατάλληλη ποσότητα όγκου του διαλύτη με χρήση ογκομετρικού σωλήνα, έτσι ώστε να προκύψει τελικό πολυμερικό διάλυμα με περιεκτικότητα 0.02 g/cm^3 σε πολυμερές. Μετά την ανάμειξη του πολυμερούς με τον αντίστοιχο διαλύτη του, θα πρέπει να δοθεί χρόνος στο διάλυμα για την πλήρη διάλυση του πολυμερούς και την ομογενοποίηση του διαλύματος. Μετά τη διέλευση 12 ωρών, το πολυμερικό διάλυμα θεωρείται έτοιμο. Ακολουθώντας την τεχνική της ανάμειξης στο διάλυμα του πολυμερούς (solution mixing), αναμειχθηκε συγκεκριμένη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα με ένα μέρος του πολυμερικού διαλύματος, για την επίτευξη καθορισμένης περιεκτικότητας του νανοσύνθετου σε έγκλεισμα. Συγκεκριμένα, τα τέσσερα νανοσύνθετα παρασκευάστηκαν με 5 wt.% περιεκτικότητα σε f-CNTs. Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού ζυγού, ζυγίστηκε μικρή ποσότητα των f-CNTs και αναμειχθηκε με κατάλληλο όγκο του πολυμερικού διαλύματος, για την δημιουργία «μείγματος» με την προαναφερθείσα συγκέντρωση σε CNTs.

Ακολούθως, σύμφωνα με την τεχνική χρήσης υπερήχων για τη διασπορά και την αποσυσσωμάτωση των νανοσωλήνων, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη διάταξη δημιουργίας υπερηχητικών κυμάτων, τα οποία διαδίδονται μέσω της ακίδας του χωνιού όταν έρχεται σε επαφή με το νανοσύνθετο διάλυμα. Το διάλυμα υποβάλλεται στη διαδικασία αυτή για χρονικό διάστημα 10 min, έτσι ώστε να αποφευχθεί τυχόν σπάσιμο των νανοσωλήνων, ενώ σημειώνεται ότι είναι αρκετός χρόνος για την καλή διασκόρπιση των νανοσωλήνων στη μήτρα. Έπειτα από την εφαρμογή υπερήχων, το διάλυμα εναποτίθεται μέσω της τεχνικής της επίστρωσης σταγόνας (drop coating) σε επίπεδο ορθογώνιο γυαλί μικρών διαστάσεων, με τη βοήθεια μικροπιπέτας η οποία έχει ακρίβεια $1 \mu\text{lt}$. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφήνεται επιστρωμένο, έως ότου ο διαλύτης εξατμιστεί πλήρως. Η διαδικασία αυτή απαιτεί διαφορετικό χρόνο ανά περίπτωση, διότι οι διαλύτες των πολυμερών διαφέρουν ως προς την πτητικότητα. Οι περισσότεροι πτητικοί διαλύτες (π.χ. THF) εξατμίζονται σε διάστημα λεπτών ή ωρών, ενώ οι λιγότερο πτητικοί διαλύτες (π.χ. νερό) απαιτούν τη διέλευση αρκετών ωρών ή 1-2 ημερών. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών, προέκυψαν δοκίμια πάχους λίγων μικρών (5-6 μm), το οποίο δεν μετρήθηκε με ακρίβεια στα πλαίσια των προκαταρκτικών αυτών πειραμάτων. Όλα τα δείγματα θερμάνθηκαν ακολούθως σε συνθήκες $90 \text{ }^\circ\text{C}$ υπό κενό, σε κατάλληλο φούρνο για 12 ώρες. Η διαδικασία αυτή επιφέρει την απομάκρυνση του διαλύτη που έχει παραμείνει στο υμένιο, καθιστώντας το δοκίμιο καταλληλότερο για χαρακτηρισμό. Η διαδικασία της θέρμανσης αποτελεί το τελευταίο βήμα για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας/νανοσωλήνων άνθρακα και το δοκίμιο στη συνέχεια μπορεί να μελετηθεί και να χαρακτηριστεί. Για καθένα από τα τέσσερα πολυμερή, ακολουθήθηκε η ίδια άνωθεν διαδικασία και προέκυψαν, εναποθετημένα σε γυαλί, τέσσερα νανοσύνθετα υλικά υπό τη μορφή λεπτού υμενίου. Κάθε δοκίμιο χαρακτηρίζεται από περιεκτικότητα σε

τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα, 5 wt.%. Κύριος σκοπός αυτής της προκαταρκτικής διαδικασίας αποτελεί η εξοικείωση με τη μέθοδο και τις διατάξεις παρασκευής νανოსύνθετων, πάχους λίγων μικρομέτρων. Το σύνολο των διεργασιών που απαιτούνται για την παρασκευή των προαναφερθέντων αλλά και των ακόλουθων δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε στο Χημείο της Ομάδας Διηλεκτρικών του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ. Συγκεκριμένα, για λόγους ασφαλείας όλες οι διαδικασίες έγιναν στο απαγωγό που βρίσκεται στο Χημείο, ενώ κατά την ζύγιση και μίξη των νανοσωλήνων άνθρακα έγινε χρήση κατάλληλης αναπνευστικής μάσκας.

- Στο δεύτερο σκέλος (B) των διεργασιών παρασκευής νανοςύνθετων, δόθηκε έμφαση στο πολυμερές Nafion. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν τα παραπάνω προαναφερθέντα βήματα παρασκευής, με ορισμένες ωστόσο διαφοροποιήσεις. Αρχικά το πολυμερικό διάλυμα επιλέχθηκε να παρασκευαστεί πιο αραιό, με την περιεκτικότητα σε πολυμερές να προκαθορίζεται στην τιμή 0.01 g/cm^3 . Το πολυμερές Nafion βρισκόταν ήδη σε κατάσταση υδατικού διαλύματος περιεκτικότητας 10 % σε πολυμερές. Επομένως για να προκύψει διάλυμα περιεκτικότητας 1 vol%, πραγματοποιήθηκε η ανάμειξη ενός μέρους από το αρχικό διάλυμα Nafion, με 9 μέρη νερού. Μετά την παρασκευή του τελικού πολυμερικού διαλύματος, επιλέχθηκε η περιεκτικότητα του νανοςύνθετου σε τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα. Ορίστηκαν τελικά δύο τιμές συγκέντρωσης, 1 wt.% και 2.5 wt.% σε f-CNTs, για την παρασκευή δύο νανοςύνθετων διαφορετικής περιεκτικότητας. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η μίξη του διαλυμένου πολυμερούς με τους νανοσωλήνες και η διασπορά των νανοσωλήνων με χρήση υπερήχων για τα δύο νανοςύνθετα, και ακολούθως η εναπόθεση τους σε κατάλληλα υποστρώματα. Για κάθε νανοςύνθετο, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση με χρήση μικροπιπέτας σε τρία υποστρώματα γυαλιού σε ποσότητα 40 μlt, 50 μlt, 60 μlt, καθώς και σε δύο ορειχάλκινα ηλεκτρόδια διαμέτρου 12 mm, σε ποσότητα 60 μlt, 70 μlt. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση του υδατικού διαλύματος Nafion 1 vol% απουσία νανοσωλήνων άνθρακα, στις ίδιες ποσότητες με τα προηγούμενα δοκίμια σε γυαλί και σε ηλεκτρόδια (Πιν. 5.2).

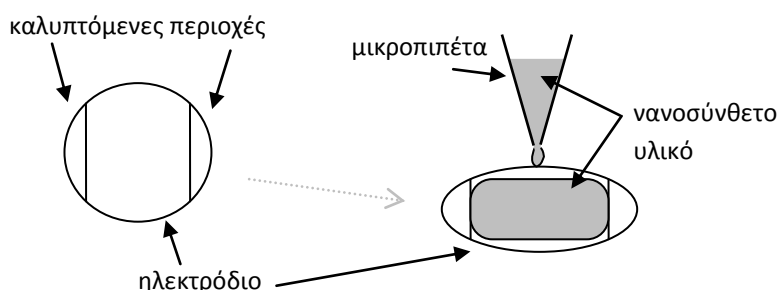
Σκέλος (B)	Ποσότητα εναποτεθειμένη σε γυαλί	Ποσότητα εναποτεθειμένη σε ηλεκτρόδια 12 mm
Nafion 1 vol% σε νερό	40 μlt, 50 μlt, 60 μlt	60 μlt, 70 μlt
Νανοςύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 1 wt.%	40 μlt, 50 μlt, 60 μlt	60 μlt, 70 μlt
Νανοςύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 2.5 wt.%	40 μlt, 50 μlt, 60 μlt	60 μlt, 70 μlt

Πίνακας 5.2. Εναπόθεση υδατικού διαλύματος Nafion και νανοςύνθετων Nafion/τροποποιημένων CNTs σε γυαλί και ηλεκτρόδια 12 mm σε διαφορετικές ποσότητες.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η εναπόθεση του υδατικού διαλύματος 1 vol% στα ηλεκτρόδια, δεν ήταν επιτυχής καθώς το υλικό δεν απλώθηκε σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αιτία αυτού

του φαινομένου, είναι η ασυμβατότητα μεταξύ του υδρόφοβου ορειχάλκινου υλικού του ηλεκτροδίου και του υδρόφιλου διαλύματος Nafion. Σε επόμενα δείγματα που παρήχθησαν, το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε με μια τεχνική που θα αναλυθεί στο σκέλος (Γ). Μετά την εξάτμιση του διαλύτη και την θέρμανση των υμενίων όπως περιγράφεται στο πρώτο σκέλος (Α), ολοκληρώνεται η παρασκευή των νανოსύνθετων τα οποία στη συνέχεια είναι έτοιμα για περαιτέρω μελέτη και χαρακτηρισμό. Για αυτή τη σειρά των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η μέτρηση του πάχους, ωστόσο η ακρίβεια των αποτελεσμάτων ήταν περιορισμένη. Επομένως, κατέστη απαραίτητη η παρασκευή νέων νανოსύνθετων υλικών Nafion/CNTs, για τα οποία η μέτρηση του πάχους θα γινόταν με μεγαλύτερη ακρίβεια. Παράλληλα, η παρασκευή νέων υλικών είχε σκοπό τη σύγκριση των νανοςύνθετων υμενίων με διαφορετικές περιεκτικότητες σε f-CNTs, καθώς και τη μελέτη της μεταβολής των ιδιοτήτων τους, για χρήση μη τροποποιημένων νανοςωλήνων άνθρακα ως έγκλεισμα.

- Στο τρίτο σκέλος (Γ) των διεργασιών παρασκευής νανοςύνθετων, όπως προαναφέρθηκε, παρασκευάστηκε μια ακόμα σειρά νανοςύνθετων Nafion/CNTs με διαφορετικές περιεκτικότητες σε νανοςωλήνες άνθρακα. Συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά στο σκέλος (Β), για την παρασκευή πολυμερικού διαλύματος Nafion 1vol% και στη συνέχεια έλαβε χώρα η ανάμειξη ποσότητας του διαλύματος αυτού, με συγκεκριμένη ποσότητα τροποποιημένων νανοςωλήνων άνθρακα, με την διαδικασία που περιγράφεται στο σκέλος (Α). Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκαν νανοςύνθετα με περιεκτικότητες 0.5 wt.%, 1 wt.%, 2.5 wt.%, 5 wt.% και 10 wt.% σε f-CNTs. Παράλληλα, παρασκευάστηκε νανοςύνθετο από πολυμερική μήτρα Nafion και μη τροποποιημένους νανοςωλήνες άνθρακα ως έγκλεισμα, σε συγκέντρωση 5 wt.%. Για όλα τα νανοςύνθετα πραγματοποιήθηκε η διασπορά των νανοςωλήνων άνθρακα στη μήτρα, με δεκάλεπτη εφαρμογή υπερήχων. Τέλος, παρασκευάστηκε δείγμα υδατικού διαλύματος Nafion 1 vol%, απουσία νανοςωλήνων άνθρακα, όπως είχε συμβεί και στο σκέλος (Β). Κάθε νανοςύνθετο, συν το απλό υδατικό διάλυμα Nafion, εναποτέθηκε σε δύο υποστρώματα γυαλιού σε ποσότητα 50 μlt και 80 μlt αντίστοιχα και σε ένα ορειχάλκινο ηλεκτρόδιο 15 mm σε ποσότητα 80 μlt, με χρήση μικροπιπέτας. Πριν τη διαδικασία της εναπόθεσης των υλικών στα ηλεκτρόδια, πραγματοποιήθηκαν δύο βήματα προετοιμασίας των ηλεκτροδίων. Το πρώτο βήμα περιελάμβανε όλα τα ηλεκτρόδια στα οποία θα γινόταν η εναπόθεση των υλικών και αφορούσε την προγενέστερη επικόλληση ταινίας μικρών διαστάσεων, αντιδιαμετρικά σε κάθε ηλεκτρόδιο. Η τοποθέτηση ταινίας κατ' αυτόν τον τρόπο επιτρέπει την απομόνωση των καλυπτόμενων περιοχών, εμποδίζοντας την έλευση και την εναπόθεση υλικού, σε αυτό το επιφανειακό κομμάτι (Σχ. 5.1).



Σχήμα 5.1. Απεικόνιση του καλυπτόμενου ηλεκτροδίου με τοποθέτηση ταινίας αντιδιαμετρικά και της προφύλαξης των περιοχών αυτών από την εναπόθεση υλικού, κατά τη διαδικασία επίστρωσης σταγόνας.

Μετά την εναπόθεση του νανοσύνθετου υλικού στο ηλεκτρόδιο και την εξάτμιση του διαλύτη, η ταινία μπορεί να απομακρυνθεί αφήνοντας αντιδιαμετρικά δύο καθарές μη επιστρωμένες περιοχές ορείχαλκου, που χωρίζονται από το ομογενώς επιστρωμένο νανοσύνθετο υλικό. Το γεγονός ότι το δοκίμιο αποτελείται από δύο διαφορετικές περιοχές επιτρέπει την ακριβέστερη μέτρηση του πάχους των υμενίων, στην επιφάνεια μεταξύ των δύο κενών περιοχών. Η διαδικασία αυτή εξηγείται αναλυτικά σε επόμενη ενότητα όπου γίνεται αναφορά στη μέτρηση του πάχους των δειγμάτων με χρήση του προφιλόμετρου. Το δεύτερο βήμα προετοιμασίας, αφορά μόνο το ηλεκτρόδιο στο οποίο εναποτίθεται το υδατικό διάλυμα Nafion. Στο σκέλος (B) παρατηρήθηκε ότι δεν πραγματοποιείται κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από το πολυμερικό διάλυμα, διότι το τελευταίο είναι υδρόφιλο ενώ η επιφάνεια του ορειχάλκινου ηλεκτροδίου υδρόφοβη. Στο σκέλος (Γ), το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε με εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος χρυσού, στην μία επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η επιχρύσωση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με χρήση της συσκευής sputtering (θρυμματισμού) EMS 550. Ο χρυσός είναι πιο υδροφιλικό μέταλλο από τον ορείχαλκο, επομένως η εναπόθεση του διαλύματος πραγματοποιήθηκε επιτυχώς καθώς καλύφθηκε όλη η επιφάνεια του επιχρυσωμένου ηλεκτροδίου με το υλικό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και σε αυτό το ηλεκτρόδιο μετά την επιχρύσωση του, ακολούθησε η κάλυψη και προφύλαξη των περιοχών του ηλεκτροδίου των αντιδιαμετρικών περιοχών με τοποθέτηση ταινίας, πριν τη διαδικασία επίστρωσης. Για όλα τα δείγματα η διαδικασία παρασκευής ολοκληρώθηκε, με την εξάτμιση του διαλύτη και την θέρμανση τους όπως περιγράφεται στο σκέλος (Α).

Σκέλος (Γ)	Ποσότητα εναποτεθειμένη σε γυαλί		Ποσότητα εναποτεθειμένη σε ηλεκτρόδια 15 mm
	50 μlt	80 μlt	80 μlt
	Nafion 1 vol% σε νερό		Nafion 1 vol% σε νερό
	Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 0.5 wt.%		Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 0.5 wt.%
	Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 1 wt.%		Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 1 wt.%
	Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 2.5 wt.%		Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 2.5 wt.%
	Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 5 wt.%		Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 5 wt.%
	Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 10 wt.%		Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 10 wt.%
	Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/CNTs 5 wt.%		Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/CNTs 5 wt.%

Πίνακας 5.3. Εναπόθεση διαλύματος Nafion, νανοσύνθετων Nafion/τροποποιημένων CNTs και νανοσύνθετων Nafion/μη τροποποιημένων CNTs, σε γυαλί και ηλεκτρόδια 15 mm σε διαφορετικές ποσότητες.

Τα νανοσύνθετα που εναποτέθηκαν για τη δημιουργία λεπτών υμενίων, αναφέρονται λεπτομερώς στον πίνακα 5.3.

Στις προαναφερθείσες διεργασίες παρασκευής, το νανοσύνθετο υλικό που επιστρώθηκε είχε ως συστατικό μια υδρόφιλη πολυμερική μήτρα, το Nafion. Το Nafion επιλέχθηκε έναντι του επίσης υδρόφιλου πολυμερούς PVP, αφενός διότι το Nafion ως υλικό δεν έχει μελετηθεί πολύ, παρά μόνο τα τελευταία χρόνια όπου δόθηκε έμφαση στις εξαιρετικές ιδιότητες που παρουσιάζει και αφετέρου διότι τα πρώτα αποτελέσματα της ηλεκτρικής του συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων αίσθησης που παρατηρήθηκαν για το σκέλος (A), ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

➤ Κατά το τέταρτο σκέλος (Δ) των διεργασιών παρασκευής, έπειτα από την ευρεία μελέτη του υδρόφιλου Nafion και των νανοσύνθετων που συνιστά μαζί με τους CNTs, επιχειρήθηκε η παρασκευή νανοσύνθετου υδρόφοβης πολυμερικής μήτρας. Μεταξύ των δύο υδρόφοβων πολυμερών που μελετήθηκαν στο (A) σκέλος, το πολυστυρένιο-PS και το PMMA, επιλέχθηκε το PS κυρίως διότι το PMMA αποτελεί υλικό το οποίο έχει μελετηθεί πολύ περισσότερο από το PS και έχει συμπεριληφθεί σε πλήθος δημοσιεύσεων.

Σε θερμοκρασία δωματίου το PS διατίθεται σε στερεή μορφή. Ζυγίζεται με χρήση του ηλεκτρονικού ζυγού μια μικρή ποσότητα στερεού πολυστυρενίου, η οποία στη συνέχεια αναμειγνύεται με συγκεκριμένη ποσότητα τολουολίου, για να προκύψει πολυμερικό διάλυμα με συγκέντρωση 2% w/v. Μετά την πλήρη διάλυση του πολυμερούς στο διαλύτη (12 ώρες), το προκύπτον διάλυμα αναμειγνύεται με τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα και εκτίθεται σε υπερήχους, για τη διασκόρπιση τους στη μήτρα.

Σκέλος (Δ)	Ποσότητα εναποτεθειμένη σε γυαλί		Ποσότητα εναποτεθειμένη σε ηλεκτρόδια 15 mm
	50 μlt	80 μlt	70 μlt
	PS 2% σε τολουόλιο		PS 2% σε τολουόλιο
	Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 0.5 wt.%		Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 0.5 wt.%
	Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 1 wt.%		Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 1 wt.%
	Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 2.5 wt.%		Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 2.5 wt.%
	Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 5 wt.%		Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 5 wt.%
	Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 10 wt.%		Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 10 wt.%

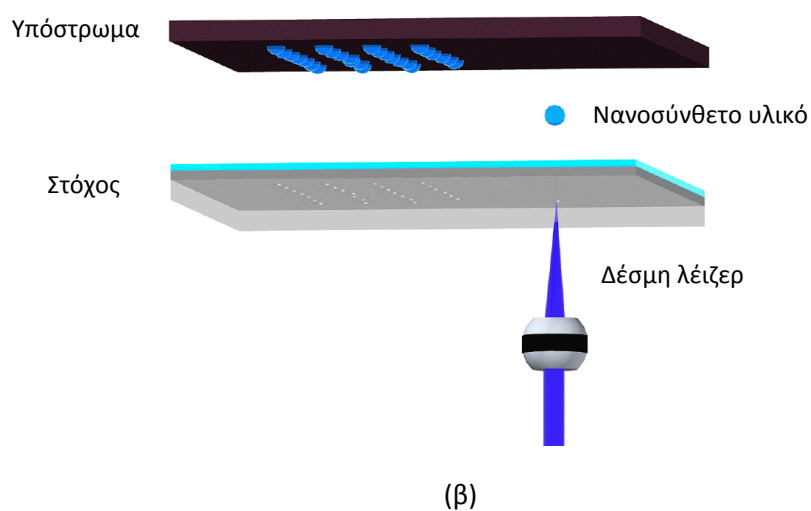
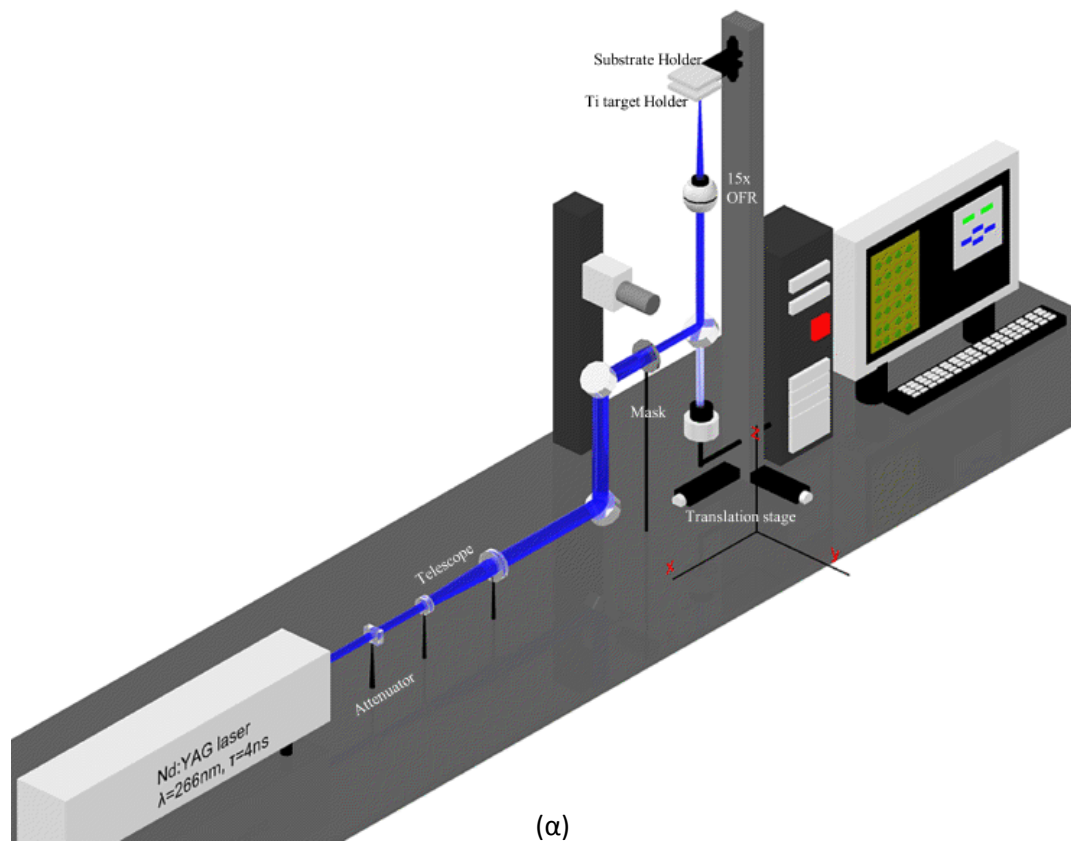
Πίνακας 5.4. Εναπόθεση διαλύματος PS/τολουολίου και νανοσύνθετων PS/τροποποιημένων CNTs σε γυαλί και ηλεκτρόδια, σε διαφορετικές ποσότητες.

Κάθε νανοσύνθετο που παρασκευάστηκε, επιστρώθηκε σε γυαλί και ηλεκτρόδια με χρήση μικροπιπέτας και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε η απομάκρυνση του διαλύτη και η θέρμανση για κάθε δοκίμιο. Οι ποσότητες που επιστρώθηκαν σε γυαλί ήταν 50 μlt και 80 μlt αντίστοιχα, ενώ στα ηλεκτρόδια εναποτέθηκαν 70 μlt νανοσύνθετου υλικού. Στις ίδιες ποσότητες εναποτέθηκε σε γυαλί και ηλεκτρόδιο, το απλό διάλυμα πολυστυρενίου 2 %, απουσία νανοσωλήνων άνθρακα. Τα νανοσύνθετα υλικά που επιστρώθηκαν για τη δημιουργία λεπτών υμενίων, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4.

Πρέπει να σημειωθεί ότι στη διαδικασία παραγωγής των δοκιμών, δεν προηγήθηκε κάποια προετοιμασία των ηλεκτροδίων. Είναι προφανές ότι για το υδρόφοβο πολυστυρένιο δεν απαιτείται η επιχρύσωση της μίας επιφάνειας των ηλεκτροδίων, διότι η ορειχάλκινη επιφάνεια είναι επίσης υδρόφοβη και επομένως συμβατή για την πλήρη κάλυψη της με το πολυμερικό υλικό. Η τοποθέτηση ταινίας αντιδιαμετρικά του ηλεκτροδίου, αποτελεί διαδικασία η οποία επιχειρήθηκε πριν εναπόθεση υλικού στο ηλεκτρόδιο. Ωστόσο, το υλικό κατάφερε να «εισχωρήσει» στη καλυπτόμενη περιοχή, σε αντίθεση με τα δοκίμια Nafion/CNTs. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στον διαφορετικής φύσεως διαλύτη των δύο πολυμερών, τολουόλιο έναντι του νερού, καθώς ο πρώτος χαρακτηρίζεται ως περισσότερο δραστικός διαλύτης. Επομένως, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου αφέθηκε ελεύθερη με συνέπεια την πλήρη κάλυψη της με το νανοσύνθετο υλικό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η πλήρης κάλυψη της επιφάνειας με υλικό, ήταν το πρώτο εμπόδιο που δεν επέτρεψε τη ακόλουθη μέτρηση του πάχους των υμενίων. Το δεύτερο εμπόδιο αποτέλεσε το φαινόμενο της διόγκωσης των υμενίων των νανοσύνθετων, μερικά από τα οποία αποκολλήθηκαν πλήρως από την ορειχάλκινη επιφάνεια στην οποία επιστρώθηκαν. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στη διαδικασία απομάκρυνσης του τολουολίου από το νανοσύνθετο, μέσω της εξάτμισης. Συγκεκριμένα, το τολουόλιο είναι ιδιαίτερα πτητικός διαλύτης επομένως απομακρύνεται πολύ γρήγορα από το νανοσύνθετο. Η γρήγορη απομάκρυνση του διαλύτη δεν επιτρέπει την ομαλή κατάληξη του νανοσύνθετου σε στερεά μορφή γεωμετρίας λεπτού υμενίου, δημιουργώντας διογκώσεις, παραμορφώσεις και ρωγμές. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε πιθανά να αποφευχθεί, με την ισχυρότερη κάλυψη των δομών και την τοποθέτησή τους σε περιβάλλον περιορισμένου αέρα. Εντούτοις, τα δοκίμια αυτά ήταν σε θέση να χαρακτηριστούν χωρίς να παρουσιάζεται κάποιο σημαντικό πρόβλημα.

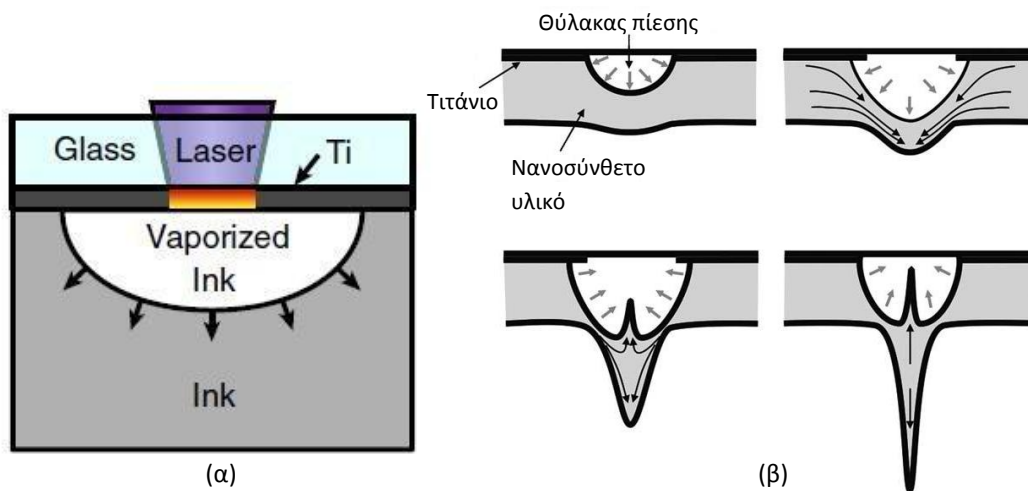
- Στο πέμπτο και τελευταίο σκέλος (E), δεν παρασκευάστηκαν νέα υλικά για εναπόθεση. Από τα διαλύματα Nafion/f-CNTs 5 wt.% και Nafion/CNTs 5 wt.% που είχαν ήδη παρασκευαστεί, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση μέσω της τεχνικής της εμπρόσθιας μεταφοράς υλικού με χρήση λέιζερ – LIFT. Η εναπόθεση αυτή πραγματοποιήθηκε σε συγκεκριμένης γεωμετρίας ηλεκτρόδια α) μικρότερου και β) μεγαλύτερου μήκους, κατασκευασμένα από χρυσό. Τα μικρομετρικών διαστάσεων ηλεκτρόδια α) και β), είχαν εναποτεθεί πρωθύστερα σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου. Η μεταφορά του υλικού επιτεύχθηκε με χρήση κατάλληλης διάταξης παλμικού λέιζερ Nd:YAG, μήκους κύματος 266 nm και διάρκειας παλμού 10 nsec (Σχ. 5.2α). Η δέσμη του λέιζερ διέρχεται από εξασθενητή (attenuator), κατευθύνεται μέσω καθρεπτών, σχηματοποιείται διερχόμενη από κατάλληλη μάσκα και καταλήγει στο στόχο. Ο στόχος αποτελείται από quartz, πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί ένα λεπτό στρώμα τιτανίου πάχους 40 nm. Πάνω στο τιτάνιο επιστρώνεται το νανοσύνθετο υλικό με χρήση μικροπιπέτας. Η δέσμη του λέιζερ προσκρούει πάνω στο στόχο στην πίσω πλευρά του χαλαζιακού πλακιδίου, με σκοπό την απομάκρυνση του

νανοσύνθετου υλικού από αυτό (Σχ. 5.2β). Η ενέργεια εναπόθεσης ορίστηκε στην τιμή 200 mJ/cm^2 , ενώ το μέγεθος του μεταφερόμενου υλικού που κατέληξε και εναποτέθηκε στα ηλεκτρόδια, καθορίστηκε από το μέγεθος κυκλικής κηλίδας (spot size) στην τιμή των $50 \mu\text{m}$ στο τιτάνιο.



Σχήμα 5.2. (α) Σχηματική περιγραφή της διάταξης λέιζερ με την οποία πραγματοποιείται η τεχνική LIFT. (β) Μεγεθυμένη απεικόνιση της πρόσκρουσης της δέσμης λέιζερ στο στόχο και της απομάκρυνσης του νανοσύνθετου υλικού, για εναπόθεση σε κατάλληλο υπόστρωμα.

Ο ακριβής μηχανισμός απομάκρυνσης του νανοσύνθετου υλικού, το οποίο βρίσκεται σε ρευστή μορφή, βασίζεται κατά μεγάλο ποσοστό στην αρχική εναπόθεση του τιτανίου πάνω στο πλακίδιο quartz. Συγκεκριμένα, η ενέργεια της δέσμης του λέιζερ προσκρούει στην πίσω επιφάνεια του quartz, το οποίο όμως δεν απορροφά σχεδόν καθόλου την προσπίπτουσα ακτινοβολία, καθώς είναι διάφανο. Η ακτινοβολία στη συνέχεια εισέρχεται στο λεπτό στρώμα του εναποτιθέμενου τιτανίου. Το τιτάνιο είναι μέταλλο το οποίο έχει μεγάλο συντελεστή απορρόφησης και αντίστοιχα μικρό βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας, της τάξης των 10-20 nm. Επομένως, η λεπτή δέσμη απορροφάται εξ' ολοκλήρου από το λεπτό στρώμα τιτανίου, τοπικά στο σημείο πρόσκρουσης της δέσμης ενέργειας 200 mJ/cm^2 . Αποτέλεσμα της απορρόφησης της ακτινοβολίας είναι η θέρμανση της περιοχής του τιτανίου τοπικά, αλλά και η συνεπαγόμενη εξάτμιση του νανοσύνθετου υλικού που βρίσκεται σε επαφή με το τιτάνιο, στην περιοχή που θερμαίνεται. Ο θύλακας πίεσης («φουσαλίδα») που δημιουργείται, οδηγείται στη θερμοδυναμική εκτόνωσή του ασκώντας πίεση στο υλικό που γειτονεύει με τον θύλακα (Σχ. 5.3α) [56]. Συνέπεια του φαινομένου αυτού είναι η δημιουργία κίνησης του νανοσύνθετου ρευστού υλικού, κατά κύριο λόγο κατά τη διεύθυνση πρόσκρουσης της δέσμης με τη μορφή πίδακα (jet) (Σχ. 5.3β) [57]. Αποτέλεσμα είναι η απομάκρυνση του υλικού υπό τη μορφή σταγόνας (spot), η οποία στη συνέχεια καταλήγει και εναποτίθεται στο προεπιλεγμένο υπόστρωμα των ηλεκτροδίων. Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι το τιτάνιο παρουσιάζει το πλεονέκτημα της καλής εναπόθεσης και αλληλεπίδρασης με το quartz, γεγονός που προσδίδει στο στόχο μεγάλη σταθερότητα.

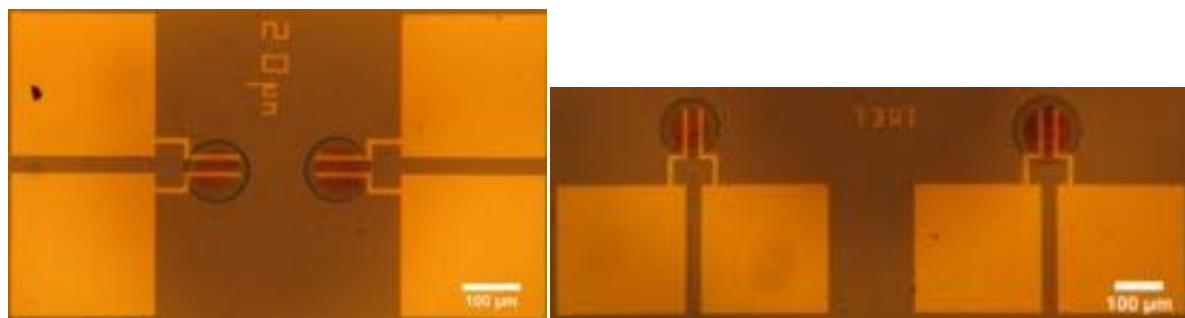


Σχήμα 5.3. (α) Απεικόνιση της πρόσπτωσης της δέσμης λέιζερ στο στόχο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία θύλακα πίεσης (vaporized ink) [56]. (β) Στάδια δημιουργίας της σταγόνας υλικού από τον θύλακα πίεσης. Τα μαύρα βέλη περιγράφουν τη ροή του υλικού και τα γκρι τη διαστολή και την επιστροφή της φουσαλίδας [57].

Το νανοσύνθετο υλικό απομακρύνεται και κατευθύνεται για να εναποτεθεί μεταξύ των ηλεκτροδίων α) ή β) τύπου όπως προαναφέρθηκε. Στα μικρότερου μήκους ηλεκτρόδια τύπου α), το νανοσύνθετο υλικό εναποτέθηκε υπό τη γεωμετρία κυκλικής κηλίδας (spot) μεγέθους 50 μm , αποτέλεσμα που όπως διαφαίνεται, προήλθε από την πρόσκρουση ενός μόνο παλμού στο στόχο (Σχ. 5.4). Στα μεγαλύτερου μήκους ηλεκτρόδια τύπου β), το νανοσύνθετο υλικό εναποτέθηκε σε μορφολογία γραμμής (line) καλύπτοντας μεγαλύτερη επιφάνεια του μετάλλου των ηλεκτροδίων,

αποτέλεσμα που προήλθε από την πρόσκρουση διαδοχικών παλμών σειριακά κατά μήκος περιοχής του στόχου. Η διαδικασία εναπόθεσης έλαβε χώρα για πολλά ηλεκτρόδια τύπου α) και β) και για τα δύο επιλεγμένα νανοσύνθετα, με τροποποιημένους και μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα.

Το σύνολο των διεργασιών εναπόθεσης μέσω της τεχνικής LIFT, πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα «Ανάπτυξη Lasers και Εφαρμογές τους» του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ.

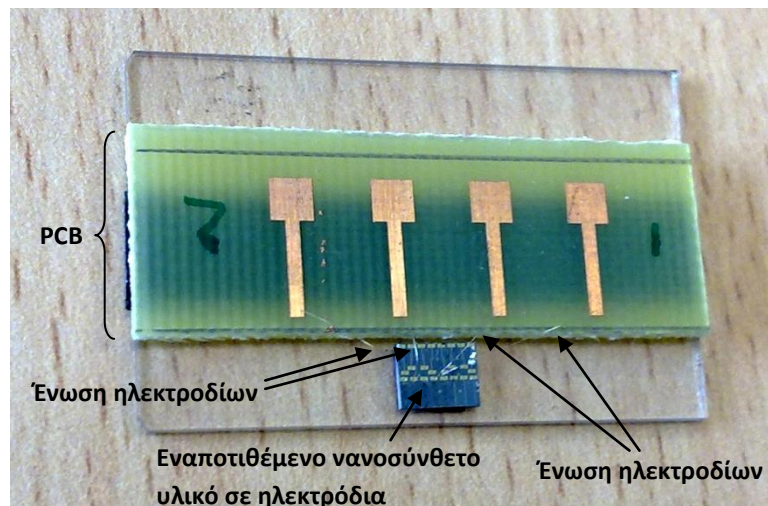


Σχήμα 5.4. Εναποτιθέμενο νανοσύνθετο υλικό Nafion/CNTs (κόκκινο χρώμα) σε χρυσά ηλεκτρόδια μικρού μήκους (τύπου α)) μικρομετρικών διαστάσεων, σύμφωνα με την επιδεικνυόμενη κλίμακα.

Το επόμενο βήμα αποτέλεσε η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης για καθένα από τα επιστρωμένα νανοσύνθετα. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή συνεχούς διαφοράς δυναμικού στα ηλεκτρόδια και την μέτρηση της έντασης του ρεύματος, για κάθε βήμα εφαρμοζόμενης τάσης. Από τις ληφθείσες τιμές κατασκευάστηκαν τα χαρακτηριστικά διαγράμματα I-V, ενώ από την κλίση των ευθειών υπολογίστηκε η αντίσταση για κάθε νανοσύνθετο υμένιο. Σε θεωρητικό επίπεδο αναμενόταν η τιμή της αντίστασης να εμφανίζεται μεγαλύτερη για τα νανοσύνθετα Nafion/f-CNTs, σε σχέση με τα νανοσύνθετα Nafion/CNTs. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στη διάθεση μας υπήρχαν δύο υποστρώματα Si/SiO₂ με εναποτιθέμενα ηλεκτρόδια αποκλειστικά τύπου α) και αποκλειστικά τύπου β), αντίστοιχα. Σε κάθε υπόστρωμα Si/SiO₂ από τα δύο, εναποτέθηκε τόσο νανοσύνθετο υλικό Nafion/f-CNTs όσο και νανοσύνθετο υλικό Nafion/CNTs. Επιλέχτηκε στη συνέχεια για κάθε υπόστρωμα, ένα ζεύγος υμενίων Nafion/f-CNTs και Nafion/CNTs για τα οποία προέκυψαν θεωρητικά αναμενόμενες και επιθυμητές αντίστοιχες τιμές ηλεκτρικής αντίστασης. Εν συνεχεία, ακολούθησε η προσαρμογή κάθε υποστρώματος Si/SiO₂ (spot & line) σε πλακέτα τυπωμένων κυκλωμάτων PCB. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε με την ένωση των ηλεκτροδίων (wire – bonding) του PCB και των ηλεκτροδίων των υποστρωμάτων Si/SiO₂, στα οποία εναποτέθηκε το νανοσύνθετο υλικό, για την μετέπειτα διεξαγωγή ηλεκτρικών μετρήσεων (Σχ. 5.5).

Η ένωση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλο εργαστήριο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα δοκίμια που προέκυψαν κατά το σκέλος (E), μελετήθηκαν μόνον ως προς τις ιδιότητες αίσθησης που παρουσιάζουν σε υγρασία και σε ατμούς οργανικών διαλυτών.



Σχήμα 5.5. Πραγματική φωτογραφία απεικόνισης του συστήματος που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή ηλεκτρικών μετρήσεων, για τη μελέτη των ιδιοτήτων αίσθησης του νανοσύνθετου υμενίου, με αναφορά στα βασικά τμήματα του συστήματος.

5.2 Πάχος και μορφολογία νανοσύνθετων

Στη διηλεκτρική μελέτη των νανοσύνθετων υλικών, απαιτείται ο προσδιορισμός του πάχους των υμενίων που παρασκευάζονται και εναποτίθενται σε ηλεκτρόδια. Όπως έχει προαναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, στα πλαίσια της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας το νανοσύνθετο υμένιο τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτροδίων της κυψελίδας, αναλαμβάνοντας το ρόλο του διηλεκτρικού μέσου στο σύστημα του πυκνωτή. Οι διαστάσεις του υμενίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην ακρίβεια των μετρήσεων και των αποτελεσμάτων, μετά την εφαρμογή εναλλασσόμενου πεδίου. Αντίστοιχα, στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υμενίου με τη μέθοδο των δύο επαφών, απαιτείται η γνώση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του δείγματος, για να επιτευχθεί η αξιοποίηση των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης. Το εμβαδόν της επιφάνειας των λεπτών φιλμ που μελετώνται, προκαθορίζεται από το εμβαδόν των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται ως σπλισμοί για τη διεξαγωγή ηλεκτρικών μετρήσεων. Η απόσταση όμως των ηλεκτροδίων, ή με άλλα λόγια το πάχος του εξεταζόμενου υλικού μεταξύ των σπλισμών, θα πρέπει να υπολογιστεί ακολουθώντας κάποια κατάλληλη τεχνική και αντίστοιχη διάταξη. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του πάχους των δειγμάτων, στα πλαίσια αυτής της εργασίας, είναι το προφیلόμετρο.

Στα αρχικά δείγματα του σκέλους A δεν υπήρξε εναπόθεση του υλικού σε ηλεκτρόδια, παρά μόνο σε γυαλί. Στόχος ήταν η εξοικείωση μας με τις τεχνικές παρασκευής των δειγμάτων και η πρωταρχική μελέτη μερικών εξ' αυτών ως προς τις ιδιότητες αίσθησης. Επομένως δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση του πάχους των δοκιμίων.

Στα παρασκευασθέντα νανοσύνθετα του σκέλους (B) (Nafion/f-CNTs), επιχειρήθηκε η μέτρηση του πάχους τους, ωστόσο οι τιμές που προέκυψαν δεν είναι ιδιαίτερα ακριβείς. Η τεχνική

που ακολουθήθηκε περιελάμβανε την χρήση λεπίδας, για την απομάκρυνση νανοσύνθετου υλικού από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου κοντά στα άκρα του, με σκοπό τη δημιουργία μιας «κοιλιάδας». Η διαδικασία αυτή έλαβε χώρα για κάθε νανοσύνθετο και ακολούθησε η σάρωση του δείγματος από τη γραφίδα του προφιλόμετρου, διασχίζοντας τη διαδρομή υλικό-ηλεκτρόδιο-υλικό, για πλήθος διαφορετικών διαδρομών. Από το καταγεγραμμένο διάγραμμα προσδιορίζεται το βάθος της κοιλιάδας, που αντιστοιχεί στην υψομετρική διαφορά υλικού-ηλεκτροδίου, δηλαδή στο πάχος του ίδιου του νανοσύνθετου υλικού. Η απομάκρυνση του νανοσύνθετου υλικού από ένα τμήμα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, είναι μια δύσκολη διαδικασία αφενός διότι παραμένουν υπολείμματα του υλικού στο ηλεκτρόδιο και αφετέρου επειδή συχνά η κοπή και απομάκρυνση τμήματος του υμενίου, συνοδεύεται και από την κοπή του ίδιου του ηλεκτροδίου. Τα δύο αυτά φαινόμενα επιδρούν αρνητικά στην ακρίβεια των μετρήσεων του πάχους, με την εισαγωγή σημαντικού σφάλματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.5.

Σκέλος (B)	Πάχος υμενίου 60 μlt νανοσύνθετου σε ηλεκτρόδια 12 mm (μm)	Πάχος υμενίου 70 μlt νανοσύνθετου σε ηλεκτρόδια 12 mm (μm)
Nafion 1 vol% σε νερό	4.5	4.5
Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 1 wt.%	3.75	5.0
Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 2.5 wt.%	4.0	4.5

Πίνακας 5.5. Τιμές πάχους νανοσύνθετων υμενίων Nafion/f-CNTs, εναποτιθέμενα σε ηλεκτρόδια 12 mm σε ποσότητες 60 μlt και 70 μlt.

Στο σκέλος (Γ) παρασκευάστηκαν πιο προσεκτικά νανοσύνθετα δείγματα πολυμερικής μήτρας Nafion, ενώ για τα ηλεκτρόδια είχε προηγηθεί η επικόλληση ταινίας. Η ταινία απομακρύνθηκε μετά την εξάτμιση του διαλύτη, επομένως προέκυψαν ηλεκτρόδια στα οποία ήταν επιστρωμένα τα νανοσύνθετα σε όλη την έκτασή τους, εκτός από τις δύο καλυπτόμενες περιοχές. Μέσω αυτής της τεχνικής ευνοήθηκε η μέτρηση του πάχους των υμενίων, καθώς το σκαλοπάτι από την περιοχή του ηλεκτροδίου στην περιοχή του νανοσύνθετου υλικού ήταν πιο ξεκάθαρο, διευκολύνοντας τη μέτρηση του ύψους του. Για τις μετρήσεις στη διάταξη του προφιλόμετρου, ορίστηκε ως μήκος σάρωσης της γραφίδας το μήκος που έχει ως αφετηρία τη μια καθαρή επιφάνεια του ηλεκτροδίου και πέρας την αντιδιαμετρική ορειχάλκινη επιφάνεια. Τα ηλεκτρόδια στα οποία είχε γίνει εναπόθεση των νανοσύνθετων είχαν διάμετρο 15 mm, επομένως το μήκος σάρωσης κυμαινόταν γύρω στα 13 mm. Αντίστοιχα, επιλέχθηκε ο χρόνος σάρωσης περί τα 130 sec, τιμή κατάλληλη για την καταγραφή των μικρομετρικών υψομετρικών διαφορών. Από τη διαφορά του ύψους νανοσύνθετου-ηλεκτροδίου στα δύο δημιουργούμενα σκαλοπάτια, μετρήθηκε με ακρίβεια το πάχος των υμενίων. Σε πολλές περιπτώσεις, επετεύχθη καλύτερη μέτρηση του πάχους των νανοσύνθετων, με σάρωση της γραφίδας από τη μία επιφάνεια του

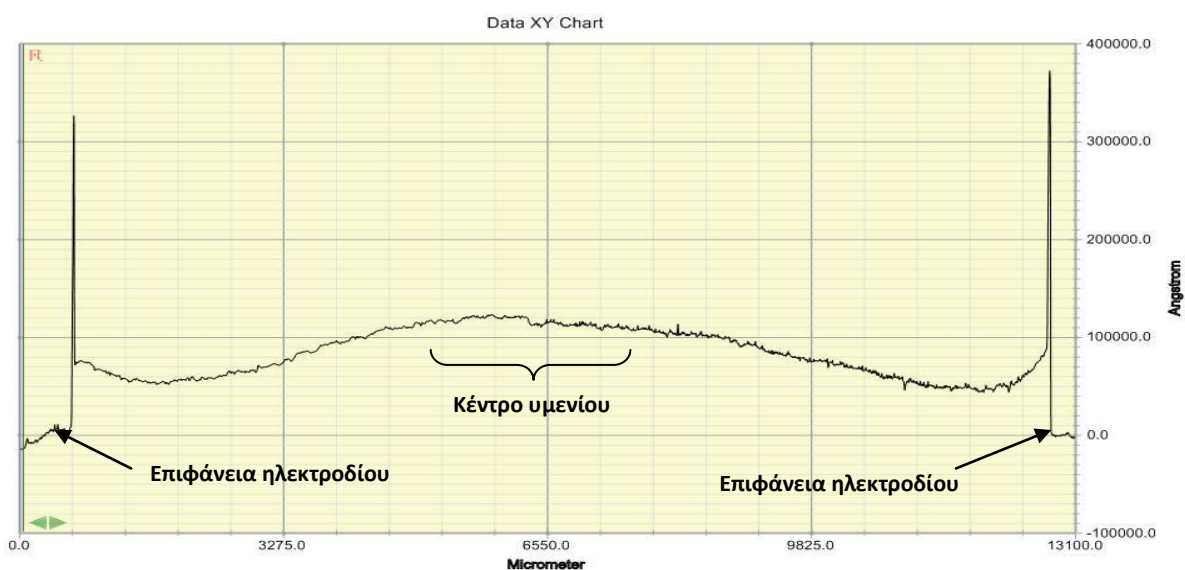
ηλεκτροδίου ως το κέντρο του υμενίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του πάχους των υμενίων, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6.

Σκέλος (Γ)	Πάχος υμενίου 80 μlt νανοσύνθετου σε ηλεκτρόδια 15 mm (μm)
Nafion 1 vol% σε νερό	3.5
Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 0.5 wt.%	9.1
Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 1 wt.%	8.3
Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 2.5 wt.%	10.7
Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 5 wt.%	14.5
Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 10 wt.%	17.2
Νανοσύνθετο Nafion 1 vol% σε νερό/CNTs 5 wt.%	22

Πίνακας 5.6. Τιμές πάχους νανοσύνθετων υμενίων Nafion/f-CNTs και Nafion/CNTs, εναποτιθέμενα σε ηλεκτρόδια 15 mm σε ποσότητα 80 μlt.

Μια πολύ σημαντική παρατήρηση είναι ότι ειδικότερα για τα νανοσύνθετα μικρής συγκέντρωσης σε νανοσωλήνες άνθρακα, η εναπόθεση των νανοσύνθετων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων δεν ήταν ομοιόμορφη. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε το «φαινόμενο του καφέ» (coffee effect), δηλαδή η συγκέντρωση μεγαλύτερης ποσότητας υλικού περιμετρικά γύρω από το κέντρο του ηλεκτροδίου. Επίσης, κάποια σημαντική ποσότητα υλικού συγκεντρώθηκε στο κέντρο του δοκιμίου, με σχετική ομοιομορφία στο πάχος. Μεταξύ των δύο περιοχών, το πάχος του υμενίου έχει τη μικρότερη τιμή του (Σχ. 5.6). Η μετέπειτα ηλεκτρική και διηλεκτρική μελέτη των νανοσύνθετων, πραγματοποιήθηκε κυρίως για το τμήμα του υμενίου στο κέντρο του. Επομένως, ήταν επιθυμητή η διαδρομή της γραφίδας από το κέντρο του υμενίου, κατά τη σάρωση του δείγματος. Οι τιμές λοιπόν που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6, αφορούν την υψομετρική διαφορά μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και της περιοχής που περικλείει το κέντρο του φιλμ.

Οι μετρήσεις του πάχους των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν με χρήση της διάταξης του προφιλόμετρου, η οποία διατίθεται στο υπόγειο του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ.



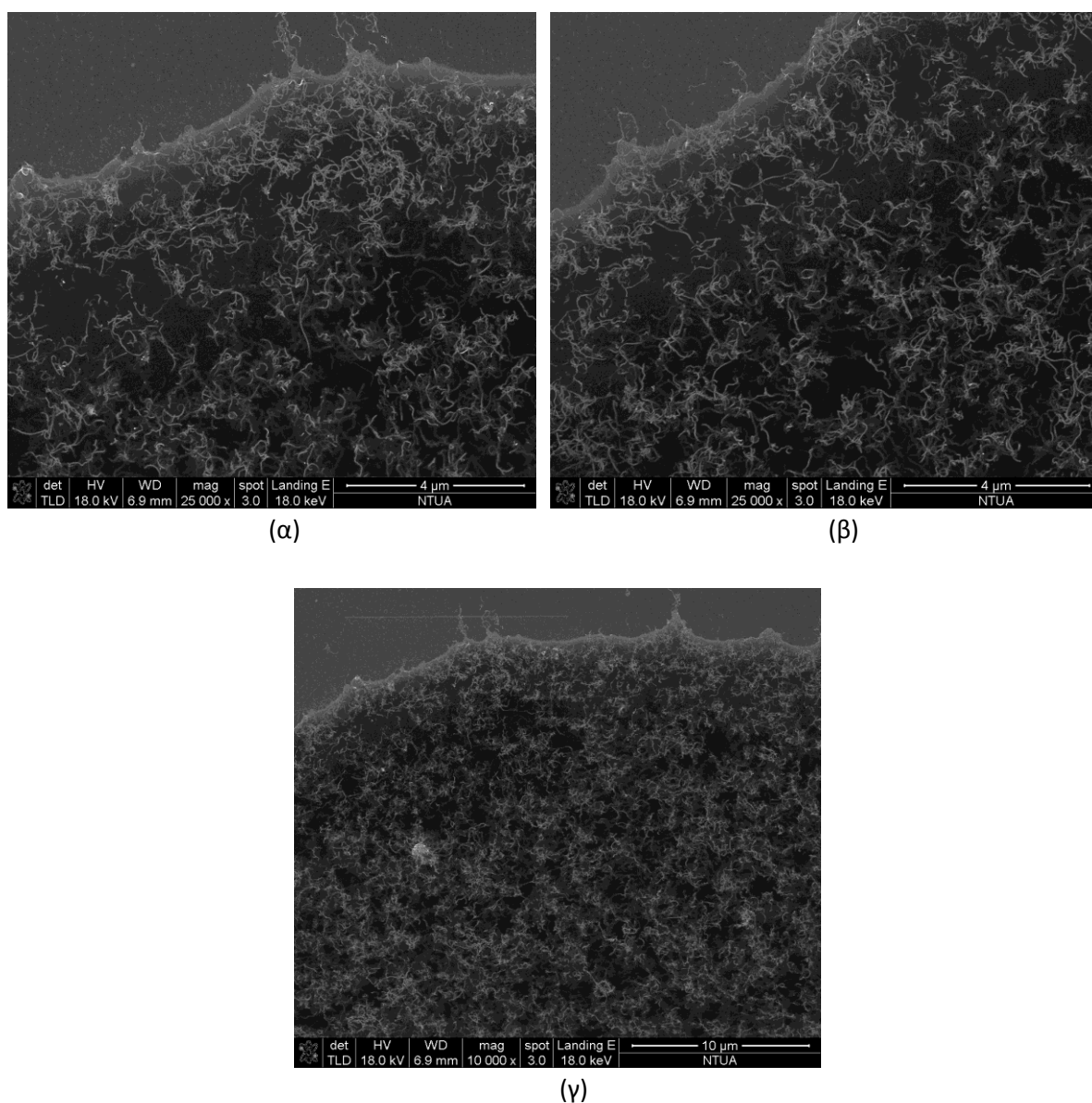
Σχήμα 5.6. Ενδεικτικό διάγραμμα προφιλόμετρου (Nafion/f-CNTs 0.5 wt.%) που απεικονίζει τις υψομετρικές διαφορές μεταξύ των περιοχών του νανοσύνθετου δείγματος και του ηλεκτροδίου που αποτελεί το υπόστρωμα. Είναι ευδιάκριτο το coffee effect.

Στα νανοσύνθετα δείγματα μήτρας PS που παρασκευάστηκαν στο σκέλος (Δ), δεν μετρήθηκε το πάχος με χρήση του προφιλόμετρου, διότι αφενός το τολουόλιο ως δραστικότερος διαλύτης δεν επέτρεψε την προστασία των περιοχών των ηλεκτροδίων που είχαν καλυφθεί με ταινία και αφετέρου η γρήγορη εξάτμιση του πτητικού αυτού διαλύτη, οδήγησε σε κακής ποιότητας υμένια. Συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα υμένια που εναποτέθηκαν στα ηλεκτρόδια, δημιούργησαν σημαντικές ρωγμές ενώ τα περισσότερα απομακρύνθηκαν πλήρως από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η μέτρηση του πάχους των τελευταίων υμενίων, πραγματοποιήθηκε με λιγότερο ακριβή τρόπο, με χρήση παχύμετρου και οι μετρηθείσες τιμές παρουσιάζονται στον πίνακα 5.7.

Σκέλος (Δ)	Πάχος υμενίου 70 μlt νανοσύνθετου σε ηλεκτρόδια 15 mm (μm)
Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 2.5 wt.%	14
Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 5 wt.%	14
Νανοσύνθετο PS 2% σε τολουόλιο/f-CNTs 10 wt.%	18

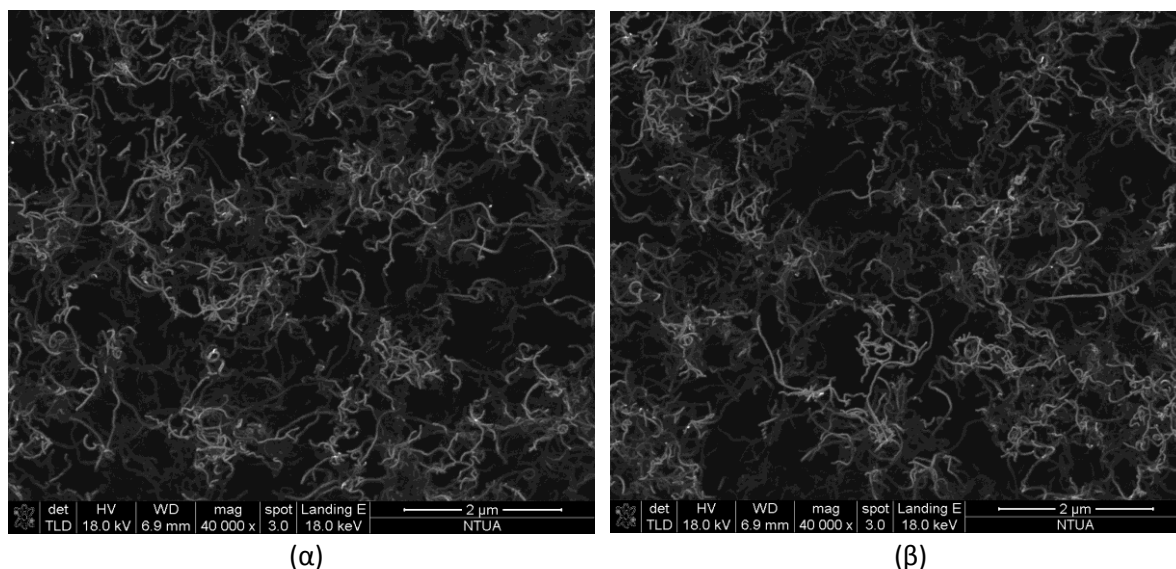
Πίνακας 5.7. Τιμές πάχους νανοσύνθετων υμενίων PS/f-CNTs, εναποτιθέμενα σε ηλεκτρόδια 15 mm σε ποσότητα 70 μlt, που μετρήθηκαν με παχύμετρο.

Μια σημαντική διαδικασία η οποία επιτρέπει τη μελέτη και αξιολόγηση της ποιότητας των νανοσύνθετων που παρασκευάστηκαν, αποτελεί η λήψη εικόνων μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM. Με αυτόν τον τρόπο, δίνεται η δυνατότητα παρατήρησης του ανάγλυφου του υλικού, ενώ όταν πρόκειται για λεπτά υμένια και η δυνατότητα μελέτης της δομής στο εσωτερικό του. Μέσω του SEM, πραγματοποιήθηκε η απεικόνιση και η παρατήρηση της μορφολογίας των νανοσύνθετων δειγμάτων, με κύριο αντικείμενο μελέτης, τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στην πολυμερική μήτρα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μόνο ένα μέρος των νανοσύνθετων δειγμάτων που παρήχθησαν, μελετήθηκαν μέσω του SEM.



Σχήμα 5.7. Μικρογραφίες SEM για το νανοσύνθετο Nafion/f-CNTs 1 wt.%, όπου απεικονίζεται η δομή του υμενίου στην άκρη της σταγόνας.

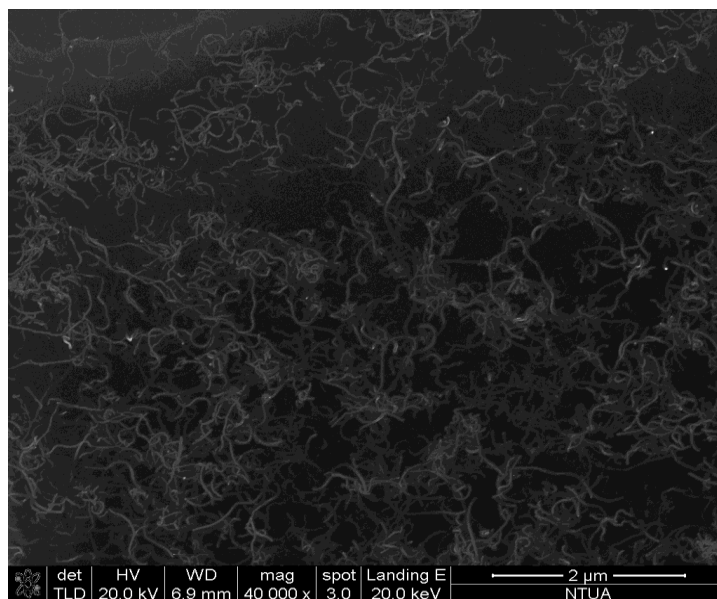
Συγκεκριμένα, λήφθηκαν μικρογραφίες SEM για τη μορφολογία νανοςύνθετων Nafion/f-CNTs, ενώ για τη μορφολογία των νανοςύνθετων με πολυμερική μήτρα πολυστυρενίου, δεν επετεύχθη η αντίστοιχη λήψη εικόνων. Από τα δοκίμια με πολυμερική μήτρα Nafion, μελετήθηκαν το Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 1 wt.%, το Nafion 1 vol% σε νερό/f-CNTs 2.5 wt.% και το Nafion 2 vol% σε νερό/f-CNTs 5 wt.% , με έμφαση στο πρώτο νανοςύνθετο (Σχ. 5.7, 5.8, 5.9).



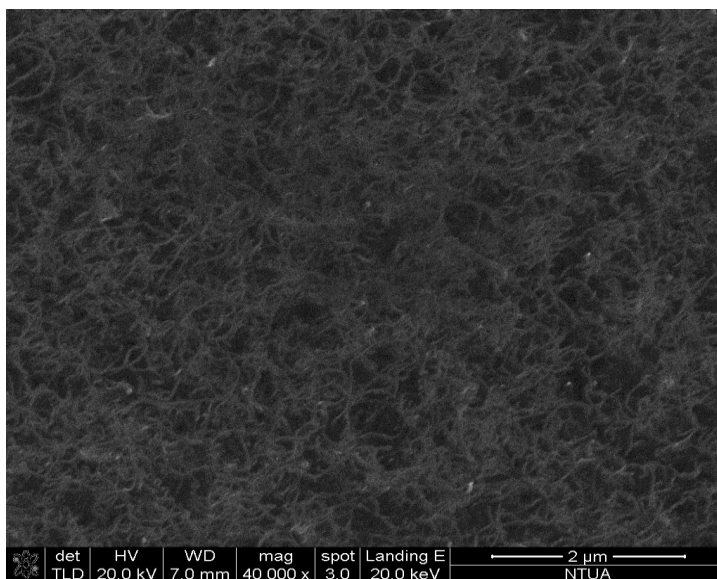
Σχήμα 5.8. Μικρογραφίες SEM για το νανοςύνθετο Nafion/f-CNTs 1 wt.%, όπου απεικονίζεται η δομή του υμενίου στο κέντρο της σταγόνας.

Από τις μικρογραφίες τόσο του σχήματος 5.7 όσο και του σχήματος 5.8, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι οι νανοςωλήνες άνθρακα έχουν διασκορπιστεί στον όγκο της πολυμερικής μήτρας, σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό. Η διαπίστωση αυτή ενισχύει την επιτυχία της τεχνικής παρασκευής των δειγμάτων, καθώς διαφαίνεται ότι ο χρόνος έκθεσης του νανοςύνθετου στα υπερηχητικά κύματα, καθώς και η ένταση των κυμάτων, προκαθορίστηκαν επιτυχώς. Αν είχε επιλεγεί μικρός χρόνος έκθεσης του δείγματος σε υπερήχους, το ποσοστό διασποράς των CNTs θα ήταν περιορισμένο, με την παρουσία συσσωματωμάτων. Αντίθετα, σημαντικά μεγάλος χρόνος έκθεσης σε υπερήχους θα κατέστρεφε τους νανοςωλήνες, μειώνοντας σημαντικά το μήκος τους, με το αγώγιμο δίκτυο να μην δημιουργείται στη μικρή αυτή περιεκτικότητα (1 wt.%). Από τις μικρογραφίες που λήφθηκαν, διακρίνεται ένα ξεκάθαρο δίκτυο αγώγιμων εγκλεισμάτων νανοςωλήνων άνθρακα, σχετικά μεγάλου μήκους, παρότι η συγκέντρωσή τους βρίσκεται στη χαμηλή τιμή 1 wt.%. Το φαινόμενο της πολύ καλής διασποράς των CNTs, οφείλεται εκτός από τη χρήση υπερήχων, και στην αρχική τροποποίηση τους με ομάδες καρβοξυλίων, για την αλληλεπίδραση τους με την πολυμερική μήτρα και τη συνεπαγόμενη ευκολότερη διασκόρπιση τους στη μήτρα. Το κύριο συμπέρασμα που μπορεί επομένως να εξαχθεί, είναι ότι το νανοςύνθετο που παρασκευάστηκε, απέκτησε την επιθυμητή μορφολογία με τη δημιουργία ενός

ολοκληρωμένου αγώγιμου δικτύου, με χαμηλή συγκέντρωση σε αγώγιμο έγκλεισμα, επαληθεύοντας την ορθότητα των τεχνικών παρασκευής του.



(α)



(β)

Σχήμα 5.9. Μικρογραφίες SEM για το ναοσύνθετο α) Nafion/f-CNTs 2.5 wt.% και β) Nafion/f-CNTs 5 wt.%, όπου απεικονίζεται η δομή των υμενίων στο κέντρο τους.

Όπως διακρίνεται στις μικρογραφίες του σχήματος 5.9, το αγώγιμο δίκτυο είναι σχηματισμένο και ολοκληρωμένο και για τις δύο περιεκτικότητες σε έγκλεισμα. Στην περίπτωση του ναοσύνθετου Nafion/f-CNTs 5 wt.% η ποσότητα των ναοσωλήνων είναι αρκετά μεγάλη (Σχ. 5.9), με αποτέλεσμα

το δίκτυο που δημιουργείται να είναι πολύ πυκνό, συγκριτικά με το νανοσύνθετο Nafion/f-CNTs 1 wt.% και το νανοσύνθετο Nafion/f-CNTs 2.5 wt.%. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το πυκνό δίκτυο στο Nafion/f-CNTs 5 wt.%, πιθανά να καταστήσει το νανοσύνθετο ως ακατάλληλο για ανίχνευση ατμών διαλυτών ή υδρατμών, διότι οι μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου ίσως εμφανιστούν ασήμαντες και κατ' επέκταση μη ανιχνεύσιμες. Σε κάθε περίπτωση, η μελέτη των ιδιοτήτων αίσθησης θα γίνει λεπτομερώς σε επόμενο στάδιο, για τη λήψη κατάλληλων συμπερασμάτων.

Οι μικρογραφίες SEM λήφθηκαν μέσω διάταξης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, το οποίο βρίσκεται στο υπόγειο του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ.

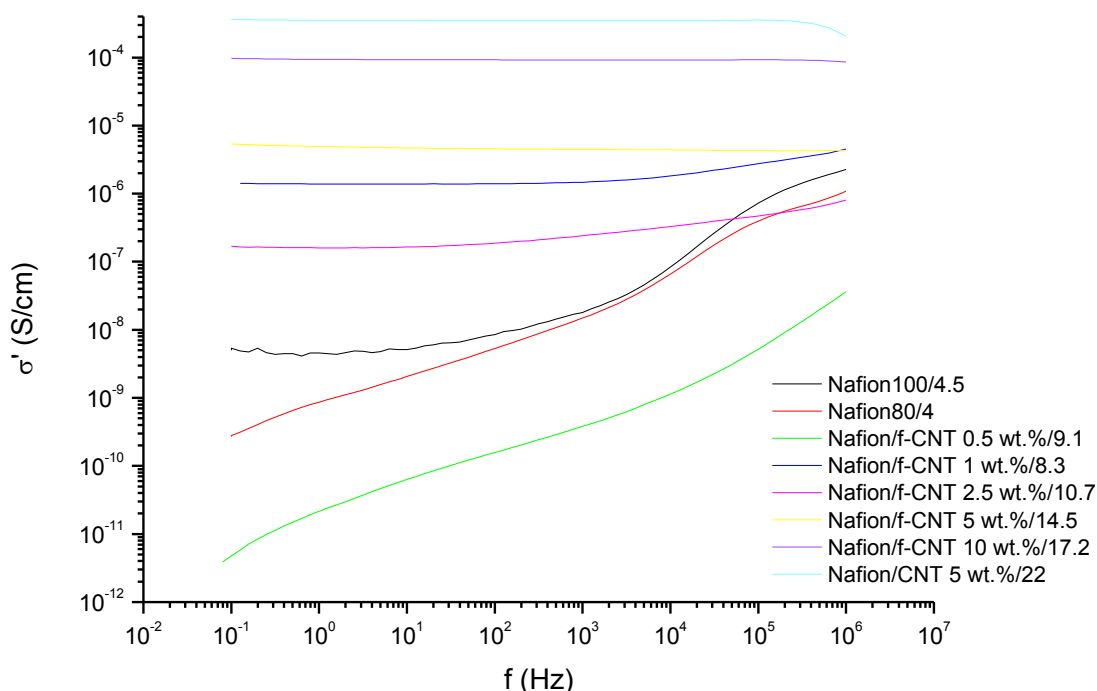
5.3 Ηλεκτρικός και διηλεκτρικός χαρακτηρισμός νανοσύνθετων

Έπειτα από τη παρασκευή των νανοσύνθετων υμενίων, πρώτος στόχος ήταν η μέτρηση του πάχους τους, καθώς και η μελέτη της μορφολογίας τους. Η τελευταία διαδικασία αφορούσε την αξιολόγηση των παρασκευασθέντων φιλμ, κυρίως ως προς την ομοιογένεια της διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα. Αντίθετα, η πρώτη διαδικασία αποσκοπούσε στη δημιουργία ενός προφίλ για την επιφάνεια των εναποτιθέμενων στα ηλεκτρόδια νανοσύνθετων, το οποίο είναι χρήσιμο για τον χαρακτηρισμό τους, μέσω διηλεκτρικών και ηλεκτρικών μετρήσεων. Οι μετρήσεις αυτές αποσκοπούν στον υπολογισμό της αγωγιμότητας των υμενίων, για κάθε τιμή περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, με τον ακόλουθο εντοπισμό του κατωφλίου αγωγιμότητας όταν η αγωγιμότητα του νανοσύνθετου παρουσιάζει μεταβολή κατά τάξεις μεγέθους.

Αρχικά τα νανοσύνθετα υμένια μελετήθηκαν με μετρήσεις που λήφθηκαν μέσω της διάταξης της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας DRS. Συγκεκριμένα εφαρμόστηκε εναλλασσόμενο πεδίο σε εύρος συχνοτήτων από 10^{-1} – 10^6 Hz, ενώ η θερμοκρασία καθορίστηκε αμετάβλητη και ίση με τη θερμοκρασία δωματίου. Στις μετρήσεις DRS υπολογίστηκαν για κάθε τιμή συχνότητας, το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, καθώς και το πραγματικό μέρος της σύνθετης ηλεκτρικής αγωγιμότητας, $\sigma'(\omega)$. Σύμφωνα με τις τιμές του τελευταίου μεγέθους, συναρτήθηκε της συχνότητας, κατασκευάστηκε το διάγραμμα $\sigma'(f)$ - f σε λογαριθμική κλίμακα, για κάθε νανοσύνθετο υμένιο που εναποτέθηκε σε ηλεκτρόδιο. Για την κατασκευή των διαγραμμάτων απαιτείται η γνώση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των υμενίων, δηλαδή το πάχος και η διάμετρος. Το πάχος μετρήθηκε στα πλαίσια της προηγούμενης διαδικασίας, ενώ η διάμετρος προέκυψε από το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται ως έτερο ηλεκτρόδιο κάλυψης του υμενίου, για την δημιουργία συστήματος πυκνωτή. Στις περισσότερες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο διαμέτρου 10 mm, τοποθετημένο ομοκεντρικά του υμενίου.

Τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας Nafion που μελετήθηκαν με διηλεκτρική φασματοσκοπία, είναι εκείνα που παρασκευάστηκαν στο σκέλος (Γ) διότι, όπως έχει αναλυθεί προηγουμένως, το πάχος τους μετρήθηκε με τον πιο ακριβή τρόπο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα νανοσύνθετα υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε αγωγή έγκλεισμα (π.χ. Nafion/ f-CNTs 0.5 wt.%), αλλά και στο καθαρό Nafion, το φαινόμενο της ανομοιομορφίας στο πάχος τους (coffee effect) ήταν αρκετά έντονο. Η χρήση ηλεκτροδίου 10 mm για κάλυψη των υμενίων αυτών με

σκοπό τη δημιουργία συστήματος πυκνωτή, εισήγαγε ένα ποσοστό απόκλισης στο πάχος των υμενίων και ακόλουθα ανακρίβειας του γραφήματος. Τελικά, για την περίπτωση του νανοσύνθετου Nafion/ f-CNTs 0.5 wt.% χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο 5 mm, που τοποθετήθηκε στο κέντρο του υμενίου όπου το πάχος παρουσιάζει μια σχετική ομοιομορφία. Επίσης, για το καθαρό πολυμερές Nafion χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο 10 mm, ωστόσο παρασκευάστηκε και ένα επιπρόσθετο δοκίμιο πολυμερούς Nafion, εναποτιθέμενο σε ηλεκτρόδιο σε ποσότητα διαλύματος 100 μlt, το οποίο μετρήθηκε με ηλεκτρόδιο κάλυψης του υμενίου 8 mm. Τα υπόλοιπα νανοσύνθετα μετρήθηκαν με χρήση ηλεκτροδίου 10 mm. Στο σχήμα 5.10 παρουσιάζεται το διάγραμμα $\sigma'(f)$ - f των δοκιμών, ενώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι για κάθε γράφημα αναφέρεται το υλικό της μήτρας, με την περιεκτικότητα σε τροποποιημένους ή μη CNTs και ακολούθως το πάχος του φιλμ σε μικρόμετρα.



Σχήμα 5.10. Πραγματικό μέρος της σύνθετης αγωγιμότητας σ' συναρτήσει της συχνότητας f , για τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας Nafion του σκέλους (Γ).

Στο κοινό διάγραμμα των νανοσύνθετων του σχήματος 5.10, παρατηρείται αρχικά ότι το δοκίμιο καθαρού Nafion σε κάθε περίπτωση, παρουσιάζει ac αγωγιμότητα που κυμαίνεται στο εύρος $10^{-9} - 10^{-6}$ S/cm. Στη συνέχεια παρατηρείται ότι σε περιεκτικότητα 0.5 wt.% σε f-CNTs, η τιμή της αγωγιμότητας παρουσιάζεται πιο μικρή στο εύρος $10^{-12} - 10^{-8}$ S/cm, γεγονός που μαρτυρά ότι η παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα σε πολύ μικρή περιεκτικότητα, υποβαθμίζει ορισμένους μηχανισμούς κίνησης προσανατολισμού δέσμιων φορτίων. Επίσης η σύνδεση των υδροφοβικών άκρων με τους CNTs, πιθανώς παραμορφώνει το δίκτυο των μικκυλίων που συνιστούν οι ιοντικές

ομάδες του Nafion και που συνδέονται μέσω καναλιών για την μετακίνηση πρωτονίων. Αποτέλεσμα της παραμόρφωσης αυτής, είναι ο περιορισμός της κίνησης των ελεύθερων και ημιελεύθερων φορτίων, που οδηγεί στη μείωση της αγωγιμότητας dc. Τελικά το νανοσύνθετο με περιεκτικότητα 0.5 wt.% σε f-CNTs, παρουσιάζει μόνον αγωγιμότητα εναλλασσόμενου πεδίου. Για τιμές περιεκτικότητας σε f-CNTs μεγαλύτερες του 1 wt.% παρατηρείται ισχυρή παρουσία αγωγιμότητας dc με την εμφάνιση του dc πλατώ, γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι το κατώφλι αγωγιμότητας είναι σίγουρα μικρότερο από 1 wt.%. Στο διάγραμμα δεν παρουσιάζεται η περιεκτικότητα εκείνη στην οποία δημιουργείται το dc πλατώ, όμως μπορεί να θεωρηθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ της συγκέντρωσης 0.5 wt.% και 1 wt.%. Ωστόσο το συμπέρασμα αυτό δεν προέκυψε έπειτα από λεπτομερή διερεύνηση, αλλά αποτελεί ένα λογικό ισχυρισμό σύμφωνα με τα ως τώρα πειραματικά δεδομένα. Θα πρέπει επομένως να εφαρμοστεί κάποια άλλη τεχνική για την διερεύνηση του κατωφλίου αγωγιμότητας και της εν γένει ηλεκτρικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων. Επιπλέον, μια σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τη μελέτη του διαγράμματος είναι ότι το νανοσύνθετο Nafion/CNTs 5 wt.%, δηλαδή το νανοσύνθετο με μη τροποποιημένους νανοσωλήνες, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας, μεγαλύτερη και από την τιμή του νανοσύνθετου με περιεκτικότητα 10 wt.% σε τροποποιημένους νανοσωλήνες. Το αποτέλεσμα αυτό επαληθεύει το γεγονός ότι η σύνδεση δραστικών ομάδων ενισχύει τη διασπορά των νανοσωλήνων και την εμφάνιση αγωγίμου δικτύου, σε μικρή περιεκτικότητα εγκλείσματος, ωστόσο θωρακίζει τους νανοσωλήνες οδηγώντας σε μειωμένη μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων διαμέσου του δικτύου, μειώνοντας έτσι την αγωγιμότητα του νανοσύνθετου. Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας πολυστυρενίου δεν μετρήθηκαν με διηλεκτρική φασματοσκοπία, λόγω της πολύ κακής ποιότητας των υμενίων που παρήχθησαν, μερικά εκ των οποίων απομακρύνθηκαν πλήρως και από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων που είχαν αρχικά εναποτεθεί. Εντούτοις, ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους επετεύχθη, μέσω της μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη τεχνική των δύο επαφών, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

Όλες οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκαν στη διάταξη που διατίθεται στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ.

Όπως διαφάνηκε προηγουμένα, η προσπάθεια προσδιορισμού της περιεκτικότητας του αγωγίμου εγκλείσματος που αντιστοιχεί στο κατώφλι, δεν ήταν απόλυτα επιτυχής καθώς πραγματοποιήθηκε η εκτίμηση ότι το κατώφλι κυμαίνεται στην περιοχή 0.5 wt.% - 1 wt.%. Περισσότερες και πιο ακριβείς πληροφορίες μπορούν να ληφθούν μέσα από την εφαρμογή της μεθόδου των δύο επαφών, για κάθε νανοσύνθετο. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, καθένα από τα νανοσύνθετα υμένια που έχουν εναποτεθεί σε ηλεκτρόδιο, αρχικά καλύπτεται από ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο. Στη συνέχεια εφαρμόζεται πεδίο συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος και μετρείται η τιμή της προκύπτουσας τάσης, όπου ακολούθως υπολογίζεται η τιμή της αντίστασης. Εν συνεχεία, με χρήση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του δείγματος υπολογίζεται η ειδική αντίσταση του υμενίου και ακολούθως η ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε νανοσύνθετο υλικό και σημειώνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του. Ακολούθως, κατασκευάζεται το διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των νανοσύνθετων, συναρτήσει της περιεκτικότητας κατ' όγκο σε αγωγίμο εγκλείσμα. Πάνω στα σημεία που σχεδιάζονται στο

διάγραμμα, πραγματοποιείται η προσαρμογή (fitting) τους σε κατάλληλη καμπύλη, σύμφωνα με τη σχέση της θεωρίας διαφυγής (2.1):

$$\sigma \sim (P - P_c)^t$$

Η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με επιλογή δοκιμαστικών τιμών για την τιμή του κατωφλίου P_c , μέχρι να προκύψει η καμπύλη που διέρχεται με τον καλύτερο τρόπο από τα σχεδιασμένα σημεία. Θα πρέπει βέβαια να ληφθεί υπόψη ότι στη σχέση 2.1, οι τιμές των P και P_c δίνονται ως τιμές περιεκτικότητας κατ' όγκο σε νανοσωλήνες άνθρακα. Απαιτείται λοιπόν η μετατροπή της περιεκτικότητας του εγκλείσματος από wt.% σε vol%, με τη διαδικασία αυτή να πραγματοποιείται με χρήση της σχέσης 5.1.

$$P_{vol} = \frac{1}{1 + \frac{d_{CNT}}{d_{matrix}} \left(\frac{1}{P_{wt}} - 1 \right)} \quad (5.1)$$

Όπου p_{vol} και p_{wt} , η περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα κατ' όγκο και κατά βάρος αντίστοιχα, ενώ όπου d_{CNT} και d_{matrix} , η πυκνότητα των νανοσωλήνων και της μήτρας αντίστοιχα.

Αρχικά λοιπόν για την περίπτωση των νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας Nafion/fCNTs και CNTs του σκέλους (Γ), τα αποτελέσματα μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζονται στον πίνακα 5.8.

Sample	σ (S/cm)	
	AC μέτρηση (DRS at 1 Hz) Ηλεκτρόδιο 10 mm (Nafion/0.5 wt.% f-CNTs: 5 mm), (Alpha Analyzer, Novocontrol)	DC μέτρηση Ηλεκτρόδιο 5 mm Source current- measure voltage (2400 source-meter, KEITHLEY)
Nafion/f-CNTs 0.5 wt.%	$2.15 \cdot 10^{-11}$	$1.27 \cdot 10^{-10}$
Nafion/f-CNTs 1 wt.%	$1.38 \cdot 10^{-6}$	$9.83 \cdot 10^{-10}$
Nafion/f-CNTs 2.5 wt.%	$1.59 \cdot 10^{-7}$	$5.45 \cdot 10^{-8}$
Nafion/f-CNTs 5 wt.%	$4.92 \cdot 10^{-6}$	$3.21 \cdot 10^{-7}$
Nafion/f-CNTs 10 wt.%	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$9.22 \cdot 10^{-6}$
Nafion/CNTs 5 wt.%	$3.53 \cdot 10^{-5}$	$2.49 \cdot 10^{-5}$

Πίνακας 5.8. Συγκριτική παρουσίαση των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας που προέκυψαν από ac μέτρηση στην τιμή συχνότητας 1 Hz και των τιμών που προέκυψαν από dc μέτρηση, με αναφορά στη διάμετρο του ηλεκτροδίου και τη συσκευή λήψης μετρήσεων, για τα νανοσύνθετα μήτρας Nafion του σκέλους (Γ).

Οι τιμές που προέκυψαν από τη μέθοδο των δύο επαφών (DC μέτρηση), παρουσιάζονται μαζί με τις τιμές που προέκυψαν μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (AC μέτρηση), για τη συγκεκριμένη τιμή συχνότητας 1 Hz. Για κάθε μέθοδο αναφέρεται το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και η διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκε η λήψη μετρήσεων. Από τις τιμές του πίνακα διακρίνεται ότι σε κάθε μέθοδο, επαληθεύεται το γεγονός ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε f-CNTs αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νανοςύνθετου, ενώ και πάλι σημειώνεται, ότι το νανοςύνθετο με μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα ως έγκλεισμα, Nafion/CNTs 5 wt.%, παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

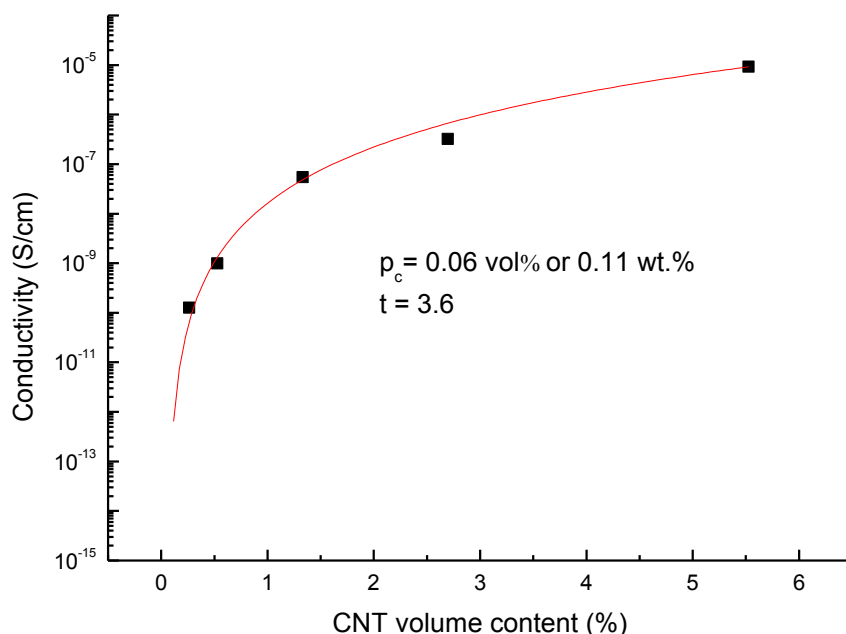
Στη συνέχεια οι τιμές της κατά βάρος περιεκτικότητας των νανοςύνθετων με τροποποιημένους νανοσωλήνες, μετατράπηκαν σε τιμές κατ' όγκο περιεκτικότητας μέσω της σχέσης 5.1. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9.

<i>Nafion density:</i> 0.921 g/cm ³	
<i>Assumed CNT density:</i> 1.75 g/cm ³	
P_{wt} (weight content)	P_{vol} (volume content)
0.005	0.0026
0.01	0.0053
0.025	0.0133
0.05	0.0269
0.1	0.0552

Πίνακας 5.9. Σύνδεση της περιεκτικότητας κατ' όγκο και κατά βάρος των αγωγίμων νανοσωλήνων άνθρακα, ως έγκλεισμα σε πολυμερική μήτρα Nafion. Αναφέρονται οι τιμές της πυκνότητας της μήτρας και του εγκλείσματος.

Με χρήση των τιμών της πυκνότητας της πολυμερικής μήτρας και των νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίες αναγράφονται στον πίνακα 5.9, πραγματοποιήθηκε η μετατροπή της περιεκτικότητας κατά βάρος σε περιεκτικότητα κατ' όγκο, για τα νανοςύνθετα με f-CNTs. Οι προκύπτουσες τιμές χρησιμοποιήθηκαν για την τοποθέτηση των σημείων, στο διάγραμμα αγωγιμότητα-περιεκτικότητα κατ' όγκο των f-CNTs. Στα σημεία αυτά πραγματοποιήθηκε προσαρμογή (fitting) για την εύρεση της καταλληλότερης καμπύλης, σύμφωνα με τη σχέση 2.1. Συγκεκριμένα η εξίσωση 2.1 προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα, έπειτα από τη διαδοχική μεταβολή της παραμέτρου ρ_c για την αναζήτηση της καλύτερης ευθείας, που διέρχεται από τα σημεία του ισοδύναμου διαγράμματος λογαριθμικής κλίμακας. Η τελική εύρεση της καλύτερης καμπύλης, παρείχε την πληροφορία για το κατώφλι αγωγιμότητας ρ_c σε περιεκτικότητα κατ' όγκο, καθώς και για την τιμή του κρίσιμου εκθέτη. Η κρίσιμη τιμή περιεκτικότητας κατ' όγκο μετατράπηκε, μέσω της σχέσης 5.1, και πάλι σε κατά βάρος περιεκτικότητα. Το προαναφερθέν διάγραμμα παρουσιάζεται στο σχήμα 5.11, όπου αναφέρονται οι ευρεθείσες τιμές κατωφλίου αγωγιμότητας και κρίσιμου εκθέτη. Όπως βλέπουμε το κατώφλι αγωγιμότητας είναι 0.06 vol% ή 0.11 wt.% και ο κρίσιμος εκθέτης έχει τιμή 3.6. Σημειώνεται αρχικά, ότι η τιμή του κρίσιμου εκθέτη είναι αρκετά μεγαλύτερη από την

θεωρητική τιμή ($t \approx 2$), γεγονός που σύμφωνα με παλαιότερες δημοσιεύσεις, οφείλεται στη μη τυχαία διασπορά των αγώγιμων νανοεγκλεισμάτων.



Σχήμα 5.11. Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει της περιεκτικότητας κατ' όγκο σε νανοσωληνες άνθρακα, για τα νανوسύνθετα Nafion/f-CNTs και προσαρμογή στα σημεία για την εύρεση του κρίσιμου εκθέτη και του κατωφλίου αγωγιμότητας.

Συγκριτικά με την εκτίμηση του κατωφλίου αγωγιμότητας που πραγματοποιήθηκε από τη μελέτη των διαγραμμάτων DRS (Σχ. 5.10), μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι υπάρχει συμφωνία για την τοποθέτηση της κρίσιμης συγκέντρωσης χαμηλότερα από 1 wt.%. Η ευρεθείσα τιμή για το κατώφλι διαφυγής δεν είναι απολύτως αξιόπιστη, διότι δεν θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη η τιμή της αγωγιμότητας για περιεκτικότητα 0.5 wt.% σε f-CNTs, καθώς πιθανότατα δεν υπερβαίνει το κατώφλι διαφυγής. Η τελευταία υπόθεση έρχεται σε συμφωνία με τις παρατηρούμενες τιμές αγωγιμότητας του πολυμερούς Nafion και του Nafion/f-CNTs 0.5 wt.% οι οποίες είναι εφάμιλλες, ενώ δεν πρέπει να παραβλέπεται ότι η αγωγιμότητα μετρήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπου είναι σημαντικός ο μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας του Nafion.

Η μέθοδος των δύο επαφών εφαρμόστηκε για τα νανوسύνθετα PS/f-CNTs με τον ίδιο τρόπο όπως και προηγουμένως. Εντούτοις, τα δοκίμια χαρακτηρίζονται από μειωμένη ποιότητα και η διαδικασία μετρήσεων κατέστη δυσκολότερη. Τελικά επετεύχθη η μέτρηση των δοκιμίων με συγκέντρωση νανοσωληνων 2.5 wt.%, 5 wt.% και 10 wt.%. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, όπως και πριν για τα νανوسύνθετα Nafion/f-CNTs, λήφθηκαν οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Πιν. 5.10). Όλες οι μετρήσεις της μεθόδου των δύο επαφών και για τα δύο είδη νανوسύνθετων,

πραγματοποιήθηκαν στη διάταξη που διαθέτει το εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ.

Από τον πίνακα 5.10 διακρίνουμε και πάλι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα στην μήτρα πολυστυρενίου, αυξάνει την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, κάτι θεωρητικά αναμενόμενο. Εν συνεχεία έλαβε χώρα η μετατροπή της περιεκτικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα κατά βάρος, σε κατ' όγκο (Πιν. 5.11), με χρήση της σχέσης 5.1. Οι τιμές της πυκνότητας των νανοσωλήνων και της μήτρας πολυστυρενίου, αναφέρονται στον πίνακα 5.11.

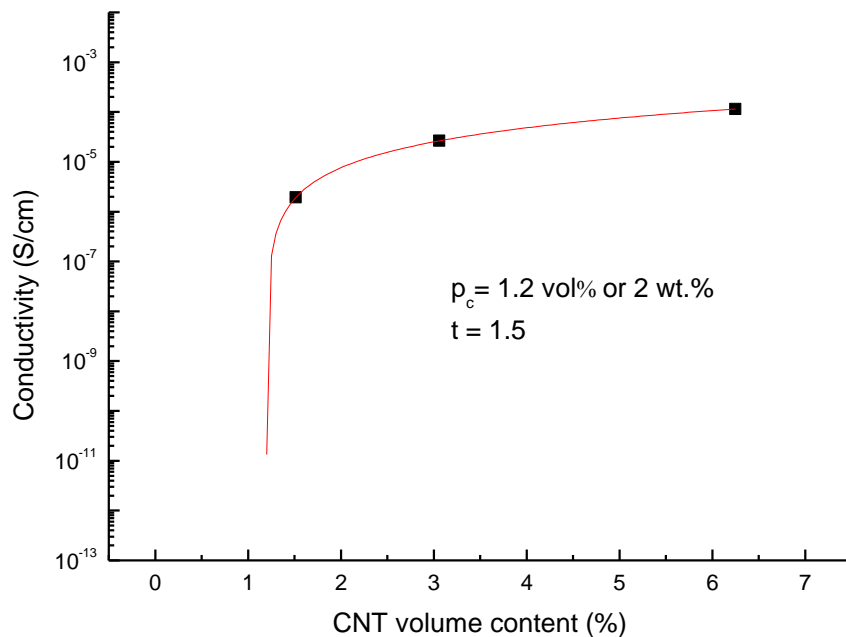
sample	$\sigma(\text{S/cm})$
	DC μέτρηση Ηλεκτρόδιο 5 mm Source current –measure voltage (2400 source-meter, KEITHLEY)
PS/f-CNTs 2.5 wt.%	1.93×10^{-6}
PS/f-CNTs 5 wt.%	2.64×10^{-5}
PS/f-CNTs 10 wt.%	1.15×10^{-4}

Πίνακας 5.10. Παρουσίαση των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που προέκυψαν από dc μέτρηση, με αναφορά στη διάμετρο του ηλεκτροδίου και τη συσκευή λήψης μετρήσεων, για τα νανοςύνθετα μήτρας PS του σκέλους (Δ).

<i>PS density:</i> 1.05 g/cm ³	
<i>Assumed CNT density:</i> 1.75 g/cm ³	
P_{wt} (weight content)	P_{vol} (volume content)
0.025	0.0152
0.05	0.0306
0.1	0.0625

Πίνακας 5.11. Σύνδεση της περιεκτικότητας κατ' όγκο και κατά βάρος των αγώγιμων νανοσωλήνων άνθρακα, ως έγκλεισμα σε πολυμερική μήτρα PS. Αναφέρονται οι τιμές της πυκνότητας της μήτρας και του εγκλείσματος.

Ακολούθως πραγματοποιήθηκε η προσαρμογή των πειραματικών σημείων και προέκυψε το αντίστοιχο διάγραμμα με τη βέλτιστη καμπύλη, σύμφωνα με τη σχέση 2.1 (Σχ. 5.12). Παράλληλα αναφέρεται η τιμή του κατώφλιου αγωγιμότητας κατ' όγκο και κατά βάρος, καθώς και η τιμή του κρίσιμου εκθέτη. Υπολογίστηκε για το κατώφλι αγωγιμότητας η τιμή 1.2 vol% ή 2 wt.% και για τον κρίσιμο εκθέτη η τιμή $t=1.5$. Αρχικά παρατηρείται ότι η τιμή του κρίσιμου εκθέτη είναι θεωρητικά αναμενόμενη, καθώς οι συνήθεις τιμές που λαμβάνει, κυμαίνονται στο εύρος από 1.5 έως 2.0. Όσον αφορά το κατώφλι αγωγιμότητας, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η τιμή του είναι μεγαλύτερη από εκείνη που υπολογίστηκε στα νανοςύνθετα Nafion. Το γεγονός αυτό, κατά κύριο λόγο μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική φύση των δύο υλικών της μήτρας.



Σχήμα 5.12. Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει της περιεκτικότητας κατ' όγκο σε νανοσωλήνες άνθρακα για τα νανοσύνθετα PS/f-CNTs, και προσαρμογή στα σημεία για την εύρεση του κρίσιμου εκθέτη και του κατωφλίου αγωγιμότητας.

Συγκεκριμένα, το φαινόμενο της καλύτερης διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό του Nafion, σχετίζεται με τη σύνθετη δομή του πολυμερούς αυτού. Όπως γνωρίζουμε οι νανοσωλήνες άνθρακα δημιουργούν συσσωματώματα, λόγω ελκτικών αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Η χρήση υδρόφοβων πολυμερικών μητρών όπως το πολυστυρένιο, οδηγεί στην υδροφοβική αλληλεπίδραση των CNTs με τις πολυμερικές αλυσίδες, γεγονός που ενισχύει την αποσυσσωμάτωση των CNTs και την ακόλουθη διασπορά τους στη μήτρα. Εντούτοις, η ενέργεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ των CNTs και των ατόμων υδρογόνου που υπάρχουν στα άκρα των αλυσίδων των υδρόφοβων πολυμερών (π.χ. στο PS), δεν χαρακτηρίζεται από ικανή τιμή για την πλήρη αποσυσσωμάτωση και διασπορά του εγκλείσματος. Στην περίπτωση όπου τα άτομα υδρογόνου αντικαθίστανται από άτομα φθορίου, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα, οι δεσμοί με τα άτομα άνθρακα του πολυμερούς είναι πιο ισχυροί. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα και στο φθορανθρακικό άκρο του Nafion και συνεπάγεται την αύξηση της υδροφοβικότητας, με αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τους CNTs και τη καλύτερη διασκόρπισή τους [58]. Επίσης, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι μετρήσεις της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπου η παρουσία και η απορρόφηση υγρασίας από τις υδροφιλικές ιοντικές ομάδες του Nafion, οδήγησε στο σχηματισμό μικκυλίων και τη σύνδεσή τους με υδατικά κανάλια, για τη μετακίνηση πρωτονίων. Όπως είναι προφανές, η ιοντική αυτή αγωγιμότητα συνεισφέρει στη συνολική αγωγιμότητα του νανοσύνθετου υμενίου.

Κεφάλαιο 6

Ιδιότητες αίσθησης νανοσύνθετων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η διαδικασία λήψης μετρήσεων για την ηλεκτρική αντίσταση των νανοσύνθετων υμενίων και των μεταβολών της, παρουσία υδρατμών ή ατμών οργανικών διαλυτών. Εν συνεχεία, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή διαγραμμάτων μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, ενώ ακολούθησε η μελέτη των διαγραμμάτων. Απώτερος σκοπός της διαδικασίας αυτής, είναι η λήψη πληροφοριών και η κατάληξη σε συμπεράσματα, που αφορούν τους μηχανισμούς ανίχνευσης αερίων των υλικών μελέτης και τις εν γένει ιδιότητες αίσθησης που εκείνα παρουσιάζουν. Η μελέτη των νανοσύνθετων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση της διάταξης χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων αερίων, που περιγράφεται λεπτομερώς στην ενότητα 3.5. Στην πρώτη ενότητα, γίνεται αναφορά στα δείγματα που επιστρώθηκαν σε γυαλί, με την τεχνική της επίστρωσης σταγόνας, ενώ στη δεύτερη ενότητα το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη μελέτη των δειγμάτων, που εναποτέθηκαν με την τεχνική LIFT.

6.1 Νανοσύνθετα εναποτιθέμενα με επίστρωση σταγόνας

Τα νανοσύνθετα υμένια που επιστρώθηκαν στην επιφάνεια μικρών τμημάτων γυαλιού ορθογώνιας γεωμετρίας, με τη μέθοδο drop casting, είναι εκείνα που μελετήθηκαν πρωθύστερα στη διάταξη χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων αερίων. Για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν, η διαδικασία περιελάμβανε τα ίδια βήματα. Αρχικά, τοποθετείται το γυαλί στο δειγματοφορέα του κινητού μέρους της κυψελίδας της διάταξης, με την επιστρωμένη επιφάνειά του να βρίσκεται προς τα πάνω, έτσι ώστε και τα τέσσερα ενσωματωμένα ηλεκτρόδια να έρχονται σε επαφή με το νανοσύνθετο υμένιο. Στη συνέχεια, το κινητό μέρος εφαρμόζει στον ακίνητο θάλαμο με βίδωμα τεσσάρων βιδών, με σκοπό την απομόνωση του υμενίου για τη μετέπειτα έλευση αερίου αναλύτη και την μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Επόμενο βήμα αποτελεί η εκκίνηση του υπολογιστή, καθώς και η δημιουργία επικοινωνίας μεταξύ του υπολογιστή και των ελεγκτών ροής και θερμοκρασίας της διάταξης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η εκκίνηση του προγράμματος FlowView με άνοιγμα τριών παράλληλων παραθύρων. Το πρώτο παράθυρο αφορά τη ρύθμιση και παρακολούθηση της θερμοκρασίας του θαλάμου εξάτμισης και μίξης, το δεύτερο παράθυρο επιτρέπει τον καθορισμό και την παρακολούθηση της ροής του φέροντος αερίου (N_2) σε ml/min και το τρίτο παράθυρο χρησιμοποιείται για τον καθορισμό και την παρακολούθηση της ροής του νερού σε g/h, στην περίπτωση εκείνη κατά την οποία μελετάται η συμπεριφορά του νανοσύνθετου υμενίου, παρουσία υγρασίας. Υπάρχει επιπρόσθετα η δυνατότητα εκκίνησης τέταρτου παραθύρου που αφορά τη ροή αμμωνίας, ωστόσο τα νανοσύνθετα δεν μελετήθηκαν ως προς την αίσθηση

αμμωνίας, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Ακολούθως και σε κάθε περίπτωση, καθορίζεται πρωτίστως η θερμοκρασία στο CEM, δίνοντας κατάλληλη τιμή στο πρώτο παράθυρο.

Στη συνέχεια ρυθμίζεται χειροκίνητα η επιφανειακή πίεση στο δοχείο φύλαξης του υγρού του οποίου θα δημιουργηθούν οι ατμοί, έπειτα από το άνοιγμα της φιάλης του He και την περιστροφή του μειωτήρα στην κατάλληλη θέση. Η τιμή της πίεσης στην επιφάνεια του υγρού καθορίστηκε στη τιμή 1 bar, με έλεγχο της τιμής αυτής από το μανόμετρο του δοχείου του υγρού. Ύστερα ανοίγεται και η φιάλη του αζώτου, με την πίεση του φέροντος αερίου να ρυθμίζεται στα 3 bar, όπως πρέπει να αναγράφεται στο μανόμετρο της φιάλης. Στη συνέχεια από το δεύτερο παράθυρο, ορίζεται μια τιμή ροής αζώτου έτσι ώστε αφενός να πιστοποιηθεί η σωστή λειτουργία της διάταξης, ως προς τη ροή του φέροντος αερίου και αφετέρου για να οδηγηθεί το αδρανές αέριο στη κυψελίδα μετρήσεων και να απομακρύνει τυχόν υγρασία ή αέρια, που έχει προσροφήσει το υμένιο προηγούμενα από το περιβάλλον.

Η επόμενη διαδικασία περιλαμβάνει την σύνδεση των επαφών BNC των τεσσάρων ηλεκτροδίων με τις συσκευές και την ολοκλήρωση του κυκλώματος για τη λήψη ηλεκτρικών μετρήσεων. Συγκεκριμένα οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο των δύο επαφών, με τέσσερα καλώδια να συνδέονται ανά δύο αντίστοιχα, στις επαφές BNC των δύο εσωτερικών ηλεκτροδίων. Το κύκλωμα ολοκληρώνεται με σύνδεση των καλωδίων στις μετρητικές συσκευές και στην πηγή τροφοδοσίας. Ακολουθεί το άνοιγμα του υπολογιστικού προγράμματος Sensors Test με λογισμικό LabView, μέσω του οποίου αρχικά επιλέγεται ο φάκελος αποθήκευσης των μετρήσεων και εν συνεχεία, πραγματοποιείται η εφαρμογή σταθερής έντασης ηλεκτρικού ρεύματος στα δύο εσωτερικά ηλεκτρόδια και η μέτρηση της τάσης στα ίδια άκρα. Μέσω του νόμου Ohm λαμβάνει χώρα ο μετέπειτα υπολογισμός της ηλεκτρικής αντίστασης του νανοσύνθετου.

Μετά την ολοκλήρωση της συνδεσμολογίας και την εφαρμογή σταθερής έντασης ρεύματος, το νανοσύνθετο αφήνεται στη κυψελίδα να ηρεμήσει, παρουσία του φέροντος αερίου N₂, με στόχο την εκρόφιση τυχόν προσροφημένων αερίων και την απομάκρυνση τους από το υμένιο μέσω της ροής του αζώτου. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η μείωση της αντίστασης του νανοσύνθετου υλικού και η σταθεροποίησή της σε μία τιμή αναφοράς (baseline). Η παρατήρηση του φαινομένου αυτού πραγματοποιείται μέσω του προγράμματος Sensors Test, όπου καταγράφεται σε πραγματικό χρόνο και απεικονίζεται, η χρονική εξέλιξη της διαφοράς δυναμικού ή με άλλα λόγια της ηλεκτρικής αντίστασης. Μετά τη σχετική σταθεροποίηση της αντίστασης, ρυθμίζεται μέσω του δεύτερου παραθύρου του προγράμματος FlowView η ροή του υγρού, στην αίσθηση του οποίου μελετάται το νανοσύνθετο υλικό. Οι ατμοί του υγρού αυτού δημιουργούν μαζί με το άζωτο ένα αέριο μείγμα, το οποίο οδηγείται ταχύτατα στην κυψελίδα. Η αλληλεπίδραση με το νανοσύνθετο φιλμ επιφέρει μεταβολές στην αντίσταση, οι οποίες καταγράφονται και απεικονίζονται στο πρόγραμμα Sensors Test. Έπειτα από χρονικό διάστημα λίγων λεπτών, μηδενίζεται η ροή του υγρού με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται εκ νέου η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για διάφορες επιμέρους τιμές ροής του υγρού με το διαδοχικό μηδενισμό τους, για όλα τα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν.

Το σύνολο των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης, με εφαρμογή των άνωθι βημάτων, πραγματοποιήθηκε μέσω της διάταξης που διαθέτει το εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ.

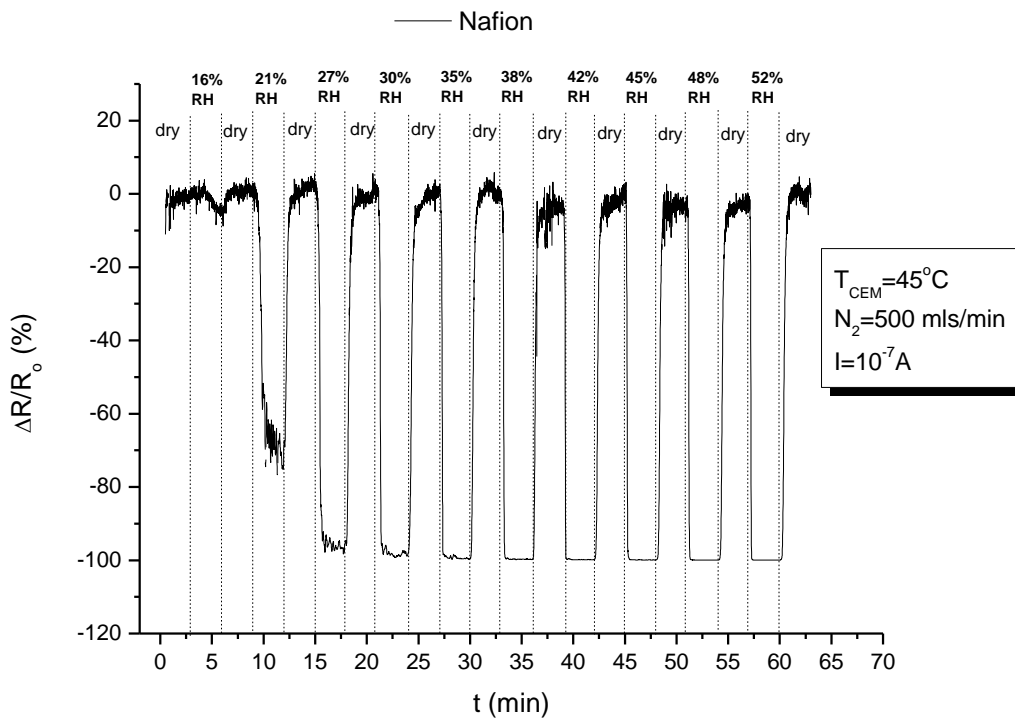
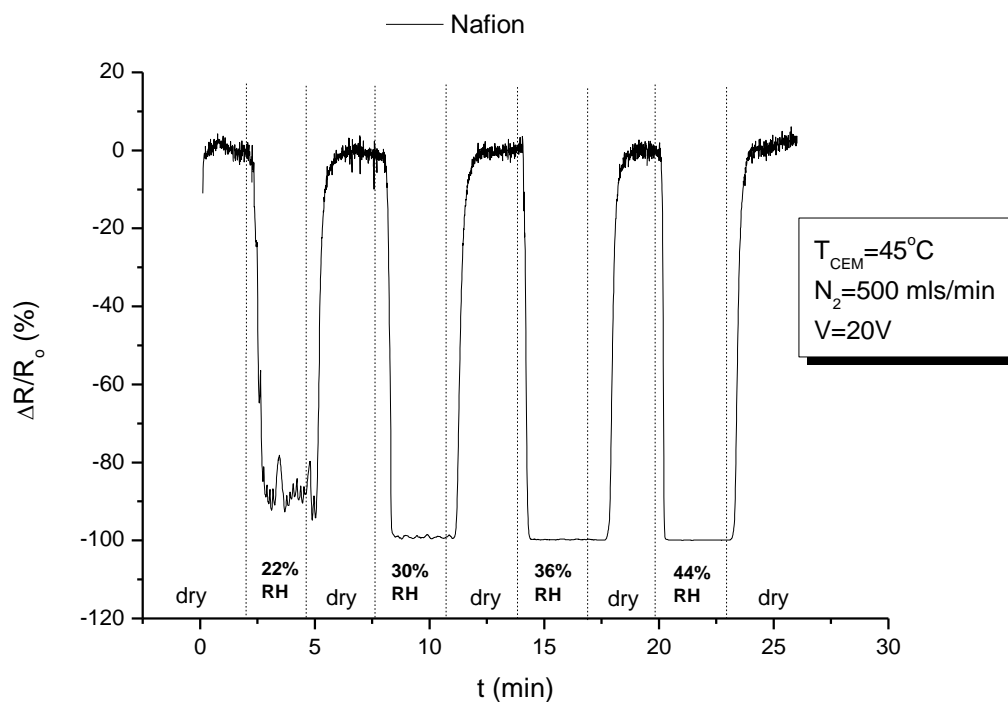
6.1.1 Μελέτη της απόκρισης στην υγρασία

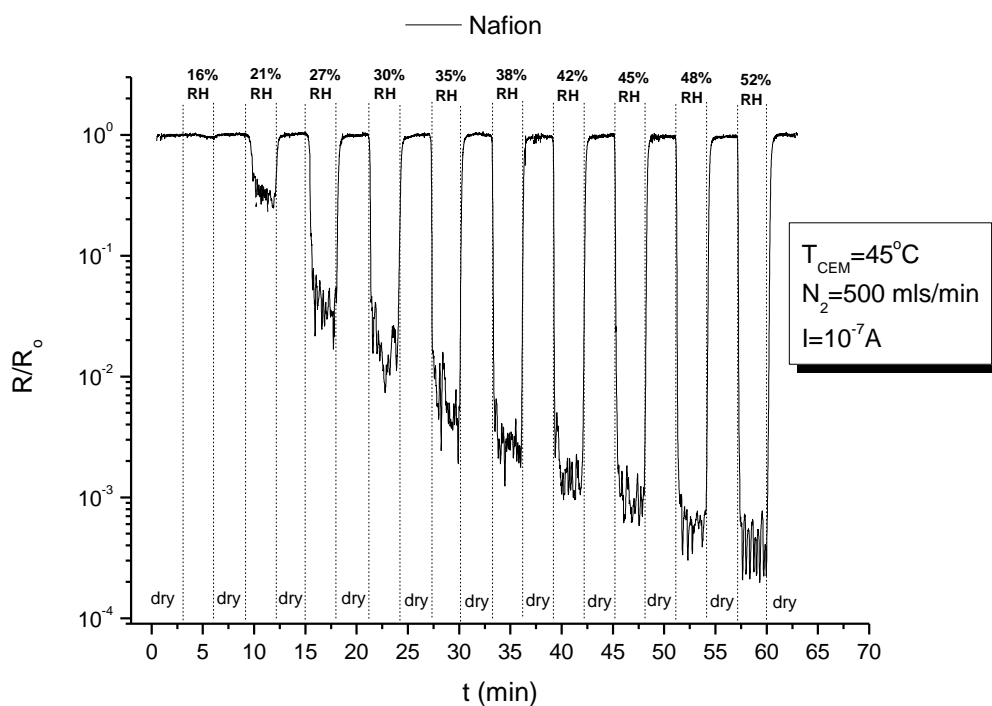
Αρχικά, τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας Nafion και PS που εναποτέθηκαν με επίστρωση σταγόνας (σκέλη (A), (B), (Γ), (Δ)), μελετήθηκαν ως προς την ανίχνευση υγρασίας. Για καθένα από τα υλικά, κατασκευάστηκε το διάγραμμα ποσοστιαίας επί της εκατό μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης, σε συνάρτηση με το χρόνο. Σε κάθε περίπτωση, η ποσοστιαία μεταβολή ορίζεται σύμφωνα με την τιμή αναφοράς κατά τη διαδικασία ηρέμησης του νανοσύνθετου φιλμ. Σε κάθε διάγραμμα αναφέρονται οι συνθήκες μέτρησης, όπου σημειώνεται η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος, η ροή του αέριου N_2 και η θερμοκρασία που ορίστηκε στο CEM. Επίσης αναφέρεται η τιμή της σχετικής υγρασίας που αντιστοιχεί στην εκάστοτε επιλεγμένη τιμή ροής νερού. Αρχικά μελετήθηκαν τα δοκίμια του σκέλους (A) και (B), τα διαγράμματα των οποίων παρατίθενται ακολούθως. Στο σχήμα 6.1 απεικονίζεται το διάγραμμα $\Delta R/R_0$ (%) – t για το πολυμερικό δοκίμιο Nafion, του σκέλους (B). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το διάγραμμα 6.1α, είναι το μοναδικό που κατασκευάστηκε έπειτα από εφαρμογή σταθερής τάσης στα ηλεκτρόδια. Στο σχήμα 6.2 απεικονίζεται το διάγραμμα $\Delta R/R_0$ (%) – t, για το δοκίμιο Nafion/f-CNTs 2.5 wt.% του σκέλους (B) και Nafion/f-CNTs 5 wt.% του σκέλους (A).

Από τα διαγράμματα του σχήματος 6.1, παρατηρείται ότι η απορρόφηση υγρασίας σε τιμές 20% σχετικής υγρασίας (RH) και πάνω, επιφέρει μία ιδιαίτερα μεγάλη και γρήγορη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης των πολυμερικών δοκιμίων. Η μείωση αυτή αποδίδεται στη δημιουργία μικκυλίων και την παράλληλη σύνδεση τους με υδατικά κανάλια μετακίνησης πρωτονίων. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του προσροφημένου ύδατος, τόσο πιο διευρυμένα τα κανάλια για τη μετακίνηση φορτίων, με αποτέλεσμα την αύξηση της ιοντικής και κατ' επέκταση της συνολικής αγωγιμότητας του δοκιμίου. Αντίθετα, η εκρόφηση υγρασίας αυξάνει την αντίσταση μέχρι την τιμή αναφοράς, λόγω του περιορισμού και τελικά της αποκοπής των υδατικών καναλιών. Η μεταβολή της αντίστασης σε ένα κύκλο ρόφησης-εκρόφησης είναι ευδιάκριτη στο σχήμα 6.1β₂, όπου κατ' αντιστοιχία με το διάγραμμα 6.1β₁, απεικονίζεται το διάγραμμα R/R_0 -t σε λογαριθμική κλίμακα. Από το διάγραμμα αυτό, παρουσιάζεται μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης η οποία ξεκινά από έναν παράγοντα 10^1 και φτάνει ως ένα παράγοντα 10^3 , για μεγαλύτερες τιμές σχετικής υγρασίας. Επομένως, είναι εμφανής η ισχυρή μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης παρουσία υδρατμών.

Για τα διαγράμματα του σχήματος 6.1 θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης κατά τη μεταβολή της ροής του νερού, αποτελεί μια ταχύτατη διαδικασία διάρκειας λίγων μόνο δευτερολέπτων. Ειδικότερα, κατά την απορρόφηση νερού η αντίσταση του νανοσύνθετου μειώνεται σχετικά γρηγορότερα, σε σύγκριση με την αύξηση που παρουσιάζει κατά την εκρόφηση νερού. Η εξήγηση του φαινομένου αυτού έχει παρουσιαστεί στην ενότητα 4.2, όπου αναφέρεται ότι κατά την απορρόφηση νερού σχηματίζονται γρήγορα τα κελύφη υδάτωσης, που επιτρέπουν την επιπλέον εισαγωγή μορίων νερού και τη δημιουργία καναλιών μεταφοράς φορτίων. Κατά την εκρόφηση, αφενός σχηματίζονται ζεύγη ακίνητων υδροφιλικών ιόντων που εμποδίζουν την απομάκρυνση του νερού και αφετέρου περιορίζεται η μετακίνηση των μορίων νερού από τον κύριο όγκο του Nafion προς την επιφάνεια του, λόγω στένωσης των καναλιών. Εύκολα μπορεί κανείς να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι τα πολυμερικά δοκίμια Nafion

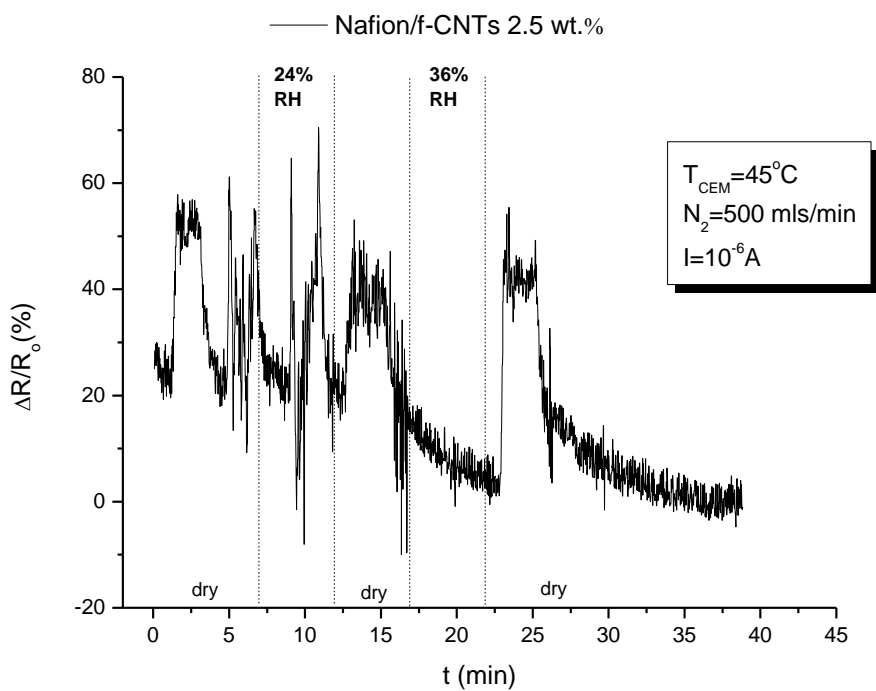
παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία, γρήγορη απόκριση, σταθερότητα και επαναληψιμότητα στην ανίχνευση υδατμών, ειδικότερα σε τιμές μεγαλύτερες από 20% RH.



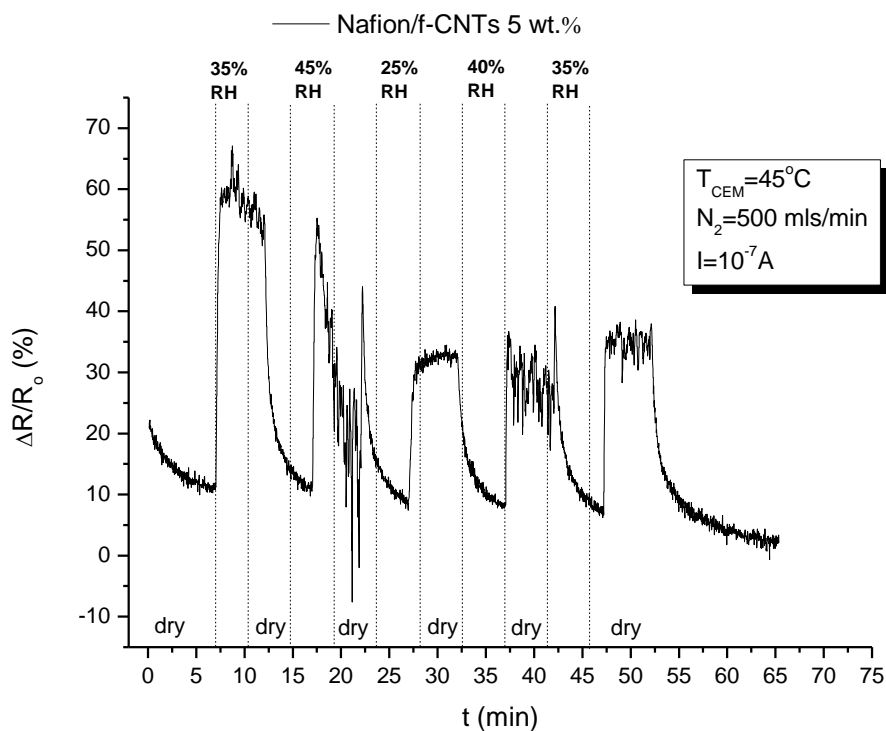


(β₂)

Σχήμα 6.1. (α),(β₁): Ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση υγρασίας σε διάφορες ποσότητες, από το πολυμερικό δοκίμιο Nafion. (β₂): Κατ' αντιστοιχία με το 6.1β₁, τιμή ηλεκτρικής αντίστασης/τιμή αναφοράς (R/R_0) συναρτήσει του χρόνου, σε λογαριθμική κλίμακα.



(α)

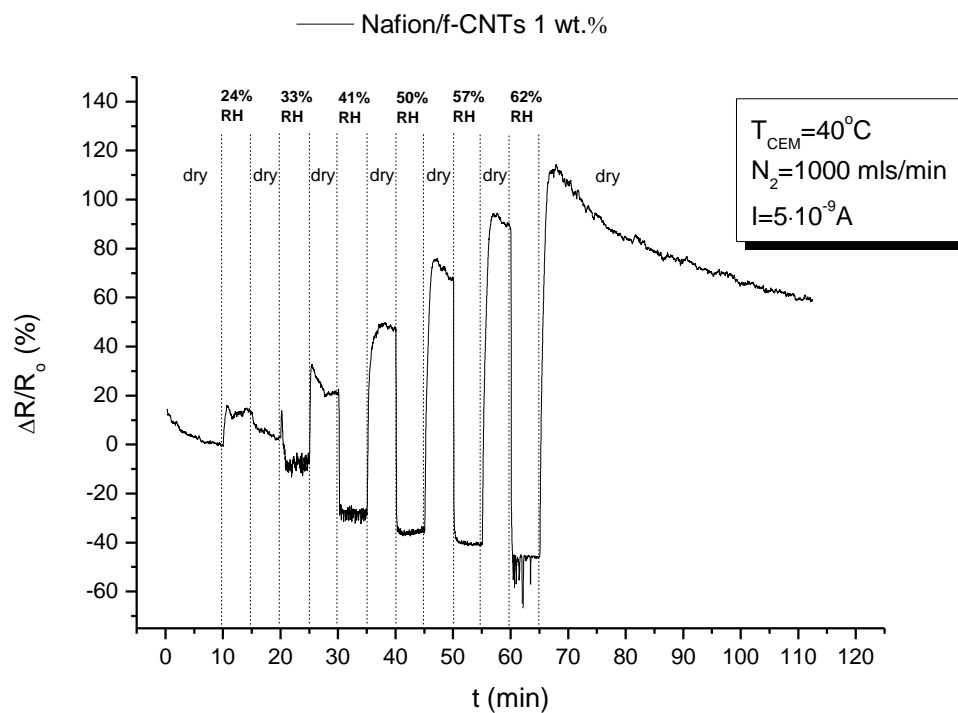
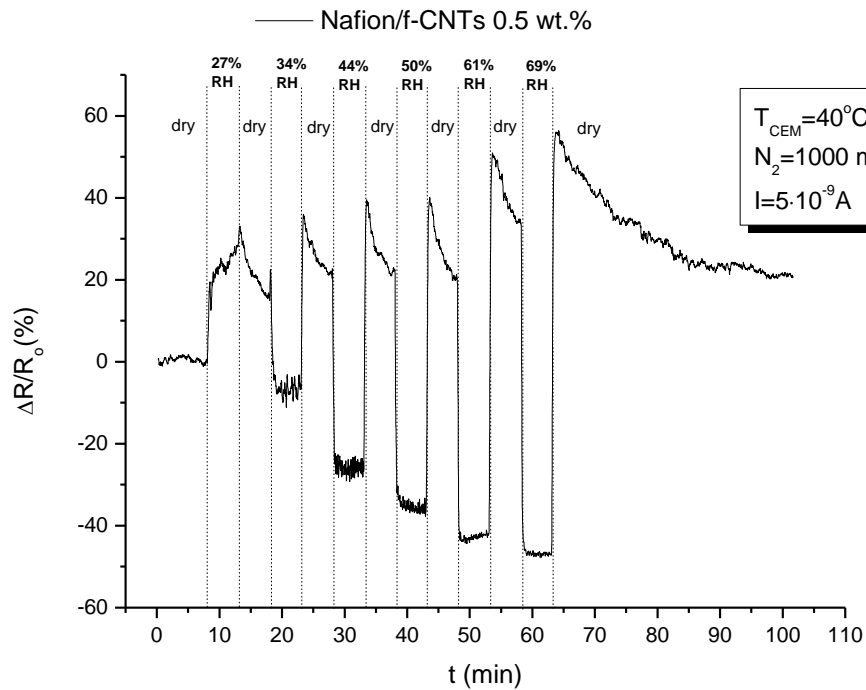


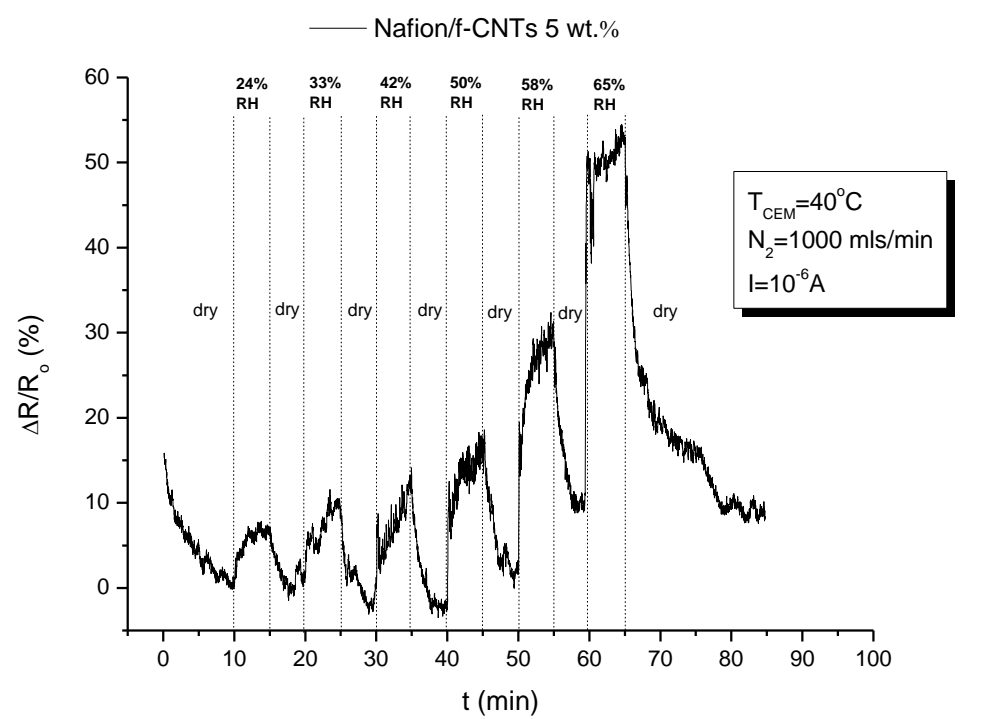
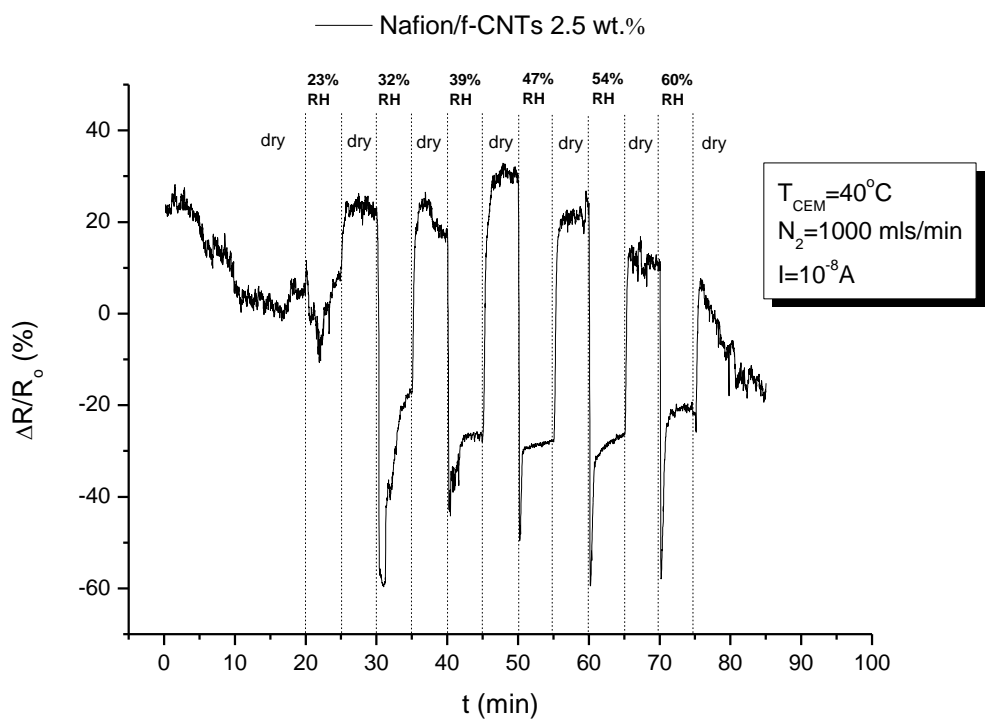
(β)

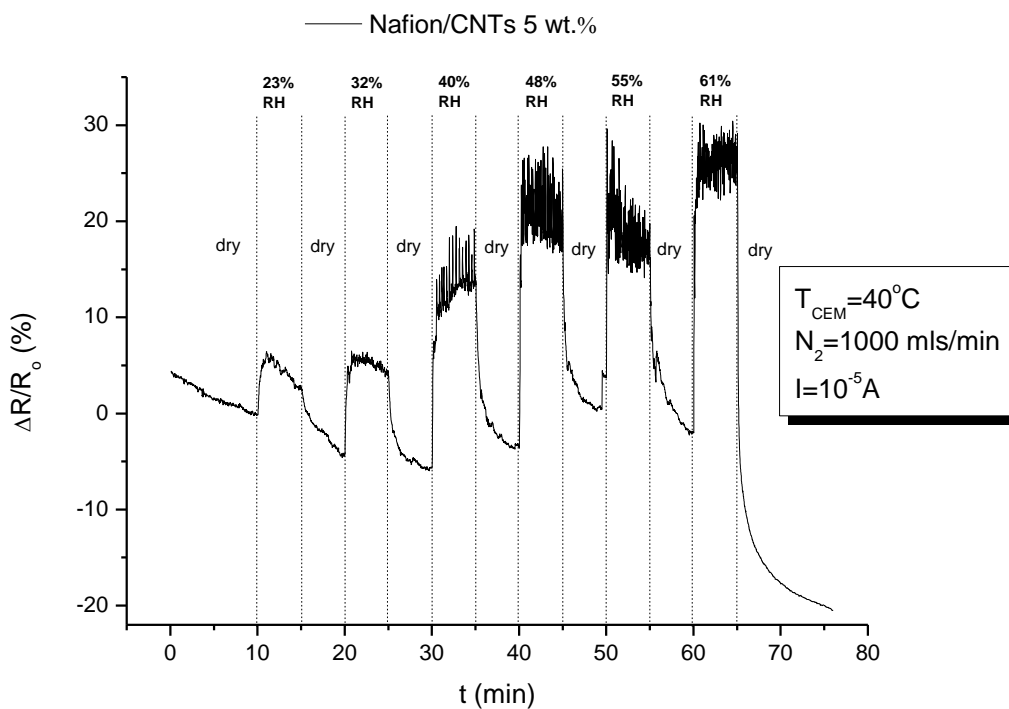
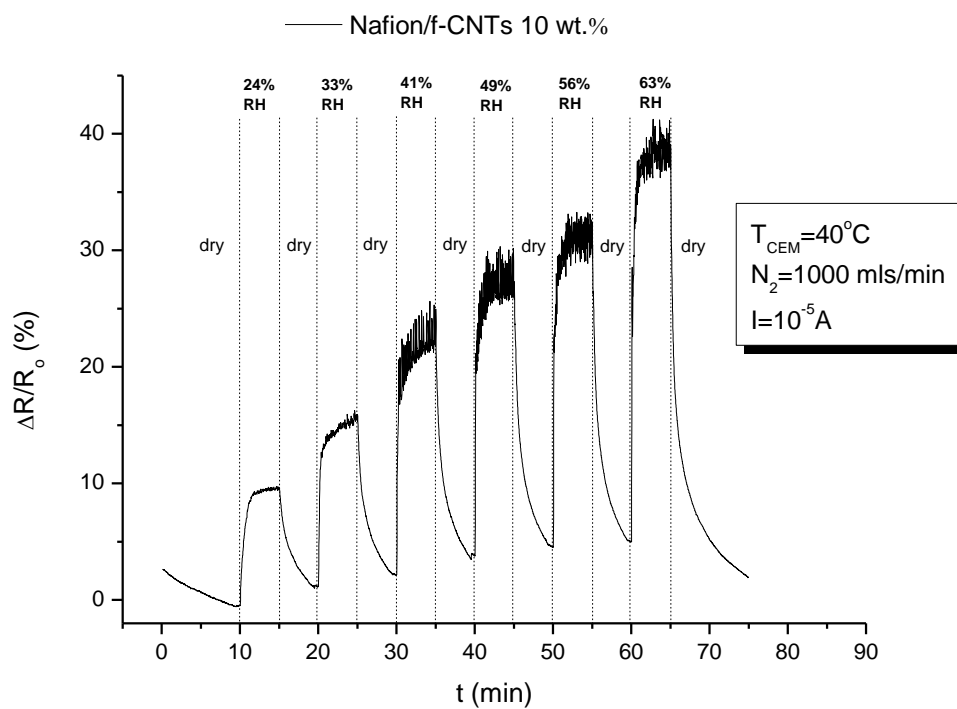
Σχήμα 6.2. Ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση υγρασίας σε διάφορες ποσότητες, από το νανοσύνηθετο α) Nafion/f-CNTs 2.5 wt.% και β) Nafion/f-CNTs 5 wt.%.

Στο σχήμα 6.2α παρατηρούμε το διάγραμμα του προκαταρκτικού δοκιμίου Nafion/f-CNTs 2.5 wt.%, από το οποίο δεν μπορούν να ληφθούν πολλές πληροφορίες. Ωστόσο σημειώνεται ότι η παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα, εισάγει ένα μηχανισμό αγωγιμότητας με αντίστροφη λειτουργία από το μηχανισμό της μήτρας Nafion. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το μηχανισμό των νανοσωλήνων άνθρακα, η απορρόφηση νερού οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης λόγω της απομάκρυνσης των αγώγιμων νανοσωματιδίων. Η υπέρθεση των δύο μηχανισμών προκαλεί αναταραχή (scattering) στο διάγραμμα, με την παρουσία μη επαναλαμβανόμενων μεταβολών μικρής κλίμακας της ηλεκτρικής αντίστασης. Το διάγραμμα 6.2β αφορά το δοκίμιο που περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε νανοσωλήνες άνθρακα (5 wt.%). Στο διάγραμμα αυτό παρατηρείται η αναμενόμενη ανάδειξη του μηχανισμού των νανοσωλήνων άνθρακα, με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά την ρόφηση μορίων νερού. Το scattering που εμφανίζεται για σχετική υγρασία 45% RH, πιθανά σχετίζεται με την παρουσία του μηχανισμού της μήτρας Nafion, που τείνει να αυξήσει την αγωγιμότητα του νανοσύνηθετου. Σημειώνεται το γεγονός ότι η παρουσία CNTs οδηγεί στην ανάδειξη ενός διαφορετικού μηχανισμού, ο οποίος ωστόσο προκαλεί μεταβολές μικρότερης κλίμακας στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού, λόγω της παρουσίας του μηχανισμού του Nafion. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι για το νανοσύνηθετο Nafion/f-CNTs 1 wt.%, δεν κατασκευάστηκε το αντίστοιχο διάγραμμα, διότι η μελέτη αυτού του υλικού, θα λάμβανε χώρα για το καλύτερης ποιότητας νανοσύνηθετο Nafion/f-CNTs 1 wt.%, του σκέλους (Γ).

Όπως έχει προαναφερθεί, ακολούθως παρασκευάστηκαν νέα νανοσύνθετα δείγματα (σκέλος (Γ)) πολυμερικής μήτρας Nafion, τα οποία μελετήθηκαν με τον ίδιο τρόπο στη διάταξη χαρακτηρισμού αισθητήρων και προέκυψαν τα αντίστοιχα διαγράμματα τους.







Σχήμα 6.3. Ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση υγρασίας σε διάφορες ποσότητες, από το νανοσύνητο α) Nafion/f-CNTs 0.5 wt.%, β) Nafion/f-CNTs 1 wt.%, γ) Nafion/f-CNTs 2.5 wt.%, δ) Nafion/f-CNTs 5 wt.%, ε) Nafion/f-CNTs 10 wt.%, στ) Nafion/CNTs 5 wt.%.

Από το διάγραμμα 6.3α είναι ευδιάκριτο ότι η μικρή συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί στην υποβάθμιση του μηχανισμού αγωγιμότητάς τους, αφού η απορρόφηση υγρασίας από το νανοσύνθετο οδηγεί σε μείωση της ηλεκτρικής αντίστασής του. Ωστόσο η παρουσία του μηχανισμού αγωγιμότητας των νανοσωλήνων άνθρακα, ακόμα και σε μικρή περιεκτικότητα (0.5 wt.%), διακρίνεται μέσα από το διάγραμμα. Συγκεκριμένα, η μείωση της αντίστασης είναι σαφώς μικρότερη σε σχέση με το πολυμερικό δοκίμιο Nafion (10%-50% έναντι >100%), κατά την απορρόφηση μορίων νερού. Επίσης, κατά την απομάκρυνση των μορίων νερού η τιμή της αντίστασης αυξάνεται και στην συνέχεια παρουσιάζει μια μείωση 10%-15%, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην επανασύνδεση των νανοσωλήνων άνθρακα και τη δημιουργία μονοπατιών για τη μετακίνηση φορτίων και την ακόλουθη αύξηση της αγωγιμότητας. Στο διάγραμμα 6.3β, η αύξηση της περιεκτικότητας σε CNTs δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, επομένως και πάλι υπερισχύει ο μηχανισμός αγωγιμότητας του πολυμερούς Nafion.

Στο διάγραμμα 6.3γ, διακρίνεται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας των CNTs σε 2.5 wt.%, ο μηχανισμός αγωγιμότητάς τους γίνεται ακόμα ισχυρότερος. Και πάλι παρατηρείται μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης του δοκιμίου με απορρόφηση υδρατμών, ωστόσο στη συνέχεια η μετρούμενη ηλεκτρική αντίσταση παρουσιάζει σημαντική αύξηση. Από την παρατήρηση αυτή προκύπτει ένα πολύ σημαντικό συμπέρασμα, που αφορά την ταχύτητα εκδήλωσης των δύο μηχανισμών. Με την απορρόφηση ποσότητας νερού από το νανοσύνθετο, ενεργοποιείται πρώτα ο μηχανισμός αγωγιμότητας της μήτρας με την ταχύτερη δημιουργία των υδατικών καναλιών διέλευσης των πρωτονίων και την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, που οδηγεί σε μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά 60%-80%. Ακολούθως, λόγω της διόγκωσης του νανοσύνθετου και της απομάκρυνσης των αγωγίμων εγκλεισμάτων, ενεργοποιείται ο μηχανισμός των CNTs που οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης κατά 15%-35%. Είναι επομένως αξιοσημείωτο ότι κατά τη διαδικασία μετρήσεων, δίνεται η δυνατότητα στον μελετητή να παρακολουθήσει τη συμπεριφορά του νανοσύνθετου κατά τη ρόφηση- εκρόφηση μορίων νερού, μέσω της παρατήρησης εκδήλωσης των επιμέρους μηχανισμών του, σε πραγματικό χρόνο. Μέσω αυτής της παρατήρησης προέκυψε το σημαντικό πόρισμα ότι για τα νανοσύνθετα Nafion/f-CNTs με περιεκτικότητα που κυμαίνεται γύρω στην τιμή 2.5 wt.%, επιδρούν σημαντικά και οι δύο μηχανισμοί αγωγιμότητας στη συμπεριφορά του δοκιμίου, με την ενεργοποίηση του μηχανισμού της μήτρας να προηγείται χρονικά.

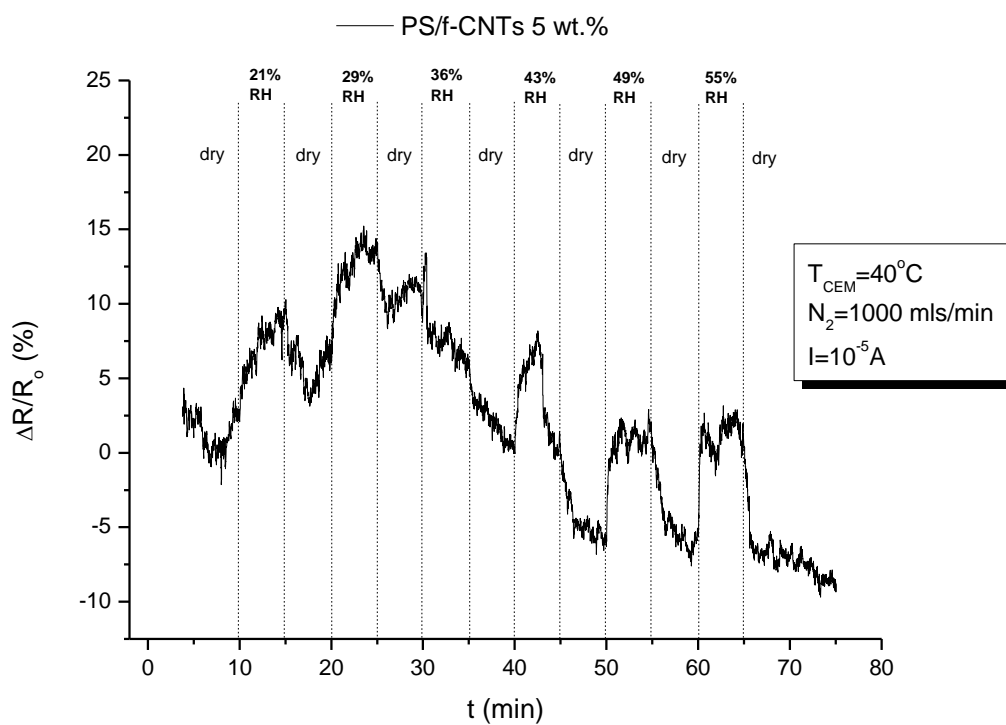
Από το διάγραμμα 6.3δ, συμπεραίνεται ότι για περιεκτικότητα σε f-CNTs 5 wt.%, ο μηχανισμός των νανοεγκλεισμάτων υπερισχύει έναντι του μηχανισμού της μήτρας. Είναι εμφανές ότι το κύριο αποτέλεσμα της απορρόφησης υδρατμών είναι η διόγκωση του υμενίου, η καταστροφή μέρους των αγωγίμων δρόμων του δικτύου και η αύξηση της αντίστασης σε ποσοστό 10%-50%. Στο διάγραμμα 6.3ε η συμπεριφορά του νανοσύνθετου δεν διαφέρει αισθητά, ωστόσο η μεγάλη περιεκτικότητα σε f-CNTs αναδεικνύει ακόμα περισσότερο το μηχανισμό αγωγιμότητας που χαρακτηρίζει το έγκλεισμα. Για το λόγο αυτό, στο διάγραμμα εμφανίζεται πιο ξεκάθαρα η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης, με απορρόφηση ποσότητας νερού. Παρατηρώντας το διάγραμμα 6.3στ, διακρίνεται ότι συγκριτικά με το διάγραμμα 6.3δ, οι μεταβολές της αντίστασης είναι λιγότερο ισχυρές ωστόσο χαρακτηρίζονται από μικρότερους χρόνους απόκρισης και αποκατάστασης. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην τροποποίηση των CNTs που οδηγεί στη δημιουργία ενός καλύτερα σχηματισμένου αγωγίμου δικτύου, το οποίο όμως εμφανίζει μικρότερη αγωγιμότητα. Το δίκτυο αυτό υφίσταται σημαντικότερες μεταβολές μετά τη ρόφηση και διάχυση

αερίου, με την ακόλουθη σημαντική μεταβολή στην ηλεκτρική αντίσταση. Ωστόσο το δίκτυο των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα είναι περισσότερο αγώγιμο και η μερική καταστροφή του οδηγεί σε ταχύτερη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης.

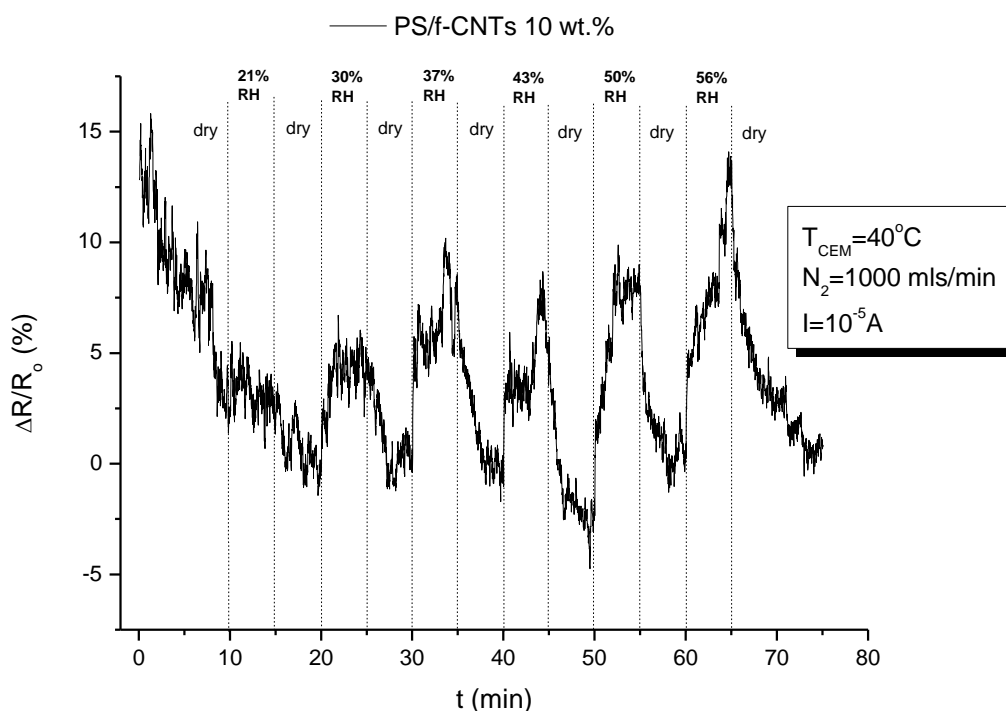
Μέσω της διάταξης χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων αερίων, μελετήθηκαν ακολούθως ορισμένα από τα δοκίμια PS/f-CNTs του σκέλους (Δ), ως προς την ανίχνευση υγρασίας. Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν τα νανوسύνθετα PS/f-CNTs 5 wt.% και PS/f-CNTs 10 wt.% και κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει του χρόνου (Σχ. 6.4).

Από το διάγραμμα 6.4α παρατηρεί κανείς ότι οι μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου είναι σχετικά μικρές ενώ δεν χαρακτηρίζονται από σταθερότητα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν θεωρητικά αναμενόμενο διότι η μήτρα πολυστυρενίου είναι υδρόφοβη και δεν αλληλεπιδρά ισχυρά με το νερό. Επομένως, η χαμηλή απορρόφηση νερού σε μικρό βάθος από το νανوسύνθετο οδηγεί στη περιορισμένη διόγκωση του, με αποτέλεσμα να καταστρέφεται ένα μικρό ποσοστό από το αγώγιμο δίκτυο μετακίνησης φορτίων.

Στο διάγραμμα 6.4β φαίνεται ότι η χρησιμοποίηση μεγαλύτερης περιεκτικότητας CNTs, οδήγησε σε νανوسύνθετο το οποίο παρουσιάζει καλύτερη απόκριση, στην ανίχνευση υγρασίας μεγαλύτερης από 30% RH. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο καλύτερα σχηματισμένο αγώγιμο δίκτυο του εγκλείσματος μέσα στη μονωτική μήτρα, με την απορρόφηση νερού από το υμένιο να προκαλεί μεταβολές σχετικά σταθερής κλίμακας, στο δίκτυο αυτό.



(α)



(β)

Σχήμα 6.4. Ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση υγρασίας σε διάφορες ποσότητες από το νανοσύνθετο α) PS/f-CNTs 5 wt.%, β) PS/f-CNTs 10 wt.%.

Θα πρέπει βέβαια να παρατηρηθεί ότι οι μεταβολές της αντίστασης δεν είναι σημαντικές (5%-12%), επειδή το υδρόφοβο νανοσύνθετο απορροφά μικρή ποσότητα νερού και λαμβάνει χώρα η περιορισμένη διόγκωσή του. Για μεγάλες τιμές υγρασίας ωστόσο (50% RH και άνω), τόσο στο νανοσύνθετο PS/f-CNTs 5 wt.% όσο και στο PS/f-CNTs 10 wt.%, οι μεταβολές της αντίστασης χαρακτηρίζονται από σχετική σταθερότητα.

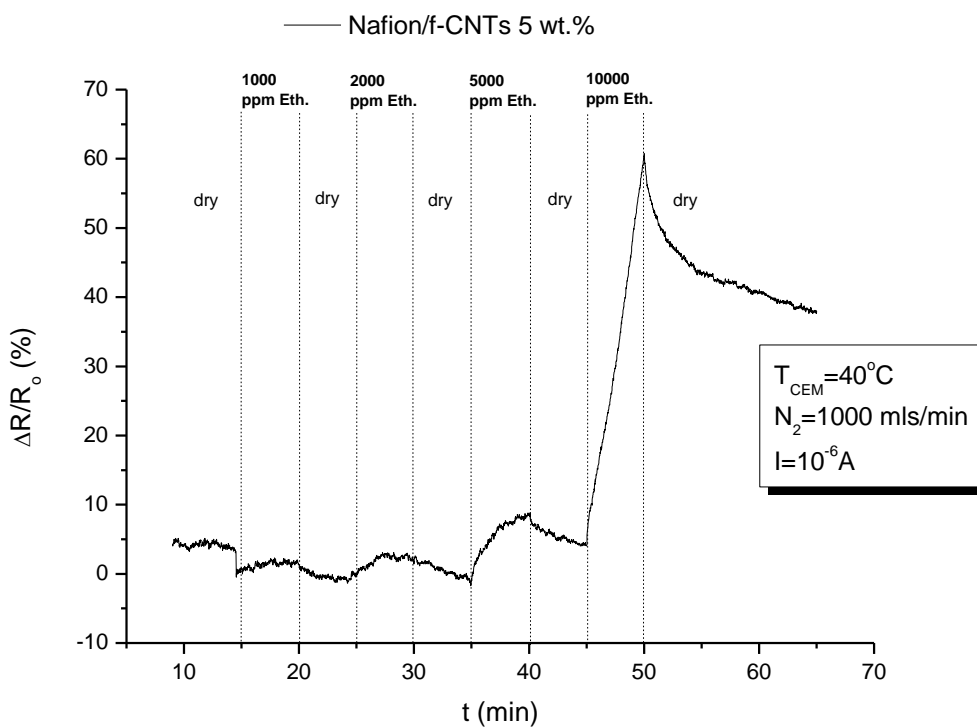
6.1.2 Μελέτη της απόκρισης στην αιθανόλη

Τα δοκίμια τα οποία μελετήθηκαν προηγουμένως ως προς τις ιδιότητες αίσθησης υγρασίας, στη συνέχεια χαρακτηρίστηκαν ως προς τις ιδιότητες αίσθησης αιθανόλης. Η διαδικασία μετρήσεων συμπεριελάμβανε τα ίδια βήματα όπως και πριν, με τη μόνη διαφορά ότι στο δοχείο φύλαξης του υγρού, το νερό αντικαταστάθηκε από αιθανόλη. Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι η ρύθμιση και παρακολούθηση της ροής αιθανόλης, μπορούσε να πραγματοποιηθεί μέσω του δεύτερου παραθύρου του προγράμματος FlowView. Αναγκαία λοιπόν κατέστη η αντιστοίχιση των τιμών ροής νερού από g/h, σε τιμές συγκέντρωσης αιθανόλης σε ppm (particles per minute). Η διαδικασία αυτή επετεύχθη με χρήση κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος βαθμονομήσεων και μετατροπών, που παρέχεται διαδικτυακά από την εταιρία Bronkhorst. Για κάθε νανοσύνθετο,

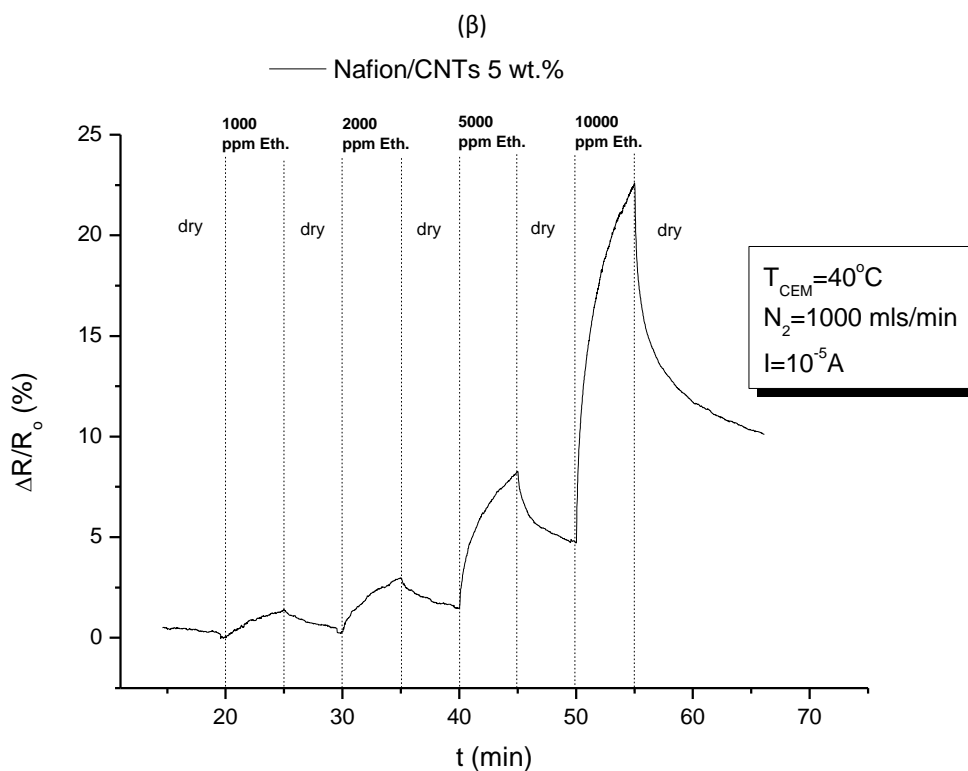
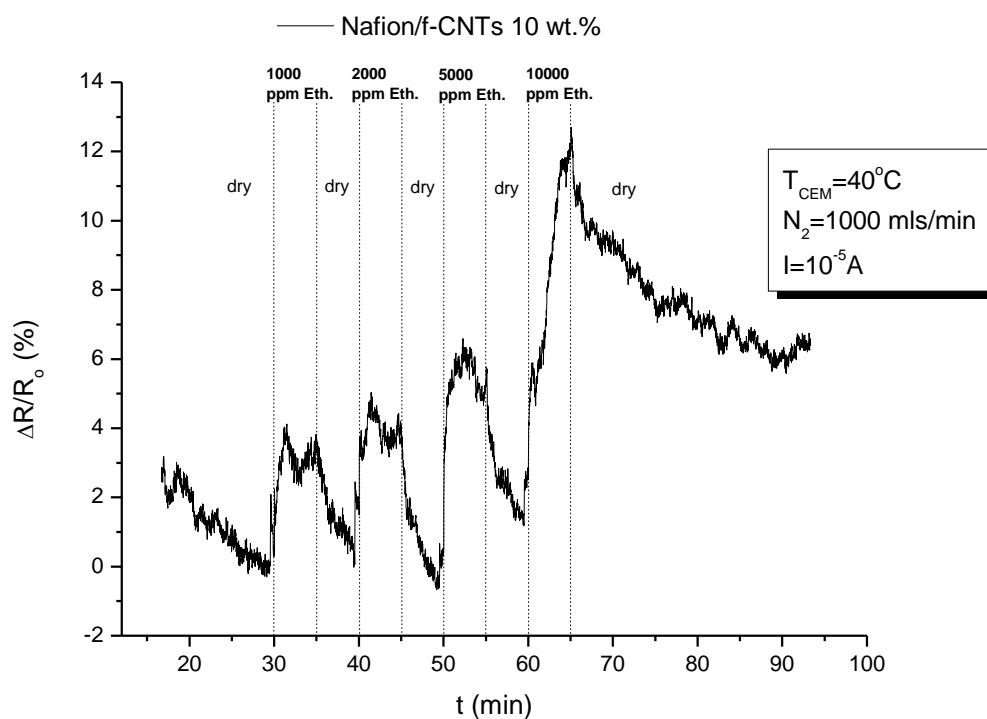
οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης έλαβαν χώρα για τιμές συγκέντρωσης αιθανόλης 1000, 2000, 5000 και 10000 ppm.

Αρχικά μελετήθηκαν τα δοκίμια πολυμερικής μήτρας Nafion. Από τα αποτελέσματα και τα επιμέρους διαγράμματα που προέκυψαν για τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα χαμηλότερες από 5 wt.%, δεν υπήρχε η δυνατότητα λήψης σημαντικών πληροφοριών. Οι μεταβολές της αντίστασης δεν παρουσίαζαν σταθερότητα και επαναληψιμότητα και τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν δεν ήταν κατ' αντιστοιχία ποιοτικά. Τελικά, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, για τα νανοσύνθετα Nafion/f-CNTs 5 wt.%, Nafion/f-CNTs 10 wt.% και Nafion/CNTs 5 wt.% (Σχ. 6.5).

Από τη μελέτη του διαγράμματος 6.5α, προκύπτει ότι η έκθεση του νανοσύνθετου Nafion/f-CNTs 5 wt.% σε περιβάλλον αιθανόλης μικρής συγκέντρωσης, δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στην ηλεκτρική του αντίσταση. Συγκεκριμένα η ηλεκτρική αντίσταση αυξάνεται κατά ποσοστό 1%-8%, για τιμές συγκέντρωσης αιθανόλης μέχρι 5000 ppm. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αιθανόλη δεν ανήκει στους καλούς διαλύτες του πολυμερούς Nafion, σε αντίθεση με το νερό, επομένως απορροφάται σε περιορισμένο βαθμό από το νανοσύνθετο. Ωστόσο οι μικρές αυτές μεταβολές που διακρίνονται, χαρακτηρίζονται από σταθερότητα, γεγονός που αποδίδεται στο καλά σχηματισμένο δίκτυο των αγώγιμων νανοσωλήνων άνθρακα. Στην περίπτωση που το υμένιο εκτίθεται σε αιθανόλη με συγκέντρωση 10000 ppm, η αύξηση της αντίστασης αγγίζει το 60%. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η έκθεση του δοκιμίου σε τόσο μεγάλη ποσότητα αιθανόλης, συνεπάγεται την απορρόφηση της σε μεγαλύτερο βαθμό από το νανοσύνθετο και την ακόλουθη διόγκωσή του.



(α)



Σχήμα 6.5. Ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου κατά τη ρόφηση-εκρόφηση αιθανόλης σε διάφορες ποσότητες από το νανοσύνητο α) Nafion/f-CNTs 5 wt.%, β) Nafion/f-CNTs 10 wt.% και γ) Nafion/CNTs 5 wt.%.

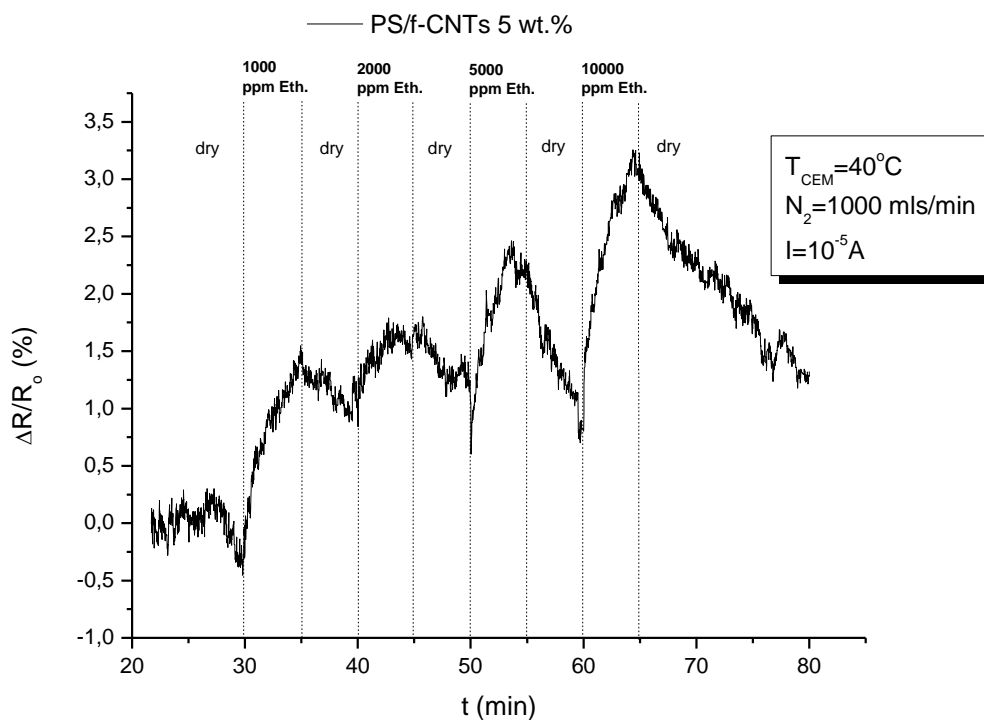
Συνέπεια της διαδικασίας αυτής, είναι η αποκοπή σημαντικού μέρους των αγώγιμων μονοπατιών του δικτύου, με ακόλουθη μείωση της αγωγιμότητας.

Στο διάγραμμα 6.5β διακρίνεται ότι η έκθεση του νανοσύνθετου Nafion/f-CNTs 10 wt.% σε περιβάλλον αιθανόλης δεν οδηγεί σε σημαντικές αυξήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης (4%-12%). Αιτία αποτελεί η μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα στο νανοσύνθετο, που σχηματίζει ένα πολύπλοκο αγώγιμο δίκτυο το οποίο καταστρέφεται δυσκολότερα μετά την απορρόφηση αέριων αναλυτών, καθώς αποτελείται από περισσότερους αγώγιμους δρόμους.

Το διάγραμμα 6.5γ παρουσιάζει ομοιότητες με το διάγραμμα 6.5α, μία εκ των οποίων είναι ότι σε μικρές συγκεντρώσεις αιθανόλης, η αύξηση της αντίστασης είναι μικρή (1%-7%). Επίσης για συγκέντρωση αιθανόλης 10000 ppm, η μεταβολή της αντίστασης του υμενίου Nafion/CNTs 5 wt.% αυξάνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό, που όμως φτάνει μόνο το 20%. Η μεγαλύτερη αύξηση της αντίστασης που παρατηρείται για το νανοσύνθετο με τροποποιημένους CNTs, σχετίζεται με το γεγονός ότι η σύνδεση καρβοξυλικών ομάδων στους νανοσωλήνες άνθρακα, οδηγεί σε πιο ομοιογενή διασπορά τους μέσα στην πολυμερική μήτρα. Επομένως το αγώγιμο δίκτυο που δημιουργείται είναι καλύτερα σχηματισμένο και κατ' επέκταση επηρεάζεται περισσότερο με την απορρόφηση αερίου από το νανοσύνθετο. Τέλος, και στα δύο διαγράμματα 6.5α και 6.5γ, είναι φανερό ότι οι μεταβολές της αντίστασης χαρακτηρίζονται από σταθερότητα.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν τα νανοσύνθετα δοκίμια PS/f-CNTs που παρασκευάστηκαν στο σκέλος (Δ). Για τα περισσότερα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν, προέκυψαν ασταθείς και τυχαίες μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση αιθανόλης. Ακολούθως, τα επιμέρους διαγράμματα που προέκυψαν δεν ήταν ποιοτικά, επομένως δεν ήταν δυνατή η λήψη πληροφοριών για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας των δοκιμών. Αιτία των άνωθι αποτελεσμάτων θεωρήθηκε ότι είναι η κακή ποιότητα αυτών νανοσύνθετων υμενίων, που σχετίζεται με την τεχνική παρασκευής τους. Συγκεκριμένα, όπως περιγράφεται σε προηγούμενη ενότητα, η γρήγορη απομάκρυνση του διαλύτη (τολουόλιο) οδήγησε στην δημιουργία υμενίων με παραμορφώσεις και ρωγμές. Ωστόσο, η μελέτη του νανοσύνθετου υμενίου PS/f-CNTs 5 wt.% οδήγησε στην κατασκευή διαγράμματος από το οποίο μπορούν να προκύψουν ορισμένα συμπεράσματα (Σχ. 6.6).

Παρατηρείται ότι για το νανοσύνθετο με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα 5 wt.%, οι μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης είναι σταθερές και αντιστρέψιμες κατά τη ρόφηση-εκρόφηση αιθανόλης. Το γεγονός αυτό σχετίστηκε με την καλύτερη ποιότητα του υμενίου αυτού, ενώ αποδόθηκε στον καλύτερο σχηματισμό του αγώγιμου δικτύου, που πιθανά επετεύχθη μέσα στη μονωτική μήτρα. Είναι ευδιάκριτο επίσης ότι η αύξηση της αντίστασης είναι πολύ μικρή ακόμη και με έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις της αιθανόλης (1%-3%). Αποδεικνύεται λοιπόν πειραματικά ότι το πολυστυρένιο ως πολυμερές δεν «αρέσκεται» στην αιθανόλη, επομένως η απορρόφηση και αλληλεπίδραση με αυτόν τον οργανικό διαλύτη είναι ιδιαίτερα περιορισμένη. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, διότι η αιθανόλη δεν συγκαταλέγεται στους καλούς διαλύτες του πολυστυρενίου.



Σχήμα 6.6. Ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση αιθανόλης σε διάφορες ποσότητες, από το νανοσύνθετο PS/f-CNTs 5 wt.%.

6.2 Νανοσύνθετα εναποτιθέμενα με LIFT

Από τον χαρακτηρισμό των νανοσύνθετων δοκιμίων που εναποτέθηκαν με επίστρωση σταγόνας, παρατηρήθηκε ότι τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας Nafion, εμφανίζουν πολύ καλές ιδιότητες αίσθησης υγρασίας, ενώ ορισμένα εξ' αυτών χαρακτηρίζονται από ικανοποιητική απόδοση στην ανίχνευση αιθανόλης υψηλής συγκέντρωσης. Συγκεκριμένα, για τα νανοσύνθετα Nafion/f-CNTs 5 wt.% και Nafion/CNTs 5 wt.%, οι μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης κατά τη ρόφηση-εκρόφηση υδρατμών και ατμών αιθανόλης, προέκυψαν σταθερές και επαναλήψιμες. Τα αποτελέσματα αυτά αποτέλεσαν την πρώτη ένδειξη, ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές ανίχνευσης, διότι παρουσιάζουν γρήγορη, σταθερή και επαναλήψιμη απόκριση ενώ εμφανίζουν και υψηλή ευαισθησία όσον αφορά την ανίχνευση υδρατμών. Θεωρήθηκε λοιπόν σκόπιμο τα συγκεκριμένα δοκίμια να μελετηθούν ξανά, μέσω μιας εναλλακτικής τεχνικής εναπόθεσης των υμενίων, σε μικρότερη ποσότητα. Η τεχνική αυτή είναι η τεχνική της εμπρόσθιας μεταφοράς υλικού με χρήση λέιζερ-LIFT. Η διαδικασία εναπόθεσης έχει αναλυθεί στην ενότητα 5.1 και περιλαμβάνει την εναπόθεση νανοσύνθετου υλικού σε δύο επιμέρους υποστρώματα Si/SiO₂, στα οποία προηγουμένως έχουν εναποτεθεί αντίστοιχα χρυσά ηλεκτρόδια α) μικρότερων και β) μεγαλύτερων διαστάσεων. Στο υπόστρωμα Si/SiO₂ όπου εναποτέθηκαν τα ηλεκτρόδια α) τύπου, το νανοσύνθετο υλικό Nafion/f-CNTs και Nafion/CNTs επιστρώθηκε υπό τη μορφή κηλίδας (spot), ενώ στο υπόστρωμα με τα ηλεκτρόδια β) τύπου, το υλικό επιστρώθηκε σε μορφολογία γραμμής,

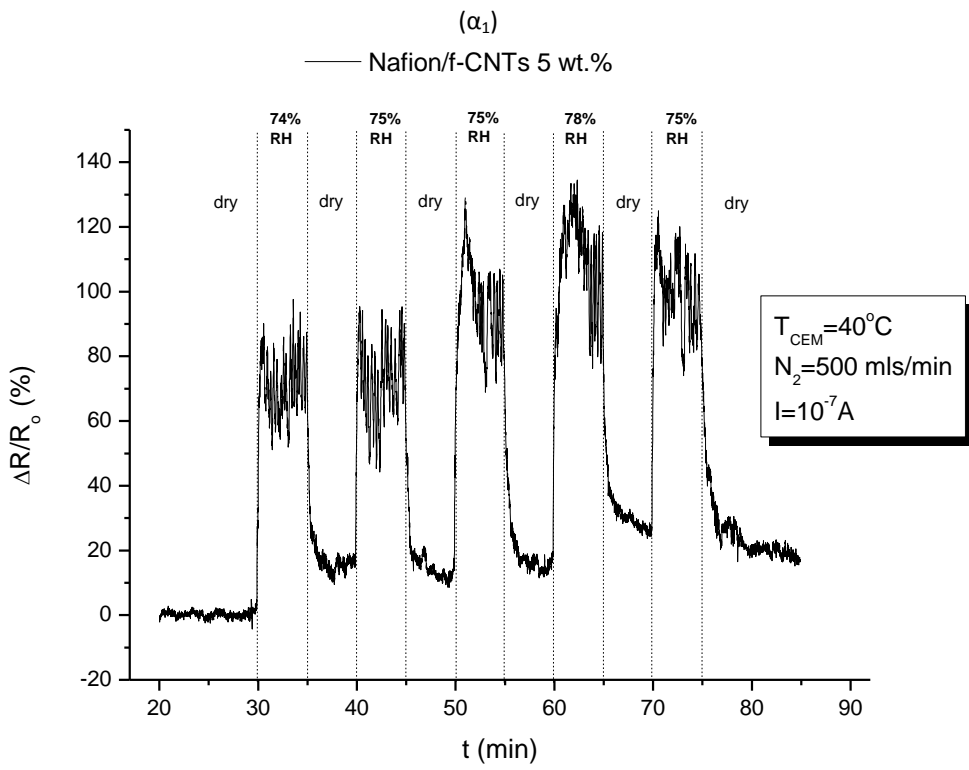
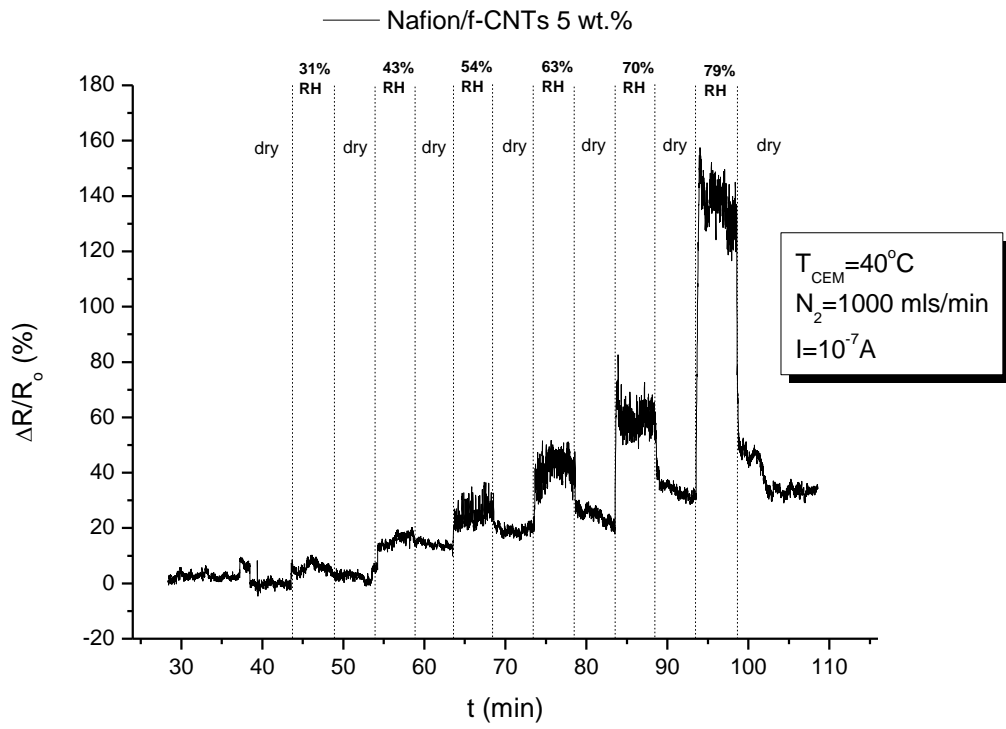
καλύπτοντας μεγαλύτερη επιφάνεια των χρυσών ηλεκτροδίων. Για κάθε υπόστρωμα, επιλέχθηκε ένα ζεύγος νανοσύνθετων υμενίων με τροποποιημένους και μη τροποποιημένους CNTs, έπειτα από σύγκριση των αντίστοιχων χαρακτηριστικών καμπυλών τους, I-V. Εν συνεχεία, κάθε υπόστρωμα προσαρμόστηκε σε πλακέτα τυπωμένων κυκλωμάτων PCB και ακολούθως πραγματοποιήθηκε η ένωση των ηλεκτροδίων των επιλεγμένων νανοσύνθετων υμενίων, με τα τέσσερα ηλεκτρόδια του PCB (wire-bonding).

Υπό αυτή τη δομή, τα δοκίμια ήταν σε θέση να μετρηθούν και να χαρακτηριστούν εκ νέου ως προς τις ιδιότητες αίσθησης. Τα τέσσερα ηλεκτρόδια κάθε πλακέτας PCB ήρθαν σε επαφή αντίστοιχα με τα τέσσερα ενσωματωμένα ηλεκτρόδια της κυψελίδας μετρήσεων, έπειτα από την τοποθέτηση του συστήματος στο δειγματοφορέα. Με αυτόν τον τρόπο σύνδεσης, τα δύο ηλεκτρόδια της κυψελίδας δημιούργησαν επαφή με τα δύο ηλεκτρόδια, στα οποία εναποτέθηκε το νανοσύνθετο υλικό (π.χ. Nafion/f-CNTs 5 wt.%), ενώ τα άλλα δύο ηλεκτρόδια της κυψελίδας δημιούργησαν επαφή με τα ηλεκτρόδια στα οποία εναποτέθηκε το έτερο νανοσύνθετο υλικό (π.χ. Nafion/CNTs 5 wt.%). Με χρήση τεσσάρων καλωδίων έγινε σύνδεση στις αντίστοιχες τέσσερις επαφές BNC των εσωτερικών ηλεκτροδίων, τα οποία ανά δύο συνδέθηκαν σε ξεχωριστές μετρητικές συσκευές και πηγές τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα την ολοκλήρωση δύο ξεχωριστών κυκλωμάτων. Επομένως, δόθηκε η δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης της αντίστασης των δοκιμίων, με ταυτόχρονη εφαρμογή της μεθόδου των δύο επαφών, καθώς και η δυνατότητα παρακολούθησης των μεταβολών της αντίστασης, με παράλληλη χρήση ενός δεύτερου φορητού υπολογιστή. Η διαδικασία μετρήσεων για κάθε νανοσύνθετο υμένιο, είναι η ίδια με εκείνη που ακολουθήθηκε για τον χαρακτηρισμό των νανοσύνθετων εναποτιθέμενων με drop casting, ενώ περιγράφεται λεπτομερώς στην ενότητα 6.1.

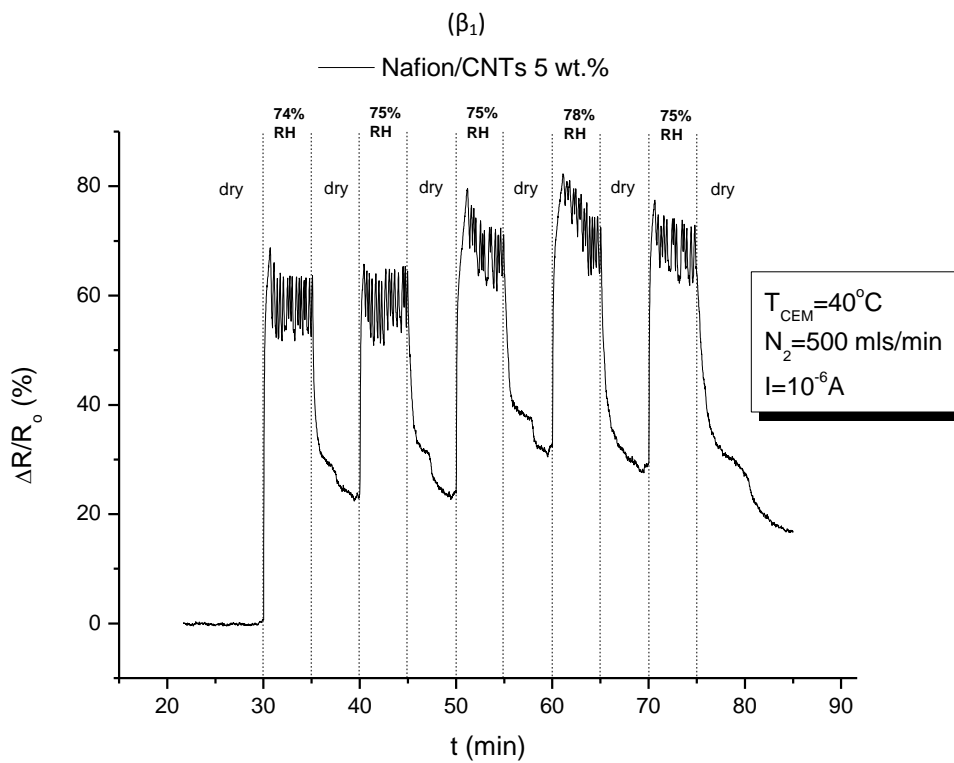
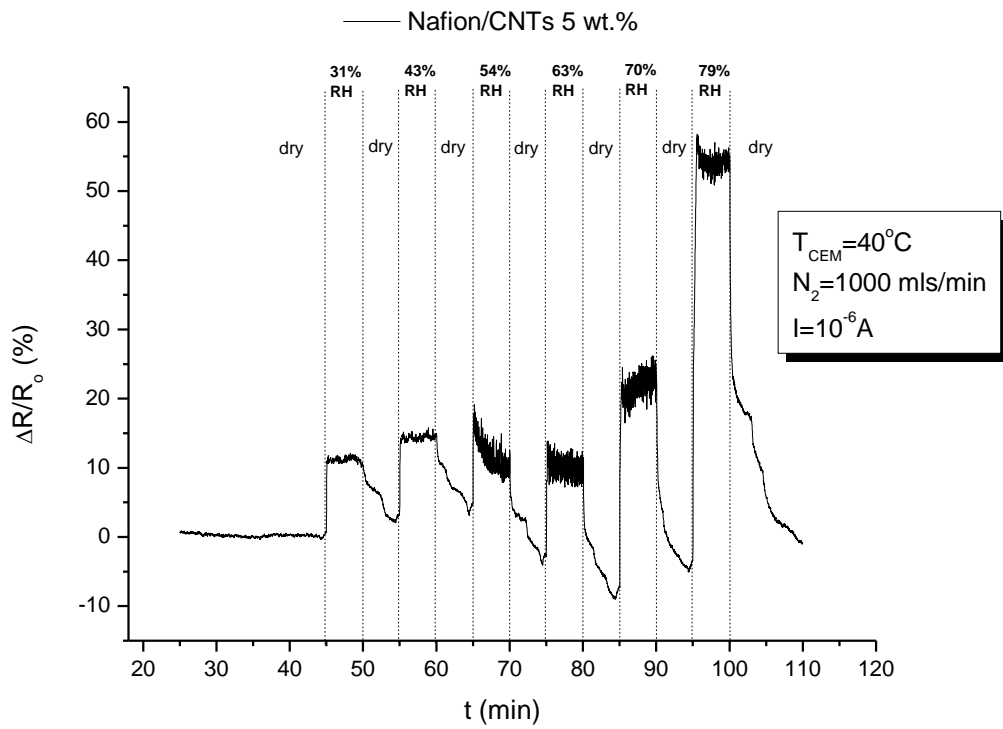
6.2.1 Μελέτη της απόκρισης στην υγρασία

Τα νανοσύνθετα υμένια Nafion/f-CNTs 5 wt.% και Nafion/CNTs 5 wt.% που εναποτέθηκαν υπό τη μορφολογία κηλίδας-spot στα α) τύπου ηλεκτρόδια του ενός υποστρώματος, μελετήθηκαν αρχικά ως προς την ανίχνευση υδρατμών. Από την ρόφηση-εκρόφηση μορίων νερού, λήφθηκαν οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης των δοκιμίων και κατασκευάστηκε το αντίστοιχο διάγραμμα της ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης, συναρτήσεως του χρόνου. Μετά το πέρας των μετρήσεων, η διαδικασία επαναλήφθηκε για κύκλο ρόφησης-εκρόφησης σταθερής ποσότητας υδρατμών, με σκοπό την παρατήρηση και την αξιολόγηση της επαναληψιμότητας. Τα αντίστοιχα επιμέρους διαγράμματα που κατασκευάστηκαν, για τα δοκίμια επιστρωμένα υπό τη μορφολογία κηλίδας, παρουσιάζονται στο σχήμα 6.7.

Από το διάγραμμα 6.7α₁, διακρίνεται η απόκριση του ευαίσθητου νανοσύνθετου υμενίου Nafion/f-CNTs 5 wt.%, κατά την έκθεση και απορρόφηση υγρασίας. Η απορρόφηση υγρασίας σε τιμές 31%-70% RH, επιφέρει αύξηση της αντίστασης του νανοσύνθετου κατά 10%-60%. Κατά την έκθεση του νανοσύνθετου σε περιβάλλον 79% RH, η απορρόφηση υδρατμών είναι μεγαλύτερη και κατ' επέκταση η ηλεκτρική αντίσταση σημειώνει ραγδαία αύξηση, αγγίζοντας το 150%.



(α₂)



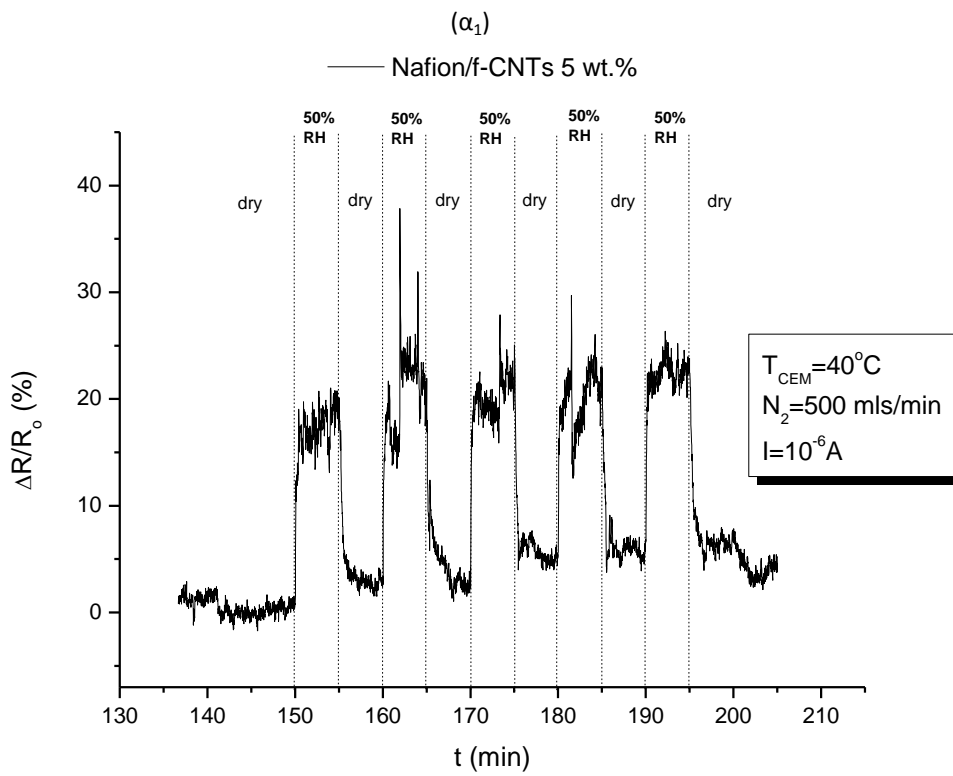
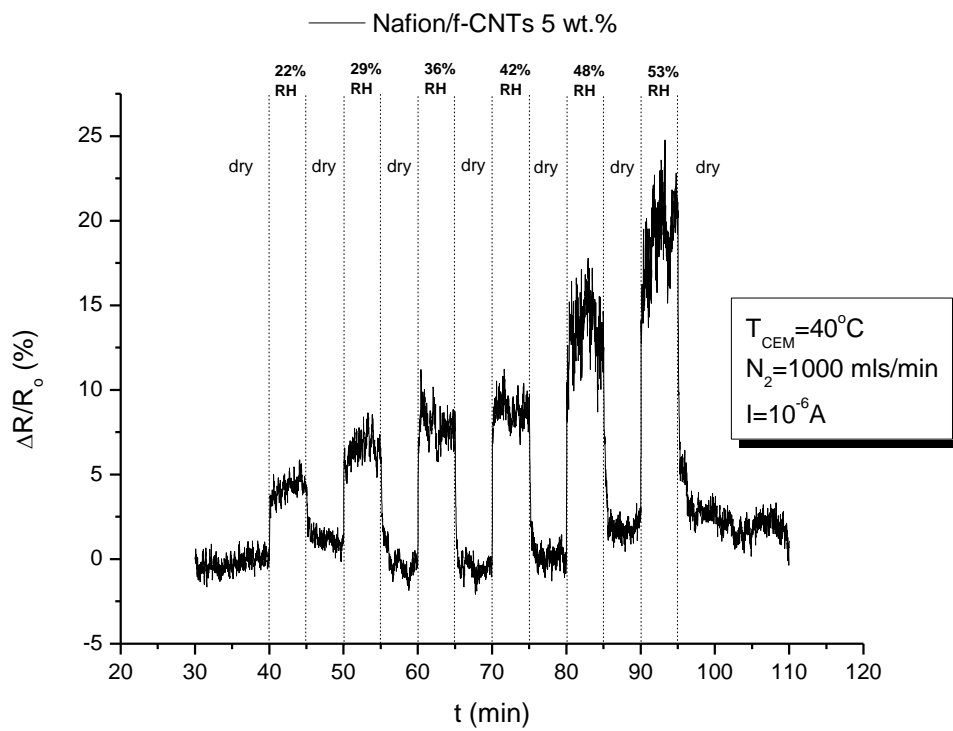
Σχήμα 6.7. Ποσοטיαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση υγρασίας σε διάφορες ποσότητες (1), αλλά και για σταθερή τιμή υγρασίας (2), από το ναοσύνθετο α) Nafion/f-CNTs 5 wt.% και β) Nafion/CNTs 5 wt.%, σε μορφολογία κηλίδας (spot).

Ωστόσο κατά τη διαδικασία εκρόφησης, η αντίσταση δεν επιστρέφει στην αρχική τιμή υποβάθρου, γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι ο χρόνος πλήρους αποκατάστασης του υμενίου είναι μεγαλύτερος των 5 λεπτών. Η επαναληψιμότητα του υμενίου μελετήθηκε στο διάγραμμα 6.7α₂, με έκθεση του υμενίου σε περιβάλλον σταθερής υγρασίας (74%-78% RH). Παρατηρείται ότι το δοκίμιο χαρακτηρίζεται από πολύ καλή επαναληψιμότητα, με σχετικά σταθερή μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης (80%-100%) και γρήγορο χρόνο απόκρισης, της τάξης των δευτερολέπτων.

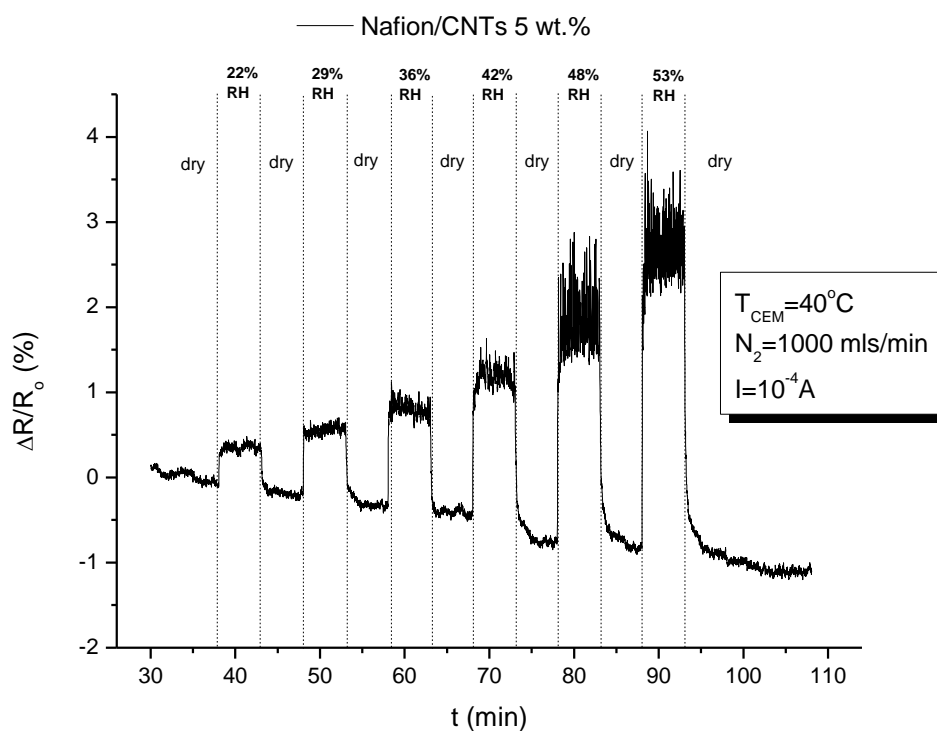
Ομοίως μελετήθηκε το νανοσύνθετο υμένιο Nafion/CNTs 5 wt.% και κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα 6.7β₁ και 6.7β₂. Από το πρώτο διάγραμμα παρατηρείται ότι το δοκίμιο αυτό, συγκριτικά με το προηγούμενο νανοσύνθετο δοκίμιο, παρουσιάζει μικρότερες μεταβολές ηλεκτρικής αντίστασης, τόσο για έκθεση σε περιβάλλον υγρασίας 31%-70% RH (10%-25%), όσο και για έκθεση σε υψηλότερη υγρασία 79% RH (55%). Η διαφορά έγκειται στην τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα του πρώτου δοκιμίου, που επιτρέπουν την καλύτερη διασπορά τους στη μήτρα και τη δημιουργία ενός καλύτερα σχηματισμένου αγωγικού δικτύου. Το δίκτυο αυτό, είναι αναμενόμενο να μεταβάλλεται ευκολότερα με απορρόφηση κάποιου αέριου αναλύτη από το νανοσύνθετο, οδηγώντας σε μεγαλύτερες μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το δίκτυο των μη τροποποιημένων CNTs εμφανίζει μεγαλύτερη αγωγιμότητα, διότι εκλείπουν οι ομάδες καρβοξυλίων, που θωρακίζουν τους νανοσωλήνες άνθρακα και περιορίζουν κατά ένα ποσοστό την μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων. Παρατηρείται επίσης, ότι ο χρόνος αποκατάστασης κατά την εκρόφηση της υγρασίας είναι μικρότερος, συγκριτικά με το Nafion/f-CNTs 5 wt.%. Το αποτέλεσμα αυτό αναμενόταν, διότι η μικρότερη αύξηση της αντίστασης που αντιστοιχεί σε μικρότερη καταστροφή του αγωγικού δικτύου, απαιτεί λιγότερο χρόνο επαναφοράς στην τιμή υποβάθρου, με γρηγορότερη επανασύνδεση των αγωγικών δρόμων. Στο διάγραμμα 6.7β₂ μελετάται η επαναληψιμότητα κατά την απόκριση και αποκατάσταση του υμενίου, σε κύκλο ρόφησης-εκρόφησης σταθερής τιμής υγρασίας. Όπως και το νανοσύνθετο Nafion/f-CNTs 5 wt.%, ομοίως και το νανοσύνθετο Nafion/CNTs 5 wt.% παρουσιάζει εξαιρετική επαναληψιμότητα, με γρήγορο χρόνο απόκρισης και σταθερές μεταβολές της αντίστασης, σε χαμηλότερο όμως εύρος (60%-80%).

Η μελέτη των νανοσύνθετων δοκιμίων υπό τη μορφολογία κηλίδας, ως προς την ανίχνευση υγρασίας, επαναλήφθηκε κατά τον ίδιο τρόπο και για τα νανοσύνθετα υμένια που εναποτέθηκαν στα ηλεκτρόδια β) τύπου, σε μορφολογία λεπτής γραμμής-line. Στο σχήμα 6.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν τόσο για το Nafion/f-CNTs 5 wt.%, όσο και για το Nafion/CNTs 5 wt.%.

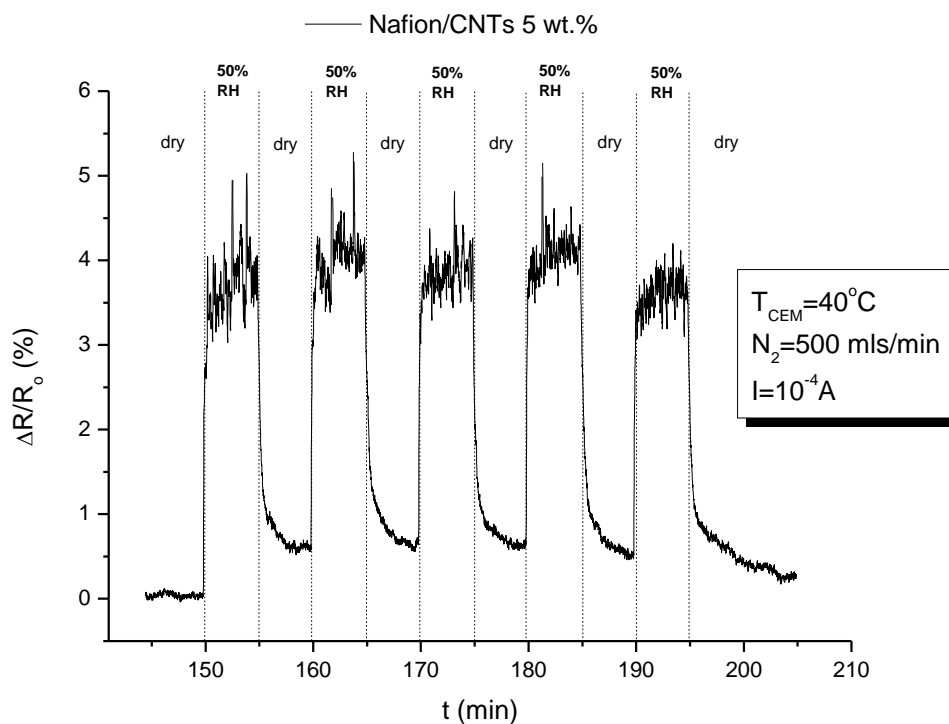
Από το διάγραμμα 6.8α₁, μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης είναι εφάμιλλες, με εκείνες που προέκυψαν στο αντίστοιχο διάγραμμα του ίδιου νανοσύνθετου υλικού Nafion/f-CNTs 5 wt.%, μορφολογίας κηλίδας. Συγκεκριμένα, η απορρόφηση υδρατμών από τη λεπτή γραμμή νανοσύνθετου υλικού, προκαλεί την αύξηση της αντίστασης του σε εύρος 5%-20%. Παρατηρείται ότι όπως και στο διάγραμμα 6.7α₁, οι μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης, κατά τον κύκλο ρόφησης-εκρόφησης υγρασίας είναι σταθερές. Σημειώνεται ωστόσο, ότι ο χρόνος αποκατάστασης παρουσιάζεται μικρότερος από το χρόνο αποκατάστασης για το αντίστοιχο νανοσύνθετο υπό τη μορφολογία κηλίδας.



(α₂)



(β₁)



(β₂)

Σχήμα 6.8. Ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση υγρασίας σε διάφορες ποσότητες (1), αλλά και για σταθερή τιμή υγρασίας (2), από το νανοσύνθετο α) Nafion/f-CNTs 5 wt.% και β) Nafion/CNTs 5 wt.%, σε μορφολογία λεπτής γραμμής (line).

Επιπλέον, σύμφωνα με το διάγραμμα 6.8α₂, η απόκριση του δοκιμίου παρουσιάζει επαναληψιμότητα κατά τη ρόφηση-εκρόφηση 50% RH, με το φαινόμενο μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης να είναι πλήρως αντιστρεπτό.

Μελετώντας το διάγραμμα 6.8β₁, διακρίνεται ότι το νανοσύνθετο με μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζει ομοίως πολύ καλή απόκριση στην ανίχνευση υγρασίας. Όπως και στο αντίστοιχο δοκίμιο μορφολογίας κηλίδας, η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του νανοσύνθετου κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα (0.5%-2.5%). Συγκριτικά με το δοκίμιο Nafion/CNTs 5 wt.%-spot, η μεταβολή της αντίστασης του υμενίου είναι μικρότερη για ίδιες τιμές απορροφούμενης υγρασίας, γεγονός που σχετίζεται με τη διαφοροποίηση στη μορφολογία του εναποτιθέμενου υλικού. Συνολικά, το νανοσύνθετο υλικό μελέτης παρουσιάζει πολύ καλές ιδιότητες ανίχνευσης υγρασίας, με χρόνο απόκρισης και αποκατάστασης της τάξης των δευτερολέπτων, αλλά και πολύ καλή επαναληψιμότητα όπως μπορεί να διαπιστωθεί από το διάγραμμα 6.8β₂.

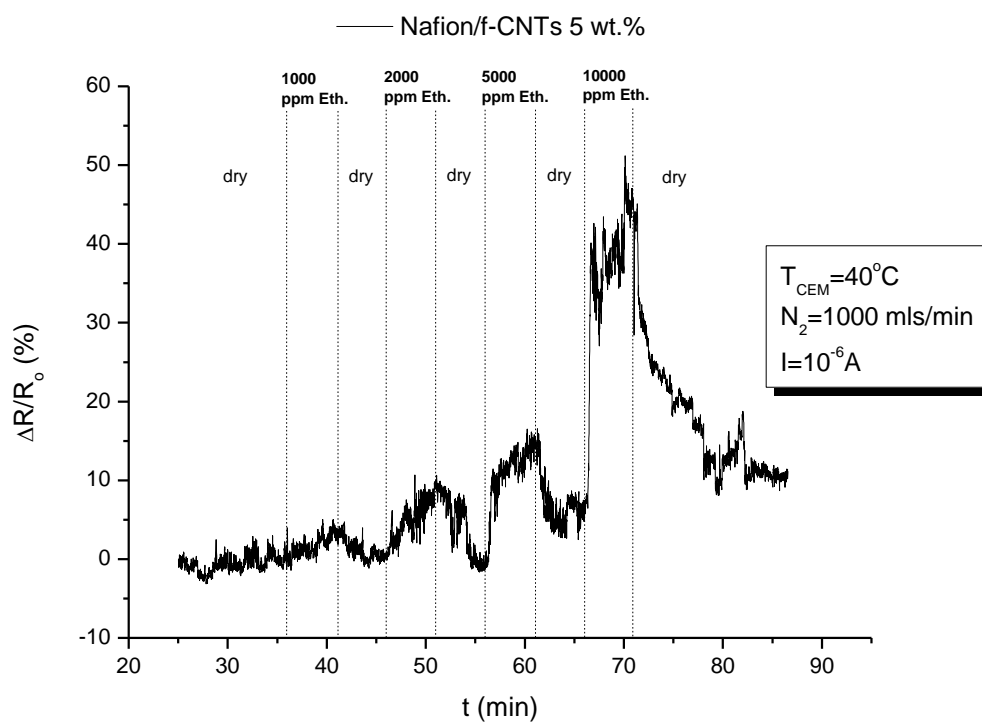
Συνολικά λοιπόν συμπεραίνεται, ότι τόσο το νανοσύνθετο Nafion/f-CNTs 5 wt.% όσο και το νανοσύνθετο Nafion/CNTs 5 wt.%, είναι κατάλληλα υλικά για χρήση σε εφαρμογές αίσθησης υγρασίας. Και τα δύο υλικά παρουσιάζουν σταθερότητα, ευαισθησία, γρήγορη απόκριση και επαναφορά, καθώς και επαναληψιμότητα στην ανίχνευση υδρατμών. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις περιπτώσεις που είναι περιορισμένη η μέτρηση μικρών μεταβολών της ηλεκτρικής αντίστασης, ενώ παράλληλα απαιτείται η ανίχνευση νερού σε περιβάλλον μικρών τιμών σχετικής υγρασίας, θεωρείται καταλληλότερο υλικό ανίχνευσης το Nafion/f-CNTs 5 wt.%. Παραδείγματος χάριν, όπως μελετήθηκε για την περίπτωση του επιστρωμένου υλικού υπό τη μορφολογία λεπτής γραμμής, η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης σε περιβάλλον υγρασίας 22% RH, ήταν 5% για το νανοσύνθετο Nafion/f-CNTs 5 wt.%, έναντι 0.5% για το νανοσύνθετο Nafion/CNTs 5 wt.%.

6.2.2 Μελέτη της απόκρισης στην αιθανόλη

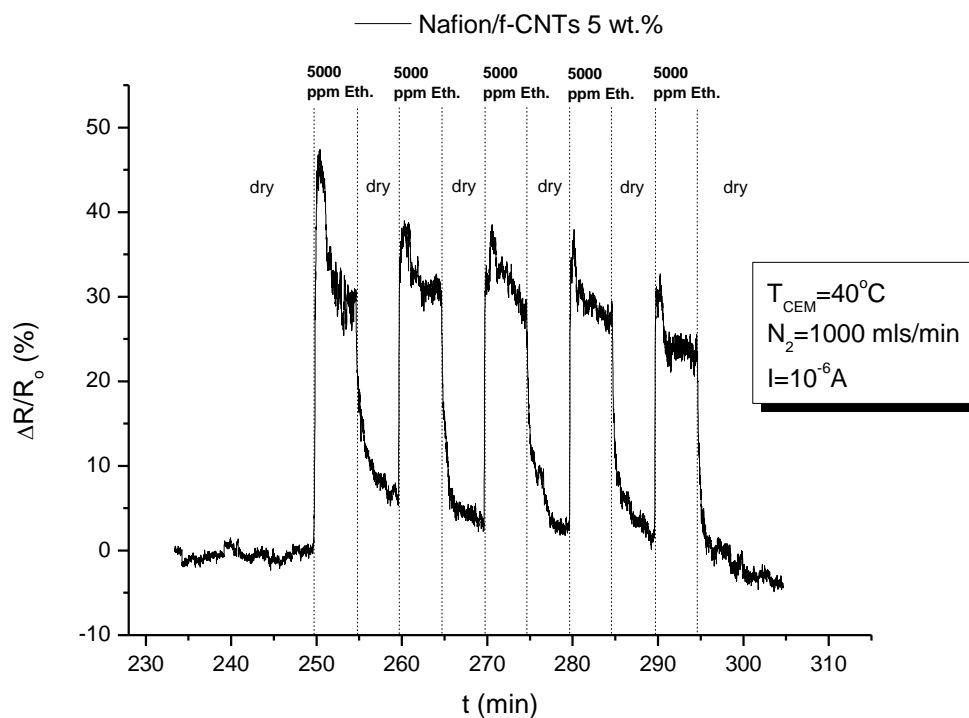
Τα νανοσύνθετα υμένια Nafion/f-CNTs 5 wt.% και Nafion/CNTs 5 wt.% μελετήθηκαν εκ νέου και χαρακτηρίστηκαν ως προς τις ιδιότητες αίσθησης αιθανόλης. Από την ρόφηση-εκρόφηση ποσότητας αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις, λήφθηκαν οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης κάθε νανοσύνθετου, ενώ η διαδικασία επαναλήφθηκε για έκθεση των δοκιμίων σε σταθερή συγκέντρωση αιθανόλης, με σκοπό την παρατήρηση και την αξιολόγηση της επαναληψιμότητας. Συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα φιλμ εκτέθηκαν σε περιβάλλον αιθανόλης συγκέντρωσης 1000, 2000, 5000 και 10000 ppm, όπου μελετήθηκε η απόκριση τους, ενώ παρατηρήθηκε και η επαναληψιμότητα για την ανίχνευση αιθανόλης, σε συγκέντρωση 5000 ppm. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη λήψη μετρήσεων, είναι η ίδια με εκείνη που περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 6.1.2. Αρχικά μελετήθηκαν τα δύο νανοσύνθετα υλικά που εναποτέθηκαν στα ηλεκτρόδια α) τύπου, υπό τη μορφολογία κηλίδας-spot. Τα κατασκευασθέντα διαγράμματα των δύο δοκιμίων παρουσιάζονται στο σχήμα 6.9.

Για το νανοσύνθετο Nafion/f-CNTs 5 wt.% (Σχ. 6.9α₁) παρατηρείται ότι κατά τη ρόφηση αιθανόλης, το υλικό παρουσιάζει αύξηση στην αντίστασή του. Συγκεκριμένα, η αύξηση αυτή

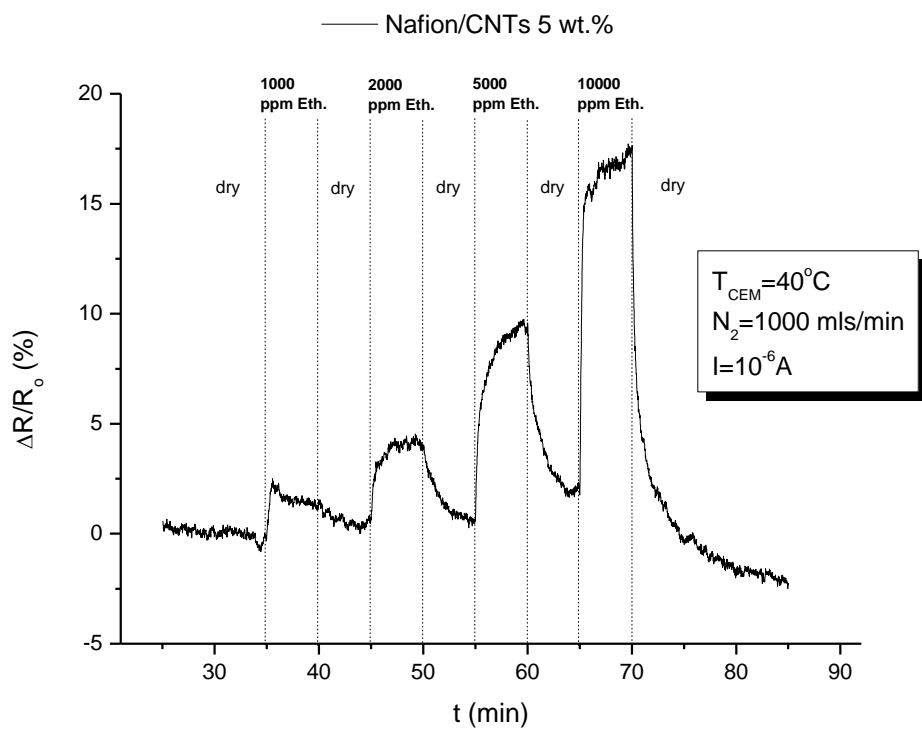
κυμαίνεται από 4%-5% για συγκέντρωση αιθανόλης 1000 ppm και φτάνει το 40%, για συγκέντρωση αιθανόλης 10000 ppm.



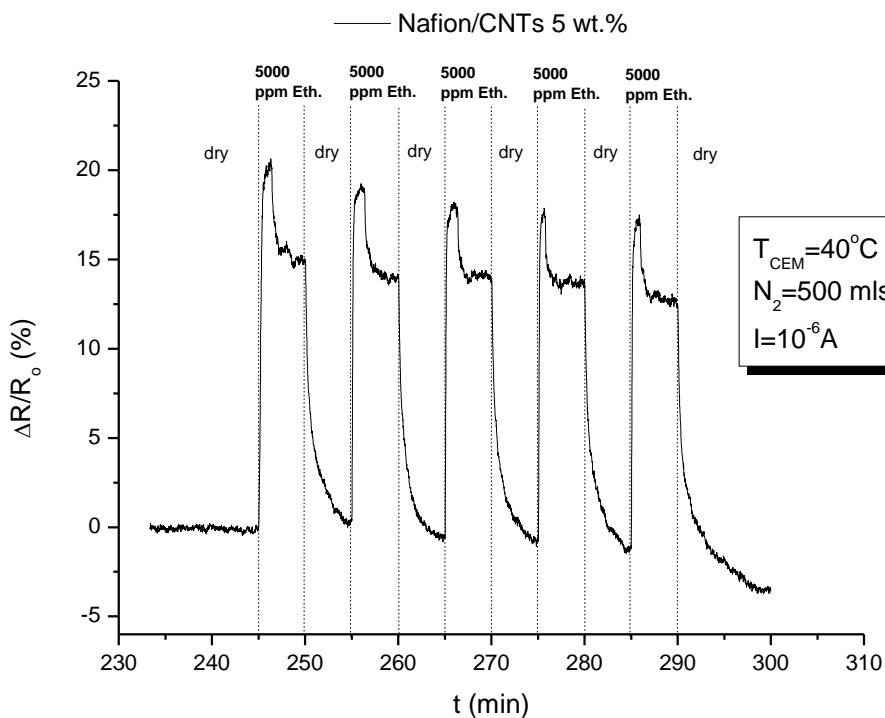
(α_1)



(α_2)



(β_1)



(β_2)

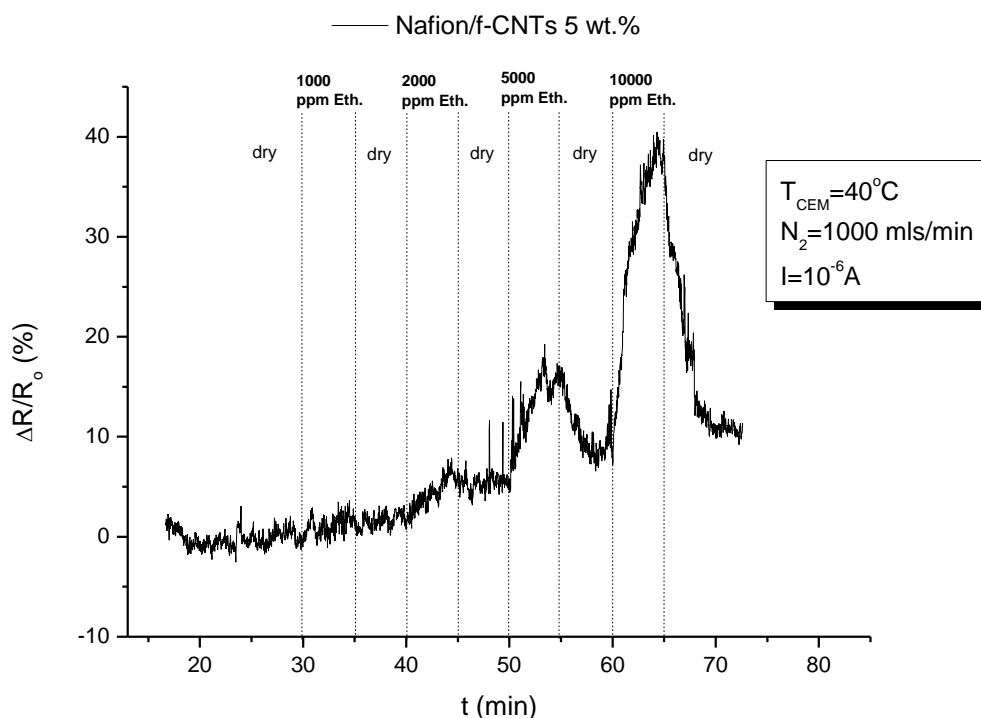
Σχήμα 6.9. Ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις (1), αλλά και για σταθερή συγκέντρωση (2), από το νανοσύνθετο α) Nafion/f-CNTs 5 wt.% και β) Nafion/CNTs 5 wt.%, σε μορφολογία κηλίδας (spot).

Όπως διακρίνεται, το διάγραμμα δεν είναι ιδιαίτερα ποιοτικό και ειδικότερα για συγκεντρώσεις αιθανόλης 1000 και 2000 ppm, οι μεταβολές της αντίστασης παρουσιάζουν σημαντική διαταραχή (scattering). Το ναοσύνθετο υλικό λοιπόν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα, για την ανίχνευση αιθανόλης σε περιβάλλον με συγκέντρωση 5000 ppm και πάνω. Παράλληλα, από το διάγραμμα 6.9α₂ είναι εμφανής η επαναληψιμότητα που παρουσιάζει το δοκίμιο, στην ανίχνευση αιθανόλης υψηλής συγκέντρωσης (Ethanol: 5000 ppm / N₂: 500 mls/min).

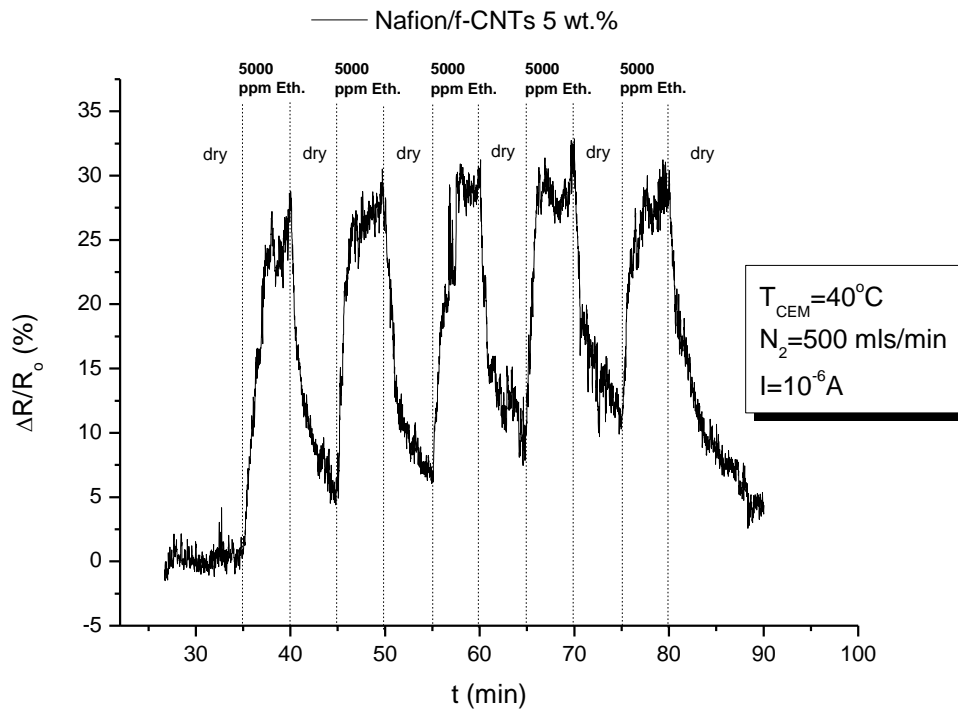
Το ναοσύνθετο υλικό Nafion/CNTs 5 wt.% (Σχ. 6.9β₁), παρουσιάζει σταθερότερες αλλά μικρότερες μεταβολές ηλεκτρικής αντίστασης κατά τη ρόφηση-εκρόφηση αιθανόλης, συγκριτικά με το υμένιο Nafion/f-CNTs 5 wt.%. Συγκεκριμένα, η αύξηση της αντίστασης κυμαίνεται στο εύρος 2.5%-17%, χωρίς σημαντικές διαταραχές, καθιστώντας το διάγραμμα μελέτης πιο ποιοτικό. Από το διάγραμμα 6.9β₂, διακρίνεται ότι το ναοσύνθετο χαρακτηρίζεται επιπρόσθετα από πολύ καλή επαναληψιμότητα. Επομένως το Nafion/CNTs 5 wt.% προέκυψε αρκετά καλό υλικό για την ανίχνευση αιθανόλης, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, διότι εμφανίζει σημαντική ευαισθησία, σταθερή και γρήγορη απόκριση, αλλά και αξιόλογη επαναληψιμότητα όπως ελέγχθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.

Εν συνεχεία, τα δύο ναοσύνθετα υλικά μελέτης μετρήθηκαν ως προς την ανίχνευση αιθανόλης, όντας επιστρωμένα σε ηλεκτρόδια μεγαλύτερου μήκους υπό τη μορφολογία λεπτής γραμμής-line.

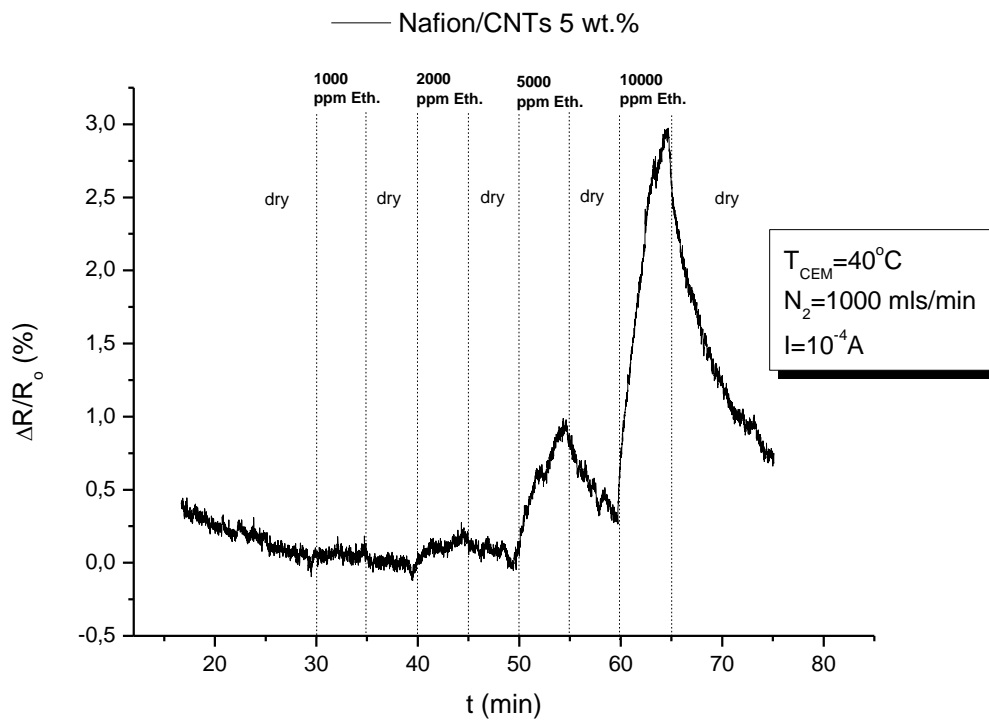
Το διάγραμμα 6.10α₁ απεικονίζει την ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά την έκθεση του Nafion/f-CNTs 5 wt.% μορφολογίας γραμμής, σε διάφορες συγκεντρώσεις αιθανόλης.



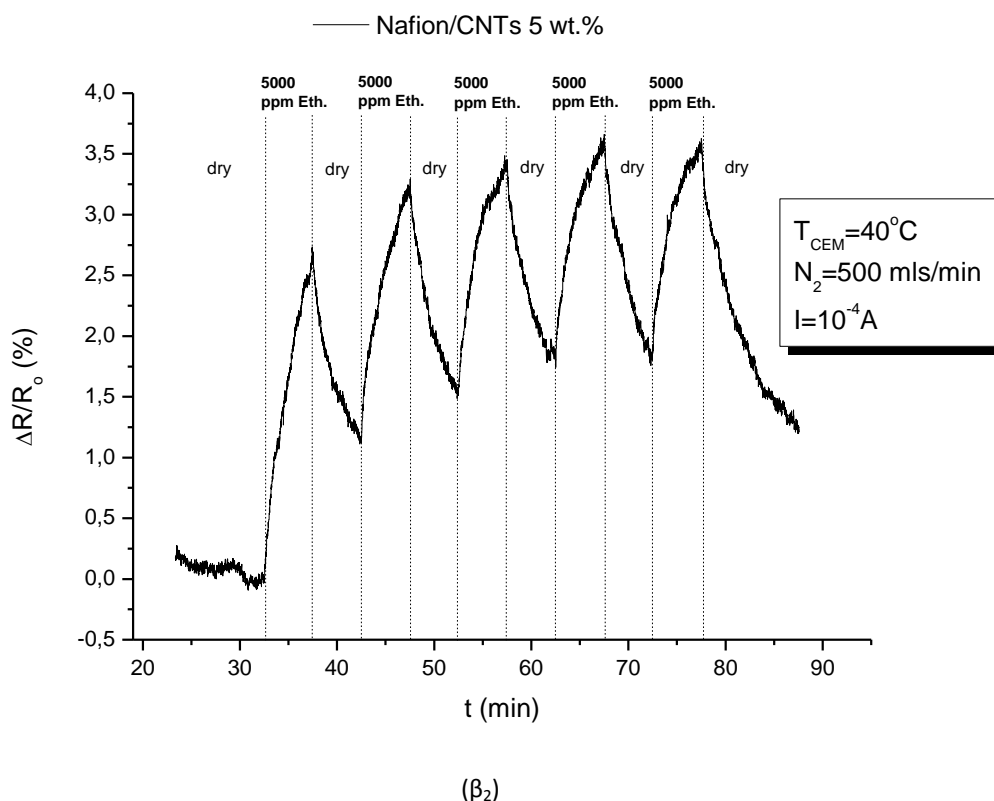
(α₁)



(α_2)



(β_1)



Σχήμα 6.10. Ποσοστιαία μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου, κατά τη ρόφηση-εκρόφηση αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις (1), αλλά και για σταθερή συγκέντρωση (2), από το ναοσύνθετο α) Nafion/f-CNTs 5 wt.% και β) Nafion/CNTs 5 wt.%, σε μορφολογία λεπτής γραμμής (line).

Παρατηρείται ότι το διάγραμμα παρουσιάζει διαταραχές για έκθεση του δοκιμίου σε περιβάλλον αιθανόλης συγκέντρωσης έως και 2000 ppm, ενώ εμφανίζει πιο ξεκάθαρη αύξηση για μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με το διάγραμμα 6.10α₂, το φαινόμενο ανίχνευσης αιθανόλης σε υψηλή συγκέντρωση είναι αντιστρέψιμο και επαναλήψιμο. Επομένως, εξάγεται το συμπέρασμα ότι παρόλο που η μήτρα του ναοσύνθετου δεν αλληλεπιδρά ισχυρά με την αιθανόλη, ωστόσο παρουσία υψηλής συγκέντρωσης του αέριου διαλύτη, η διόγκωση του ναοσύνθετου προκαλεί αύξηση της αντίστασης του δοκιμίου σε σημαντικό ποσοστό (35%-40%).

Τα διαγράμματα 6.10β εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες με τα αντίστοιχα διαγράμματα 6.10α, με το ναοσύνθετο υλικό Nafion/CNTs 5 wt.% να παρουσιάζει καλή απόκριση και επαναληψιμότητα, στην ανίχνευση κυρίως υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης. Η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης αντιστοιχεί σε χαμηλότερα ποσοστά στην περίπτωση του Nafion/CNTs 5 wt.% (3%-3.5%), ωστόσο διέπεται από μεγαλύτερη σταθερότητα.

Συνολικά, τα δύο ναοσύνθετα υμένα εμφανίζουν αρκετά καλή, σταθερή και επαναλήψιμη απόκριση στην ανίχνευση συγκέντρωσης αιθανόλης, τιμής μεγαλύτερης από 5000 ppm. Τα ναοσύνθετα υλικά υπό τη μορφολογία κηλίδας, παρουσιάζουν ισχυρότερες μεταβολές στην ηλεκτρική τους αντίσταση και επομένως είναι καταλληλότερα, όταν περιορίζεται η μέτρηση μικρών μεταβολών της αντίστασης. Ειδικότερα, το ναοσύνθετο Nafion/CNTs 5 wt.% υπό τη

μορφολογία κηλίδας εμφανίζει τις σταθερότερες μεταβολές και το γρηγορότερο χρόνο απόκρισης, ακόμα και για ανίχνευση αιθανόλης συγκέντρωσης 2000 ppm, επομένως θεωρείται το καταλληλότερο από τα διαθέσιμα υλικά, για χρήση σε εφαρμογές χημικών αισθητήρων αιθανόλης.

Τέλος, από τη σύγκριση των διαγραμμάτων των νανοσύνθετων μορφολογίας κηλίδας και των αντίστοιχων νανοσύνθετων μορφολογίας γραμμής, τόσο στην ανίχνευση υγρασίας όσο και στην ανίχνευση αιθανόλης, προκύπτει μια πολύ αξιόλογη παρατήρηση. Συγκεκριμένα, για τα νανοσύνθετα μορφολογίας κηλίδας η αύξηση της ηλεκτρικής τους αντίστασης είναι σημαντικότερη, από εκείνη που σημειώνεται για τα αντίστοιχα νανοσύνθετα μορφολογίας γραμμής, όταν εκτίθενται στο ίδιο περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει διότι στα μικρότερων διαστάσεων νανοσύνθετα (spot), η γρηγορότερη απορρόφηση και διάχυση των μορίων του αέριου αναλύτη, ενεργοποιεί ταχύτερα το μηχανισμό αγωγιμότητας των CNTs, με την παράλληλη καταστροφή του αγωγίμου δικτύου κατά σημαντικότερο ποσοστό. Ωστόσο η θεώρηση αυτή είναι σωστή, μόνο με την προϋπόθεση ότι μέσω της τεχνικής LIFT, το υλικό που εναποτέθηκε υπό τη μορφολογία γραμμής, είναι τόσο ενιαίο και ομογενές όσο και το αντίστοιχο υλικό που εναποτέθηκε υπό τη μορφολογία κηλίδας. Υπό αυτή τη συνθήκη, η ανίχνευση των μεταβολών της αντίστασης των υμενίων μορφολογίας spot είναι ευκολότερη και πιο ακριβής και για το λόγο αυτόν θεωρούνται καταλληλότερα υμένια, για την ανίχνευση μορίων νερού ή μορίων αιθανόλης, σε περιβάλλον περιορισμένης συγκέντρωσης.

Συμπεράσματα

Με εφαρμογή της τεχνικής της ανάμειξης σε διάλυμα (solution mixing) και την ακόλουθη έκθεση σε υπερηχητικά κύματα (sonication), παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά με ομοιογενή διασπορά των CNTs μέσα στη μονωτική μήτρα. Για τα νανοσύνθετα πολυμερούς Nafion, η ομοιογενής διασπορά των CNTs διαπιστώθηκε από την παρατήρηση των μικρογραφιών, που λήφθηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), για τα επιστρωμένα υμένια.

Η εναπόθεση των νανοσύνθετων υλικών, σε κατάλληλα υποστρώματα για τη δημιουργία λεπτών υμενίων, πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της τεχνικής της επίστρωσης σταγόνας (drop coating). Για τα νανοσύνθετα Nafion/CNTs και Nafion/f-CNTs, τα υμένια που επιστρώθηκαν χαρακτηρίζονται από πολύ καλή ποιότητα, σε αντίθεση με τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας PS. Επίσης, μέσω της τεχνικής της εμπρόσθιας μεταφοράς υλικού με χρήση λέιζερ (LIFT), επετεύχθη η ακριβής επίστρωση των νανοσύνθετων Nafion/f-CNTs 5 wt.% και Nafion/f-CNTs 5 wt.% σε υπόστρωμα ηλεκτροδίων, με το σχηματισμό υμενίων διαστάσεων της τάξης του μικρομέτρου, υπό τη μορφολογία κηλίδας (spot) και λεπτής γραμμής (line).

Με χρήση της μεθόδου των δύο επαφών, προσδιορίστηκε η τιμή του κατωφλίου διαφυγής των τροποποιημένων CNTs, για κάθε πολυμερική μήτρα. Για το Nafion προέκυψε ότι το αγωγίμο δίκτυο σχηματίζεται για περιεκτικότητα <1 wt.% σε f-CNTs, γεγονός που αντανάκλα την καλή διασπορά του εγκλείσματος μέσα στη μήτρα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην αρχική τροποποίηση των CNTs, στην κατάλληλη επιλογή τεχνικών μείξης και ανάδευσης τους στη μήτρα, αλλά και στην ιδιαίτερη φύση της μήτρας Nafion, που οδηγούν στην αποσυσσωμάτωση και στην ακόλουθη διασκόρπιση του εγκλείσματος. Αντίθετα για το PS, το αγωγίμο δίκτυο σχηματίζεται για μεγαλύτερη τιμή περιεκτικότητας (2 wt.%) σε f-CNTs, λόγω της περιορισμένης διασποράς των CNTs μέσα στη λιγότερο υδρόφοβη μήτρα PS.

Από τη μελέτη των ιδιοτήτων αίσθησης των νανοσύνθετων, που εναποτέθηκαν με drop coating, προέκυψε αρχικά ότι το δοκίμιο Nafion χωρίς αγωγίμο εγκλείσμα παρουσιάζει ισχυρή μείωση στην αντίστασή του ($\sim 10^3$), σε περιβάλλον υγρασίας $\geq 20\%$ RH. Αιτία είναι η ιοντική αγωγιμότητα που εμφανίζει το δοκίμιο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει εξαιρετικά γρήγορη, σταθερή και επαναλήψιμη απόκριση στην ανίχνευση υγρασίας. Σε υψηλές τιμές περιεκτικότητας σε CNTs (≥ 5 wt.%), λαμβάνει χώρα η αύξηση της αντίστασης (>10%) του νανοσύνθετου Nafion σε περιβάλλον υγρασίας $\geq 20\%$ RH, με σταθερό και αντιστρέψιμο τρόπο και με μικρούς χρόνους απόκρισης και αποκατάστασης. Σε ενδιάμεσες τιμές περιεκτικότητας σε CNTs, παρατηρείται η συνύπαρξη του μηχανισμού της μήτρας και του εγκλείσματος, με την ενεργοποίηση του πρώτου μηχανισμού να προηγείται χρονικά. Επίσης, τα νανοσύνθετα Nafion με περιεκτικότητα σε τροποποιημένους ή μη CNTs ≥ 5 wt.%, παρουσιάζουν σταθερή και γρήγορη απόκριση στην ανίχνευση αιθανόλης, συγκέντρωσης μεγαλύτερης από 5000 ppm. Τα νανοσύνθετα PS/f-CNTs παρουσιάζουν περιορισμένη απόκριση τόσο στην ανίχνευση υγρασίας όσο και αιθανόλης, επομένως θεωρούνται ακατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές αίσθησης υδρατμών και ατμών αιθανόλης.

Τα νανοσύνθετα Nafion/f-CNTs 5 wt.% και Nafion/f-CNTs 5 wt.% που εναποτέθηκαν με την τεχνική LIFT, παρουσιάζουν επίσης πολύ καλές ιδιότητες ανίχνευσης υγρασίας, με ισχυρότερες μεταβολές της αντίστασης για το νανοσύνθετο με τροποποιημένους CNTs. Και για τα δύο νανοσύνθετα πιστοποιήθηκε, πέραν της υψηλής ευαισθησίας και της γρήγορης απόκρισης, η επαναληψιμότητα στην ανίχνευση υδρατμών σε περιβάλλον υγρασίας $\geq 20\%$ RH, ανεξαρτήτως μορφολογίας εναπόθεσης. Όσον αφορά την ανίχνευση αιθανόλης, τα νανοσύνθετα υμένα παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητική και γρήγορη απόκριση, αλλά και επαναληψιμότητα, όταν εκτεθούν σε περιβάλλον συγκέντρωσης ≥ 5000 ppm, παρότι η αιθανόλη δεν συγκαταλέγεται στους καλούς διαλύτες της μήτρας. Σημειώνεται ότι το υμένο Nafion/CNTs 5 wt.% μορφολογίας κηλίδας, παρουσιάζει τις σταθερότερες μεταβολές στην αντίσταση, αλλά και τον ταχύτερο χρόνο απόκρισης και αποτελεί το καταλληλότερο ευαίσθητο υλικό (από τα διαθέσιμα), ακόμα και για ανίχνευση αιθανόλης σε συγκέντρωση 2000 ppm.

Παρατηρείται επίσης, ότι τόσο παρουσία υδρατμών όσο και ατμών αιθανόλης, τα νανοσύνθετα μορφολογίας κηλίδας παρουσιάζουν ισχυρότερες μεταβολές στην ηλεκτρική τους αντίσταση, συγκριτικά με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα μορφολογίας γραμμής. Επομένως, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα νανοσύνθετα Nafion υπό τη μορφολογία κηλίδας, είναι καταλληλότερα για χρήση σε εφαρμογές αίσθησης υδρατμών ή ατμών αιθανόλης.

Βιβλιογραφία

1. Jacob Fraden, *Handbook of modern Sensors: Physics, Designs and Applications*. Fourth edition 2010, Springer.
2. Jiri Janata, *Principles of chemical Sensors*. Second edition 2009, Springer.
3. B. Adhikari, S. Majumdar, *Polymers in sensor applications*. Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 699–766.
4. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Conjugated polymer-based chemical sensors*. Chem. Rev. 100 (2000), 2537-2574.
5. U. Lange, V. M. Mirsky, *Chemiresistors based on conducting polymers: A review on measurement techniques*. Analytica Chimica Acta 687 (2011) 105–113.
6. R. Igreja, C.J. Dias, *Dielectric response of interdigital chemocapacitors: The role of the sensitive layer thickness*. Sensors and Actuators B 115 (2006) 69–78.
7. Y. Sun, Y. Liu, D.Zhu, *Advances in organic field-effect transistors*. J. Mater. Chem. 15 (2005), 53–65.
8. R. G. Jackson, *Series in Sensors-Novel Sensors and Sensing*. Institute of Physics Publishing Bristol Philadelphia 2004.
9. P. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. Kim, *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. Composites: Part A 41 (2010) 1345–1367.
10. G. Jimenez-Cadena, J. Riu, F. X. Rius, *Gas sensors based on nanostructured materials*. Analyst 132 (2007), 1083–1099.
11. M. J. O’Connell, *Carbon Nanotubes Properties and Applications*. Taylor & Francis Group 2006.
12. C. Li, E. T. Thostenson, Tsu-Wei Chou, *Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review*. Composites Science and Technology 68 (2008) 1227–1249.
13. B. Zhang, R. W. Fu, M. Q. Zhang, X. M. Donga, P. L. Lan, J. S. Qiu, *Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene*. Sensors and Actuators B 109 (2005) 323–328.
14. B. Philip, J. K. Abraham, A. Chandrasekhar, V. K. Varadan, *Carbon nanotube/PMMA composite thin films for gas-sensing applications*. Smart Mater. Struct. 12 (2003) 935–939.

15. C. J. Lawrence, *The mechanics of spin coating of polymer films*. Phys. Fluids 31 (1988) 2786.
16. R. Nohria, R. K. Khillan, Y. Su, R. Dikshit, Y. Lvov, K. Varahramyan, *Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly*. Sensors and Actuators B 114 (2006) 218–222.
17. M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour, *Inkjet Printing—Process and Its Applications*. Adv. Mater. 22 (2010) 673–685.
18. C. Boutopoulos, C. Pandis, K. Giannakopoulos, P. Pissis, I. Zergioti, *Polymer/carbon nanotube composite patterns via laser induced forward transfer*. APPLIED PHYSICS LETTERS 96, 041104 (2010).
19. J. G. Webster, *Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook*, CRC Press (1999).
20. R. Gangopadhyay, A. De, *Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview*. Chem. Mater. 12 (2000), 608.
21. M. K. Ram, V. R. Bhethanabotla, *Sensors for Chemical and Biological Applications*. CRC Press (2010).
22. R. Pelster, U. Simon, *Nanodispersions of conducting particles: preparation, microstructure and dielectric properties*. Colloid Polym Sci 277 (1999) 2-14.
23. M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, S. G. J. Mochrie, L. B. Lurio, A. Ruhm, R. B. Lennox, *Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles and Their Incorporation into Polymer Matrices*. J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 10411-10412.
24. D. J. Sommers, *Carbon Black for Electrically Conductive Plastics, Polymer-Plastics Technology and Engineering*. POLYM.-PLAST. TECHNOL . ENG. 23(1). 83-98 (1984).
25. K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Elsevier (1999).
26. Wei-De Zhang, Wen-Hui Zhang, *Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors*. Journal of Sensors, Hindawi Publishing Corporation (2009), Article ID 160698, 16 pages.
27. M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*. Macromolecules 39 (2006) 5194-5205.
28. T. Ramanathan, H. Liu, L. C. Brinson, *Functionalized SWNT/Polymer Nanocomposites for Dramatic Property Improvement*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 43, 2269–2279 (2005).
29. D.W.H. Fam, Al.Palaniappan, A.I.Y.Tok, B.Liedberg, S.M.Moochhala, *A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors*. Sensors and Actuators B (2011).

30. G.C. Psarras, *Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites*. Composites: Part A 37 (2006) 1545–1553.
31. M. Q. Zhang, J. R. Xu, H. M. Zeng, Q. Huo, Z. Y. Zhang, F. C. Yun, *Fractal approach to the critical filler volume fraction of an electrically conductive polymer composite*. Journal of materials science 30 (1995) 4226-4232.
32. R. D. Sherman, L. M. Middleman, S. M. Jacobs, *Electron Transport Processes in Conductor-Filled Polymers*. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, JANUARY, 1983, Vol. 23, No. 1.
33. M. Z. Rong, M. Q. Zhanga, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, K. Friedrich, *Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism*. Polymer 42 (2001) 3301-3304.
34. E. T. Thostenson, C. Li, Tsu-Wei Chou, *Nanocomposites in context*. Composites Science and Technology 65 (2005) 491–516.
35. W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. Composites Science and Technology (2008).
36. F. Kremer, *Section 1. Broad band frequency and time domain spectroscopy, Dielectric spectroscopy – yesterday, today and tomorrow*. Journal of Non-Crystalline Solids 305 (2002) 1–9.
37. Χρηστάκης Ε. Η., *Διηλεκτρική & θερμική μελέτη μειγμάτων εποξικής ρητίνης & πολυαιθυλανοξειδίου*. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2008).
38. Πίσσης Π., *Σημειώσεις για την εργαστηριακή άσκηση Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας*. Ε.Μ.Π., Αθήνα.
39. D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. Third edition (2006) John Wiley & Sons.
40. Μπούκος Ν., *Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*. ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Αθήνα.
41. R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science+Business Media (2005).
42. *Dektak 150 Surface Profiler, User's manual*. Veeco Instruments Inc. (2009).
43. H. J. Boer, *Liquid-injection system based on mass flow controllers*. Solid State Technology, March (1996).
44. J. K. Fink, *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics, Volume 1 Polyolefins and Styrenics*. Scrivener Publishing LLC (2010).
45. Ed. James, F. Shackelford, W. Alexander, *Materials Science and Engineering Handbook*. CRC Press LLC (2001).

46. D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*. Appl. Phys. Lett. 76, 2868 (2000).
47. T.-E. Chang, A. Kisliuk, S.M. Rhodes, W.J. Brittain, A.P. Sokolov, *Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite*. Polymer 47 (2006) 7740-7746.
48. H. Feng, S. Sun, H. Wang, C. U. Segre, J. R. Stetter, *Humidity sensing properties of Nafion and sol-gel derived SiO₂/Nafion composite thin films*. Sensors and Actuators B 40 (1997) 217-222.
49. Sh. J. Osborn, M. K. Hassan, G. M. Divoux, D. W. Rhoades, K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Glass Transition Temperature of Perfluorosulfonic, Acid Ionomers*. Macromolecules 40 (2007) 3886-3890.
50. P. D. Beattie, F. P. Orfino, V. I. Basura, K. Zychowska¹, J. Ding, C. Chuy, J. Schmeisser, S. Holdcroft, *Ionic conductivity of proton exchange membranes*. Journal of Electroanalytical Chemistry 503 (2001) 45–56.
51. K. A. Mauritz, R. B. Moore, *State of Understanding of Nafion*. Chem. Rev. 104 (2004) 4535-4585.
52. M. B. Satterfield, *Mechanical and water sorption properties of Nafion and composite Nafion/Titanium dioxide membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Dissertation, Princeton University, November (2007).
53. F. Opekar, D. Svozil, *Electric resistance in a Nafion membrane exposed to air after a step change in the relative humidity*. Journal of Electroanalytical Chemistry 385 (1995) 269-271.
54. P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, *Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II, Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity*. Journal of The Electrochemical Society, 152 (30) E123-E130 (2005).
55. K. Lee, J. Lee, S. Kim, B. Ju, *Single-walled carbon nanotube/Nafion composites as methanol sensors*. CARBON 49 (2011) 787–792.
56. M. S. Brown, N. T. Kattamis, C. B. Arnold, *Time-resolved dynamics of laser-induced micro-jets from thin liquid films*. Springer-Verlag (2011).
57. M. Duocastella, J. M. Fernández-Pradas, J. L. Morenza, P. Serra, *Time-resolved imaging of the laser forward transfer of liquids*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 106 (2009) 084907.
58. J. Lee, U. Paik, J. Choi, K. K. Kim, S. Yoon, J. Lee, B. Kim, J. M. Kim, M. H. Park, C. W. Yang, K. H. An, Y. H. Lee, *Dispersion Stability of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Nafion in Bisolvent*. J. Phys. Chem. C (2007) 111 2477-2483.

Επιπρόσθετη Βιβλιογραφία Σχημάτων [*]

1. Πανδής Χ., *Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες*. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2009).
2. H. Bai, G. Shi, *Gas Sensors Based on Conducting Polymers*. *Sensors* (2007), 7, 267-307.
3. I. Balberg, *A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites*. *Carbon* 40 (2002) 139-143.
4. M. Grujicic, G. Cao, W.N. Roy, *A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials*. *Journal of Materials Science* 39, (2004) 1-9.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η παρασκευή και η μελέτη νανοσύνθετων υλικών αποτελούμενα από πολυμερική μήτρα και έγκλεισμα νανοσωλήνων άνθρακα, με σκοπό το χαρακτηρισμό τους ως προς τις ιδιότητες αίσθησης αερίων. Η επιλογή των νανοσωλήνων άνθρακα ως σωματίδια εγκλείσματος, οφείλεται στις εξαιρετικές ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες τους. Ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο μελετάται η ανίχνευση αερίων, αφορά τη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του νανοσύνθετου υλικού που εκτίθεται σε αέριο αναλύτη, η οποία οφείλεται στην καταστροφή μέρους των αγώγιμων δρόμων του δικτύου που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, μέσα στη μονωτική μήτρα. Οι παράγοντες που επιδρούν στην αγωγιμότητα των νανοσύνθετων υλικών, με τον ποιοτικό και ποσοτικό καθορισμό του αγώγιμου δικτύου, αποτέλεσαν σημαντικό αντικείμενο μελέτης. Συγκεκριμένα, δόθηκε έμφαση στην τροποποίηση του αγώγιμου εγκλείσματος, στις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας και στις τεχνικές ανάμειξης των δύο φάσεων.

Η παρασκευή νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών, με ομοιόμορφη διασπορά του αγώγιμου εγκλείσματος μέσα στη μήτρα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ανάμειξης σε διάλυμα και την ακόλουθη εφαρμογή υπερήχων. Τα νανοσύνθετα υλικά Nafion/CNTs και PS/CNTs που κατασκευάστηκαν, ακολούθως εναποτέθηκαν για το σχηματισμό λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της επίστρωσης σταγόνας. Επίσης ορισμένα νανοσύνθετα Nafion/CNTs εναποτέθηκαν μέσω της τεχνικής της εμπρόσθιας μεταφοράς υλικού με χρήση λέιζερ (LIFT), σε μικρών διαστάσεων υμένια.

Μέσω κατάλληλων πειραματικών τεχνικών και διατάξεων πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάστηκαν. Η καλή διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα σε όλη την έκταση του νανοσύνθετου, διαπιστώθηκε με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), ενώ με ηλεκτρικές και διηλεκτρικές μετρήσεις μετρήθηκε η αγωγιμότητα κάθε υλικού. Από τις τιμές μέτρησης, με βάση τη θεωρία διαφυγής, προσδιορίστηκε το κατώφλι διαφυγής των νανοσωλήνων άνθρακα για τη μετάβαση του υλικού από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση. Για το Nafion προέκυψε τιμή <math><1 \text{ wt.}\%</math>, ενώ για το πολυστυρένιο >1 wt.% (2 wt.%), εξαιτίας της διαφορετικής φύσης των δύο πολυμερών. Τα επιμέρους πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών έγιναν σε διατάξεις που διέθεταν εργαστήρια του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ και κυρίως στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.

Η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων ανίχνευσης των νανοσύνθετων υμενίων έλαβε χώρα σε κατάλληλη διάταξη, που παρείχε το Εργαστήριο Διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ. Η διάταξη επιτρέπει τη δημιουργία αέριων μιγμάτων ελεγχόμενης σύστασης και τη λήψη ηλεκτρικών μετρήσεων κατά την έκθεση των νανοσύνθετων σε αέριους αναλύτες. Τα νανοσύνθετα χαρακτηρίστηκαν ως προς την απόκριση τους στην ανίχνευση υγρασίας και αιθανόλης. Τα νανοσύνθετα πολυμερούς Nafion παρουσίασαν σταθερή, γρήγορη και επαναλήψιμη απόκριση στην ανίχνευση υγρασίας, τιμής μεγαλύτερης από 20% RH. Επίσης παρουσίασαν αρκετά καλή απόκριση στην ανίχνευση αιθανόλης συγκέντρωσης μεγαλύτερης των 5000 ppm. Τέλος, επιβεβαιώθηκε ότι το πολυμερές Nafion χαρακτηρίζεται από μηχανισμό ιοντικής αγωγιμότητας γρήγορης ενεργοποίησης παρουσία υγρασίας, με ταχεία μείωση της ηλεκτρικής του αντίστασης έως και τρεις τάξεις μεγέθους.

Summary

The aim of this thesis was the preparation and the study of nanocomposite materials consisting of polymer matrix and carbon nanotubes as filler, for the characterization of their gas sensing properties. Carbon nanotubes were selected as filler nanoparticles due to their excellent electrical, mechanical and thermal properties. The mechanism according to which the detection of gases was studied, concerns the change in electrical resistance of nanocomposites exposed to analyte gas, due to the partial destruction of the conducting network formed by CNTs throughout the insulating matrix. The factors that affect the conductivity of nanocomposite materials, via the qualitative and quantitative determination of the conducting network, had been an important object of study. In particular, emphasis was placed on the functionalization of the conductive filler, on the properties of the polymer matrix and on the mixing techniques of the two phases.

The preparation of nanocomposite polymer materials, with uniform dispersion of conductive fillers within the matrix, was achieved by the solution mixing and the sonication techniques. The fabricated Nafion/CNTs and PS/CNTs nanocomposites were deposited, using the drop coating method in order to form thin films. Moreover, a part of Nafion/CNTs nanocomposites were deposited by laser induced forward transfer (LIFT) in order to form films of small dimensions.

The characterization of prepared materials was done using various experimental techniques and devices. Uniform dispersion of CNTs throughout the nanocomposite was observed using Scanning Electron Microscopy (SEM), while conductivity of each material was measured by dielectric and electrical measurements. What is more, percolation threshold of CNTs, that is the critical filler content in which the nanocomposite undergoes an insulator-to-conductor transition, was determined using percolation theory equations. Nafion nanocomposites percolation threshold was found <1 wt.%, while the value of Polystyrene nanocomposites was equal to 2 wt.% (>1 wt.%), due to the different nature of these polymers. The characterization of studied materials was occurred using devices provided by Laboratories of Physical Department SEMFE and primarily by Dielectric Spectroscopy Laboratory.

The study and characterization of sensing properties of nanocomposite films, took place using an appropriate device provided by Dielectric Spectroscopy Laboratory of Physical Department SEMFE. This device allows firstly the preparation of gas mixtures with regulated concentration and secondly the electrical measuring of nanocomposites exposed to analyte gases. The prepared nanocomposites were characterized in terms of humidity and ethanol sensing properties. The Nafion/CNTs nanocomposites demonstrated stable, fast and repeatable response in detection of humidity greater than 20% RH. These nanocomposites exhibited quite good sensing properties in the detection of ethanol at a concentration greater than 5000 ppm. Finally, it was confirmed that Nafion has its own ionic conductivity mechanism of rapid activation in the presence of humidity, resulting in fast decrease of its electrical resistance even by three orders of magnitude.