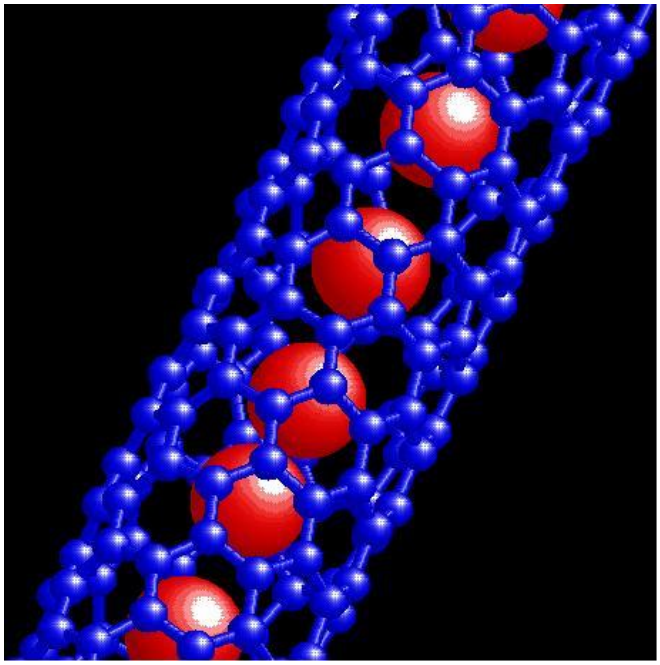
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ : ΕΙΔΗ ,ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ , ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ , ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ



Διπλωματική Εργασία : Βασίλης Αργυριάδης

Επιβλέπων : Καθηγητής Δ.Ε. Μανωλάκος

ΑΘΗΝΑ
2012

Περίληψη

Οι νανοσωλήνες αποτελούν τις τελευταίες δεκαετίες ένα σημαντικό ερευνητικό πεδίο, στο οποίο έχουν στρέψει το ενδιαφέρουν τους πολλές επιστημονικές ομάδες, κι αυτό λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των αναπτυσσόμενων υλικών. Οι μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμοδυναμικές και οπτικές ιδιότητες των νανοσωλήνων τους καθιστούν δυνητικά ως βέλτιστες λύσεις σε πλήθος εφαρμογών. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον και ζήτηση των υλικών αυτών έχει οδηγήσει σε μια εκ βαθέων μελέτη καθώς και στην αναζήτηση συμφερουσών τρόπων παραγωγής.

Στόχος τις παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δομής, των τρόπων παρασκευής, των ιδιοτήτων καθώς και οι χρήσεις των νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα εξετάζονται οι νανοσωλήνες βάση του δομικού τους στοιχείου. Έτσι υπάρχει η κατηγοριοποίηση σε νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) και ανόργανους νανοσωλήνες (non carbon nanotubes). Οι πρώτοι έχουν τύχει εκτενέστερης μελέτης λόγω και της προγενέστερης ανακάλυψής τους. Συνεπώς στην παρούσα διπλωματική γίνεται μια «αντιπαράθεση» από διάφορες οπτικές γωνίες στις δυο βασικές κατηγορίες νανοσωλήνων.

Αναλυτικότερα στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στον όρο των νανοσωλήνων και μια σύντομη ιστορική αναδρομή.

Στο δεύτερο κεφάλαιο επιχειρείται μια αναλυτική περιγραφή των ειδών νανοσωλήνων. Έτσι αρχικά εξετάζονται οι νανοσώλήνες άνθρακα και επεξήγεται η υπάρχουσα κατηγοριοποίηση σ’ αυτούς, βάση της δομής τους. Με όμοιο τρόπο διαπραγματεύεται η συνέχεια του κεφαλαίου τους ανόργανους νανοσωλήνες.

Στο τρίτο κεφάλαιο δίνονται οι τρόποι παρασκευής νανολήνων. Συγκεκριμένα, αρχικά παρατίθενται οι γνωστές μέθοδοι παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα και η εξέλιξή τους και στη συνέχεια παρατίθενται μέθοδοι παραγωγής ανόργανων νανοσωλήνων και παράλληλα αναφέρονται συγκεκριμένα παραδείγματα στη εφαρμογή τους

Το τέταρτο κεφάλαιο διαπραγματεύεται τις ιδιότητες των νανοσωλήνων. Οι μοναδικές ιδιότητες των υλικών αυτών είναι και ο λόγος για τον οποίο έχει εστιάσει η επιστήμη την προσοχή της σ’ αυτά, συνεπώς εξετάζονται λεπτομερώς μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες. Σε αντιστοιχία με τα προηγούμενα κεφάλαια υπάρχει ομαδοποίηση οργανικών και ανόργανων νανοσωλήνων.

Το πέμπτο κεφάλαιο αναφέρεται στις εφαρμογές και χρήσεις των νανοσωλήνων. Εξετάζεται το μέγεθος εισχώρησης των εφαρμογών με νανοσωλήνες στη καθημερινότητα και η δυνατότητα μαζικής παραγωγής για χρήση σε εφαρμογές.

Τέλος στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την έρευνα που παρουσιάστηκε στις προηγούμενες σελίδες.

Περιεχόμενα

Περίληψη 1
Περιεχόμενα 3
Πίνακας εικόνων 5
1.Εισαγωγή 7
1.1 Νανοτεχνολογία 8
1.2 Ιστορική αναδρομή στους νανοσωλήνες 8
1.3 Νανοσωλήνες γενικά 10
1.4 Βιβλιογραφία 12
2. ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ 13
2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) 13
2.2.1 SWNT 13
2.2.2 MWNT 13
2.3 Νανοσωλήνες με ανόργανες ύλες χωρίς άνθρακα 13
2.3.1 Νανοσωλήνες BN και BNC 13
2.3.2 Νανοσωλήνες διχαλκογώνων, (Dichalcogenide Nanotubes) 13
SEMICONDUCTING NANOTUBES) 13
2.3.3 Νανοσωλήνες αλογονίδιου (HALIDE NANOTUBES) 13
2.1 Εισαγωγή 14
2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) 15
2.2.1 SWNT 18
2.2.2 MWNT 20
2.3 Νανοσωλήνες με ανόργανες ύλες χωρίς άνθρακα 20
2.3.1 Νανοσωλήνες BN και BNC 22
2.3.2 Νανοσωλήνες διχαλκογώνων, (Dichalcogenide Nanotubes) 26
2.3.3 Νανοσωλήνες αλογονίδιου (HALIDE NANOTUBES) 27
2.3.4 Νανοσωλήνες Οξειδίου (OXIDE NANOTUBES) 27
2.3.5 Μεταλλικοί και Ημιαγώγιμοι Νανοσωλήνες (METALLIC AND SEMICONDUCTING NANOTUBES) 29
2.4 Βιβλιογραφία 30
3. Τρόποι Παρασκευής Νανοσωλήνων 32
3.1 Εισαγωγή 33
3.2 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα 33
3.2.1 Τόξου εκκένωσης (arc-discharge) 33
3.2.2 Εξάχνωση με laser (laser ablation) 35
3.2.3 Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD) 37
3.3 Μέθοδοι παραγωγής ανόργανων νανοσωλήνων 38
3.3.1 Μέθοδοι παραγωγής Tungsten(iv) sulfide WS2 νανοσωλήνων 38
3.3.2 Υδροθερμική σύνθεση 39
3.3.3 Άλλοι τρόποι παρασκευής WS2 40
3.3.4 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων τιτανίου (TNT) 40
3.4 Βιβλιογραφία 44
Κεφάλαιο 4 46
4.1 Εισαγωγή 47
4.2 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα 47
4.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα 47
4.2.2 Θερμικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα 48

4.2.3 Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα....52
4.2.4 Οπτικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα 54
4.3 Ιδιότητες ανόργανων νανοσωλήνων....54
4.4 Βιβλιογραφία 62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 64
5.1 Εισαγωγή 65
5.2 Εφαρμογές Νανοσωλήνων....65
5.3 Χρήσεις νανοσωλήνων 78
5.4 Βιβλιογραφία 82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 85
6.1 Συμπεράσματα 86

Πινάκας εικόνων

Αριθμός εικόνας	Σελίδα	Περιγραφή
Κεφάλαιο 1		
Εικόνα 1	10	Δομές νανοσωλήνα άνθρακα
Εικόνα 2	11	Μονοφλοϊικοί και πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες
Κεφάλαιο 2		
Εικόνα 2.1	16	Σχηματική αναπαράσταση δομής CNT σε επίπεδο
Εικόνα 2.2	17	Μορφές νανοσωλήνα
Εικόνα 2.3	17	Τρόποι τερματισμού νανοσωλήνων άνθρακα
Εικόνα 2.4	19	Είδη των SWNT
Εικόνα 2.5	22	Δομή των ατόμων τύπου N-NT
Εικόνα 2.6	24	Φουλερίνια που βρίσκονται σε μεταβατική κατάσταση
Εικόνα 2.7	25	Σύνθεση β-SiC που περικλείεται σε μία θήκη BNC
Εικόνα 2.8	26	Onion δομή
Εικόνα 2.9	28	Νανοσωλήνες V_2O_5 , TiO_2, MoO_3 και SiO_2
Κεφάλαιο 3		
Εικόνα 1	34	Διάταξη αντιδραστήρα εκκένωσης τόξου
Εικόνα 2	35	Πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες - μονοφλοϊικοί νανοσωλήνες
Εικόνα 3	36	Διάταξη εξάχνωσης με laser
Εικόνα 4	38	Διάταξη χημικής απόθεσης ατμών
Εικόνα 5	39	Νανοσωλήνας WS_2
Εικόνα 6	41	Νανοσωλήνας διοξειδίου του τιτανίου
Εικόνα 7	42	Εξέλιξη TNT
Κεφάλαιο 4		
Εικόνα 1	49	Μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας με θερμοκρασίες έως 12° K
Εικόνα 2	49	Μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες
Εικόνα 3	50	Νανοσωλήνας, 2-D φύλλο γραφενίου και 3-D γραφίτης
Εικόνα 4	51	Θερμική αγωγιμότητα πολυφλοϊκού NT

Αριθμός εικόνας	Σελίδα	Περιγραφή
Εικόνα 5	52	Συσχέτιση θερμικής αγωγιμότητας – διερχόμενο ρεύμα
Εικόνα 6	53	Ελαστικότητα νανοσωλήνα
Εικόνα 7	57	Αλλαγή μορφής νανοσωλήνα
Εικόνα 8	59	Σχηματικά διαγράμματα των ακτινικών δονήσεων NT: «silent», «breathing», «squashed»
Εικόνα 9	59	Raman spectrum ενός BN νανοσωλήνα
Εικόνα 10	60	Στοιχισμένοι νανοσωλήνες
Εικόνα 11	61	Νανοσωλήνας από πρωτεΐνη
Κεφάλαιο 5		
Εικόνα 1	66	Δημοσιεύσεις αναφορικά με νανοτεχνολογία
Εικόνα 2	66	Πατέντες αναφορικά με νανοτεχνολογία
Εικόνα 3	67	Ποσοστιαία πεδία ενασχόλησης με νανοτεχνολογία της βιομηχανίας
Εικόνα 4	70	Συμβατική συσκευή παραγωγής ακτινών X
Εικόνα 5	71	Συσκευή παραγωγής ακτινών X με CNT Θερμοχωρητικότητες
Εικόνα 6	71	Εφαρμογή FET από CNT
Εικόνα 7	72	ZnO MASFET και οι χαρακτηριστικές του
Εικόνα 8	73	Σωματίδια εντός νανοσωλήνα
Εικόνα 9	74	Σωματίδια εντός νανοσωλήνα
Εικόνα 10	76	Νανοσωλήνες ως συνθετικό υλικό σε τσιμέντο
Εικόνα 11	78	Kevlar πριν και μετά τη σύνθεση νανοσωλήνων
Εικόνα 12	79	SWNT χρησιμοποιείται από NASA
Εικόνα 13	80	Χρήση νανοσωλήνων σε ρακέτα tenis
Εικόνα 14	81	Χρήση νανοσωλήνων σε ποδήλατο

1.Εισαγωγή

Περιεχόμενα

1.1 Νανοτεχνολογία

1.2 Ιστορική αναδρομή στους νανοσωλήνες

1.3 Νανοσωλήνες γενικά

1.4 Βιβλιογραφία

1.1 Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία αναφέρεται στην επιστήμη και τεχνολογία που αναπτύσσονται σε κλίμακα ατόμων και μορίων. Ο όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους νανομέτρων, της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} m. Διευκρινίζουμε όμως ότι υπάρχει ένας διαχωρισμός στις επιστήμες αυτές. Έτσι πολλές φορές όταν ακούμε για επιστήμη του ατόμου, σαν δομικό υλικό της ύλης, αναλογιζόμαστε εκρήξεις ή και ακτινοβολίες. Πρόκειται όμως για το κομμάτι της έρευνας που επικεντρώνεται στον πυρήνα του ατόμου, αντίθετα, αντικείμενο της νανοτεχνολογίας είναι ο φλοιός του ατόμου και οι δυνατότητες και ιδιότητες που μπορεί να αναπτύξει.

Το πεδίο της νανοτεχνολογίας μόλις πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά και δεν είναι λίγες οι αναφορές στις ρηξικέλευθες δυνατότητες της νανοτεχνολογίας, δηλαδή στις δυνατότητες να έχει επιπτώσεις στις μεθόδους βιομηχανικής παραγωγής. Οι ιδιότητες των νέων υλικών που έχουν παραχθεί προσφέρουν στη νανοτεχνολογία τη δυνατότητα να δώσει λύσεις σε πολλά από τα υπάρχοντα προβλήματα σε διαφορετικούς τομείς.

Η πρόοδος που έχει σημειωθεί στη νανοτεχνολογία είναι πολύ μεγάλη, κι αυτό γιατί εκτός από το μικρό χρονικό διάστημα που υφίσταται το αντικείμενο μελέτης υπάρχει και μεγάλος παγκόσμιος ανταγωνισμός. Έχουν επενδυθεί πολλά κονδύλια σε προγράμματα με νανοεπιστήμες, από τα μέσα της δεκαετίας του ’90. Πλέον υπάρχει ένα σημαντικό υπόβαθρο και στέρεες βάσεις γνώσεων που επιτρέπουν στις βιομηχανίες να τις εκμεταλλευτούν για την ανάπτυξη νέων προϊόντων και διεργασιών. Υπολείπεται να αφομοιωθούν αυτές και από το σύνολο της κοινωνίας, ώστε να αποκομίσουν όλοι τα οφέλη της νέας τεχνολογίας [1]

1.2 Ιστορική αναδρομή στους νανοσωλήνες

` Οι νανοσωλήνες έχουν εξελιχθεί σε ένα από τα πιο εντατικά μελετώμενα υλικά αυτής της δεκαετίας. Η ανακάλυψή τους πραγματοποιήθηκε μόλις είκοσι χρόνια πριν, ωστόσο παρόλο το μικρό διάστημα ύπαρξης, ακόμη και η πίστωση του εφευρέτη έχει γίνει αντικείμενο συζήτησης στην επιστημονική κοινότητα.

Το 1956 ο Roger Bacon μελετούσε την τήξη γραφίτη υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων επέφεραν μακριές λεπτές ίνες από γραφίτη, όπως ανέφερε ο ίδιος, που είχαν δομή "σαν καλαμάκια ενταγμένα σε τούβλο". Η ιδιότητες του προϊόντος ήταν ενδιαφέρουσες, μιας και δεν υπερέβαιναν το ένα δέκατο μιας τρίχας ανθρώπου, ήταν εύκαμπτες και επιπλέον δεν ήταν εύθραυστες. Δύο χρόνια αργότερα ο Bacon είχε αποδείξει τις ιδιότητες της ίνας άνθρακα που είχε παρασκευάσει. Σε ινώδη μορφή, ο γραφίτης και ο άνθρακας είναι τα ισχυρότερα και πιο άκαμπτα υλικά, για το βάρος τους, που έχουν ποτέ παραχθεί. Ωστόσο η έλλειψη ισχυρών ηλεκτρονικών μικροσκοπίων την εποχή εκείνη απέτρεψαν την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα κατά την διαδικασία παρασκευής της ίνας. Χαρακτηριστικά ο Bacon μεταγενέστερα είπε: «Μπορεί να παρήγαγα νανοσωλήνες, αλλά εγώ δεν τους ανακάλυψα». [2-4]

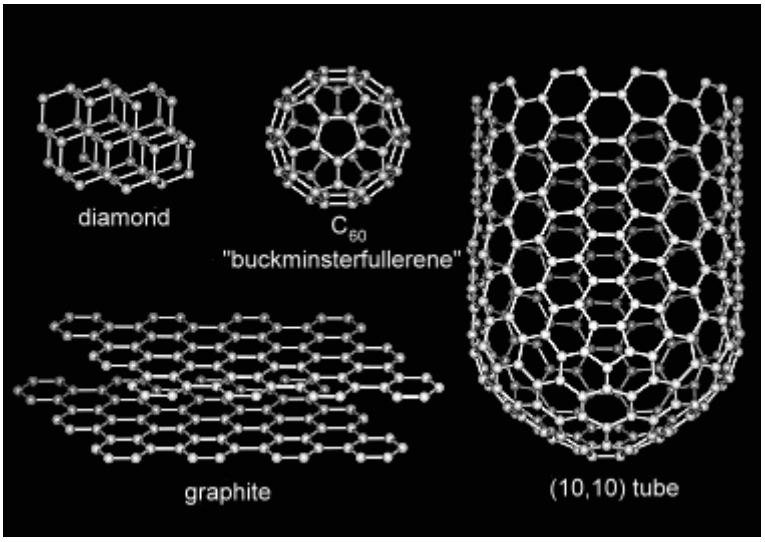
Η ιστορία των νανοσωλήνων συνεχίζει στη δεκαετία του '70 όπου υπήρξε μια αξιοσημείωτη εξέλιξη, αλλά αναφέρουμε από εδώ ότι δεν είχε έρθει ακόμα το πλήρωμα του χρόνου για τη δημιουργία. Έτσι ο Morinobu Endo στο Πανεπιστήμιο της Ορλεάνης ανέπτυξε ίνες άνθρακα που αρχικά θεωρήθηκαν ως οι πρώτοι νανοσωλήνες άνθρακα. Ωστόσο, δεν πληρούσαν τις απαιτήσεις για το πλάτος στις μετρήσεις και ως εκ τούτου κρίθηκαν ανεπαρκείς. Ήταν ωστόσο μια σημαντική στιγμή στην εξέλιξη της ιστορίας των νανοσωλήνων [5].

Η πραγματική ανακάλυψη νανοσωλήνων άνθρακα έγινε είκοσι χρόνια αργότερα, το έτος 1991. Φαίνεται ότι υπήρχε ένας αγώνας δρόμου μεταξύ Ρώσων νανοτεχνολόγων και του Sumio Iijima της IBM με επικράτηση του τελευταίου. Ήταν το 1993 όταν ο Iijima και ο Donald Bethune ανακάλυψαν έναν μονοφλοϊκό σωλήνα άνθρακα γνωστό ως buckytube. Με αυτήν την πληροφορία, η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε και πιστώθηκε στους Iijima και Bethune στο σύνολό της. Ρώσοι νανοτεχνολόγοι είχαν ανακαλύψει ανεξάρτητα την ίδια οπτική επιβεβαίωση, την οποία ανακοίνωσαν μόλις λίγο αργότερα. Η συνέχεια της έρευνας αποκάλυψε πολλά για τους νανοσωλήνες και τη θέση τους στις επιστημονικές ανακαλύψεις [6].

1.3 Νανοσωλήνες γενικά

Στην παρούσα παράγραφο θα γίνει μια σύντομη αναφορά στη δομή των νανοσωλήνων ώστε να γίνει αντιληπτό το αντικείμενο έρευνας που θα μελετηθεί στα επερχόμενα κεφάλαια εκτενώς.

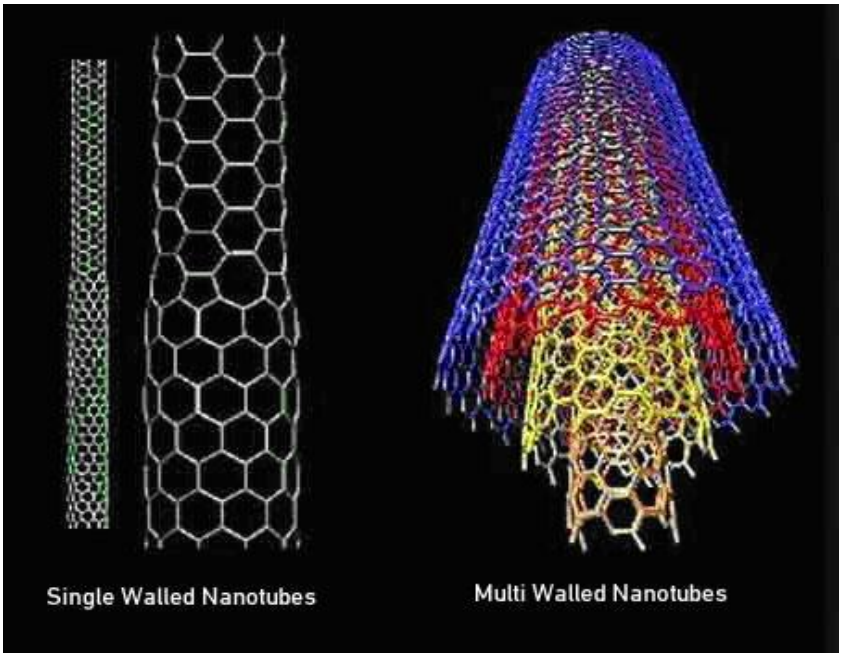
Αναφερόμενοι στην ανακάλυψη των νανοσωλήνων δεν εννοούμε την εφεύρεση ενός νέου υλικού. Στην πραγματικότητα, αυτό που είχε ανακαλυφθεί δεν ήταν ένα νέο ενιαίο μόριο, αλλά μια άπειρη στην ουσία κατηγορία των νέων μορίων, με δομικό στοιχείο το άτομο του άνθρακα. Οι νέες αυτές δομές του άνθρακα, που μπορούν να έχουν μορφή σφαίρας ή σωλήνα ονομάστηκαν φουλλερένια. Κάθε φουλλερένιο -C60, C70, C84, κλπ.- είναι μια καθαρή δομή του άνθρακα και κάθε άτομο είναι συνδεδεμένο με άλλα τρία, όπως στο γραφίτη. Παρακάτω στην εικόνα 1 φαίνεται μια αναπαράσταση διαφόρων δομών του άνθρακα.



Εικόνα 1

Πηγή: http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=982

Το τοίχωμα του νανοσωλήνα μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερα στρώματα άνθρακα. Σ' αυτην την αρχή γίνεται μια κατηγοριοποίηση των δομών σε μονοφλοϊκούς (single-wall carbon nanotubes ή SWNTs) και σε πολυφλοϊκούς (multi-wall carbon nanotubes ή SWNTs). Στην εικόνα παρακάτω αναπαρίστανται οι δυο περιπτώσεις.



Εικόνα 2

Πηγή: http://www.tedpella.com/gold_html/Nanotubes.htm

1.4 Βιβλιογραφία

1. ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano_brochure_el.pdf

2. R. Bacon; “Growth, structure, and properties of graphite whiskers”, J. Appl. Phys. 31(2) (1960), 283–290.

3. http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/carbon/car3.html

4. M. Shaffer, J. Sandler, 2006, “Processing And Properties Of Nanocomposites” World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

5. Marc Monthioux, Vladimir L. Kuznetsov, 2006, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? ”, Carbon 44 (2006) 1621 (Elsevier)

6. http://nanogloss.com/nanotubes/the-history-of-carbon-nanotubes-who-invented-the-nanotube/#axzz1lRo8g0JL

2. ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Περιεχόμενα

2.1 Εισαγωγή

2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNT)

2.2.1 SWNT

2.2.2 MWNT

2.3 Νανοσωλήνες με ανόργανες ύλες χωρίς άνθρακα

2.3.1 Νανοσωλήνες BN και BNC

2.3.2 Νανοσωλήνες διχαλκογώνων, (Dichalcogenide Nanotubes)

2.3.5 Μεταλλικοί και Ημιαγώγιμοι Νανοσωλήνες (METALLIC AND **SEMICONDUCTING NANOTUBES)**

2.3.3 Νανοσωλήνες αλογονίδιου (HALIDE NANOTUBES)

2.4 Βιβλιογραφία

2.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη των επιστημών τις τελευταίες δεκαετίες παρουσιάζει μεγάλα άλματα σε όλους σχεδόν τους τομείς. Από τα βασικότερα ευρήματα ωστόσο μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις που έγιναν στον τομέα τις νανοτεχνολογίας. Οι νανοδομές είναι τα μικρότερα κατασκευάσματα του ανθρώπου και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων τους. Πολλά από τα υπάρχοντα υλικά έχουν διάφορους περιορισμούς που τα εμποδίζουν στην υλοποίηση πρακτικών εφαρμογών. Οι περιορισμοί αφορούν συνήθως τις ιδιότητές τους, όπως η αγωγιμότητα ενός υλικού, το βάρος του ή η ανθεκτικότητά του.

Ανάμεσα στα διάφορα νανο-υλικά, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, οι CNTs αποτελούν από τα πιο ανθεκτικά και το πιο ευέλικτα υλικά που είναι γνωστά, λόγω της μοναδικής C-C ομοιοπολικής σύνδεσης. Οι νανοσωλήνες έχουν επίσης ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή θερμική αγωγιμότητα.

Η ανακάλυψη των πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα από τον Iijima [2] και του μονοφλοιϊκού νανοσωλήνα άνθρακα από τον Betting [3] άνοιξε το δρόμο για μία νέα τάξη υλικών βασισμένα σε υλικά νανοκλίμακας. Τα δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα έδωσαν την υπόσχεση για ανάπτυξη μοναδικών και επαναστατικών υλικών.

Από την αρχή ακόμη ανακάλυψης του νανοσωλήνα άνθρακα είχε αναπτυχθεί η ιδέα παραγωγής νανοσωλήνα με βάση άλλο υλικο. Οι συγκεκριμένοι ονομάστηκαν non carbon nanotubes (non-carbon NT). Ήδη έχει συντεθεί ένα μεγάλο πλήθος αυτής της κατηγορίας και έχει προβλεφθεί η ύπαρξη κι άλλων. Επιγραμματικά αναφέρουμε ότι έχουν δημιουργηθεί νανοσωλήνες με βάση κράματα γερμανίου-πυριτιδίου (germanium silicide) και την μετατροπή μεταλλικών διχαλκογώνων (metal dichalcogenides), σουλφιδίων (sulfides) και χλωριδίων (chlorides). Αξίζει να αναφερθεί ότι έχουν προσομοιωθεί οι μοριακές και ηλεκτρικές δομές των διαφόρων υποθετικών νανοσωλήνων που περιέχουν βόριο, φώσφορο, πυρίτιο και γερμάνιο. Συζητήθηκαν οι μηχανισμοί ανάπτυξης τους και μελετήθηκαν οι ιδιότητες και οι δομές τους.

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται οι νανοσωλήνες άνθρακα που πιο συγκεκριμένα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους μονοφλοιϊκούς

νανοσωλήνες (Single walled nanotubes, SWNT) και τους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες (Multi-walled nanotubes, MWNT). Στη συνέχεια μελετέτονται οι non-carbon NT και παρατίθεται υπάρχουσα κατηγοριοποίηση στους νανοσωλήνες που δεν χρησιμοποιούν τον άνθρακα.

2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNT)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, σχηματίζονται από ένα φύλλο γραφίτη γυρισμένο έτσι ώστε το δομικό τους σχήμα να μοιάζει με σωλήνα. Η εικόνα 2.1 δείχνει το μοντέλο δομής, όπου τα a_1 και a_2 είναι διανύσματα του δισδιάστατου πλέγματος ενός νανοστρώματος γραφίτη και O είναι η αρχή. Το ορθογώνιο OABB' στο φύλλο γραφίτη μπορεί να τυλιχτεί με φορά από το O στο A και από το B στο B' για να διαμορφώσει το νανοσωλήνα άνθρακα. Οι δύο άκρες του νανοσωλήνα άνθρακα είναι συχνά κλειστές από ημισφαίριο φουλερενίου. Ο άξονας του νανοσωλήνα άνθρακα είναι παράλληλος με τον OB και το μήκος της περιφέρειας είναι το OA. Ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας άνθρακα μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα διάνυσμα C_h

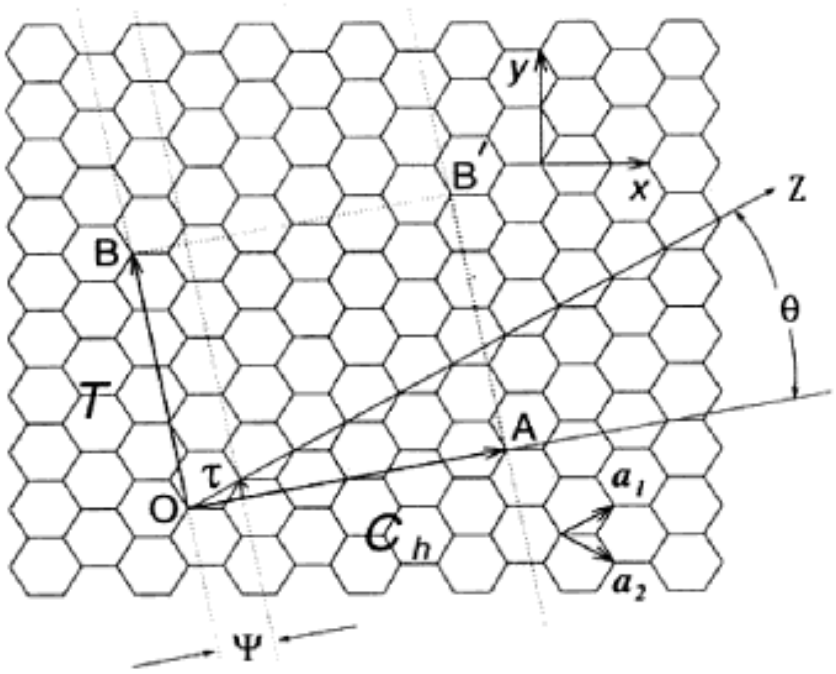
$$C_h = na_1 + ma_2 \qquad (2.1)$$

Οι συντελεστές m και n είναι ακέραιοι, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηρίσουν τη δομή ενός CNT, όπως επίσης και η διάμετρος d_1 με τη γωνία Θ, η οποία είναι η γωνία που σχηματίζεται από τα C_h και α_1. Ισχύουν οι εξισώσεις:

$$d_1 = \frac{Ch}{\pi} = \sqrt{3\alpha_{\text{c-c}}}\,(m^2 + mn + n^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\pi} \qquad (2.2)$$

$$\Theta = \tan^{-1}[\sqrt{3n}/(2m+n)] \qquad (2.3)$$

Και συσχετίζουν τα C_h, m, n, Θ και d_1. Όπου, $\alpha_{\text{c-c}}$ είναι γειτονική απόσταση από τα άτομα άνθρακα σε ένα φύλλο γραφίτη.



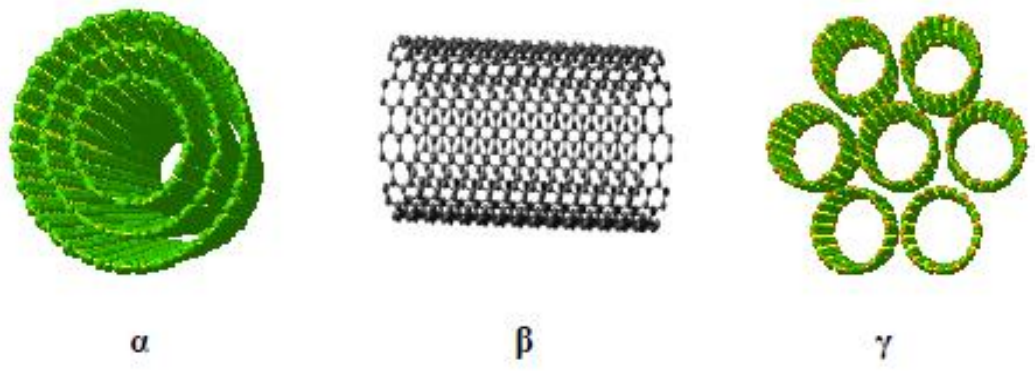
Εικόνα 2.1
Σχηματική αναπαράσταση μιας μονάδας κυττάρου OAB'B, η οποία μπορεί να αποτελέσει τη μορφή CNT σε νανοεπίπεδο γραφίτη.

Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι νανοσωλήνων άνθρακα οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες (Single walled nanotubes, SWNT), που αποτελούνται από ένα μοναδικό φύλλο γραφενίου τυλιγμένο έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα κύλινδρο διαμέτρου της τάξης του 1 nm και μήκους μέχρι και 1 cm και οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες (Multi-walled nanotubes, MWNT) που σχηματίζονται από περισσότερους κυλίνδρους, ο ένας μέσα στον άλλο ανάλογα με τη διάμετρο. Η απόσταση των κυλίνδρων είναι περίπου 0.35 nm, όμοια δηλαδή με τη διευθέτηση των επιπέδων στο γραφίτη. Οι MWNTs μπορούν να έχουν διάμετρο από 2 έως 100 nm και μήκος κάποιων δεκάδων μικρομέτρων.

Οι SWNTs νανοσωλήνες διαχωρίζονται σε τρεις τύπους. Όταν n=m και $\Theta=30^o$, ο νανοσωλήνας άνθρακα ανήκει στην κατηγορία armchair. Όταν n ή m=0, ο νανοσωλήνας κατηγοριοποιείται ως zig-zag. Τέλος όταν $0^o < \Theta < 30^o$, ο CNT καλείται νανοσωλήνας chiral (Εικόνα 2.4). Οι MWNTs νανοσωλήνες αποτελούνται από πολλαπλούς ομοαξονικούς [1].

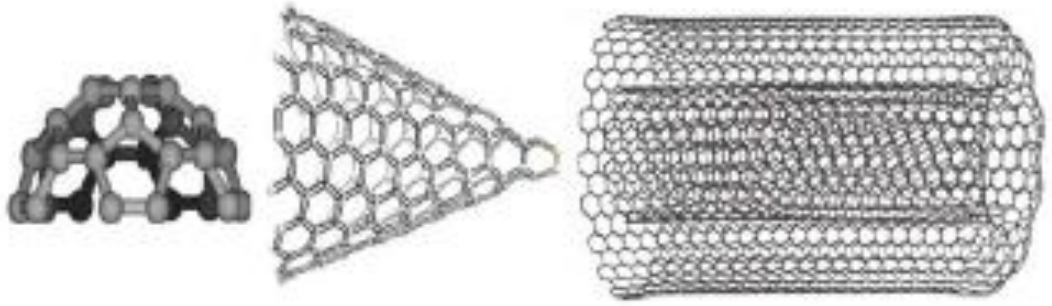
Τα κυλινδρικά φύλλα γραφίτη στους πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα απέχουν μεταξύ τους 3.4 Å, όπως υπολογίστηκε με τεχνικές διάθλασης ηλεκτρονίων. Αυτή η τιμή είναι λίγο μεγαλύτερη από την τιμή των 3.35 Å για τον γραφίτη. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην καμπυλότητα των κυλίνδρων αλλά και στην ύπαρξη δυνάμεων Van der Walls μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων. Στην εικόνα 2.2

παρακάτω αναπαρίστανται πολυφλοιϊκοί και μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες καθώς και η περίπτωση όπου νανοσωλήνες ομαδοποιούνται κι έχουμε τις λεγόμενες συστοιχίες νανοσωλήνων.



Εικόνα 2.2
α) Πολυφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα, β) Μονοφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα,
γ) Συστοιχία Νανοσωλήνων Άνθρακα

Τα άκρα των νανοσωλήνων μπορεί να είναι είτε ανοικτά είτε κλειστά. Μπορεί αυτά να τερματίζονται με τα ημισφαίρια διαφόρων φουλερενίων. Τα τερματικά προκύπτουν από συνδυασμό εξαγώνων και τουλάχιστον 6 πενταγώνων. Ο τερματισμός μπορεί να γίνει με κωνική μορφή ή και ημιδακτυλιοειδής μορφή. Παρακάτω στην εικόνα φαίνεται αναπαράσταση των πιθανών καταστάσεων του άκρου ενός νανοσωλήνα[4].



Εικόνα 2.3
Άκρα νανοσωλήνων άνθρακα

Ανάλογα με τη διάμετρο, τη δομή και τις διαστάσεις των τοιχωμάτων του δακτυλίου γραφίτη, οι CNTs αποκτούν ηλεκτρονικές, μαγνητικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Ο C.T. White [5,6], απέδειξε πως όταν η διαφορά μεταξύ των m

και n είναι τρία, τότε τα CNTs είναι μεταλλικά. Διαφορετικά είναι ημιαγώγιμα και το πλάτος του ενεργειακού χάσματος είναι ανάλογο με $1/d_1$ ανεξάρτητα από την ελίκωση. Εξετάζοντας στατιστικά το σύνολο των CNTs έχει καταμετρηθεί ότι το 33% από τα CNTs είναι μεταλλικά και τα υπόλοιπα δύο τρίτα είναι ημιαγώγιμα [1]. Το 1998, οι Dake και Lieber, απέδειξαν πειραματικά ότι ηλεκτρονικές ιδιότητες των CNT σχετίζονται άμεσα με την δομή[7,8]. Πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι η ακόμη και μικρές αλλαγές στη δομή ενός SWNT οδηγούν σε αλλαγή του τύπου του νανοσωλήνα άνθρακα. Με τις υπάρχουσες όμως μεθόδους σύνθεσης των CNTs, είναι πολύ δύσκολο να ελεγχθεί η δομή. Πλέον η πιο σημαντική πρόοδος θα είναι ο έλεγχος της διαμέτρου των CNTs μέσω της μεθόδου σύνθεσης της απόθεσης χημικού ατμού σε πορώδη πρότυπα. Ωστόσο, ο έλεγχος της γωνίας Θ είναι ακόμα αρκετά δύσκολος.

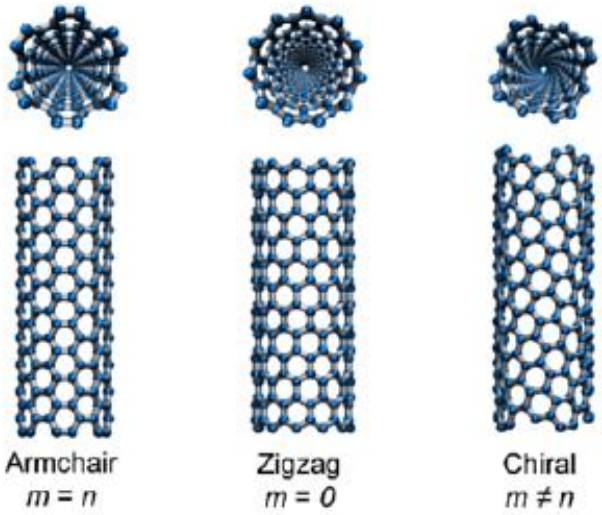
Επιπλέον, οι CNTs που προέρχονται από διάφορες μεθόδους σύνθεσης και συχνά τα προϊόντα της παραγωγής είναι ένα μείγμα περισσοτέρων CNTs με διαφορετικές δομές, συμπεριλαμβανομένου και διαφορετικά d_1 και Θ, SWNTs και MWNTs κτλ. Επίσης, πολλά υλικά από νανοσωλήνες άνθρακα συνθέτονται από τυχαίες συνθέσεις νανοσωλήνων και το μήκος τους είναι πολλές φορές πιο μικρό. Τα παραπάνω προβλήματα ουσιαστικά επηρεάζουν την έρευνα και τις εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα. Ως εκ τούτου, η γνώση για την απόκτηση καθαρού SWNT, καθαρού MWNT, με συγκεκριμένα d_1 και Θ είναι πολύ σημαντική. Στις μέρες μας, η μελέτη για ελεγχόμενη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζουν μία σημαντική ανάπτυξη.

2.2.1 SWNT

Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες μπορούν να παραχθούν με περισσότερους τρόπους. Η αρχική παραγωγή τους στηρίχθηκε σε μια τροποποιημένη εκδοχή τόξων εκκένωσης (arc-discharge), που χρησιμοποιούνταν για τη σύνθεση φουλερενίων [9] . Ωστόσο σήμερα η πιο συνηθισμένη μέθοδος σύνθεσης βασίζεται στην εξάχνωση με χρήση λέιζερ (laser ablation) [10]και στη χημική εναπόθεση με ατμό [11] (Chemical Vapor Depositon, CVD) και πιο συγκεκριμένα στην αποσύνθεση CO. Πρέπει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι ενώ είναι δυνατή η παραγωγή υψηλής ποιότητας

SWNTs, κάποιες ατέλειες πάντα είναι παρούσες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοσωλήνων.

Ένα φύλλο γραφενίου μπορεί να τυλιχτεί με διάφορους τρόπους για να σχηματίσει έναν νανοσωλήνα SWNT. Για την περιγραφή της δομής του μπορεί να χρησιμοποιηθεί η έννοια του χειραλικού διανύσματος (chiral vector), το μέτρο του οποίου είναι το μήκος της περιφέρειας του νανοσωλήνα. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, αν ισχύει n=m, τότε ο νανοσωλήνας θα είναι τύπου «armchair». Αν n=0, m≠0 ή n≠0, m=0, ο νανοσωλίνας είναι τύπου «zigzag». Οι δύο παραπάνω κατηγορίες εντάσσονται στους χειραλικούς.. Μαθηματικά, είναι αυτοί όπου λαμβάνουν οποιεσδήποτε άλλες τιμές n, m.



Εικόνα 2.4
Τα είδη των SWNT

Εξαιτίας της συμμετρίας και της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου, η δομή του νανοσωλήνα επηρεάζει σημαντικά και τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Ο γενικός κανόνας έχει ως εξής: όλοι οι νανοσωλήνες τύπου armchair εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά. Από τους υπόλοιπους, αν n-m=3j όπου j είναι ακέραιος εκτός του 0, τότε είναι ημιαγωγοί πολύ μικρού ενεργειακού χάσματος (ή ημιμέταλλα). Όλοι οι υπόλοιποι είναι ημιαγωγοί. Οι ημιαγώγιμοι νανοσωλήνες παίρνουν τιμές ενεργειακού χάσματος αντιστρόφως ανάλογα με τη διάμετρό τους. Έτσι, έχουμε ενεργειακό χάσμα περίπου 1.8 eV για σωλήνες μικρής διαμέτρου, και 0.18 eV για τον πιο πλατύ[12].

2.2.2 MWNT

Οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (MWNT), είναι καλοσχηματισμένοι και χωρίς ατέλειες και μπορούν να παραχθούν με τη μέθοδο τόξου εκκένωσης [13]. Σε μερικές περιπτώσεις οι παραγόμενοι νανοσωλήνες είναι παρόμοιοι με τους τέλειους SWNT, καθώς η διασύνδεση των τοιχωμάτων είναι πολύ ασθενής. Ηλεκτρονικά, συμπεριφέρονται είτε σαν μέταλλα είτε σαν ημιαγωγοί μικρού ενεργειακού χάσματος., ενώ όσο αφορά τη θερμική αγωγιμότητα έχουν μετρηθεί τιμές έως και 3000 W/m·K [14].

Εντούτοις ο πιο συνηθισμένος μηχανισμός παραγωγής για MWNT είναι αδιαμφισβήτητα η χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Οι νανοσωλήνες που παράγονται με αυτή τη μέθοδο γενικά έχουν πάρα πολλές ατέλειες. Αυτό σημαίνει ότι η δομή τους απέχει πολύ από το ιδανικό κυλινδρικό εξαγωνικό πλέγμα. Οι φυσικές τους ιδιότητες υποβαθμίζονται εξαιτίας της παρουσίας των ατελειών και οι μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες υπολείπονται σημαντικά από αυτές των άθικτων νανοσωλήνων. Ωστόσο η μέθοδος αυτή είναι πολύ σημαντική γιατί έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να παράγει μεγάλες ποσότητες με χαμηλό κόστος.

2.3 Νανοσωλήνες με ανόργανες ύλες χωρίς άνθρακα

Η συντριπτική πλειοψηφία των νανοσωλήνων με ανόργανες ύλες χωρίς άνθρακα έχουν ήδη συντεθεί με βάση στοιχεία που, όπως ο άνθρακας, έχουν πεταλοειδή κρυσταλλική δομή. Ως εκ τούτου, οι ταξινομήσεις και οι περιγραφές των ατομικών δομών που γίνονται, είναι βασισμένες στα γεωμετρικά μοντέλα που έχουν βάση τα σενάρια και τις μεθόδους κατασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα. [15-17]

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται οι τύποι και οι δομές των νανοσωλήνων που δεν χρησιμοποιούν τον άνθρακα. Η εικόνα παρακάτω δείχνει τη δομή των ατόμων των BC_2N [18], BN, MoS_2, $NbSe_2$, PbSe,β-C_3N_4 [19], GaSe [20], MoO_3, και LaB_2C_2 τα οποία χρησιμεύουν ως δομικά στοιχεία για τους νανοσωλήνες που θα περιγράψουμε.

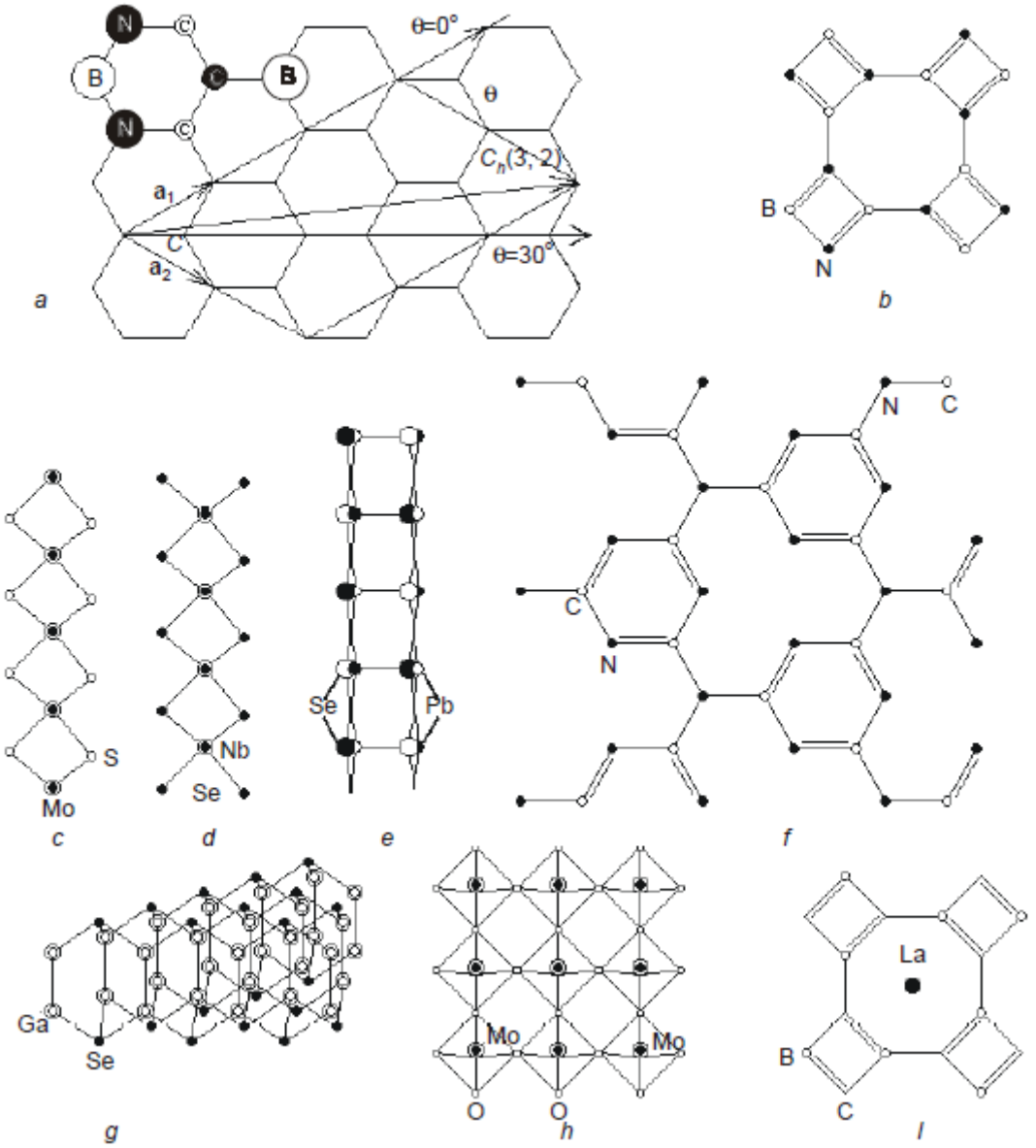
Η δομή των ατόμων και οι εικόνες των τύπων των N-CNT, που λαμβάνονται με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με υψηλή ανάλυση και στο μικροσκόπιο σάρωσης προβάλλονται στις εικόνες 2.5-2.7.

Η δομή οποιουδήποτε τύπου νανοσωλήνα καθορίζεται μαθηματικά με βάση τους χειραλικούς αριθμούς (chiral numbers) *n,m*, όπως έχουμε ήδη αναφέρει ή με το χειραλικό διάνυσμα $C_h=na_1+ma_2 = (n,m)$ το οποίο καθορίζει τον τύπο του NT: «chair type» αν $n=m$, και «zigzag» αν $m=0$. Όλοι οι άλλοι τύποι εξαρτώνται από τη γωνία $0^o<\theta<30^o$ και τη διάμετρο *d*:

$$\theta=\mathrm{arctn}[3^{1/2}m/(m+2n)], \qquad (2.4)$$

$$d=C_h/\pi=\alpha_0[3(n^2+m^2+mn)]^{1/2}/\pi \qquad (2.5)$$

Η εικόνα 2.5a δείχνει το χειραλικό διάνυσμα C_h και τα στοιχειώδη διανύσματα a_1 και a_2.



Εικόνα 2.5

2.3.1 Νανοσωλήνες BN και BNC

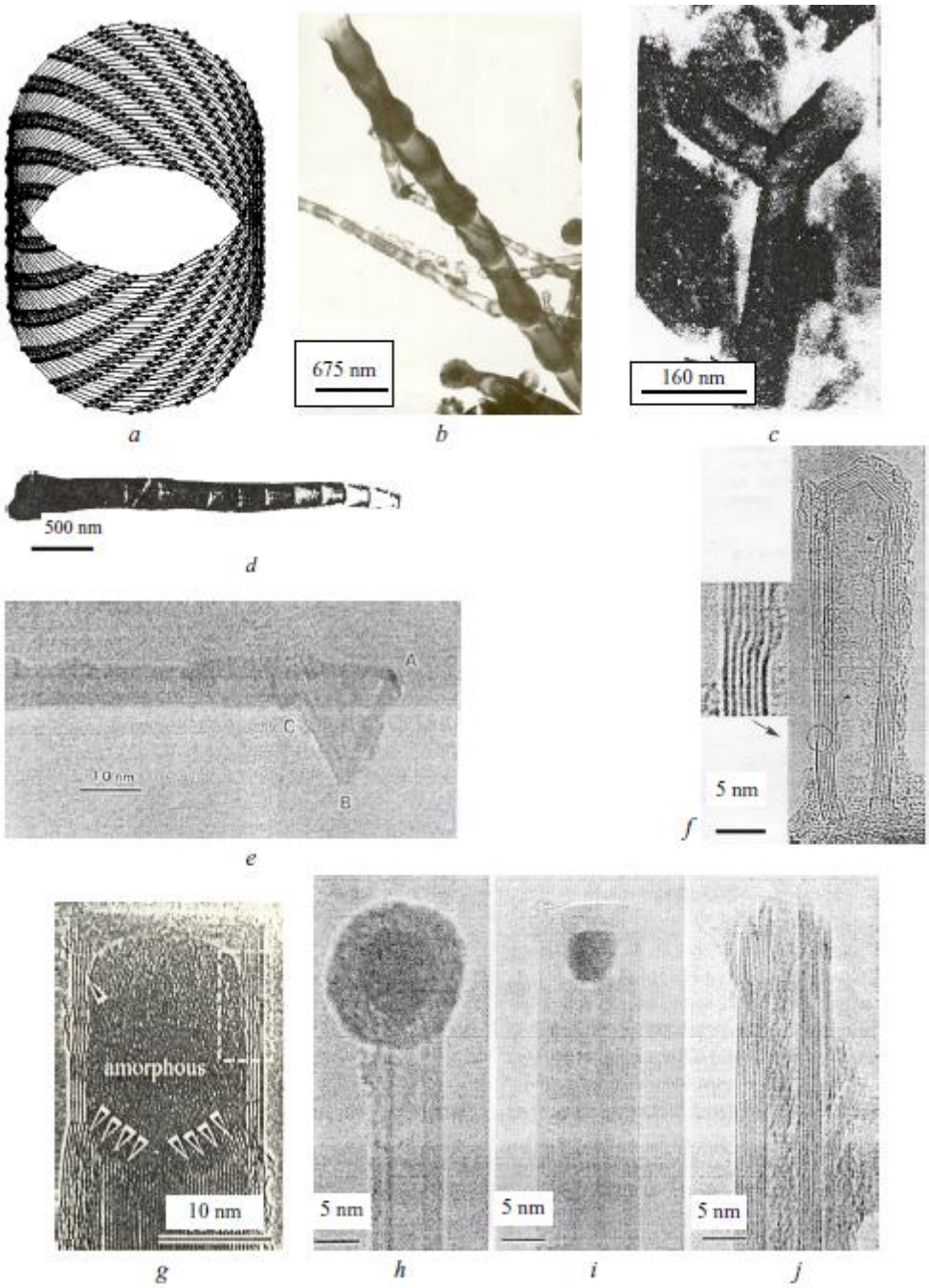
Με την βοήθεια ηλεκτρονικών μικροσκοπίων καθώς και ακτινογραφιών αποκαλύπτονται διάφοροι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες BN με διάμετρο 10-500nm και μήκος 1-30μm που ανακαλύφθηκαν [21], όπως φαίνεται στην εικόνα 2.6. Διακρίνονται διάφορες δομές όπως: ευθύγραμμοι, σπιράλ, δομές μπαμπού, κ.α

Η αναλύσεις που γίνονται με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων νεότερης τεχνολογίας δείχνουν ότι οι άξονες των νανοσωλήνων συμπίπτουν με τους άξονες ενός γραφίτη. Οι άξονες a των κυλίνδρων συχνά δεν είναι παράλληλοι,

δηλαδή, το είδος και ο προσανατολισμός των στρωμάτων σε έναν NT μπορεί να ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό.

Τα πλέγματα των νανοσωλήνων BN σε ένα αρχικό στάδιο θέρμανσης με λέιζερ παρουσιάζουν μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας, συμπεριλαμβάνοντας πολλά τραχιά επίπεδα, σπασμένα φύλλα BN και αποδιοργανωμένα άκρα (Εικόνα 2.6 e). Συνεχίζοντας τη διαδικασία θέρμανσης τα φύλα BN ισιώνουν και ευθυγραμμίζονται με την αρχική τους ανάπτυξη σχεδόν σε πλήρη τάξη. Οι νανοσωλήνες BN δημιουργούνται με τη διαδικασία εξάχνωσης με λέιζερ σε θερμοκρασία περίπου 2000 K, και υπόκεινται τα ελαττώματα της μεθόδου, που αφορά κυρίως την ανάπτυξή τους.. Οι εικόνες 2.6 f ,g ,h ,i ,j παρουσιάζουν μια σειρά από πιθανά τέλματα νανοσωλήνων. Η μορφολογία τους προϋποθέτει την παρουσία πενταγώνων και επταγώνων, τα οποία είναι ενεργειακά λιγότερο ευνοϊκά από των τετραγώνων, των εξαγώνων και των οκταγώνων. Θεωρείται ότι αυτά τα ελαττώματα είναι υπεύθυνα για τις ασύμμετρες αποστάσεις (κανονικά στη μία πλευρά και αυξημένο στην άλλη)

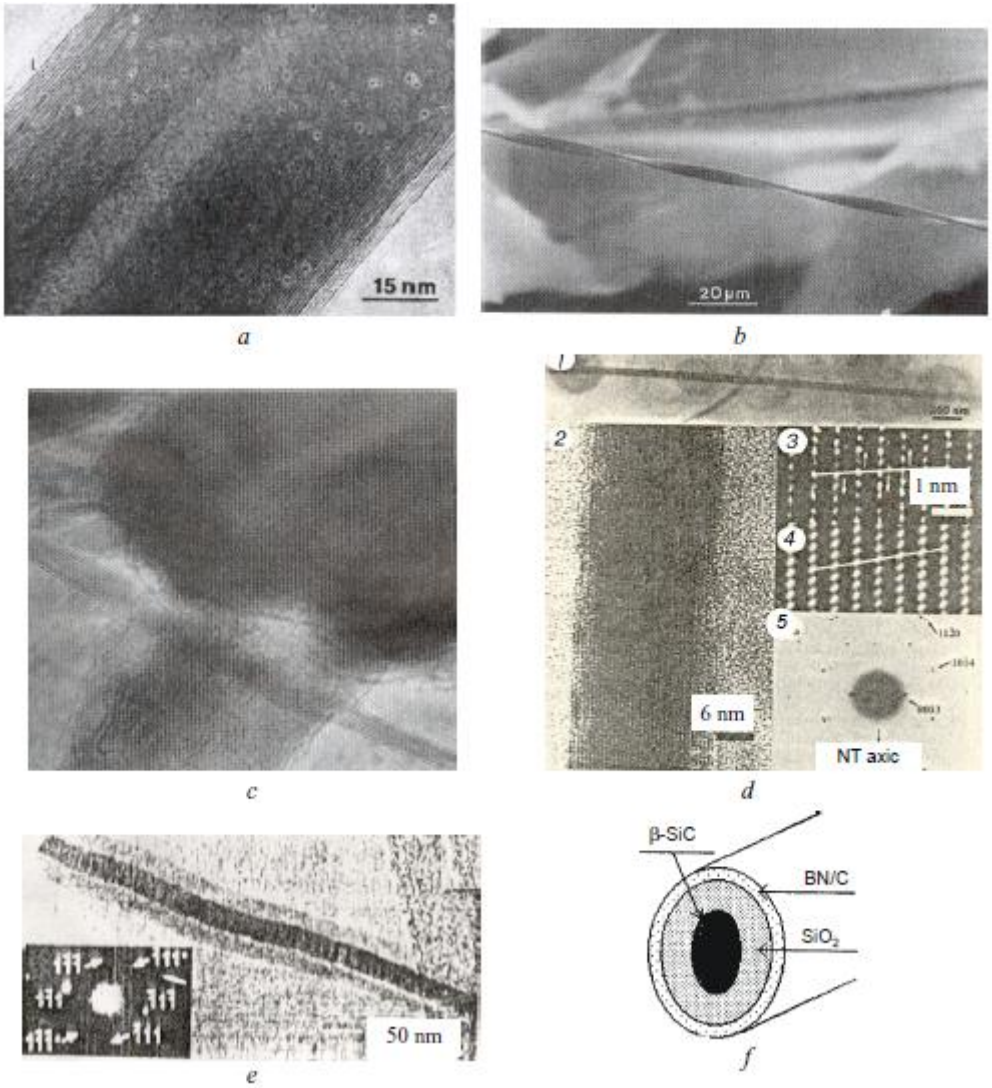
Ένα αριθμός από πενταγωνικά άκρα εξετάστηκαν και με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αποκαλύφθηκε μια πολύπλοκη δομή σε άμορφα σφαιρικά σωματίδια: ο πυρήνας περιέχει Zr και το εξωτερικό κάλυμμα αποτελείται από ελαφριά στοιχεία B και N. Ο κορμός του νανοσωλήνα εξάγεται από ένα σωματίδιο, επιβεβαιώνοντας τον καταλυτικό ρόλο σωματιδίων στην διαδικασία ανάπτυξης. Ο μηχανισμός από μια τέτοια ανάπτυξη μπορεί να είναι ως εξής: τα μόρια και οι δακτύλιοι του BN προσροφούνται στην αέρια φάση στην επιφάνεια Zr σωματιδίων, διασπώνται σε B και N άτομα, τα οποία διαχωρίζουν το όριο μεταξύ του σωματιδίου και της περιμέτρου του νανοσωλήνα και συγκεντρώνονται σε ένα πλέγμα BN.



Εικόνα 2.6

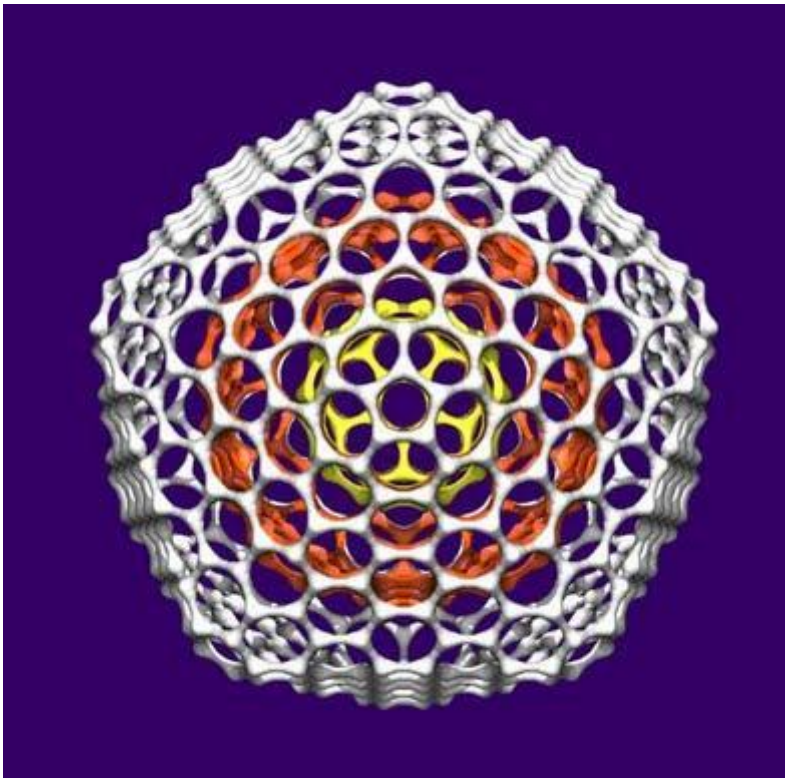
Νανοσωλήνες BN διαμέτρου 2.2nm αποτελούνται από ένα ή περισσότερα στρώματα, που συνθέτονται από εξάχνωση με λέιζερ, συνήθως δεν έχουν ενθυλακώσει μεταλλικά σωματίδια. Έχουν στρωτά, επίπεδα και πολυγωνικά άκρα. Τα επίπεδα και πολυγωνικά άκρα είναι χαρακτηριστικό στοιχείο των BN νανοσωλήνων, λόγω του υψηλού ιονισμού [23].

Οι δομές των πολυστοιχείων που αποτελούνται από ομοαξονικούς καθώς και συνδεδεμένους νανοσωλήνες φαίνονται πολλά υποσχόμενες. Οι εικόνες 2.7 e, f δείχνουν μία σύνθεση β-SiC που περικλείεται σε μία θήκη BNC.



Εικόνα 2.7

Τύποι φουλερενίων που βρίσκονται σε μεταβατική κατάσταση μπορούν αλλάξουν δομή. Στην εικόνα 2.6 c απεικονίζεται μια τέτοια μετάβαση με παράλληλη ένωση BN νανοσωλήνων. Αλλαγές στη δομή παρατηρούνται και από NT - onion - NT - onion. Αυτό οδηγεί στην δημιουργία BN νανοσωλήνων bamboo. Η αποφλοίωση των νανοσωλήνων σε onion γίνεται κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων. Το εξωτερικό στρώμα των BN νανοσωλήνων μεταβάλλεται, μπορεί ακόμη και να αποκοπεί δημιουργώντας δομές όμοιες φουλερενίων με ακανόνιστο σχήμα μεγέθους 1-2nm. Τα εσωτερικά επίπεδα μεταβάλλουν επίσης τη μορφή τους δημιουργώντας συστάδες onion λόγω των ασθενών Van der Waals δεσμών, φτάνωντας διαστάσεις διαμέτρου της τάξης του 0.5 έως 1 nm[24]. Παρακάτω απεικονίζεται μια onion δομή.



Εικόνα 2.8
Onion Δομή
Πηγή: http://www.ewels.info/img/science/gallery/index.html

2.3.2 Νανοσωλήνες διχαλκογώνων, (Dichalcogenide Nanotubes)

Η συμμετρία με την οποία είναι κατασκευασμένη οι διχαλκογώνοι νανοσωλήνες φαίνεται στις εικόνες 2.5 c, d. Ένα μοριακό στρώμα αποτελείται από δύο ατομικά στρώματα μη-μεταλλικού X και μετάλλου Me ανάμεσα. Υπάρχει ένας ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του Me και των X ατόμων συνθέτοντας μια δομή MeX_2, ενώ τα στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των ατόμων X-X. Οι μοριακές δομές που μπορούν να σχηματιστούν απεικονίζονται 2.5 e, g. Η σύνθεση του νανοσωλήνα MeX_2 ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Tenne [25].

Νέες μορφές σύνθεσης MeX_2 που δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο μεταφοράς ιωδίου περιγράφονται από τον Remskar [26]: Τα παράγωγα της μεθόδου είναι μπορεί να είναι νανο- και μικροσωλήνες, onions κ.α (εικόνα 2.7 a, b). Κατά τη διαδικασία διαδοχικής ανάπτυξης, δημιουργούνται δυσμορφίες καθώς και «σπασίματα», ωστόσο ακολουθεί φάση επανασύνδεσης και αναδίπλωσης των δεσμών στα άκρα – και παράλληλα μετατροπή σε σωλήνες.

Υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονικά μικροσκόπια δείχνουν ότι τα πολυεπίπεδα τοιχώματα των νανοσωλήσων WS_2 περιλαμβάνουν συσσώρευση ατελειών και προσμίξεις στα εξωτερικά τοιχώματα και ίχνη στο εσωτερικό [27]. Ερευνητές θεωρούν ότι οι διακυμάνσεις στην τάση λόγω των φορτίων των σωμάτων παράγει ισχυρές ηλεκτρικές έλξεις μεταξύ των νανοσωλήνων και των προσμίξεων [28] και επιπλέον δυνάμεις Van der Waals συγκρατούν τους νανοσωλήνες μαζί.

Οι νανοσωλήνες MeX_2, συμπεριλαμβανομένου τους WS_2, MOS_2, $W_xMO_yX_zS_2$, συντέθηκαν από τον Hsu, υπό την εποπτεία του νομπελίστα Harold Kroto. Νανοσωλήνες MoS_2 με τιτάνιο και WS_2 με νιόβιο παράχθηκαν επίσης. Οι προσθήκες αντικαθιστούν τα άτομα μετάλλου, με αποτέλεσμα τα παράγωγα των αντιδράσεων να είναι του τύπου: $W_{1-x}Nb_xS_2$ με περιορισμό στην τιμή του νιόβιου $x<0.2$.

2.3.3 Νανοσωλήνες αλογονίδιου (HALIDE NANOTUBES)

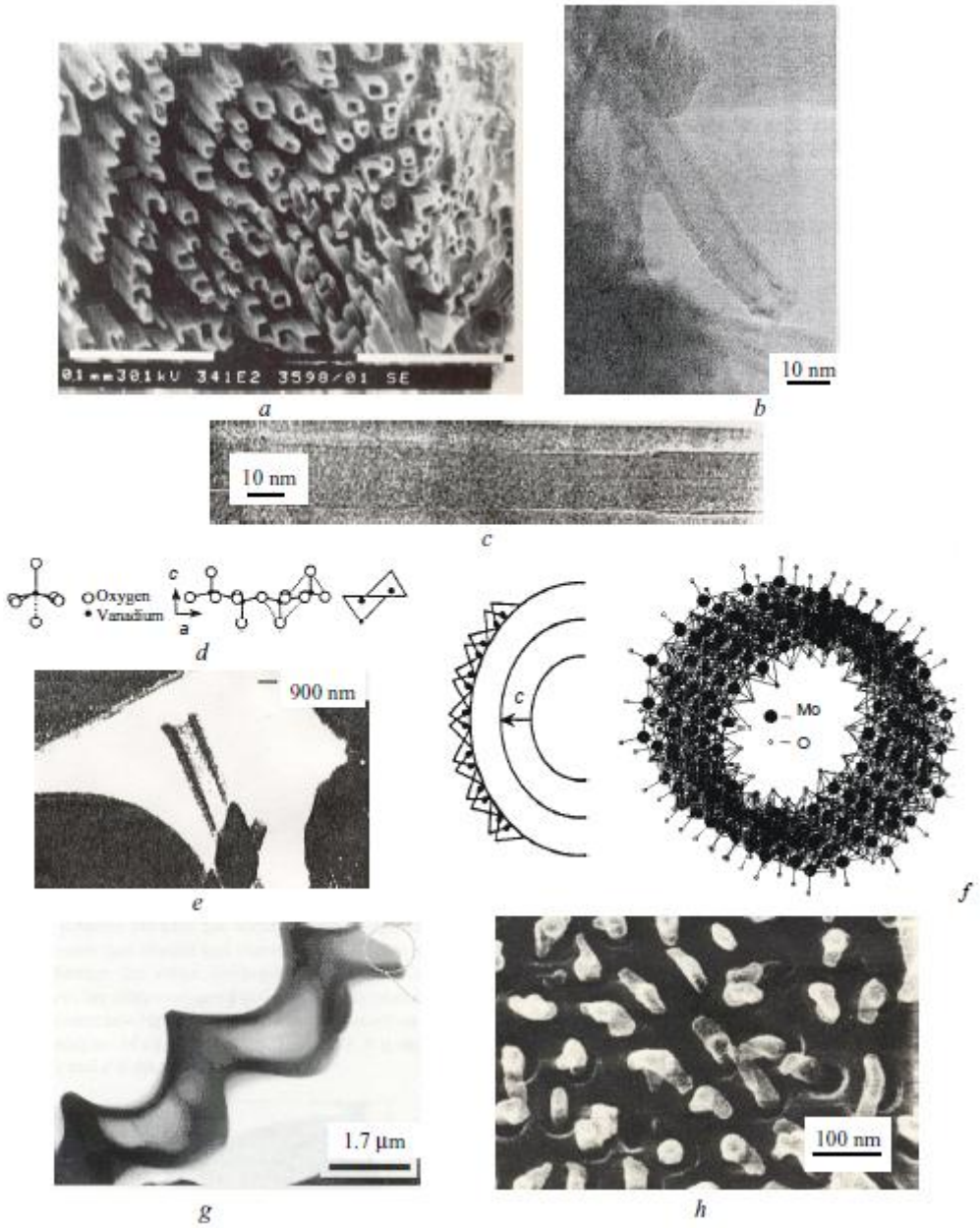
Τα στρώματα νανοσωλήνων τύπου $CdCl_2$ με αλογονίδια που έχουν μορφή συμμετρίας R3m συγκρατιόνται από ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, ενώ μέσα στο πλέγμα μέταλλα και άτομα αλογόνου συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς ιοντικούς δεσμούς.

Υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονικά μικροσκόπια δείχνουν ότι τα τοιχώματα των νανοσωλήνων $NiCl_2$ αποτελούνται από πολλά στρώματα που βρίσκονται σε απόσταση 0.58nm το ένα από το άλλο (εικόνα 2.7 d), και σύμφωνα με την ανάλυση ακτινών X, υπάρχουν μόνο άτομα Ni και Cl σε αναλογία 1:2.

2.3.4 Νανοσωλήνες Οξειδίου (OXIDE NANOTUBES)

Οι νανοσωλήνες V_2O_5 [29], TiO_2[30], MoO_3 και SiO_2 [31] φαίνονται στην εικόνα 2.9. Επίπεδα και κυλινδρικά στρώματα οξειδίου του βαναδίου έχουν παρασκευαστεί από VO_5-πυραμίδες με στοιχισμένες πλευρές ή κορυφές (Εικόνα 2.5h, 2.9d). Τα στρώματα στα ρομβοειδή πλέγματα V_2O_5 συγκροτήθηκαν μαζί μέσω

ασθενών δυνάμεων Van der Waals. Στις περίπτωση της τήξης, της στερεοποίησης και ανάπτυξης των νανοσωλήνων οξειδίου στην επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα, αναπτύσσονται σ' αυτήν μεμονωμένα στρώματα. Κατά τη διαδικασία, τα στρώματα V_2O_5 μπορεί να παραμορφωθούν επειδή από τις δομές πυραμίδας συμμετέχουν μόνο οι κορυφές και επομένως τα στρώματα V_2O_5 μπορούν να ενθυλακώσουν και να τυλίξουν αποτελεσματικά τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ο πρώτος νανοσωλήνας V_2O_5 που δημιουργήθηκε έτσι είχε διάμετρο μικρότερη των 5nm.



Εικόνα 2.9

2.3.5 Μεταλλικοί και Ημιαγώγιμοι Νανοσωλήνες (METALLIC AND SEMICONDUCTING NANOTUBES)

Το μέγεθος και το σχήμα των μεταλλικών νανοσωλήνων συντίθενται σε μια μεμβράνη που αναπαράγει το μέγεθος και το σχήμα του χρησιμοποιούμενου προτύπου (template). Η ατομική δομή των τοιχωμάτων δεν είναι επίπεδα στρώματα, για την ακρίβεια το υπάρχει μεταλλικό πλέγμα που είναι ελαττωματικό. Ωστόσο, ακόμη και μια τέτοια κυλινδρική νανοδομή μπορεί να θεωρηθεί νανοσωλήνας. [25].

Η ομάδα του Walton [32] συνέθεσε μία ποικιλία ημιαγωγών νανοειδών σωματιδίων θερμαίνοντας πλάκες διοξειδίου του πυριτίου SiO_2 σε θερμοκρασία 1600° C, σε ατμόσφαιρα αργού υπό πίεση 100 torr, χρησιμοποιώντας ταντάλιο ως θερμαντικό στοιχείο. Τα νανοσωματίδια πυριτίου σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία ψύξης. Οι προκύπτουσες δομές εμπεριείχαν ατέλειες και σχηματιστήκαν ακόμη και οκτάποδες νανοδομές με διαφορές στο μέγεθος της διαμέτρου σε κάθε άκρο

2.4 Βιβλιογραφία

1. Lide Zhang,Xiaosheng Fang,Changhui Ye, 2007, Controlled growth of nanomaterials, World Scientific

2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991;(56):56–8

3. Benning PJ, Poirier DM, Ohno TR, Chen Y, Jost MB, Stepniak F, et al. C- 60 and C-70 fullerenes and potassium fullerides. Phys Rev B 1992;45:6899–913

4. Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2307-2309.

5. J. W. Mintmire, B.I. Dunlap, and C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* 68, 631 (1992)

6. N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 68, 1579 (1992)

7. H. W. G. Wildoer, I.C. Venema, A.G. Rinzler *et al., Nature* 391, 59 (1998)

8. T.W. Odom, J. L. Huang, C. M. Lieber *et al., Nature* 391, 62 (1998)

9. D. Bethune, C. Kiang, M. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, et al, "*Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layerwalls*", Nature 363, 605–607 (1993)

10. A. Puretzky, D. Geohegan, X. Fan, S. Pennycook, "*In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization*", Appl. Phys. Lett. 76, 182–184 (2000)

11. K. Hernadi, A. Fonseca, J. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, A. Lucas, "*Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support*", Zeolites 17, 416–423 (1996)

12. J. Elliott, J. Sandler, A. Windle, R. Young, M. Shaffer, "*Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent*", Phys. Rev. Lett. 92, 1–4 (2004)

13. M. Cadek, R. Murphy, B. McCarthy, A. Drury, B. Lahr, R. Barklie et al, "*Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes*", Carbon 40, 923–928 (2002)

14. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. McEuen, "*Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes*", Phys. Rev. Lett. 87, 5502–6606 (2001)

15. A L Ivanovskii *Kvantovaya Khimiya v Materialovedenii. Nanotubulyarnye Formy Veshchestva* (Quantum Chemistry in Materials Technology. Nanotubular Forms of Substance) (Ekaterinburg: Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, 1999)

16. A Zettl *Adv. Mater*. 8 443 (1996)

17. A L Ivanovskii *Usp. Khim*. 68 119 (1999) [*Russ. Chem. Rev*. 68 103 (1999)

18.H. Nozaki and S. Itoh, "*Structural stability of BC2N*," J. Phys. Chem. Solids, 57, No. 1, 41-49 (1996)

19.E. Hernandez, C. Gose, P. Bernier, and A. Rubio, "*Elastic properties of single-wall nanotubes*," J. Appl. Phys. A, 68, 287-292 (1999)

20.M. Cote, M. L. Cohen, and D. J. Chadi, "*Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes,*" Phys. Rev. B, 58, No. 8, R4227-R4280 (1998)

21. T. S. Bartnitskaya, G. S. Oleinik, A. V. Pokropivnyi, and V. V. Pokropivnyi, "Synthesis, structure, and mechanism of formation of BN nanotubes," Pis'ma v ZhÉTF, 69, No. 2, 145-150 (1999)

23. D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, et al., "Synthesis of boron nitride nanotubes by means of eximer laser ablation at high temperature," Appl. Phys. Lett., 72, No. 16, 1966-1968 (1998)

24. O. Stephan, Y. Bando, A. Loiseau, et al., "Formation of small single layer and nested BN cages under electron irradiation of nanotubes and bulk material," Appl. Phys. A., 67, 107-111 (1998).

25. V. V. Pokropivnyi, "*Non-carbon nanotubes (review). I. Synthesis methods,*" Poroshk. Metall., Nos. 9-10, 50-63 (2001)

26. M. Remskar, S. Skraba, C. Ballif, et al., "MoS_2 as microtubes," Appl. Phys. Lett., 69, No. 3, 351-353 (1996).

27. M. Remskar, Z. Skraba, M. Regula, et al., "New crystal structures of MoS2: microtubes, ribbons, and ropes," Adv. Mater., 10, No. 3, 246-249 (1998).

28. M. Remskar, Z. Scraba, R. Sanhjines, and F. Levy, "Syntactic coalescence of WS_2 nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, **74**, No. 24, 3633-3635 (1999).

29. P. M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, and C. Colliex, "*Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures,*" Nature, 375, 564-567 (1995).´

30. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hosom, et al., "*Formation of titanium oxide nanotube*," Langmuir, 14, No. 2, 3160-3163 (1998)

31. G. A. Ozin, C. T. Kresge, S. M. Yang, et al., *Adv. Mater.*, 11, 52 (1999).

32. Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, N. Grobert, et al., "*Self-assembly of Si nanostructures,*" Chem. Phys. Lett., 322, 312-320 (2000).

3. Τρόποι Παρασκευής Νανοσωλήνων

Περιεχόμενα

3.1 Εισαγωγή

3.2 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα

3.2.1 Τόξου εκκένωσης (arc-discharge)

3.2.2 Εξάχνωση με laser (laser ablation)

3.2.3 Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD)

3.3.1 Μέθοδοι παραγωγής Tungsten(iv) sulfide WS2 νανοσωλήνων

3.3.2 Υδροθερμική σύνθεση

3.3.3 Άλλοι τρόποι παρασκευής WS2

3.3.4 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων τιτανίου (TNT)

3.3.4.1 Πρώτες ύλες

3.3.4.2 Διαδικασία παραγωγής

3.4 Βιβλιογραφία

3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξετάσουμε τις υπάρχουσες μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή νανοσωλήνων. Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων χρονολογεί πλέον περισσότερο από δυο δεκαετίες, σ' αυτό το διάστημα εξελίχθηκε και ο τρόπος παρασκευής , με αποτέλεσμα να έχουμε διάφορες τεχνικές.

3.2 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα

Οι πρώτοι νανοσωλήνες που δημιουργήθηκαν από τον Iijima έφεραν ως τεχνική την ηλεκτρική εκκένωση τόξου. Παρακάτω στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε σε λοιπές τεχνικές, ωστόσο ανεξαρτήτως της χρησιμοποιούμενης μεθοδολογίας, η δομή του νανοσωλήνα σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο, αυτό που διαφέρει είναι ο τρόπος σχηματισμού. Γενικά, μπορούμε να χωρίσουμε σε τρεις κατηγορίες τις τεχνικές παραγωγής νανοσηλήνων άνθρακα:

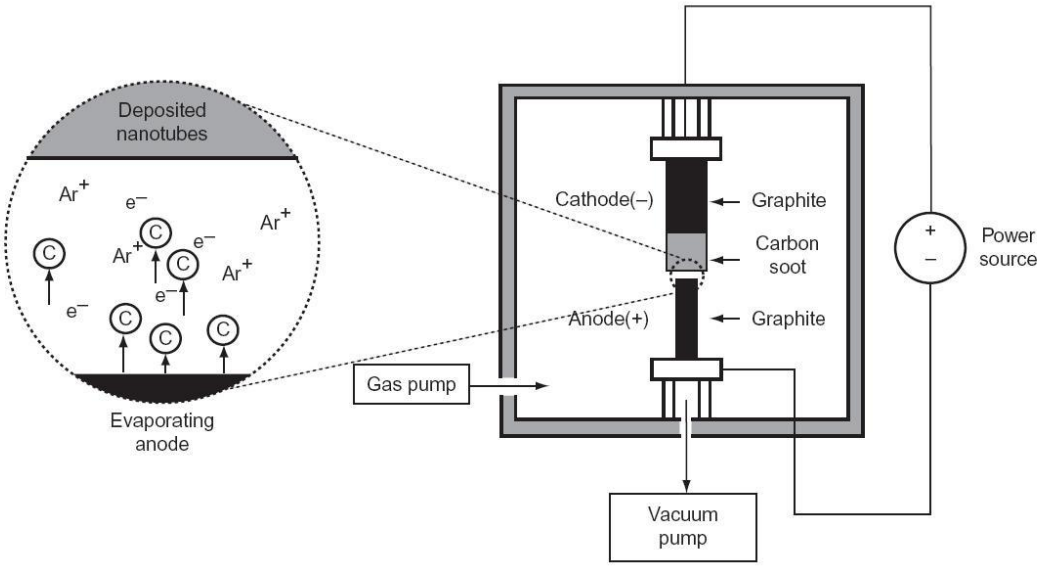
- Τόξου εκκένωσης (arc-discharge)
- Εξάχνωση με laser(laser ablation)
- Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD)

3.2.1 Τόξου εκκένωσης (arc-discharge)

Η πρώτη μέθοδος που θα εξεταστεί είναι η τόξου εκκένωσης, χρησιμοποιήθηκε από τον Iijima το 1991 και οδήγησε τυχαία στην παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα. Προοριζόταν για την σύνθεση φουλερενίων, πρόκειται για μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που ανακαλύφθηκε το 1985[1].

Για την υλοποίηση χρησιμοποιούνται δυο ράβδοι από γραφίτη, μια εκ των οποίων λειτουργεί ως άνοδος και μια ως κάθοδος και στα άκρα τους εφαρμόζεται τάση συνεχούς ρεύματος. Συνήθως το κενό μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων είναι περίπου 1mm, το ρεύμα που τα διαπερνάει είναι μεταξύ 50 και 100 A και η

εφαρμοσμένη τάση είναι της τάξεως των 20 V. Στη διάταξη υπάρχει μια γραμμή παροχής αδρανούς αερίου, συνηθίζεται το ήλιο ή το αργό σε χαμηλή πίεση (50 – 700 mbar), αν και άλλα αέρια, όπως υδρογόνο ή μεθάνιο μπορεί να προστεθούν, για να τροποποιηθούν τα παράγωγα. Κατά την πειραματική διαδικασία, αρχικά, εφόσον έχει εφαρμοστεί η προαναφερθείσα τάση δεν υπάρχει ροή ρεύματος. Καθώς ο μηχανισμός πλησιάζει τις πλάκες, στην απόσταση του ενός χιλιοστού δημιουργείται σταδιακά τόξο, το οποίο και σταθεροποιείται. Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στην περιοχή του τόξου φτάνουν τους 4000 K. Η άνοδος είναι θερμότερη της καθόδου κι αυτό οφείλεται στις συγκρούσεις ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα η εξάχνωση να παρατηρείται στην άνοδο. Τα παραγόμενα υλικά απαντώνται συνήθως στην κάθοδο μετά από λίγα λεπτά εξάτμισης στην άνοδο. Με τον τρόπο αυτό παράγονται διάφορα γραφιτικά συσσωματώματα, εκ των οποίων και νανοσωλήνες [1]. Η αρχική εκτέλεση της μεθόδου αυτής είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή μόνο μικρού αριθμού νανοσωλήνων, πράγμα που βελτιώθηκε στη συνέχεια με τροποποιήσεις στη μεθοδολογία [3] . Παρακάτω δίνεται μια σχηματική απεικόνιση της διάταξης που περιγράφτηκε παραπάνω.

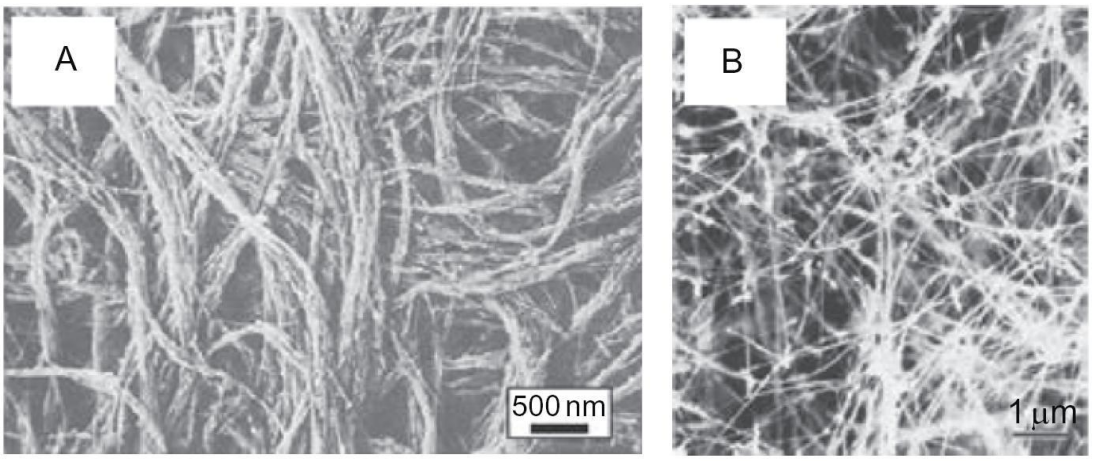


Εικόνα 3.1-Διάταξη αντιδραστήρα εκκένωσης τόξου

Πηγή: [3]

Τα παράγωγα της μεθόδου αυτής είναι κατά κόρον πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα παραγόμενα υλικά μπορούν να είναι η ασκούμενη πίεση, οι διαστάσεις των χρησιμοποιούμενων ράβδων και η χρήση

υλικών ως καταλύτη που μπορεί να οδηγήσει και στην παραγωγή μονοφλοϊκών νανοσωλήνων [4, 5]. Στην εικόνα παρακάτω διακρίνονται παράγωγα MWCNTs και SWCNTs από την μέθοδο τόξου εκκένωσης



Εικόνα 3.2- (A) πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες - (B) μονοφλοϊικοί νανοσωλήνες

Πηγή [3]

3.2.2 Εξάχνωση με laser (laser ablation)

Στην παρούσα ενότητα θα εξετάσουμε τη δεύτερη μέθοδος παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα, που είναι η εξάχνωση με laser. Η διαδικασία αναπτύχθηκε από τον Smalley το 1995, με αρχικό στόχο τη βελτίωση της καθαρότητας των το τελικών προϊόντων. Εν συντομία, η μέθοδος βασίζεται στην εστίαση μιας δέσμης λέιζερ σε στόχο που αποτελείται κατά βάση από άνθρακα και μικρές ποσότητες μετάλλων και οδηγεί στην εξάχνωση [6].

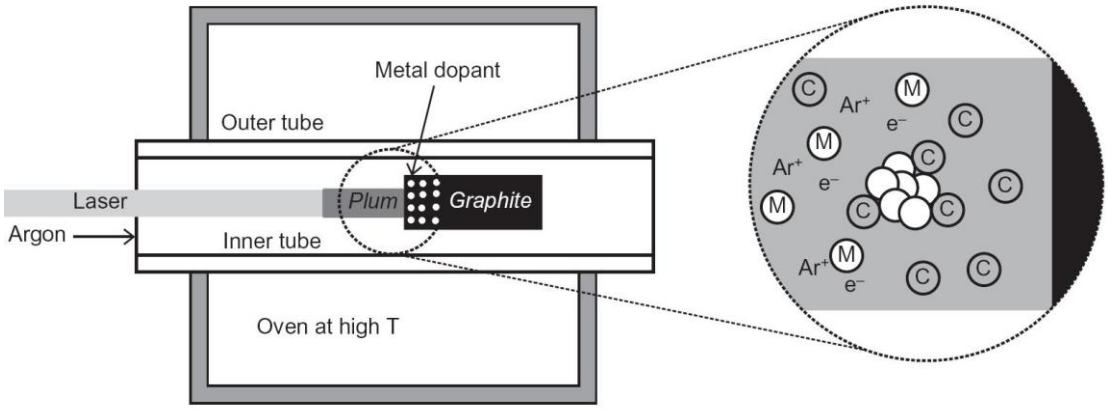
Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται μια διάταξη φούρνου στην οποία εναποτίθεται γραφίτης. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία ώστε να επικρατούν στο περιβάλλον περίπου 1500 K. Επιπλέον γίνεται πλήρωση του χώρου με αδρανές αέριο, συνηθίζεται το αργό. Σ' αυτήν τη διάταξη το λέιζερ εκπέμπεται στο γραφιτικό στόχο και προκαλεί την εξάχνωση. Το λέιζερ που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι είτε παλμικό είτε συνεχές. Τα χαρακτηριστικά της ακτίνας που χρησιμοποιείται έχουν επίδραση στα παραγόμενα αποτελέσματα. Έτσι το είδος του λέιζερ, το μήκος κύματος καθώς και η ισχύς επηρεάζουν τα προϊόντα που θα παραχθούν κατά τη διαδικασία. Το 2001 ο Zhang μελέτησε τον αντίκτυπο της ισχύος ενός λέιζερ στην δημιουργία νανοσωλήνων. Χρησιμοποιήθηκε μια συνεχής υπέρυθρη ακτίνα CO_2

λέιζερ σε στόχο άνθρακα - νικελίου/κοβαλτίου με καταλύτη αργό. Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν ότι απαιτούνταν μια ελάχιστη ισχύς των 500W για την εξάτμιση. Η αύξηση της ισχύος σε επίπεδα άνω των 800W είχε ως αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση δημιουργίας νανοσωλήνων [7].

Τα υλικά της εξάχνωσης μεταφέρονται με τη βοήθεια της ροής του αδρανούς αερίου σε ψυχρότερους συλλέκτες, όπου και δημιουργούνται τα συσσωματώματα άνθρακα. Η ψύξη έχει ως αποτέλεσμα να συμπυκνώνονται τα μόρια του άνθρακα και να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από την ακτίνα λέιζερ σημαντικό ρόλο στη σύνθεση παίζουν και συνθήκες πίεσης καθώς και η σύνθεση του αδρανούς αερίου, όπως ακριβώς και στη μέθοδο εκκένωσης τόξου. Επιτυχής διαμόρφωση νανοσωλήνων έχει αναφερθεί με αργό και άζωτο σε διάφορες τιμές πίεσης, αντιθέτως η χρήση του ηλίου δεν είχε ανάλογα αποτελέσματα.

Τα παράγωγα υλικά μπορούν να είναι είτε πολυφλοϊικοί είτε μονοφλοϊικοί νανοσωλήνες ανάλογα με τη καθαρότητα του γραφίτη που χρησιμοποιείται. Παρατηρείται ότι με την προσθήκη κάποιου μετάλλου όπως σίδηρος, κοβάλτιο κ.α παράγονται περισσότεροι μονοφλοϊικοί. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται διάταξη που χρησιμοποιείται με τη μέθοδο εξάχνωσης με λέιζερ.



Εικόνα 3.3-Διάταξη εξάχνωσης με laser

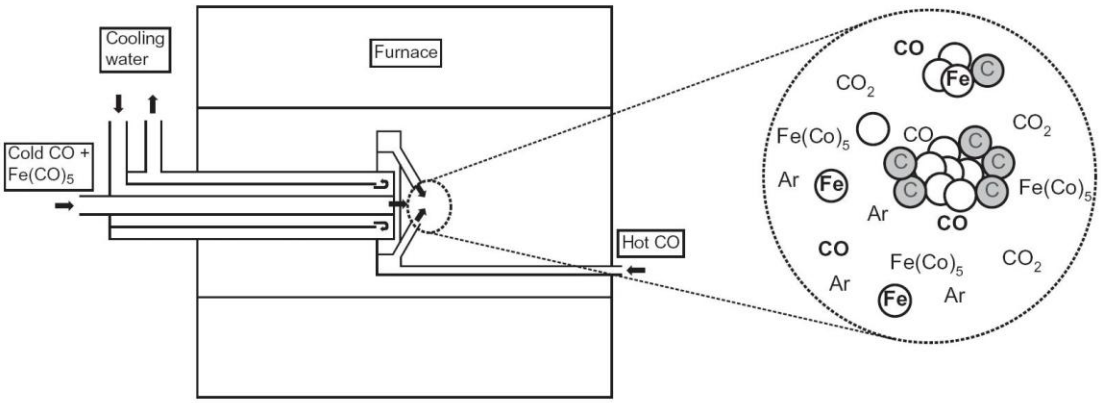
Πηγή: [3]

3.2.3 Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD)

Η τελευταία μέθοδος παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα που θα αναφερθεί είναι η χημική απόθεση ατμών. Σήμερα, η εν λόγω μέθοδος παραγωγής είναι από τις προτιμώμενες για την παραγωγή CNTs (νανοσωλήνων άνθρακα) κι αυτό γιατί θεωρείται η μόνη βιώσιμη λύση για μαζική παραγωγή[1].

Στην χημική απόθεση ατμών απαιτείται μια αέρια πηγή άνθρακα. Συνήθως χρησιμοποιείται κάποιο στοιχείο εκ των: μεθάνιο (CH_4), αιθυλένιο(C_2H_4), ακετυλένιο(C_2H_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η διάσπαση της πηγής άνθρακα επιτυγχάνεται είτε με ενέργεια μέσω πλάσματος (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), είτε με θέρμανση (Thermal Chemical Vapor Deposition). Δεδομένου ότι δεν απαιτείται η εξάχνωση στέρεας πηγής άνθρακα οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες κατά την διαδικασία παραγωγής είναι μικρότερες συγκριτικά με τις προηγούμενες μεθόδους, έτσι αναπτύσσουμε θερμοκρασίες της τάξης των 900 – 1200 K[1,8]. Η παρουσία καταλύτη θεωρείται απαραίτητη, που συνήθως είναι κάποιο μέταλλο. Τα πιο κοινά καταλυτικά υλικά είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο αν και ο χαλκός, ο χρυσός και το ασήμι μπορούν επίσης να χρησιμοποιούνται κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Επιπλέον, οξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του μαγνησίου, και το οξείδιο του αλουμίνιο χρησιμοποιούνται συνήθως για την υποστήριξη του καταλύτη.

Αξίζει να αναφερθεί ότι, η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία στη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών έχει ως αποτέλεσμα νανοσωλήνες χαμηλότερης ποιότητας από τους αντίστοιχους που λαμβάνονται εκ των άλλων μεθόδων. Ωστόσο οι συνθήκες μπορούν να ρυθμιστούν έτσι ώστε να είναι ευνοϊκές για μαζική παραγωγή των νανοσωλήνων και επιπλέον οι παραγόμενη νανοσωλήνες είναι μεγαλύτερου μήκους. Παρακάτω φαίνεται απεικόνιση μιας διάταξης χημικής απόθεσης ατμών[1].



Εικόνα 3.4-Διάταξη Χημικής απόθεσης ατμών

Πηγή: [1]

3.3 Μέθοδοι παραγωγής ανόργανων νανοσωλήνων

Στο κεφάλαιο δυο αναφέραμε ήδη της μορφολογικές ομοιότητες της δομής των ανόργανων νανοσωλήνων με αυτούς του άνθρακα. Ωστόσο η διαφορετικότητα του δομικού υλικού, έχει ως αποτέλεσμα και την παραγωγή των νανοσωλήνων με διαφορετικές μεθόδους από αυτές που εξετάσαμε στις προηγούμενες παραγράφους. Στις ενότητες που θα ακολουθήσουν θα περιγράψουμε τους τρόπους παραγωγής χαρακτηριστικών ανόργανων νανοσωλήνων.

3.3.1 Μέθοδοι παραγωγής Tungsten(iv) sulfide WS2 νανοσωλήνων

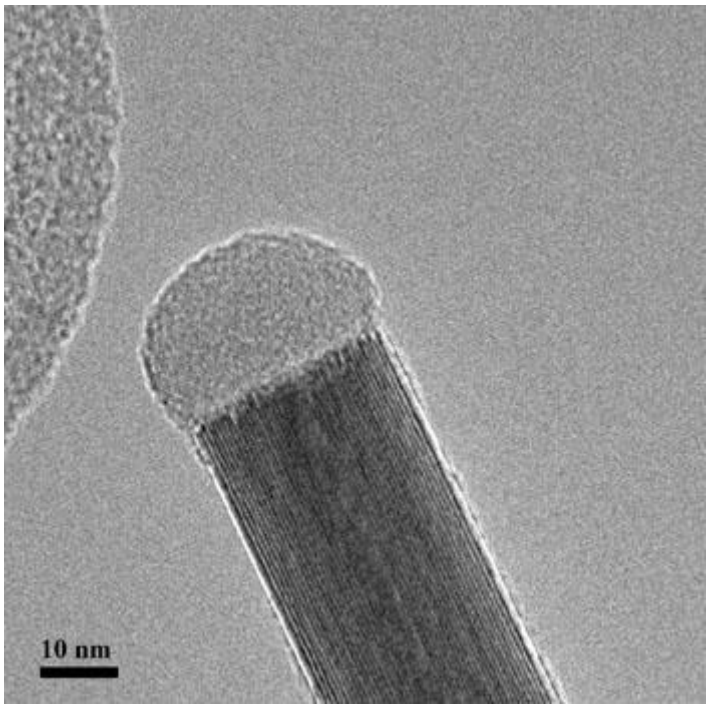
Ο πρώτος ανόργανος νανοσωλήνας που θα εξεταστεί είναι ο WS_2, κι αυτό γιατί τυγχάνει από αυτόν να ξεκινάει η ιστορία των ανόργανων νανοσωλήνων. Το 1992 ο Reshef Tenne αναφέρει πρώτος την εύρεση νανοσωλήνα βολφραμίου δισουλφιδίου (WS_2) [9]. Από τότε μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί περισσότερες μέθοδοι για την παρασκευή του νανοσωλήνα, που εξαρτώνται από το υλικό εκ του οποίου λαμβάνουμε το βολφράμιο. Έτσι έχουμε:

- Υδροθερμική σύνθεση
- Αντίδραση H_2S ή H_2S/Ar σε αέρια φάση με μείγμα μεταλλικού βολφραμίου
- Θέρμανση WS_3 με απουσία οξυγόνου

• Τήξη ένα μείγματος τριοξειδίου του βολφραμίου, ανθρακικού καλίου και θείου

• Διεργασία με μικροκύματα διαλύματος βολφραμικού οξέος, θείου και μονοαιθανολαμίνη [10-12].

Παρακάτω δίνεται εικόνα όπου διακρίνεται νανοσωλήνας WS_2



Εικόνα 3.5-Νανοσωλήνας WS_2

Πηγή: http://www.whitbyresearch.co.uk/cv/index.html

3.3.2 Υδροθερμική σύνθεση

Υδροθερμική σύνθεση ή μέθοδος είναι μια τεχνική κρυστάλλωσης στοιχείων από υψηλής θερμοκρασίας υδατικά διαλύματα σε υψηλές πιέσεις ατμών. Μπορεί να οριστεί ως μέθοδος σύνθεσης των μεμονωμένων κρυστάλλων που εξαρτάται από το μέτρο διαλυτότητας των ορυκτών σε ζεστό νερό υπό υψηλή πίεση. Η ανάπτυξη κρυστάλλων γίνεται σε μια συσκευή που αποτελείται από ένα χαλύβδινο δοχείο πίεσης και ονομάζεται autoclave, πρόκειται για έναν κλίβανο (αυτόκλειστο). Οι τρόποι χρήσης αυτού, είναι περισσότεροι ωστόσο η πιο διαδεδομένη διαδικασία που ακολουθείται συνήθως έχεις ως εξής: Στη ζώνη όπου αναπτύσσεται ο κρύσταλλος επιτυγχάνεται υπερκορεσμός μειώνοντας τη θερμοκρασία. Ο κλίβανος θερμαίνεται προκειμένου να δημιουργηθούν δύο ζώνες θερμοκρασίας. Το κορεσμένο υδατικό

διάλυμα βρίσκεται στο ψυχρότερο κάτω μέρος και μεταφέρεται στη θερμότερη ανώτερη ζώνη όπου βρίσκεται καταλύτης. Στο άνω επίπεδο του κλίβανου υπάρχει μηχανισμός ψύξης. Η αντίδραση στο επάνω μέρος γίνεται υπέρκορη ως αποτέλεσμα της μείωσης θερμοκρασίας και τότε ξεκινάει η κρυστάλλωση [13,14].

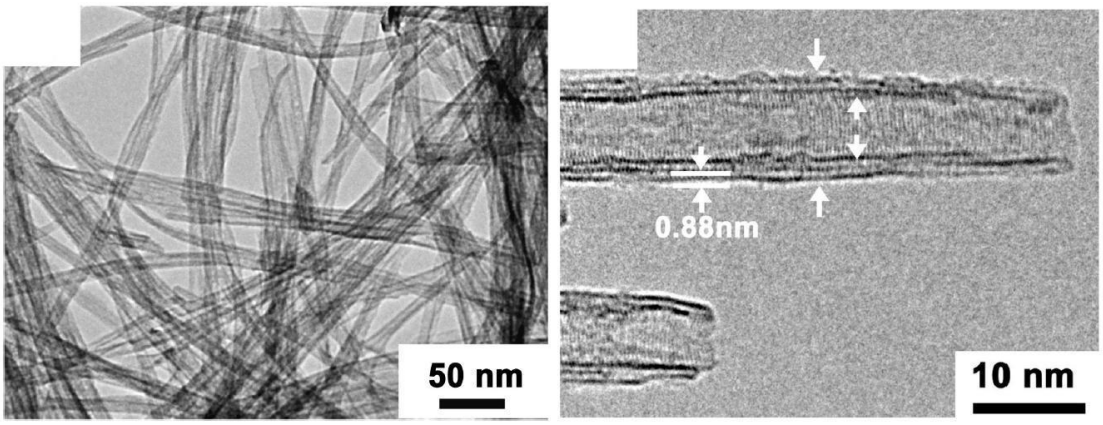
3.3.3 Άλλοι τρόποι παρασκευής WS2

Η υδροθερμική σύνθεση που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο αποτελεί έναν από τους δημοφιλέστερους τρόπους παραγωγής νανοσωλήνων WS_2. Υπάρχει όμως όπως αναφέρθηκε και μια σειρά άλλων τρόπων παραγωγής. Επιγραμματικά αναφέρουμε τους παρακάτω: Δημιουργία νανοσωλήνων WS_2 μέσω αντίδρασης W / WOx σε αέρια φάση με ένα μείγμα Ar και H_2S. Η αντίδραση προκαλείται μέσω θέρμανσης των αλληλεπιδρώντων σωμάτων.

Μια άλλη καθιερωμένη λύση είναι η θερμική αποσύνθεση του $H_8N_2S_4W$ (ammonium Tetrathiotungstate) στους 1300°C με ροη υδρογόνου (σε αέρια φάση). Επιπλέον, έχουν αναπτυχθεί και εναλλακτικές μέθοδοι όπως η αντίδραση ιωδίου όταν εκτίθεται σε 1060 K επί 22 μέρες σε πίεση 10^{-3} Pa με διοξειδίου του πυριτίου. Αποτέλεσμα του πειράματος ήταν η δημιουργία νανοδομών και μικροσωλήνων [15,16].

3.3.4 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων τιτανίου (TNT)

Οι νανοσωλήνες του τιτανίου (TNT) είναι από τις νεότερες κατασκευές στο φάσμα των νανοδομών. Από τα χαρακτηριστικά της παραγωγής του είναι ότι συντίθεται από μια χαμηλής θερμοκρασίας χημική μέθοδο για να δημιουργηθεί ο ανοιχτός μορφολογικά νανοσωλήνας που έχει 8-10 και 5-7nm εξωτερική και εσωτερική διάμετρο αντίστοιχα. Το μέγεθος της δομής καθώς και οι ημιαγώγιμες ιδιότητες του υλικού καθιστούν τους νανοσωλήνες τιτανίου από τους πιο ενδιαφέροντες και υποσχόμενους σε μελλοντικές εφαρμογές. Στην εικόνα παρακάτω απεικονίζεται TNT όπως φαίνεται από μικροσκόπιο.



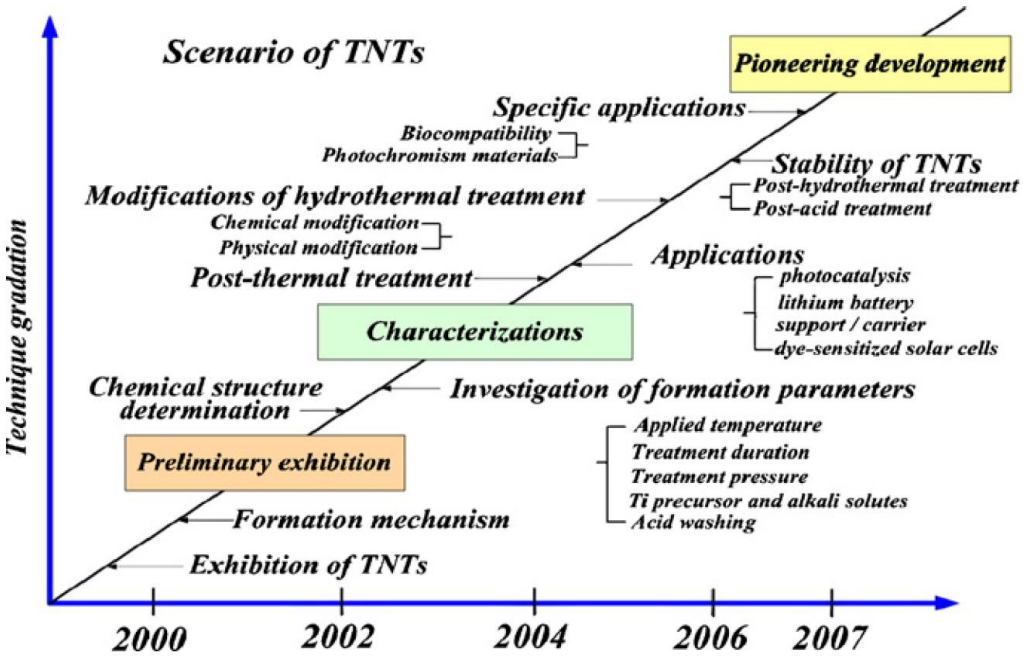
Εικόνα 3.6-Νανοσωλήνας διοξειδίου του τιτανίου

Πηγή: [17]

3.3.4.1 Πρώτες ύλες

Οι TNT συντίθενται κατά τη χημική αντίδραση ενός αλκαλικού διαλύματος. Ως πηγή τιτανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά και να παραχθεί τελικώς μια δομή νανοσωλήνα όπως: anatase TiO2, lepidocrocite $HxTi_{2-x/4_x/4}O_4$ (x~0.7, _: vacancy), $H_2Ti_3O_7$/ $Na_2Ti_3O_7$/$Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, $(OH)_2$/ $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$/$Na_xH_{2-x}Ti_2O_5(H_2O)$, $H_2Ti_4O_9$ (H_2O).

Αξίζει να σημειωθεί ότι από την εύρεση μέχρι το στάδιο παραγωγής που έχουμε φτάσει σήμερα, το οποίο εξελίσσεται ακόμη, έχει περάσει μια σειρά ετών. Στην εικόνα παρακάτω μπορούμε να διακρίνουμε χρονολογικά τα στάδια εξέλιξης στους TNT, συμπεριλαμβανομένου και την παραγωγή με την υδροθερμική μέθοδο.



Εικόνα 3.7-Εξέλιξης TNT - Πηγή [18]

3.3.4.2 Διαδικασία παραγωγής

Η πηγή τιτανίου που χρησιμοποιούμε εναποτίθεται με 10 M NaOH υδατικό διάλυμα στους 110°C περίπου για τουλάχιστον είκοσι ώρες. Με το πέρας του διαστήματος αυτού, το παραγόμενο προϊόν πλένεται πολλές φορές με αποσταγμένο νερό για να απομακρυνθεί το νάτριο. Στη συνέχεια, προστίθεται υδατικό διάλυμα 0,1 M HCl για να εξουδετερώσει τυχόν ιόντα που προέκυψαν κατά τη διαδικασία και στη συνέχεια επαναλαμβάνεται η πλύση με αποσταγμένο νερό έως ότου επετεύχθη αγωγιμότητα της τάξεως 5mS/cm. Εν συνεχεία το προϊόν διαχωρίζεται με φιλτράρισμα, φυγοκέντρηση, ή μεθόδους ψύξης, όπου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής είναι απαραίτητο να διατηρείται η πίεση σταθερή και ίση με την ατμοσφαιρική (0,1MPa), καθώς και η θερμοκρασία στην τιμή που προαναφέρθηκε (110°C).

Νανοσωλήνες τιτανίου μπορούν να παραχθούν και με την υδροθερμική μέθοδο, όπου όμως λόγω του κλειστού περιβάλλοντος που συντελείται η αντίδραση η συνθήκες πίεσης είναι ψηλότερες. Ως πηγή τιτανίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο το καθαρό μέταλλο όσο και κάποιο άλλο στοιχείο όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Στην περίπτωση χρήσης τιτανίου θα πρέπει αυτό πρώτα να οξειδωθεί σε

αλκαλικό διάλυμα. Η ρύθμιση του μεγέθους των TNTs είναι από τις βασικότερες ιδιότητες και έχει προσελκύσει την προσοχή επιστημόνων. Με την υδροθερμική μέθοδο μπορούμε να παρασκευάσουμε TNTs διαφόρου μήκους και πάχους λόγω των επικροτούμενων συνθηκών κατά την διαδικασία, κι επιπλέον η δυνατότητα χρήσης του καθαρού τιτανίου σαν πρώτη ύλη μειώνει το κόστος παραγωγής [17,18].

3.4 Βιβλιογραφία

1. Diego A. Gomez-Gualdron,, Juan C. Burgos, Jiamei Yu, and Perla B. Balbuena, 2011, *Carbon Nanotubes: Engineering Biomedical Applications*. Progress in Molecular Biology, Elsevier Inc. and Translational Science, Vol. 104 175
2. S, Iijima, 1991, *Helical microtubes of graphitic carbon*, Nature354,56
3. T.W Ebbessen and P.M Ajayan, 1992, *Large scale synthesis of carbon nanotubes,* Nature 358,220
4. M. Paradise and Goswami, 2007, *Carbon nanotubes: Production and industrial applications,* Materials and design 28 1477
5. C. journet, W.K Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. LeeandJ.E Fischer,1997, *Large – scale production of single-walled carbon nanotubes by electric – arc technique* Nature 388,756
6. Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. *Catalytic growth of single-walledmanotubes by laser vaporization*. Chem. Phys. Lett. 1995;243:49–54.
7. Zhang H, Chen K, He Y, Zhu Y, Chen Y, Wu C, et al., 2001, *Formation and Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes synthesized by CO2 continuous laser vaporization*. J Phys Chem Solids 2001;62:2007–10.
8. Herrera JE, Resasco DE, 2003,. *Role of Co-W interaction in the selective growth of single-walled carbon nanotubes from CO disproportionation*. J Phys Chem B;107:3738–46.
9. Tenne R, Margulis L, Genut M, Hodes G, 1992, *Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide*, *Nature* 360 (6403): 444–446
10. Walter de Gruyeter,1994, *Concise encyclopedia chemistry,* Bibliographisches Institut& F.A Brockhaus A.G, Mannheim
11 Panigrahi, Pravas Kumar; Pathak, Amita, 2008, *Microwave-assisted synthesis of WS2 nanowires through tetrathiotungstate precursors, Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (4)
12. Erik Lassner; Wolf-Dieter Schubert, 1999, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds.* Springer. pp. 374
13. O'Donoghue, M., 1983, *A guide to Man-made Gemstones*. Great Britain: Van Nostrand Reinhold Company. pp. 40–44.

14. http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal_synthesis
15. Pravas Kumar Panigrahi and Amita Pathak, 2008, *Microwave-assisted synthesis of WS2nanowires through tetrathiotungstate precursors,* Science And Technology Of Advanced Materials
16. Remskar M, Skraba Z, Regula M, Ballif C, Sanjines R and*Levy F, 1998, New Crystal Structures of WS2: Microtubes, Ribbons, and Ropes,* Advanced Materials vol. 10 Issue 3
17. Tohru Sekino, 2010, Synthesis *and Applications of Titanium Oxide Nanotubes,* Springer-Verlag Berlin Heidelberg
18. Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo, 2007, *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal Fabrication, modification, and application,* Elsevier B.V.

Κεφάλαιο 4

Περιεχόμενα

4.1 Εισαγωγή

4.2 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

4.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα

4.2.2 Θερμικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα

4.2.3 Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα

4.2.4 Οπτικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα

4.3 Ιδιότητες ανόργανων νανοσωλήνων

4.3.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσωλήνων

4.3.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες νανοσωλήνων

4.3.3 Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνων

4.3.4 Κβαντικές ιδιότητες νανοσωλήνων

4.3.5 Άλλες ιδιότητες νανοσωλήνων

4.4 Βιβλιογραφία

4.1 Εισαγωγή

Η συνεχής εξέλιξη στην επιστήμη της νανοτεχνολογίας οφείλεται στις ιδιαιτερότητες των υλικών που έχουν προκύψει. Οι περισσότερες νανοδομές που έχουν παρασκευαστεί έως σήμερα παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες, κι αυτό σε περισσότερους και διαφορετικούς τομείς. Έτσι στο παρόν κεφάλαιο θα εξετάσουμε τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες.

4.2 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Στην ενότητα αυτή εξετάσουμε τις βασικότερες ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα. Αναφορά θα γίνει στις ηλεκτρικές, θερμικές, μηχανικές και τέλος στις οπτικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι CNTs

4.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Αναφέραμε σε προηγούμενο κεφάλαιο ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να είναι μεταλλικοί ή ημιαγωγοί. Συγκεκριμένα (παράγραφος 2.2.1) για τους μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες ισχύει ότι όλοι οι τύπου armchair εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά, οι υπόλοιποι μπορούν να είναι είτε ημιαγωγοί με πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα (ή ημιμέταλλα), είτε ημιαγωγοί. Η κατηγοριοποίηση αυτή προφανώς σχετίζεται άμεσα και με την αγωγιμότητα του υλικού.

Η αγωγιμότητα στα μέταλλα οφείλεται στο ελεύθερο ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας, το οποίο έχει τη δυνατότητα κίνησης μέσα στο υλικό. Ωστόσο λόγω των περιορισμών κίνησης που υπάρχουν μέσα στο υλικό, έχουμε τις σκεδάσεις, οι οποίες προκαλούν και την αύξηση της θερμοκρασίας του. Στην περίπτωση των νανοσωλήνων, ένα μόνο από τα τέσσερα άτομα της εξωτερικής στοιβάδας του ατόμου του άνθρακα κινείται στο πλέγμα. Λόγω της γεωμετρίας του σωλήνα περιορίζεται η δυνατότητα κίνησης του ηλεκτρονίου μόνο κατά την αξονική κατεύθυνση του σωλήνα, πράγμα που περιορίζει σε μεγάλο βαθμό της συγκρούσεις ηλεκτρονίων (σκέδαση) με αποτέλεσμα την αυξημένη αγωγιμότητα των νανοσωλήνων και παράλληλα τη μικρή αύξηση θερμοκρασίας τους, σε αντίθεση με τα μέταλλα [1].

4.2.2 Θερμικές ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

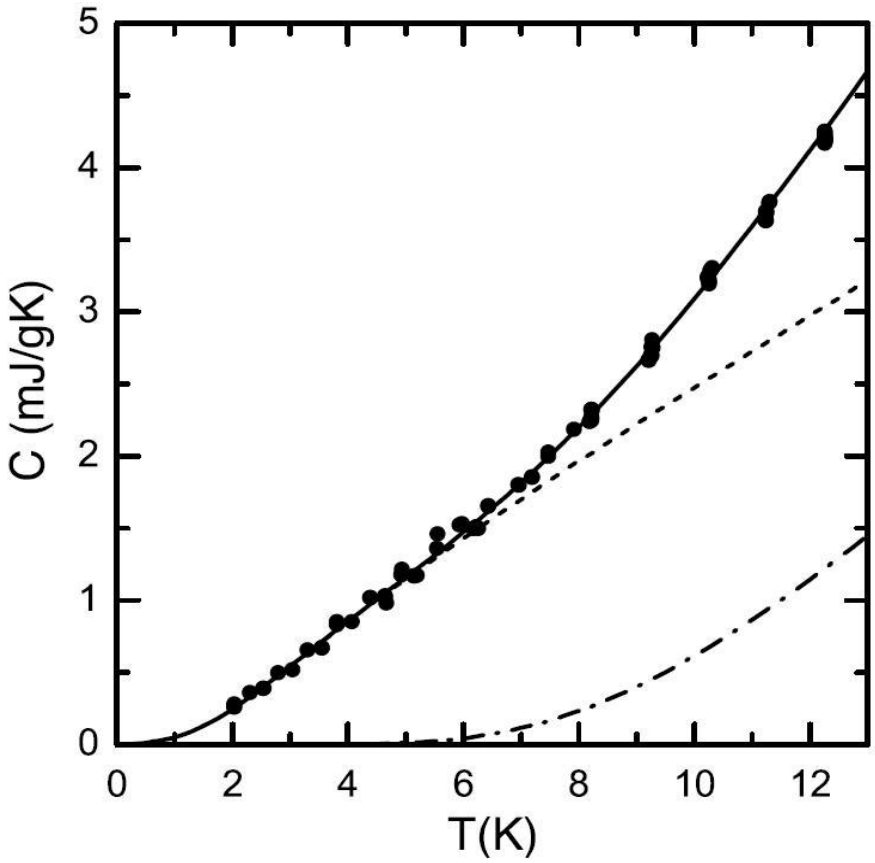
Εξίσου ενδιαφέρουσες με τις ηλεκτρικές ιδιότητες είναι και η θερμικές ιδιότητες και γενικά η θερμική συμπεριφορά των νανοσωλήνων. Έτσι και σ' αυτήν την περίπτωση τα φαινόμενα, λαμβάνουν χώρα κατά μήκος του άξονα των NTs και συνεπώς, όπως είδαμε και στις ηλεκτρικές ιδιότητες, η θερμική αγωγιμότητα σε αυτήν την κατεύθυνση είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι προς οποιαδήποτε άλλη.

Η θερμική ενέργεια στους νανοσωλήνες μεταφέρεται ουσιαστικά σε κύματα. Στα υλικά που θεωρούνται καλός αγωγός της θερμότητας τα κύματα αυτά κινούνται πολύ γρήγορα σε μια μονοδιάστατη κατεύθυνση. Διαπιστώθηκε ότι τα θερμικά κύματα που φέρουν θερμική ενέργεια, κινούνται μέσα στους νανοσωλήνες με μια ταχύτητα της τάξης των 10000m/sec, πράγμα που συνάδει με πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα [3].

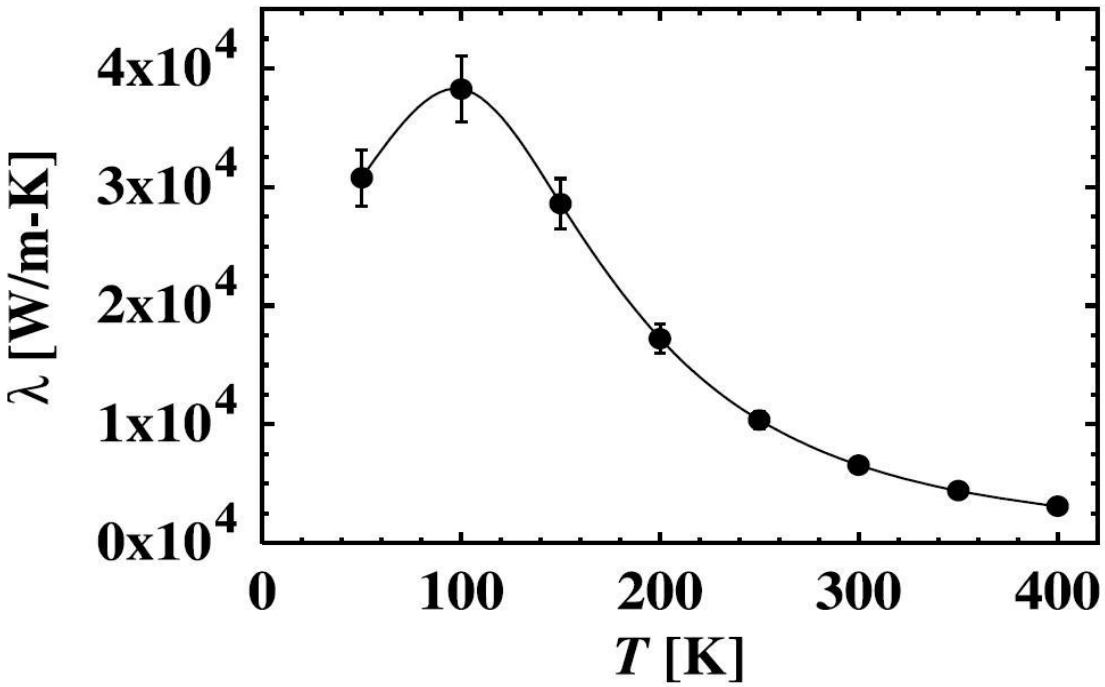
Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί έχουν δείξει ότι η θερμική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες εξαρτάται από την επικρατούσα θερμοκρασία. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν πρώτοι οι το 1999 οι J. Hone, M. Whitney, και A. Zettle [4]. Μάλιστα κατέδειξαν μια σχεδόν γραμμική σχέση. Πιο συγκεκριμένα ισχυρίστηκαν ότι η αγωγιμότητα ήταν γραμμική σε θερμοκρασίες από 7 K έως 25 K , ενώ από 25 K έως 40 K αυξάνεται η κλίση της καμπύλης. Πρότειναν ένα μοντέλο για να εξηγήσουν τη συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες, το οποίο είναι:

$$k_{zz} = \sum C * v_z^2 * \tau$$

Όπου k_{zz} η κλίση της γραμμής στο γράφημα, C είναι η θερμοχωρητικότητα, ω η ταχύτητα του ήχου και τ είναι ο χρόνος χαλάρωσης, που είναι περίπου 10^{-11} sec. Διαπίστωσαν επίσης ότι η θερμική αγωγιμότητα για μια ίνα σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να κυμαίνεται από 1800 W/mK έως 6000 W/mK [1]. Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζεται η θερμική συμπεριφορά ενός μονοφλοιϊκού νανοσωλήνα σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας.

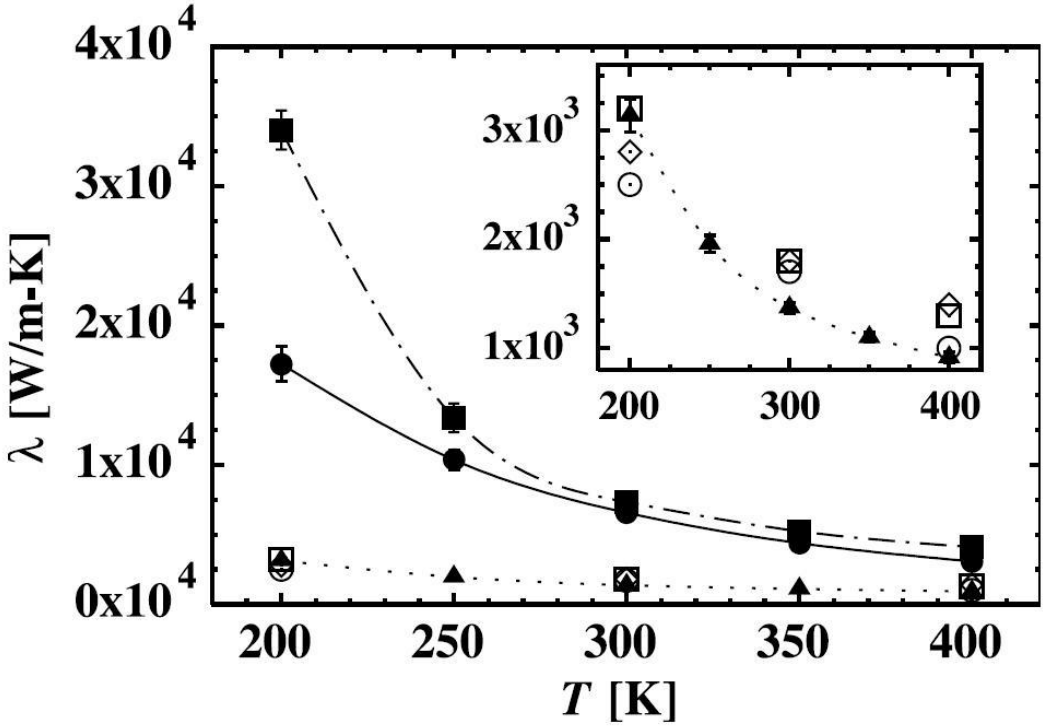


Εικόνα 4.1-Μετρήσεις θερμικής χωρητικότητας με θερμοκρασίες έως 12 K
Πηγή: http://hone.mech.columbia.edu/pdf/hone_thermal_ency_nano.pdf



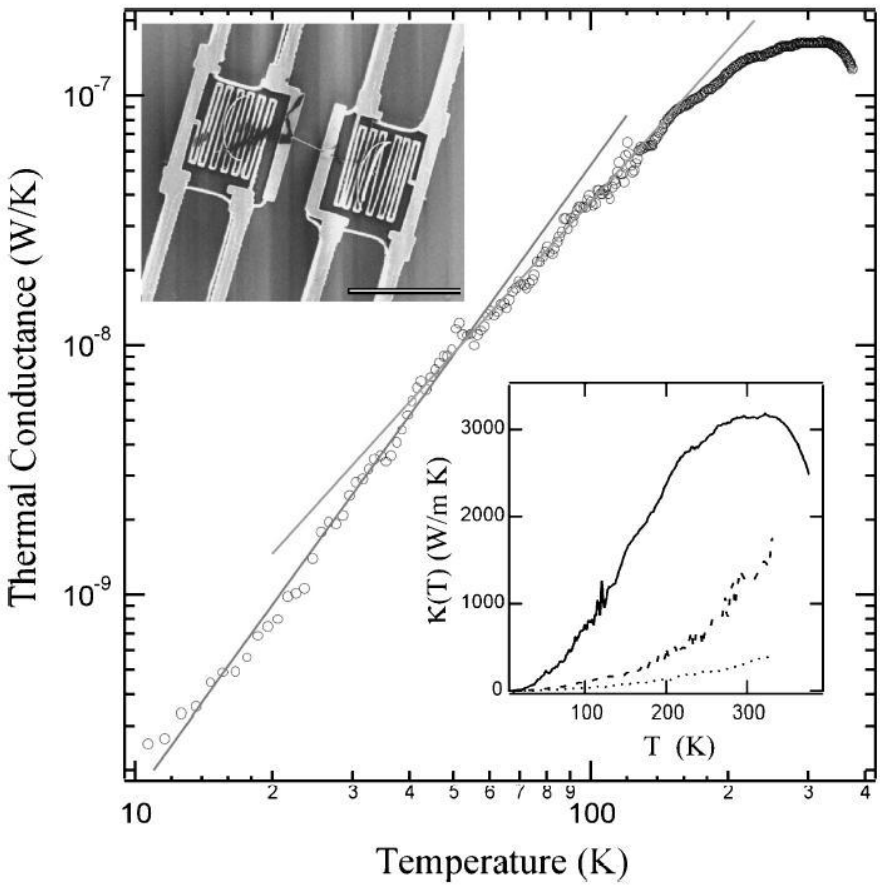
Εικόνα 4.2-Μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες
Πηγή: http://hone.mech.columbia.edu/pdf/hone_thermal_ency_nano.pdf

Για να δοθεί ένα μέτρο σύγκρισης παρατίθεται εικόνα όπου αναπαριστώνται οι καμπύλες θερμικής αγωγιμότητας νανοσωλήνα (συνεχής γραμμή), 2-D φύλλο γραφενίου (διακεκομμένη γραμμή με βούλα) και 3-D γραφίτη (διακεκομμένη γραμμή).



Εικόνα 4.3-νανοσωλήνα (συνεχής γραμμή), 2-D φύλλο γραφενίου (διακεκομμένη γραμμή με βούλα) και 3-D γραφίτη (διακεκομμένη γραμμή).
Πηγή: http://hone.mech.columbia.edu/pdf/hone_thermal_ency_nano.pdf

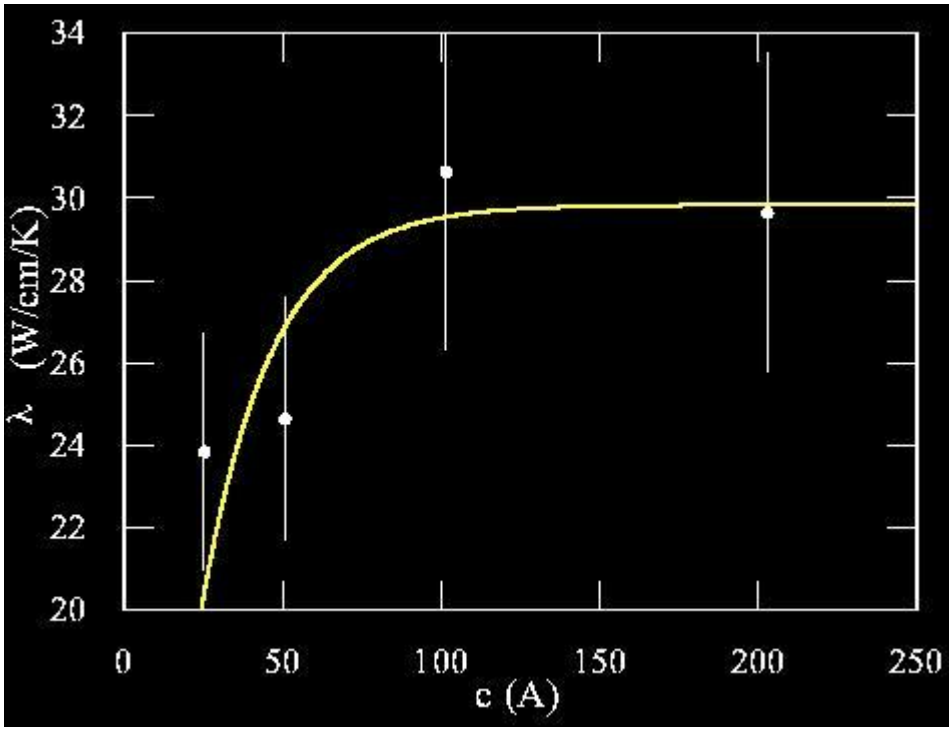
Στους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες η θερμική αγωγιμότητα είναι μικρότερη και αυτό λόγω της μεγάλης διαμέτρου του νανοσωλήνα [5]. Σε θερμοκρασίες δωματίου είναι περίπου 25 W / mK. Ο Kim κατάφερε να μετρήσει πειραματικά την θερμική αγωγιμότητα ενός πολυφλοιϊκού νανοσωλήνα [7]. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν απεικονίζονται παρακάτω



Εικόνα 4.4-Θερμική αγωγιμότητα πολυφλοιϊκού νανοσωλήνα

Πηγή: http://hone.mech.columbia.edu/pdf/hone_thermal_ency_nano.pdf

Ένας ακόμη παράγοντας που αναφέρεται, ότι πιθανώς επηρεάζει την θερμική συμπεριφορά των νανοσωλήνων είναι η εν δυνάμει ροή του σωλήνα από ρεύμα . Η συσχέτιση θερμικής αγωγιμότητας και διερχομένου ρεύματος φαίνεται στην παρακάτω γραφική παράσταση.



Εικόνα 4.5-Συσχέτιση θερμικής αγωγιμότητας – διερχόμενο ρεύμα
Πηγή: http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/

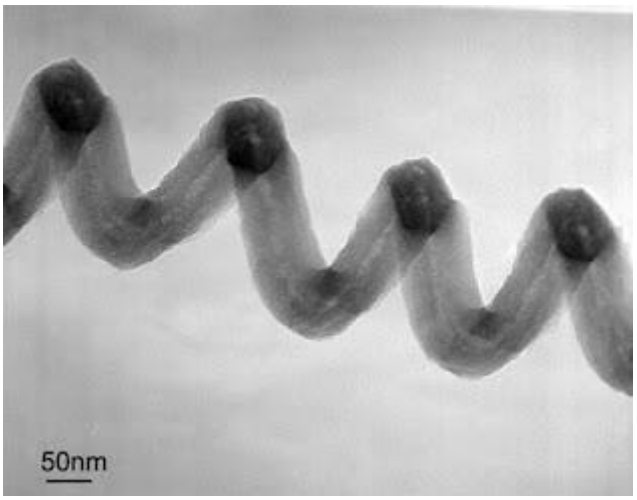
4.2.3 Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για πολλούς λόγους. Η μορφολογία τους διαφέρει από όλων των υπολοίπων υλικών και συνεπώς το ενδιαφέρον για τις δυνατότητες των νανοσωλήνων ήταν μεγάλο από την ανακάλυψή τους. Συγκεκριμένα έχουν μικρή μοριακή διάμετρο και συνάμα ένα αξιοσημείωτο μήκος, το οποίο συνήθως φτάνει τα 0,1 mm. Επιπλέον η δημιουργία ακόμα μακρύτερων σωλήνων είναι εφικτή και θεωρητικά δεν υπάρχει περιορισμός στην αύξηση του μήκους των υπαρχόντων δομών. Από την κυλινδρική διάταξη της δομής των νανοσωλήνων και λαμβάνοντας υπόψη τους ισχυρούς δεσμούς των ατόμων άνθρακα αναμένεται τα εξεταζόμενα υλικά να είναι ισχυρά. Συνεπώς υπάρχει η προσδοκία της ιδιαίτερα μεγάλης ανθεκτικότητας απέναντι σε μηχανικές καταπονήσεις. Οι πειραματικές μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων ήταν πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθούν και αυτό λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους των παραγόμενων δειγμάτων. Γι αυτό αρχικά, είχε προηγηθεί των μετρήσεων, μοντελοποίηση των παραγόμενων νανοσωλήνων [8]. Η πρώτη μηχανική μέτρηση έγινε σε πολυφλοιϊκό νανοσωλήνα [9].

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δικαίωσαν τις προσδοκίες για την θεωρητική μελέτη που είχε προηγηθεί και έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες έχουν πολύ υψηλή αντοχή με χαμηλό βάρος, πράγμα που είναι το μεγάλο τους πλεονέκτημα, λόγω των ισχυρών δεσμών που προαναφέραμε, επιπλέον έχουν πολύ καλό μέτρο ελαστικότητας και είναι ιδιαίτερα εύκαμπτοι. Παρακάτω παραθέτουμε πίνακα με διάφορους τύπους νανοσωλήνων και άλλων υλικών με τις μηχανικές τους ιδιότητες [10].

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας Young (GPa)	Τάση Εφελκυσμού (GPa)	Πυκνότητα (g/cm^3)	Επιμήκυνση πριν την θραύση (%)
SWNT	1054	150	1.4	
Armchair swnt	940[8]	126.2		23.1
Zigzag swnt	940[9]	94.5		15.6-17.5
Chiral swnt	920			
MWNT	1200	150	2.6	
Διαμάντι	600	130	3.5	
Χάλυβας	208	0.4	7.8	15-50
Epoxy	3.5	0.005	1.25	
Ξύλο	16	0.008	0.6	

Χαρακτηριστικό του μέτρου ελαστικότητας των νανοσωλήνων είναι ότι μπορούν να επιμηκυνθούν, να διπλώσουν ή ακόμη και να δημιουργήσουν κύκλους πριν σπάσουν, όπως φαίνεται στην εικόνα παρακάτω.



Εικόνα 4.6-Ελαστικότητα νανοσωλήνα
Πηγή: http://nanotechnologytoday.blogspot.com/2007/05/nanoscale-pasta-toward-nanoscale.html

4.2.4 Οπτικές ιδιότητες νανοσωλήνες άνθρακα

Οι οπτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες είναι εξίσου σημαντικές. Έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν ή να σκεδάσουν το φως. Επειδή οι οπτικές ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από την χειρομορφία και τη διάμετρο του νανοσωλήνα, μπορεί πλέον η οπτική συμπεριφορά του να οδηγήσει εύκολα και γρήγορα στον καθορισμό του.

Οι οπτικές ιδιότητες που ενδιαφέρουν κυρίως είναι η απορρόφηση (absorption), φωτοφωταύγεια (photoluminescence), καθώς και τα αποτελέσματα από τη φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy) [11]. Εκτός από τη διάμετρο, τις οπτικές ιδιότητες επηρεάζει και το μήκος του νανοσωλήνα. Έτσι αναφέρεται ότι η αύξηση του μήκους προκαλεί αύξηση στη ικανότητα του υλικού να απορροφά φώς, καθώς επίσης του δίνει και την ιδιότητα να φθορίζει στο κοντινό υπέρυθρο φάσμα [12]

4.3 Ιδιότητες ανόργανων νανοσωλήνων

Όπως και στους νανοσωλήνες άνθρακα που εξετάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες έτσι και στους ανόργανους η συμμετρία και η δομή τους καθορίζει πολλές από τις φυσικές τους ιδιότητες. Από τους αρχή διατήρησης της ορμής είναι δυνατό να βρεθούν οι κβαντικοί αριθμοί που χαρακτηρίζουν τις κβαντικές καταστάσεις των νανοσωλήνων, τις οποίες μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για την ταξινόμηση καθώς και για τον καθορισμό των ιδιοτήτων τους. Στις παρακάτω παραγράφους θα εξετάσουμε ιδιότητες των non-carbon NTs αναφερόμενοι και σε συγκεκριμένους τύπους νανοσωλήνων.

4.3.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσωλήνων

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων προφανώς έχουν μεγάλη σημασία για την περαιτέρω ανάπτυξη της νανοηλεκτρονικής. Έχουμε αναφέρει ότι οι CNTs μπορεί να είναι είτε μεταλλικοί είτε ημιαγωγοί.

Όπως και οι CNTs έτσι και ανόργανοι μπορεί να είναι είτε μεταλλικοί είτε ημιαγωγοί, η συμμετρία και η δομή τους καθορίζουν την ηλεκτρική τους

συμπεριφορά. Έχει υπολογιστεί ότι το 1/3 των CNTs είναι μεταλλικοί ενώ οι υπόλοιποι παρουσιάζουν ημιαγωγίμη συμπεριφορά, αντίθετα όλοι οι διχαλκογώνοι νανοσωλήνες (παράγραφος 2.3.3) είναι ημιαγωγοί, ακόμη και με πολύ μικρές διαμέτρους σωλήνα [13-15]. Οι BN νανοσωλήνες απαρτίζουν διηλεκτρικό ή ημιαγωγίμο υλικό (με n- ή p-προσμίξεις)[16].

Στην γενική περίπτωση, καθώς η διάμετρος ενός νανοσωλήνα αυξάνει, το πλάτος του ενεργειακού χάσματος τείνει να φτάσει ασύμπτωτα την τιμή ενός επίπεδου φύλλου. Συνεπώς δεδομένου ότι η διάμετρος μειώνεται το χάσμα στους νανοσωλήνες άνθρακα εξαφανίζεται, αντίθετα όμως στους BN και MeS_2 νανοσωλήνες υφίσταται πάντα ένα ενεργειακό χάσμα κατωφλίου. Ωστόσο, οι συγκεκριμένοι τύποι μπορούν να μετατραπούν ώστε να προκύψουν ημιαγωγοί με n- και p-προσμίξεις. Πράγμα που ανοίγει ένα ευρύ φάσμα δυνατοτήτων για τον έλεγχο των ιδιοτήτων τέτοιων ανόργανων νανοσωλήνων.

Ο σχηματισμός GaSe νανοσωλήνων είχε προβλεφθεί θεωρητικά πριν ακόμη από τη δημιουργία τους [17]. Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού GaSe NT μειώνεται με τη μείωση της διαμέτρου του νανοσωλήνα. Δεδομένου ότι η ενέργεια των δεσμών των εξιτόνιων στο GaSe αυξάνεται με τη μείωση των διαστάσεων του συστήματος, οι GaSe NT προσφέρουν πρόσφορο έδαφος για την περαιτέρω εξέταση των εξιτονίων. Επιπλέον, μπορεί να θεωρηθεί η ύπαρξη των ημιαγωγών νανοσωλήνων από GaS, InS, κλπ., δεδομένου ότι αυτοί οι χαλκογώνοι έχουν την ίδια δομή με το GaSe.

Σύμφωνα με τον Decker υπάρχουν ακόμα μεγάλα περιθώρια μελέτης για την ηλεκτρική συμπεριφορά των νανοσωλήνων και ιδιαίτερα των ανόργανων (non carbon). Ως παράδειγμα ανέφερε την παρεμβολή βρόμιου και καλίου ή και κράματος βορίου σε CNTs τα οποία αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά ένα συντελεστή της τάξης του δέκα περίπου, πράγμα που χρήζει επιπλέον μελέτης [18].

4.3.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες νανοσωλήνων

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες νανοσωλήνων παραμένουν σε μεγάλο βαθμό αδιερεύνητες, ωστόσο από γενικές εκτιμήσεις μπορούν σίγουρα να συναχθούν τα παρακάτω: Η θερμοχωρητικότητα C_V των νανοσωλήνων θα πρέπει να είναι υψηλή κι αυτό λόγω του μεγάλου φάσματος των χαρακτηριστικών δονήσεων και της ταχύτητας των μεταφορέων θερμότητας (ηλεκτρόνια, τα φωνόνια, μανιόν) V_C κατά μήκος του

άξονα του νανοσωλήνα. Εάν οι νανοσωλήνες είναι προσανατολισμένοι με τον άξονά τους κατά μήκος των μεταφερόμενων θερμικών κυμάτων, λοιποί παράγοντες είναι δευτερεύουσας σημασίας για την θερμική αγωγιμότητα του NT. Ως εκ τούτου, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας των νανοσωλήνων $K=1/3*C_V*\rho*V_C*\lambda$ πρέπει να είναι πολύ υψηλός. Κατά συνέπεια, νανοσωλήνες με μεγάλη περιοχή εσωτερικής επιφάνειας και υψηλό συντελεστή K φαίνονται να είναι πολύ καλά θερμο-εξαγωγικά (heat extracting) νανοϋλικά.

Η θερμοκρασία Debye των non carbon NTs μπορεί να υπολογιστεί από τη μέγιστη συχνότητα ω_{max} στο φάσμα φωνονίου: $h\omega_{max} = k_B*\Theta_D$ όπου k_B είναι η σταθερά Boltsmann. Θέτοντας για h-BN ω_{max} = 1380 cm^{-1}, παίρνουμε για BN νανοσωλήνες Θ_D = 1985 K, δηλαδή η θερμοκρασία Debye των νανοσωλήνων είναι πολύ υψηλή. Επεξηγηματικά αναφέρεται ότι ο Debye ανέπτυξε μέθοδο για την εκτίμηση της συνεισφοράς των φωνονίων στην ειδική θερμότητα (θερμοχωρητικότητα ή θερμική χωρητικότητα) στα στερεά. Η θερμοκρασία Debye είναι η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να αποκτήσει ένα στερεό και να διατηρεί παράλληλα ίδια συχνότητα και φάση στις ταλαντώσεις των δομικών του στοιχείων.

4.3.3 Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνων

Από τις πιο χρήσιμες, είναι οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Οι οποίες έχουν μελετηθεί πειραματικά και βοήθησαν στο να υλοποιηθεί η μοντελοποίηση βάση της μοριακής δυναμικής (molecular dynamics). Το μέτρο ελαστικότητας στην εν λόγω μοντελοποίηση υπολογίζεται από την εξίσωση [19-21]:

$$Y = (1/V_0)\,(d^2E/d\varepsilon^2)_{\varepsilon=0},$$

όπου $V_0 = s_a l_1$ είναι ο όγκος ισορροπίας με $s_a = 1/\rho_a$ να είναι η επιφάνεια ανά άτομο, l_1 το πάχος της επιφάνειας, E η συνολική ενέργεια των στοιχείων και των δυνάμεων που επιδρούν και ε η σχετική παραμόρφωση.

Υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν ορισμένες τιμές του μέτρου ελαστικότητας από υπαρκτές, πραγματικές ενώσεις καθώς και από υποθετικούς νανοσωλήνες πυριτίου και φωσφόρου. Τα αποτελέσματα παρατίθενται κατά φθίνουσα σειρά παρακάτω:

C (~ 1200 GPa) → BC3 (~ 900 GPa) → BN(~ 800 GPa) → C3N4 (~ 600 GPa) → P (~ 280 GPa) → SiH (~ 70 GPa) → Si (~ 60 GPa).

Παρατηρούμε ότι η τιμή για το πυρίτιο είναι πολύ χαμηλότερη από ό, τι για τους C- και BN νανοσωλήνες, το οποίο πιθανώς οφείλεται στα χαρακτηριστικά της μεθοδολογίας υπολογισμού και στις διατομικές παραμέτρους. Οι υπολογισμένες τιμές του Y δείχνουν μια γενική τάση των σταθερών ελαστικότητας να μειώνονται με τη μείωση της διαμέτρου των chair BN νανοσωλήνων και το αντίστροφο για τους τύπου zigzag NTs.

Μια επιπλέον χαρακτηριστική ιδιότητα των νανοσωλήνων είναι η ευελιξία τους. Αν λυγιστούν έως και σε γωνία 120 ° μπορούν να ανακτήσουν πάλι το σχήμα τους, αλλά κατά την περιστροφή τους αλλάζουν σε ελικοειδή μορφή και βρόχους. Επίσης, ρωγμές μπορούν να δημιουργηθούν από συμπίεση του άξονα.

Εικόνα 4.7-Αλλαγή μορφής νανοσωλήνα

Πηγή: http://nanoall.blogspot.com/2011/04/dissolution-of-carbon-nanotubes.html

Οι διχαλκογώνοι νανοσωλήνες τύπου 2H-MoS_2 θα πρέπει να είναι αποτελεσματικά λιπαντικά όπως αναφέρει ο Tenne [22] κι αυτό γιατί κατά τη διαδικασία τριβής δεν γλιστρούν, αλλά περιστρέφονται, δηλαδή λειτουργούν σαν νανο-ρουλεμάν. Αυτό μειώνει σημαντικά το συντελεστής της τριβής και φθοράς. Επιπλέον, η απουσία ελεύθερων σπασμένων δεσμών στα στρώματα (λόγω τριβής),

εμποδίζει την οξείδωση, ως εκ τούτου οι νανοσωλήνες και τα νανοσωματιδία αυτού του τύπου καθίστανται χημικά αδρανή και σταθερά [22] .

4.3.4 Κβαντικές ιδιότητες νανοσωλήνων

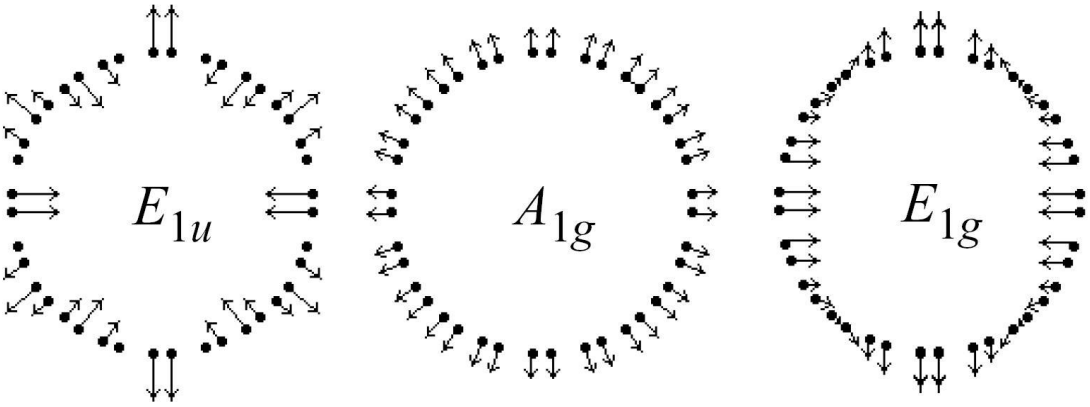
Οι νανοσωλήνες μπορούν να χαρακτηριστούν ως μοναδικά κβαντικά αντικείμενα [18] κι αυτό γιατί οι διάμετροί τους είναι μικρότερες από το μήκος κύματος ενός ηλεκτρονίου τους, d <λe, ενώ παράλληλα το μήκος τους είναι μακροσκοπικό. Η φάση της συνάρτησης κύματος των ηλεκτρονίων εξαρτάται από το διάνυσμα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Συνεπώς η παρεμβολή κυμάτων σε ένα μαγνητικό πεδίο οδηγεί σε μεταβολές στην πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Πρόκειται για την Aharonov-Bohm επίδραση που εμφανίζεται με τη μορφή των μαγνητικών ταλαντώσεων των θερμοδυναμικών τιμών, των συντελεστών κίνησης, της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης υπεραγωγιμότητας Tc, και άλλων ιδιοτήτων. Στους σωλήνες αυτό συμβαίνει λόγω της κβαντικής παρεμβολής των ηλεκτρονικών κυμάτων που βρίσκονται γύρω από τον κύλινδρο με αντίθετες κατευθύνσεις [23].

Το μέγεθος των νανοσωλήνων αυξάνει τις δυνατότητες για τη δημιουργία, το χειρισμό και τον έλεγχο ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων σε φωτονικά κρύσταλλα N-NT. Η συχνότητα συντονισμού νανοσωλήνων ($\nu = c / \lambda$, όπου $\lambda = 2d/l$, $l = 1, 2, ...$) εμπίπτει στο εύρος 1.015 - 1,5 · 1017 Hz για NT με διάμετρο 300 και 1 nm αντίστοιχα, γεγονός που καθιστά δυνατό να χρησιμοποιηθούν οι νανοσωλήνες ως κυλινδρικά αντηχεία των λέιζερ στο υπεριώδες φάσμα.

4.3.5 Άλλες ιδιότητες νανοσωλήνων

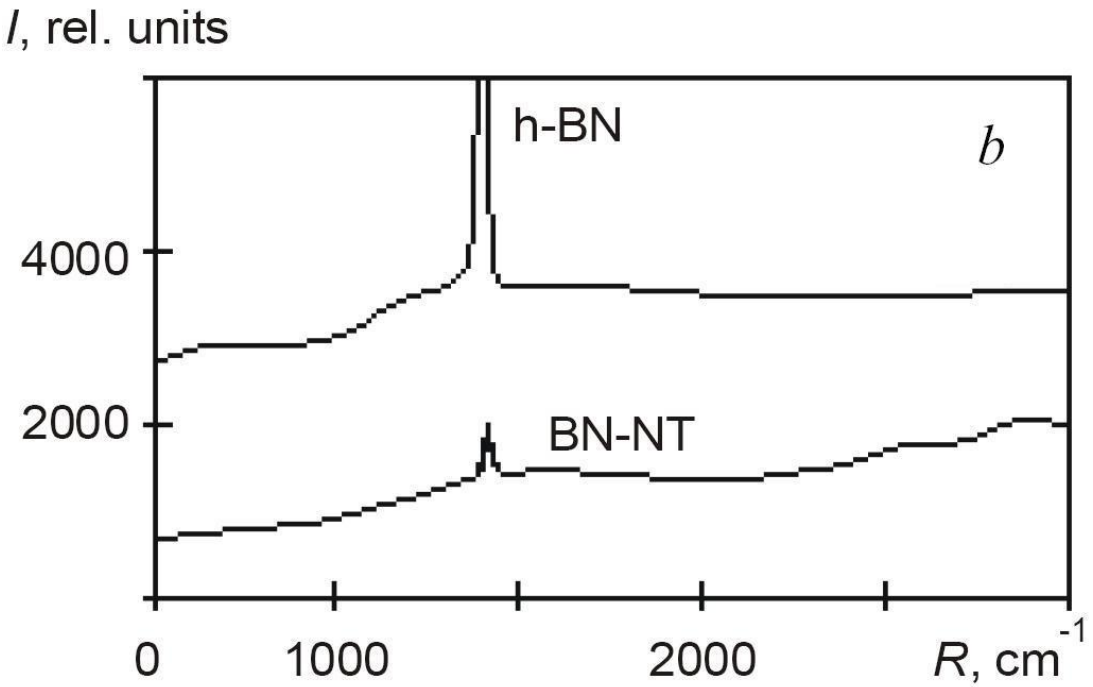
Το φάσμα φωνονίων ενός νανοσωλήνα εμφανίζει 1D (μονοδιάστατα) χαρακτηριστικά, όπως στη λειτουργία «breathing» που είναι ακτινωτή, ή την «acoustic twisting». Παρακάτω δίνεται εικόνα με αναπαράσταση ορισμένων περιπτώσεων ακτινωτών δονήσεων.

Επιπλέον, η ισχυρή αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωνονίων σε 1D σύστημα προκαλεί ένα ασυνήθιστο φάσμα συντονισμού Raman [24].



Εικόνα 4.8-Σχηματικό διαγράμματα των ακτινικών δονήσεων NT: «silent», «breathing», «squashed»
Πηγή: [23]

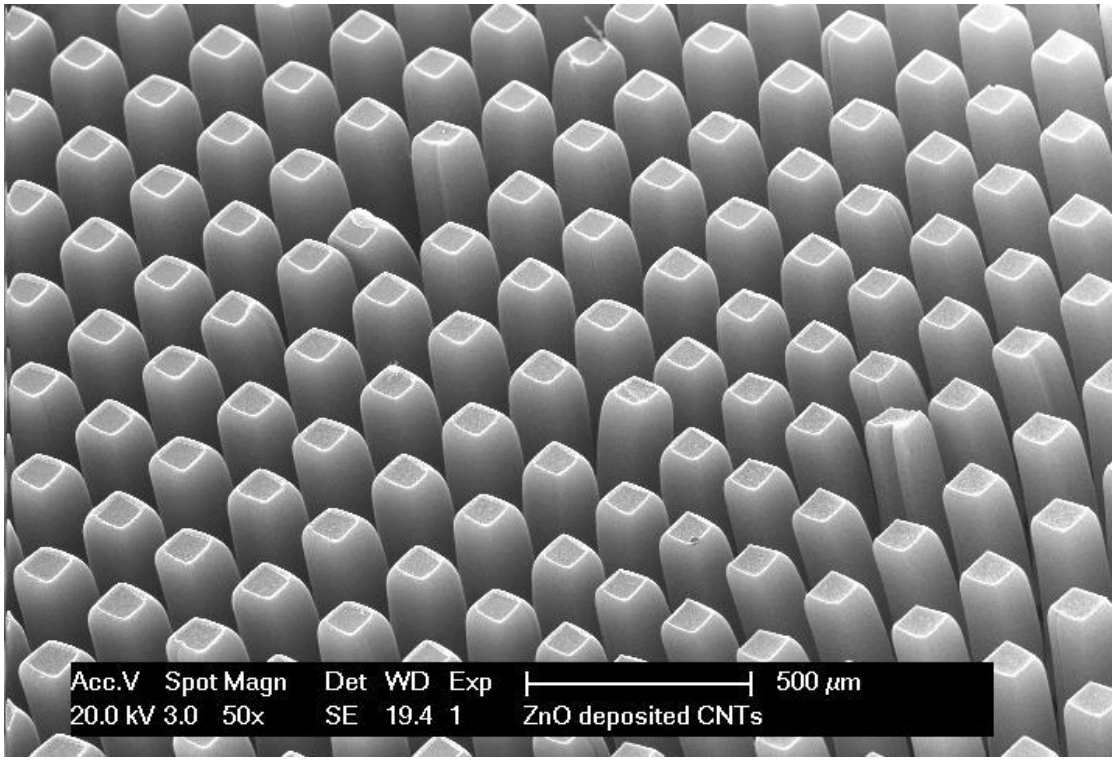
Το φάσμα Raman ενός BN νανοσωλήνα φαίνεται στο σχήμα. Παρακάτω.



Εικόνα 4.9-Raman φάσμα ενός BN νανοσωλήνα
Πηγή: [23]

Η μετατόπιση (~ 1367 cm^{-1}) κάνει τη h-BN σκόνη να έχει δομή όμοια με αυτήν των νανοσωλήνων BN [23]. Αναφερόμενη στις ιδιότητες των φωνονίων και το φάσμα τους, επισημάνουμε ότι τα φωνόνια διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές από τις φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων κι όχι μόνο, συμπεριλαμβανομένων της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Μια ακόμη ενδιαφέρουσα ιδιότητα των νανοσωλήνων είναι η υπεραγωγιμότητα. Εάν νανοσωλήνες τοποθετηθούν σε δέσμη, αυτό οδηγεί κατά κανόνα στην ενίσχυση της αγωγιμότητας. Έτσι οι BC_3 NTs που είναι ημιαγωγοί γίνονται μεταλλικοί [25] και μεταλλικοί νανοσωλήνες άνθρακα γίνονται υπεραγώγιμοι[26,27].



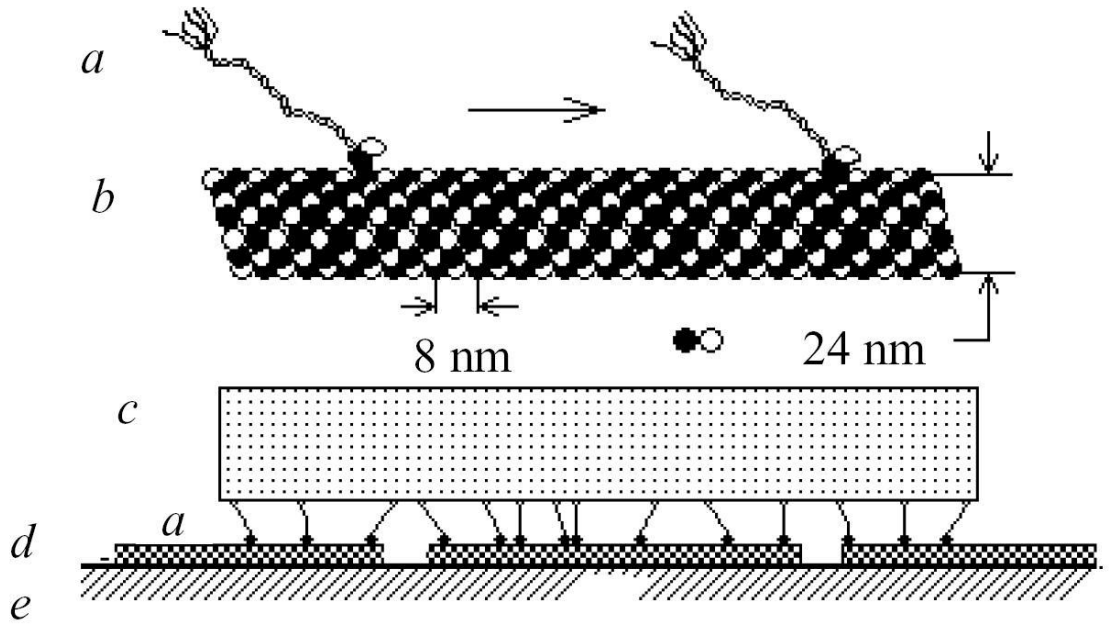
Εικόνα 4.19-Στοιχισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα

Πηγή: http://www.chemie.tu-darmstadt.de/schneider/forschung_aks/devicestructures_aks/dscnt_aks.en.jsp

Η εξαιρετικά μικρή ακτίνα στην άκρη των non Carbon NTs, καθώς και το υψηλό σημείο τήξης δείχνουν ότι διαθέτουν ιδιότητες υψηλών εκπομπών, πράγμα που μπορεί να είναι χρήσιμο στις εκπομπές επίπεδων οθόνων με μέγιστη ανάλυση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μεταξύ των πολλών ανόργανων (non carbon) νανοσωλήνων υπάρχει και μια μοναδική ειδική κατηγορία με νάνο- και μικροσωλήνες που δημιουργήθηκε από φυσικές πρωτεΐνες. Στο σχήμα παρακάτω

απεικονίζεται ένα παράδειγμα νανοσωλήνα πρωτεΐνης που δημιουργήθηκε από τη συγκέντρωση κινεσινιών, που είναι σωληνοειδή κύτταρα πρωτεΐνης [28]. Από σκοπιά της μηχανικής, η κινεσίνη μπορεί να θεωρηθεί ως ένας βηματικός κινητήρας, ο οποίος έχει την ιδιότητα να μετατρέπει χημική ενέργεια σε μηχανική [23].



Εικόνα 4.11-Νανοσωλήνας από πρωτεΐνη
Πηγή:[23]

Στο παραπάνω σχήμα διακρίνουμε στο (b) το νανοσωλήνα στο (a) τις κινεσίνες στο (c) βρίσκεται microchip που τροφοδοτείται από βιοενέργεια. Το οποίο κινείται με τη βοήθεια μικροσωλήνων (d) που είναι διανεμημένοι επί μιας επιφάνειας (e).

Από την παραπάνω ανάλυση έγινε εμφανές πόσο διευρυμένες είναι οι ιδιότητες των νανοσωλήνων. Ειδικότερα στους ανόργανους νανοσωλήνες όπου το πεδίο έρευνας δεν έχει εξαντληθεί.

4.4 Βιβλιογραφία

1. http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/

2. S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang and W.A. de Heer, 1998, *Carbon nanotube quantum resistor,* Science 280 1744΄

3. http://composite.about.com/library/PR/2000/blwustl1.htm

4. J. Hone, M. Whitney, A. Zettle, Synthetic Metals, 103 2498 (1999)

5. http://hone.mech.columbia.edu/pdf/hone_thermal_ency_nano.pdf

6. Hone, J.; Batlogg, B.; Benes, Z.; Johnson, A.T.;ν Fischer, J.E. *Quantized phonon spectrum of singlewall νcarbon nanotubes*. Science 2000, 289, 1730– 1733.

7. Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P.L. *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes.* Phys. Rev. Lett. 2001, 8721, art. no. 215502.

8. Jerzy Bernholc, Christopher Roland and Boris I Yakobson, 1997, *Nanotubes*, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2:706-715

9. M. Treacy, T. Ebbesen, J. Gibson, "*Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*", Nature 381, 678–680 (1996)

10. S. Belluci,2005, *Carbonnanotubes: physics and applications*, Phys. Stat. Sol (c) 2 (1), 34

11. Stephanie Reich,Christian Thomsen,Janina Maultzsch, 2004, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties.* Willey-VCH verlag Gmbh & Co KGaA

12. J.A Fagab, J.R Simpson, B. J. Bauer, S. H. de Paoli Racerda, M. L. Becker, J. Chum, K.B. Migler, A.R. Hight Walker and E.K. Hobbie, 2007, *Length-dependend optical effectsin single wall carbon nanotubes*, J. Am. Chem. Soc. 129, 10607

13. G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, et al., "*Structure and electronic properties of MoS2 nanotubes,*" Phys. Rev.Lett., 85, 146-149 (2000).

14. G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, et al., "*On the electronic structure of WS2 nanotubes*," Solid St. Commun.,114, 245-248 (2000).

15. G. Seifert, H. Terrones, M, Terrones, and T. Frauenheim, "*Novel NbS2 nanotubes*," Solid St. Commun., 115,635-638 (2000).

16. P. N. D'yachkov, O. M. Kepp, and A. V. Nikolaev, "*Augmented cylindrical wave method in the theory ofelectronic structure of quantum nanowires*," Macromol. Symp., 136, 17-24 (1998).

17. M. Cote, M. L. Cohen, and D. J. Chadi, "*Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes,*" Phys. Rev. B, 58, No. 8, R4277-R4280 (1998).

18. C. Dekker, "*Carbon nanotubes as molecular quantum wires*," Phys. Today, 52, No. 5, 22-28 (1999).

19. V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, G. S. Oleinik, et al., "*Boron nitride analogues of fullerenes (thefulborenes), nanotubes and fullerites (the fulborentes),*" J. Solid St. Chem., 154, 214-222 (2000).

20. E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, "*Elastic properties of single-wall nanotubes*," Appl. Phys. A,68, 287-292 (1999).

21. E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, "*Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes*,"Phys. Rev. Lett., 80, No. 20, 4502-4505 (1998).

22. L. Rapoport, Yu. Bilile, Y. Feldman, et al., "*Hollow nanoparticles of WS2 as potential solid-state lubricants*," Nature, 387, 781-783 (1997).

23. V. V. Pokropivnyi,2002, *Nanostructured Materials - Non-Carbon Nanotubes (Review). Iii. Properties And Applications,* Plenum Publishing Corporation 123 Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 41, Nos. 3-4, 2002

24. M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, "*Phonons in carbon nanotubes*," Advances in Physics, 49, No. 6, 705-814(2000).

25. X. Blase, J.-Ch. Charlier, A. De Vita, and R. Car, "*Theory of composite BxCyNz nanotube heterojunctions*,"Appl. Phys. Lett., 70, No. 2, 197-199 (1997).

26. B. Ruelet, A. Yu. Kasumov, M. Kociak, et al., "*Acoustoelectric effects in C-NTs*," Phys. Rev. Lett., 85, No. 13,2829-2832 (2000).

27. M. Kociak, A. Yu. Kasumov, S. Gueron, et al., "*Superconductivity in ropes of single-walled C-NTs*," Phys.Rev. Lett., 86, No. 11, 2416-2419 (2001).

28. L. Limberis and R. J. Stewart, "*Toward kinesin-powered nanodevices*," Nanotechnology, 11, No. 2, 47-51(2000).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Εφαρμογές και Χρήσεις Νανοσωλήνων

Περιεχόμενα

5.1 Εισαγωγή

5.2 Εφαρμογές Νανοσωλήνων

5.2.1 Εφαρμογές Νανοσωλήνων στην Ιατρική

5.2.2 Εφαρμογές Νανοσωλήνων στην Ηλεκτρονική

5.2.3 Εφαρμογές Νανοσωλήνων ως μέσω αποθήκευσης

5.2.4 Μηχανικές εφαρμογές Νανοσωλήνων

5.2.5 Εφαρμογές Νανοσωλήνων ως σύνθετο υλικό

5.2.6 Λοιπές Εφαρμογές Νανοσωλήνων

5.3 Χρήσεις νανοσωλήνων

5.4 Βιβλιογραφία

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο τέσσερα αναφέρθηκαν οι σημαντικότερες ιδιότητες των νανοσωλήνων, το φάσμα των οποίων όπως αποδείχτηκε είναι ιδιαίτερα ευρύ. Η πλειάδα αυτή των ιδιοτήτων καθιστά τους νανοσωλήνες δυνητικά, ως υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές. Έχουμε τονίσει ότι η επιστήμη της νανοτεχνολογίας γενικά, βρίσκεται σε εξέλιξη. Ως εκ τούτου υπάρχουν πολλές πτυχές της, που είτε δεν έχουν ανακαλυφθεί ακόμα, είτε δεν έχουν βρει ακόμα την κατάλληλη χρήση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του γεγονότος μπορεί να θεωρηθεί η θεωρητική ανακάλυψη νανοσωλήνα πριν την πειραματική κατασκευή του ή η μοντελοποίηση των ιδιοτήτων βάση της δομής του, χωρίς πειραματική επαλήθευση.

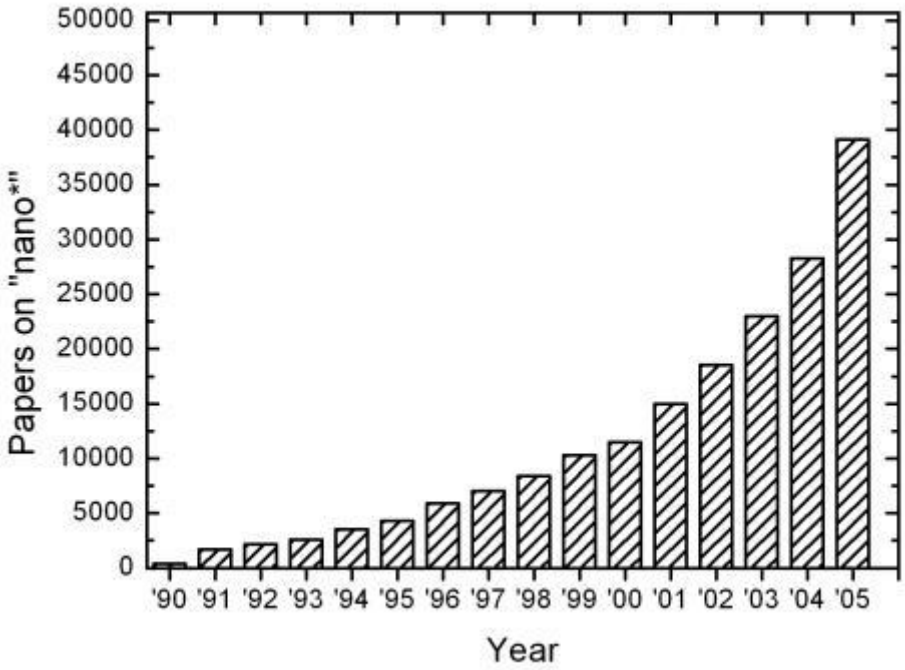
Η ιδιαιτερότητα και μοναδικότητα της δομής των νανοσωλήνων είναι που τους προσδίδει τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες και ανάλογες είναι και οι εφαρμογές και οι πιθανές χρήσεις τους. Οι δυνατότητες που έχουν τα νανοϋλικά έχουν χαρακτηριστεί ως απεριόριστες και η απορρόφηση που έχουν σε διαφορετικά πεδία της επιστήμης και σε εφαρμογές έχουν κάνει πολλούς να θεωρούν ότι «Οι νανοσωλήνες θα μπορούσαν μια ημέρα να γίνουν η βάση όλων των επιστημών ».

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξετάσουμε τις βασικότερες εκ των χρήσεων που συναντάμε σήμερα καθώς και ορισμένες που διαφαίνεται ότι θα καθιερωθούν μελλοντικά. Οπωσδήποτε οι νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν μελετηθεί και εκτενέστερα, έχουν βρει ήδη πλειάδα εφαρμογών στις οποίες και θα αναφερθούμε παρακάτω, ωστόσο θα εστιάσουμε την προσοχή μας στους ανόργανους νανοσωλήνες, οι οποίοι και αυτή με τη σειρά τους καθιερώνονται.

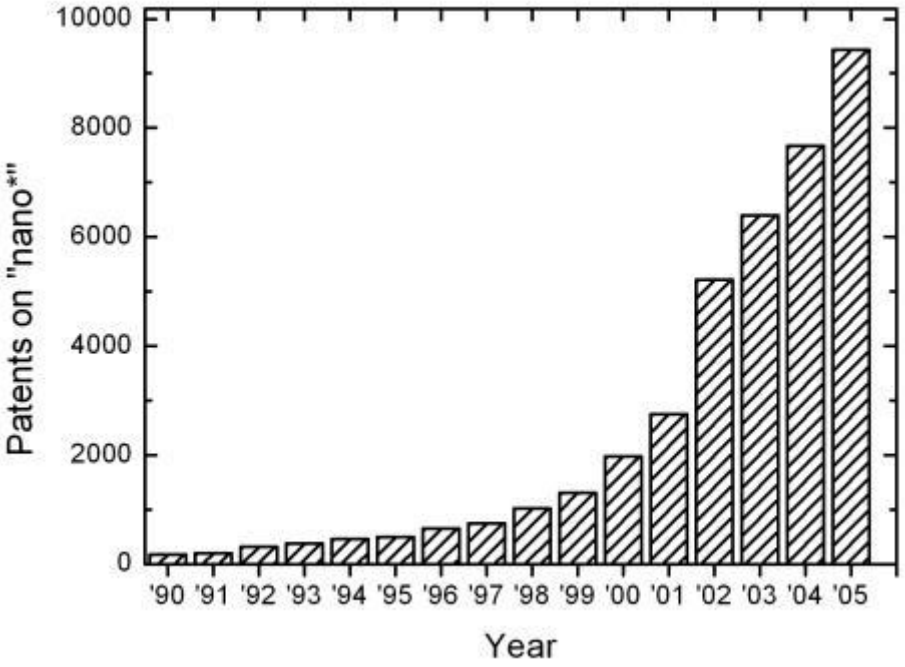
5.2 Εφαρμογές Νανοσωλήνων

Η αυξανόμενη τάση ενασχόλησης τόσο σε ερευνητικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο εφαρμογών, είναι γεγονός που δεν μπορεί να αμφισβητηθεί. Πράγμα που σημαίνει ότι το πεδίο της νανοτεχνολογίας ως οντότητα από μόνο του διευρύνεται και ειδικεύεται. Παρακάτω δίνονται δυο γραφικές παραστάσεις που δείχνουν ακριβώς αυτή τη τάση. Παρατηρούμε ότι το ενδιαφέρον είναι ανάλογο τόσο σε ακαδημαϊκούς

κύκλους με τη μορφή δημοσιεύσεων όσο και σε πρακτικό επίπεδο εφαρμογών, με τη μορφή πατέντων.

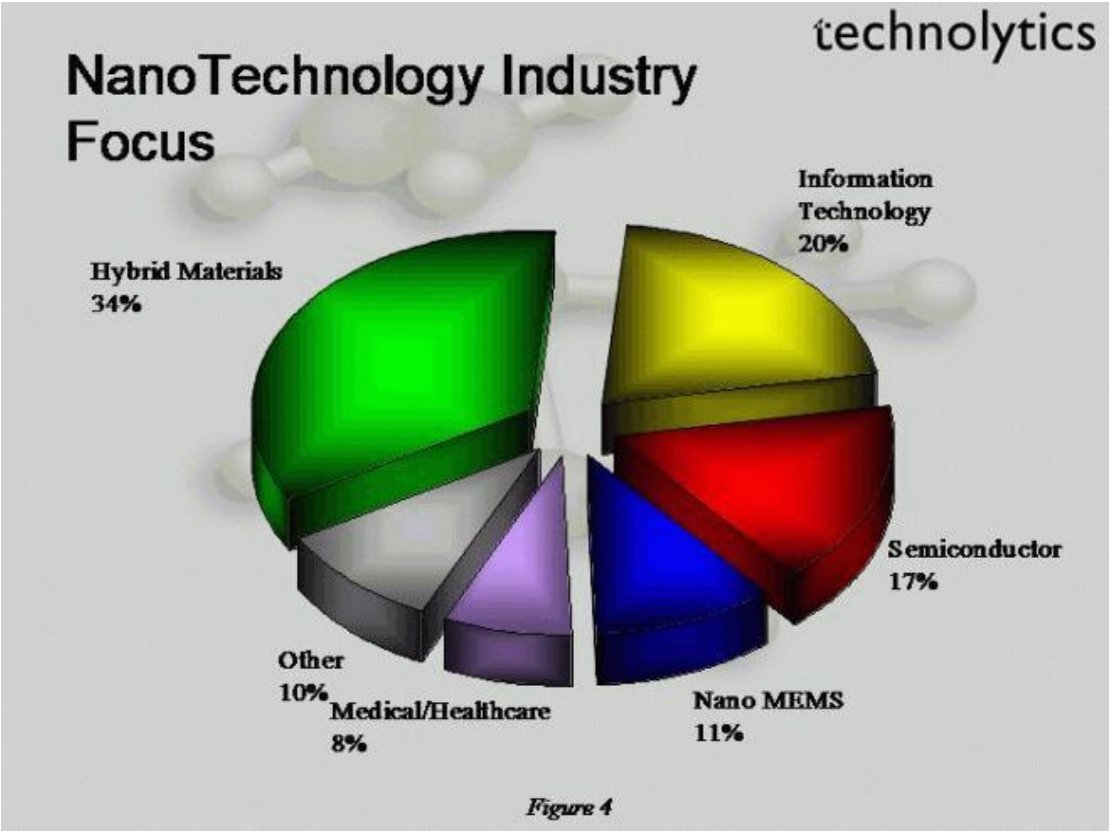


Εικόνα 5.1-Δημοσιεύσεις αναφορικά με νανοτεχνολογία
Πηγή: http://www.metacel.ugent.be/whatisnano.html



Εικόνα 5.2-Πατέντες αναφορικά με νανοτεχνολογία
Πηγή: http://www.metacel.ugent.be/whatisnano.html

Λόγω του μεγέθους των εφαρμογών και τις πλειάδας των περιπτώσεων θα πραγματοποιήσουμε μια κατηγοριοποίηση των τομέων όπου βρίσκουν εφαρμογή οι νανοσωλήνες. Στη συνέχεια, αφού πρώτα αναλύεται το ευρύτερο πεδίο θα εστιάσουμε στην εφαρμογή των νανοϋλικών. Αξίζει να σημειωθεί η κατηγοριοποίηση που έγινε από το περιοδικό Directions Magazine, το οποίο και αποτυπώνει την ποσοστιαία ενασχόληση της βιομηχανίας με συγκεκριμένους τομείς της νανοτεχνολογίας.



Εικόνα 5.3-Ποσοστιαία πεδία ενασχόλησης με νανοτεχνολογία της βιομηχανίας
Πηγή: http://www.directionsmag.com/articles/nanotechnology-and-the-fight-against-terrorism/123894

5.2.1 Εφαρμογές Νανοσωλήνων στην Ιατρική

Η χρήση της νανοτεχνολογίας στην ιατρική προσφέρει πολλές και πολύ ενδιαφέρουσες δυνατότητες. Ορισμένες από αυτές είναι στο στάδιο της σύλληψης ακόμα, δηλαδή υπάρχει η θεωρία που της υποστηρίζει ωστόσο δεν έχει πραγματοποιηθεί η υλοποίηση τους, και άλλες έχουν γίνει πραγματικότητα και χρησιμοποιούνται σήμερα. Η νανοτεχνολογία στην ιατρική περιλαμβάνει εφαρμογές

νανοσωματιδίων και έχει επικρατήσει να αναφερόμαστε σ αυτήν με τον όρο νανοϊατρική [1].

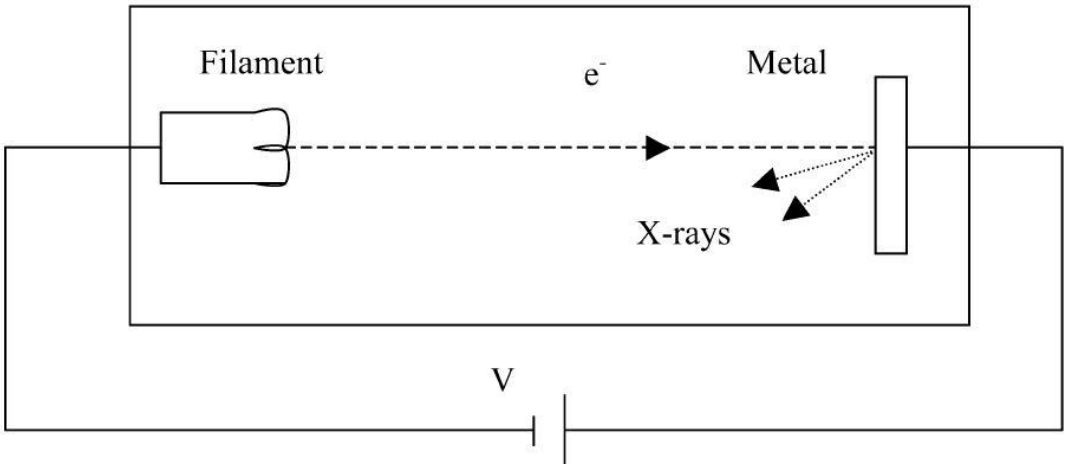
Αναφέρουμε ότι η είσοδος της νανοτεχνολογίας στην ιατρική είναι πολύ πρόσφατη και πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές είναι ακόμα στο στάδιο της εξέλιξης. Οι γκάμα των εφαρμογών όπως θα αναφερθεί παρακάτω είναι μεγάλη και μπορεί να αφορά διαφορετικά αντικείμενα. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι στους τομείς της βιοϊατρικής όπου γίνεται χρήση νανοσωλήνων σε ανθρώπινο σώμα (νανοτεχνολογία μπορεί να χρησιμοποιείται και σε ιατρικά μηχανήματα) γίνεται κατά κόρον χρήση CNTs κι όχι ανόργανων διότι μεγάλο μέρος του ανθρώπινου σώματος αποτελείται από άνθρακα και συνεπώς οι CNTs θεωρούνται γενικά ως ένα πολύ βίο-συμβατό υλικό. Κύτταρα μπορούν και αναπτύσσονται στους CNTs, συνεπώς φαίνεται να μην έχουν τοξική επίδραση σ' αυτά. Τα χαρακτηριστικά των τοιχωμάτων των CNTs οδηγούν επίσης σε βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως αγγειακές ενδοπροθέσεις, την ανάπτυξη νευρώνων και την ανάπλαση ιστού. Επίσης έχει δειχθεί πειραματικά ότι ένα μονό σκέλος του DNA μπορεί να συνδεθεί με ένα νανοσωλήνα, πράγμα που μπορεί να βρει μελλοντικά εφαρμογές στη γονιδιακή θεραπεία [2-4].

Εκτός από τις εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται υλικά νανοσωλήνων όπως στην χορήγηση φαρμάκων, σε διάφορες τεχνικές θεραπείας, διαγνωστική ή και ανάπλαση [5], υπάρχουν και εφαρμογές στη νανοϊατρική όπου χρησιμοποιούμε κάποιον μηχανισμό ή κατασκευή αποτελούμενη από νανοϋλικά.

Έτσι αναφέρουμε ως παραδείγματα του Dai [6] όπου πραγματοποιήθηκε εφαρμογή νανοσωληνών άνθρακα για καταπολέμηση του καρκίνου. Αναφέρεται εμφύτευση μικροσκοπικών νανοσωλήνων άνθρακα σε καρκινικά κύτταρα, τα οποία ακολούθως εκτέθηκαν σε ακτινοβολία στο εγγύς υπέρυθρο ή λέιζερ. Λόγω των θερμικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων αναπτύχθηκε πολύ υψηλή θερμοκρασία που κατέστρεψε τα καρκινικά κύτταρα, ενώ τα υγιή κύτταρα χωρίς εμφυτευμένους νανοσωλήνες παρέμειναν αβλαβή. Για να επιτευχθεί η εμφύτευση των νανοσωλήνων εκλεκτικά στα καρκινικά κύτταρα προσδέθηκαν στην επιφάνεια τους μόρια φυλλικού οξέως δεδομένου ότι αντίθετα απ' ότι συμβαίνει στα υγιή κύτταρα, η επιφάνεια των καρκινικών κυττάρων καλύπτεται με υποδοχείς φυλλικού οξέος [6,7].

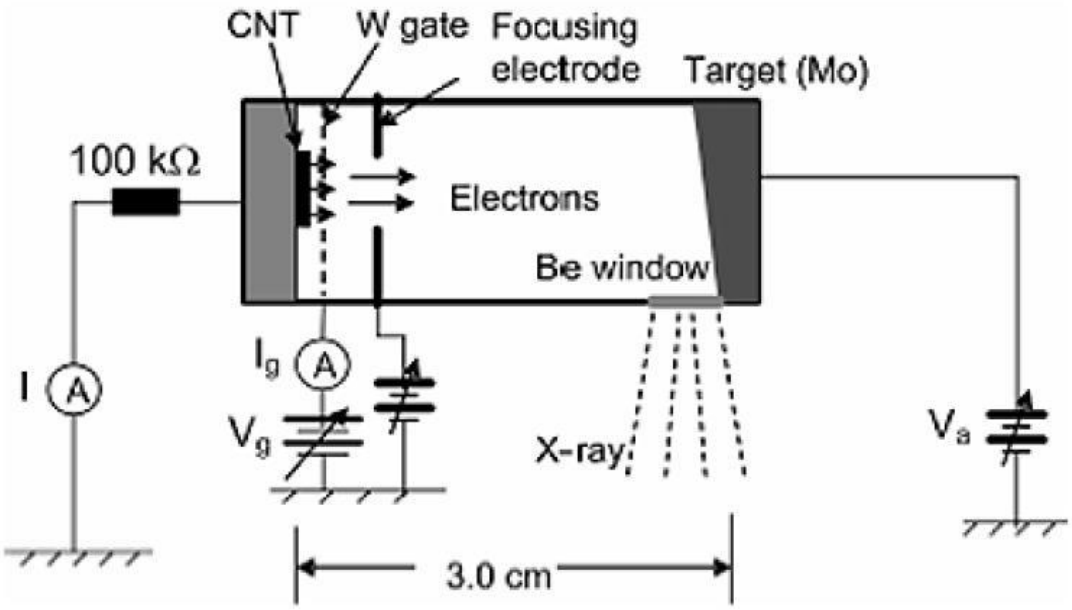
Αντίθετα με την παραπάνω περίπτωση που βρίσκεται ακόμα σε στάδιο έρευνας, είναι η υλοποίηση συσκευής παραγωγής ακτίνων Χ. Παρακάτω δίνεται αναπαράσταση μιας συμβατικής διάταξης, όπου απαιτείται ένας πομπός ηλεκτρονίων

τα οποία θα κατευθύνονται προς μια μεταλλική επιφάνεια, από την οποία ανακλώνται οι ακτίνες Χ.



Εικόνα 5.4-Συμβατική συσκευή παραγωγής ακτινών Χ
Πηγή:

Σε υπάρχουσα εφαρμογή έχει γίνει χρήση υλικού νανοσωλήνων για την εκπομπή ηλεκτρονίων. Για την ακρίβεια χρησιμοποιήθηκε CNT και τα αποτελέσματα δικαιώνουν πλήρως την επιλογή νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα ο χρόνος ανταπόκρισης ήταν πολύ μικρότερος, επιτυγχάνοντασ μεγαλύτερη ακρίβεια και μικρή κατανάλωση ισχύος. Επιπλέον έχει αποδειχτεί η μακροζωία της συσκευής και επίσης έχει και κοστολογικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μηχανημάτων. Παρακάτω απεικονίζεται σχηματικά η συσκευή [8].



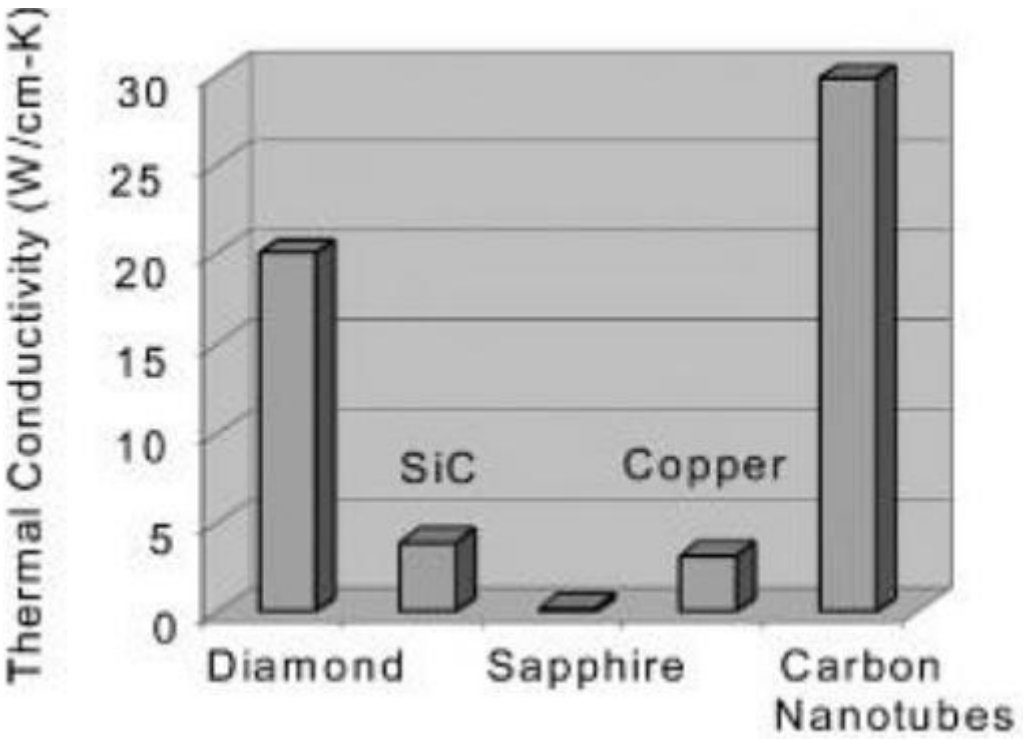
Εικόνα 5.5-Συσκευή παραγωγής ακτινών Χ με CNT
Πηγή:

Παρόλο που οι περισσότερες βιοϊατρικές εφαρμογές νανοσωλήνων είναι με άνθρακα επισημάνουμε ότι και οι non carbon NTs εισχωρούν στο χώρο όπως έγινε με τους TNTs. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η παραγωγή υλικού ιδανικό για τα εμφυτεύματα, σε τομείς όπως η οδοντιατρική και ορθοπεδική ιατρική. Κατά τη πειραματική διαδικασία οξειδώθηκε αρχικά το Ti και στη πορεία ακολουθήθηκε συγκεκριμένη διαδικασία για τη παραγωγή του TNT εμφυτεύματος. Συγκεκριμένα, η επιφάνεια του εμφυτεύματος έχει μια μικρο-πορώδη ή νανο-πορώδη δομή και προκαλεί την ανάπτυξη των οστών στους πόρους που υπάρχουν στην επιφάνεια του εμφυτεύματος. Μ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ισχυρός δεσμός μεταξύ του εμφυτεύματος και του ιστού των οστών [9].

5.2.2 Εφαρμογές Νανοσωλήνων στην Ηλεκτρονική

Οι εφαρμογές των νανοσωλήνων στην ηλεκτρονική είναι από τις σημαντικότερες και αριθμούν πολλές περιπτώσεις υλοποιήσεων. Σκοπός της νανοηλεκτρονικής είναι να βρει απαντήσεις για το πώς θα μπορούσε να αυξήσει τις δυνατότητες των ηλεκτρονικών συσκευών με εν δυνάμει μείωση της κατανάλωσης ενέργειας, ενώ η παράλληλη μείωση του βάρους ή και του όγκου τους θεωρείται επιπρόσθετο πλεονέκτημα. Στους στόχους μπορούν να αριθμηθούν η βελτίωση των οθόνων ηλεκτρονικών συσκευών, η αύξηση της πυκνότητας μνήμης των chip και η βελτίωση των τρανζίστορ που χρησιμοποιούνται σήμερα [1].

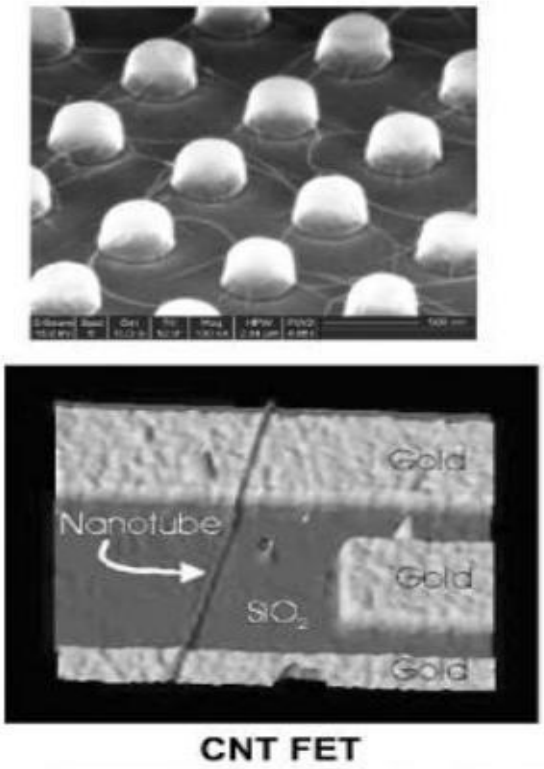
Η νανοηλεκτρονική εστιάζει στην παραγωγή ηλεκτρονικών στοιχείων όπως δίοδοι, LED, τρανζίστορ, FET κ.α από νανοϋλικα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ήδη έχουν βρεθεί νανοσωλήνες, για την ακρίβεια SWNTs με εξαιρετικές ιδιότητες που εύκολα μπορούν να συγκριθούν ποιοτικά με τα καλύτερα σύγχρονα χρησιμοποιούμενα υλικά [3]. Εκτός όμως των ηλεκτρικών ιδιοτήτων (αγωγιμότητα μετάλλων/ ημιαγωγών) που κάνουν τους νανοσωλήνες ιδανικά υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές σημαντικό ρόλο στις ηλεκτρονικές εφαρμογές έχει και η θερμική συμπεριφορά των χρησιμοποιούμενων υλικών. Η επόμενη γραφική παράσταση δείχνει τη διαφορά που έχουν σε θερμοχωρητικότητα οι CNTs με άλλα υλικά, μεταξύ των οποίων και ο χαλκός. Υπενθυμίζουμε ότι ένα από τα βασικότερα προβλήματα των μικροεπεξεργαστών σήμερα είναι η αύξηση της θερμοκρασίας τους με την αύξηση της εφαρμοζόμενης ισχύος [3].



Εικόνα 5.6-Θερμοχωρητικότητες

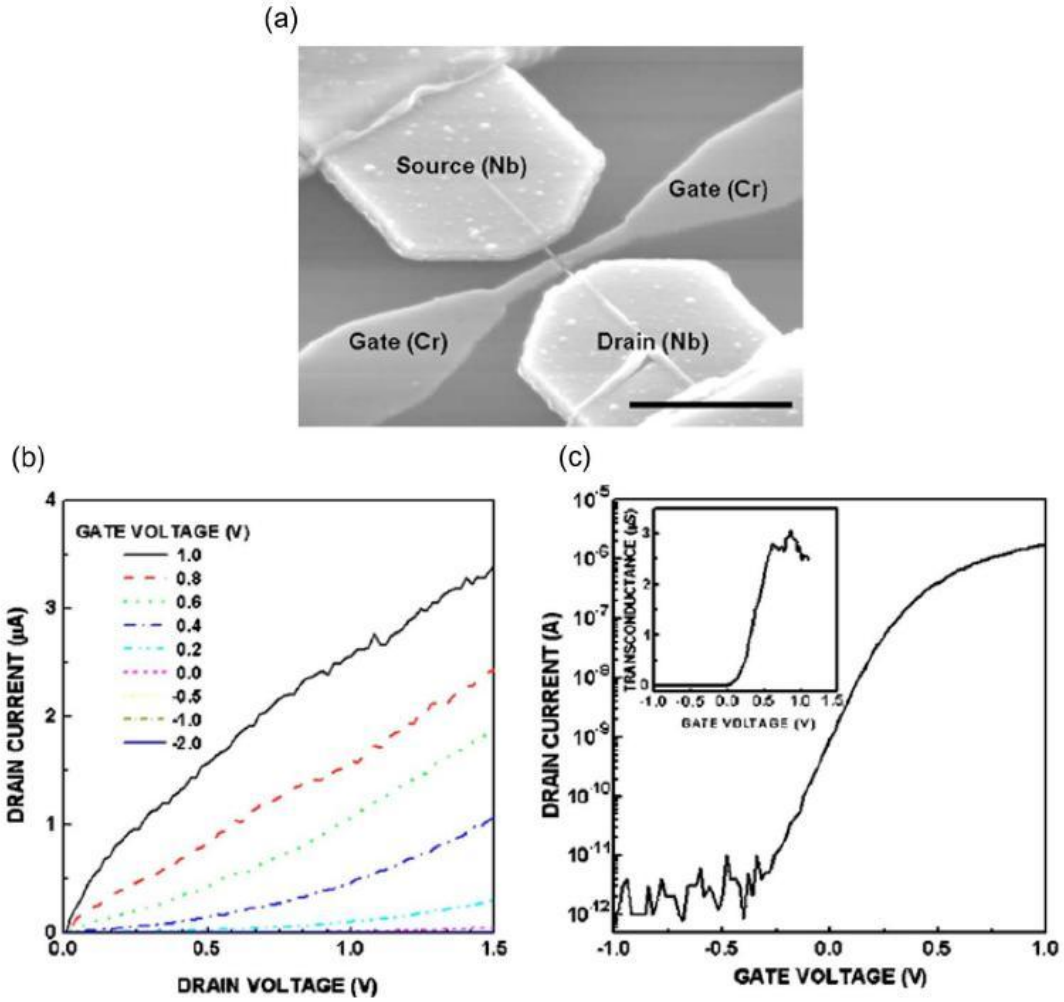
Πηγή: [3]

Μια εφαρμογή από CNT φαίνεται παρακάτω, στη δημιουργία FET.



Εικόνα 5.7-Εφαρμογή FET από CNT
Πηγή: 3

Όπως στα περισσότερα πεδία έτσι και στη νανοηλεκτρονική οι non carbon NTs υστερούν έναντι των CNTs σε εφαρμογές. Ωστόσο έχουν πραγματοποιηθεί υλοποιήσεις, που πιστοποιούν ότι μελλοντικά θα υπάρξουν εφαρμογές βασιζόμενες στους ανόργανους νανοσωλήνες. Θα αναφερθούμε σε πειραματική διαδικασία όπου κατασκευάστηκαν ηλεκτρονικά στοιχεία με βάση νανοσωλήνες ZnO και WS_2. Δημιουργήθηκε ένα υψηλής απόδοσης FET τύπου n. Το ZnO είναι ιδανικό δομικό νανοϋλικό για την παραγωγή αυτού του τύπου FET, και στον αντίποδα οι SWNTs είναι ιδανικοί για FETs τύπου p [10-12]. Παρακάτω απεικονίζεται το FET μαζί με γραφικές των χαρακτηριστικών του.

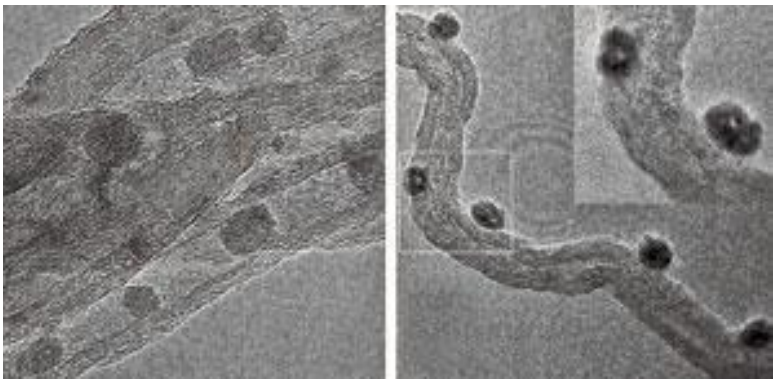


Εικόνα 5..8-ZnO MASFET και οι χαρακτηριστικές του
Πηγή:[13]

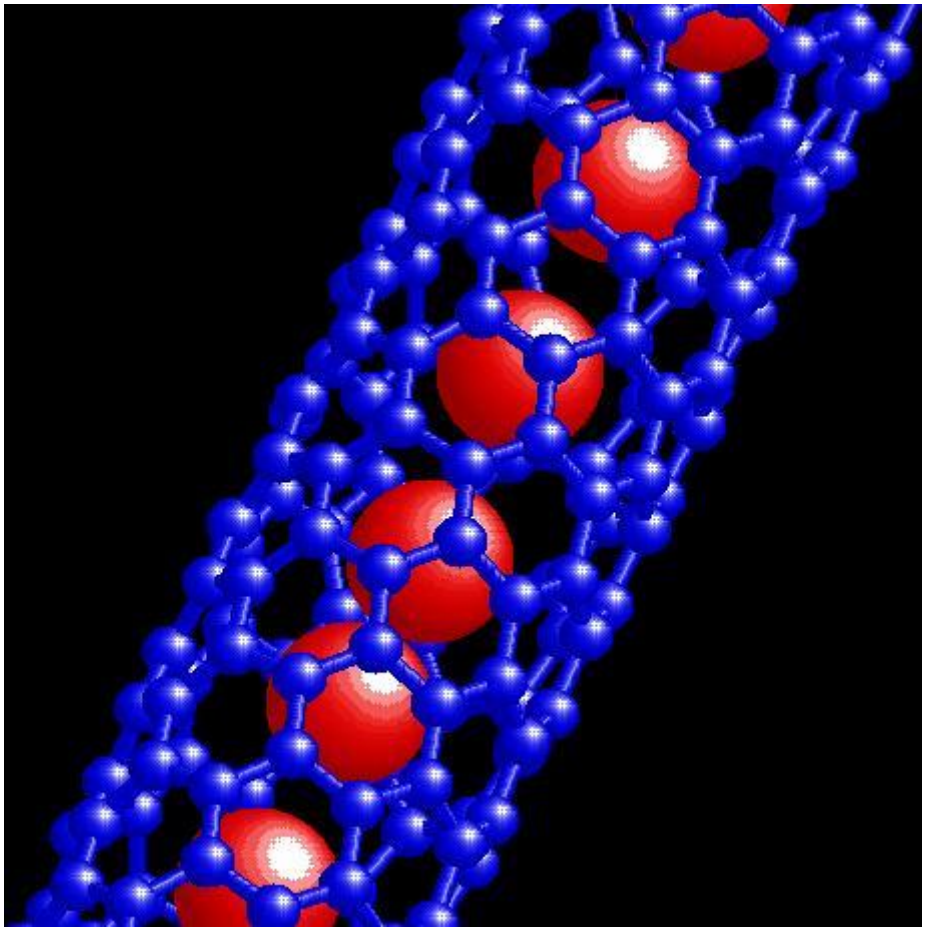
Από την ίδια ομάδα εργασίας παράχθηκε και φωτοευαίσθητο τρανζίστορ με βάση νανοσωλήνα WS_2. Τα φωτοτρανζίστορ ανιχνεύουν φως και είναι πιο ευαίσθητα από τις φωτοδιόδους. Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή τόσο αναλογικών όσο και ψηφιακών σημάτων. Το WS_2 λόγω των οπτικών του ιδιοτήτων μοιάζει ιδανικό για τη χρήση αυτή [13].

5.2.3 Εφαρμογές Νανοσωλήνων ως μέσων αποθήκευσης

Η αποθήκευση ατόμων στοιχείων μέσα σε ένα νανοσωλήνα πραγματοποιήθηκε αρκετά χρόνια μετά την ανακάλυψή τους, συγκεκριμένα το 1997 από τον Dillon [14,15]. Λόγω της χρησιμότητας της εφαρμογής έχουν γίνει πειραματικές μελέτες για την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ποσότητα αποθήκευσης. Παρατίθενται εικόνες όπου φαίνεται σχηματικά μια αναπαράσταση αποθήκευσης υδρογόνου καθώς και μια λήψη από μικροσκόπιο.



Εικόνα 5.9-Σωματίδια εντός νανοσωλήνα
Πηγή: http://pubs.acs.org/cen/news/86/i28/8628notw8.html



Εικόνα 5.10-Σωματίδια εντός νανοσωλήνα
Πηγή: http://puccini.che.pitt.edu/index2.html

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εξετάζονται ως μέσω για την παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας. Γραφίτης, ανθρακούχα υλικά και ανθρακονήματα χρησιμοποιούνται εδώ και δεκαετίες σε κυψέλες καυσίμου, σε μπαταρίες και άλλες ηλεκτροχημικές εφαρμογές [17]. Το ποσοστό της μεταφοράς ηλεκτρονίων σε ηλεκτρόδια άνθρακα καθορίζει την απόδοση των κυψελών καυσίμου και αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως τη δομή και τη μορφολογία του ανθρακικού υλικού που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια. Πειράματα έχουν επισημάνει ότι σε σύγκριση με τα συμβατικά ηλεκτρόδια άνθρακα, η μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται ταχύτερα σε νανοσωλήνες [18].

Η απόδοση νανοσωλήνων έχει βρεθεί να είναι ανώτερη από άλλες λύσεις ηλεκτροδίων άνθρακα όσον αφορά μια αντίδραση[18]. Οι MWNTs και SWNTs με καταλύτες μετάλλων (Pd, Pt, Ag) έχουν χρησιμοποιηθεί για ηλεκτροκατάλυση αντίδρασης οξυγόνου, πράγμα σημαντικό για τις κυψέλες καύσιμων [18]. Πολλές μελέτες έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες θα μπορούσαν να είναι εξαιρετικοί αντικαταστάτες των συμβατικών ηλεκτρόδιων με βάση τον άνθρακα [19-21]. Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν οι νανοσωλήνες εφάπτονται επί επιφάνειας ρουθηνίου (Ru) βρέθηκε να έχουν καλύτερη απόδοση στην υγρή φάση της αντίδρασης υδρογόνωσης της σιναμαλδεΰδης [21]

Στον τομέα της αποθήκευσης υλικών οι ανόργανοι νανοσωλήνες παίζουν σημαντικό ρόλο. Εκτιμάται ότι έχουν πιθανώς μεγαλύτερη χωρητικότητα συγκριτικά με τους νανοσωλήνες άνθρακα για την αποθήκευση του υδρογόνου και άλλων αερίων [22]. Άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα των non carbon NTs σ' αυτού του είδους εφαρμογές είναι οι σχηματισμοί των βοράνιων B_nH_n εντός και εκτός των BN-NT, ή ο σχηματισμός υδριδίου του τιτανίου TiH_{2-x} όπου το Ti αρχικά ενθυλακώνει νανοσωλήνες BN. Τα τελευταία καθιστούν τους BN-NT χρήσιμους για μεμβράνες σε κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες, συμπυκνωτές, και χημικά φίλτρα [23].

5.2.4 Μηχανικές εφαρμογές Νανοσωλήνων

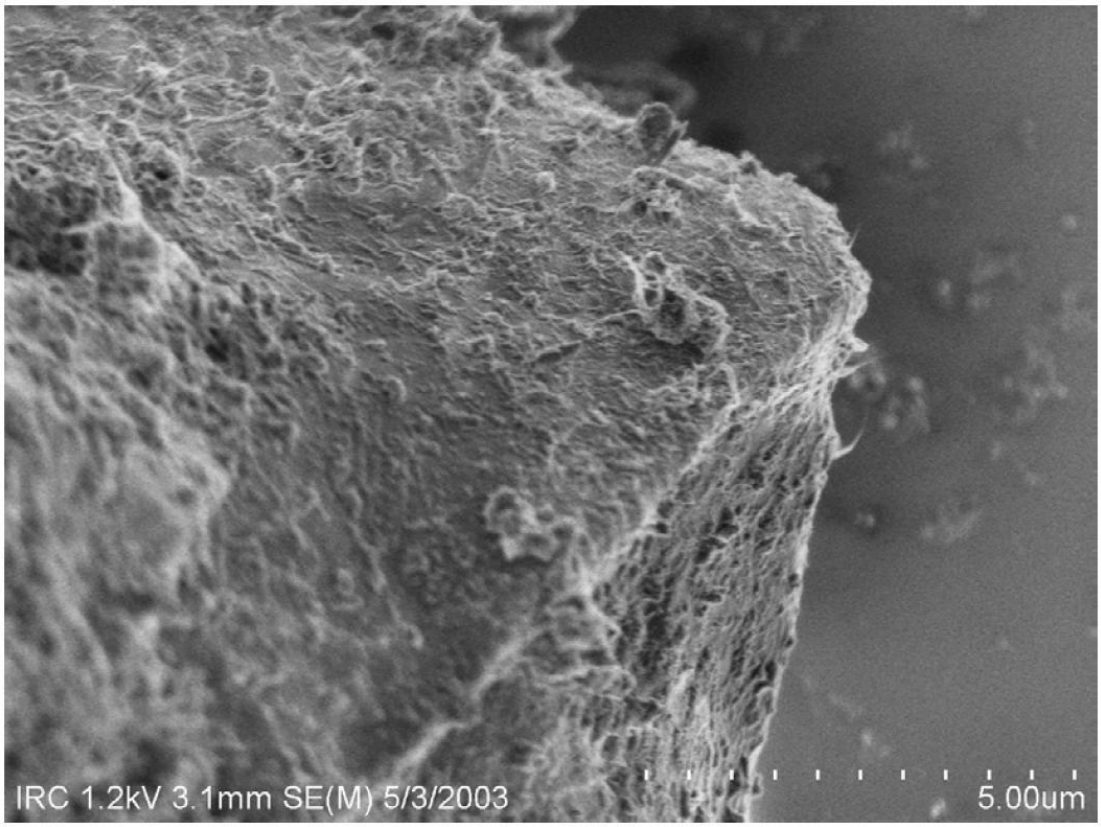
Οι εφαρμογές στον τομέα της μηχανικής αποτελούν εν δυνάμει μακροπρόθεσμα ένα από τα ευρύτερα πεδία εφαρμογής νανοσωλήνων. Κι αυτό λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, ειδικά τις μηχανικές και τις θερμικές. Εκτιμάται ότι οι νανοσωλήνες έχουν την ιδανική μορφή και συγκριτικά με τα υπάρχοντα ανθρακονήματα, παράγουν υλικά πολύ πιο ανθεκτικά, ευέλικτα και συνάμα ελαφριά, πράγμα που τους κάνει ιδανικούς. Η πλειάδα των εφαρμογών και αντικειμένων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν οι νανοσωλήνες είναι πραγματικά απεριόριστη. Ως παραδείγματα μπορούμε να αναφέρουμε από αθλητικό εξοπλισμό όπως ρακέτες του τένις έως και εξαρτήματα αεροπλάνων ή και διαστημοπλοίων που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική.

Οι θερμικές ιδιότητες των νανοσωλήνων θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή ακόμη και στην κατασκευαστική βιομηχανία, όπως έχουν εκτιμήσει ειδικοί του

χώρου. Ιδέες έχουν εκφρασθεί τόσο για τη χρήση ως μέσω θέρμανσης ή ψύξης όσο και για τη χρήση κατά το στάδιο ανέγερσης κτιρίων, γεφυρών κ.α.[24].

5.2.5 Εφαρμογές Νανοσωλήνων ως σύνθετο υλικό

Οι εφαρμογές των νανοσωλήνων ως σύνθετο υλικό αποτελούν σήμερα τη μερίδα του λέοντος στις υπάρχουσες εφαρμογές, πράγμα που φαίνεται και από τη γραφική παράσταση που παρατέθηκε παραπάνω (βλ. παράγραφος 5.2). Ορισμένες από τις εφαρμογές στη μηχανική θα μπορούσαν να ενσωματωθούν και σ αυτήν τη κατηγορία. Επί της ουσίας χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες ως πρόσθετα άλλων υλικών ώστε να βελτιώσουν σημαντικά της ιδιότητές τους. Σαν παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε τη χρήση νανοσωλήνων ως πρόσθετο υλικό του τσιμέντου, το οποίο βελτιώνεται σημαντικά στην αντοχή εφελκυσμού [24].



Εικόνα 5.11-Νανοσωλήνες ως πρόσθετο υλικό σε τσιμέντο
Πηγή: [24]

Φορείς όπως η NASA έχουν επενδύσει σημαντικά στη χρήση νανοσωλήνων ως πρόσθετα υλικά για τη βελτίωση των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών στα εξαρτήματα διαστημικών οχημάτων

5.2.6 Λοιπές Εφαρμογές Νανοσωλήνων

Η νανοτεχνολογία έχει αντίκτυπο ακόμη και σε τομείς της διατροφής. Συγκεκριμένα έχουν προταθεί εφαρμογές νανοσωλήνων τόσο για τη καλλιέργεια όσο και για τη συσκευασία τροφίμων. Οι εταιρείες που αναπτύσσουν τα νανοϋλικά στοχεύουν όχι μόνο στη διαφορά στη γεύσης των τροφίμων, αλλά και στην ασφάλεια των τροφίμων. Έτσι οι συσκευασίες αποθήκευσης μπορούν να παράγονται με νανοσωματίδια αργύρου που ενσωματώνεται στο πλαστικό. Τα νανοσωματίδια αργύρου εξουδετερώνουν τα βακτήρια, συντελώντας στην υγιεινή. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι ενδεχόμενες εφαρμογές πάνω στα τρόφιμα, όπου θεωρητικά θα μπορεί να ελέγχεται το χρώμα, ακόμα και η γεύση με τη βοήθεια από νανοκάψουλες [1].

Εφαρμογές έχουν προταθεί και σε θέματα που σχετίζονται με το περιβάλλον. Αυτές μπορεί να αναφέρονται στην αντιμετώπιση υπάρχουσας ρύπανσης, στη βελτίωση των μεθόδων παραγωγής στις βιομηχανίες για τη μείωση της παραγόμενης ρύπανσης, ακόμη και στη βελτίωση των εναλλακτικών πηγών ενέργειας ώστε να γίνουν πιο αποδοτικές [1].

Εφαρμογές νανοσωλήνων μπορούν να γίνουν και στον τομέα των αισθητηρίων, για την ανίχνευση πολύ μικρών ποσοτήτων ατμών. Συγκεκριμένα νανοσωλήνες ZnO αλλά και άνθρακα αλλάζουν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους, όπως η αντίσταση ή η χωρητικότητα, όταν απορροφούν ένα μόριο αερίου [25]. Λόγω του μικρού μεγέθους των νανοσωλήνων, λίγα μόρια του αερίου είναι επαρκής για να αλλάξουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των αισθητήριων στοιχείων. Αυτό επιτρέπει την ανίχνευση πολύ χαμηλής συγκέντρωσης ατμών.

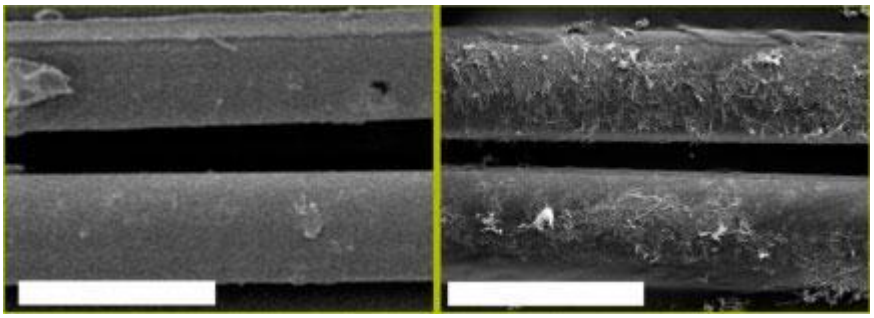
Από τα παραπάνω γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι εφαρμογές νανοσωλήνων έχουν βρεθεί για την πλειοψηφία των πεδίων της επιστήμης. Εναπομένει ωστόσο να δούμε μελλοντικά κατά πόσο οι εφαρμογές θα μπορέσουν να γίνουν χρήσεις, με μαζικές παραγωγές και πρακτικές.

5.3 Χρήσεις νανοσωλήνων

Από τις προηγούμενες ενότητες παρατηρήσαμε ότι ενώ υπάρχει ευρύ φάσμα εφαρμογών, σε πολλούς και διαφορετικούς τομείς, οι πραγματικές χρήσεις περιορίζονται. Αυτό οφείλεται κυρίως σε κοστολογικούς παράγοντες. Ωστόσο υπάρχουν εφαρμογές που τυγχάνει να βρίσκουν χρήση. Πρόκειται κυρίως σε περιπτώσεις όπου το κόστος είτε έχει δευτερεύουσα σημασία, είτε μπορεί να καλυφθεί από τον χρήστη.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα αλεξίσφαιρα γιλέκα. Όπου το χρησιμοποιούμενο υλικό είναι το Kevlar που είναι ένα πολύ γνωστό πολυμερές υψηλής αντοχής με μια ποικιλία σημαντικών εφαρμογών. Ωστόσο, το Kevlar είναι αδιάλυτο σε κοινούς διαλύτες και επιπλέον δεν έχει σημείο τήξης αλλά αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες άνω των 400 ° C. Αξίζει να σημειωθεί ότι βρίσκει εφαρμογή και στη θωράκιση αυτοκινήτων.

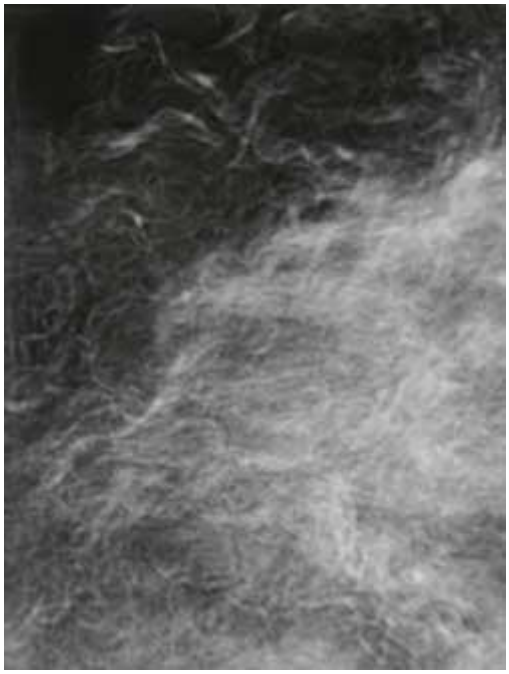
Η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας βρήκε λύσεις στις εφαρμογές του Kevlar με υλικά πολύ καλύτερων χαρακτηριστικών. Ακόμη και η χρήση νανοσωλήνων ως συνθετικό υλικό στο Kevlar έφερε θετικά αποτελέσματα. Παρακάτω απεικονίζεται το τελευταίο.



Εικόνα 5.12-Kevlar πριν και μετά την ενσωμάτωση νανοσωλήνων
Πηγή: http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=9412.php

Στις ΗΠΑ, το υπουργείου άμυνας ελευθέρωσε κονδύλιο ύψους 500 εκατομμυρίων δολαρίων για την ανάθεση της παραγωγής αλεξίσφαιρων γιλέκων αλλά και άλλων ειδών θωρακίσεων σε εταιρία, συγκεκριμένα την Nanocomp Technologies Inc. (http://www.nanocomptech.com). Για να γίνει ωστόσο το προϊόν ανταγωνιστικό στην ελεύθερη αγορά αναφέρεται ότι οπωσδήποτε θα πρέπει να πέσει σε βάθος χρόνου η τιμή του [26].

Αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα ότι ο διαστημικός φορέας NASA επενδύει σε μεγάλο βαθμό στην εξέλιξη των νανοσωλήνων με τη μορφή χρηματοδοτήσεων σε εταιρίες και ερευνητικά κέντρα. Τελευταία ωστόσο έχει προχωρήσει και στη λειτουργική χρήση νανοσωλήνων κυρίως σε εξαρτήματα που θεωρούνται κρίσιμα στα χρησιμοποιούμενα διαστημικά λεωφορεία [27].



Εικόνα 5.3 Μονοφλοϊκός νανοσωλήνας άνθρακα που χρησιμοποιείται από NASA

Πηγή: http://www.sti.nasa.gov/tto/Spinoff2007/ip_8.html

Ειδικά στον τομέα της αεροναυπηγικής και δει των διαστημικών εφαρμογών προβλέπεται μελλοντικά πολύ μεγαλύτερη χρήση νανοϋλικων, Ήδη ιδέες και προγράμματα όπως ο διαστημικός ανελκυστήρας (space elevator) και η αντικατάσταση πολλών εξαρτημάτων με υλικά νανοσωλήνων ή συνθετικά αυτών είναι σε εξέλιξη [28,29].

Χρήσεις υλικών με νανοσωλήνες έχουν κάποια αθλητικά είδη. Κυρίως στον επαγγελματικό αθλητισμό όπου μπορεί να επενδύεται κοστολογικά κάτι παραπάνω, έτσι ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή απόδοση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αθλητικών ειδών που μπορούν να περιέχουν γραφίτη ή σύνθετα νανοσωλήνων είναι οι ρακέτες του τένις, τα μπαστούνια του γκολφ καθώς επίσης και μερικά εξαρτήματα των ποδηλάτων, όπως η αλυσίδα ή τα πετάλια κ.α.

Εικόνα 5.14-Χρήση νανοσωλήνων σε ρακέτα τέννις

Πηγή: http://www.nanooze.org/main/Nanooze/More_Nano/Entries/2010/5/10_Swing_Your_Racket!.html

Εικόνα 5.15-Χρήση νανοσωλήνων σε ποδήλατο

Πηγή: http://www.guardian.co.uk/nanotechnology-world/carbon-nanotubes-tiny-revolution

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις χρήσεις που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες άνθρακα. Οι ανόργανοι νανοσωλήνες δεν έχουν βρει ακόμα τόσο ευρεία εφαρμογή. Αυτό δεν οφείλεται τόσο στην ποιοτική διαφορά των νανοσωλήνων, αλλά πολύ περισσότερο στο ερευνητικό χάσμα που υπάρχει μεταξύ τους. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ένα προβάδισμα από την αρχή λόγω προγενέστερης ανακάλυψης και ενασχόλησης και μόλις τα τελευταία έτη έχουν καθιερωθεί σε εφαρμογές πέραν των εργαστηρίων.

5.4 Βιβλιογραφία

1. http://www.understandingnano.com/medicine.html
2. http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_30.php
3. Ado Jorio,G. Dresselhaus,M. S. Dresselhaus, 2008, *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg
4. V. Raffa, G. CIofani, S. Nitodas, T. Karachalios, D. D' Alessandro, M. Masini and A. Cuschieri, 2008, *Can the properties of carbon nanotubes influence their internalization by living calls Carbon 46, 1600*
5. Robert A. Freitas Jr., 2007, *The Ideal Gene Delivery Vector: Chromallocytes, Cell Repair Nanorobots for Chromosome Replacement Therapy*, Journal of Evolution and Technology - Vol. 16 Issue 1 - June 2007 - pgs 1-97
6. N.W.S. Kam, M.O'Connell, J.A. Wisdom, H. Dai, *Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction*, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A 102,. 11600-11605, 2005.
7. Ευγενία Μπαμπαβέα, Σοφία-Ίρις Μπιμπλή, Άννα Τσαντίλη-Κακονλίδου, 2008, *Νανοϋλικα: Φουλερένια και Νανοσωλήνες Άνθρακα. Δομή, Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες - Βιολογικές και Θεραπευτικές Εφαρμογές*, Φαρμακευτικη 21,1, 10-21, 2008
8. Niraj Sinha, John T.-W. Yeow,2005, *Carbon Nanotubes for Biomedical Applications, IEEE Transactions on Nanobioscience*, Vol. 4, No. 2, June 2005
9. Su-Jung Park, 2008, *Chemical Observation of Anodic TiO2 for Biomaterial Application*, Metals and materials International, Vol. 14, No. 4 (2008), pp. 449~455
10. A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, "*Ballistic carbon nanotube field-effect transistors*," Nature, vol. 424, no. 6949, pp. 654–657, Aug. 2003.
11. Z. Zhang, X. Liang, S. Wang, K. Yao, Y. Hu, Y. Zhu, Q. Chen, W. Zhou, Y. Li, Y. Yao, J. Zhang, and L. M. Peng, "*Doping-free fabrication of carbon nanotube based ballistic CMOS devices and circuits*," Nano Lett., vol. 7, no. 12, pp. 3603–3607, Dec. 2007.

12. W. I. Park, J. S. Kim, G. C. Yi, M. H. Bae, and H. J. Lee, "*Fabricationand electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod fieldeffecttransistors*," Appl. Phys. Lett., vol. 85, no. 21, pp. 5052–5054,Nov. 2004.
13. Husnu Emrah Unalan, Yang Yang, Yan Zhang, Pritesh Hiralal, Daniel Kuo, Sharvari Dalal, Tim Butler, Seung Nam Cha, Jae Eun Jang, Konstantina Chremmou, Georgios Lentaris, Di Wei, Rital Rosentsveig, Kenichi Suzuki, Hidetoshi Matsumoto, Mie Minagawa, Yasuhiko Hayashi, Manish Chhowalla, Akihiko Tanioka, William I. Milne, Reshef Tenne, And Gehan A. J. Amaratunga, 2008, *ZnO Nanowire and WS2 Nanotube Electronics*, Ieee Transactions On Electron Devices, Vol. 55, No. 11, November 2008
14. L. Schlappbach, and A. Zuttel, 2001, *Hydroge- storage material for mobile applications*, Nature414,353
15. A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D. S. Bethune, M.J. Heben, 1997, *Storage of hydrogenin single walled carbon nanotubes*, Nature 386,377
16. R. L. McCreery, Electroanal. Chem., 17, (ed. A. J. Bard) (Marcel Dekker, New York 1991) 401
17. J. Nugent, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, P. M. Ajayan, J. Phys. Chem. submitted 401
18. P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, P. M. Ajayan, Bioelectrochem. Bioenergetics41, 121 (1996) 402P
19. . J. Britto, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, A. Alonso, P. M. Ajayan, Adv.Mater. 11, 154 (1999) 402
20. G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, Nature 393, 346 (1998) 402
21. J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P. M. Ajayan, J. Am. Chem. Soc. 116, 7935 (1994) 402, 418
22. G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, and C. R. Martin, "Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production," *Nature*, **393**, 346-349 (1998).
23. V. V. Pokropivnyi,2002, Nanostructured Materials - Non-Carbon Nanotubes (Review). Iii. Properties And Applications, Plenum Publishing Corporation 123 Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 41, Nos. 3-4, 2002

24. Makar, J.M.; Beaudoin, J.J., 2003, Carbon nanotubes and their application in the construction Industry, 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction, Paisley, Scotland, June 22-25, 2003, pp. 331-341
25. Shu Peng, James O'Keeffe, Chengyu Wei, K. Cho, Jing Kong, Robert Chen, Nathan Franklin, H. Dai, *Carbon Nanotube Chemical and Mechanical Sensors*, Conference Paper for the 3rd International Workshop on Structural Health Monitoring
26. http://money.cnn.com/2009/09/16/smallbusiness/kevlar_killer.fsb/index.htm?postversion=2009091713
27. http://www.nanocomptech.com/press/pr_08-08-11.htm
28. http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2000/ast07sep_1/
29. http://www.understandingnano.com/space.html

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Περιεχόμενα

6.1 Συμπεράσματα

6.1 Συμπεράσματα

Από την ανάλυση και μελέτη που προηγήθηκε στις προηγούμενες ενότητες μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα, τα οποία θα αναφερθούν στο παρόν κεφάλαιο.

Νέα τεχνολογία: Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε μόλις δυο δεκαετίες πριν, πράγμα που σημαίνει ότι μεγάλο κομμάτι του πεδίου ενδιαφέροντος είναι ακόμη ανεξερεύνητο. Το μικρό διάστημα της ύπαρξης των νανοσωλήνων καθώς και ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την περαιτέρω μελέτη, δείχνουν ότι ο βαθμός ενασχόλησης με τους νανοσωλήνες θα είναι ακόμη μεγαλύτερος για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Προβάδισμα νανοσωλήνων άνθρακα: Κατά τη μελέτη στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ένας διαχωρισμός μεταξύ των νανοσωλήνων σε οργανικούς και ανόργανους. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι υπάρχει σαφώς ένα προβάδισμα στους νανοσωλήνες άνθρακα έναντι των ανόργανων νανοσωλήνων, τόσο σε επίπεδο μελέτης όσο και σε επίπεδο εφαρμογών. Αυτό οφείλεται αφενός στην προγενέστερη ανακάλυψη των πρώτων, συνεπώς και ενασχόληση, αλλά παράλληλα και από πλευράς εφαρμογών οι νανοσωλήνες άνθρακα δείχνουν να έχουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Εκτός των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών των CNTs, σημαντικό ρόλο στη διαφαινόμενη επικράτηση αυτών έχει και η εξέλιξη στους τρόπους παραγωγής. Οι βελτιωμένες ιδιότητες των νανοσωλήνων έναντι άλλων υλικών είναι γεγονός αδιαμφισβήτητο, ωστόσο για τη μαζική χρήση σε καθημερινές εφαρμογές σημαντικό ρόλο παίζει ο παράγοντας κόστος. Οι μέθοδοι παραγωγής των νανοσωλήνων άνθρακα έχουν ξεφύγει από την απλή παραγωγή σε εργαστηριακό επίπεδο με υλοποιήσεις και σε βιομηχανική κλίμακα.

Χρήση νανοσωλήνων: Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη χρήση ή όχι ενός υλικού σε μια εφαρμογή είναι συνήθως οι παρακάτω τρεις:

- Ιδιότητες – ποιότητα υλικού
- Κόστος

• Είδος εφαρμογής

Κατά κανόνα η επιλογή γίνεται με βάση τη συσχέτιση των παραπάνω. Δηλαδή κανένας από τους παραπάνω παράγοντες από μόνος του δεν είναι απαγορευτικός ή καθοριστικός. Στην περίπτωση των νανοσωλήνων η ποιότητα του υλικού μπορεί να θεωρηθεί ως πλεονέκτημα. Ήδη αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια οι πολύ καλές ιδιότητες των NTs και οι δυνητικές εφαρμογές που θα μπορούσαν να έχουν. Ωστόσο αυτό που καθιστά πολλές φορές απαγορευτική τη χρήση τους, είναι το κόστος παραγωγής. Τα πρώτα χρόνια οι παραγωγή περιοριζόταν για εργαστηριακές εφαρμογές και μελέτη με υψηλό κόστος. Η εξέλιξη των μεθόδων παραγωγής οδήγησε σε πιο οικονομικές λύσεις που φαίνεται ότι μπορούν να αποτελέσουν τροχοπέδη για τη βιομηχανική παραγωγή σε βιώσιμο κόστος, όπως είναι η χημική απόθεση ατμών για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα (κεφάλαιο 3). Αναμένεται στα επερχόμενα έτη να βελτιωθούν περαιτέρω οι τρόποι παρασκευής τόσο στους οργανικούς όσο και στους ανόργανους νανοσωλήνες.

Στο κεφάλαιο 5 αναφέρθηκαν υλοποιήσεις όπου ήδη χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες για τη παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα. Πρόκειται για περιπτώσεις όπου το είδος της εφαρμογής απαιτεί τη χρήση βέλτιστων υλικών. Έτσι τυγχάνει σε εφαρμογές να παραβλέπεται το μειονέκτημα του κόστους, λόγο των αυξημένων απαιτήσεων στην ποιότητα του υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι αμυντικοί εξοπλισμοί και η αεροναυπηγική. Ανάλογα και σε περιπτώσεις του επαγγελματικού αθλητισμού, γίνεται επένδυση σε εξοπλισμό από νανοϋλικά , όπου το αυξημένο κόστος δεν αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στο βωμό της επίτευξης καλύτερων αποτελεσμάτων.

<u>Μελλοντικές τάσεις</u>: Κάθε πεδίο της νανοτεχνολογίας έχει διαφορετικές προκλήσεις. Έτσι ηλεκτρονικές εφαρμογές έχουν άλλους στόχους και απαιτήσεις από αυτές της ιατρικής ή της μηχανικής. Οι διαδικασίες σχεδιασμού, οι διασυνδέσεις, η ακρίβεια λειτουργίας καθώς και η συμπεριφορά μιας υλοποίησης είναι θέματα που απασχολούν σε κάθε περίπτωση. Ωστόσο η επίτευξή τους διαφέρει από περίπτωση σε περίπτωση. Αυτό που διαφαίνεται καθαρά είναι η συνεχιζόμενη εκ βαθέων ενασχόληση με τους νανοσωλήνες. Το γεγονός αυτό το πιστοποιείται και από δημόσιους ή παγκόσμιους φορείς. Αξίζει να σημειωθεί η αναφορά από την ευρωπαϊκή επιτροπή και η επένδυση του υπουργείου έρευνας της Γερμανίας κονδυλίων στη νανοτεχνολογία. Επιπλέον οι εξελίξεις τόσο στην παραγωγή νέων

υλικών όσο και στις μεθόδους παραγωγής είναι ραγδαίες. Ειδικά οι μέθοδοι παραγωγής θα καθορίσουν σε μεγάλο βαθμό τη μελλοντική χρήση νανοσωλήνων. Το μεγάλο στοίχημα είναι η μείωση του κόστους παραγωγής, για να μπορούν να αντικατασταθούν συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα. Η πορεία των νανοσωλήνων και ο ρυθμός ανάπτυξης που έχουν καταδεικνύει μια ολοένα και μεγαλύτερη εισχώρηση στην καθημερινότητα και σε εφαρμογές που χρησιμοποιούνται σε εμπορικό επίπεδο.