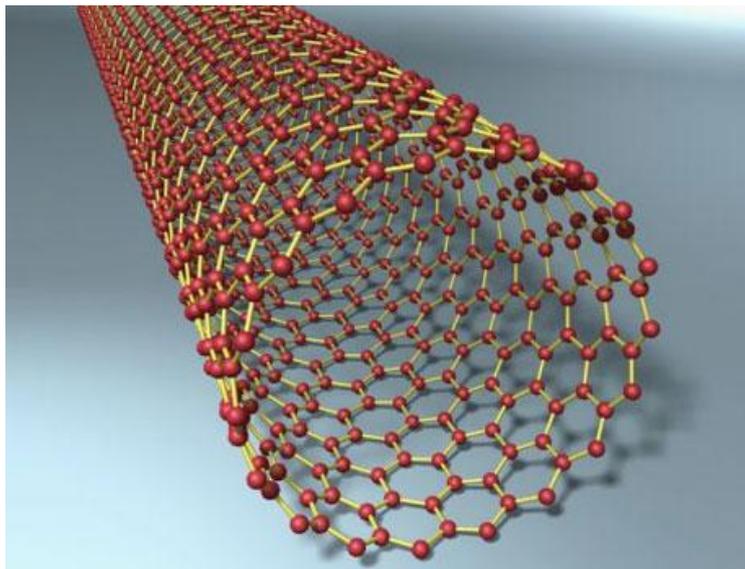


**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ  
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΡ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ Π. ΜΑΡΙΑ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΗΣ**

**ΠΑΤΡΑ 2010**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και αναφέρεται στους Νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι είναι μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα και αποτελούν ένα σημαντικό πεδίο έρευνας της Νανοτεχνολογίας και της Νανοεπιστήμης. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση του ενδιαφέροντος για το συγκεκριμένο υλικό λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του και των καινοτόμων εφαρμογών του.

Στην αρχή περιγράφεται ο τομέας της Νανοτεχνολογίας και μελετάται το στοιχείο άνθρακα (C) με τις αλλοτροπικές μορφές του. Στην συνέχεια αναπτύσσεται το θεωρητικό υπόβαθρο των Νανοσωλήνων άνθρακα και περιγράφεται η δομή τους. Έπειτα μελετώνται οι ιδιότητες και οι μέθοδοι παραγωγής τους. Τέλος αναφέρονται οι πολλά υποσχόμενες εφαρμογές των Νανοσωλήνων άνθρακα σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Θεοδωροπούλου Μαρία, Εργαστηριακό Συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε για την πραγματοποίηση της Εργασίας.

Νικολάου Παναγιώτης  
Πάτρα, Μάιος 2010

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία αναφέρεται στους Νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι είναι ένα υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες και καινοτόμες εφαρμογές. Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη αυτού του νέου υλικού ως προς τη δομή, τις ιδιότητες, τις μεθόδους παραγωγής και τις εφαρμογές του.

Οι Νανοσωλήνες άνθρακα αποτέλεσαν μία από τις σπουδαιότερες επιστημονικές ανακαλύψεις της προηγούμενης δεκαετίας. Αναμένεται δε να αλλάξουν το τοπίο της τεχνολογίας των υλικών στα επόμενα χρόνια καθώς οι πιθανές εφαρμογές τους εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών τομέων. Οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογή είναι: στην αεροναυπηγική, στον κατασκευαστικό κλάδο, στην επιστήμη των υλικών, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην άμυνα, στην ηλεκτρονική, στο περιβάλλον, στην ενέργεια, στην ιατρική, στα είδη αθλητισμού και σε πολλούς άλλους τομείς.

Η ανάπτυξη του θέματος γίνεται σε έξι κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται στην Νανοτεχνολογία και τη σημασία της καθώς επίσης και στα προϊόντα της, τα νανοϋλικά. Πιο συγκεκριμένα δίνονται οι ορισμοί της Νανοτεχνολογίας και της Νανοεπιστήμης, ενώ στην συνέχεια παρατίθενται ιστορικά στοιχεία και παρουσιάζονται συγκριτικά μεγέθη διαφόρων υλικών συναρτήσει των νανοϋλικών. Τέλος παρουσιάζονται διάφοροι τομείς στους οποίους βρίσκει εφαρμογές η Νανοτεχνολογία.

Στο δεύτερο Κεφάλαιο μελετάται το στοιχείο άνθρακας (C) ως προς τη δομή του και τις ιδιότητες του. Ακολουθεί η περιγραφή των διαφόρων αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα και των ιδιοτήτων τους συνοπτικά. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα οι οποίες περιγράφονται είναι ο άμορφος άνθρακας, ο γραφίτης, το διαμάντι, ο υαλώδης άνθρακας, τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανοϊνες άνθρακα, ο νανοαφρός άνθρακα και τα nanobud άνθρακα.

Στο τρίτο Κεφάλαιο μελετώνται οι Νανοσωλήνες άνθρακα. Στην αρχή γίνεται ιστορική αναδρομή και έπειτα αναφέρονται τα είδη των Νανοσωλήνων. Ακολουθεί η μελέτη της δομής τους και πιο συγκεκριμένα ο ορισμός του χειραλικού διανύσματος  $C_n$ , της χειραλικής γωνίας  $\theta$  και των υπόλοιπων παραμέτρων καθώς επίσης και ο τρόπος υπολογισμού τους. Τέλος μελετώνται η ηλεκτρονική δομή του γραφιτικού φύλλου και των Νανοσωλήνων.

Στο τέταρτο Κεφάλαιο αναφέρονται οι ιδιότητες των Νανοσωλήνων άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες και τα φαινόμενα που τις διέπουν. Έπειτα μελετώνται οι μηχανικές ιδιότητες και η συμπεριφορά των Νανοσωλήνων σε μηχανικές καταπονήσεις. Στην συνέχεια περιγράφονται οι οπτικές ιδιότητες και το φάσμα Raman των Νανοσωλήνων. Ακολουθούν οι θερμικές, οι χημικές και οι μαγνητικές ιδιότητες. Τέλος περιγράφονται οι ατέλειες και τα ελαττώματα στη δομή των Νανοσωλήνων και πως αυτά επιδρούν στις ιδιότητες τους.

Το πέμπτο κεφάλαιο αναφέρεται στις μεθόδους παραγωγής των Νανοσωλήνων άνθρακα. Οι τρεις κύριες μέθοδοι παραγωγής που περιγράφονται είναι η μέθοδος Τόξου Εκκένωσης, η μέθοδος Εξάχνωσης με Λέιζερ και η Χημική Απόθεση Ατμών. Στην συνέχεια αναφέρονται οι τεχνικές για τον καθαρισμό των Νανοσωλήνων από ξένες ουσίες και προσμίξεις μετά την παραγωγή. Τέλος περιγράφονται οι μηχανισμοί ανάπτυξης των Νανοσωλήνων.

Στο έκτο κεφάλαιο αναφέρονται οι εφαρμογές των Νανοσωλήνων άνθρακα σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς και όχι μόνο. Περιγράφονται εφαρμογές και υλοποιήσεις σε τομείς όπως στην ηλεκτρονική, στον τομέα της ενέργειας, στην μηχανική, στην επιστήμη των υλικών, στην βιοϊατρική καθώς επίσης και στην χημική μηχανική.

Τα σπουδαιότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα Εργασία συνοψίζονται ως εξής. Οι Νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα επαναστατικό νέο υλικό λόγω των ιδιοτήτων του που πηγάζουν από την μοναδική δομή, την τοπολογία και τις διαστάσεις του. Είναι το μόνο υλικό που μπορεί να γεφυρώσει το μοριακό κόσμο με τον μακρόκοσμο και το γεγονός αυτό το καθιστά πρωτοπόρο στην μελλοντική τεχνολογία. Οι αξιοθαύμαστες φυσικές του ιδιότητες δημιουργούν νέες προοπτικές για τη δημιουργία καινοτόμων εφαρμογών πιο οικονομικών και αποδοτικών. Η κύρια πρωτοτυπία αυτής της Εργασίας έγκειται στην προσπάθεια να γίνει κατανοητό αυτό το νέο υλικό το οποίο έχει εξάρει το ενδιαφέρον μεγάλης μερίδας ερευνητών και επενδυτών.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### 1. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.1 Εισαγωγή.....	1
-------------------	---

### 2. Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ C

2.1 Γενικά για τον άνθρακα.....	7
2.2 Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	10
2.2.1 Άμορφος άνθρακας.....	10
2.2.2 Γραφίτης.....	11
2.2.3 Διαμάντι.....	12
2.2.4 Φουλερένια.....	13
2.2.5 Νανοσωλήνες άνθρακα.....	16
2.2.6 Νανοίνες άνθρακα.....	17
2.2.7 Νανοαφρός άνθρακα.....	18
2.2.8 Υαλώδης άνθρακας.....	19
2.2.8 Nanobud άνθρακα.....	20

### 3. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

3.1 Ιστορική αναδρομή.....	23
3.2 Είδη νανοσωλήνων άνθρακα.....	26
3.2.1 Γενικά.....	26

3.2.2 Μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα.....	27
3.2.3 Πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα .....	29
3.3 Δομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	30
3.4 Ηλεκτρονική δομή γραφιτικού φύλλου .....	36
3.5 Ηλεκτρονική δομή νανοσωλήνων άνθρακα .....	38
3.5.1 Υπολογισμός ηλεκτρονικής δομής νανοσωλήνα .....	41

#### **4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ**

4.1 Γενικά.....	45
4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	46
4.2.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	47
4.2.2 Ηλεκτροκινητικότητα .....	48
4.2.3 Ηλεκτροχημική επίδραση.....	49
4.2.4 Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.....	49
4.2.5 Παραγωγή ισχύος .....	50
4.3 Μηχανικές ιδιότητες .....	51
4.4 Οπτικές ιδιότητες .....	58
4.4.1 Φάσμα Raman νανοσωλήνων .....	61
4.5 Θερμικές ιδιότητες.....	65
4.5.1 Ειδική θερμότητα .....	65
4.5.2 Θερμική αγωγιμότητα .....	67
4.5.3 Θερμοηλεκτρική ισχύς .....	68
4.6 Χημικές ιδιότητες.....	69
4.6.1 Τοξικότητα .....	69
4.6.2 Οξείδωση.....	70
4.7 Μαγνητικές ιδιότητες.....	71
4.7.1 Δομή των δεσμών σε μαγνητικό πεδίο .....	71
4.7.2 Μαγνητική αντίσταση .....	71
4.8 Ατέλειες – Ελαττώματα νανοσωλήνων άνθρακα.....	72

## **5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ**

5.1 Γενικά.....	76
5.2 Μέθοδος τόξου εκκένωσης.....	77
5.3 Μέθοδος εξάχνωσης με λέιζερ.....	79
5.4 Χημική απόθεση ατμών.....	81
5.4.1 Χημική απόθεση ατμών με πλάσμα.....	84
5.4.2 Θερμική χημική απόθεση ατμών.....	87
5.4.3 Χημική απόθεση ατμών αλκοόλης.....	91
5.4.4 Χημική απόθεση ατμών υποβοηθούμενη από λέιζερ.....	92
5.4.5 Σχηματισμός με CoMo καταλύτη.....	92
5.5 Μέθοδοι καθαρισμού από ξένες ουσίες.....	93
5.5.1 Οξείδωση.....	93
5.5.2 Επεξεργασία με οξέα.....	94
5.5.3 Ανόπτηση.....	94
5.5.4 Καθαρισμός με μαγνητισμό.....	94
5.5.5 Υπέρηχοι.....	94
5.5.6 Μικροφιλτράρισμα.....	95
5.5.7 Κόψιμο.....	95
5.5.8 Χρωματογραφία.....	95
5.6 Μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα.....	96

## **6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ**

6.1 Γενικά.....	103
6.2 Οι νανοσωλήνες άνθρακα στην ηλεκτρονική.....	104
6.3 Ενεργειακές εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.....	108
6.3.1 Ως ηλεκτρόδια στις μπαταρίες Li-ion και ως πυκνωτές.....	108
6.3.2 Ως υλικό στα φωτοβολταϊκά.....	109
6.3.3 Ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου.....	111
6.4 Μηχανικές εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.....	112
6.4.1 Ως ενισχυτικό μέσο σύνθετων υλικών.....	113

6.4.2 Ως ενισχυτικό μέσο του σκυροδέματος .....	117
6.5 Χημικές εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.....	118
6.6 Βιοϊατρικές εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.....	120
6.6.1 Χρήση νανοσωλήνων ως βιοαισθητήρες .....	120
6.6.2 Χρήση νανοσωλήνων ως αισθητήρες στα μικροσκόπια .....	121
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>125</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>127</b>



## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

$\alpha$  = μήκος μοναδιαίου διανύσματος

$\Delta\text{TN}\Sigma\text{A}$  =  $\text{DWCNT}$  = διπλού τοιχώματος νανοσωλήνας άνθρακα

$\theta$  = χειραλική γωνία

$\text{MTN}\Sigma\text{A}$  =  $\text{SWCNT}$  = μονού τοιχώματος νανοσωλήνας άνθρακα

$\text{N}\Sigma\text{A}$  =  $\text{CNT}$  = νανοσωλήνας άνθρακα

$\text{ΠTN}\Sigma\text{A}$  =  $\text{MWCNT}$  = πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνας άνθρακα

$\text{AFM}$  = μικροσκόπιο ατομικής δύναμης

$\text{C}_{60}$  = φουλερένιο buckyball

$\text{C}_h$  = χειραλικό διάνυσμα

$\text{C}_{ph}$  = ειδική θερμότητα

$\text{CVD}$  = χημική απόθεση ατμών

$d$  = διάμετρος νανοσωλήνα

$\text{CNFET}$  = τρανζίστορ επίδρασης πεδίου νανοσωλήνων άνθρακα

$\text{DOS}$  = πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων

$\text{DSSC}$  = ευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψέλη

$\text{IFSS}$  = διεπιφανειακή διατμητική τάση

$N$  = αριθμός εξαγώνων στην στοιχειώδη κυψελίδα

$\text{OPV}$  = οργανική φωτοβολταϊκή συσκευή

$\text{PECVD}$  = χημική απόθεση ατμών με πλάσμα

$\text{PL}$  = ανακλαστικότητα

$\text{RBM}$  = ακτινικός αναπνευστικός τρόπος

$\text{SEM}$  = ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

$S_R$  = λυγηρότητα

$\text{STM}$  = σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγος

$\text{TEM}$  = μικροσκόπιο διαπερατότητας ηλεκτρονίων

$Y$  = μέτρο ελαστικότητας Young

# 1. NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑ

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

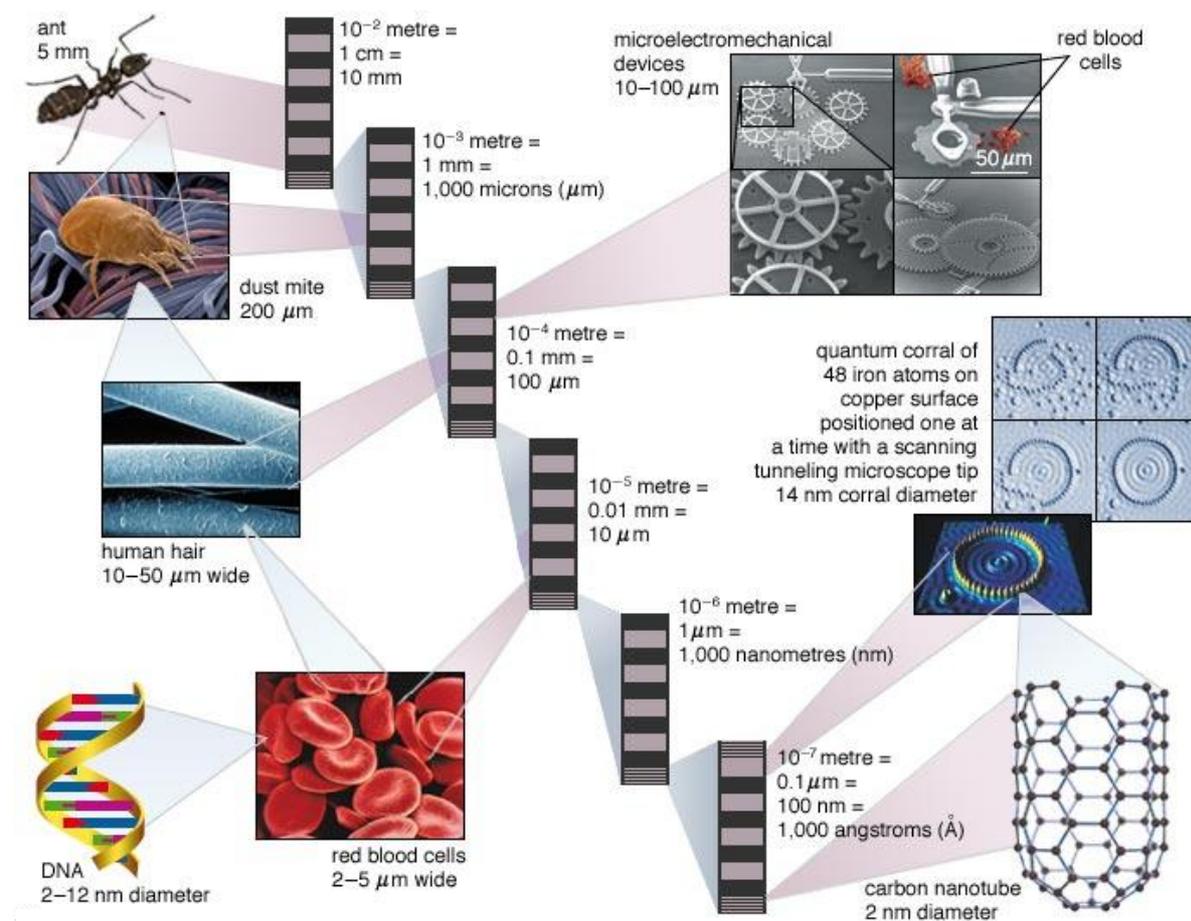
Η νανοτεχνολογία είναι μία νέα δυναμική τεχνολογία η οποία πιστεύεται ότι θα αποτελέσει την βάση για την επόμενη βιομηχανική επανάσταση και θα χρησιμοποιηθεί για να μετατρέψει και να συνθέσει ένα μεγάλο εύρος νέων υλικών, συσκευών και τεχνολογικών συστημάτων.

Ο όρος νανοτεχνολογία αναφέρεται στον σχεδιασμό, στον χαρακτηρισμό, στην παραγωγή και στην εφαρμογή δομών, συσκευών και συστημάτων με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος στην νανοκλίμακα. Με τον όρο νανοεπιστήμη αναφερόμαστε στην μελέτη φαινομένων και στον χειρισμό υλικών στην ατομική, στην μοριακή και στην μακρομοριακή κλίμακα, όπου οι ιδιότητες των υλικών διαφέρουν σημαντικά από αυτές σε μεγαλύτερη κλίμακα. Η ουσία τους έγκειται στην δυνατότητα πραγματοποίησης διεργασιών και διαδικασιών στη νανοκλίμακα με στόχο την δημιουργία μεγαλύτερων δομών με νέα μοριακή οργάνωση. Οι “νανοδομές”, όπως ονομάζονται, αποτελούν τα μικρότερα κατασκευάσματα του ανθρώπου και εμφανίζουν καινοτόμες φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες, που πηγάζουν από το μέγεθος, το σχήμα και την σύνθεσή τους. Οι ιδιότητες των υλικών μπορεί να διαφέρουν στην νανοκλίμακα για δύο κυρίως λόγους. Πρώτον τα νανοϋλικά έχουν σχετικά μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια σε σύγκριση με την ίδια μάζα υλικού μεγαλύτερου όμως σχήματος. Αυτό μπορεί να κάνει τα υλικά περισσότερο χημικά ενεργά (σε κάποιες περιπτώσεις, υλικά που είναι αδρανή στην μεγαλύτερη μορφή τους, είναι ενεργά όταν παράγονται στη νανοκλίμακα) και επιδρά στην αντοχή και στις ηλεκτρικές ιδιότητες. Δεύτερον, τα κβαντικά φαινόμενα μπορεί να αρχίσουν να υπερέχουν στην συμπεριφορά της ύλης στη νανοκλίμακα επηρεάζοντας την οπτική, ηλεκτρική και μαγνητική συμπεριφορά των υλικών.

Σκοπό της Νανοεπιστήμης και της Νανοτεχνολογίας αποτελεί η κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων που θα οδηγήσει στην αποτελεσματικότερη και αποδοτικότερη σύνθεση των δομών αυτών.[1]

Η ιδέα ότι τα νανοδομημένα υλικά παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες αποδίδεται στους Gleiter και Turnbull, για την εργασία που έκαναν ανεξάρτητα ο καθένας στις αρχές της δεκαετίας του '80. Από τότε, το πεδίο της νανοτεχνολογίας έχει επεκταθεί χάρη στη συνειδητοποίηση των ενδεχόμενων τεχνολογικών πλεονεκτημάτων.[2]

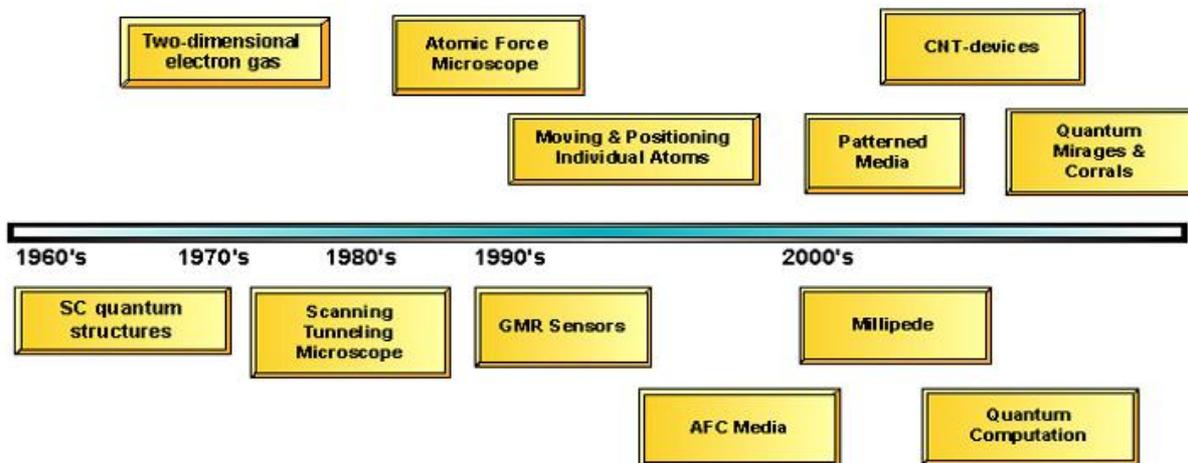
Το μέγεθος των νανοϋλικών κυμαίνεται μεταξύ 1 έως 100 νανομέτρων ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) και αναλογεί πρακτικά σε διάσταση 100.000 φορές μικρότερη από το πλάτος μιας ανθρώπινης τρίχας. Στο παρακάτω σχήμα (Σχ. 1.1) βλέπουμε το μέγεθος διαφόρων υλικών και οργανισμών σε σύγκριση με αυτό των νανοϋλικών.



Σχήμα 1.1: Παραδείγματα σε μικρο και νάνο κλίμακα.[3]

Το 1974 δόθηκε σε αυτό το πεδίο το όνομα “νανοτεχνολογία” από τον Norio Taniguchi, ερευνητή του πανεπιστημίου του Tokyo. Ο Norio Taniguchi έκανε τον διαχωρισμό μεταξύ της μηχανικής στην μικροκλίμακα (αποτελεί τη βάση της μοντέρνας μικροηλεκτρονικής) και του καινούριου πεδίου της μηχανικής σε κλίμακα μικρότερη της μικροκλίμακας. Η εκκολαπτόμενη νανοτεχνολογία άρχισε να αναπτύσσεται στα μέσα της δεκαετίας του '80 με την εργασία του Richard Smalley του πανεπιστημίου Rice και του Eric Drexler, ερευνητή του M.I.T..

Η ανακάλυψη και η ανάπτυξη του σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγος (Scanning Tunneling Microscope, STM) στις αρχές της δεκαετίας του '80 και στην συνέχεια κι άλλων μικροσκοπίων σάρωσης ακίδος (SPM), όπως το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), διεύρυναν τις δυνατότητες για μετρήσεις και χειρισμό των νανοδομών και νανοϋλικών. Σε συνδυασμό με άλλες καλά ανεπτυγμένες τεχνικές χαρακτηρισμού και μετρήσεων, όπως το μικροσκόπιο διαπερατότητας ηλεκτρονίων (TEM) είναι εφικτή πλέον η μελέτη και ο χειρισμός νανοδομών και νανοϋλικών με μεγάλη ακρίβεια.[4]

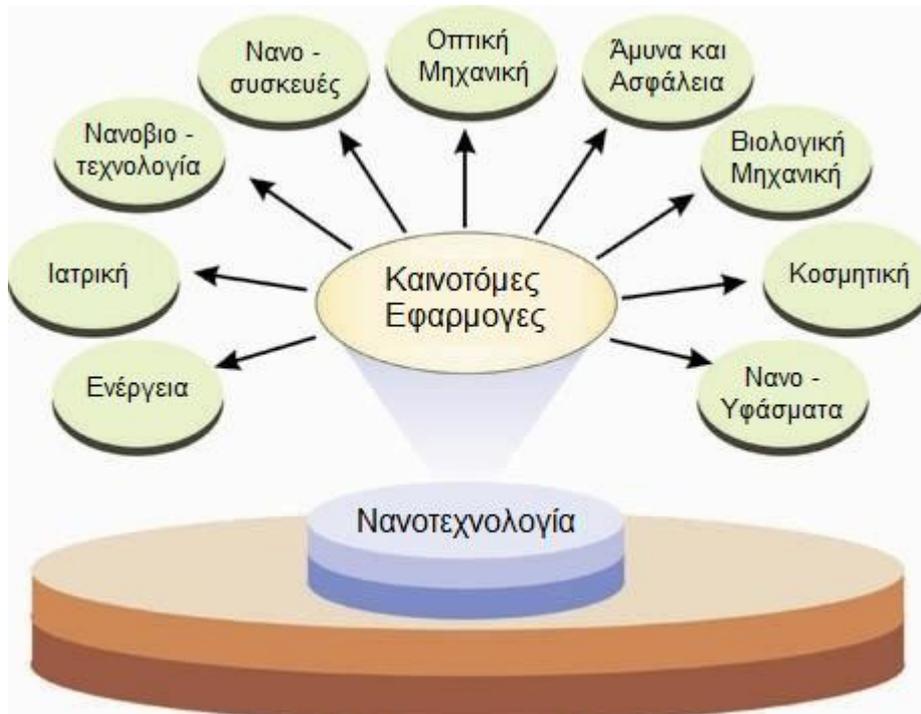


**Σχήμα 1.2:** Χρονοδιάγραμμα ανακάλυψης μικροσκοπίων, αισθητήρων και διατάξεων που βοήθησαν στην παρατήρηση και τον χειρισμό νανοδομών.[5]

Σταθμός στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας θα μπορούσε να θεωρηθεί η ανακάλυψη νέων μορφών του άνθρακα, με πρώτη αυτή της ανακάλυψης των φουλερενίων το 1985 από τους Kroto et al. [6].

Το ενδιαφέρον όμως των ερευνητών εστιάζεται περισσότερο στη νανοτεχνολογία και κυρίως στα νανοϋλικά άνθρακα μετά το 1991, οπότε και έγιναν ευρέως γνωστοί οι νανοςωλήνες άνθρακα μετά την ανακοίνωση του καθηγητή Sumio Iijima στο περιοδικό Nature [7]. Από το 1990 έχει γίνει σημαντική πρόοδος τόσο στη κατασκευή υλικών όσο στην εξομοίωση στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, καθώς επίσης και στην ανάπτυξη εργαλείων ανάλυσης ατομικών, μοριακών και κρυσταλλογραφικών δομών.[2]

Ο ενθουσιασμός γύρω από την νανοτεχνολογία δημιουργείται διότι πιστεύεται ότι θα φέρει αλλαγές πιο σημαντικές και πιο δυναμικές από αυτές που συνόδευσαν την Ευρωπαϊκή βιομηχανική επανάσταση. Η νανοτεχνολογία δίνει την δυνατότητα ανάπτυξης καινοτόμων δράσεων σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών όπως: επικοινωνίες, επιστήμη των υλικών, γεωργία, ιατρική, στρατιωτικές εφαρμογές, περιβάλλον, ηλεκτρονική και αρκετές άλλες. Η πραγματική δύναμη της νανοτεχνολογίας είναι η δυνατότητα της σύγκλισης ανόμοιων τεχνολογιών που μπορούν να λειτουργούν σε αυτό το επίπεδο.



**Σχήμα 1.3:** Η νανοτεχνολογία παρέχει καινοτόμες εφαρμογές σε πολλούς τομείς.

Από τα πιο σημαντικά ευρήματα στο πεδίο της επιστήμης των υλικών τις δύο προηγούμενες δεκαετίες ήταν η πρόοδος της έρευνας στην περιοχή της νανοτεχνολογίας, με έμφαση στα νανοϋλικά και κυρίως σε αυτά που περιέχουν άνθρακα. Σταθμό στην πρόοδο της νανοτεχνολογίας αποτέλεσε η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζονται ως ένα καταπληκτικό υλικό χάρη στις μοναδικές ιδιότητες τους, αφού χαρακτηρίζονται για την αντοχή τους που είναι 100 φορές μεγαλύτερη από εκείνη που έχει ο χάλυβας, για την θερμική αγωγιμότητα τους που είναι καλύτερη από εκείνη του διαμαντιού, ενώ η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα είναι ίδια με εκείνη του χαλκού, αλλά με δυνατότητα μεταφοράς περισσότερου ρεύματος. Οι ιδιότητες τους αυτές είναι που κάνουν τους νανοσωλήνες άνθρακα να βρίσκουν εφαρμογή σε πάρα πολλούς τομείς, στρέφοντας έτσι και ένα τμήμα των ερευνητών προς αναζήτηση καλύτερων μεθόδων για την παραγωγή τους, αλλά και τρόπων που θα οδηγούν σε νανοσωλήνες άνθρακα με συγκεκριμένες ιδιότητες.



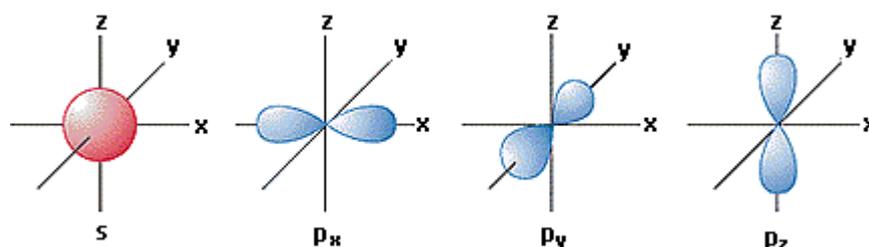
## 2. Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ C

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το χημικό στοιχείο άνθρακας (C) είναι το τέταρτο σε αφθονία ως προς την μάζα του μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο και είναι το πιο διαδεδομένο σε όλους τους τύπους ζωής, ενώ στον άνθρωπο καταλαμβάνει περίπου το 18.5% της μάζας του σώματός του και είναι δεύτερο μετά το οξυγόνο. Επίσης διακρίνεται για την ικανότητά του να κάνει δεσμούς τόσο με τον εαυτό του, όσο και με άλλα χημικά στοιχεία με διαφορετικούς τρόπους. Έχει βρεθεί πως σχηματίζει περίπου δέκα εκατομμύρια διαφορετικά μίγματα, τα περισσότερα από κάθε άλλο χημικό στοιχείο, γεγονός που τον καθιστά βασικό στοιχείο όχι μόνο της οργανικής χημείας, αλλά και της ζωής. [8]

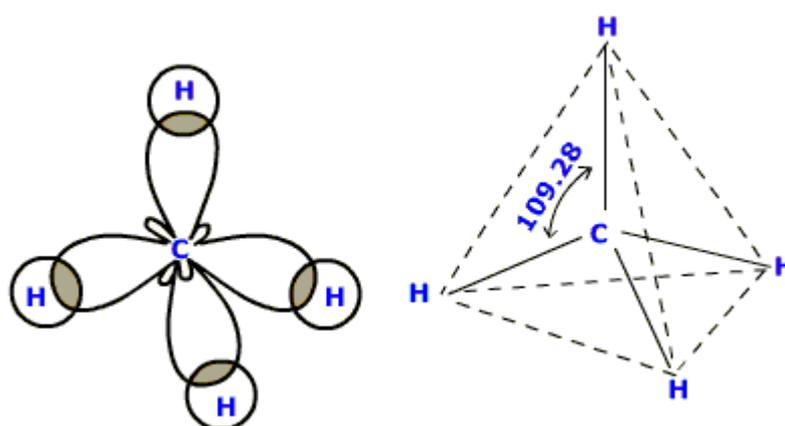
Ο άνθρακας ανήκει στην 4<sup>η</sup> περίοδο και 2<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό αριθμό έξι (6). Περιλαμβάνει δηλαδή 6 ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα του. Ο τρόπος με τον οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια περιγράφεται μαθηματικά σύμφωνα με τον Schrödinger με τη γνωστή ως κινηματική εξίσωση, μια εξίσωση παρόμοια με αυτήν που χρησιμοποιείται για να περιγραφεί η κίνηση των κυμάτων σε ένα υγρό. Η λύση αυτής της εξίσωσης καλείται κυματική συνάρτηση ή τροχιακό, και δηλώνεται με το ελληνικό γράμμα ψ. Για τη μορφή αυτών των τροχιακών υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά σχήματα που συμβολίζονται ως s,p,d και f. Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να θεωρηθούν ομαδοποιημένα σε διαφορετικές στιβάδες γύρω από τον πυρήνα. Η ηλεκτρονική διάταξη της βασικής κατάστασης του άνθρακα είναι η εξής:  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ . Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του ατόμου του άνθρακα είναι η ικανότητά του να συνδέεται με άλλα άτομα άνθρακα σχηματίζοντας αλυσίδες και δακτυλίους μιας τεράστιας ποικιλίας. Φαίνεται λοιπόν ότι ο άνθρακας μπορεί να σχηματίσει 2 ισοδύναμους δεσμούς μιας και έχει δύο μόνο ελεύθερα ηλεκτρόνια στο τελευταίο τροχιακό του.





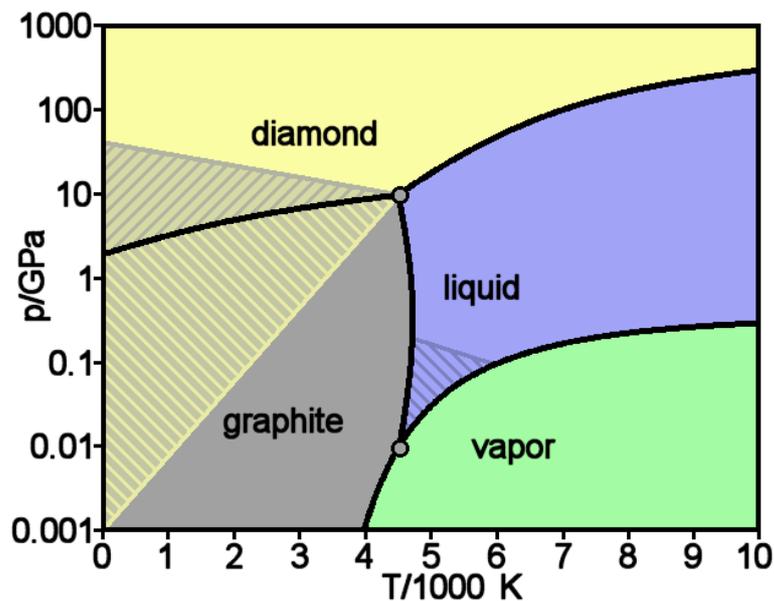
**Σχήμα 2.1:** Απεικόνιση των s & p τροχιακών στη στοιβάδα σθένους του άνθρακα.

Όμως αποδεικνύεται ότι το πιο απλό μόριο, όπως σε αυτό του μεθανίου υπάρχουν 4 άτομα υδρογόνων γύρω από το κεντρικό άτομο του άνθρακα και μάλιστα οι δεσμοί που προκύπτουν είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους. Η παρουσία των 4 υδρογόνων υποδηλώνει ότι το άτομο του άνθρακα έχει 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Σύμφωνα λοιπόν με τη θεωρία δεσμού σθένους τα τέσσερα τροχιακά σθένους που υπάρχουν συνδυάζονται κατά τη δημιουργία του δεσμού και σχηματίζουν τέσσερα νέα, αλλά ισοδύναμα, υβριδικά τροχιακά. Ο συνδυασμός ενός s και τριών p τροχιακών δίνει 4 ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά  $sp^3$ . Τα τρία  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά αποτελούνται από ένα s και 2 p τροχιακά ενώ τα δυο  $sp$  υβριδικά τροχιακά από ένα s και ένα p τροχιακό (Σχήμα 2.2).



**Σχήμα 2.2:** Η απλή δομή του μεθανίου ( $sp^3$ ). Τετραεδρικός άνθρακας με 4 υδρογόνα και χαρακτηριστικά υβριδισμού  $sp^3$ .

Ο άνθρακας συμμετέχει με όλους αυτούς τους συνδυασμούς για τη δημιουργία εκατομμυρίων γνωστών ενώσεων όπου οι περισσότερες ταξινομούνται ως οργανικές. Ανθρακικές αλυσίδες που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μικρά μόρια τα οποία λέγονται μονομερή, αποτελούν τα πολυμερή [9]. Η ποικιλομορφία των δεσμών του επιτρέπει την δημιουργία διαφορετικών τύπων άνθρακα, που όλοι όμως είναι εξαιρετικά σταθεροί και απαιτείται υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσουν ακόμα και με το οξυγόνο. Οι φυσικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από την μορφή τους, ενώ εμφανίζει τρεις κύριες αλλοτροπικές μορφές που είναι το διαμάντι, ο γραφίτης και ο άμορφος άνθρακας, αλλά και κάποιες ακόμα “εξωτικές” αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες ανακαλύφθηκαν αργότερα και στις οποίες ανήκουν τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανοϊνες, ο υαλώδης άνθρακας, ο νανοαφρός άνθρακα και το nanobud άνθρακα.



**Σχήμα 2.3:** Διάγραμμα φάσεων του άνθρακα. Οι γραμμές καθορίζουν τα όρια των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία. [8]

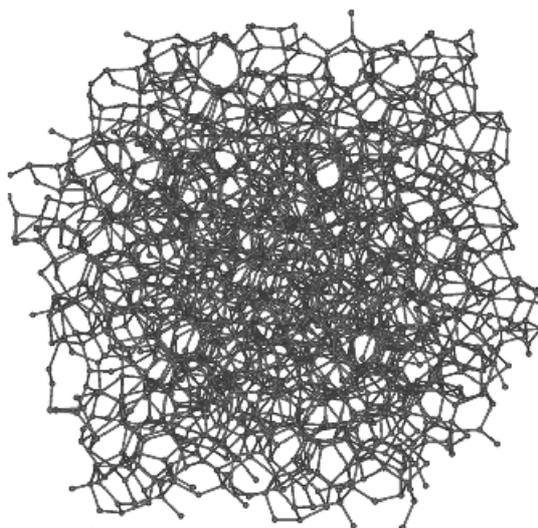
Στο σχήμα 2.3 φαίνεται το διάγραμμα φάσεων του άνθρακα που ακολούθησε στη σύνθεση του διαμαντιού το 1960 και που εξακολουθεί να προκαλεί το ενδιαφέρον εξαιτίας της ανακάλυψης και νέων μορφών του άνθρακα [10]. Παρατηρείται πως ο  $sp^2$  δεσμός του γραφίτη είναι η πιο σταθερή φάση του άνθρακα υπό κανονικές συνθήκες, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις ο  $sp^3$  τετραεδρικός δεσμός του διαμαντιού είναι πιο σταθερός. Σε άλλες περιοχές του διαγράμματος φάσης παρατηρείται σταθερότητα για τύπους του άνθρακα όπως το εξαγωνικό διαμάντι, τα εξαγωνικά καρβίδια και ο υγρός άνθρακας [11].

Εκτός όμως από τις “bulk” μορφές που είναι κυρίαρχες στο διάγραμμα φάσης η προσοχή κυρίως μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 από τους Kroto et al. [6] εστιάζεται και σε μικρά συσσωματώματα άνθρακα. Το φυσικό αίτιο του σχηματισμού αυτών των νανοδομών έγκειται στο ότι ένα γραφικό φύλλο με καθορισμένο μέγεθος έχει στα άκρα του πολλά άτομα άνθρακα με ελεύθερους δεσμούς, οι οποίοι αντιστοιχούν σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις, όμως η συνολική ενέργεια ενός μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα (30-100) μειώνεται περιορίζοντας τους ελεύθερους δεσμούς, ευνοώντας με αυτό τον τρόπο τον σχηματισμό κλειστών δομών όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

## 2.2 ΟΙ ΑΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 2.2.1 Άμορφος άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας (a-C) είναι εκείνη η μορφή του άνθρακα που δεν έχει κρυσταλλική δομή. Όπως συμβαίνει σε όλα τα υαλώδη υλικά μπορεί να παρατηρηθεί μόνο μιας μικρής τάξης διάταξη (~10 Å) και όχι μιας μεγάλης κλίμακας διάταξη των ατομικών θέσεων. Πρόκειται για ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα με πολύ υψηλή αταξία στο οποίο όμως κυριαρχούν  $sp^2$  δεσμοί, ενώ μόλις το 10% των δεσμών που λαμβάνουν χώρα είναι  $sp^3$  και δεν εμφανίζονται καθόλου  $sp^1$  δεσμοί. [12]

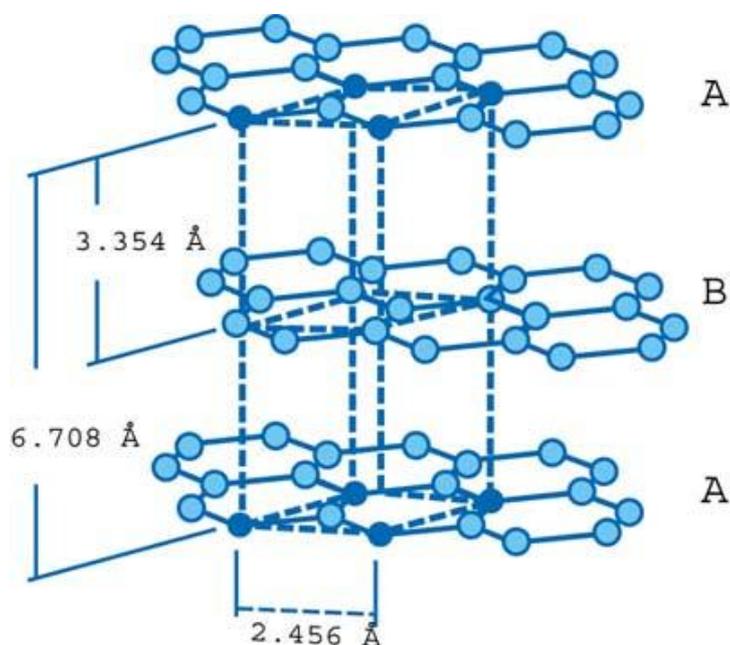


**Σχήμα 2.4:** Πλέγμα άμορφου άνθρακα. [12]

### 2.2.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι ορυκτή πολυμορφική μορφή του άνθρακα. Το όνομά του προέρχεται από το αρχαίο ελληνικό *γράφειν*, λόγω της ιδιότητάς του να βάφει όταν τρίβεται σε μαλακή επιφάνεια. Τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν επίπεδα “φύλλα”, με δεσμούς πολύ ισχυρούς μεταξύ των ατόμων του ίδιου φύλλου, οι δεσμοί, όμως, μεταξύ των φύλλων είναι ασθενείς.

Ως συνέπεια, ο γραφίτης εμφανίζεται μαλακός και σχίζεται σε φυλλάκια (νιφάδες) πολύ εύκολα, ενώ οι συνήθεις σχηματισμοί του στη φύση είναι επίσης πλακώδεις. Εμφανίζεται, όμως, και σε στηλοειδείς, ακτινωτές και ακανόνιστες συμπαγείς μάζες [13]. Το κρυσταλλικό του πλέγμα αποτελείται από στρώματα εξαμελών δακτυλίων σε κάθε κορυφή των οποίων υπάρχει ένα άτομο άνθρακα. Κάθε ένα από αυτά συνδέεται με s δεσμό με άλλα τρία άτομα άνθρακα της ίδιας στιβάδας και σχηματίζει δακτυλίους με αλληλουχία στιβάδων ABAB... (Bernal διάταξη).



**Σχήμα 2.5:** Κρυσταλλικό πλέγμα εξαγωνικού γραφίτη.[13]

Μετά τον σχηματισμό των s δεσμών κάθε άτομο άνθρακα διαθέτει ακόμα ένα ηλεκτρόνιο στο απομένον αμιγές p ατομικό τροχιακό και αυτά τα ηλεκτρόνια σε κάθε εξαμελή δακτύλιο κατανέμονται σε ένα ενιαίο σύστημα p δεσμών.

Το μήκος του δεσμού  $a_{c-c}$  είναι 1.421 Å, η σταθερά του πλέγματος είναι  $a_0=2.426$  Å, ενώ στον  $y$  άξονα, όπου τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με Van der Waals δυνάμεις, η σταθερά του πλέγματος είναι  $C_0=6.708$  Å και η απόσταση μεταξύ των στιβάδων είναι  $c_0/2 = 3.354$  Å.

Μια άλλη μορφή του γραφίτη είναι η ρομβική, η οποία παρατηρείται κυρίως στον φυσικό γραφίτη και στην οποία η σειρά αλληλουχίας των στιβάδων είναι ABCABC..., δηλαδή κάθε τρίτη στιβάδα εμφανίζεται όμοια. Σε αυτή την περίπτωση η σταθερά του πλέγματος είναι ίση με  $a_0=2.456$  Å και η απόσταση μεταξύ των στιβάδων είναι  $3 \cdot 3.438=10.044$  Å. Αν και η διάταξη Bernal (AB) του γραφίτη είναι πιο σταθερή από την ABC διάταξη και στους δύο τύπους η πυκνότητα του γραφίτη είναι  $2.26 \text{ g/cm}^3$  [14].

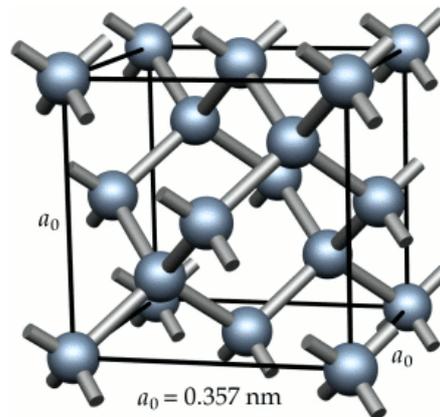
### 2.2.3 Διαμάντι

Το διαμάντι είναι περίφημο ορυκτό για την ισχυρή λάμψη του και την πολύ μεγάλη σκληρότητά του, με ιδιαίτερη διεθνή εμπορική αξία. Λόγω της σκληρότητας αυτής χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές εφαρμογές, ενώ η λαμπρότητα του το κάνει τον πιο γνωστό και περιζήτητο πολύτιμο λίθο.

Η δομή του διαμαντιού είναι η πιο μελετημένη από τις κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα. Το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από άτομα άνθρακα, τα οποία χαρακτηρίζονται από  $sp^3$  τετραεδρικό υβριδισμό, δηλαδή κάθε άτομο άνθρακα βρίσκεται ενωμένο τετραεδρικά με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα με ομοιοπολικούς δεσμούς, στους οποίους το μήκος του δεσμού C – C είναι 1.544 Å. Τα τετράεδρα αυτά συνδέονται μεταξύ τους ως προς τις κορυφές και σχηματίζουν το κρυσταλλικό πλέγμα. Το διαμάντι κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και κάθε τρίτη στιβάδα του πλέγματος είναι όμοια, οπότε έχουμε τη συνήθη κυβική μορφή του διαμαντιού, ενώ έχει βρεθεί και μια εξαγωνική παραλλαγή του πλέγματός του, που οδηγεί στον λονσαλδεΐτη όπου και πάλι τα άτομα του άνθρακα χαρακτηρίζονται από  $sp^3$  υβριδισμό.[15]

Η κρυσταλλική του δομή και η φύση των χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα εξηγούν την μεγάλη συνεκτικότητα και την σκληρότητά του (10 στην κλίμακα Mohs), το πολύ υψηλό σημείο τήξης του ( $3750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και την μεγάλη πυκνότητά του ( $3.51 \text{ g/cm}^3$ ) συγκριτικά με τον γραφίτη. Επίσης εξαιτίας της φύσης των χημικών δεσμών δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια και συνεπώς δεν εμφανίζει θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Επιπρόσθετα πάνω από τους 800 °C παρουσία οξυγόνου καίγεται προς CO<sub>2</sub>, ενώ πάνω από τους 1200 °C και απουσία O<sub>2</sub> μετατρέπεται σε γραφίτη.

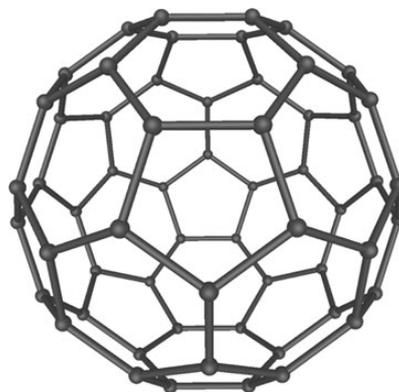


**Σχήμα 2.6:** Κρυσταλλικό πλέγμα διαμαντιού

#### 2.2.4 Φουλερένια

Τα φουλερένια (fullerenes) ανακαλύφθηκαν απρόσμενα κατά την διάρκεια πειραμάτων με λέιζερ φασματοσκοπικών μελετών στο πανεπιστήμιο Rice τον Σεπτέμβριο του 1985 από τους Kroto et al.[6]. Αποτελούνται από ένα σφαιρικό ή ελλειψοειδές ή κυλινδρικό σχήμα με δεκάδες άτομα άνθρακα. Πήραν το όνομα τους από τον αρχιτέκτονα Richard Buckminster Fuller ο οποίος σχεδίασε τέτοιους θόλους γαιοδεσιακής μορφής που βασίζονται σε εξάγωνα και πεντάγωνα.

Το φουλερένιο C<sub>60</sub> είναι ένα μόριο που αποτελείται από 60 άτομα C που διατάσσονται ως 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Το σχήμα τους είναι το ίδιο με αυτό της μπάλας ποδοσφαίρου.



**Σχήμα 2.7:** Το φουλερένιο C<sub>60</sub> (Buckminsterfullerene C<sub>60</sub>) [16]

Ανάλυση με ακτίνες X ή σκέδαση νετρονίων ενός μοριακού κρυστάλλου C<sub>60</sub> μπορεί να φανερώσει τη σφαιρική δομή του μορίου καθώς και τη διάμετρο του. Επιπλέον φασματοσκοπία NMR δίνει ένα φάσμα μίας μόνο κορυφής, υποδεικνύοντας πως όλα τα άτομα άνθρακα του μορίου είναι ισοδύναμα γεγονός το οποίο επίσης παραπέμπει σε σφαιρική δομή.

Τρία ηλεκτρόνια από κάθε άνθρακα συμμετέχοντας σε sp<sup>2</sup> υβριδικά ενώνουν τους άνθρακες μεταξύ τους με s δεσμούς. Υπάρχουν δύο είδη δεσμών στο μόριον, ένας μεταξύ ανθράκων στην κοινή ακμή μιας πενταγωνικής και μιας εξαγωνικής έδρας καθώς και ένας στην κοινή ακμή δύο εξαγωνικών εδρών. Η σκέδαση με νετρόνια μας δίνει μήκη δεσμών 0,1455nm και 0,1391nm αντίστοιχα. Τα άτομα άνθρακα σε ένα φύλλο γραφίτη χαρακτηρίζονται επίσης από ίδιου τύπου υβριδικά sp<sup>2</sup> όπως το φουλερένιο. Αυτού του είδους υβριδικά δίνουν τρεις ισχυρούς s δεσμούς πάνω στο ίδιο επίπεδο και έναν ασθενή p σε κάθετη διεύθυνση. Καθώς οι s δεσμοί είναι κορεσμένοι ο γραφίτης θεωρείται χημικά αδρανής. Στην περίπτωση του φουλερενίου ωστόσο, λόγω της κυρτότητας του μορίου, οι s δεσμοί παύουν να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο ενώ επίσης το νέφος των p ηλεκτρονίων παραμορφώνεται κάνοντας το φουλερένιο περισσότερο ενεργό χημικά.

Η διάμετρος του μορίου του C<sub>60</sub> βρίσκεται από διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους ίση με 0,710nm. Προκειμένου να βρεθεί η ενεργός διάμετρος του μορίου θα πρέπει να συνυπολογιστεί το εύρος του ηλεκτρονικού νέφους των p ηλεκτρονίων το οποίο είναι ίσο με 0,335nm και τελικά η διάμετρος του μορίου βρίσκεται 1,380nm.

Το φουλερένιο C<sub>60</sub> εμφανίζει 3 είδη αξόνων συμμετρίας, 2ης, 3ης και 5ης τάξεως, συνολικά σε αριθμό 21. Εμφανίζει επίσης 15 διαφορετικά επίπεδα συμμετρίας. Τέλος παραμένει αναλλοίωτο σε αντιστροφή των αξόνων του συστήματος αναφοράς. Συνδυάζοντας τα παραπάνω βρίσκεται πως είναι πιθανές 120 διαφορετικές διαδικασίες συμμετρίας σημείου. Αυτό καθιστά το μόριο του C<sub>60</sub> το περισσότερο συμμετρικό.

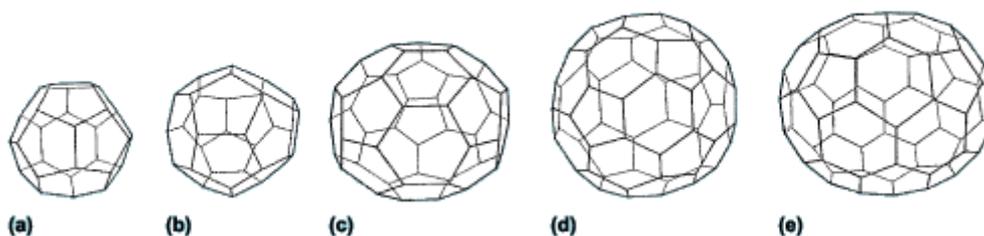
Η συμμετρία αυτή πηγάζει από την σχεδόν τέλεια σφαιρικότητα του μορίου. Αυτή επιτυγχάνεται με την ύπαρξη πενταγωνικών εδρών καθώς είναι αυτά τα οποία εισάγουν κυρτότητα στο μόριο. Η ύπαρξη δύο γειτονικών πενταγώνων σε ένα φουλερένιο, επιβαρύνει τη σταθερότητα του μορίου καθώς έχει σαν αποτέλεσμα αυξημένη κυρτότητα και κατ' επέκταση μεγαλύτερη παραμόρφωση. Είναι επομένως ενεργειακά συμφέρον κάθε πεντάγωνο να βρίσκεται απομονωμένο και αυτό υποδεικνύει ο κανόνας του απομονωμένου πενταγώνου [6].

Λόγω των παραπάνω κάθε φουλερένιο αποτελείται από ούτε περισσότερα ούτε λιγότερα 12 πεντάγωνα ενώ το μικρότερο δυνατό φουλερένιο είναι το C<sub>20</sub>, το οποίο αποτελείται από 12 πεντάγωνα μόνο.

Τα φουλερένια είναι σχετικά μεγάλα μόρια, αλλά συγκριτικά με τα οργανικά μόρια είναι μικρά. Είναι εξαιρετικά σταθερά μόρια και απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000 °C για να διασπαστούν οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Επίσης εμφανίζουν εξαιρετικά μικρή συμπίεστικότητα. Μάλιστα υπάρχουν ενδείξεις ότι αυτή είναι σημαντικά μικρότερη αυτής του διαμαντιού.[17,18]

Η πρώτη μέθοδος παρασκευής του φουλερενίου βασίσθηκε στην εξαέρωση άνθρακα σε αδρανή ατμόσφαιρα με λέιζερ. Με αυτή τη μέθοδο παράγονται μικροσκοπικές ποσότητες φουλερενίων. Το 1990 αναπτύχθηκε στη Γερμανία ένα νέο είδος συσκευής χρησιμοποιώντας ένα τόξο εκκένωσης από τους Krätschmer και Huffman.[19]

Εκτός από το πιο γνωστό φουλερένιο C<sub>60</sub> υπάρχουν και αυτά με 28, 32, 50, 70, 76 και 80 άτομα άνθρακα καθώς και πολλά άλλα.



**Σχήμα 2.8:** Διάφορα μέλη της οικογένειας των φουλερενίων  
(a)C<sub>28</sub>,(b)C<sub>32</sub>,(c)C<sub>50</sub>,(d)C<sub>60</sub>,(e)C<sub>70</sub>

Τα φουλερένια κεντρίζουν το ενδιαφέρον των επιστημόνων λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Οι ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες των φουλερενίων παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον. Το φουλερένιο C<sub>60</sub> ενώ όταν είναι μόνο του συμπεριφέρεται ως μονωτής, αν εμπλουτιστεί με αλκαλικά άτομα (K, Rb, Cs) μέσα σε ενδοπλεγματικές θέσεις μέσα στη δομή του καθίσταται υπεραγωγός σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Παρουσιάζει δηλαδή σχεδόν μηδενική αντίσταση. Όσον αφορά τις χημικές ιδιότητες τα φουλερένια είναι η μόνη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που μπορεί να διαλυθεί σε κοινούς διαλύτες σε θερμοκρασία δωματίου. Λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, τα φουλερένια βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς όπως στην βιοϊατρική, στον τομέα της ενέργειας και στη χημική μηχανική.

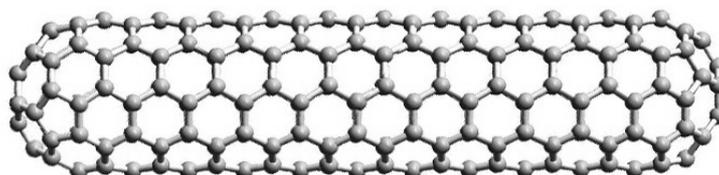


### 2.2.5 Νανοσωλήνες άνθρακα

Πρόδρομο για την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα, που είναι μια ακόμα από τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, αποτέλεσε η ανακάλυψη των φουλερενίων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι γνωστοί από τη δεκαετία του 1950, όμως η ερευνητική δουλειά του Iijima το 1991 [7] είναι υπεύθυνη για το τεράστιο ενδιαφέρον που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα σήμερα.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, όπως μαρτυρά τ' όνομά τους, είναι σωληνοειδή γιγαντιαία μόρια των οποίων οι δύο διαστάσεις ανήκουν στη νανοκλίμακα ενώ η τρίτη αντιπροσωπεύει το μήκος των νανοσωλήνων που φτάνει μέχρι και κάποια μm.

Πρόκειται για γραφιτικές δομές οι οποίες παράχθηκαν κατά τη διεργασία παραγωγής φουλερενίων με τη μέθοδο του ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης. Τυπικές διαστάσεις αυτών των σωλήνων αντιστοιχούν σε διαμέτρους μεταξύ 2 και 25 nm και μήκος μερικών μικρομέτρων, ενώ μπορούν να αποτελούνται από δύο ή περισσότερα τοιχώματα. Η εξέλιξη των ερευνών οδήγησε και στην παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με ένα μόνο τοίχωμα, η διάμετρος των οποίων έχει πολύ μικρότερο εύρος και κυμαίνεται μεταξύ 1 και 2 nm, ενώ το μήκος τους είναι της τάξης μερικών μm.[20]



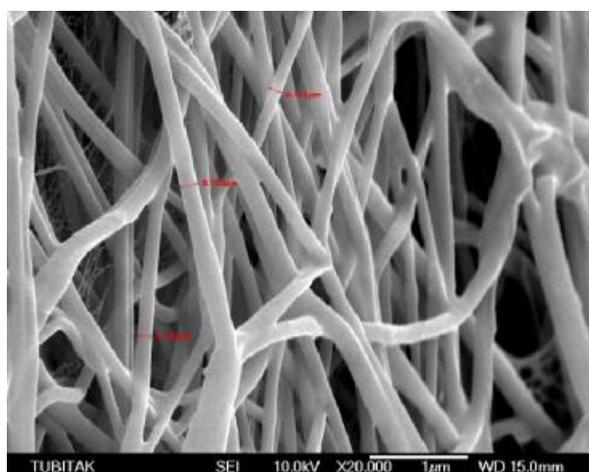
**Σχήμα 2.9:** Νανοσωλήνας άνθρακα.[21]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χάρη στις σημαντικές ιδιότητές τους έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων διαφορετικών ειδικοτήτων. Επίσης λόγω των πολλά υποσχόμενων εφαρμογών τους σε πολλούς τομείς όπως στην αεροναυπηγική, στον κατασκευαστικό κλάδο, στην επιστήμη των υλικών, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην άμυνα, στην ηλεκτρονική, στο περιβάλλον, στην ενέργεια, στην βιοϊατρική κ.α., έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον πολλών επενδυτών. Στα επόμενα κεφάλαια περιγράφονται αναλυτικά.

### 2.2.6 Νανοϊνες άνθρακα

Οι νανοϊνες άνθρακα είναι κυλινδρικές νανοδομές που αποτελούνται από διαδοχικά φύλλα γραφίτη διατεταγμένα σε διάφορες διαμορφώσεις ως προς τον άξονα της νανοϊνας. Ανάλογα με τον τρόπο που διατάσσονται στο χώρο τα φύλλα γραφίτη προκύπτουν καλά ταξινομημένες δομές σε μορφή κώνου, κυπέλλου ή παράλληλων επιπέδων. Η διάμετρος των νανοϊνών άνθρακα κυμαίνεται από 5 έως 200 nm ενώ το μήκος τους είναι στην τάξη των μικρομέτρων.

Οι διαστάσεις καθώς και η διάταξη των επιπέδων γραφίτη μπορούν να ελεγχθούν κατά τη διαδικασία σύνθεσής τους. Η παρασκευή τους πραγματοποιείται κατά τη διάσπαση-αποσύνθεση υδρογονανθράκων παρουσία μεταλλικών καταλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι υδρογονάνθρακες προσροφούνται στην επιφάνεια ενός μετάλλου και κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν οι δεσμοί C-C διασπώνται και κατά τη διάχυση των ατόμων σε επιφάνειες παρατηρείται η σταδιακή ανάπτυξη της δομής των νανοϊνών άνθρακα. Τα φυσικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοϊνών που προκύπτουν εξαρτώνται από το είδος του καταλύτη, από το αντιδρών αέριο που χρησιμοποιείται και από τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση.[23]



**Σχήμα 2.10:** Εικόνα νανοϊνών από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).[22]

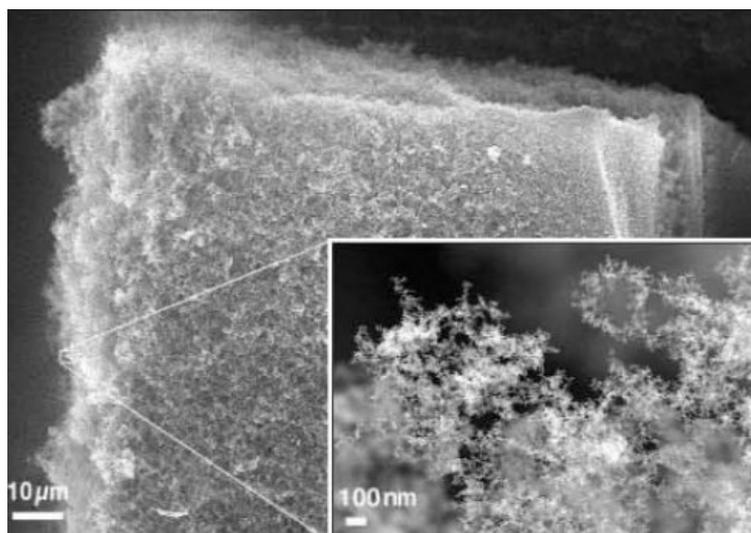
Οι νανοϊνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλη μηχανική αντοχή και υψηλή αγωγιμότητα. Το πιο σημαντικό όμως πλεονέκτημά τους είναι ότι τα ελεύθερα άκρα των φύλλων γραφίτη από τα οποία αποτελούνται μπορούν να αλληλεπιδράσουν φυσικά ή χημικά με διάφορες ουσίες.

### 2.2.7 Νανοαφρός άνθρακα

Ο νανοαφρός άνθρακα είναι μια νέα μορφή άνθρακα αποτελούμενη από συσσωματώματα ατόμων που συνετέθη πρόσφατα από τους Rode et al.[24] με τη μέθοδο της φωτοαποδόμησης άμορφου άνθρακα σε θάλαμο υποπίεσης αερίου αργού, με χρήση υψηλής επαναληψιμότητας (10.000 παλμοί ανά δευτερόλεπτο) και υψηλής ισχύος (42W) λέιζερ.

Ο νανοαφρός άνθρακα έχει ορισμένες αξιοσημείωτες φυσικές ιδιότητες, όπως μια από τις μικρότερες μετρημένες πυκνότητες μάζας για στερεό (περίπου  $2 \text{ mg/cm}^3$ , δηλαδή χίλιες φορές μικρότερη από αυτή του νερού), σχετικά μεγάλο εμβαδόν επιφανείας (της τάξεως των  $300\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ , συγκρίσιμο με αυτό των ζεόλιθων), και πολύ μεγάλη ειδική αντίσταση ( $1\text{-}10 \text{ G}\Omega\text{m}$  σε θερμοκρασία δωματίου, συγκρίσιμη με αυτή του διαμαντιού).

Εικόνες από υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονική μικροσκοπία αποκάλυψαν ότι ο νανοαφρός έχει σπογγώδη δομή, η οποία αποτελείται από συσσωματώματα άνθρακα με μέση διάμετρο  $6\text{-}9$  νανόμετρα που διασυνδέονται τυχαία σχηματίζοντας έναν αφρώδη ιστό. Πειράματα περίθλασης ηλεκτρονίων υποδεικνύουν μια περιοδική, επαναλήψιμη δομή, αποτελούμενη από σαγματοειδείς επιφάνειες γραφίτη εντός των μεμονωμένων σφαιροειδών συσσωματωμάτων άνθρακα. Ο νανοαφρός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά (με ένα μικρό θεμελιώδες οπτικό χάσμα της τάξεως των  $0,5\text{-}0,7 \text{ eV}$ , συγκρίσιμο με αυτό του γερμανίου).



**Σχήμα 2.11:** Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης νανοαφρού άνθρακα.[25]

Η πιο εντυπωσιακή ιδιότητα του ναοαφρού είναι η ασυνήθιστη μαγνητική συμπεριφορά του, η οποία ανακαλύφθηκε από την ομάδα Υπεραγώγιμων και Μαγνητικών Υλικών του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας, στην Κρήτη (δρ. Ι. Γιαπιντζάκης, αναπληρωτής καθηγητής στο Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης και Ερευνητής στο ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, και δρ. Ι. Ανδρουλάκης, συνεργαζόμενος ερευνητής στο ΙΗΔΛ-ΙΤΕ) [25,26].

Σε αντίθεση με άλλες μορφές άνθρακα που είναι διαμαγνητικές, δηλαδή απωθούνται και από τους δύο πόλους ενός μαγνήτη, ο ναοαφρός άνθρακας αμέσως μετά την παραγωγή του έλκεται από μόνιμο μαγνήτη σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό δείχνει την ύπαρξη ισχυρής μόνιμης μαγνητικής ροπής. Αρκετά από τα άτομα άνθρακα κάθε συσσωματώματος διαθέτουν “κάτι” σαν έναν μικροσκοπικό ραβδόμορφο μαγνήτη. Αυτός ο μικροσκοπικός μαγνήτης λέγεται σπιν (κβαντική ιδιότητα των ηλεκτρονίων), και η ύπαρξη μόνιμης μαγνητικής ροπής σημαίνει ότι τα σπιν που αντιστοιχούν στα συγκεκριμένα άτομα άνθρακα προσανατολίζονται στην ίδια κατεύθυνση για να δώσουν μια ισχυρή μαγνήτιση. Η αρχική ισχυρή μαγνήτιση που παρατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου εξαφανίζεται μέσα σε λίγες ώρες από την παραγωγή του ναοαφρού, και το υλικό φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας μετά από μια περίοδο μερικών εβδομάδων. Έπειτα, ο ναοαφρός παραμένει δομικά και μαγνητικά σταθερός, και η ισχυρή μαγνήτιση παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (-170°C).

Ο συνδυασμός των ημιαγώγιμων ιδιοτήτων με μια υψηλή θερμοκρασία εμφάνισης σιδηρομαγνητικών φαινομένων κάνουν αυτό το υλικό μοναδικό στο είδος του, δίνοντας τη δυνατότητα χρήσης του στην τεχνολογία των σπιν-ηλεκτρονικών (spintronics). Άλλες πιθανές εφαρμογές θα μπορούσε να βρει και στη βιοϊατρική.[27]

### 2.2.8 Υαλώδης άνθρακας

Ο υαλώδης άνθρακας είναι ένας τύπος άνθρακα που συνδυάζει τις υαλώδεις και κεραμικές ιδιότητες με εκείνες του γραφίτη. Αποτελείται αποκλειστικά από  $sp^2$  δεσμούς και δεν πρέπει να συγχέεται σε καμία περίπτωση με τον άμορφο άνθρακα. Οι σημαντικότερες ιδιότητες είναι η υψηλή αντίσταση στη θερμότητα, η ακραία αντίσταση στη χημική επίθεση και ότι δεν είναι διαπερατός από τα αέρια και τα υγρά. Έχει καταδειχθεί ότι τα ποσοστά οξειδωσης ορισμένων υαλωδών ανθράκων στο οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα ή το υδρατμό είναι χαμηλότερα από εκείνα άλλων τύπου άνθρακα. Είναι επίσης ιδιαίτερα ανθεκτικοί στην επίθεση από τα οξέα.

Κατά συνέπεια, ενώ ο κανονικός γραφίτης μετατρέπεται σε σκόνη από ένα μίγμα συγκεντρωμένων θειικών και νιτρικών οξέων σε θερμοκρασία δωματίου, ο υαλώδης άνθρακας παραμένει απρόσβλητος ακόμα και μετά από αρκετούς μήνες.[28]

Παρήχθη αρχικά από τους εργαζομένους στα εργαστήρια της General Electric, στην Αγγλία, στις αρχές της δεκαετίας του 1960, χρησιμοποιώντας την κυτταρίνη ως αρχικό υλικό. Ο υαλώδης άνθρακας παρασκευάζεται κατά τη θέρμανση πολυακρυλονιτριλίου ή πολυμερών φαινόλης/φορμαλδεύδης στους 1000-3000 °C υπό πίεση και είναι υλικό, το οποίο δεν γραφίτοποιείται ούτε στους 3000 °C. Μια παραλλαγή του είναι ο δικτυωτός υαλώδης άνθρακας (reticulated vitreous carbon), με τον οποίο παρουσιάζει στερεοχημικές ομοιότητες.[29]

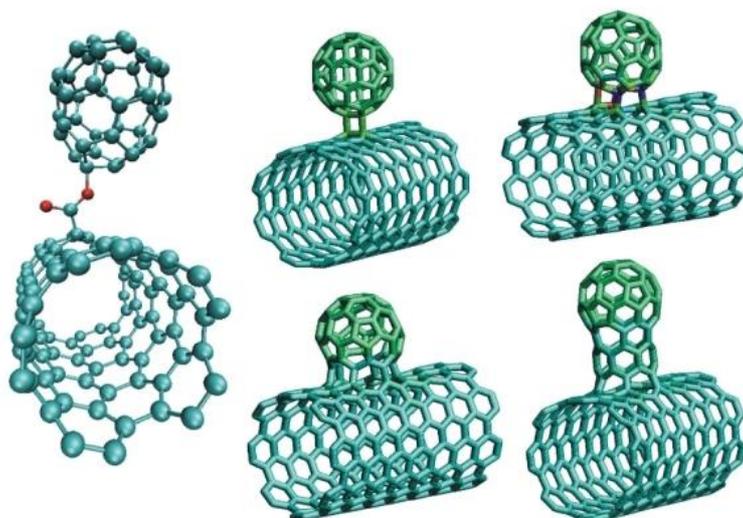
Ο υαλώδης άνθρακας χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό ηλεκτροδίων στην ηλεκτροχημεία, καθώς επίσης και ως συστατικό μερικών προσθετικών συσκευών. Άλλες χρήσεις του είναι σε ανακλαστές θερμότητας, σε ρουλεμάν, σε στόμια ανθεκτικά στη θερμότητα, σε δαχτυλίδια οδηγών κ.α. (Σχ. 2.12).



**Σχήμα 2.12:** Διάφορα προϊόντα κατασκευασμένα από υαλώδη άνθρακα.

### 2.2.9 Nanobud άνθρακα

Μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα είναι τα Nanobud άνθρακα τα οποία ανακαλύφθηκαν και συντέθηκαν μόλις το 2006 από τους Kauppinen et al. [30] του Πανεπιστημίου Τεχνολογίας του Ελσίνκι. Τα Nanobud αποτελούνται από δύο προαναφερθείσες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, τους νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλερένια. Σε αυτό το νέο υλικό τα φουλερένια είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με το πλευρικό μέρος του νανοσωλήνα (Σχ. 2.13).



**Σχήμα 2.13:** Σχηματική απεικόνιση του τρόπου σχηματισμού του Nanobud.[30]

Ο συνδυασμός αυτός έχει ως αποτέλεσμα τα nanobuds να εμφανίζουν ιδιότητες τόσο των φουλερενίων όσο και των νανοσωλήνων. Για παράδειγμα οι μηχανικές ιδιότητες και η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι παρόμοιες με αυτές των νανοσωλήνων, ενώ η χημική συμπεριφορά τους οφείλεται στην υψηλή δραστηριότητα του φουλερενίου. Λόγω της μεγάλης καμπυλότητας της επιφάνειας του φουλερενίου που ενεργεί σαν εκπομπέας ηλεκτρονίων στο σημείο που είναι προσκολλημένο στο νανοσωλήνα, το nanobud παρουσιάζει χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου ηλεκτρονίων. Λόγω αυτών των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του αναμένεται να βρει μελλοντικές εφαρμογές στην ηλεκτρονική.



## 3. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 3.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η ιστορία των νανοσωλήνων άνθρακα ΝΣΑ (Carbon Nanotubes CNTs), σε αντίθεση με ότι πιστεύει η πλειοψηφία της ακαδημαϊκής κοινότητας και η ευρεία επιστημονική βιβλιογραφία που αποδίδει την ανακάλυψή τους στον S. Iijima 1991 [7], ξεκινά από τους L.V. Radushkevich και M. Lukyanovich που το 1952 δημοσίευσαν στο Soviet Journal of Physical Chemistry φωτογραφίες νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου περίπου 50nm. Από τις εικόνες μικροσκοπίας TEM (Transmission electron microscopy) της εργασίας τους αυτής είναι εμφανής η ύπαρξη της εσωτερικής κοιλότητας των ινών του άνθρακα, σχηματίστηκαν δηλαδή σωλήνες. Στο (Σχ. 3.1) βλέπουμε εικόνες που είχαν δημοσιευτεί σε αυτή την εργασία και οι οποίες πιστοποιούν την παραγωγή πολυφλοιϊκών ή πολύ-τοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα ΠΤΝΣΑ (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) των οποίων ο αριθμός των τοιχωμάτων κυμαίνεται μεταξύ 15 και 20. [31]

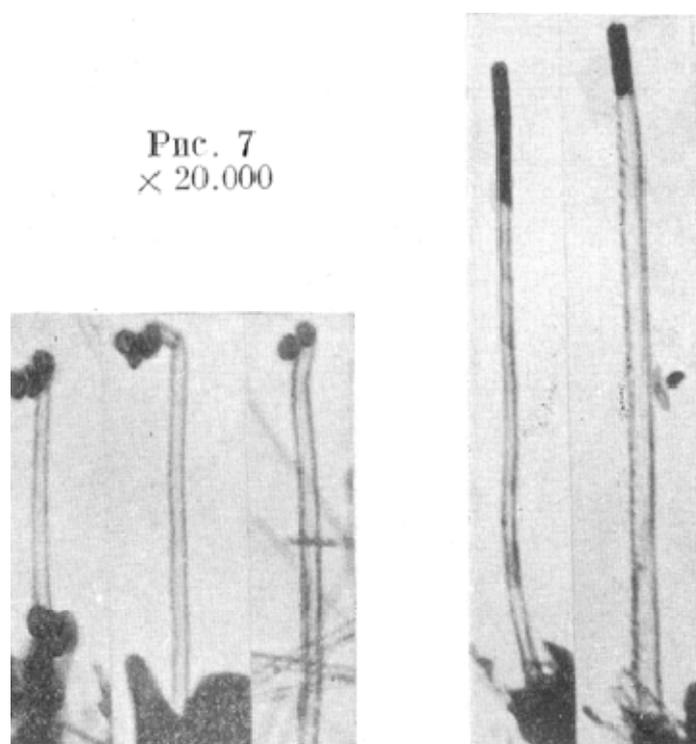
Ένα χρόνο αργότερα, το 1953, μια ακόμα δημοσίευση στο Nature από τους Davis et al. [32] αναφερόταν στην παραγωγή δομών άνθρακα που είχαν παραχθεί από τη διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτη οξειδίου του σιδήρου και έμοιαζαν με νανοσωλήνες. Το 1958 οι Hillert και Lange [33] ανέφεραν την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με δομή ομόκεντρων κυλίνδρων, τύπου 'bamboo', αλλά και άλλες χαρακτηριστικές μορφολογίες, όπως οι διακλαδώσεις και οι σπείρες, οι οποίες όμως δεν ήταν εύκολο να γίνουν κατανοητές στην εποχή τους εξαιτίας και πάλι της χαμηλής ανάλυσης των μικροσκοπίων, η οποία βελτιώθηκε την δεκαετία του '70 και βοήθησε στην παρατήρηση τέτοιων δομών [34,35]. Την ίδια δεκαετία και συγκεκριμένα το 1972 και το 1973, οι Baker et al. [36, 37] δημοσίευσαν δύο εργασίες στις οποίες κάνουν αναφορά για την δυνατότητα παραγωγής ινών, αλλά και σωλήνων άνθρακα σε καταλύτες μετάλλων όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο και το χρώμιο.



Μάλιστα συσχετίζουν τη διάμετρο των ινών με εκείνη των καταλυτικών σωματιδίων, ενώ αναφέρουν και ως πιθανούς μηχανισμούς ανάπτυξης είτε αυτόν της ανάπτυξης κατά την κορυφή, είτε κατά την βάση, που είναι και οι δύο επικρατέστεροι μέχρι σήμερα.

Το 1983 ο Tibbetts [38] έρχεται να ενισχύσει όσα μέχρι τότε είχαν παρατηρηθεί αναφέροντας ξανά την δυνατότητα παραγωγής ινών άνθρακα κατά την θερμική διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα, των υδρογονανθράκων ή ακόμα και πιο περίπλοκων μορίων που περιέχουν άνθρακα σε καταλύτες Fe, Co και Ni.

Επίσης πριν το 1991, αρκετοί επιστήμονες έχουν παρουσιάσει νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν παραχθεί με διάφορες μεθοδολογίες και σε διαφορετικές συνθήκες (1976 Oberlin, Endo and Koyama, 1979 J. Abrahamson, 1981 σοβιετικοί επιστήμονες με δημοσίευσή τους στο Investiya Akademii Nank SSSR, 1987 G.H. Tennent).

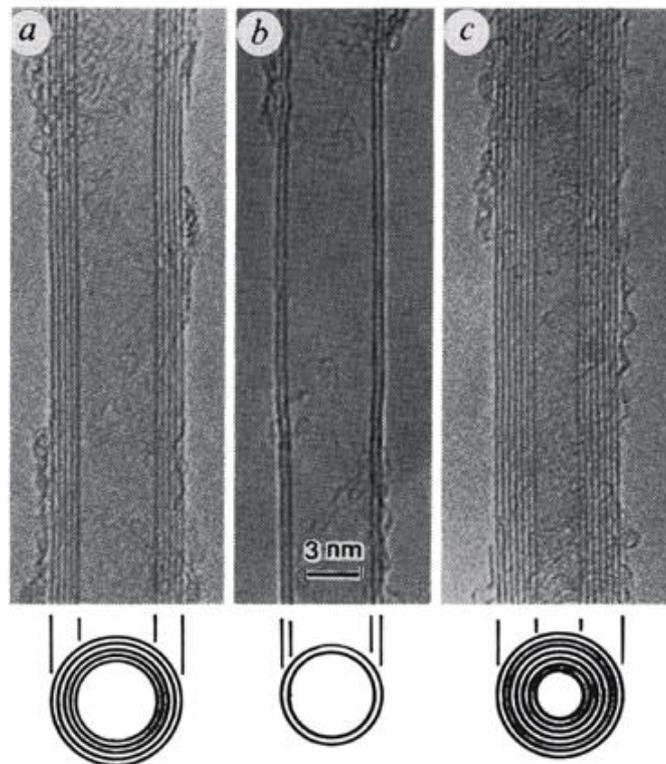


**Σχήμα 3.1:** Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (TEM) των πρώτων νανοσωλήνων άνθρακα που δημοσιεύτηκαν το 1952 [31]

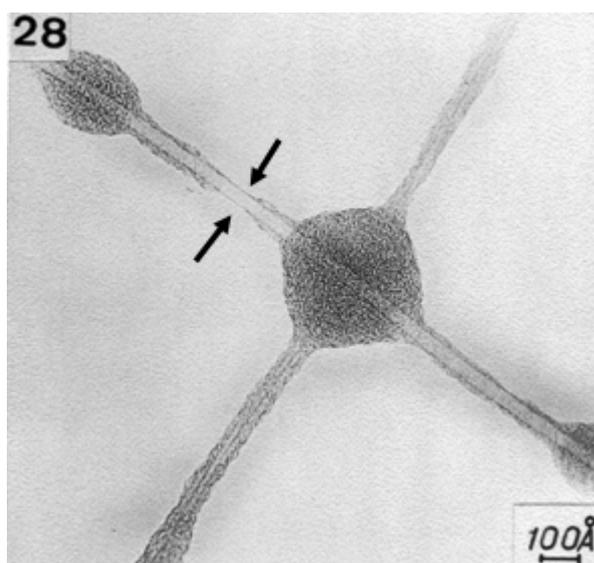
Στα μέσα της δεκαετίας του '80, οι Kroto et al. (1985) [6] του πανεπιστημίου Rice ανέπτυξαν τη χημεία των φουλερενίων, ένας νέος σχηματισμός της δομής του άνθρακα που τους οδήγησε στην απονομή του βραβείου Nobel της χημείας το 1996. Τα φουλερένια είναι γεωμετρικά σχήματα σαν κλουβιά από άτομα άνθρακα, που συνθέτονται σε πενταγωνική και εξαγωνική διάταξη. Η πρώτη κλειστή διατομή που διαμορφώθηκε ήταν το μόριο C<sub>60</sub>, το οποίο είναι ιδιαίτερα σταθερό.

Το μόριο  $C_{60}$  απαρτίζεται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα, όπου οι πλευρές κάθε πενταγώνου αποτελούν την παρακείμενη πλευρά ενός εξάγωνου, όπως ακριβώς μια μπάλα ποδοσφαίρου. Η δομή αυτή ονομάζεται μπάλα του Μπάκυ (buckyball) ή φουλερένιο μπάκμινστερ (buckminsterfullerene), προς τιμή του αρχιτέκτονα Richard Buckminster Fuller κατασκευαστή των σύγχρονων γεωδαιτικών θόλων.

Η ανακάλυψη των φουλερενίων ήταν καθοριστική αφού εκεί βασίστηκε ο Iijima και οδηγήθηκε στην ανακάλυψη των νανοσωλήνων. Το 1991 ο Iijima έκανε μια δημοσίευση στο περιοδικό Nature [7], σύμφωνα με την οποία πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα ΠΤΝΣΑ παρήχθησαν με την μέθοδο του ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης με διαμέτρους που κυμαίνονταν μεταξύ 4 και 30 nm και μήκος που προσέγγιζε το 1  $\mu\text{m}$ . Ενώ δύο χρόνια αργότερα ο Iijima και ο Ichihashi [20] συνέθεσαν τους Μονοτοιχωματικούς ή Μονοφλοϊικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα ΜΤΝΣΑ (Single - Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs). Στο ίδιο όμως τεύχος δημοσιεύτηκε και η εργασία των Bethune et al. [39], οι οποίοι επίσης μιλούν για πρώτη φορά για την παραγωγή μονοφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα.



**Σχήμα 3.2:** Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (TEM) των πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα που παρήχθησαν από τον Iijima το 1991. Πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες με (a) 5 τοιχώματα, (b) 2 τοιχώματα, (c) 7 τοιχώματα [7].



**Σχήμα 3.3:** Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (TEM) των μονοφλοιϊκών νανοςωλήνων άνθρακα που παρήχθησαν από τους Bethune et al. το 1993 [31,39].

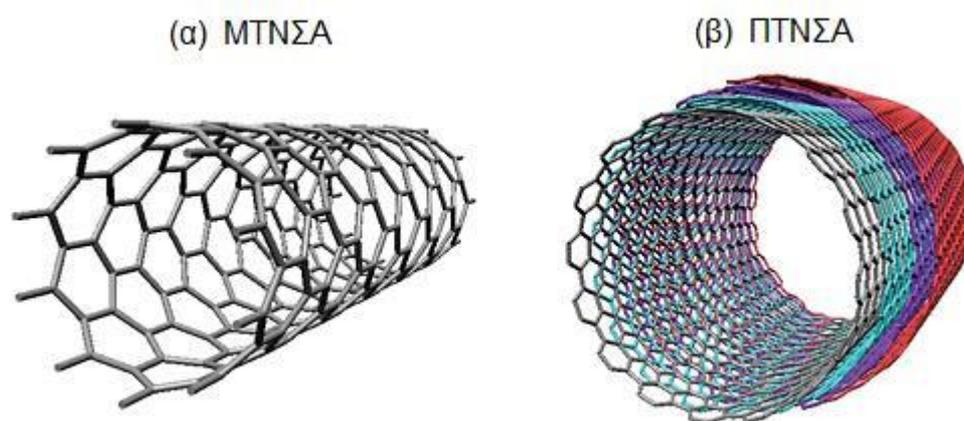
Εν τέλει, η ανακάλυψη των πολυφλοιϊκών νανοςωλήνων αποδίδεται στον Iijima παρότι θα έπρεπε να αποδίδεται στους L.V. Radushkevich και M. Lukyanovich, αλλά αυτό οφείλεται στην υψηλή ποιότητα της συγκεκριμένης δημοσίευσης, η οποία έγινε και σε ένα γνωστό περιοδικό (Nature). Επίσης το 1952 η επιστημονική κοινότητα δεν ήταν μέχρι τότε έτοιμη να κατανοήσει την αξία των ανακαλύψεων αυτών. Έτσι το ενδιαφέρον των ερευνητών στρέφεται προς το πεδίο της μελέτης των νέων δομών του άνθρακα μετά το 1991 και τη δημοσίευση του Iijima. Όσο για την ανακάλυψη των μονοφλοιϊκών νανοςωλήνων, αυτή αποδίδεται στις ερευνητικές ομάδες του Iijima και του Bethune.

## 3.2 ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 3.2.1 Γενικά

Οι νανοςωλήνες άνθρακα μπορεί να παρομοιαστούν με ένα φύλλο γραφίτη (graphene) που έχει τυλιχθεί γύρω από ένα κύλινδρο. Αντίθετα με το διαμάντι, στο οποίο δημιουργείται μια τρισδιάστατη κρυσταλλική κυβική δομή, στην οποία κάθε άτομο άνθρακα έχει τα 4 γειτονικά άτομα διατεταγμένα σε τετράεδρο, τα άτομα άνθρακα του γραφίτη είναι σε δυσδιάστατη εξαγωνική διάταξη πλέγματος. Σε αυτή την περίπτωση, κάθε άτομο άνθρακα έχει 3 γειτονικά άτομα.

Όταν αυτό το πλέγμα από άτομα άνθρακα τυλιχθεί μέσα σε κυλίνδρους δημιουργείται ο νανοσωλήνας. Οι ιδιότητες των ΝΣΑ εξαρτώνται από τη διάταξη των ατόμων άνθρακα (από την τύλιξη του πλέγματος), από τη διάμετρο και το μήκος των σωλήνων και τη μορφολογία ή τη νανοδομή. Οι ΝΣΑ χωρίζονται σε μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα (ΜΤΝΣΑ), Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT), και πολλαπλών τοιχωμάτων νανοσωλήνες άνθρακα (ΠΤΝΣΑ) Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT). Οι τελευταίοι συντίθενται από ομόκεντρους μονού τοιχώματος νανοσωλήνες.



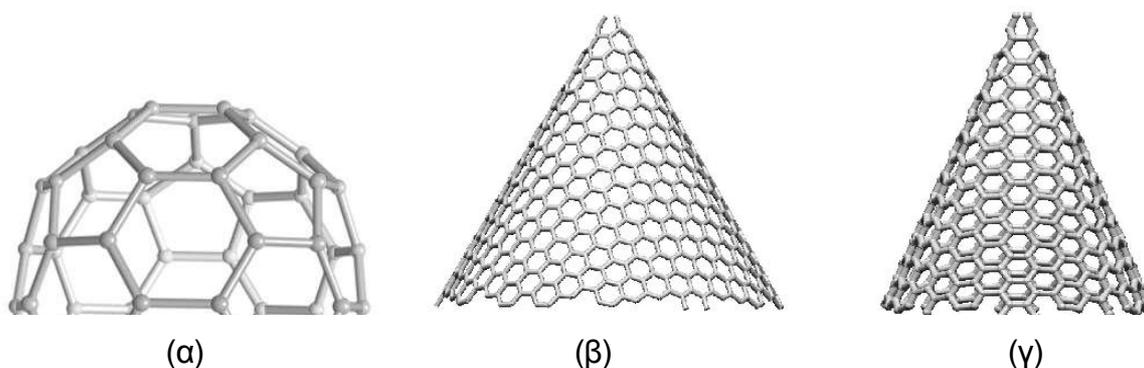
**Σχήμα 3.4:** Νανοσωλήνες άνθρακα (α) Μονού τοιχώματος, (β) Πολλαπλού τοιχώματος

### 3.2.2 Μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα ΜΤΝΣΑ

Οι ΜΤΝΣΑ μπορούν να θεωρηθούν ως ένα μακρύ τυλιγμένο φύλλο γραφίτη (το φύλλο γραφίτη είναι μονοστρωματικό αποτελούμενο από  $sp^2$  δεσμούς ατόμων άνθρακα) πάνω σε ένα κύλινδρο χωρίς ραφή. Τα άτομα άνθρακα πάνω στο κύλινδρο παρουσιάζουν ατελή χαρακτήρα  $sp^3$ , φαινόμενο, το οποίο αυξάνει με την μείωση της ακτίνας καμπυλότητας του κυλίνδρου. Οι νανοσωλήνες γενικότερα έχουν πολύ υψηλό λόγω μήκους ως προς διάμετρο, περίπου 1000 και γι' αυτό μπορούν να θεωρηθούν ως μονοδιάστατες δομές.

Ειδικότερα, ένας ΜΤΝΣΑ αποτελείται από δύο διαφορετικές περιοχές με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η πρώτη είναι το κυρίως σώμα (sidewall) και η δεύτερη τα άκρα – καλύμματα (caps) στις άκρες του σωληνίσκου. Η δομή των καλυμμάτων μοιάζει ή προέρχεται από ένα μικρότερο φουλερένιο όπως αυτό του  $C_{60}$ .

Τα άκρα - καλύμματα του νανοσωλήνα σχηματίζονται από άτομα άνθρακα που είναι στοιχισμένα σε εξάγωνα και πεντάγωνα, μπορεί εύκολα να αποδειχτεί μέσω του θεωρήματος του Euler\* [40] ότι χρειάζονται 12 πεντάγωνα προκειμένου να σχηματιστεί μια δομή κλειστού κλουβιού η οποία απαρτίζεται μόνο από πεντάγωνα και εξάγωνα. Ο συνδυασμός ενός πενταγώνου και πέντε εξαγώνων που τον περικλείουν δημιουργεί την επιθυμητή καμπυλότητα της επιφάνειας έτσι ώστε αυτή να περιλαμβάνει έναν όγκο. Μια δεύτερη εξήγηση μας δίνει ο κανόνας του απομονωμένου πενταγώνου, ο οποίος μας λέει ότι, η απόσταση μεταξύ των πενταγώνων στο κέλυφος του φουλερενίου μεγιστοποιείται προκειμένου να διατηρηθεί μια ελάχιστη τοπική καμπυλότητα και επιφανειακή τάση η οποία οδηγεί σε μια πιο σταθερή δομή. Η μικρότερη δομή που μπορεί να σχηματιστεί κατά τέτοιο τρόπο είναι ο C<sub>60</sub> και η αμέσως μεγαλύτερη ο C<sub>70</sub> και ούτω καθ' εξής. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό είναι ότι τα φουλερένια αποτελούνται από άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα και αυτό γιατί εάν προσθέσουμε ένα εξάγωνο στην ήδη υπάρχουσα δομή σημαίνει ότι προσθέτουμε δύο άτομα άνθρακα. Τα καπάκια εκτός από ημισφαίρια διαφόρων φουλερενίων, επίσης δύναται να είναι και κωνοειδούς μορφής. Τέλος, ο τερματισμός μπορεί να γίνει και με ημιδακτυλιοειδές καπάκι. Αυτού του είδους τα καπάκια σχηματίζονται όταν 2 ομόκεντροι σωλήνες ενώνονται μεταξύ τους, στα σύνορά τους, με συνδυασμό πενταγώνων, εξαγώνων και επταγώνων [41].



**Σχήμα 3.5:** Εικόνες από καλύμματα στα άκρα νανοσωλήνων. (α) ημισφαίριο C<sub>70</sub>, (β) νανοκώνος 180° & ύψους 30 Å, (γ) νανοκώνος 240° & ύψους 30 Å

\* Το θεώρημα του Euler για τα πολυεδρικά σχήματα, είναι  $f + v = e + 2$ , όπου  $f(\text{aces}) = \text{πλευρές}$ ,

$$v(\text{ertices}) = \text{κορυφές}, e(\text{dges}) = \text{ακμές και από τις εξισώσεις: } \begin{cases} f = p + h \\ 2e = 5p + 6h \\ 3v = 5p + 6h \end{cases}$$

Καταλήγουμε στην εξίσωση για το απομονωμένο πεντάγωνο:  $6(f + v - e) = p = 12$

Η άλλη δομή από την οποία αποτελείται ένας ΜΤΝΣΑ είναι ένας κύλινδρος (κυρίως σώμα). Έχει σχηματιστεί όταν ένα φύλλο γραφίτη ενός συγκεκριμένου μεγέθους έχει τυλιχθεί γύρω από μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Προκειμένου ο κύλινδρος να είναι συμμετρικός μπορούμε να τυλίξουμε το φύλλο μόνο σε συγκεκριμένες διευθύνσεις. Επιλέγονται δύο άτομα από το φύλλο του γραφίτη από τα οποία το ένα έχει το ρόλο της αρχής των αξόνων. Το φύλλο τυλίγεται έως ότου τα δύο άτομα συμπέσουν. Το διάνυσμα με αρχή το πρώτο άτομο και τέλος το δεύτερο άτομο λέγεται διάνυσμα περιστροφής (chiral vector) και το μήκος του ισούται με την περίμετρο του σωληνίσκου. Η διεύθυνση του άξονα του νανοσωλήνα είναι κάθετη στο διάνυσμα περιστροφής. Νανοσωλήνες ΜΤΝΣΑ με διαφορετικά διανύσματα περιστροφής έχουν διαφορετικές ιδιότητες όπως μηχανική αντοχή, ηλεκτρική αγωγιμότητα και οπτική δραστηριότητα.

### 3.2.3 Πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα ΠΤΝΣΑ

Οι πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως το αποτέλεσμα πολλών γραφιτικών φύλλων τα οποία διπλώνονται και σχηματίζουν κύλινδρο. Υπάρχουν δύο πρότυπα για να περιγράψουν τη δομή τους. Το πρώτο είναι το μοντέλο της Ρώσικης κούκλας, σύμφωνα με το οποίο τα φύλλα του γραφίτη διατάσσονται σε ομόκεντρους κυλίνδρους, π.χ. ένας ΜΤΝΣΑ βρίσκεται στο εσωτερικό ενός μεγαλύτερου ΜΤΝΣΑ και το δεύτερο είναι το μοντέλο της Περγαμηνής, στο οποίο ένα απλό φύλλο γραφίτη διπλώνεται γύρω από τον εαυτό του με τρόπο που μοιάζει με εκείνον μιας διπλωμένης περγαμηνής ή μιας εφημερίδας. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων του ΠΤΝΣΑ προσεγγίζει εκείνη της απόστασης δύο γραφιτικών φύλλων και είναι περίπου 3.4 Å [20, 42].

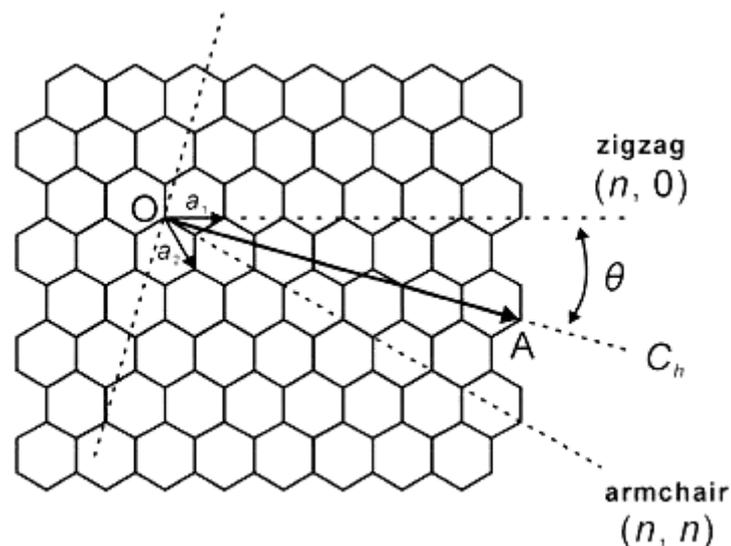
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ΠΤΝΣΑ με δύο τοιχώματα (Doublewall Carbon Nanotubes) DWCNT, εξαιτίας των ομοιοτήτων τους στην δομή και τις ιδιότητες συγκριτικά με τους ΜΤΝΣΑ, ενώ βελτιώνουν σημαντικά την αντοχή τους σε χημικές τροποποιήσεις. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν απαιτείται χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων προκειμένου να προστεθούν νέες ιδιότητες σε αυτόν. Στην περίπτωση των ΜΤΝΣΑ η τροποποίηση σπάει μερικούς από τους διπλούς δεσμούς C=C, αφήνοντας “τρύπες” στη δομή του νανοσωλήνα και έτσι μεταβάλλει τόσο τις μηχανικές, όσο και τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Στην περίπτωση όμως των διπλότοιχων νανοσωλήνων μόνο το εξωτερικό τοίχωμα τροποποιείται.

### 3.3 ΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Για την περιγραφή της δομής ενός νανοσωλήνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η έννοια του χειραλικού διανύσματος (chiral vector). Θεωρώντας το νανοσωλήνα σαν αποτέλεσμα δίπλωσης ενός γραφικού δισδιάστατου φύλλου, το διάνυσμα υποδεικνύει την διεύθυνση της δίπλωσης αυτής. Κατά αυτόν τον τρόπο, μετά τη δίπλωση, το άτομο στην αρχή και το τέλος του διανύσματος συμπίπτουν. Το διάνυσμα αυτό συνδέει δυο κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες θέσεις O και A στο δισδιάστατο γραφικό φύλλο [43]. Το χειραλικό διάνυσμα ορίζεται ως εξής:

$$(3.1)$$

όπου και είναι τα μοναδιαία διανύσματα σε ένα δισδιάστατο πλέγμα γραφίτη (τα οποία σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία ) και τα  $n$  και  $m$  ακέραιοι.



**Σχήμα 3.6:** Ορισμός του χειραλικού διανύσματος και της γωνίας  $\theta$ .

Ο γενικός ορισμός των νανοσωλήνων μπορεί να γίνει μαθηματικά σε σχέση με τη διάμετρο  $d$  και τη χειραλική γωνία  $\theta$ . Η χειραλική γωνία ορίζεται ως η γωνία μεταξύ του χειραλικού διανύσματος και της κατεύθυνσης zigzag ( $\theta = 0$ ). Ισχύει όπου  $\theta$  είναι δηλαδή η γωνία μεταξύ του διανύσματος και του ή του .

Το μέτρο του  $\vec{C}_h$  είναι ίσο με την περίμετρο του νανοσωλήνα και μπορούμε να υπολογίσουμε από τη γεωμετρία του σχήματος τόσο τη διάμετρο  $d$  όσο και την ακριβή θέση που δίνει το  $\theta$ . Η διάμετρος  $d$  υπολογίζεται ως εξής:

Έστω  $|\vec{\alpha}_1| = |\vec{\alpha}_2| = a$ . Αν  $a_{C-C}$  η απόσταση μεταξύ δύο ανθράκων στο πλέγμα ( $a_{C-C} = 1,421$  Å σε θερμοκρασία δωματίου) τότε:

$$a^2 = 2a_{C-C}^2 - 2a_{C-C}^2 \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) = 2a_{C-C}^2 - 2a_{C-C}^2 \frac{1}{2} = 3a_{C-C}^2 \Rightarrow a = \sqrt{3}a_{C-C} \quad (3.2)$$

Για το μέτρο του  $\vec{C}_h$  έχουμε:

$$\begin{aligned} |\vec{C}_h| &= [a^2(n^2 + m^2 + 2mn \cos 60)]^{1/2} = \\ &= a(n^2 + nm + m^2)^{1/2} \xrightarrow{(2.2)} \sqrt{3}a_{C-C} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Οπότε:

$$2\pi \frac{d}{2} = |\vec{C}_h| \Rightarrow d = |\vec{C}_h|/\pi \xrightarrow{(2.3)} d = \frac{\sqrt{3}a_{C-C} \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (3.4)$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τη σχέση η οποία μας δίνει τη γωνία  $\theta$ . Από το νόμο των ημίτονων και συνημίτονων έχουμε αντίστοιχα:

$$\frac{|\vec{C}_h|}{\sin 120} = \frac{ma}{\sin \theta} \Rightarrow \sin \theta = \frac{\sqrt{3}ma}{2|\vec{C}_h|} \quad \& \quad \cos \theta = \frac{|\vec{C}_h|}{|\vec{C}_h||\vec{\alpha}_1|} = \frac{a^2(n + m \cos 60)}{|\vec{C}_h|a} = \frac{a\left(n + \frac{m}{2}\right)}{|\vec{C}_h|}$$

Διαιρώντας κατά μέλη παίρνουμε:

$$\frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \tan \theta = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{ma|\vec{C}_h|}{|\vec{C}_h|a(n + m/2)} \Rightarrow \theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (3.5)$$



Το νούμερο  $N$  των εξαγώνων στην στοιχειώδη κυψελίδα που περιλαμβάνονται σε ένα νανοσωλήνα και ορίζεται από τους ακέραιους  $(n, m)$  δίνεται από τον τύπο:

$$N = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} \quad (3.6)$$

όπου το  $d_R$  ισούται με το μέγιστο κοινό διαιρέτη των ποσοτήτων  $2m+n$  και  $2n+m$ .

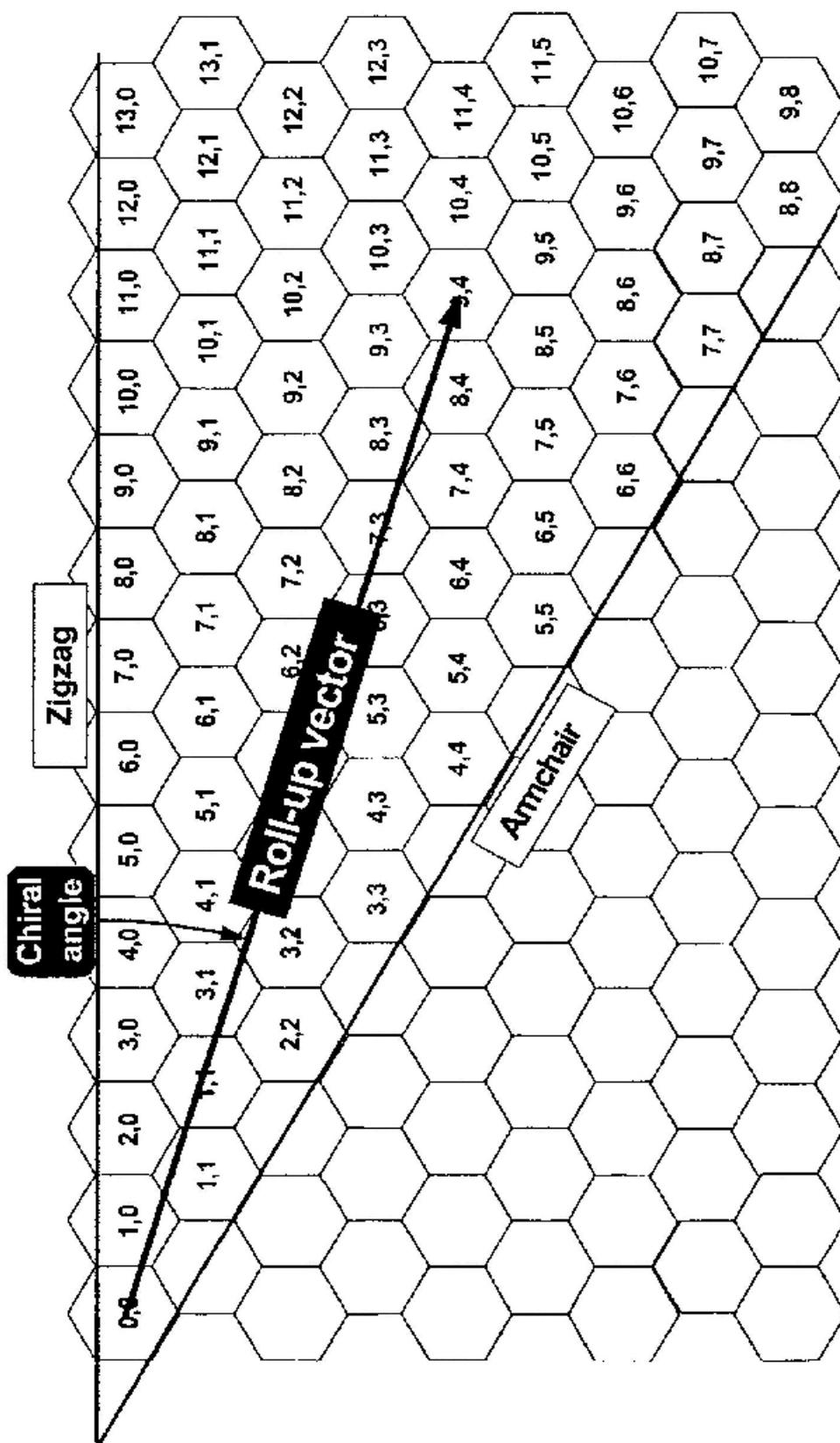
Το μεταφορικό διάνυσμα  $\vec{T}$  είναι παράλληλο στον άξονα του νανοσωλήνα και κάθετο στο διάνυσμα  $\vec{C}_h$ . Με πράξεις, δεδομένου ότι  $\vec{C}_h \vec{T} = \mathbf{0}$  προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad t_2 = \frac{2n+m}{d_R} \quad (3.7)$$

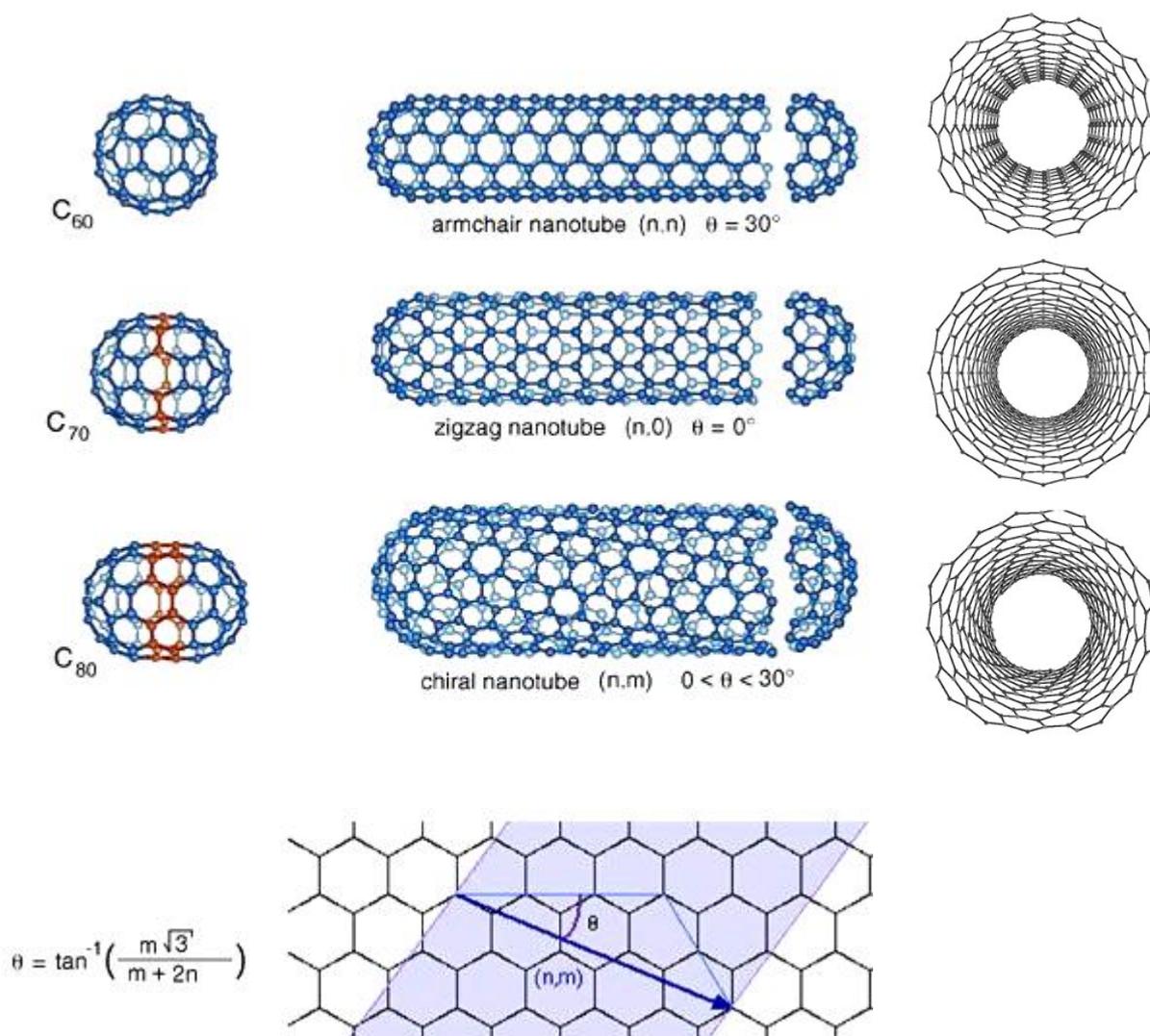
όπου  $t_1, t_2$  είναι ακέραιοι αριθμοί.

Χειραλικοί ονομάζονται οι νανοσωλήνες που έχουν τέτοια δομή ώστε η κατοπτρική τους εικόνα να μην μπορεί να ταυτιστεί με κανέναν τρόπο με την αρχική. Οι δείκτες  $n, m$  αντιπροσωπεύουν το επαναλαμβανόμενο κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο καθορίζει την διάμετρο και την ελικοειδή μορφή κατά μήκος του άξονα του σωλήνα (helicity), (Σχ. 3.7). Όσοι νανοσωλήνες δεν εκπίπτουν σε αυτή τη κατηγορία ονομάζονται μη χειραλικοί. Αν ισχύει  $n = m$  (κι επομένως  $\theta = 30^\circ$ ) ο νανοσωλήνας είναι τύπου 'armchair'. Η ονομασία αυτή προέρχεται επειδή το μοτίβο το οποίο επαναλαμβάνεται κάθετα στον άξονα του σωλήνα, μοιάζει με μπράτσο πολυθρόνας. Αν πάλι ισχύει  $n = 0, m \neq 0$  ή  $n \neq 0, m = 0$  (κι επομένως  $\theta = 0$ ) ο νανοσωλήνας είναι τύπου 'zigzag'. Ονομάστηκε έτσι, γιατί κάθετα στον άξονα του σωλήνα τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν μια ζιγκ-ζαγκ γραμμή. Και τα δύο παραπάνω ανήκουν στην κατηγορία των μη χειραλικών (achiral) νανοσωλήνων. Οποιαδήποτε άλλη τιμή της γωνίας χαρακτηρίζει νανοσωλήνες χειραλικούς (chiral) [44].

Ανάλογα με τον τύπο του νανοσωλήνα διαφορετική τιμή παίρνει και η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων άνθρακα στους ΠΤΝΣΑ. Για  $(n, n)$  και  $(n, 0)$  νανοσωλήνες, αυτή είναι αντίστοιχα  $3,38\text{\AA}$  και  $3,41\text{\AA}$ . Εδώ επίσης θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα στρώματα του γραφίτη στους ΠΤΝΣΑ δεν εμφανίζουν την τέλεια διάταξη ABAB που παρουσιάζει ο κρυσταλλικός γραφίτης μεταξύ των στρωμάτων του.



**Σχήμα 3.7:** Πιθανά διανύσματα νανοσωλήνων όπως ορίζονται από τους δείκτες (n,m) στο γραφικό φύλλο [47].



**Σχήμα 3.8:** Παραδείγματα νανοσωλήνων τύπου armchair, zigzag και chiral [45].

Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα. Ωστόσο, απόκλιση από τον εξαμελή αποτελούν οι επταμελείς δακτύλιοι οι οποίοι σε αντίθεση με τους πενταμελείς δίνουν αρνητική καμπυλότητα στο νανοσωλήνα. Αν πενταμελείς δακτύλιοι βρίσκονται απέναντι από επταμελείς τότε ο νανοσωλήνας αποκτά κυρτότητα. Επίσης σωστός συνδυασμός πενταμελών και επταμελών δακτυλίων μπορούν να κάνουν εφικτή την ένωση ενός νανοσωλήνα με κάποιον άλλον, διαφορετικής δομής. Κατά αυτό τον τρόπο μπορούν να δημιουργηθούν ετεροεπαφές όπως μετάλλου – ημιαγωγού.

**Πίνακας 3.1:** Οι παράμετροι των νανοσωλήνων συνοπτικά

Σύμβολο	Επεξήγηση	Τύπος	Μονάδα
$\alpha_{c-c}$	Απόσταση μεταξύ ανθράκων	-	$\alpha_{c-c} = 1,421 \text{ \AA}$
$\alpha$	Μήκος μοναδιαίου διανύσματος	$\sqrt{3}\alpha_{c-c}$	2,46 $\text{ \AA}$
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Μοναδιαία διανύσματα	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)\alpha, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)\alpha$	Σε συντεταγμένες (x,y)
$b_1, b_2$	Διανύσματα αμοιβαίου δικτυωτού πλέγματος (Reciprocal lattice)	$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right)\frac{2\pi}{\alpha}, \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right)\frac{2\pi}{\alpha}$	Σε συντεταγμένες (x,y)
$\vec{C}_h$	Χειραλικό διάνυσμα	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$	n,m : ακέραιοι αριθμοί
L	Περίμετρος νανοσωλήνα	$L =  \vec{C}_h  = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$	$0 \leq  m  \leq n$
$d_1$	Διάμετρος νανοσωλήνα	$d_1 = \frac{L}{\pi} = \frac{\alpha\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$	nm
$\theta$	Χειραλική γωνία	$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$ $\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0 \leq  \theta  \leq 30^\circ$
d	Μέγιστος κοινός διαιρέτης των (n,m)	-	-
$d_R$	Μέγιστος κοινός διαιρέτης των (2n+m, 2m+n)	$d_R = \begin{cases} d \text{ αν } n - m \text{ όχι πολλαπλάσιο του } 3d \\ 3d \text{ αν } n - m \text{ πολλαπλάσιο του } 3d \end{cases}$	
$\vec{T}$	Μεταφορικό διάνυσμα	$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$	$t_1, t_2$ : ακέραιοι
T	Μήκος μεταφορικού διανύσματος	$T = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	-
N	Αριθμός εξαγώνων στην στοιχειώδη κυψελίδα	$N = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}$	-

### 3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΓΡΑΦΙΤΙΚΟΥ ΦΥΛΛΟΥ (GRAPHENE)

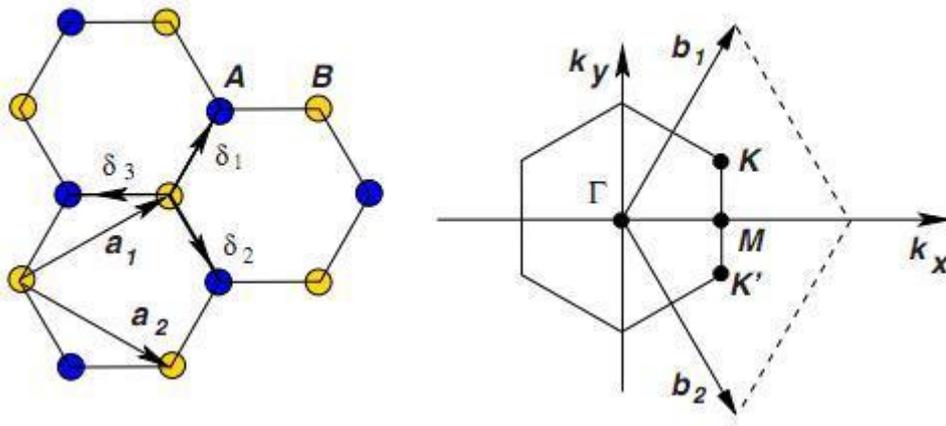
Θεωρούμε ότι ένα γραφικό επίπεδο ισοδυναμεί με ένα εξαγωνικό πλέγμα. Ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, όπου τα τρία από αυτά πραγματοποιούν ισχυρούς δεσμούς με τα γειτονικά άτομα στο επίπεδο. Οι κυματοσυναρτήσεις τους έχουν τη μορφή:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} [\Psi_c(2s) + \sqrt{2}\Psi_c(\sigma_i 2p)] \quad (i = 1,2,3) \quad (3.8)$$

,όπου  $\Psi_c(2s)$  είναι η  $(2s)$  κυματοσυνάρτηση του ατόμου του άνθρακα και  $\Psi_c(\sigma_i 2p)$  είναι οι  $(2p)$  κυματοσυναρτήσεις των οποίων οι άξονες είναι στις διευθύνσεις  $\sigma_i$  στο επίπεδο του γραφικού φύλλου και σχηματίζουν γωνία  $120^\circ$  μεταξύ τους.

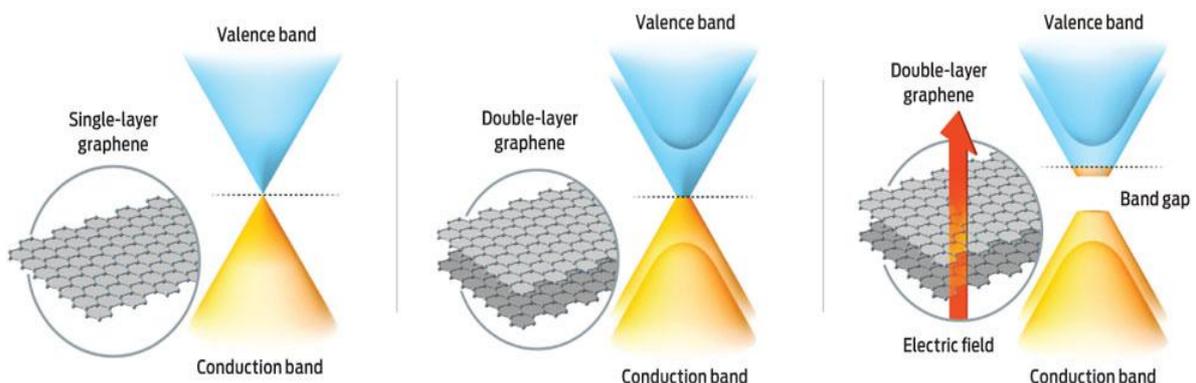
Το τέταρτο ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην κατάσταση  $p_z$ , με τον άξονα του τροχιακού κάθετο σε αυτό το επίπεδο. Τα τρία ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στους δεσμούς στο γραφικό επίπεδο δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα. Για αυτό το λόγο θα θεωρούμε πως κάθε άτομο έχει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, το οποίο βρίσκεται στην κατάσταση  $p_z$ . Θεωρούμε τώρα το εξαγωνικό πλέγμα, που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Σαν στοιχειώδη κυψελίδα διαλέγουμε τη Wigner - Seitz. Περιέχει δύο άτομα, το A και το B. Τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης είναι τα  $a_1$  και  $a_2$ . Το μέτρο τους είναι  $1.42 \times \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA} = a$ . Άρα τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης του αντίστροφου πλέγματος έχουν μέτρο  $2/\sqrt{3}a$  και οι διευθύνσεις τους είναι στη διεύθυνση των  $AB$  και  $AZ$  αντίστοιχα κάθετα στα  $a_1$  και  $a_2$ . Το εμβαδόν της στοιχειώδους κυψελίδας είναι  $\sqrt{3}a^2/2$ .

Η πρώτη ζώνη Brillouin ορίζεται ως η στοιχειώδης κυψελίδα Wigner-Seitz του αντίστροφου πλέγματος [53]. Με απλή εφαρμογή κρυσταλλογραφίας προκύπτει ότι η πρώτη ζώνη Brillouin έχει κι αυτή εξαγωνικό σχήμα, αυτό του επόμενου σχήματος. Η κάθε πλευρά έχει μήκος  $4\pi/3a$ . Οι πλευρές του εξαγώνου απέχουν  $2\pi/\sqrt{3}a$  από το κέντρο και το εμβαδόν της 1ης ζώνης Brillouin είναι  $8\pi^2/\sqrt{3}a^2$ . Η πυκνότητα καταστάσεων στο χώρο  $k$  ισούται με  $2A/(2\pi)^2$ , όπου  $A$  είναι το εμβαδόν του κρυστάλλου.



**Σχήμα 3.9:** Το εξαγωνικό πλέγμα του γραφικού φύλλου (αριστερά) και η 1<sup>η</sup> ζώνη Brillouin (κυψελίδα Wigner-Seitz) (δεξιά).

Έτσι η 1η ζώνη Brillouin περιέχει ακριβώς  $8\pi^2/\sqrt{3}\alpha^2 \times 2A/(2\pi)^2 = 4A/(\sqrt{3}\alpha^2)$  ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Σε κάθε άτομο αντιστοιχεί επιφάνεια ίση με το μισό της στοιχειώδους κυψελίδας, δηλαδή  $\sqrt{3}\alpha^2/4$  και άρα ο αριθμός των ατόμων στον κρύσταλλο επιφάνειας A είναι  $4A/\sqrt{3}\alpha^2$  που ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων στη ζώνη. Δηλαδή στο γραφικό φύλλο, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια γεμίζουν πλήρως την 1η ζώνη Brillouin, οπότε η ηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα και από το αν θα έχουμε μερική επικάλυψη μεταξύ ενεργειακών ζωνών (Σχ. 3.10).

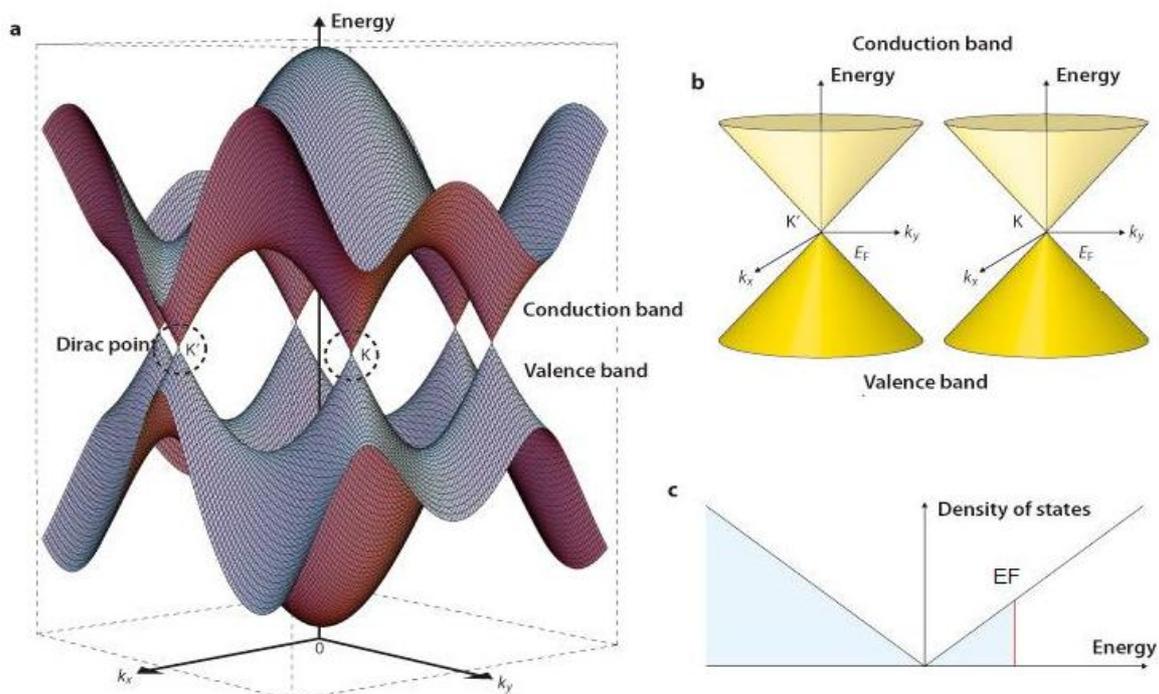


**Σχήμα 3.10:** Οι ενεργειακές ζώνες του γραφίτη, η στοιβάδα σθένους (valence band) και στοιβάδα αγωγιμότητας (conduction band) και το ενεργειακό τους χάσμα (band gap).[54]

### 3.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

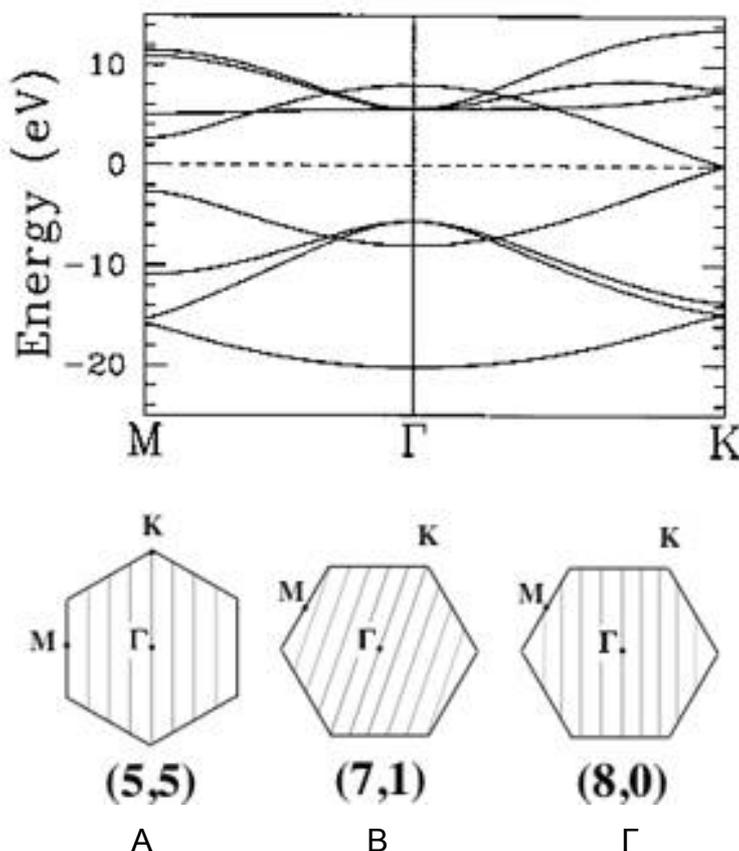
Οι δείκτες  $(n,m)$  εκτός από την διάμετρο ορίζουν και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοςωλήνων [46]. Αρχικά, ο υπολογισμός των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων έγινε με την χρήση θεωρητικών μοντέλων. Αυτό έγινε γιατί ήταν δύσκολη η σύνθεση και απομόνωση νανοςωλήνων απλού τοιχώματος. Έτσι, η μελέτη των ιδιοτήτων έπρεπε να γίνει με την χρήση της θεωρίας. Αυτό όμως που πρόβλεψε η θεωρία, επαληθεύτηκε αργότερα και από τα πειράματα, όταν οι τεχνικές σύνθεσης νανοςωλήνων εξελίχτηκαν και συνετέθησαν με μεγάλη ακρίβεια ΜΤΝΣΑ.

Έτσι ένας ΜΤΝΣΑ είναι δυνατόν να συμπεριφέρεται ως μέταλλο, ως ημιαγωγός ή ακόμα και ως μικρού-χάσματος ημιαγωγός ανάλογα με τις τιμές των παραμέτρων  $(n,m)$  της δομής. Σημειώνεται πως σε ένα γραφικό φύλλο (graphene) οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους συμπίπτουν στα έξι γωνιακά σημεία της πρώτης ζώνης του Brillouin. Αυτές οι ζώνες είναι συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια μέγιστης ενέργειας (ενέργεια Fermi). Έτσι ένα γραφικό φύλλο συμπεριφέρεται ως ένα ημιμέταλλο με μηδενικό χάσμα ζωνών.



**Σχήμα 3.11:** (a) Ενεργειακοί δεσμοί γραφικού φύλλου κοντά στο επίπεδο Fermi, η στοιβάδα σθένους και η στοιβάδα αγωγιμότητας διασταυρώνονται στα σημεία K και K'.(b) Οι κωνοειδής δεσμοί στα άκρα των K και K' σημείων,(c) Η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων (DOS) κοντά στο επίπεδο Fermi με την ενέργεια Fermi  $E_F$ . [48]

Οι ηλεκτρονιακές στοιβάδες ενός απείρου μήκους νανοσωλήνα είναι παράλληλες γραμμές στο K επίπεδο, συνεχείς κατά μήκος του άξονα του σωλήνα και κβαντισμένες κατά μήκος της περιφέρειάς του.

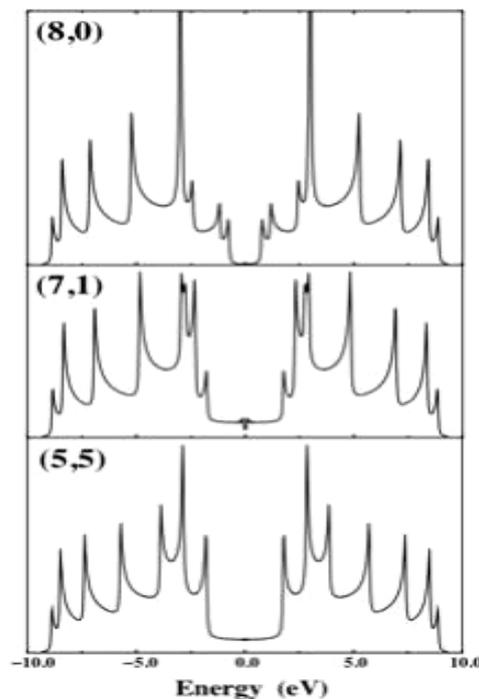


**Σχήμα 3.12:** (Επάνω): Δομή ισχυρού δεσμού του γραφικού φύλλου όπου φαίνονται τα κύρια σημεία υψηλής συμμετρίας, (κάτω): Επιτρεπόμενα κυματανύσματα των A(5,5) Armchair, B(7,1) Chiral, Γ(8,0) zigzag, νανοσωλήνων στη ζώνη Brillouin [49].

Για τους τύπου armchair νανοσωλήνες, δηλαδή (n,n) σωλήνες, υπάρχουν πάντα ζώνες ηλεκτρονίων, που διασχίζουν τα γωνιακά σημεία της πρώτης ζώνης του Brillouin (Σχ. 3.12 A) με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν πάντα συμπεριφορά μετάλλου με ενεργειακό χάσμα ζωνών 0eV. Αντίθετα, στους zigzag οι ιδιότητες εξαρτώνται από την διάμετρο του σωλήνα. Βρέθηκε ότι το ένα τρίτο αυτού του είδους σωλήνων έχουν μεταλλική συμπεριφορά ενώ οι υπόλοιποι ημιαγώγιμη. Για τους (n,0) νανοσωλήνες, όταν το  $n$  είναι πολλαπλάσιο του 3, δηλαδή έχει την μορφή  $n = 3q$  (όπου  $q$  είναι ακέραιος διάφορος του μηδενός), συγκεκριμένες ηλεκτρονιακές ζώνες του νανοσωλήνα καταλήγουν πάνω στα γωνιακά σημεία της πρώτης ζώνης του Brillouin (Σχ. 3.12 Γ).

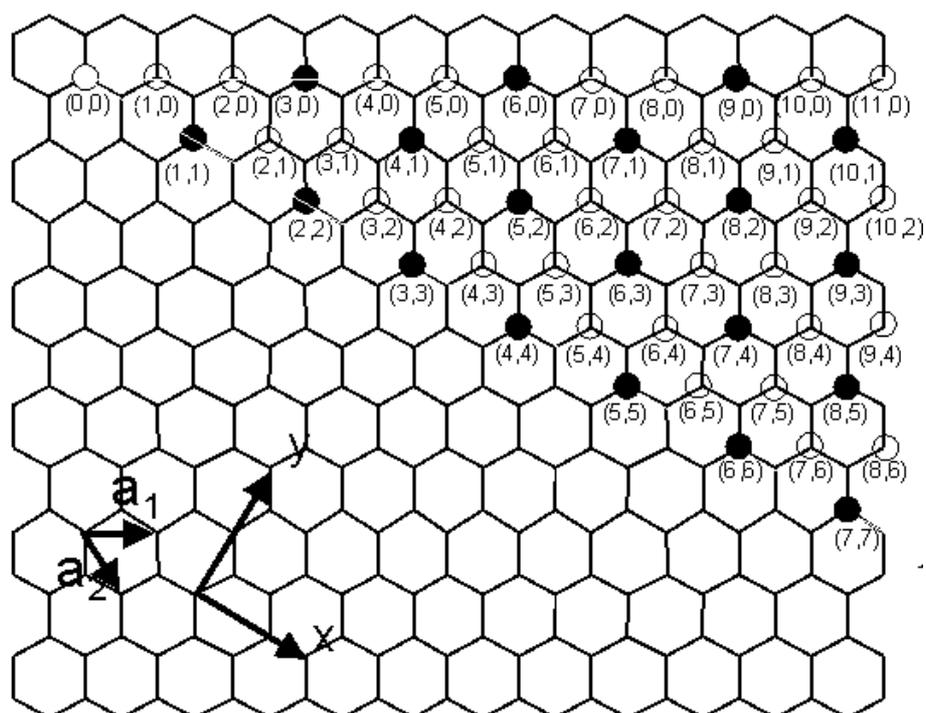


Η συμπεριφορά τους θα μπορούσε να ήταν αυτή ενός ημιμετάλλου αλλά, τελικά πρόκειται για την περίπτωση ενός μικρού-χάσματος ημιαγωγού εξαιτίας μιας καμπυλότητας που εισάγει το φαινόμενο του τροχιακού επαναυβριδισμού με χάσμα ζωνών αγωγιμότητας μερικών μόνο eV (το ενεργειακό χάσμα των ζωνών κλιμακώνεται σύμφωνα με την σχέση  $1/d^2 \sim 10meV$  για  $d \sim 1.4nm$ ). Εάν όμως το  $n$  δεν είναι πολλαπλάσιο του 3, τότε οι ζώνες ηλεκτρονίων (γραμμές) παρεκκλίνουν από τα γωνιακά σημεία της πρώτης ζώνης του Brillouin (Σχ.3.12 Β) και οι νανοσωλήνες συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί. Στην περίπτωση αυτή το ενεργειακό χάσμα κλιμακώνεται με την διάμετρο του σωλήνα  $d$  σύμφωνα με την σχέση  $1/d$  παίρνοντας την τιμή των  $0.5eV$  για  $d=1.4nm$ .



**Σχήμα 3.13:** Καμπύλες ηλεκτρονικής πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων (electronic density of states) των (5,5), (7,1), (8,0) νανοσωλήνων που δείχνουν τις χαρακτηριστικές ασυνέχειες (van Hove singularity) των 1Δ συστημάτων [49].

Τα συμπεράσματα μπορούν να επεκταθούν και για τους υπόλοιπους chiral νανοσωλήνες  $(n,m)$ , ανάλογα με την τιμή των  $n$ ,  $m$ . Η συμπεριφορά τους θα είναι μεταλλική, όταν το άθροισμα  $2n + m$  είναι πολλαπλάσιο του 3. Συνοψίζοντας, για έναν  $(n,m)$  νανοσωλήνα ισχύει:



**Σχήμα 3.14:** Πιθανά διανύσματα που καθορίζονται από τους δείκτες  $(n,m)$  και χαρακτηρισμός ΜΤΝΣΑ ως μεταλλικούς (μαύρες τελείες) και ημιαγωγίμους (κύκλοι).[47]

Όσον αφορά στους ΠΤΝΣΑ η πρόβλεψη των ιδιοτήτων τους είναι πολύ πιο πολύπλοκη και δύσκολη διότι, στην περίπτωση αυτή συνυπάρχει μια ποικιλία γεωμετριών του ανύσματος τύλιξης. Η υπερβολική εξάρτηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων από τις παραμέτρους δομής αποτελεί μοναδικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα και είναι υπεύθυνη για τα πλούσια φυσικά φαινόμενα που παρουσιάζουν καθώς επίσης αποτελεί σημαντική πρόκληση για χημική σύνθεσή τους υπό τον έλεγχο της διαμέτρου και της “ελικοειδούς” διαμόρφωσης του νανοσωλήνα [50].

### 3.5.1 Υπολογισμός ηλεκτρονικής δομής νανοσωλήνα

Ο υπολογισμός της ηλεκτρονικής δομής ενός νανοσωλήνα  $(n,m)$  μπορεί να γίνει βάση αυτής του 2D γραφίτη. Θεωρώντας ένα νανοσωλήνα σαν ένα τυλιγμένο φύλλο γραφίτη το κυματόνισμα επί της διεύθυνσεως του χειραλικού διανύσματος του νανοσωλήνα αποκτά διακριτές τιμές (με  $a_1$  και  $a_2$  συμβολίζονται τα διανύσματα θεμελιώδους κυψελίδας του 2D γραφίτη).

Αντίθετα το κυματόνισμα επί της διεύθυνσης του διανύσματος  $T$  παίρνει συνεχείς τιμές. Τότε οι ενεργειακές ζώνες υπολογίζονται από τη σχέση:

$$E_{\mu}(k) = E_{g2D} \left( k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right) = E_{g2D}(k_x, k_y) \quad (3.9)$$

με  $\mu=(1, \dots, N)$ . Τα  $K_1$  και  $K_2$  υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\vec{C}_h \vec{K} = 2\pi, \vec{C}_h \vec{K}_2 = \mathbf{0}, \vec{T} \vec{K}_1 = \mathbf{0} \text{ και } \vec{T} \vec{K}_2 = \mathbf{0}$$

πρόκειται δηλαδή για τα αντίστοιχα διανύσματα των  $\vec{C}_h$  και  $\vec{T}$  στον αντίστροφο χώρο του πλέγματος του νανοσωλήνα. Με πράξεις βρίσκεται:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \text{ και } \vec{K}_2 = \frac{1}{N} (m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2) \quad (3.10)$$

όπου  $\vec{b}_1$  και  $\vec{b}_2$  τα διανύσματα αντίστροφου πλέγματος του 2Δ γραφίτη. Επιπλέον τα  $t_1, t_2$  ισούνται με  $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}$  και  $t_2 = \frac{2n+m}{d_R}$  από (3.7) ενώ το  $d_R$  είναι ίσο με τον μέγιστο κοινό διαιρέτη των ποσοτήτων  $2n+m$  και  $2m+n$ . Τέλος ο αριθμός  $N$  των εξαγώνων στην στοιχειώδη κυψελίδα του νανοσωλήνα έχει δοθεί από την σχέση (3.6).

Για ευκολία στον υπολογισμό του ενεργειακού διαγράμματος χρησιμοποιείται η προσέγγιση του Slater-Koster η οποία θεωρεί  $s = 0$  και επομένως η σχέση που δίνει την ενέργεια για συγκεκριμένο κυματόνισμα  $k$ , για τον 2Δ γραφίτη γίνεται:

$$E_{g2D}^{\pm}(k_x, k_y) = \pm t \left[ 1 + 4 \cos \left( \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \right) \cos \left( \frac{k_y a}{2} \right) + 4 \cos^2 \left( \frac{k_y a}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

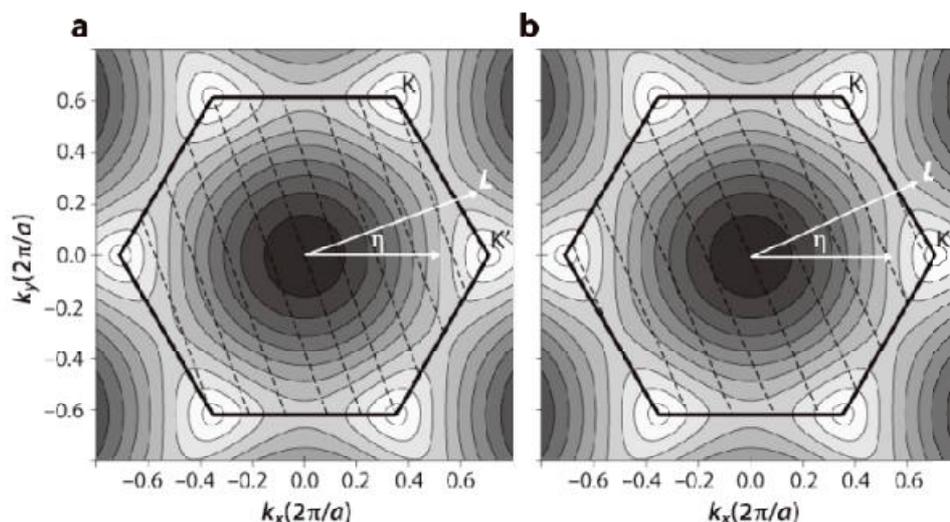
όπου  $E_{g2D}^+$  και  $E_{g2D}^-$  αντιπροσωπεύουν τους  $\pi^*$  και  $\pi$  ενεργειακούς δεσμούς.

Ξεκινώντας από τις σχέσεις που δίνουν τα θεμελιώδη διανύσματα και υπολογίζονται τα αντίστοιχα διανύσματα και του αντίστροφου χώρου. Η πρώτη ζώνη Brillouin ταυτίζεται με την κυψελίδα Wigner-Seitz του αντίστροφου χώρου.

Η δομή παράγεται από το πλέγμα που δημιουργούν τα και σε συνδυασμό με βάση δύο μη ισοδύναμων ατόμων άνθρακα. Η στοιχειώδης κυψελίδα παριστάνεται ως ρόμβος. Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι η συγκεκριμένη κυψελίδα δεν είναι η μόνη πιθανή. Η κυψελίδα Wigner-Seitz έχει μορφή εξαγώνου.

Καθώς δεν υπάρχει περιορισμός προς την  $x$  και  $y$  κατεύθυνση τα κυματάνυσμα και παίρνουν συνεχείς τιμές, δηλαδή ισχύει  $— —$ .

Για παράδειγμα στους μεταλλικούς νανοςωλήνες το κυματάνυσμα το οποίο αντιστοιχεί στη διεύθυνση του χειραλικού διανύσματος παίρνει διακριτές τιμές. Αντίθετα στους ημιαγωγίσιμους το κυματάνυσμα το οποίο αντιστοιχεί στην διεύθυνση του μεταφορικού διανύσματος παίρνει συνεχείς τιμές. (Στο Σχ. 3.15 φαίνεται η ζώνη Brillouin των δύο προαναφερθέντων τύπων νανοςωλήνων, το  $L$  αντιπροσωπεύει το χειραλικό διάνυσμα  $C_h$  και το  $\eta$  τη χειραλική γωνία  $\theta$ . Οι διακεκομμένες γραμμές δηλώνουν τα επιτρεπόμενα κυματάνυσμα όταν το γραφικό φύλλο τυλίγεται για να σχηματίσει ένα ΝΣΑ και δείχνει προσανατολισμό κάθετο στο  $L$ ). Τέλος για όλους τους μεταλλικούς ΝΣΑ, ανεξάρτητα από την διάμετρο και την χειραλικότητα τους, λόγω της γραμμικής εξίσωσης διασποράς γύρω από την ενέργεια Fermi η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων ανά μονάδα μήκους στον άξονα του ΝΣΑ είναι σταθερή και ισούται με: [51].



**Σχήμα 3.15:** (a) Ζώνη Brillouin μεταλλικού ΝΣΑ, (b) Ζώνη Brillouin ημιαγωγίσιμου ΝΣΑ.[52]



## 4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα καθώς επίσης του μορίου του φουλερενίου  $C_{60}$  έδωσαν νέες δυνατότητες για την ανάπτυξη μιας καινούριας κατηγορίας “έξυπνων” υλικών βασισμένα στα νανοϋλικά. Ως “έξυπνα” υλικά ορίζονται εκείνα τα υλικά που έχουν την ιδιότητα εκτός του δομικού τους ρόλου, να προσδίδουν και άλλα χαρακτηριστικά στην κατασκευή που χρησιμοποιούνται. Τα ήδη υπάρχοντα “έξυπνα” υλικά π.χ. πιεζοκεραμικά (PZT), που χαρακτηρίζονται από αισθητήριες και κινητήριες ιδιότητες, παρουσιάζουν διάφορους περιορισμούς που δεν επιτρέπουν την χρήση τους σε πρακτικές εφαρμογές. Πιστεύεται πως η ανάπτυξη νανοϋλικών πιθανόν να μειώσει αυτούς τους περιορισμούς προβάλλοντας έναν καινούριο τρόπο παραγωγής και μέτρησης της κίνησης στις συσκευές και στις κατασκευές στις οποίες ενσωματώνονται. Ανάμεσα στα διάφορα νανοϋλικά, οι νανοσωλήνες άνθρακα λόγω των δομικών τους και των ηλεκτρικών τους χαρακτηριστικών υπόσχονται την ανάπτυξη μοναδικών και ριζοσπαστικών υλικών, στα πλαίσια της παρασκευής νανοςύνθετων υλικών.

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα “έξυπνα” υλικά, οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν υψηλή αντοχή καθώς επίσης και υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα με αποτέλεσμα να προβάλουν ταυτόχρονα δομικές και λειτουργικές ικανότητες. Οι εξαιρετικά καλές ενδογενείς ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα έχουν ως αποτέλεσμα την έξαρση ερευνών, που αποσκοπούν στην καλύτερη κατανόησή τους. Θεωρητικές και πειραματικές εργασίες έχουν επικεντρωθεί α) στην σχέση της ατομικής και της ηλεκτρονικής δομής των νανοσωλήνων, β) στις ιδιότητες μεταφοράς καθώς και γ) στις επιδράσεις των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και ηλεκτρονίων-φονονίων.

Μεγάλη προσπάθεια καταβάλλεται επίσης για την κατανόηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους συμπεριλαμβανομένων του μέτρου ελαστικότητας  $E$ , της αντοχής τους σε εφελκυσμό, καθώς και του μηχανισμού αστοχίας τους. Εκτός των άλλων ένα σημαντικό θεμελιώδες ερώτημα που τίθεται και χρίζει περαιτέρω πειραματικής και θεωρητικής έρευνας είναι πώς η μηχανική παραμόρφωση ενός νανοσωλήνα άνθρακα επιδρά στις ηλεκτρικές ιδιότητές του. Πολύ σημαντικές όμως είναι και οι θερμικές και οπτικές ιδιότητές τους.

Στα πλαίσια λοιπόν του σχεδιασμού και της ανάπτυξης των “έξυπνων” νανοϋλικών είναι σημαντική η πλήρης κατανόηση των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα. Έτσι σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους.

## 4.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διακρίνονται για τις αξιοσημείωτες ηλεκτρικές τους ιδιότητες, οι οποίες τους επιτρέπουν να συμπεριφέρονται είτε ως μέταλλα, είτε ως ημιαγωγοί. Ειδικά στην περίπτωση των ΜΤΝΣΑ η μεταλλική ή όχι συμπεριφορά τους εξαρτάται από την χειραλικότητα (chirality) τους, όπως αναφέραμε αναλυτικότερα στο προηγούμενο κεφάλαιο. Όσο για τους ΠΤΝΣΑ όπως έχει ήδη αναφερθεί αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα ΜΤΝΣΑ. Θεωρητικοί υπολογισμοί [55] έδειξαν ότι η εναπόθεση διαδοχικών στρωμάτων ΜΤΝΣΑ δεν επηρεάζει ουσιαστικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ξεχωριστών ΜΤΝΣΑ. Έτσι δύο ομοαξονικοί νανοσωλήνες θα έχουν μεταλλική συμπεριφορά, αν οι ΜΤΝΣΑ που τους αποτελούν είναι μεταλλικοί. Πειραματικά αποτελέσματα [56,57] επιβεβαιώνουν εν μέρει τα παραπάνω.

Από αυτές τις ιδιότητες, είναι δυνατή η κατασκευή των λεγόμενων “κβαντικών” καλωδίων, δηλαδή, καλωδίων αποτελούμενων από νανοσωλήνες διπλών ή και πολλαπλών τοιχωμάτων. Σε αυτά τα καλώδια διαμέτρου λίγων νανομέτρων το εσωτερικό αποτελείται από νανοσωλήνες με μεταλλική συμπεριφορά και το εξωτερικό από ημιαγωγίμους (ή μονωτικούς) νανοσωλήνες. Η ροή των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό θα γίνεται χωρίς πολύ μεγάλη αντίσταση, καθώς το τοίχωμα του εσωτερικού σωλήνα είναι απειροστού πάχους, ενώ το εξωτερικό περίβλημα είναι μονωτής.

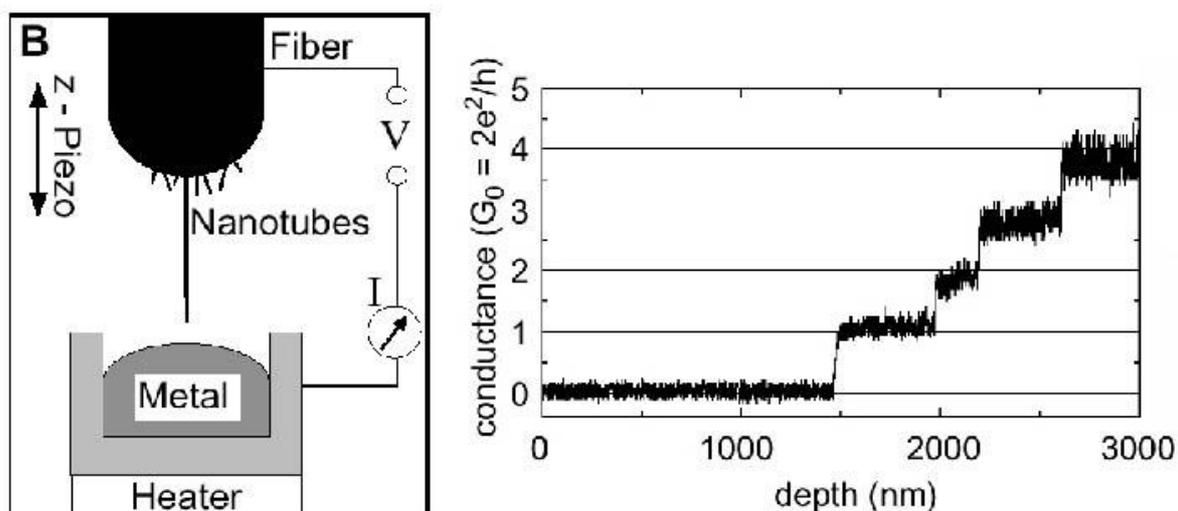
### 4.2.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Δεσμίδες (ropes) ΝΣΑ έχουν μετρηθεί και έχει βρεθεί πως παρουσιάζουν ειδική αντίσταση  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  στους 300K [58,59], ιδιότητα που τα κατατάσσει ως τον πιο αγώγιμο από τους γνωστούς τύπους ινών. Όσον αφορά στους μεμονωμένους νανοσωλήνες άνθρακα έχει παρατηρηθεί πως άγουν ηλεκτρόνια χωρίς καμία σκέδαση, σε μήκος μερικών μικρών [58, 60], καθώς επίσης πως έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν την υψηλότερη πυκνότητα φορτίου από οποιοδήποτε γνωστό υλικό, η οποία υπολογίζεται [61,62]  $10^9 \text{ A/cm}^2$ .

Στην περίπτωση των ιδανικών μεταλλικών ΜΤΝΣΑ, ο σωλήνας λειτουργεί ως βαλλιστικός αγωγός με κβαντική συμπεριφορά [63], δηλαδή κάθε ηλεκτρόνιο που μπαίνει από το ένα άκρο του σωλήνα εξέρχεται από το άλλο. Αυτό λαμβάνει χώρα διότι μόνο ένα από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα είναι ελεύθερο να κινηθεί και η γεωμετρία του σωλήνα περιορίζει αυτή την κίνηση στην αξονική του διεύθυνση. Έτσι η ροή των ηλεκτρονίων γίνεται μόνο σε αυτή τη κατεύθυνση χωρίς να παρατηρείται σκέδαση ηλεκτρονίων. Αυτό συνεπάγεται πως υπάρχει μια ελάχιστη αντίσταση, η οποία μάλιστα είναι ανεξάρτητη του μήκους του σωλήνα. Η βαλλιστική κβαντική αγωγιμότητα υπολογίστηκε και στην περίπτωση των ΠΤΝΣΑ. Οι Sanvito et al. [64] μάλιστα κατέληξαν στο συμπέρασμα πως μερικά από τα κβαντικά κανάλια αγωγιμότητας παρεμποδίζονταν από αντιδράσεις μεταξύ των τοιχωμάτων των σωλήνων, αν και βρέθηκε πως αυτές οι αντιδράσεις ανακατένειμαν το ρεύμα προς ξεχωριστούς σωλήνες που απάρτιζαν την δομική ανομοιομορφία.

Επίσης πρέπει να αναφερθεί πως η βαλλιστική τους συμπεριφορά είναι και αυτή που επιτρέπει ώστε μεγάλα ποσά ρεύματος να μπορούν να περνούν μέσα από τον σωλήνα χωρίς να τον θερμαίνουν υπερβολικά, οδηγώντας στην εξάτμισή του, όπως θα συνέβαινε σε άλλα υλικά. Οι Frank et al. [63] σε μετρήσεις αγωγιμότητας μέτρησαν σε έναν ΠΤΝΣΑ πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από  $10^7 \text{ A/cm}^2$ , ενώ αργότερα ο Anouiris [65] πρότεινε ότι σταθερές πυκνότητες ρεύματος μπορούν να φθάσουν ακόμα και τα  $10^{13} \text{ A/cm}^2$ .





**Σχήμα 4.1:** Η πειραματική συσκευή των Frank et al [63], με ένα παράδειγμα της αγωγιμότητας ως μια λειτουργία της κάθετης διεύθυνσης του ΝΣΑ. Η αγωγιμότητα αυξάνεται σταδιακά όσο περισσότεροι ΝΣΑ έρχονται σε επαφή με το υγρό μέταλλο.

#### 4.2.2 Ηλεκτροκινητικότητα

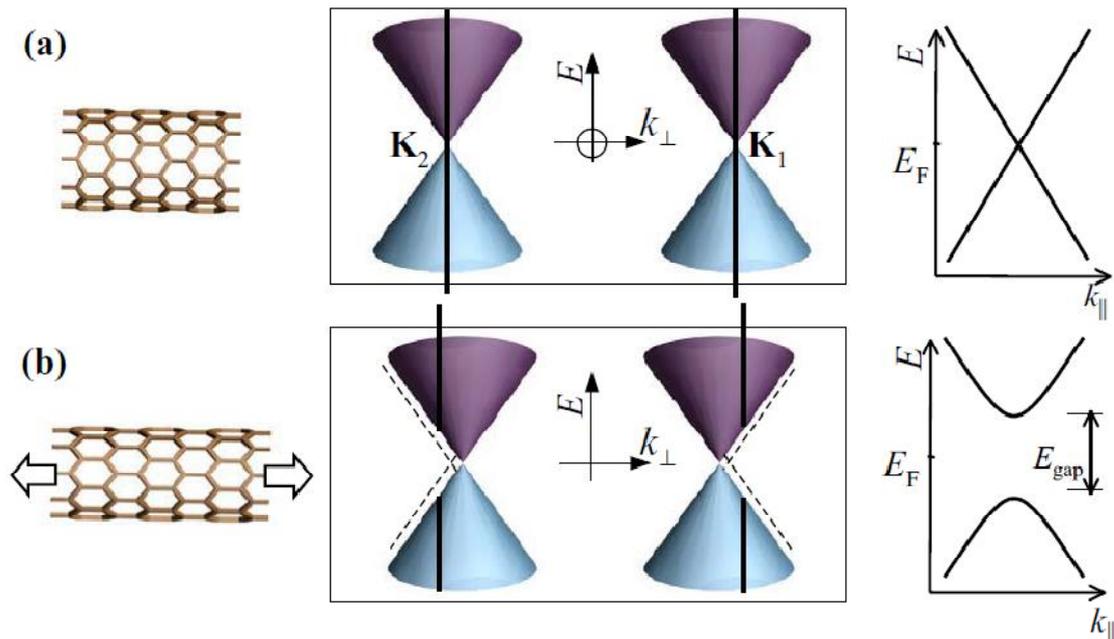
Όπως είναι γνωστό στα ρευστά η εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να προκαλέσει δυσκίνητες αποκρίσεις στα σωματίδιά του που εξαρτώνται από τον χρόνο εφαρμογής του πεδίου [66,67]. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες (αγωγιμότητα και διηλεκτρική σταθερά) των νανοσωλήνων συνήθως διαφέρουν από αυτές των ρευστών. Στην περίπτωση που ένας νανοσωλήνας βρίσκεται μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη έχει την ιδιότητα να έλκει τα ιόντα με αντίθετη ηλεκτρική πόλωση σχηματίζοντας έτσι ένα διπλό ηλεκτρικό στρώμα. Αν ένα ομοιόμορφο πεδίο συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος  $DC$  εφαρμοστεί σε νανοσωλήνες, που αιωρούνται μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη, το διπλό ηλεκτρικό στρώμα που τους περιβάλλει παραμορφώνεται και τα ηλεκτρικά φορτία που προσδιορίζουν την δομή του νανοσωλήνα επάγονται στις διεπιφάνειες. Η παραμόρφωση του διπλού ηλεκτρικού στρώματος και η δημιουργία διεπιφανειακών ηλεκτρικών πεδίων προκαλούν ηλεκτρική διπολική ροπή στους νανοσωλήνες γεγονός που τους επιτρέπει να κινούνται μέσα στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Οι εφαρμοζόμενες δυνάμεις στα πλαίσια των “έξυπνων” υλικών είναι μικρές.

### 4.2.3 Ηλεκτροχημική Επίδραση

Η θεώρηση περίσσιας ηλεκτρικού φορτίου στους νανοσωλήνες άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μηχανικών παραμορφώσεων, οι οποίες προκαλούν μηχανικό έργο [68]. Το ηλεκτρικό φορτίο που εισάγεται στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας ενός συστήματος έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής. Έτσι η ηλεκτροχημική επίδραση θα προκαλέσει παραμόρφωση μεγαλύτερη από 2% σε σχέση με το θεμελιώδη επίπεδο παρεμβολής παραμόρφωσης του γραφίτη. Αυτή η ηλεκτροχημική ιδιότητα είναι δυνατόν να προκαλέσει μεγάλες παραμορφώσεις - δυνάμεις με την εφαρμογή μικρών διαφορών δυναμικού. Στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα η ηλεκτροχημική ιδιότητα βρίσκει εφαρμογή στο πεδίο των ενεργοποιητών (actuator).

### 4.2.4 Πιεζοηλεκτρικό Φαινόμενο

Ένα πρωτοπόρο πείραμα έδειξε πως η αντίσταση ενός μεταλλικού νανοσωλήνα άνθρακα είναι δυνατόν να μειωθεί τάξεις μεγέθους όταν παραμορφωθεί υπό την επίδραση μιας ατομικής δύναμης του άκρου μικροσκοπίου [61,69]. Το φαινόμενο αυτό φανερώνει πως οι ενεργειακές ζώνες της δομής του ΝΣΑ αλλάζουν εντυπωσιακά με την μηχανική παραμόρφωση ενώ ταυτόχρονα η αγωγιμότητα του νανοσωλήνα είναι δυνατόν να αυξηθεί ή να μειωθεί εξαρτωμένη από την χειραλική διαμόρφωσή του. Ως γνωστών η παραμόρφωση επιφέρει αλλαγή στη δομή των κβαντισμένων καταστάσεων, που είναι διαθέσιμες στα ηλεκτρόνια. Τα μέταλλα άγουν εύκολα το ηλεκτρικό φορτίο διότι, τα ηλεκτρόνιά τους έχουν εύκολη πρόσβαση στις κβαντισμένες καταστάσεις, που βρίσκονται στην ζώνη αγωγιμότητας της ηλεκτρονιακής δομής, με αποτέλεσμα να υπάρχει δυνατότητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων σε μεγάλες αποστάσεις. Στην περίπτωση όμως των ημιαγωγικών νανοσωλήνων υπάρχει ένα ενεργειακό χάσμα το οποίο τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να ξεπεράσουν έτσι ώστε να φτάσουν στην ζώνη αγωγιμότητας. Η επιπλέον ενέργεια που απαιτείται για την υπέρβαση του ενεργειακού χάσματος είναι δυνατόν να προέλθει είτε από την προσφορά θερμότητας στο σύστημα, είτε από την επίδραση κάποιου ηλεκτρικού πεδίου σε αυτό ή ακόμα και από την παραμόρφωσή του.



**Σχήμα 4.2:** Ένας zigzag ΝΣΑ καταπονείται κατά το μήκος του και η επίδραση της παραμόρφωσης στις ενεργειακές του ζώνες (ενεργειακό χάσμα  $E_{gap}$  κοντά στο επίπεδο Fermi,  $E_F$ ) [44]

Στην ουσία η παραμόρφωση του συστήματος αλλάζει την δομή των ενεργειακών του ζωνών, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του νανοσωλήνα καθιστώντας το περισσότερο ή λιγότερο αγώγιμο ανάλογα με την χειραλική διαμόρφωσή του κάθε φορά. Η ιδιότητα αυτή των νανοσωλήνων βρίσκει εφαρμογή στο πεδίο των αισθητήρων.

#### 4.2.5 Παραγωγή Ισχύος

Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην ροή ιόντων πάνω στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Ένας νανοσωλήνας που βρίσκεται μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη διαρρέεται από ηλεκτρικό φορτίο φαινόμενο το οποίο οφείλεται στο φαινόμενο του Coulomb. Η ροή του ρεύματος εξαρτάται τόσο από το ρευστό μέσο των ιόντων όσο και από την ταχύτητα της ροής [61,70]. Η παραγωγή ισχύος σε αυτή την περίπτωση είναι μικρή παρόλα αυτά υπόσχεται πολλά στις ιατρικές εφαρμογές και στους αισθητήρες ροής λόγω της συνεχής παραγωγής ισχύος η οποία βασίζεται αποκλειστικά και μόνο στην ροή.

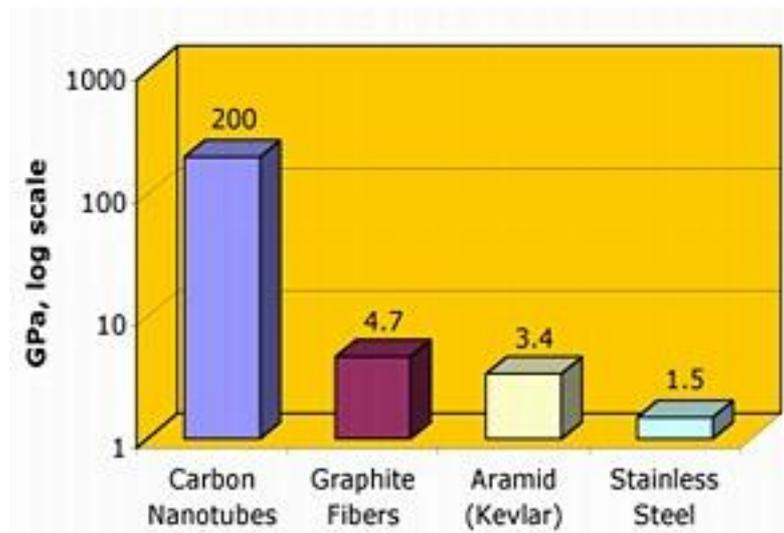
### 4.3 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή αντοχή χάρη στους  $sp^2$  δεσμούς C-C που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων. Οι ΜΤΝΣΑ, είναι πιο σκληρά υλικά ακόμα και από το ατσάλι. Επίσης παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στις εφελκυστικές δυνάμεις. Οι νανοσωλήνες έχουν μεγάλη τιμή του μέτρου ελαστικότητας του Young όταν τεντώνονται κατά ένα συγκεκριμένο άξονα. Το μέτρο ελαστικότητας Young είναι:

$$Y = \frac{1}{V_{eq}} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0} \quad (4.1)$$

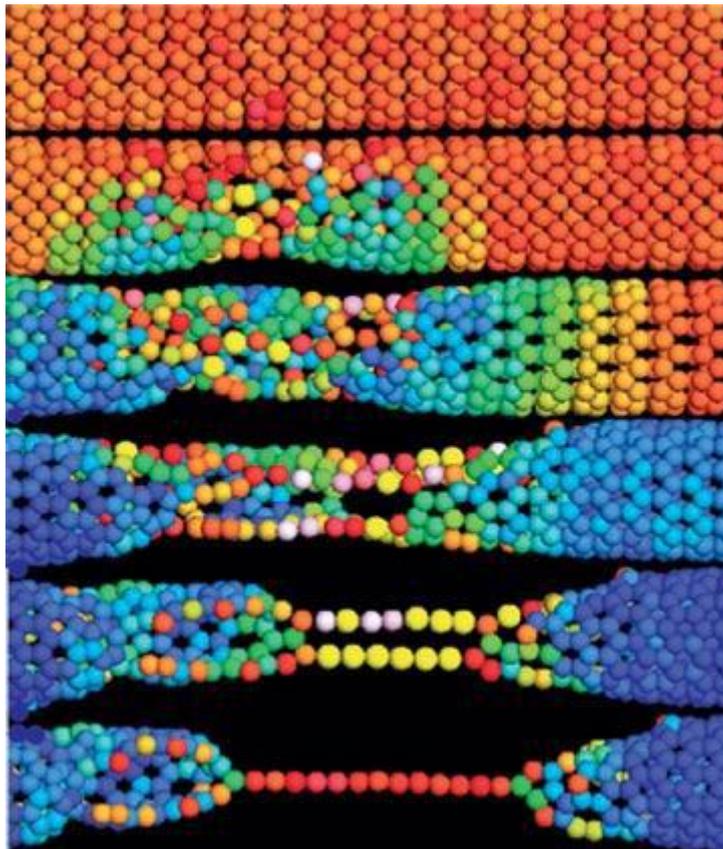
όπου  $E$  είναι η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος,  $\varepsilon$  είναι ο άξονας που εφαρμόζεται η εφελκυστική δύναμη στον ΜΤΝΣΑ και  $V_{eq}$  ο ισόρροπων όγκος του συστήματος [71].

Για τους ΜΤΝΣΑ η τιμή της ελαστικότητας του Young είναι από 1  $TPa$  έως 5  $TPa$ , ενώ η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό είναι περίπου από 13  $GPa$  έως 150  $GPa$ . Οι τιμές αυτές εξαρτώνται από τις διαστάσεις του νανοσωλήνα και από το είδος του (chirality). Για τους ΠΤΝΣΑ οι αντίστοιχες τιμές είναι 0,8  $TPa$  έως 0,9  $TPa$  για την ελαστικότητα και 11  $GPa$  έως 200  $GPa$  για εφελκυσμό.



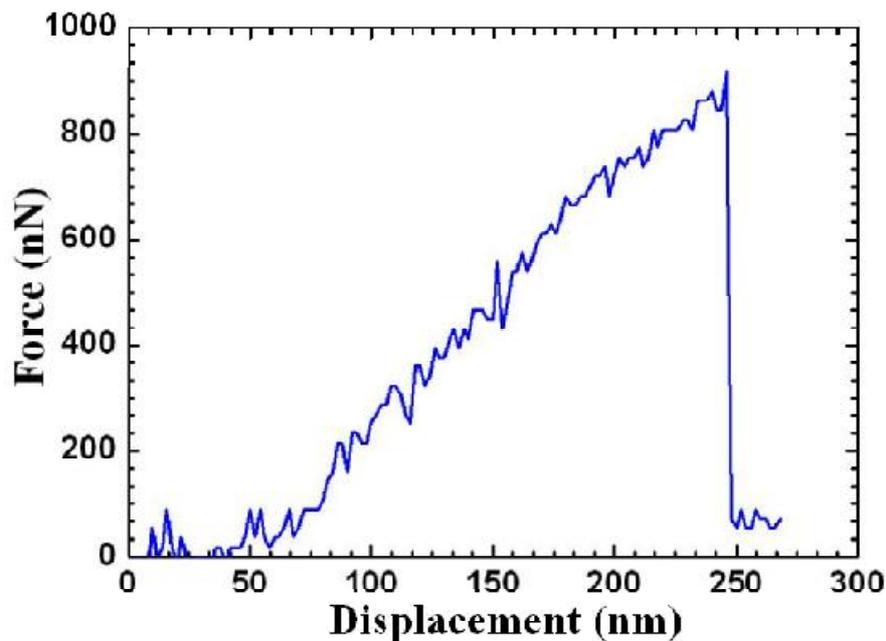
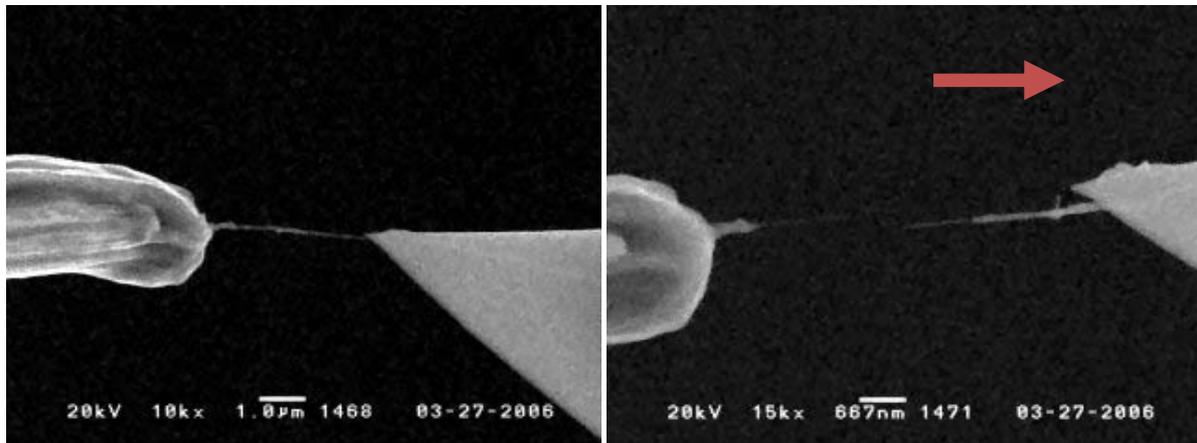
**Σχήμα 4.3:** Σύγκριση διαφόρων υλικών ως προς την αντοχή σε εφελκυσμό.[72]

Όταν εφελκούμε τους νανοσωλήνες παρατηρούμε μεγάλη αντοχή μέχρι να φτάσουμε στο σημείο θραύσης τους. Αυτό φαίνεται βάση θεωρητικών μοντέλων που προσομοιάζονται σε Η/Υ οι φάσεις κίνησης ενός ΜΤΝΣΑ. Διαπιστώνουμε ότι όταν ασκούνται εφελκυστικές δυνάμεις τα εξάγωνα τα οποία αποτελούν το νανοσωλήνα επιμηκύνονται μέχρι ένα κρίσιμο σημείο κατά το οποίο δημιουργείται μια αλυσίδα ατόμων άνθρακα. Ένας ή περισσότεροι δεσμοί C-C σπάνε ταυτόχρονα και η προκύπτουσα οπή είναι πρόδρομος της θραύσης. Η διαταραχή αυτή διαδίδεται πολύ γρήγορα κατά μήκος του σωλήνα. Στη συνέχεια δημιουργούνται δύο ή περισσότερες αλυσίδες ατόμων άνθρακα που ενώνουν τα δύο κομμάτια του νανοσωλήνα. Η έντονη κίνηση των δύο κομματιών επιφέρει την ταλάντωση τους με αποτέλεσμα να συγχωνεύονται σε μια αλυσίδα. Το αξιοπρόσεκτο φαινόμενο είναι ότι περαιτέρω αύξηση της δύναμης απομάκρυνσης των άκρων του ΝΣΑ δεν οδηγούν σε περαιτέρω επιμήκυνση, αλλά σε αύξηση του αριθμού των ατόμων που συμμετέχουν στην αλυσίδα (Σχ. 4.4) [73].



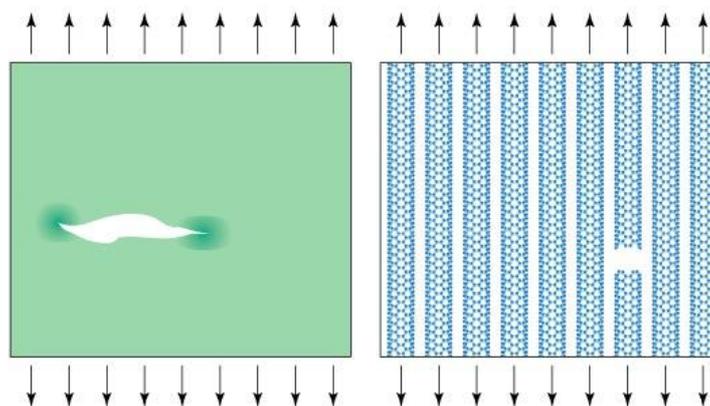
**Σχήμα 4.4:** Προσομοίωση θεωρητικού μοντέλου ΝΣΑ σε Η/Υ υπό εφελκυσμό.[73]

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται και η πειραματική διαδικασία αντοχής σε εφελκυσμό ενός ΠΤΝΣΑ όπως πραγματοποιήθηκε από τους MinFeng Yu et al. [74] το 2000.



**Σχήμα 4.5:** Στις επάνω εικόνες φαίνεται η έλξη του ΝΣΑ προς τα δεξιά από την ακίδα του αισθητήρα και η θραύση αυτού, ενώ κάτω φαίνεται η καμπύλη της ασκούμενης δύναμης ως προς την επιμήκυνση του ΝΣΑ. ( $F_{\max}=916\text{nN}$ ,  $D_{\max}=197,7\text{nm}$ ). [74]

Όσον αφορά μια δεσμίδα ΝΣΑ (bundle of Nanotubes) η κατάσταση φαίνεται πολύ πιο υποσχόμενη. Εν αντιθέσει με το τι συμβαίνει σε ένα κομμάτι στερεού υλικού, όπου η ρωγμή διαδίδεται σε όλο το σώμα και τελικά σπάει, σε μια δεσμίδα ΝΣΑ η θραύση ενός σωλήνα δεν επηρεάζει τους άλλους. Αυτό συμβαίνει γιατί ο κάθε σωλήνας είναι πολύ λεπτός και οι δεσμοί μεταξύ τους είναι αδύναμοι (Σχ. 4.6) [73].



**Σχήμα 4.6:** Σε ένα στερεό υλικό (αρ.) στη μικρορογμή γίνεται συγκέντρωση των τάσεων και επέρχεται η θραύση ενώ σε μια δεσμίδα ΝΣΑ (δεξ.) η θραύση του ενός δεν επιφορτίζει ιδιαίτερα τους γειτονικούς ΝΣΑ. [73]

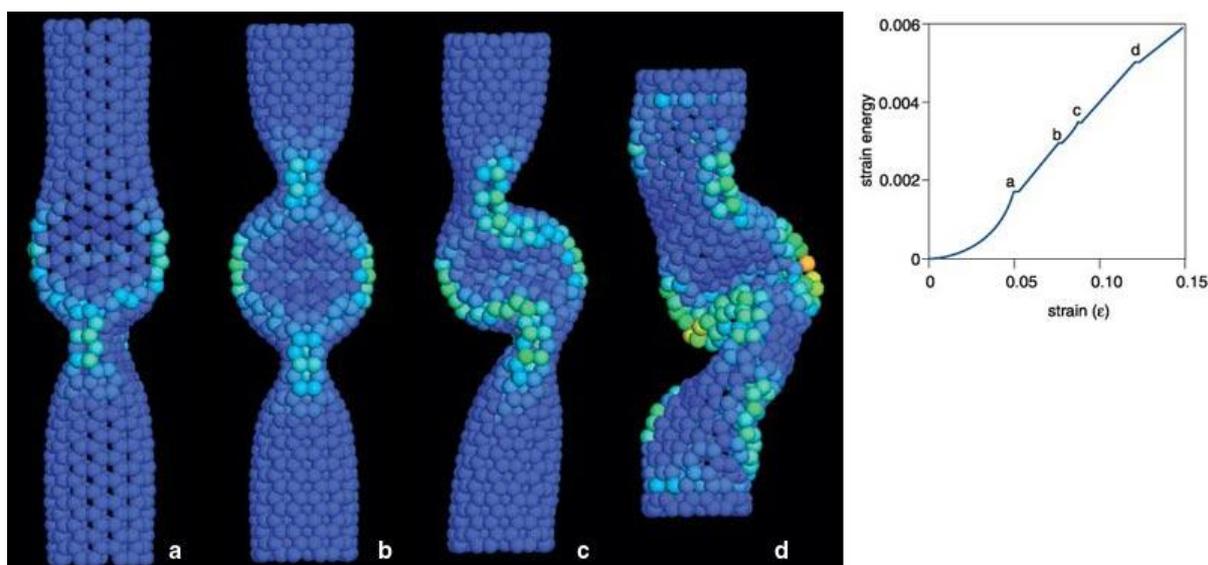
Οι ΠΤΝΣΑ έχουν μικρότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας από τους ΜΤΝΣΑ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν μεγαλύτερο ποσό ύλης να γεμίζει τον χώρο, αλλά και επειδή τα γραφίτικά φύλλα γλιστρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα τα άτομα του άνθρακα να αλληλεπιδρούν και ηλεκτροστατικά μεταξύ τους [71].

**Πίνακας 4.1:** Μηχανικές ιδιότητες ΝΣΑ συγκριτικά με διάφορα άλλα υλικά.

Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας Young (GPa)	Τάση εφελκυσμού (GPa)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Διαστολή θραύσης δ(%)
<b>ΜΤΝΣΑ</b>	1054	150	1.4	-
<b>Armchair ΜΤΝΣΑ</b>	940	126	-	23.1
<b>Zigzag ΜΤΝΣΑ</b>	940	94.5	-	15.6 – 17.5
<b>Chiral ΜΤΝΣΑ</b>	920	-	-	-
<b>ΠΤΝΣΑ</b>	900	150	2.6	-
<b>Διαμάντι</b>	600	130	3.5	-
<b>Χάλυβας</b>	208	0.4	7.8	15 - 50
<b>Ρητίνη</b>	3.5	0.005	1.25	-
<b>Ξύλο</b>	16	0.008	0.6	-

Σε σύγκριση με τις “κλασικές” ενισχυτικές ίνες άνθρακα, ο λόγος της αντοχής προς το βάρος των νανοσωλήνων στην αξονική διεύθυνση είναι περισσότερο από τέσσερις φορές μεγαλύτερος. Η αντοχή τους αυτή οφείλεται στη δομή των ΝΣΑ και στους ισχυρούς δεσμούς ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα. Οι ΝΣΑ έχουν τέσσερις επιπλέον σημαντικές μηχανικές ιδιότητες, την αντοχή σε αξονική θλίψη, σε κάμψη, σε στρέψη και σε λυγισμό.

Κατά την θλίψη οι ΝΣΑ υπόκεινται δομική παραμόρφωση. Η αντοχή σε αξονική θλίψη εξαρτάται από τη διάμετρο του ΝΣΑ και είναι μικρότερη από αυτή του εφελκυσμού λόγω του λυγισμού που παρουσιάζεται. Η ιδιότητα του στο να συγκρατεί μεγάλες αξονικές δυνάμεις μέχρι ενός κρίσιμου σημείου και μετά να λυγίζει προς τα πλάγια χωρίς να επέρχεται θραύση (Σχ. 4.7) τον καθιστά ιδανικό για αισθητήρα στο άκρο των μικροσκοπίων σάρωσης.



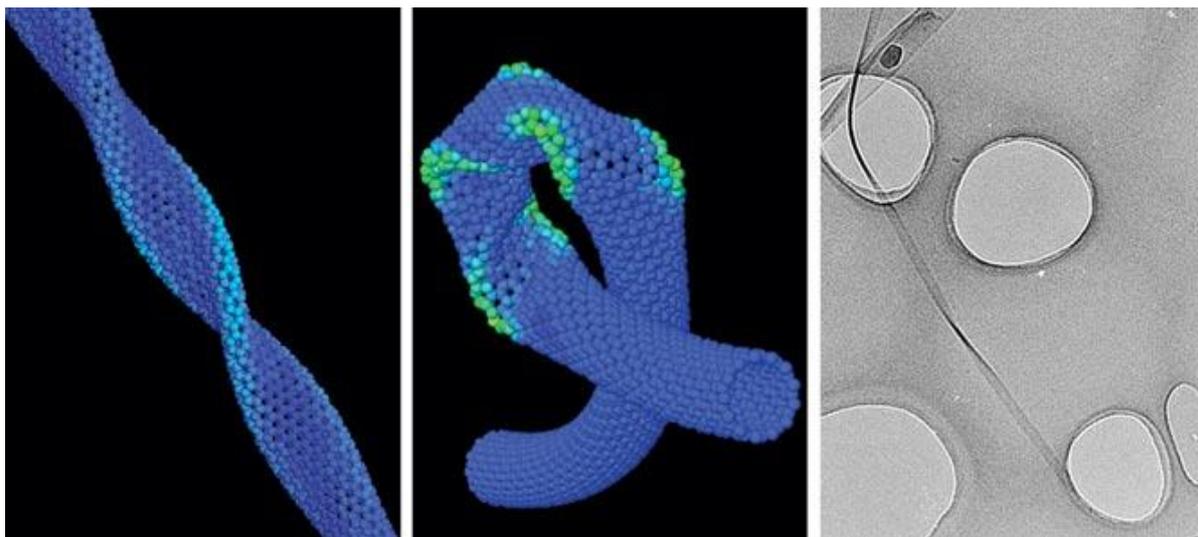
**Σχήμα 4.7:** Εξομοίωση ΝΣΑ που υπόκειται σε αξονική θλίψη όπου φαίνονται οι δομικές του παραμορφώσεις (a-d) κάθε αλλαγή στη δομή του αντιστοιχεί σε αύξηση της μονάδας θλιπτικής δύναμης και συνοδεύεται από αύξηση της θερμοκρασίας.[73]

Παρόλο που ο γραφίτης είναι ένα ψαθυρό υλικό, στη νανοκλίμακα τα γραφιτικά φύλλα των ΝΣΑ παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αντοχή και ελαστικότητα όπως αποδεικνύουν τα πειράματα μηχανικής καταπόνησης σε κάμψη. Η αντοχή σε κάμψη παρουσιάζεται πολύ μεγάλη για μικρού διαμέτρου ΜΤΝΣΑ ή διπλού τοιχώματος ΝΣΑ και μπορεί να ξεπεράσει κατά πολύ τις θεωρητικές τιμές, αλλά κυμαίνεται σε φυσιολογικά επίπεδα όταν πρόκειται για μεγαλύτερου διαμέτρου ΠΤΝΣΑ.



Ο αριθμός και η διάταξη των παραμορφώσεων εξαρτώνται από την χειραλική-ελικοειδή δομή (chirality) του ΝΣΑ και από τη γωνία κάμψης [75].

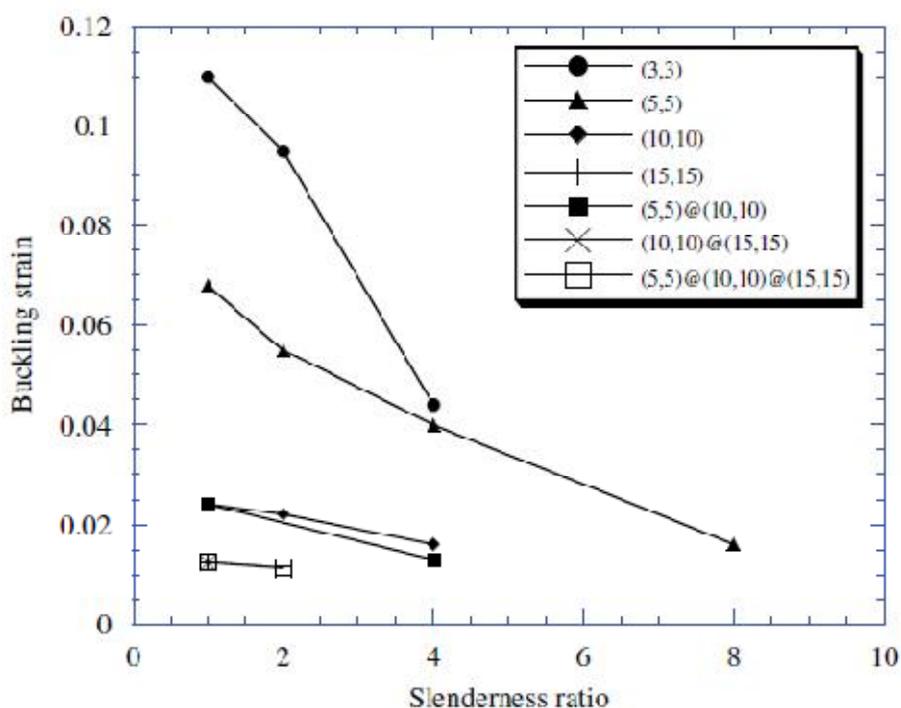
Κατά την στρέψη ο ΝΣΑ πρώτα γίνεται επίπεδος κατά ένα ίσιο περιστρεφόμενο άξονα και μετά καταλήγει διπλωμένος σε κύκλο (Σχ. 4.8). Αυτή του η ιδιότητα οφείλεται στη μορφολογία του σωλήνα (κούφιος εσωτερικά). Το πιο σημαντικό στοιχείο όμως της στρέψης σε σχέση με όλες τις άλλες καταπονήσεις είναι ότι μπορεί να αλλάξει τη χειραλικότητα του νανοσωλήνα. Μπορεί δηλαδή να μετατρέψει ένα μη χειραλικό νανοσωλήνα σε χειραλικό. Όταν μη χειραλικοί νανοσωλήνες υποστούν στρέψη το ενεργειακό τους χάσμα (bandgap) πάντα αυξάνεται (ως συνέπεια η αγωγιμότητα τους μειώνεται) ανεξαρτήτως της φοράς στρέψης. Όμως όταν οι χειραλικοί νανοσωλήνες στρέφονται το ενεργειακό τους χάσμα αυξάνεται, ενώ αν στραφούν προς την αντίθετη φορά μειώνεται [76]. Οι ΜΤΝΣΑ μπορούν να περιστραφούν μέχρι και 180° χωρίς να σπάσουν.



**Σχήμα 4.8:** Εξομοίωση στρέψης ΝΣΑ σε Η/Υ και οι παραμορφώσεις του (αρ., κέντρο). Εικόνα στρέψης ΝΣΑ από μικροσκόπιο (δεξιά).[73]

Οι ΝΣΑ παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε λυγισμό για μικρού μήκους σωλήνες. Επιπλέον η αντοχή αυξάνεται, όταν το μέγεθος των ΝΣΑ μικραίνει για μικρή τιμή λυγηρότητας (η λυγηρότητα  $S_R$  για τους ΝΣΑ ορίζεται ως ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο). Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα των αλλαγών των μορφών του λυγισμού από τοπικό σε ολικό [77].

Για μικρούς βαθμούς λυγηρότητας  $S_R$ , μικρότεροι ΝΣΑ παρουσιάζουν απότομη μείωση αντοχής κατά την καταπόνηση σε λυγισμό συναρτήσει της αλλαγής (παραμόρφωσης) του μήκους. Παρόλα αυτά για μεγάλα  $S_R$ , η αντοχή σε λυγισμό δεν εξαρτάται ιδιαίτερα από το μήκος. Αυτή η αλλαγή στη σχέση λυγισμού και μήκους οφείλεται στις αλλαγές των τύπων του λυγισμού. Όσο για τους ΠΤΝΣΑ η αντοχή τους εξαρτάται αποκλειστικά από το μέγεθος του εξωτερικού τους στρώματος [77].

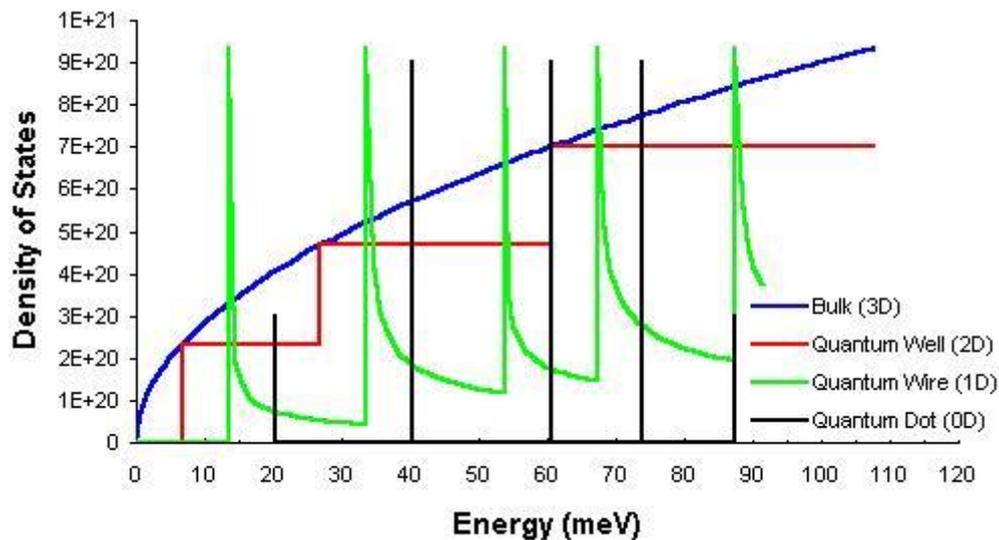


**Σχήμα 4.9:** Σχέσεις μεταξύ τάσης λυγισμού προς τη λυγηρότητα διαφόρων τύπων νανοσωλήνων άνθρακα [77].

Εν κατακλείδι παρόλο που οι μηχανικές ιδιότητες έχουν μελετηθεί εκτενώς, έχει ερευνηθεί και κατανοηθεί ένα μικρό μόνο κομμάτι τους. Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων είναι πολύ σημαντικές επιπλέον επειδή οι ΝΣΑ μπορούν να αποτελέσουν δομικά στοιχεία ενίσχυσης των νανوسύνθετων υλικών. Πιθανότατα το πιο εκπληκτικό γεγονός είναι η δυνατότητα να μπορούν να συνδυάσουν την υψηλή ελαστικότητα και την υψηλή αντοχή με την υψηλή ακαμψία.

#### 4.4 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι οπτικές ιδιότητες των ΝΣΑ παρατηρούνται στα φάσματα απορρόφησης, ανακλαστικότητας και Raman. Οφείλονται κυρίως σε ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που διαπιστώνουμε στα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων (Density of States – DOS) σε συνάρτηση της ενέργειας. Ένα τυπικό χαρακτηριστικό των μονοδιάστατων υλικών είναι ότι τα DOS διαγράμματα τους δεν είναι μια συνεχής και ομαλή καμπύλη ενέργειας, αλλά εμφανίζει διαδοχικά πλατώ και στη συνέχεια αυξάνει σε οξείες κορυφές. Αντίθετα τα τρισδιάστατα υλικά έχουν συνεχή DOS διαγράμματα. Οι οξείες αυτές μεταβολές στα μονοδιάστατα υλικά ονομάζονται Van Hove Singularities [78].



**Σχήμα 4.10:** Διαγράμματα DOS διαφόρων υλικών (0D-3D) ως προς την ενέργεια [79].

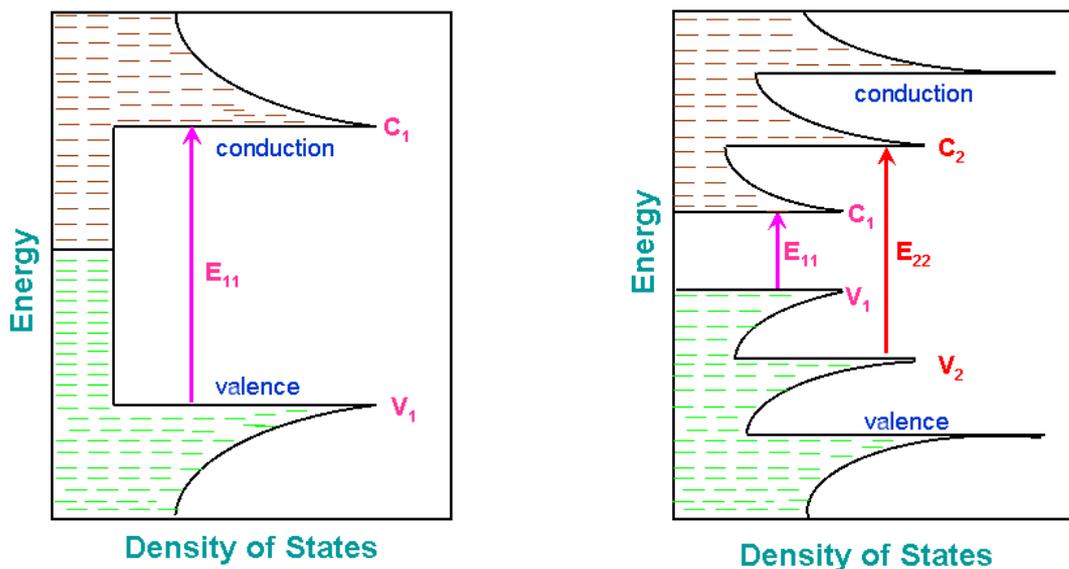
Οι Van Hove Singularities και οι ενέργειες που αντιστοιχούν σε διαφορές μεταξύ των μεταβολών, αντιστοιχούν σε ασυνέχειες και υψηλές τιμές της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon_2$  με την ενέργεια να εκφράζεται ως εξής:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{|M_{CV}|^2}{\omega^2} \int \frac{dS_k}{\nabla_k[E_c(k) - E_v(k)]} \quad (4.2)$$

όπου  $M_{CV}$  είναι η μειωμένη ωφέλιμη μάζα για την μετάβαση ανάμεσα στους δύο δεσμούς,  $\omega$  η συχνότητα πεδίου και  $E_c$  και  $E_v$  οι ενέργειες των δεσμών.

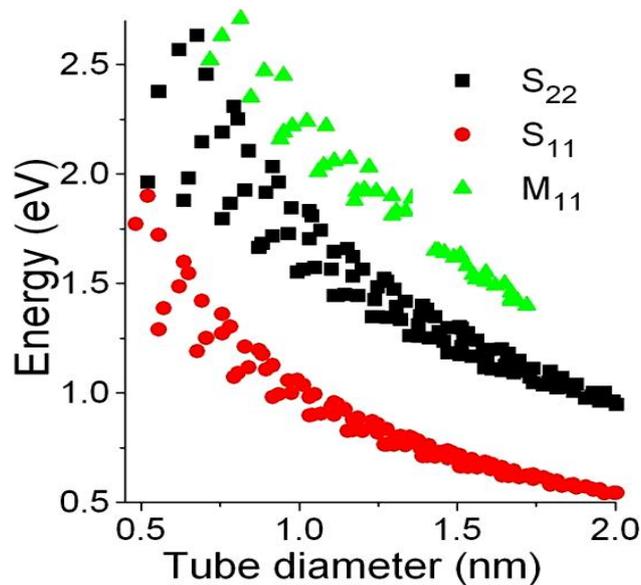
Οι οξείες κορυφές υπάρχουν και στις στοιβάδες σθένους ( $V_i$ ) και στις στοιβάδες αγωγιμότητας ( $C_i$ ) και επιπλέον ισαπέχουν από την από την ενέργεια Fermi ( $E=0$ ). Οπτικές μεταπτώσεις μπορούν να γίνουν μεταξύ των  $V_1-C_1$ ,  $V_2-C_2$  κ.τ.λ. καταστάσεων των ημιαγωγικών ή μεταλλικών ΝΣΑ και λέγονται  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  κ.τ.λ. Μεταπτώσεις  $V_2-C_1$ ,  $V_1-C_2$  είναι εξαιρετικά απίθανο να συμβούν λόγω της ίδιας συμμετρίας και της ισχύος των κανόνων επιλογής [80].

Έτσι λοιπόν αν ένα φωτόνιο διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη στοιβάδα σθένους στη στοιβάδα αγωγιμότητας, οι κανόνες επιλογής για μεταβάσεις ανάμεσα σε συμμετρικές στάθμες SS προς την ενέργεια Fermi είναι πιθανότερες να πραγματοποιηθούν. Η πιθανότητα απορρόφησης είναι μεγαλύτερη όταν η πυκνότητα καταστάσεων είναι μεγάλη για την αρχική και τελικά κατάσταση. Δηλαδή θα υπάρχει μεγάλη οπτική απορρόφηση όταν η ενέργεια των φωτονίων είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας της κατειλημμένης και της καινής ενεργειακής κατάστασης. Άρα θα περιμένουμε να υπάρχουν κορυφές απορρόφησης που θα αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις από τη Van Hove 1<sup>ης</sup> στάθμης της στοιβάδας σθένους στη 1<sup>η</sup> στάθμη της στοιβάδας αγωγιμότητας ( $E_{11}$ ) και από τη Van Hove 2<sup>ης</sup> στάθμης της στοιβάδας σθένους στη 2<sup>η</sup> στάθμη της στοιβάδας αγωγιμότητας ( $E_{22}$ ) κ.τ.λ. (Σχ. 4.11). Το φάσμα οπτικής απορρόφησης χρησιμοποιείται για να καθορίσει την ποιότητα των σκονών των ΝΣΑ (μάζα ΝΣΑ που προκύπτει από την παραγωγή τους) [81].



**Σχήμα 4.11:** DOS διαγράμματα για μεταλλικό MTNΣΑ (αρ.) και ημιαγωγίμο (δεξ.). Τα  $C_1 \rightarrow V_1$  αντιπροσωπεύουν την 1<sup>η</sup> Van Hove οπτική μεταφορά ενώ τα  $C_2 \rightarrow V_2$  τη 2<sup>η</sup> Van Hove οπτική μεταφορά [79].

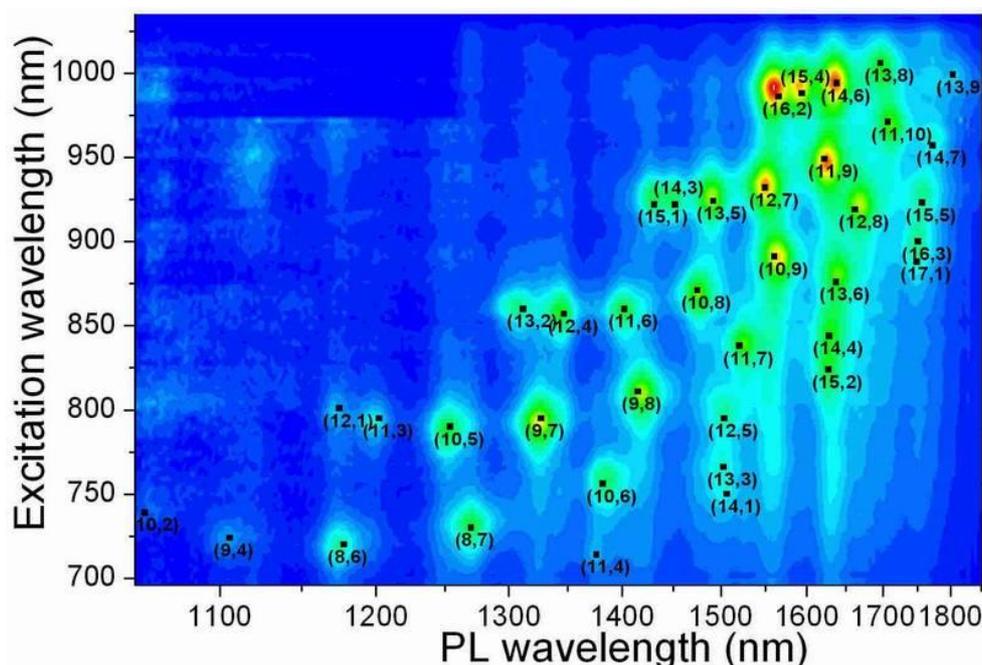
Το διάγραμμα των ενεργειακών καταστάσεων των μεταπτώσεων Van Hove συναρτήσει της διαμέτρου του ΝΣΑ λέγεται Kataura (Kataura Plot). Παρατηρούμε ξεκάθαρα την ισχυρή εξάρτηση των ιδιοτήτων ενός ΜΤΝΣΑ (n,m) με τη διάμετρο και ως παράδειγμα ενός (10,0) και ενός (8,3) ΝΣΑ οι οποίοι έχουν την ίδια διάμετρο  $\approx 1\text{nm}$  αλλά πολύ διαφορετικές ιδιότητες. Ο πρώτος συμπεριφέρεται ως μέταλλο ενώ ο δεύτερος ως ημιαγωγός [79].



**Σχήμα 4.12:** Σε αυτό το διάγραμμα Kataura φαίνεται ότι η ενέργεια μιας ηλεκτρονικής μετάπτωσης μειώνεται όσο η διάμετρος των ΝΣΑ αυξάνεται [79].

Η ανακλαστικότητα (Photoluminescence - PL) είναι ένα από τα σημαντικά εργαλεία για τον χαρακτηρισμό των ΝΣΑ. Η διέγερση της ανακλαστικότητας γίνεται ως εξής: Ένα ηλεκτρόνιο σε ένα ΝΣΑ απορροφά φως διέγερσης μέσω μιας S<sub>22</sub> μετάπτωσης δημιουργώντας ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής (exciton, είναι μια κατάσταση δεσμού μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και ενός φανταστικού σωματιδίου που ονομάζεται ηλεκτρόνιο οπή και είναι το μαθηματικό αντίστροφο του ηλεκτρονίου). Μαζί το ηλεκτρόνιο και η οπή ταχύτατα χαλαρώνουν από C<sub>2</sub> σε C<sub>1</sub> κατάσταση και από V<sub>2</sub> σε V<sub>1</sub> κατάσταση. Μετά συνδυάζονται ξανά μέσω μιας C<sub>1</sub>-V<sub>1</sub> μετάπτωσης με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός. Δεν παρατηρείται ανακλαστικότητα (PL) στους μεταλλικούς ΝΣΑ. Η PL επιτρέπει την παρατήρηση του προσανατολισμού των ΜΤΝΣΑ χωρίς την άμεση παρατήρηση από μικροσκόπιο και είναι ένα γρήγορο εργαλείο χαρακτηρισμού.[82]

Το εύρος φάσματος της PL είναι αρκετά μεγάλο και η εκπομπή του μήκους κύματος κυμαίνεται μεταξύ 0,8 και 2,1 μικρόμετρα αναλόγως της δομής του ΝΣΑ.

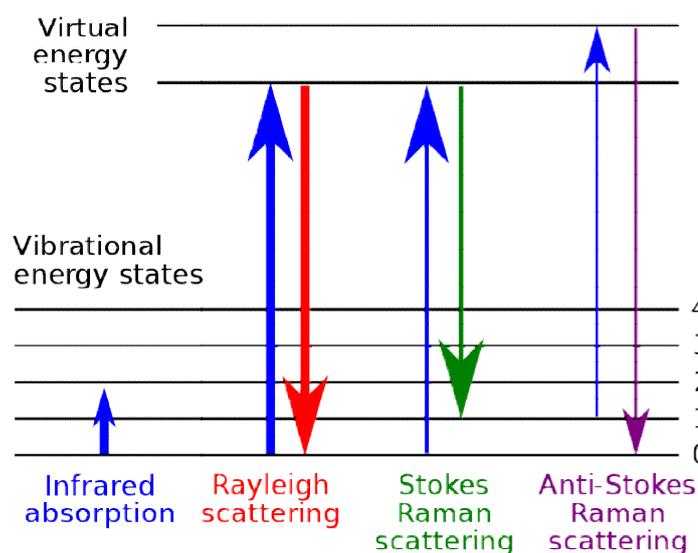


**Σχήμα 4.13:** Χάρτης PL από MTNΣΑ (μήκος κύματος διέγερσης προς μήκος κύματος PL). Οι (n,m) αριθμοί ταυτοποιούν συγκεκριμένους ημιαγωγίμους ΝΣΑ [79].

#### 4.4.1 Φάσμα Raman νανοσωλήνων

Το φαινόμενο Raman είναι ένα κβαντικό φαινόμενο και οι θεμελιώδεις αρχές που διέπουν την ερμηνεία του φαινομένου συνοψίζονται ως εξής. Το προσπίπτον φως πολώνει τα μόρια του μέσου με το οποίο αλληλεπιδρά επάγοντας κατά τον τρόπο αυτό ταλανιζόμενα ηλεκτρικά δίπολα. Σύμφωνα με την κλασσική ηλεκτροδυναμική θεωρία επιταχυνόμενα φορτία έχουν την δυνατότητα να ακτινοβολούν. Η δευτερογενής αυτή ακτινοβολία των δίπολων είναι η σκέδαση. Η σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προέρχεται από την αλληλεπίδραση των φωτονίων με το ηλεκτρονιακό νέφος. Με άλλα λόγια το φως σκεδάζεται από τα ηλεκτρόνια του μορίου και όχι από τους πυρήνες. Η σκέδαση Raman αποδίδεται στην σύζευξη των κινήσεων των ηλεκτρονίων και των πυρήνων.[83]

Τα φάσματα Raman λαμβάνονται με ακτινοβολία του δείγματος με μια ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή εγγύς υπερύθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας το φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρείται υπό γωνία με ένα κατάλληλο φασματοφωτόμετρο. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι τριών ειδών: σκέδαση Raman, σκέδαση anti-Stokes, και σκέδαση Rayleigh. Η τελευταία, της οποίας το μήκος κύματος είναι ακριβώς αυτό της πηγής, είναι σημαντικά πιο ισχυρή από τα δύο άλλα είδη. Στη φασματοσκοπία Raman, η φασματική διέγερση προκαλείται συνήθως με ακτινοβολία μήκους κύματος πολύ μακριά από τη περιοχή, την οποία απορροφάει ο αναλύτης. Το διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων του (Σχ. 4.14) αποτελεί μια ποιοτική προσέγγιση των πηγών σκέδασης Rayleigh, Raman και anti-Stokes. Να σημειωθεί ότι στη σκέδαση Rayleigh δεν έχουμε απώλεια ενέργειας και οι συγκρούσεις μεταξύ του φωτονίου και του μορίου χαρακτηρίζονται ως ελαστικές.[83]



**Σχήμα 4.14:** Ποιοτικό διάγραμμα πηγών σκέδασης που δείχνει τα ενεργειακά επίπεδα των εκπεμπόμενων ακτινοβολιών.[86]

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων σκέδασης Raman αντλούμε πληροφορίες σχετικά με τις ενεργειακές καταστάσεις των ΝΣΑ και την αλληλεπίδραση τους με τα φωτόνια και τα φωνόνια. Στη συνέχεια αναφέρονται οι δύο πιο χαρακτηριστικοί τρόποι ταλάντωσης Raman των ΝΣΑ, οι οποίοι εμφανίζονται στα φάσματα Raman.

Ο ακτινικός αναπνευστικός τρόπος RBM (Radial Breathing Mode) που παρατηρείται στο φάσμα Raman ανταποκρίνεται στη σύμφωνη ταλάντωση των ατόμων C κατά την ακτινική διεύθυνση. Αυτός ο τρόπος είναι μοναδικός για τους ΝΣΑ και παρατηρείται στη συχνοτική περιοχή  $120 - 350 \text{ cm}^{-1}$  (για ΝΣΑ διαμέτρων  $0.7\text{nm} < d < 2\text{nm}$ ). Οι θεωρητικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι η συχνότητα του τέλεια συμμετρικού RBM τρόπου ενός απομονωμένου ΜΤΝΣΑ έχει μια απλή εξάρτηση από τη διάμετρο του νανοσωλήνα (είναι αντιστρόφως ανάλογη), και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το προσδιορισμό της, ενώ είναι δυνατός και ο πλήρης προσδιορισμός των (n,m) απομονωμένων ΜΤΝΣΑ. Αυτό, μαζί με τη μεγάλη (ενισχυμένη λόγω συντονισμού) ενεργό διατομή Raman του RBM και την ευαισθησία της συχνότητας  $\omega_{\text{RBM}}$  στη μεταφορά φορτίου και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωλήνων, κάνει τον RBM τρόπο ένα πολύτιμο οδηγό για τη δομή και τις ιδιότητες των ΜΤΝΣΑ και των υλικών που βασίζονται σε αυτούς [84]. Μια πιο ποσοτική έκφραση της συχνότητας του RBM τρόπου συναρτήσει της διαμέτρου του νανοσωλήνα (όταν αυτός βρίσκεται σε δεσμίδα) είναι:

$$\omega_{\text{RBM}} = C_1 / d + C_2 \quad (4.3)$$

όπου  $C_1$  και  $C_2$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ ) είναι δύο σταθερές τιμές που υπολογίζονται πειραματικά.

Τα φυσικά εύρη γραμμών για τις RBM Raman κορυφές των απομονωμένων ΜΤΝΣΑ είναι  $\gamma_{\text{RBM}} = 3 \text{ cm}^{-1}$ , παρόλο που παρατηρούνται συνήθως μεγαλύτερες τιμές λόγω φαινομένων διεύρυνσης. Η διεύρυνση αυξάνεται, όσο αυξάνεται η διάμετρος του ΝΣΑ.

Ο εφαπτομενικός τρόπος (G - band) ταλάντωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χαρακτηρισμό διαμέτρων, διαχωρισμό μεταξύ μεταλλικών και ημιαγωγικών ΜΤΝΣΑ με τα διαφορετικά προφίλ γραμμών, ανίχνευση της μεταφοράς φορτίου από την εισαγωγή προσμίξεων σε ΜΤΝΣΑ και για τη μελέτη των κανόνων επιλογής των διαφόρων διαδικασιών σκέδασης Raman σε διαφορετικές γεωμετρίες (σκέδασης).[84]

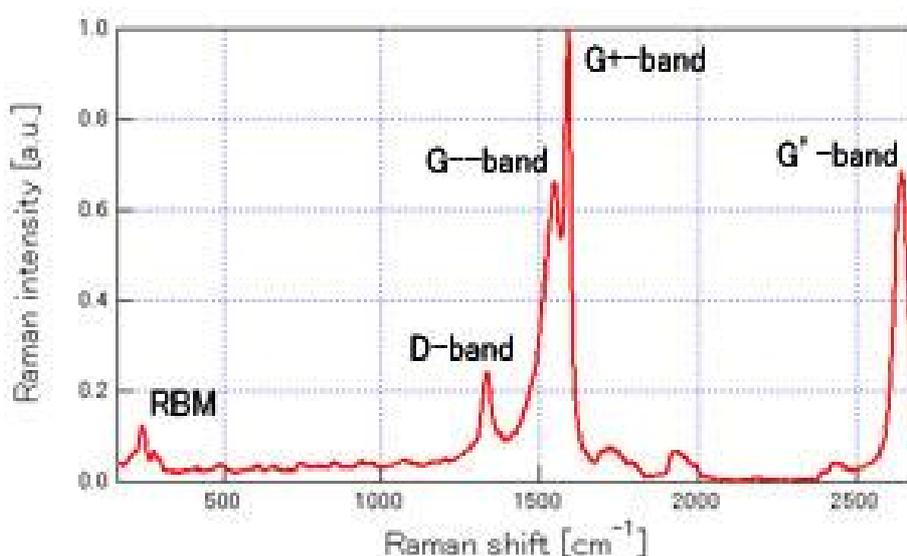
Οι δύο πιο έντονες κορυφές της (G - band) καλούνται  $G^+$ , για ατομικές μετατοπίσεις κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα, και  $G^-$ , για μετατοπίσεις κατά μήκος της περιμετρικής διεύθυνσης του νανοσωλήνα. Η χαμηλότερη συχνότητα της  $G^-$  οφείλεται στην καμπυλότητα του νανοσωλήνα, η οποία μειώνει την τιμή της εφαπτομενικής ταλάντωσης κατά την περιμετρική διεύθυνση.



Η  $\omega_{G^+}$  συχνότητα είναι ανεξάρτητη από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και τη χειραλική γωνία του, ενώ μεταβάλλεται με τη μεταφορά φορτίου από προσμίξεις στους ΜΤΝΣΑ. Η  $\omega_{G^-}$  συχνότητα αντιθέτως εξαρτάται από τη διάμετρο  $d$  και από το αν ο νανοσωλήνας είναι μεταλλικός ή ημιαγωγίμος αλλά όχι από τη χειραλική γωνία.

Η (D - band) υπάρχει σε όλους τους γραφίτες – άνθρακες και οφείλεται στα κατασκευαστικά ελαττώματα τους. Χρησιμοποιούμε το λόγο G/D για την ποσοτική ποιότητα των ΝΣΑ. Οι υψηλής ποιότητας ΝΣΑ έχουν λόγο μεγαλύτερο του 100.

Η (G' - band) έχει μεγαλύτερη ένταση από τη (D- band) και οφείλεται στην ύπαρξη δομικών ατελειών του ΝΣΑ.[84]



**Σχήμα 4.15:** Τυπικό διάγραμμα φάσματος Raman για ΜΤΝΣΑ.[85]

Στην περίπτωση των ΠΤΝΣΑ, εξαιτίας της μεγάλης διαμέτρου των εξωτερικών ΝΣΑ, τα χαρακτηριστικά τα οποία διαχωρίζουν τα φάσματα Raman των ΝΣΑ από αυτά του γραφίτη, δεν είναι τόσο διακριτά. Οι τρόποι ταλάντωσης των εσωτερικών ΝΣΑ μικρότερης διαμέτρου μπορούν να παρατηρηθούν, εφόσον επιτευχθεί μια καλή συνθήκη συντονισμού.

## 4.5 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι θερμικές ιδιότητες των ΝΣΑ μέχρι τώρα, δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς όσο οι ηλεκτρικές, οι μηχανικές και οι οπτικές ιδιότητες. Οι ΝΣΑ παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα συμπεριφορών που πηγάζουν από τη σχέση τους με το 2Δ γραφίτικό φύλλο και τη μοναδική δομή τους όπως και το μικρό μέγεθος τους. Οι θερμικές ιδιότητες των ΝΣΑ ορίζονται από την ειδική θερμότητα, τη θερμική αγωγιμότητα και τη θερμοηλεκτρική ισχύ. Η ειδική θερμότητα των συγκεκριμένων νανοσωλήνων είναι παρόμοια με αυτή του 2Δ γραφίτικού φύλλου σε υψηλές θερμοκρασίες. Για να μελετηθούν όμως η θερμική αγωγιμότητα και η θερμοηλεκτρική ισχύς πρέπει να παρθούν μετρήσεις στο επίπεδο των ΜΤΝΣΑ πράγμα το οποίο είναι τεχνικά δύσκολο να πραγματοποιηθεί. Γι' αυτό το λόγο μελετούνται κυρίως θεωρητικά μέχρι τώρα.

### 4.5.1 Ειδική θερμότητα

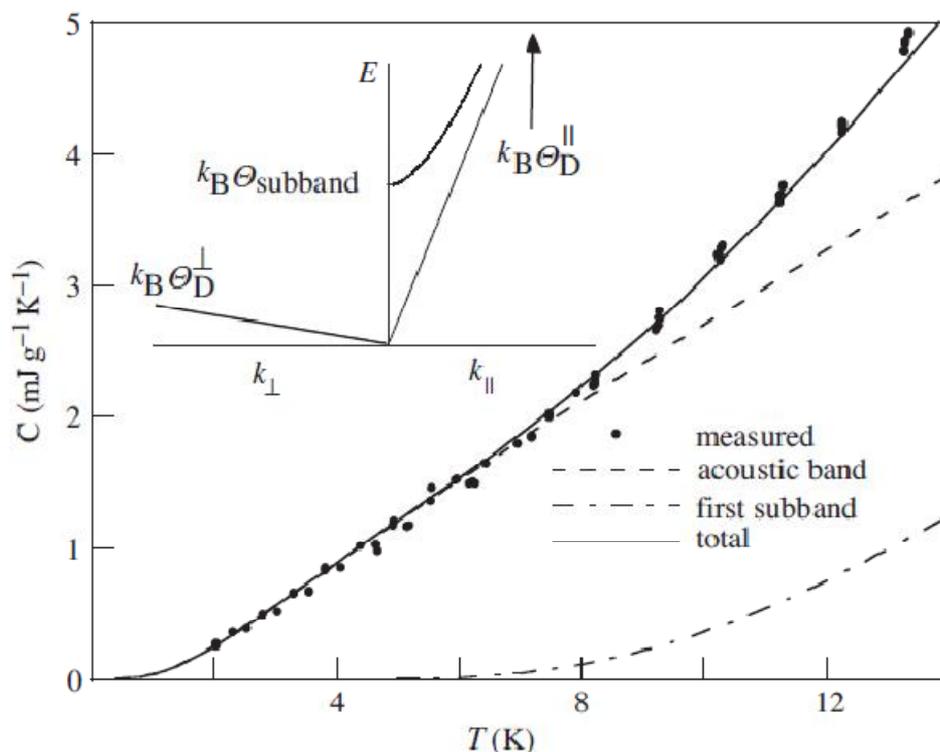
Η ειδική θερμότητα  $C$  των ΝΣΑ κυριαρχείται από και υπερβαίνεται από την ειδική θερμότητα των φωνονίων  $C_{ph}$ , όπως συμβαίνει και σε άλλες δομές του άνθρακα. Η ειδική θερμότητα  $C_{ph}$  εξαρτάται από το  $\rho(\omega)$  που είναι η DOS των φωνονίων, και ισούται με:

$$C_{ph} = \int_0^{\omega_{max}} k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)} \rho(\omega) d\omega}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (4.4)$$

όπου  $\rho(\omega)$  είναι η DOS των φωνονίων και  $\omega_{max}$  η μέγιστη φωνονική ενέργεια του υλικού και σχετίζεται με την θερμοκρασία Debye που ισούται με  $k_B \Theta_D = \hbar\omega_{max}$ . Σε χαμηλή όμως θερμοκρασία ( $T \ll \Theta_D$ ), η  $C_{ph}$  είναι γενικά πιο απλή. Στο όριο της χαμηλής θερμοκρασίας, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι  $\omega_{max} \rightarrow \infty$ , και αν η  $C_{ph}$  κυριαρχείται από μία ακουστική δομή σε  $d$  διαστάσεις αυτό οδηγεί σε μία σχέση σκέδασης  $\omega \propto k^d$ , και έτσι έχουμε:

$$C_{ph} \propto T^{d/a}, \quad T \ll \Theta_D \quad (4.5)$$

έτσι ώστε η ειδική θερμότητα χαμηλής θερμοκρασίας να περιέχει πληροφορίες για τη διάσταση του συστήματος και τη φωνονική σκέδαση μαζί.



**Σχήμα 4.16:** Μέτρηση ειδικής θερμότητας MTNΣΑ εν συγκρίσει με ένα μοντέλο δύο δεσμών με εγκάρσια σκέδαση.  $\theta_D^{\parallel} = 960K$ ,  $\theta_D^{\perp} = 50K$  και  $\theta_{subband} = 13K$  (Hone 2001)

Σε θερμοκρασία δωματίου, πολλοί από τους υποδεσμούς του νανοσωλήνα καταλαμβάνονται και η ειδική θερμότητα είναι παρόμοια με το 2D γραφικό φύλλο. Σε χαμηλές όμως θερμοκρασίες, μαζί η φωνονική δομή και η σύσφιξη της ακουστικής δομής προκαλούν τη διαφορά της ειδικής θερμότητας από αυτή του γραφικού φύλλου. Αυτό φαίνεται και στο διάγραμμα του (Σχ. 4.16) (καμπύλη first subband)  $\theta_{subband} = 13K$  (1,1 meV). Η καμπύλη (acoustic band) αντιπροσωπεύει την θερμοκρασία της ακουστικής δομής  $\theta_D^{\parallel} = 960K$  (80 meV) (on-tube) και  $\theta_D^{\perp} = 50K$  (4,3 meV) (inter-tube). (Hone 2001) [87]

### 4.5.2 Θερμική αγωγιμότητα

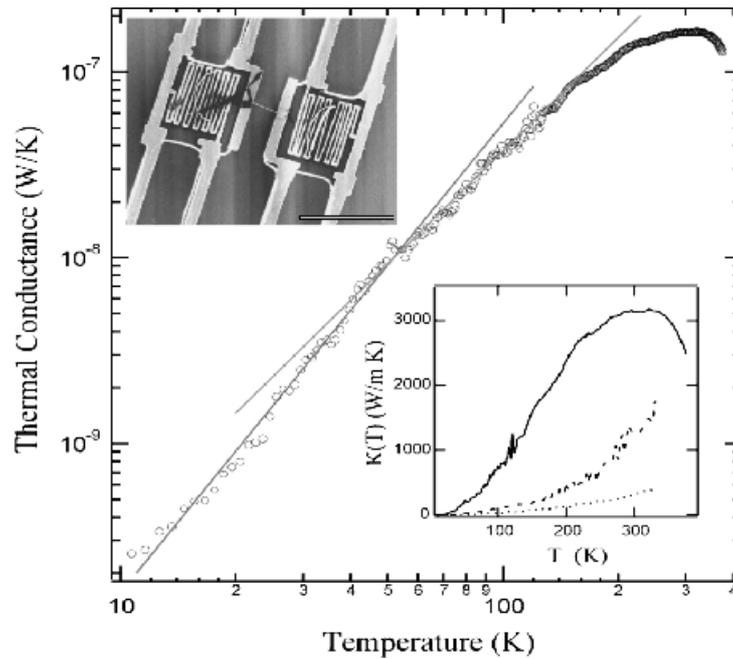
Η θερμική αγωγιμότητα, μαζί με την ειδική θερμότητα, είναι ένα εργαλείο για τον έλεγχο της ενδιαφέρουσας χαμηλής ενέργειας φωνονικής δομής των ΝΣΑ. Οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν μεγάλη θερμική αγωγιμότητα κατά μήκος τους, ενώ είναι καλοί μονωτές εγκάρσια του σωλήνα. Μίας και οι κυρίαρχοι φορείς της θερμικής ενέργειας είναι τα χαμηλής συχνότητας φωνόνια, η θερμική αγωγιμότητα κατά μήκος του νανοσωλήνα καθορίζεται από τον τύπο κίνησης που έχει ως εξής:

$$K_{zz} = \sum C v_z^2 \tau \quad (4.6)$$

όπου  $C$ ,  $v$  και  $\tau$  είναι η ειδική θερμότητα, η ολική ταχύτητα και ο χρόνος χαλάρωσης μιας συγκεκριμένης φωνονικής κατάστασης.

Η θερμική αγωγιμότητα τους εξαρτάται από την θερμοκρασία και τη μέση ελεύθερη διαδρομή του φωνονίου στο πλέγμα. Στις χαμηλές θερμοκρασίες η φωνονική αγωγιμότητα είναι βαλλιστική σε όλο το σώμα του νανοσωλήνα και συνιστά τον κυρίαρχο μηχανισμό της θερμικής αγωγιμότητας. Αυτό το φαινόμενο υπάρχει ανεξάρτητα από την ύπαρξη ατελειών στο νανοσωλήνα, ενώ εξαρτάται από το βαθμό και το είδος των ατελειών όταν αυτές υπάρχουν. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η μέση ελεύθερη διαδρομή του φωνονίου καθίσταται ισοδύναμη με το μήκος του ΜΤΝΣΑ και η φωνονική αγωγιμότητα σταματά να είναι βαλλιστική. Η ύπαρξη ατελειών μειώνει αρκετά τη θερμική αγωγιμότητα. Η θερμική μεταφορά παύει να είναι βαλλιστική και διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες η ίσης της θερμοκρασίας δωματίου. Επίσης όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή του φωνονίου είναι μεγάλη εξαιτίας του μήκους του νανοσωλήνα η θερμική αγωγιμότητα αλλάζει τον τρόπο μεταβολής. Δηλαδή, ενώ για μικρά μήκη νανοσωλήνα αυξάνεται γραμμικά, όταν το μήκος του μεγαλώνει είναι ανάλογη του  $L^\alpha$  με  $\alpha$  μια σταθερά που εξαρτάται από το μήκος του  $L$ .

Πρόσφατα οι Kim et al.[88] κατασκεύασαν μια μικροδομή η οποία τους επιτρέπει να παίρνουν απευθείας μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας από ένα μοναδικό ΠΤΝΣΑ η οποία φαίνεται μέσα στο διάγραμμα αγωγιμότητας–θερμοκρασίας του (Σχ. 4.17).



**Σχήμα 4.17:** Διάγραμμα Αγωγιμότητας προς τη θερμοκρασία.[88]

#### 4.5.3 Θερμοηλεκτρική ισχύς

Πρόσφατες μετρήσεις της θερμοηλεκτρικής ισχύς (Seebeck coefficient -  $\mu V/K$ ) σε ένα “στρώμα” MTNΣΑ εκτεθειμένο στον αέρα έγιναν από τους Bradley et al.[89]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοηλεκτρική ισχύς των MTNΣΑ είναι πολύ ευαίσθητη ως προς την έκθεση στο οξυγόνο και άλλα είδη αερίων. Η απορρόφηση οξυγόνου προκάλεσε τους MTNΣΑ να γίνουν p-τύπου (θετικοί ημιαγωγοί), και να φέρουν αρκετά μεγάλες τιμές θερμοηλεκτρικής ισχύς. Η θερμοηλεκτρική ισχύς γενικά είναι ευαίσθητη σε φαινόμενα μεταφοράς και στη μετακίνηση του επιπέδου Fermi. Η θερμοηλεκτρική ισχύς συναρτῆσει του DOS ισούται με:

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} kT \left( C + a \frac{D'_s}{D_s} \right) \quad (4.7)$$

όπου η μεταβλητή  $C$  προσδιορίζει τη μικρή θερμοϊσχύ των μεταλλικών ΝΣΑ, το  $D_s$  είναι η DOS του ημιαγωγίου ΝΣΑ και  $D'_s$  η παράγωγος του, το  $a$  δηλώνει το λόγο της αγωγιμότητας των ημιαγωγίων ΝΣΑ προς τη συνολική αγωγιμότητα του “στρώματος” ΝΣΑ.

## 4.6 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η χημική συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα είναι παρόμοια με αυτή των φύλλων γραφενίου, αλλά πιο δραστική λόγω της καμπύλωσης της επιφάνειάς τους. Η αντιδραστικότητα των νανοσωλήνων οφείλεται κυρίως στην κακή ευθυγράμμιση των π-τροχιακών εξαιτίας της καμπυλότητας. Για αυτό πρέπει να γίνει διαχωρισμός της χημικής συμπεριφοράς των άκρων και των πλευρών του νανοσωλήνα. Χημικές αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνουν το σχηματισμό ισχυρών ομοιοπολικών ή ιοντικών δεσμών, πραγματοποιούνται κυρίως στα άκρα του νανοσωλήνα ή εκεί όπου υπάρχουν ατέλειες στη δομή. Οι νανοσωλήνες είναι ισχυρά υδρόφοβες ενώσεις. Για να αλλάξουμε τη συμπεριφορά αυτή και να τους κατευθύνουμε χημικά συνήθως εισάγουμε διάφορες προσμίξεις (doping) με κάποιο άλλο μόριο ή μόρια. Επίσης το doping μπορεί να επιφέρει όχι μόνο αλλαγή της χημικής συμπεριφοράς αλλά και ενίσχυση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους.

### 4.6.1 Τοξικότητα

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα είναι αρκετά δύσκολος γιατί εξαρτάται από το μέγεθος, τη δομή, την ποσότητα και την καθαρότητα τους. Μελέτη του University Of Cambridge δείχνει ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να εισέλθουν στα ανθρώπινα κύτταρα, να συγκεντρωθούν στο κυτταρόπλασμα και να προκαλέσουν το θάνατο των κυττάρων. Σε έρευνα του Πανεπιστημίου του Εδιμβούργου {MRC Κέντρο Ερευνών Φλεγμονών (CIR)} στη Σκωτία, παρατηρήθηκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα συμπεριφέρονται σαν ίνες αμιάντου. Αυτές έχει αποδειχθεί ότι προκαλούν μεσοθηλίωμα, δηλ. ένα είδος θανατηφόρου καρκίνου στη εσωτερική μεμβράνη των εσωτερικών οργάνων του σώματος και κυρίως στους πνεύμονες. Αυτός ο καρκίνος εκδηλώνεται σε περίπου 30 με 40 χρόνια μετά την έκθεση. Η Μελέτη έγινε σε ποντίκια και έδειξε ότι μπορούν να προκαλέσουν ίνωση και άλλες σοβαρές ασθένειες στους πνεύμονες.

Η συμπεριφορά αυτή των νανοσωλήνων οφείλεται στο μακρόστενο αιχμηρό σχήμα τους, που δημιουργεί φλεγμονή στα κύτταρα των εσωτερικών οργάνων με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αλλοιώσεις. Επειδή η έρευνα για τη τοξικότητα νανοσωλήνων άνθρακα βρίσκεται ακόμα στο αρχικό στάδιο είναι προφανές ότι πρέπει να ληφθούν τα αντίστοιχα μέτρα ασφάλειας από ερευνητές και εργαζόμενους που έρχονται σε άμεση επαφή με τους νανοσωλήνες.[90]

#### 4.6.2 Οξειδωση

Μια μεγάλη και σημαντική κατηγορία χημικών αντιδράσεων έχει σαν κοινό γνώρισμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στα αντιδρώντα σώματα. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής. Το φαινόμενο της οξειδοαναγωγής, δηλαδή των χημικών μεταβολών, σε συνδυασμό με την ηλεκτρική ενέργεια αποτελούν βασικές αρχές και αντικείμενο μελέτης της ηλεκτροχημείας. Οξειδωση (η αναγωγή είναι το αντίστροφο) είναι η αντίδραση, κατά την οποία ο αριθμός οξειδώσεως ενός στοιχείου αυξάνεται αλγεβρικά. Η ουσία που προκαλεί οξειδωση ονομάζεται οξειδωτικό μέσο ή απλά οξειδωτικό.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα στην αρχική τους μορφή εμφανίζονται σε συσσωματώματα περιελιγμένων σωλήνων, οι οποίοι συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals. Ο περιορισμός χρήσης τους σε πολλές εφαρμογές, όπως η διάλυση τους σε οργανικά διαλύματα συνεπώς και η μη καταλληλότητα τους στην αρχική του μορφή ως ενισχυτικά μέσα σε πολυμερικές μήτρες, οφείλεται στο παραπάνω χαρακτηριστικό. Ως λύση αντιμετώπισης των παραπάνω προβλημάτων που προσφέρεται είναι η τροποποίηση της επιφάνειας του φιλμ νανοσωλήνα άνθρακα. Αυτή μπορεί να επιτευχθεί είτε οξειδώνοντας την επιφάνεια του νανοσωλήνα με απλή χημική ή ηλεκτροχημική οξειδωση είτε τροποποιώντας την με προσάρτηση πολυμερικών αλυσίδων.[91]

## 4.7 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μετρήσεις μαγνητικής ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκαν σε ΝΣΑ, έδειξαν ότι οι ΝΣΑ παρουσιάζουν μεγαλύτερη μαγνητική αντίδραση από άλλες μορφές άνθρακα όπως τα φουλερένια  $C_{60}$ , ο γραφίτης και το διαμάντι (Wang et al. 1994). Μελέτες σε ευθυγραμμισμένους ΝΣΑ έδειξαν ότι η μαγνητική ευαισθησία είναι επίσης ιδιαίτερα ανισοτροπική. Η μοναδική γεωμετρία των ΝΣΑ παίζει σημαντικό ρόλο στη μαγνητική τους συμπεριφορά. Επίσης η έκθεση σε μαγνητικό πεδίο επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες μεταφοράς.

### 4.7.1 Δομή των δεσμών σε μαγνητικό πεδίο

Δοθείσης της ιδιαίτερης ηλεκτρονικής δομής των ΝΣΑ, η εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου μεταβάλλει την δομή των δεσμών με ένα μοναδικό τρόπο. Ως αποτέλεσμα, η μεταλλικότητα ενός ΝΣΑ μπορεί να ελεγχθεί από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εφαρμοσμένο παράλληλα στον άξονα του σωλήνα.

Ένας ΝΣΑ μπορεί να είναι ημιαγώγιμος ή μεταλλικός συναρτήσει της δύναμης του πεδίου και το ενεργειακό του χάσμα προβλέπεται να είναι μία συνάρτηση ταλάντωσης του μαγνητικού πεδίου με περίοδο  $\Phi_0 = h/e$ . Έτσι, οι μεταλλικοί σωλήνες μπορούν να γίνουν ημιαγώγιμοι εφαρμόζοντας ένα μικρό μαγνητικό πεδίο παράλληλο στον άξονα του σωλήνα και οι ημιαγώγιμοι σωλήνες μπορούν να γίνουν μεταλλικοί εφαρμόζοντας ένα υψηλό μαγνητικό πεδίο. Αυτά τα εξωτικά μαγνητικά φαινόμενα σχετίζονται με την ρύθμιση της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης κατά την περιφέρεια του σωλήνα από το φαινόμενο Aharonov–Bohm.

### 4.7.2 Μαγνητική αντίσταση

Οι ΝΣΑ παρουσιάζουν επίσης ιδιότητες μεταφοράς εξαρτημένες από την ιδιοπεριστροφή (spin) (spin-dependent transport properties) ή αλλιώς μαγνητική αντίσταση (magnoresistance) [92]. Η κατεύθυνση του μαγνητισμού των σίδηρο-μαγνητικών ηλεκτροδίων, που χρησιμοποιούνται για την επαφή των ΝΣΑ, προσδιορίζει την κατεύθυνση της ιδιοπεριστροφής του φορτίου που μεταφέρεται μέσα και έξω από τους ΝΣΑ καθώς και την αλλαγή στην ειδική αντίσταση των ΝΣΑ.

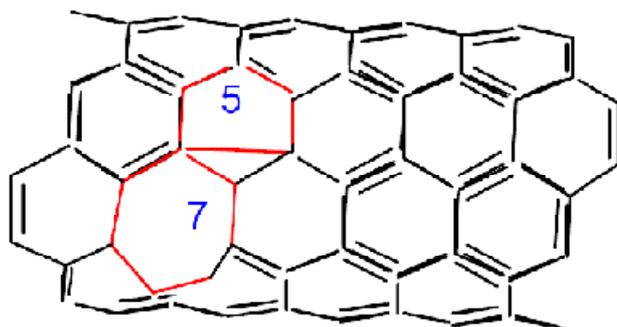


Spin-τρονικές συσκευές θεωρητικά μπορούν να κατασκευαστούν κάνοντας χρήση των επιδράσεων της υπεραγωγιμότητας και της μαγνητικής αντίστασης (magnoresistance), όπου η σύνδεση μεταλλικών ΝΣΑ φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στην εξαρτώμενη από την ιδιοπεριστροφή μεταφορά. Η επίδραση του φαινομένου της μαγνητικής αντίστασης γενικά παρουσιάζει ενδιαφέρον αλλά, φαίνεται δύσκολο να εφαρμοστεί για τον έλεγχο της παραμόρφωσης των ΝΣΑ στα πλαίσια των “έξυπνων” υλικών.

#### 4.8 ΑΤΕΛΕΙΕΣ – ΕΛΑΤΤΩΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

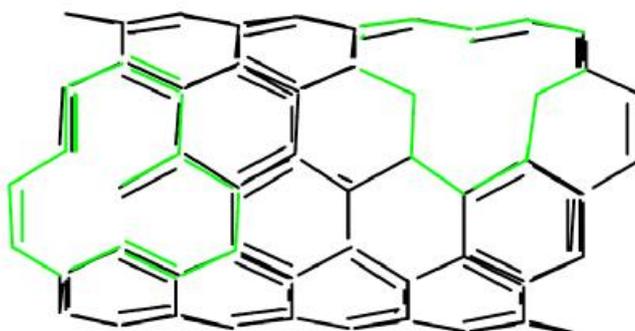
Όπως και σε πολλά άλλα υλικά έτσι και στους ΝΣΑ η ύπαρξη ατελειών στη δομή τους επιδρούν δραστικά στις ιδιότητες τους. Όταν οι ατέλειες εμφανίζονται ως ατομικά κενά και είναι σε μεγάλο βαθμό, μπορούν να επηρεάσουν την αντοχή σε εφελκυστικές δυνάμεις μειώνοντας τη έως και 85%. Κρυσταλλογραφικές ανωμαλίες στη δομή του ΝΣΑ επηρεάζουν τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Η αγωγιμότητα του μειώνεται εκεί που υπάρχουν ατέλειες. Οι κρυσταλλογραφικές ατέλειες επηρεάζουν έντονα και τις θερμικές ιδιότητες του ΝΣΑ. Οι τελευταίες προκαλούν σκέδαση των φωτονίων με αποτέλεσμα να μειώνεται η μέση ελεύθερη διατομή και να μειώνεται η θερμική αγωγιμότητα.

Τα βασικά είδη ατελειών που υπάρχουν στους νανοσωλήνες άνθρακα από τη παραγωγή τους είναι οι ατέλειες Stone Wals, οι πλεγματικές ατέλειες αλλά και τα υδροξυλιωμένα άκρα. Το πρώτο είδος ατελειών είναι οι ατέλειες Stone Wals (Σχ. 4.18) ή αλλιώς ατέλειες τύπου 5 – 7. Στη ουσία πρόκειται για μια περιστροφή του δεσμού C–C δημιουργώντας πεντάγωνα ( 5 ) και επτάγωνα ( 7 ) μέσα στο εξαγωνικό πλέγμα. Ένα τέτοιο ζεύγος ατελειών είναι η λιγότερο πιθανή ατέλεια που μπορεί να δημιουργηθεί αλλάζοντας τη χειρομορφία του χωρίς όμως να αλλάζει την καμπυλότητα στο σημείο όπου και εμφανίζεται. Η χειρομορφία των νανοσωλήνων είναι ένα χαρακτηριστικό που παίζει σημαντικό ρόλο στον αν ο νανοσωλήνας θα είναι αγωγός ή ημιαγωγός.[93]



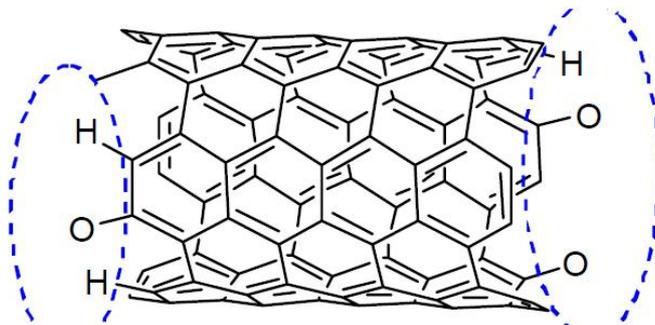
**Σχήμα 4.18:** Αναπαράσταση δομικής ατέλειας Stone Wals (τύπου 5 - 7).

Ένα δεύτερο είδος ατελειών (Σχ. 4.19) είναι αυτές που οφείλονται σε έλλειψη ατόμων από συγκεκριμένες πλεγματικές θέσεις (vacancy - hole defects). Ελλείψεις δηλαδή ατόμων άνθρακα στο εσωτερικό του νανοσωλήνα δημιουργώντας μεγάλης έκτασης κενά στο γραφικό πλέγμα. Τα κενά αυτά μπορούν να αλληλεπικαλυφθούν και να σχηματιστούν ακόμα μεγαλύτερα [94].



**Σχήμα 4.19:** Αναπαράσταση ατελειών έλλειψης ατόμων κατά μήκος ενός ΝΣΑ.

Νανοσωλήνες άνθρακα που παρουσιάζουν μη συμπληρωμένα άκρα είναι πιθανό να ενωθούν με άλλα άτομα όπως υδρογόνο (H) ή οξυγόνο (O<sub>2</sub>) από την ατμόσφαιρα (Σχ. 4.20). Αποτέλεσμα αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι η αλλαγή στη στερεοχημική διαμόρφωση του νανοσωλήνα, μιας και η τυπική απόσταση ενός  $sp^3$  υβριδισμού είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του  $sp^2$ . Διαφοροποίηση υπάρχει και στη γεωμετρία του υβριδισμού [56].



**Σχήμα 4.20:** Αναπαράσταση υδροξυλιωμένων ανθράκων στα άκρα του ΝΣΑ.

Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι περιοχές με τις ατέλειες οι οποίες δεν παρουσιάζουν ομοιομορφία στην επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι πιο επιρρεπής στην οξείδωση και άρα είναι πιο εύκολο να προσαρτηθούν λειτουργικές ομάδες πρώτα σε αυτές τις περιοχές. Βέβαια η οξείδωση των νανοσωλήνων δημιουργεί και άλλες ατέλειες ή ακόμα μπορεί και να ενισχύσει τις ήδη υπάρχουσες [95]. Η χημική δομή της επιφάνειας των νανοσωλήνων εξαρτάται πρωτίστως από τη μέθοδο σύνθεσής τους. Υψηλός βαθμός δημιουργίας γραφιτικών επιπέδων σημαίνει ταυτόχρονα και λιγότερο ποσοστό ατελειών στους νανοσωλήνες.



## 5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Από τότε που ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές παραγωγής τους. Ο Iijima πρώτος παρατήρησε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος, και οι Iijima et al. και οι Bethune et al. ανεξάρτητα ανέφεραν την σύνθεση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος λίγα χρόνια αργότερα. Η πρωταρχική μέθοδος σύνθεσης για νανοσωλήνες άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος του τόξου εκκένωσης. Στην πραγματικότητα η δομή των νανοσωλήνων σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο, αλλά η διεργασία του σχηματισμού τους διαφέρει.

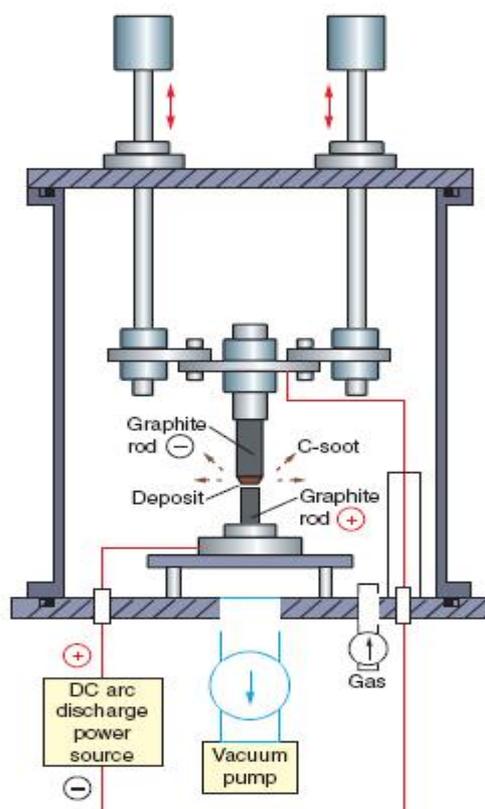
Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν οι μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων πρέπει να είναι: α. Η δυνατότητα μαζικής παραγωγής, δηλαδή μικρό κόστος για τη δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων νανοσωλήνων. β. Η διαδικασία της συλλογής των προϊόντων να είναι όσο το δυνατόν πιο εύκολη. γ. Η οργάνωση της παραγωγής να είναι ανάλογη με τη ζήτηση της αγοράς. δ. Να μπορεί να γίνει προσεκτική κατανόηση του μηχανισμού παραγωγής, ώστε να μπορούν να γίνουν επιθυμητές βελτιώσεις ή τροποποιήσεις.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα μπορούν να χωριστούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- Μέθοδος τόξου εκκένωσης (Arc – discharge)
- Μέθοδος εξάχνωσης με λέιζερ (Laser ablation)
- Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)

## 5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΞΟΥ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ

Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε από τον Iijima και οδήγησε “τυχαία” στην παρασκευή των ΝΣΑ ήταν αυτή του τόξου εκκένωσης. Αποτελείται από δύο γραφιτικές ράβδους, που χρησιμοποιούνται ως άνοδος και κάθοδος και η εκκένωση μεταξύ τους επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μιας τάσης συνεχούς ρεύματος. Έτσι, μια μεγάλη ποσότητα ηλεκτρονίων από το τόξο εκκένωσης κινείται προς την άνοδο και συγκρούεται με την ράβδο της ανόδου. Από την σύγκρουση που λαμβάνει χώρα στη γραφιτική ράβδο της ανόδου σχηματίζονται συσσωματώματα άνθρακα, τα οποία ψύχονται σε χαμηλή θερμοκρασία και συμπυκνώνονται στην επιφάνεια της γραφιτικής ράβδου της καθόδου. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται γραφικά συσσωματώματα που όμως στα αρχικά πειράματα περιελάμβαναν ένα πολύ μικρό ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα. Η μέθοδος αυτή τροποποιήθηκε στην συνέχεια από τους Ebbesen & Ajayan [96] βελτιώνοντας το ποσοστό των παραγόμενων ΝΣΑ.



**Σχήμα 5.1:** Απεικόνιση αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ΝΣΑ με την μέθοδο του τόξου εκκένωσης.[97]

Στο (Σχ. 5.1) φαίνεται εικόνα ενός από τους αντιδραστήρες τόξου εκκένωσης που χρησιμοποιούνται από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες για την παραγωγή ΝΣΑ. Στην πιο διαδεδομένη τους μορφή είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα, ενώ και ένα παράθυρο είναι τοποθετημένο για την οπτική παρατήρηση της διεργασίας [98]. Ο αντιδραστήρας είναι συνδεδεμένος με μία γραμμή κενού, ενώ στο σύστημα υπάρχει μια ακόμα γραμμή παροχής αδρανούς αερίου (συνήθως ήλιο). Σε αυτόν περιέχονται δύο ηλεκτρόδια, που είναι γραφιτικές ράβδοι υψηλής καθαρότητας, αν και δεν υπάρχουν σαφείς αποδείξεις ότι είναι απαραίτητος εξαιρετικά καθαρός γραφίτης. Τυπικά, η άνοδος είναι μία ράβδος διαμέτρου ~6 mm, ενώ η κάθοδος είναι πολύ κοντύτερη αλλά με διάμετρο ~9 mm. Πειραματικά έχει αποδειχθεί πως για την παραγωγή καλής ποιότητας ΝΣΑ είναι απαραίτητη η ικανοποιητική ψύξη της καθόδου. Επιπρόσθετα, η θέση της ανόδου καθορίζεται εξωτερικά από τον αντιδραστήρα, έτσι ώστε ένα σταθερό κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων να διατηρείται κατά την διάρκεια της εξάχνωσης του τόξου. Για την επίτευξη της τελευταίας χρησιμοποιείται μια σταθεροποιημένη τάση συνεχούς ρεύματος που κυμαίνεται μεταξύ 20 και 40 V. Η ένταση του ρεύματος, η οποία συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 50 και 100 A, εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως η διάμετρος των ράβδων, η απόσταση τους και η πίεση του αερίου.

Κατά τη διαδικασία, όταν η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σταθεροποιείται, κλείνει η τάση του ρεύματος. Στη αρχή, τα ηλεκτρόδια δεν βρίσκονται σε επαφή, οπότε υπάρχει ροή ρεύματος, στην συνέχεια όμως, η κινητή άνοδος βαθμιαία μετακινείται πιο κοντά στην κάθοδο μέχρι να δημιουργηθεί τόξο. Όταν επιτυγχάνεται ένα σταθερό τόξο, το κενό μεταξύ των δύο ράβδων πρέπει να διατηρείται περίπου στο 1 mm ή λιγότερο και τότε η ράβδος καταναλώνεται με ένα ρυθμό μερικών χιλιοστών το λεπτό. Όταν όλη η ράβδος καταναλωθεί, τότε η παροχή ρεύματος σταματά και ο αντιδραστήρας αφήνεται να ψυχθεί, πριν ανοιχθεί.

Οι ΝΣΑ που παράγονται βρίσκονται στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου της καθόδου και είναι κυρίως ΠΤΝΣΑ, ενώ είναι καλυμμένοι από ένα σκληρό περιτύλιγμα το οποίο αποτελείται από νανοσωματίδια, άμορφο άνθρακα και φουλερένια [99]. Προκειμένου να επιτευχθεί η παραγωγή ΜΤΝΣΑ αποδείχθηκε πως είναι αναγκαία η ύπαρξη καταλύτη. Για τον σκοπό αυτό, στην γραφιτική ράβδο της ανόδου τοποθετείται ο καταλύτης με τη μορφή σκόνης, σε κατάλληλες θέσεις [100].

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co), το νικέλιο (Ni) και το ίτριο (Y), καθώς και μεικτοί καταλύτες σιδήρου/νικελίου (Fe/Ni), κοβαλτίου/νικελίου (Co/Ni) και κοβαλτίου/πλατίνας (Co/Pt). Το προϊόν είναι MTNΣΑ με τη μορφή συστοιχιών (bundles) [97], που όμως βρίσκονται αποθεθειμένοι μέσα στον αντιδραστήρα και όχι στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Εκτός όμως από την καθαρότητα των γραφιτικών ράβδων των ηλεκτροδίων και την παρουσία ή όχι καταλύτη, η ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους, με σημαντικότερη αυτή της πίεσης του He στον αντιδραστήρα. Έχει βρεθεί πως αύξηση της πίεσης του αδρανούς οδηγεί σε αξιοσημείωτη αύξηση του αριθμού των σωλήνων που παράγονται [96], παρατηρείται όμως ένα μέγιστο (500 Torr), πάνω από το οποίο αύξηση της πίεσης οδηγεί σε ελάττωση της απόδοσης. Για την παραγωγή των φουλερενίων C<sub>60</sub> απαιτείται πίεση μικρότερη από 100 Torr. Μια ακόμα σημαντική παράμετρος αυτής της διεργασίας είναι η ένταση του ρεύματος. Έχει βρεθεί πως πολύ υψηλή ένταση ρεύματος οδηγεί σε σκληρά, συμπυκνωμένα υλικά με ελάχιστους ελεύθερους ΝΣΑ, για αυτό η ένταση του ρεύματος θα πρέπει να διατηρείται όσο το δυνατόν χαμηλότερη και σταθερή ώστε να επιτυγχάνεται σταθερό πλάσμα [101].

### 5.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ ΜΕ ΛΕΙΖΕΡ

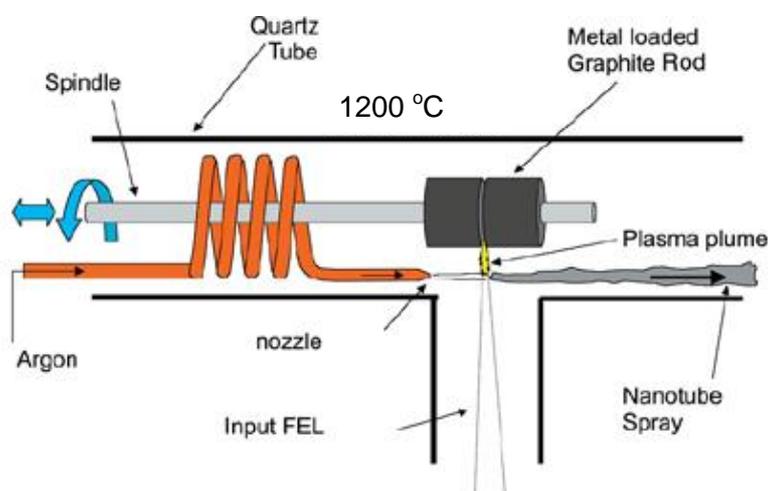
Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι αυτή της εξάχνωσης με λέιζερ (Σχ. 5.2, 5.3). Ένα λέιζερ παλμικό ή συνεχές [102] χρησιμοποιείται για να εξαχνώσει τον γραφιτικό στόχο, ο οποίος είναι τοποθετημένος σε έναν ηλεκτρικό φούρνο και θερμαίνεται στους 1200 °C. Αδρανές αέριο αργό (Ar) ή ήλιο (He) χρησιμοποιείται για την πλήρωση του αντιδραστήρα και την διατήρηση της πίεσης στα ~500Torr.

Συσσωματώματα άνθρακα από τον γραφιτικό στόχο μεταφέρονται μέσω της ροής του αδρανούς από την ζώνη υψηλής θερμοκρασίας στον υδρόψυκτο συλλέκτη χαλκού έξω από τον φούρνο. Καθώς τα εξατμισμένα χημικά είδη ψύχονται, μικρά μόρια και άτομα άνθρακα συμπυκνώνονται και σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα, τα οποία πιθανότατα περιέχουν και φουλερένια.





**Σχήμα 5.2:** Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ΝΣΑ με τη μέθοδο εξάχνωσης με λέιζερ.[103]



**Σχήμα 5.3:** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής ΝΣΑ με τη μέθοδο εξάχνωσης με λέιζερ.[104]

Ο καταλύτης συμπυκνώνεται και αυτός, αλλά αρχικά πιο αργά και προσκολλάται στα συσσωματώματα του άνθρακα. Σε αυτά αρχίζουν να αναπτύσσονται κυλινδρικές δομές με την μορφή ΝΣΑ μέχρι τα καταλυτικά σωματίδια είτε να γίνουν πολύ μεγάλα είτε οι συνθήκες να είναι τόσο ψυχρές που να εμποδίζουν την περαιτέρω διάχυση του άνθρακα μέσα ή πάνω από την επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου [105].

Όπως και στην περίπτωση της χρήσης της μεθόδου του τόξου εκκένωσης, οι ΝΣΑ μπορούν να είναι είτε ΠΤΝΣΑ είτε ΜΤΝΣΑ. Οι πρώτοι παράγονται όταν ο στόχος αποτελείται αποκλειστικά από καθαρό γραφίτη, ενώ όταν στον γραφίτη έχει προστεθεί και κάποιο μέταλλο, όπως ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co), το νικέλιο (Ni), το ίτριο (Y) ή και κάποιος μικτός καταλύτης (Co/Ni, Ni/Y), τότε παράγονται και ΜΤΝΣΑ. Μάλιστα έχουν αναφερθεί υψηλά ποσοστά μετατροπής του γραφίτη σε ΜΤΝΣΑ (>70-90%) [106], ενώ το παραγόμενο υλικό αποτελείται από συστοιχίες μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα με διαμέτρους μεταξύ 10 και 20 nm και με μήκος μέχρι 100 μm ή και περισσότερο. Η μέση διάμετρος του νανοσωλήνα, αλλά και η κατανομή των διαμέτρων μπορούν να ελεγχθούν τροποποιώντας ορισμένες από τις παραμέτρους της διεργασίας, όπως είναι η θερμοκρασία και η σύσταση του καταλύτη.

#### 5.4 ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ

Η τρίτη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των ΝΣΑ είναι αυτή της Χημικής Απόθεσης Ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD). Πρόκειται για την ελκυστικότερη των μεθόδων, μιας και είναι μια απλή διαδικασία που μπορεί εύκολα να βρει εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Επίσης πλεονεκτεί των άλλων μεθόδων χάρη στη δυνατότητα που παρέχει για απευθείας ανάπτυξη των ΝΣΑ στις επιθυμητές θέσεις του υποστρώματος, ενώ οδηγεί σε νανοσωλήνες μεγάλου μήκους, ευθύγραμμους ή όχι, με έλεγχο της διαμέτρου τους και λίγες ατέλειες.

Η σύνθεση των ΝΣΑ με χημική απόθεση ατμών απαιτεί την παρουσία μια αέριας φάσης η οποία περιέχει άνθρακα. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πηγές άνθρακα είναι οι υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το αιθυλένιο ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) και το ακετυλένιο ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), αλλά και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Επίσης ως πηγές του άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενώσεις σε στερεή, αλλά και σε υγρή μορφή, όπως οι αλκοόλες.

Η διάσπαση και κατ' επέκταση ενεργοποίηση της πηγής του άνθρακα επιτυγχάνεται είτε με ενέργεια μέσω πλάσματος (Plasma – Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD), είτε με θέρμανση (Thermal Chemical Vapor Deposition, TCVD). Οι συνηθέστερες θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται αυτή η διεργασία κυμαίνονται μεταξύ 500 και 1200 °C.

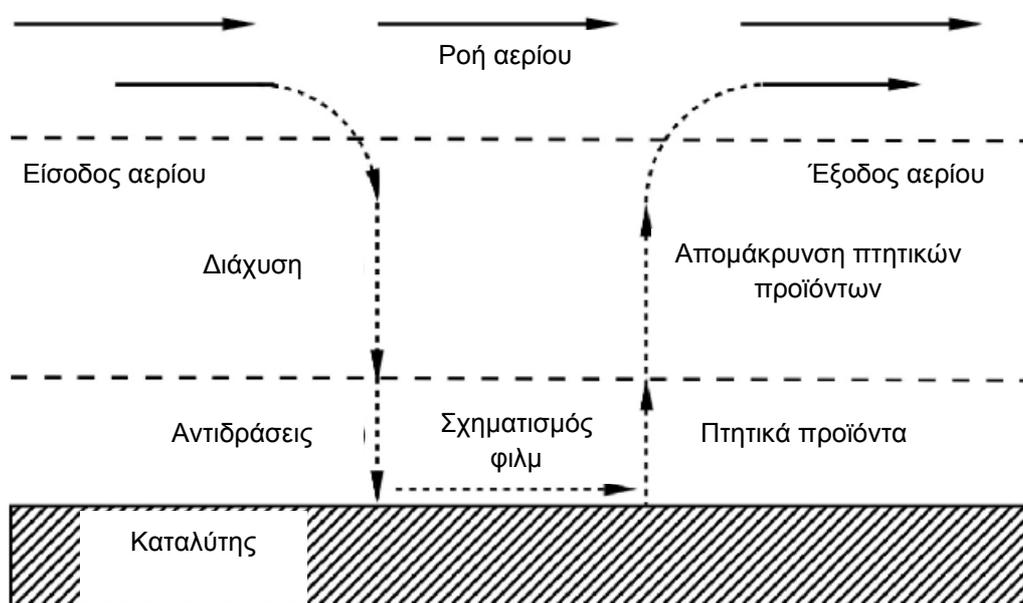
Απαραίτητη για αυτή την μέθοδο είναι και η παρουσία καταλύτη. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως μέταλλα υποστηριγμένα σε κάποιο υπόστρωμα, που έχουν παρασκευαστεί με διάφορους τρόπους, ενώ εγχάραξή τους από κάποια χημικά, όπως η αμμωνία, ή θερμική σκλήρυνσή τους συχνά λαμβάνει χώρα προκειμένου να ενισχυθεί η πυρηνοποίηση των καταλυτικών σωματιδίων, στα οποία θα λάβει χώρα η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Ακόμα, η παραγωγή των ΝΣΑ μπορεί να πραγματοποιηθεί και χωρίς την παρουσία υποστρώματος, όπου στην περίπτωση αυτή ο καταλύτης εισάγεται στον αντιδραστήρα σε αέρια μορφή μαζί με την πηγή του άνθρακα.

Η επιλογή ενός κατάλληλου μετάλλου ως καταλύτη, αλλά και ο συνδυασμός άλλων παραμέτρων, μπορεί να οδηγήσει την διεργασία εξειδικευμένα προς την παραγωγή ΜΤΝΣΑ αντί για ΠΤΝΣΑ ή ακόμα και να ελέγξει τον σχηματισμό ατομικών ή συστοιχιών νανοσωλήνων. Τέτοιοι καταλύτες είναι συνήθως τα στοιχεία μεταπτώσεως σίδηρος (Fe), κοβάλτιο (Co) και νικέλιο (Ni). Επίσης καθοριστική είναι και η παράμετρος της διαμέτρου του καταλυτικού σωματιδίου. Έχει αποδειχθεί πως μεγάλα σωματίδια οδηγούν στην παραγωγή ΠΤΝΣΑ, ενώ αν το μέγεθός τους είναι υπερβολικά μεγάλο, τότε ευνοείται ο σχηματισμός ινών άνθρακα. Επιπρόσθετα η φύση και η χημική κατάσταση του καταλύτη μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό “εξωτικών” δομών, όπως οι σωλήνες τύπου “bamboo” [108].

Στην πραγματικότητα, η χημική απόθεση ατμών είναι μια διεργασία, η οποία αποτελείται από δύο βήματα. Το πρώτο αφορά την παρασκευή του καταλύτη, ενώ το δεύτερο περιλαμβάνει την σύνθεση των ΝΣΑ. Με την μέθοδο της Χημικής Απόθεσης Ατμών επιτυγχάνεται, σε γενικές γραμμές, η παραγωγή ΝΣΑ με ελάχιστες προσμίξεις ανεπιθύμητων μορφών άνθρακα, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τεχνικές σύνθεσης των νανοσωλήνων, ενώ τα εναπομείναντα καταλυτικά σωματίδια συχνά βρίσκονται στα άκρα των νανοσωλήνων κάνοντας έτσι εύκολη την απομάκρυνσή τους, σε ένα στάδιο επεξεργασίας που ακολουθεί την σύνθεση των νανοσωλήνων.

Στο (Σχ. 5.4) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε έναν αντιδραστήρα χημικής απόθεσης ατμών. Κατά την είσοδο του αερίου επικρατούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας που περιλαμβάνουν τόσο ροή του αερίου κατά μήκος του ρεύματος του αντιδραστήρα, όσο και διάχυση, η οποία προκαλείται από την βαθμίδα της συγκέντρωσης στην αέρια φάση.

Την ίδια στιγμή στην επιφάνεια του καταλύτη λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στον σχηματισμό υμενίων (films), ενώ τα πτητικά προϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται. Μάλιστα κατά την διάρκεια της αντίδρασης η διάχυση του άνθρακα στο στερεό είναι το ρυθμιστικό βήμα της διεργασίας. Ταυτόχρονα θερμότητα μεταφέρεται μέσω αγωγής, συναγωγής και ακτινοβολίας, ενώ στην αέρια φάση δημιουργούνται οι πρόδρομοι της απόθεσης, αλλά και παραπροϊόντα που μεταφέρονται με τη ροή έξω από τον αντιδραστήρα [108].



**Σχήμα 5.4:** Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα χημικής απόθεσης.

Η μέθοδος αυτή για παραγωγή ινών άνθρακα είναι ήδη γνωστή από το 1959 [109], αλλά μόλις το 1993 αναφέρεται η χρησιμοποίησή της για την παραγωγή ΝΣΑ, τόσο από τους Endo et al. [110], οι οποίοι παρήγαγαν ΝΣΑ με πυρόλυση του βενζολίου στους 1100 °C, όσο και από τους Yacaman et al. [111], οι οποίοι συνέθεσαν ελικοειδείς ΝΣΑ με διάσπαση του ακετυλενίου στους 700 °C. Και στις δύο περιπτώσεις, ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο σίδηρος. Στην συνέχεια ερευνητές παρήγαγαν ΠΤΝΣΑ και από άλλους υδρογονάνθρακες, όπως το αιθυλένιο και το μεθάνιο. ΜΤΝΣΑ με τη μέθοδο της Χημικής Απόθεσης Ατμών παρήχθησαν για πρώτη φορά από τους Dai et al. [112] το 1996.

Από τότε, μεγάλος αριθμός ερευνητών που ασχολούνται με την παραγωγή ΝΣΑ χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο βελτιστοποιώντας την και εξειδικεύοντάς την με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται η παραγωγή του επιθυμητού κάθε φορά προϊόντος ανάλογα με την εφαρμογή του.

#### 5.4.1 Χημική απόθεση ατμών με πλάσμα

Η χημική απόθεση ατμών με πλάσμα (PECVD) χρησιμοποιείται για την παρασκευή ΝΣΑ γιατί μπορεί εύκολα να βρει εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα, όπως συμβαίνει και με τις υπόλοιπες πειραματικές τεχνικές της χημικής απόθεσης ατμών, πλεονεκτεί όμως έναντι αυτών διότι επιτρέπει την ανάπτυξή τους σε θερμοκρασίες μικρότερες από τους 550 °C, κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών. Επίσης με αυτό τον τρόπο το υλικό που έχει αποθεθεί βρίσκεται κατά αποκλειστικότητα στο υπόστρωμα από το οποίο μπορεί να ανακτηθεί με ευκολία, ενώ επιτρέπει και τον έλεγχο του προσανατολισμού και της ευθύγραμμης διάταξης των συστοιχιών των ΝΣΑ, καθώς βέβαια και τον περιορισμό τους σε κλίμακα νανομέτρου.

Το πλάσμα χρησιμοποιείται για την διάσπαση και ενεργοποίηση των αντιδρώντων στην αέρια φάση και συνήθως δημιουργείται είτε από θερμή ίνα (Hot Filament (HF)) είτε από ηλεκτρική εκκένωση σε διαφορετικές συχνότητες (συνεχές ρεύμα (DC), ραδιοσυχνότητα (RF) -13.56 MHz, μικροκύματα (MW) - 2.47 GHz) [107].

Στην διεργασία αυτή (PECVD) ο καταλύτης (Fe, Ni ή Co) υποστηρίζεται από το υπόστρωμα (Si ή SiO<sub>2</sub>) και έχει παρασκευαστεί είτε με μεθόδους υγρής χημείας, είτε με βομβαρδισμό της επιφάνειας (sputtering). Στην πρώτη περίπτωση, ένα διάλυμα που περιέχει το μέταλλο (οξειδίο ή άλας) αποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στην δεύτερη περίπτωση ένα μεταλλικό στρώμα δημιουργείται στο υπόστρωμα με βομβαρδισμό που προκαλείται από ραδιοσυχνότητα (RF sputtering). Και οι δύο διαδικασίες ακολουθούνται είτε από χημική εγχάραξη είτε από θερμική σκλήρυνση έτσι ώστε να ενισχυθεί ο σχηματισμός σωματιδίων και συσσωματωμάτων του μετάλλου στο υπόστρωμα, στα οποία στην συνέχεια θα αναπτυχθούν οι ΝΣΑ. Στην συνέχεια τα χημικά είδη του άνθρακα της αέριας φάσης (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ή CO) διαχέονται προς το υπόστρωμα.

Το υπόστρωμα συνήθως θερμαίνεται μεταξύ 650 και 1500 °C, ενώ η πίεση που επικρατεί στον αντιδραστήρα της απόθεσης είναι μικρότερη από 100 Torr.

Επίσης, αρκετά πειράματα έχουν διεξαχθεί με την χρήση ομογενούς καταλύτη στην αέρια φάση. Ο καταλύτης εισάγεται με την μορφή οργανομεταλλικής ένωσης (π.χ. φερροκένιο,  $(C_5H_5)_2Fe$ ), η οποία διασπάται από το πλάσμα με ταυτόχρονη παραγωγή μεταλλικών συσσωματωμάτων απευθείας στην αέρια φάση. Η πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε η ένωση αυτή ήταν το 1997 από τους Sen et al. [113].

Ο καταλύτης επιδρά σημαντικά στο προϊόν που παράγεται και κυρίως στη διάμετρο των νανοσωλήνων, το ρυθμό ανάπτυξης, το πάχος των τοιχωμάτων, αλλά και τη μορφολογία και τη μικροδομή τους. Πειράματα έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι το νικέλιο είναι ο καταλληλότερος καταλύτης για την ανάπτυξη ευθύγραμμων ΠΤΝΣΑ [114], η διάμετρος των οποίων είναι ~15 nm. Ενώ, το υψηλότερο ποσοστό ΝΣΑ που αναφέρεται με την χρήση αυτής της τεχνικής και μάλιστα σε πάρα πολύ χαμηλή θερμοκρασία (<330°C) είναι ~50% [115].

Υπάρχουν διάφορες πειραματικές διατάξεις χημικής απόθεσης ατμών με πλάσμα, ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται για την επίτευξη του πλάσματος. Οι μέθοδοι είναι: (α). Με θερμική ίνα, (β). Με συνδυασμό θερμής ίνας και συνεχούς ρεύματος (Σχ. 5.6), (γ). Με μικροκύματα, (δ). Με ραδιοκύματα (Σχ. 5.5).

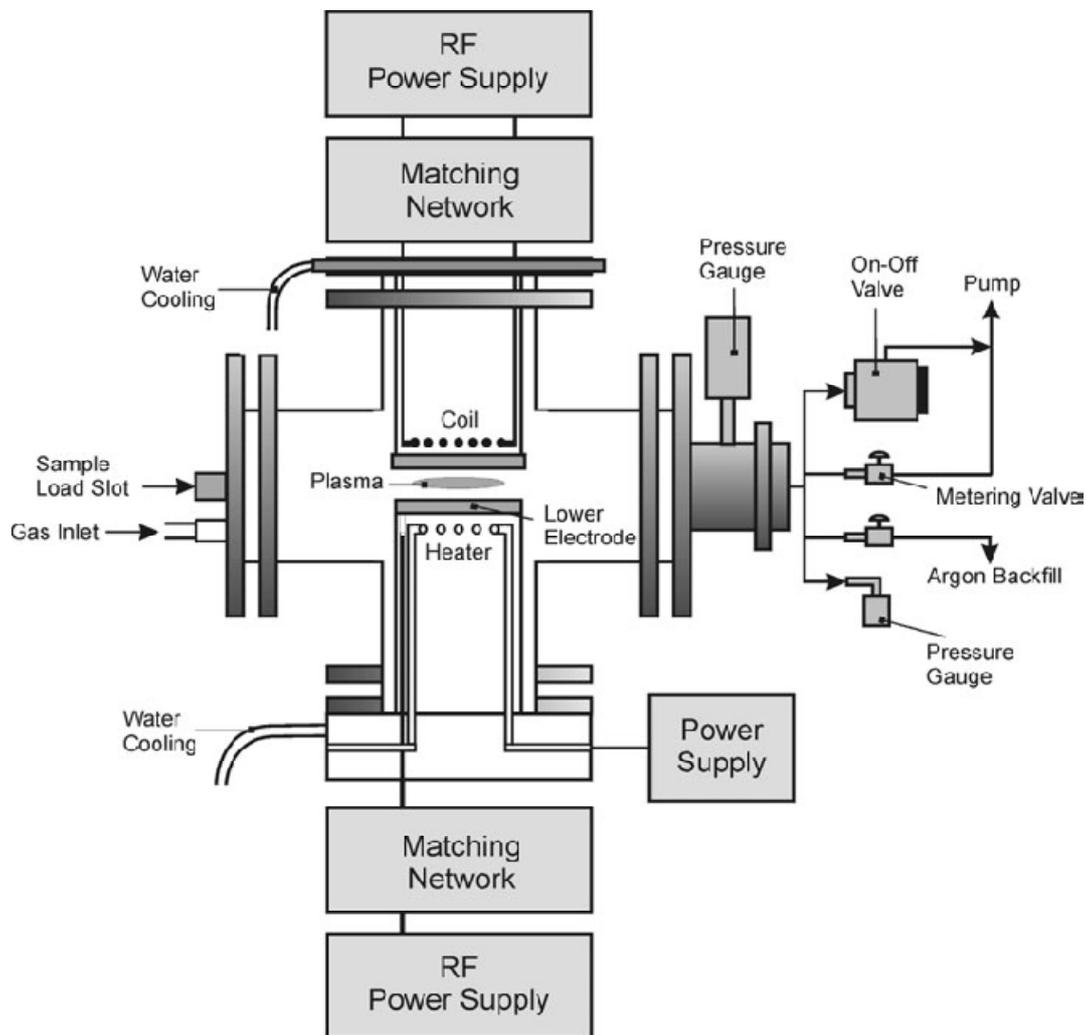
Στη πρώτη περίπτωση (α) για την ενεργοποίηση των αντιδρώντων χρησιμοποιείται μια θερμή ίνα, η οποία ενισχύει τον σχηματισμό ριζών και ενεργών χημικών ειδών, ενώ τα προϊόντα της αντίδρασης συμπυκνώνονται και αποτίθενται στο υπόστρωμα. Τα κυριότερα σημεία μιας τέτοιας διάταξης είναι:

- Ένας αντιδραστήρας κενού, στον οποίο η πίεση των αερίων της αντίδρασης διατηρείται σε τιμές μεταξύ 10 και 300 Torr.
- Μια θερμή ίνα, η οποία συνήθως τοποθετείται σε απόσταση μερικών χιλιοστών από το υπόστρωμα στο οποίο πρέπει να αποτεθεί το υλικό και
- Ένα πρόσθετο σύστημα για την θέρμανση του υποστρώματος το οποίο είναι απαραίτητο, διότι για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων απαιτείται θερμοκρασία μεταξύ 800 και 1500 °C.

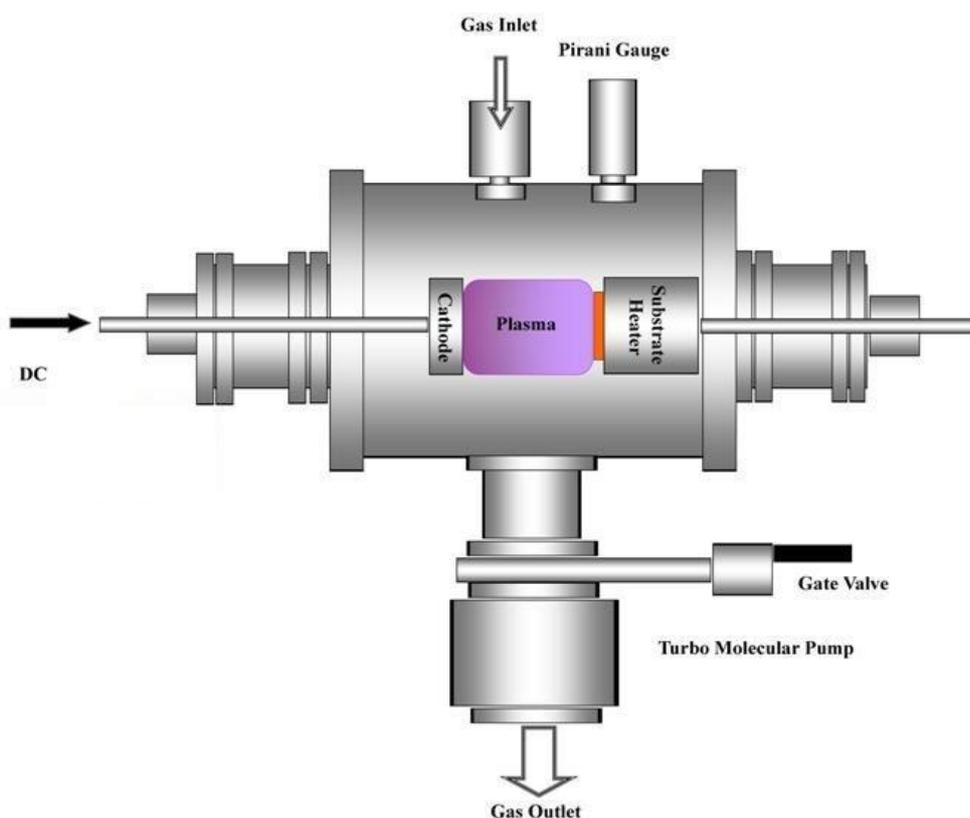
Στη δεύτερη περίπτωση (β), όπου το πλάσμα παράγεται μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης οι συνθήκες σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα μοιάζουν με εκείνες όπου χρησιμοποιείται θερμή ίνα.

Σε πάρα πολλές μελέτες χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός των παραπάνω πηγών πλάσματος (β),(γ) και (δ) (συνεχές ρεύμα σε συνδυασμό με θερμή ίνα, μικροκύματα και ραδιοκύματα) [116,117]. Ο συνδυασμός των πηγών είναι που σε ορισμένες περιπτώσεις έκανε δυνατή την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα σε μεγάλα ποσοστά, ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Σε κάθε περίπτωση το υπόστρωμα τοποθετείται στο εσωτερικό της περιοχής, στην οποία έχει δημιουργηθεί το πλάσμα, ενώ η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα ακολουθεί την κατεύθυνση του πεδίου.



**Σχήμα 5.5:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ΝΣΑ με τη μέθοδο χημικής απόθεσης ατμών με πλάσμα όπου το πλάσμα δημιουργείται με ραδιοκύματα.[118]



**Σχήμα 5.6:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ΝΣΑ με τη μέθοδο χημικής απόθεσης ατμών με πλάσμα όπου το πλάσμα δημιουργείται με συνδυασμό θερμής ίνας και συνεχούς ρεύματος.[119]

#### 5.4.2 Θερμική χημική απόθεση ατμών

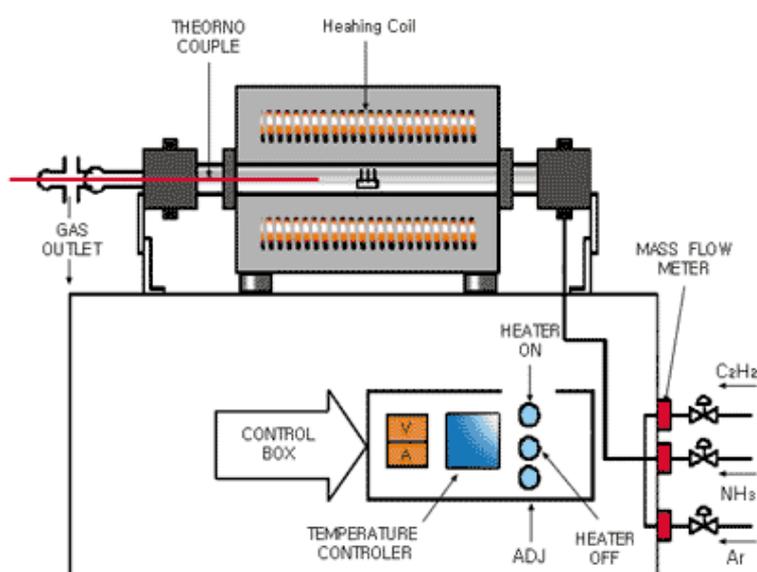
Από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους για την παραγωγή ΝΣΑ είναι αυτή της Χημικής Απόθεσης Ατμών κατά την οποία η ένωση που περιέχει τον άνθρακα διασπάται χάρη στην θερμότητα που παρέχεται από έναν ηλεκτρικό φούρνο παρουσία καταλύτη. Η μέθοδος αυτή συχνά αναφέρεται και ως Θερμική Χημική Απόθεση Ατμών ή Καταλυτική Χημική Απόθεση Ατμών. Εμφανίζει τα ίδια πλεονεκτήματα όπως και η Χημική Απόθεση Ατμών με Πλάσμα και επιπλέον είναι μια οικονομική και απλή μέθοδος που επιτρέπει την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες ακόμα και σε ατμοσφαιρική πίεση.

Η τεχνική της Θερμικής Χημικής Απόθεσης Ατμών χρησιμοποιεί έναν αντιδραστήρα ροής, ο οποίος βρίσκεται στο εσωτερικό ενός φούρνου για την θερμική διάσπαση των ενώσεων του άνθρακα.



Ως αντιδρώντα χρησιμοποιούνται κυρίως αέρια πλούσια σε άνθρακα αναμεμιγμένα με κάποιο αδρανές αέριο (αργό (Ar), άζωτο (N<sub>2</sub>) ή ήλιο (He)), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις η πηγή του άνθρακα μπορεί να είναι και σε υγρή μορφή. Ο καταλύτης μπορεί να είναι είτε σε στερεή μορφή, υποστηριγμένος σε ένα υπόστρωμα ή να εισέρχεται στον αντιδραστήρα μαζί με την αέρια τροφοδοσία του άνθρακα. Οι αντιδραστήρες απόθεσης διατηρούνται συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση, ακόμα και αν κάποιες ενδιαφέρουσες διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες υψηλής πίεσης.

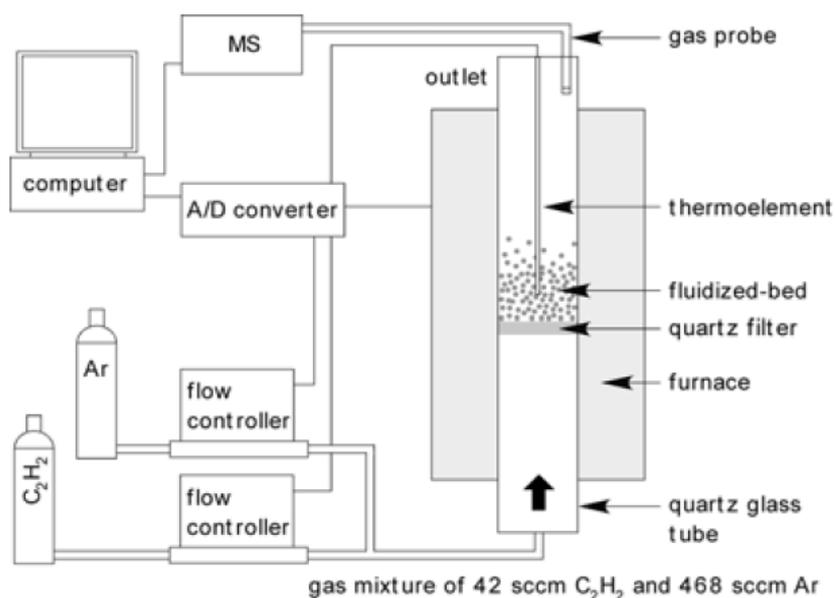
Ερευνητικά έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές διατάξεις για την παραγωγή ΝΣΑ με θερμική χημική απόθεση ατμών στις οποίες διαφοροποιείται η θέση του αντιδραστήρα, ο τύπος της καταλυτικής κλίνης, αλλά και το είδος της προδρόμου πηγής του άνθρακα. Η συνηθέστερη μορφή διατάξεων Θερμικής Χημικής Απόθεσης Ατμών είναι σαν αυτή του (Σχ. 5.7), όπου ο αντιδραστήρας, συνήθως κατασκευασμένος από χαλαζία, βρίσκεται σε οριζόντια θέση στο εσωτερικό ενός φούρνου. Η συσκευή συνοδεύεται από θερμοστοιχεία για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του φούρνου και του υποστρώματος, αλλά και από μία εξωτερική διάταξη ρυθμιστών ροής μάζας, όπου ελέγχονται και αναμιγνύονται τόσο τα αέρια που πρόκειται να λάβουν μέρος στην αντίδραση της απόθεσης, όσο και τα αέρια που χρησιμοποιούνται για την εγχάραξη των μεταλλικών καταλυτικών επιφανειών και τον σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος [120].



**Σχήμα 5.7:** Σχηματική απεικόνιση οριζόντιου αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με την μέθοδο της θερμικής χημικής απόθεσης ατμών.[120]

Ανεξάρτητα από τον προσανατολισμό του αντιδραστήρα ο καταλύτης και το υπόστρωμα, που αποτελούν την καταλυτική κλίνη, τοποθετούνται στο κέντρο της ισοθερμοκρασιακής περιοχής του αντιδραστήρα σε στερεή μορφή (fixed-bed). Η θερμοκρασία της διεργασίας κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 600 και 1200 °C, ώστε να είναι ικανοποιητικά υψηλή για την διάσπαση του υδρογονάνθρακα, ενώ οι ατμοί του τελευταίου εισέρχονται στον αντιδραστήρα και παραμένουν για χρονικό διάστημα μεταξύ 15 και 60 min, οπότε και λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη των νανοσωλήνων πάνω από τον καταλύτη. Στην συνέχεια το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί μέχρι να φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολούθως συλλέγονται οι αποθεθειμένοι ΝΣΑ. Στην περίπτωση που η πρόδρομος πηγή του άνθρακα είναι σε υγρή μορφή (βενζόλιο, αλκοόλη, κ.ά.), τότε αυτή είναι τοποθετημένη σε ένα ειδικό δοχείο το οποίο θερμαίνεται και στη συνέχεια αδρανές αέριο λειτουργεί ως το φέρον αέριο για την μεταφορά της στον αντιδραστήρα. Όταν τέλος η πηγή του άνθρακα είναι σε στερεή μορφή (καμφορά ( $C_{10}H_{16}O$ ), ναφθαλίνιο ( $C_{10}H_8$ ), κ.ά.), τότε η εξάτμισή τους επιτυγχάνεται σε έναν άλλο φούρνο σε χαμηλότερη θερμοκρασία από εκείνη του κύριου φούρνου.

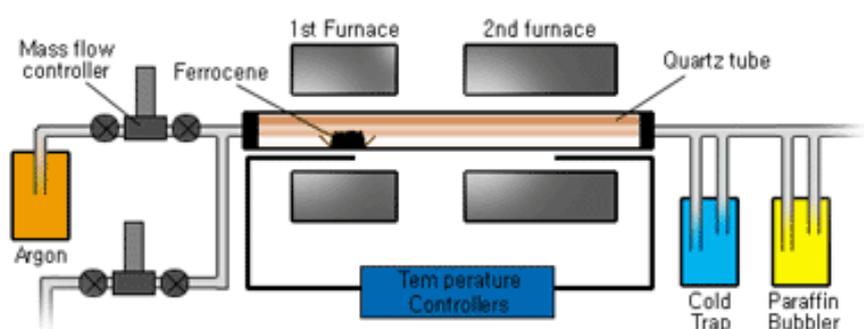
Υπάρχει όμως η δυνατότητα η καταλυτική κλίνη να είναι ρευστοστερεά. Μια τέτοια πειραματική διάταξη εικονίζεται στο (Σχ. 5.8) και έχει αναπτυχθεί προκειμένου να αυξηθεί περαιτέρω η παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα [121].



**Σχήμα 5.8:** Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης χημικής απόθεσης ατμών σε ρευστοστερεά κλίνη.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται καταλύτες με μεγάλη ειδική επιφάνεια (~100 - 300 m<sup>2</sup>/g) σε μορφή σκόνης. Το σύστημα αποτελείται κυρίως από έναν ηλεκτρικό φούρνο και ένα σωλήνα χαλαζία στο μέσο του οποίου είναι τοποθετημένο ένα φίλτρο από το οποίο το υπόστρωμα ρευστοποιείται χάρη στην ροή του αερίου. Τυχόν διαφορετικά αέρια που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στην αντίδραση αναμιγνύονται εξωτερικά του αντιδραστήρα και εισέρχονται σε αυτόν από την βάση. Με αυτή τη μέθοδο μεγάλες ποσότητες ΝΣΑ αποτίθενται χάρη στην υψηλή ειδική επιφάνεια του καταλύτη, η οποία επιτρέπει την επαφή του αερίου με πάρα πολλά μεταλλικά συσσωματώματα, τα οποία είναι και τα κέντρα πυρηνοποίησης για την ανάπτυξη των ΝΣΑ, ενώ με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται και καλύτερη επαφή του υποστρώματος με το αέριο απόθεσης εξαιτίας της ρευστοποίησης που επικρατεί στον αντιδραστήρα.

Στις παραπάνω περιπτώσεις για την παρασκευή των ΝΣΑ είναι απαραίτητη η χρήση υποστρώματος για την υποστήριξη του καταλύτη. Με αυτή τη μέθοδο ο καταλύτης εισάγεται στο αέριο ρεύμα με την μορφή π.χ. μιας οργανομεταλλικής ένωσης. Μια τέτοια διάταξη απαιτεί την ύπαρξη δύο φούρνων (Σχ. 5.9) οι οποίοι λειτουργούν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και στον πρώτο λαμβάνει χώρα η διάσπαση και η εξάτμιση της ένωσης, ενώ στον δεύτερο φούρνο ο οποίος είναι στην υψηλότερη θερμοκρασία, τα χημικά είδη του άνθρακα ροφούνται από τα καταλυτικά σωματίδια της ίδιας της ένωσης και ακολουθεί ο σχηματισμός των νανοσωλήνων.



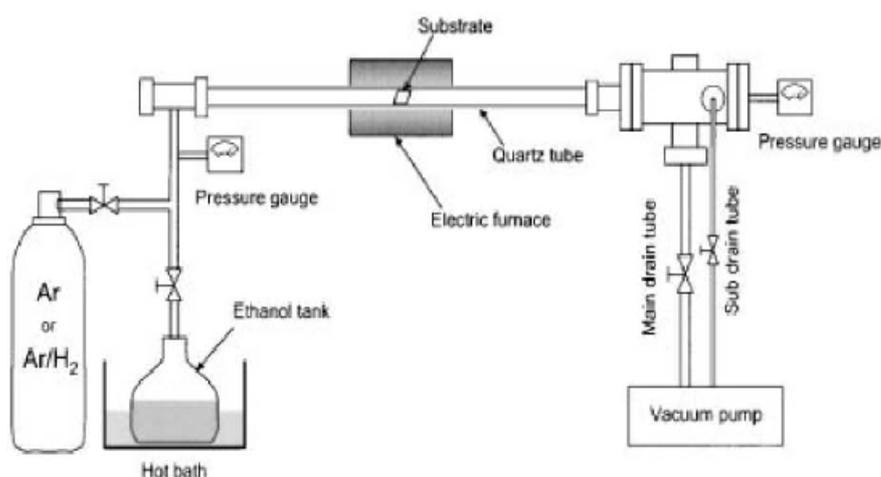
**Σχήμα 5.9:** Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης χημικής απόθεσης ατμών με δύο φούρνους [122].

Κάτι παρόμοιο έχει χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση της χημικής απόθεσης ατμών με πλάσμα. Οι Tibbetts et al. χρησιμοποίησαν ένα μίγμα μεθανίου ή εξανίου με οργανομεταλλική ένωση όπως είναι ο πεντακαρβονυλικός σίδηρος (Fe(CO)<sub>5</sub>) ή το φεροκένιο (Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) για αυτό τον σκοπό [123].

### 5.4.3 Χημική απόθεση ατμών αλκοόλης

Η πρώτη αναφορά για την χρήση αλκοολών ως πιθανών πηγών άνθρακα στην διεργασία παραγωγής των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης ατμών γίνεται το 2002 από την ερευνητική ομάδα των Maruyama et al. [125]. Πρόκειται για μια απλή και ασφαλή διεργασία που επιτρέπει την σύνθεση υψηλής καθαρότητας MTNΣΑ.

Αρχικά, η χρήση των αλκοολών ως πηγών του άνθρακα στην διεργασία αυτή, αμφισβητούνταν γνωρίζοντας πως η διάσπασή τους οδηγεί στον σχηματισμό λιγότερης αιθάλης ή στερεού άνθρακα, συγκριτικά με τους υδρογονάνθρακες. Στην πραγματικότητα όμως πλεονεκτεί των τελευταίων μιας και λαμβάνουν χώρα ανταγωνιστικές αντιδράσεις σχηματισμού MTNΣΑ και εγχάραξης άμορφου άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, που είναι και το κλειδί στην σύνθεση μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων υψηλής καθαρότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μάλιστα εξαιτίας των δύο αυτών χαρακτηριστικών της διεργασίας επιτυγχάνεται εύκολη αναγωγή της παραγωγής σε μεγαλύτερες ποσότητες με χαμηλό κόστος, ενώ οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν την εφαρμογή της για την απευθείας παραγωγή ημιαγωγίμων ηλεκτρικών διατάξεων. Μια τέτοια πειραματική διάταξη χημικής απόθεσης ατμών αλκοόλης εικονίζεται στο (Σχ. 5.10).



**Σχήμα 5.10:** Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης χημικής απόθεσης ατμών αλκοόλης [126].

Πρόκειται για μια κλασική διάταξη αντιδραστήρα χημικής απόθεσης ατμών σε οριζόντια θέση, ο οποίος θερμαίνεται μέσω ενός ηλεκτρικού φούρνου, εμπλουτισμένη με ένα δοχείο υγρών, μέσα από το οποίο διοχετεύονται στον αντιδραστήρα οι ατμοί της αλκοόλης. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι ένας υποστηριγμένος σε ζεόλιθο (Υ-τύπου) διμεταλλικός καταλύτης σιδήρου κοβαλτίου, με χαμηλή περιεκτικότητα των δύο μετάλλων. Οι πηγές του άνθρακα είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη και η προπανόλη - 1, σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα προϊόντα που παράγονται είναι ΝΣΑ που διαφοροποιούνται ως προς το είδος τους ανάλογα με την πηγή του άνθρακα και την θερμοκρασία απόθεσης. Με τη διεργασία αυτή παρατηρείται μια εξειδίκευση προς την παραγωγή MTNΣΑ, εντονότερη από την αντίστοιχη των υδρογονανθράκων, η οποία αποδίδεται στην παρουσία των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (-OH), που παράγονται κατά την διάσπαση των αλκοολών. Η χημική απόθεση ατμών αλκοόλης είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία για την παραγωγή κυρίως MTNΣΑ.

#### 5.4.4 Χημική απόθεση ατμών υποβοηθούμενη από λέιζερ

Σε αυτή τη μέθοδο ένα μέσης ισχύος και συνεχούς κύματος CO<sub>2</sub> λέιζερ το οποίο έχει διεύθυνση κάθετη στο υπόβαθρο πυρολύει μίγμα αερίου Fe(CO)<sub>5</sub> και ασετιλίνης σε μια αντιδρούσα ροή. Οι νανοσωλήνες σχηματίζονται από μια καταλυόμενη αντίδραση από μικρά σωματίδια σιδήρου. Η διάμετρος των ΝΣΑ που παράγονται με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι 0.7-2.5 nm για τους MTNΣΑ και μεταξύ 30 και 80 nm για τους ΠΤΝΣΑ [126].

#### 5.4.5 Σχηματισμός με βοήθεια CoMo καταλύτη

Σε αυτή τη μέθοδο οι MTNΣΑ συνθέτονται από αποσύνθεση Co σε θερμοκρασία 700-950°C. Η τεχνική αυτή βασίζεται σε μια μοναδική σύνθεση καταλύτη CoMo η οποία αναχαιτίζει τη συμπύκνωση του Co και έτσι αποτρέπει το σχηματισμό ανεπιθύμητων δομών άνθρακα. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι λόγω του ροϊκού αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται είναι δυνατή η συνεχής προσθήκη και απομάκρυνση στερεών σωματιδίων από τον αντιδραστήρα χωρίς να σταματά η διαδικασία [126].

## 5.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΠΟ ΞΕΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Ένα μεγάλο πρόβλημα στην τεχνολογία των ΝΣΑ είναι ο καθαρισμός τους από ξένες ουσίες και προσμίξεις. Μετά την παραγωγή, ο σωρός με τους ΝΣΑ περιέχει πολλές προσμίξεις. Τα προϊόντα όσο καθαρά κι αν είναι, πάντα απαιτούν επιπλέον επεξεργασία προκειμένου να απομακρυνθούν οι προσμίξεις στο μεγαλύτερο βαθμό που γίνεται. Οι κύριες προσμίξεις είναι φύλλα γραφίτη, άμορφος άνθρακας, μεταλλικά στοιχεία καταλύτη και μικρότερα φουλερένια. Αυτές οι προσμίξεις επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες των ΝΣΑ. Τα μεταλλικά σωματίδια και τα φουλερένια απομακρύνονται σχετικά εύκολα ενώ ο γραφίτης και ο άμορφος άνθρακας απομακρύνονται δύσκολα. Ο καθαρισμός γίνεται με χημικές ή μηχανικές μεθόδους. Οι χημικές μέθοδοι έχουν το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους και της ευκολίας χρήσης. Οι μηχανικές προσφέρονται πιο πολύ για μεγάλης κλίμακας σύνθεσης ΝΣΑ αλλά είναι απαιτητικές σε χρόνο. Συνοπτικά οι μέθοδοι αναφέρονται παρακάτω.

### 5.5.1 Οξειδωση

Η οξειδωση είναι μια καλή μέθοδος προκειμένου να απομακρύνουμε τις νανοκαρβονικές προσμίξεις από τους ΝΣΑ. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν οξειδώνονται μόνο οι προσμίξεις αλλά και οι ίδιοι οι ΝΣΑ. Ευτυχώς η ζημιά που προκαλείται στους ΝΣΑ είναι μικρότερη από αυτή που προκαλείται στις προσμίξεις και αυτό γιατί αυτού του είδους οι προσμίξεις έχουν γενικότερα περισσότερες ατέλειες και πιο ανοικτή δομή. Ένας ακόμη λόγος για τον οποίο προτιμάται η οξειδωση είναι ότι οι συγκεκριμένες προσμίξεις βρίσκονται κολλημένες πάνω στους μεταλλικούς καταλύτες οι οποίοι δρουν και αυτοί ως οξειδωτικοί καταλύτες. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της μεθόδου εξαρτώνται σημαντικά από πολλούς παράγοντες όπως η περιεκτικότητα σε μέταλλο, ο χρόνος οξειδωσης, το οξειδωτικό μέσο και η θερμοκρασία [137].

### 5.5.2 Επεξεργασία με Οξέα

Γενικά η επεξεργασία με οξέα απομακρύνει τα εναπομείναντα στοιχεία του μεταλλικού καταλύτη. Αρχικά η επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να μείνει ακάλυπτη με τη βοήθεια οξειδωσης. Μετά ο μεταλλικός καταλύτης εκτίθεται σε οξέα και διαλύεται. Οι ΝΣΑ παραμένουν να αιωρούνται μέσα στο οξύ. Όταν χρησιμοποιούμε  $\text{HNO}_3$  το οξύ δεν επηρεάζει καθόλου τους ΝΣΑ παρά μόνο τον μεταλλικό καταλύτη. Όταν χρησιμοποιείται  $\text{HCl}$  το οξύ επηρεάζει ελαφρά τους ΝΣΑ καθώς και τα όποια άλλα σωματίδια άνθρακα υπάρχουν ανάμεσα στα προϊόντα [137].

### 5.5.3 Ανόπτηση

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών (873-1873 K) οι ΝΣΑ θα αναδιαταχθούν και οι ατέλειες θα εξαλειφθούν. Η υψηλή θερμοκρασία επίσης προκαλεί πυρόλυση στο γραφιοποιημένο άνθρακα και στα μικρά φουλερένια. Όταν η διεργασία γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (1873K) υπό συνθήκες κενού το μέταλλο θα λιώσει και μπορεί με αυτόν τον τρόπο να απομακρυνθεί [138].

### 5.5.4 Καθαρισμός με Μαγνητισμό

Σε αυτή τη μέθοδο τα φερομαγνητικά (καταλυτικά) σωματίδια απομακρύνονται μηχανικά από τις θέσεις που κατέχουν μέσα στα πλέγματα του γραφίτη. Οι ΝΣΑ αναμειγνύονται με ανόργανα νανοσωματίδια (κυρίως  $\text{ZrO}_2$  και  $\text{CaCO}_3$ ) και τοποθετούνται σε ένα μπάνιο υπερήχων όπου απομακρύνονται τα φερομαγνητικά σωματίδια. Ύστερα τα σωματίδια παγιδεύονται με μόνιμους μαγνητικούς πόλους [139].

### 5.5.5 Υπέρηχοι

Σε αυτήν την τεχνική τα σωματίδια διαχωρίζονται λόγω των ταλαντώσεων που προκαλούνται από την εκπομπή υπερήχων. Τα διάφορα συσσωματώματα των νανοσωλήνων εξαναγκάζονται να ταλαντωθούν και διασκορπίζονται [138].

### 5.5.6 Μικροφιλτράρισμα

Η τεχνική του μικροφιλτραρίσματος ουσιαστικά βασίζεται στο διαχωρισμό των σωματιδίων. Οι ΝΣΑ και μια μικρή ποσότητα νανοσωματιδίων άνθρακα παγιδεύονται μέσα σε ένα φίλτρο. Τα υπόλοιπα νανοσωματίδια (μέταλλα καταλύτη, φουλερένια, και μικρότερα νανοσωματίδια άνθρακα) περνάνε μέσα από το φίλτρο [140].

### 5.5.7 Κόψιμο

Το κόψιμο αλυσίδων από πεπλεγμένους ΝΣΑ μπορεί να γίνει είτε χημικά είτε μηχανικά είτε ως συνδυασμός των δύο μεθόδων. Οι ΝΣΑ μπορούν να κοπούν χημικά με μερική ενεργοποίηση των νανοσωλήνων με φθόριο. Ο μηχανικός τρόπος είναι με ανακάτεμα με σφαιρίδια. Οι δεσμοί θα σπάσουν λόγω της υψηλής τριβής ανάμεσα στα διάφορα νανοσωματίδια και οι νανοσωλήνες θα απελευθερωθούν [138].

### 5.5.8 Χρωματογραφία

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για να διαχωρίσει μικρές ποσότητες ΝΣΑ σε ομάδες ανάλογα με το μήκος τους και τη διάμετρο τους. Οι ΝΣΑ ρέουν μέσα σε μια στήλη από πορώδες υλικό. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται είναι είτε από GPC (Gel Permeation Chromatography) είτε από HPLC-SEC (High Performance Liquid Chromatography-Size Exclusion Chromatography). Ο αριθμός των πόρων μέσα από τους οποίους θα περάσουν οι ΝΣΑ εξαρτάται από το μέγεθός τους. Αυτό σημαίνει ότι όσο μικρότερα είναι τα μόρια τόσο μεγαλύτερη διαδρομή θα διανύσουν προς το τέλος της στήλης, ενώ τα μεγαλύτερα μόρια θα σταματήσουν τη διαδρομή τους ψηλότερα στη στήλη. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι πριν την εισαγωγή τους στην στήλη τα διάφορα συσσωματώματα των ΝΣΑ πρέπει να έχουν σπάσει, κάτι το οποίο μπορεί να γίνει με την χρήση υπερήχων [141].



## 5.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Αν και έχουν περάσει αρκετά χρόνια από την ανακάλυψη των ΝΣΑ, εντούτοις δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένος ο μηχανισμός ανάπτυξής τους. Οι περισσότεροι ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με αυτό εστιάζουν κυρίως στον τρόπο που οι ΝΣΑ αναπτύσσονται μέσω των μεθόδων του τόξου εκκένωσης και της εξάχνωσης με λέιζερ, ενώ πολύ λίγες είναι οι αναφορές στον μηχανισμό ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα που παράγονται με χημική απόθεση ατμών.

Οι παράμετροι κλειδιά της ανάπτυξής τους έχει αποδειχθεί πως είναι η πηγή του άνθρακα, η πηγή της θερμότητας που απαιτείται για να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία και η παρουσία ή μη καταλύτη (το σύνολο του φορέα και του μετάλλου). Μάλιστα η ύπαρξη του τελευταίου είναι αναγκαία για την παραγωγή ΝΣΑ μέσω χημικής απόθεσης ατμών, ενώ όταν οι άλλες δύο μέθοδοι παραγωγής χρησιμοποιούνται, τότε καταλύτης απαιτείται μόνο για την παραγωγή των ΜΤΝΣΑ.

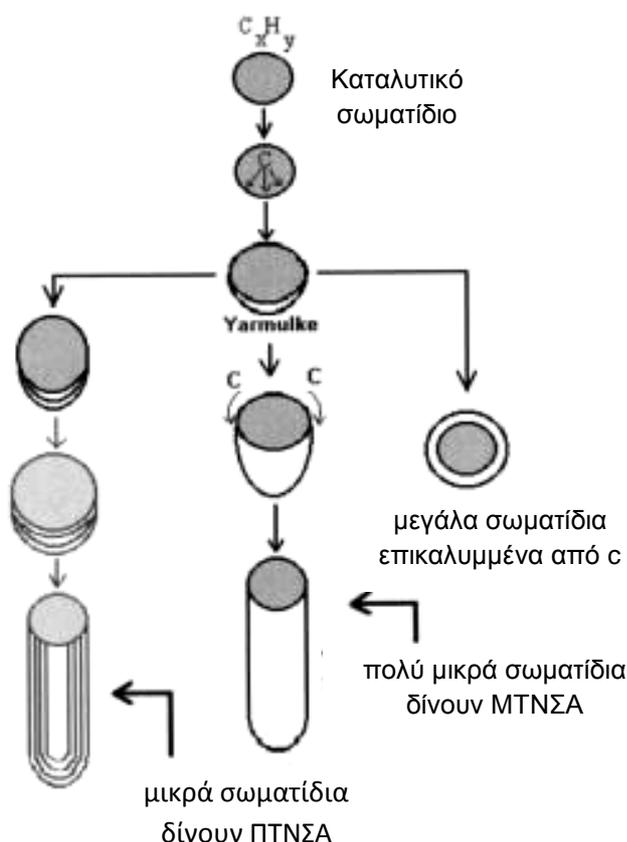
Η πιο αποδεκτή υπόθεση για τον μηχανισμό ανάπτυξης αυτών των υλικών είναι όμοια με τον μηχανισμό που προτάθηκε από τον Baker, για την περιγραφή της ανάπτυξης των ινών άνθρακα [127], χάρη στην αναλογία που παρατηρείται μεταξύ του σχηματισμού τους και των νανοσωλήνων. Το πρότυπο για την ανάπτυξη των τελευταίων βασίζεται στην θεωρία αερίου υγρού στερεού (Vapor Liquid Solid, VLS) των Wagner και Ellis [128], όπου η διάσπαση του μορίου και η διάλυση του άνθρακα υποθέτουμε ότι λαμβάνουν χώρα στο ένα άκρο του καταλυτικού σωματιδίου, όπου και έχουμε υπερχορεσμό.

Πιο συγκεκριμένα οι ίνες του άνθρακα αναπτύσσονται ακολουθώντας έναν μηχανισμό τεσσάρων σταδίων. Στο πρώτο στάδιο, ο υδρογονάνθρακας διασπάται στην επιφάνεια του μετάλλου και ελευθερώνει άνθρακα και υδρογόνο. Στο δεύτερο, ο άνθρακας διαχέεται μέσω του μεταλλικού σωματιδίου και καθιζάνει στην πίσω του πλευρά, όπου σχηματίζεται ο αρχικός πυρήνας της ίνας. Στο σημείο αυτό ο ρυθμός της διάχυσης είναι το καθοριστικό βήμα, η κινητήρια δύναμη της οποίας δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένη. Θεωρείται ότι είτε πηγάζει από την βαθμίδα της θερμοκρασίας, η οποία δημιουργείται στο σωματίδιο από την εξώθερμη διάσπαση του υδρογονάνθρακα στις εκτεθειμένες όψεις του και την ενδόθερμη απόθεση του άνθρακα στις πίσω πλευρές, οι οποίες αρχικά είναι σε επαφή με το υπόστρωμα, είτε από την βαθμίδα της συγκέντρωσης [129].

Στην συνέχεια, καθώς η παροχή του άνθρακα στην εκτεθειμένη επιφάνεια του σωματιδίου είναι γρηγορότερη από την διάχυση, προκαλείται συσσώρευση άνθρακα, η οποία πρέπει να απομακρυνθεί προκειμένου να μην παρεμποδιστούν φυσικά τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας. Αυτό επιτυγχάνεται με επιφανειακή διάχυση και έτσι σχηματίζεται ένα φιλμ άνθρακα γύρω από τον κύριο πυρήνα της ίνας (τρίτο στάδιο). Τέλος, στο τέταρτο στάδιο ολοκληρώνεται η ανάπτυξη των ινών είτε λόγω υπερκάλυψης και απενεργοποίησης του καταλυτικού σωματιδίου από προσμίξεις, είτε από τον σχηματισμό ενός σταθερού καρβιδίου του μετάλλου.

Ακολουθώντας τον ίδιο μηχανισμό ανάπτυξης, αυτό που διαφοροποιεί τον σχηματισμό των νανοσωλήνων έναντι των ινών άνθρακα είναι η διάσταση του καταλυτικού σωματιδίου, η οποία είναι της τάξης του νανομέτρου [130]. Παρατηρούμε πως όταν το καταλυτικό σωματίδιο είναι πάρα πολύ μικρό (~1 nm), τότε MTNΣΑ παράγονται, ενώ για σωματίδια διαμέτρων μεταξύ 10 και 50 nm προκύπτουν πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα. Ακόμα μεγαλύτερα σωματίδια οδηγούν απλά σε κάλυψη τους από άνθρακα.

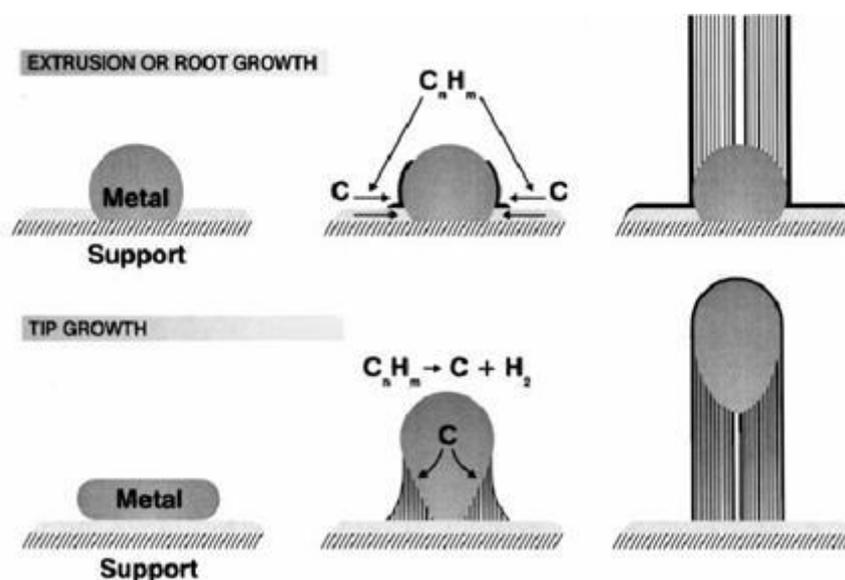
Πιο αναλυτικά, σε ένα σωματίδιο μόλις λίγων νανομέτρων περιέχεται ένα πολύ υψηλό ποσοστό επιφανειακών ατόμων, δημιουργώντας ένα τεράστιο πρόβλημα επιφανειακής ενέργειας ανά άτομο. Περίσσεια άνθρακα βοηθά στην επίλυση αυτού του προβλήματος, αφού το βασικό πλέγμα (basal plane) του γραφίτη έχει μια εξαιρετικά χαμηλή επιφανειακή ενέργεια (10-20 φορές μικρότερη από εκείνη των περισσότερων μετάλλων), οδηγώντας σε ελάττωση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας μέσω του σχηματισμού ενός γραφιτικού “καπακιού” στην καταλυτική επιφάνεια, με τα άκρα του ισχυρά χημιοροφημένα στο μέταλλο. Αυτό το πρότυπο μηχανισμού καλείται μηχανισμός “yarmulke” χάρη στην ομοιότητά του “καπακιού” που σχηματίζεται με τα εβραϊκά καπέλα yarmulke (Σχ. 5.11). Ένα κρίσιμο χαρακτηριστικό αυτού του μηχανισμού είναι ότι αποφεύγεται σε όλα τα στάδια της ανάπτυξης η δημιουργία ανοιχτών γραφιτικών δομών, οι οποίες θα οδηγούσαν στην δημιουργία ενεργοβόρων δεσμών, ενώ αποδίδει ικανοποιητικότερα σε σχέση με άλλα πρότυπα την δημιουργία κλειστών σωλήνων χωρίς ραφές.



**Σχήμα 5.11:** Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού ανάπτυξης yarmulke.

Ο άνθρακας που συνεχίζει να παρέχεται συγκεντρώνεται στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου και μπορεί να απορροφηθεί με δύο τρόπους. Σύμφωνα με την πρώτη εκδοχή το αρχικό κέλυφος συνεχίζει να αναπτύσσεται γύρω από το σωματίδιο, το οποίο υπερκαλύπτεται και απενεργοποιείται με την συνεχή παροχή του άνθρακα. Διαφορετικά, ένα δεύτερο “καπάκι” θα μπορούσε να σχηματιστεί κάτω από το πρώτο. Καθώς πρόσθετα “καπάκια” σχηματίζονται το ένα μέσα στο άλλο, τα παλαιότερα πιέζονται για να ανασηκωθούν και δημιουργούν έναν κυλινδρικό σωλήνα, του οποίου το ανοιχτό άκρο παραμένει χημιοροφημένο στο καταλυτικό σωματίδιο. Η πυρηνοποίηση νέων (εσωτερικών) στρωμάτων σταματά όταν η τάση που προκαλείται από την αυξανόμενη καμπυλότητα των νέων στρωμάτων γίνει πολύ μεγάλη. Με τον τρόπο αυτό ευνοείται και η μη πλήρης κάλυψη και κατ’ επέκταση απενεργοποίηση του καταλυτικού σωματιδίου, ενώ εξηγείται και η προγενέστερη παρατήρηση του Tibbets το 1984, σύμφωνα με την οποία η εσωτερική διάμετρος των πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα σπάνια είναι μικρότερη από 3 nm [131].

Καθοριστικό ρόλο στον μηχανισμό της ανάπτυξης κατέχουν και οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου υποστρώματος [132] (Σχ. 5.12). Έτσι, ισχυρές αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε ανάπτυξη νανοσωλήνων προς τα πάνω, με το καταλυτικό σωματίδιο να βρίσκεται “ριζωμένο” στο υπόστρωμα. Αυτός ο τρόπος ανάπτυξης καλείται ανάπτυξη κατά την βάση (root growth) και σε αυτόν κυριαρχεί η επιφανειακή διάχυση του άνθρακα, ενώ όταν οι αλληλεπιδράσεις του καταλυτικού σωματιδίου και του υποστρώματος είναι ασθενείς, τότε το καταλυτικό σωματίδιο “σηκώνεται” από τον νανοσωλήνα που αρχίζει να σχηματίζεται, ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο και την περαιτέρω ανάπτυξή του. Αυτός ο μηχανισμός καλείται μηχανισμός ανάπτυξης κατά την κορυφή (tip growth) και περιλαμβάνει την διάχυση του άνθρακα στη κύρια μάζα (bulk) του υλικού [133].

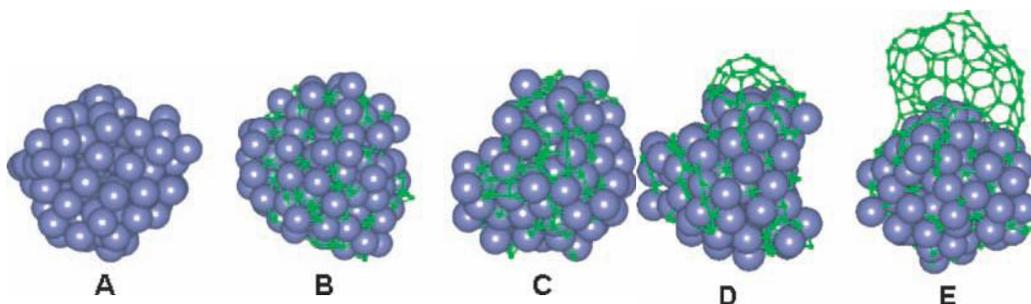


**Σχήμα 5.12:** Μηχανισμός ανάπτυξης root growth και tip growth των ΝΣΑ.[134]

Τέλος, αναζητώντας τις ιδιαιτερότητες που μπορεί να λαμβάνουν χώρα στον μηχανισμό κατά την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα από χημική απόθεση ατμών αλκοόλης, οι Shibuta και Maruyama [135] πραγματοποίησαν μοριακές προσομοιώσεις και κατέληξαν στον ακόλουθο μηχανισμό για την ανάπτυξη των MTNΣΑ, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη νικέλιο.

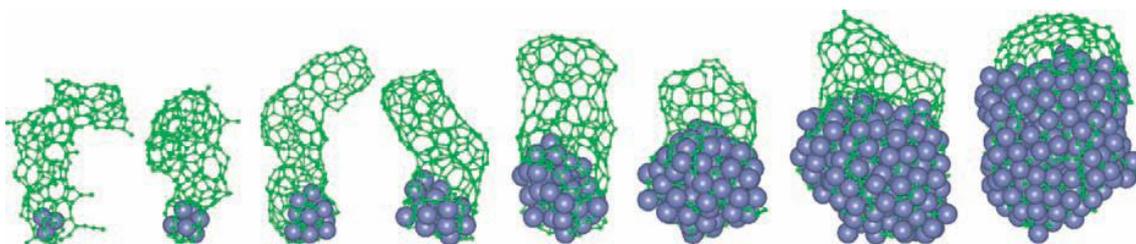
Τα άτομα του άνθρακα (που προέρχονται είτε από την διάσπαση κάποιου υδρογονάνθρακα, είτε κάποιας αλκοόλης) αρχικά ροφούνται στο μεταλλικό συσσωμάτωμα μέχρι κορεσμού και δημιουργούν ένα εξαγωνικό πλέγμα ατόμων άνθρακα στο εσωτερικό της επιφάνειας του συσσωματώματος.

Μερικά από τα δίκτυα του άνθρακα που έχουν σχηματιστεί διαχωρίζονται από την επιφάνεια του σωματιδίου και σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζονται και δομές που μοιάζουν με “καπάκια”. Περαιτέρω παροχή ατόμων άνθρακα οδηγεί στο σχηματισμό προεξοχών από γραφικές δομές. Μετά τον συνασπισμό πολλών “καπακιών” δημιουργείται μια δακτυλιοειδής γραφική προεξοχή, ενώ το συνεχώς αυξανόμενο δίκτυο άνθρακα καλύπτει την επιφάνεια με συγκεκριμένη καμπυλότητα. Τα υπερκορεσμένα άτομα άνθρακα που βρίσκονται στο εσωτερικό του συσσωματώματος του νικελίου βαθμιαία ανασηκώνουν το κέλυφος του άνθρακα της επιφάνειας οδηγώντας σε μια δομή ημικαπακιού. Αυτή η άνοδος του “καπακιού” άνθρακα οδηγεί στον σχηματισμό ενός “κορμού”, ο οποίος θα μπορούσε να θεωρηθεί και ως το αρχικό στάδιο της διεργασίας ανάπτυξης των MTNΣΑ.

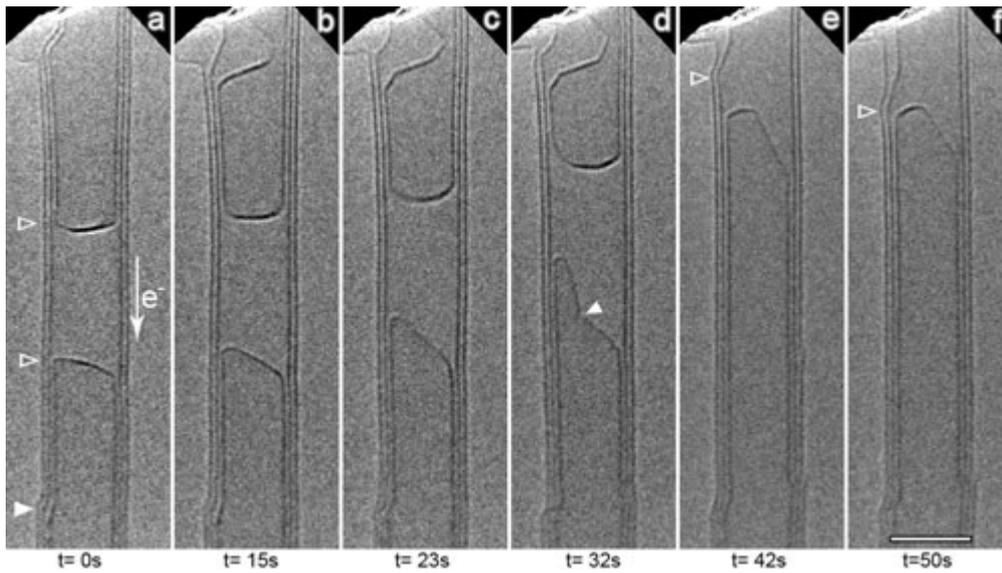


**Σχήμα 5.13:** Στάδια ανάπτυξης MTNΣΑ από το μεταλλικό συσσωμάτωμα.[136]

Μάλιστα, για να λάβει χώρα η τελευταία θα πρέπει ορισμένη από την καταλυτική επιφάνεια του συσσωματώματος να παραμείνει εκτεθειμένη στο ρεύμα του άνθρακα. Επίσης, έχει αποδειχθεί πως αν το καταλυτικό συσσωμάτωμα του μετάλλου έχει το σχήμα μιας τέλειας σφαίρας, η διάμετρος του “καπακιού” σχετίζεται με εκείνη του καταλύτη (Σχ.5.14). Γενικά άνοδος της δομής του “καπακιού” που έχει σχηματιστεί παρατηρείται μόνο όταν η διάμετρός του είναι μεγάλη, διότι πολύ μικρά “καπάκια” δεν μπορούν να απομακρυνθούν γιατί η ενέργεια που προκαλείται από την καμπυλότητά τους είναι πολύ υψηλή.



**Σχήμα 5.14:** Εξάρτηση της διαμέτρου του MTNΣΑ (πράσινο πλέγμα) από το μέγεθος του μεταλλικού συσσωματώματος (μωβ μπάλες).[136]



**Σχήμα 5.15:** Διαδοχικές εικόνες μικροσκοπίας TEM από την ανάπτυξη ενός MTNSA μέσα σε ένα διπλότοιχο NSA χωρίς την παρουσία καταλύτη.[169]



## 6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

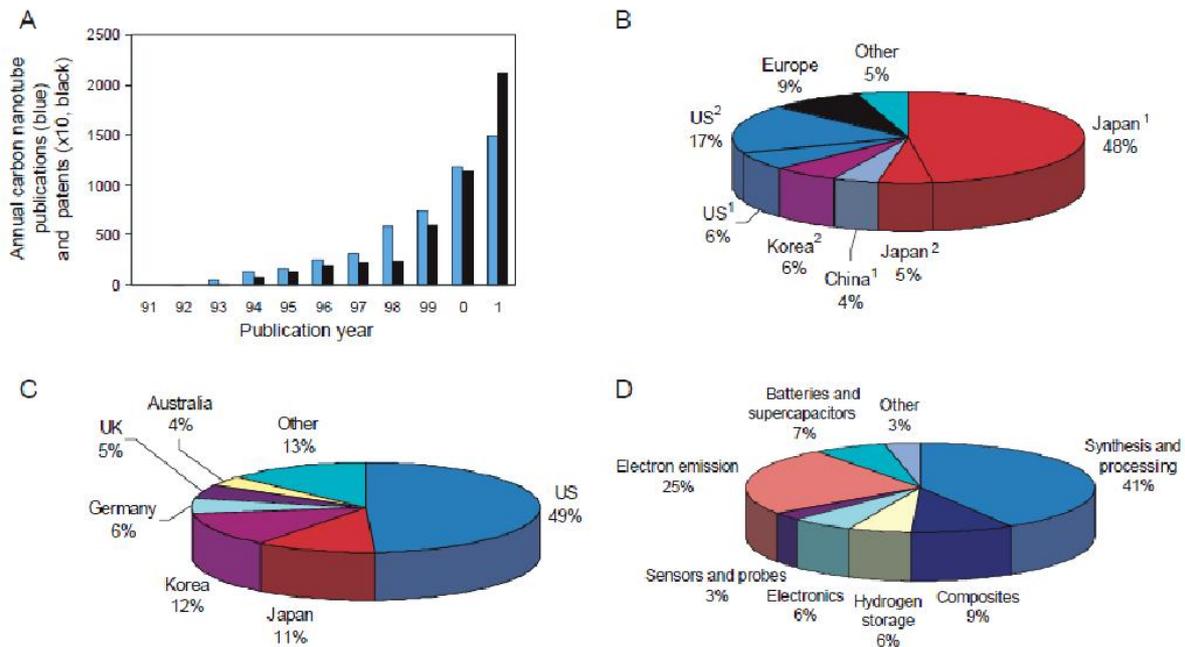
### 6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον των ερευνητών και των επενδυτών σε παγκόσμιο επίπεδο, λόγω των πολυάριθμων θεωρητικών εφαρμογών τους. Οι πολύ σημαντικές και διαφορετικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα καθιστούν αυτά τα υλικά εφαρμόσιμα σε πάρα πολλούς τεχνολογικούς τομείς. Οι προοπτικές εφαρμογών των νανοσωλήνων είναι πολύ σημαντικές. Αυτή τη στιγμή κυριότερα εμπόδια στην προώθησή τους είναι η περιορισμένη στη μονάδα του χρόνου δυνατότητα παραγωγής των νανοσωλήνων, καθώς και η δυσκολία συνένωσής τους σε μακροδομές (νήματα) που θα διατηρούν τις ιδιότητές τους. Τελευταίες έρευνες και πειράματα δείχνουν πως αυτά τα εμπόδια είναι εφικτό να ξεπεραστούν.

Οι εφαρμογές των νανοσωλήνων ανταποκρίνονται σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών τομέων και όχι μόνο. Οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογή οι νανοσωλήνες είναι: στην αεροναυπηγική, στην ενέργεια, στην επιστήμη των υλικών, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στον κατασκευαστικό κλάδο, στην άμυνα, στην ηλεκτρονική, στο περιβάλλον, στην ιατρική, στα είδη αθλητισμού και σε πολλούς άλλους τομείς.

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται μια συνεχόμενη αύξηση του ενδιαφέροντος στους νανοσωλήνες και αυτό αντικατοπτρίζεται στις δημοσιεύσεις και στις πατέντες που κατατίθενται σχετικά με αυτούς (Σχ. 6.1). Αν εξαιρέσουμε το 41% αυτών, που αφορούν την σύνθεση και την επεξεργασία τους, παρατηρούμε πως ως προς τις εφαρμογές τους χρησιμοποιούνται κυρίως σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια και οθόνες (25%), αλλά και ως σύνθετα υλικών (9%), σε μπαταρίες και γενικότερα σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας (7%), για αποθήκευση υδρογόνου (6%), σε αισθητήρες (3%), αλλά και ένα ακόμα ποσοστό 3% σε πρόσθετες εφαρμογές [142].



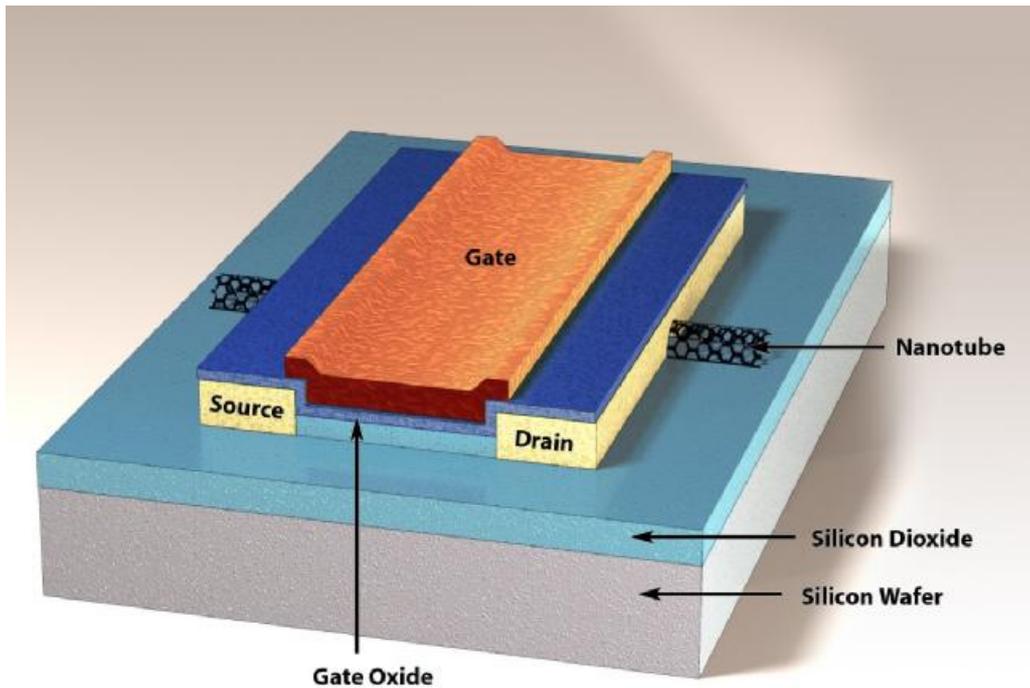


**Σχήμα 6.1:** Α. Ετήσιες δημοσιεύσεις και πατέντες για ΝΣΑ, Β. Κατανομή διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας από ιδιώτες ανά χώρα, C. Κατανομή διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας ανά χώρα, D. Κατανομή διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας ανά τεχνολογικό τομέα.[142]

## 6.2 ΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

Η χρήση νανοσωλήνων (κυρίως ΜΤΝΣΑ), έχει μεγάλες προσδοκίες στην ηλεκτρονική. Η δυνατότητα των ΝΣΑ να συμπεριφέρονται είτε ως μέταλλα, είτε ως ημιαγωγοί επιτρέπει την χρησιμοποίησή τους σε ηλεκτρικά κυκλώματα. Ήδη από το 2001 οι Anouris et al. από την IBM [143] κατασκεύασαν το πρώτο τρανζίστορ από νανοσωλήνες άνθρακα. Πρόκειται για μια επαναστατική τεχνολογία που μπορεί να κάνει δυνατή την παραγωγή μιας νέας τάξης μικρότερων, ταχύτερων και με χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση μικροκυκλωμάτων, από τα ήδη υπάρχοντα του πυριτίου.

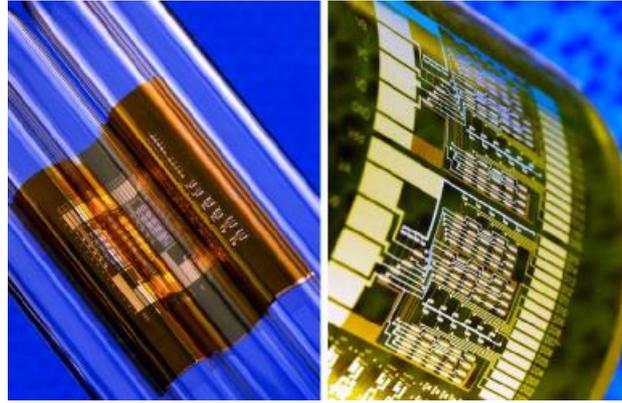
Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους, της βαλλιστικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της μη ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης. Ακόμη οι μέθοδοι διαχωρισμού ως ημιαγωγίου ή μεταλλικού χαρακτήρα τους κάνει το καλύτερο ηλεκτρονικό υλικό. Βασιζόμενοι σε αυτά τα χαρακτηριστικά οι ερευνητές της IBM συνέθεσαν ένα ΜΤΝΣΑ FET (Field-Effect Transistors), το CNFET. Η δομή του CNFET μοιάζει με τη δομή ενός συμβατικού MOSFET, με τις πύλες αγωγιμότητας να διαχωρίζονται από ένα λεπτό διηλεκτρικό (Σχ. 6.2).



**Σχήμα 6.2:** Σχηματική απεικόνιση τομής ενός CNFET (Carbon Nanotube Field Effect Transistor) της IBM [144].

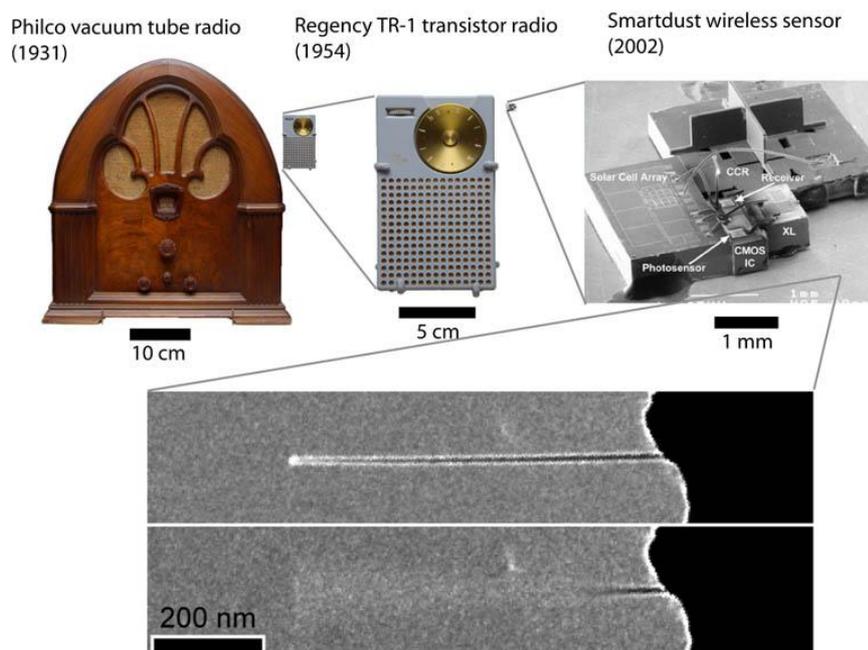
Τα CNFETs βρέθηκαν να έχουν 20 φορές μικρότερο switching resistance και 200 φορές μεγαλύτερη current-handling ικανότητα από τα MOSFETs. Επίσης επειδή η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στους MTNΣΑ μπορεί να υπερβαίνει το 1 $\mu$ m, τα CNFETs κανάλια εμφανίζουν περίπου βαλλιστικά χαρακτηριστικά μεταφοράς ηλεκτρονίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας στις συσκευές που θα χρησιμοποιούνται. Δηλαδή όταν εφαρμοσθεί αυτή η τεχνολογία οι συσκευές θα έχουν φάσμα συχνοτήτων εκατοντάδων GHz [144].

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η αντικατάσταση των τρανζίστορ πυριτίου στις μελλοντικές συσκευές είναι κάτι το αναμενόμενο αρκεί να δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες της εμπορικής βιωσιμότητας των νανοσωλήνων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μεγάλη πλαστικότητα των νανοσωλήνων είναι πολλά υποσχόμενη για την δημιουργία ευλύγιστων transistors σε φύλλο πλαστικού. Αυτά θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη και ως “ηλεκτρονικό δέρμα” στο εσωτερικό των αεροπλάνων, έτσι ώστε να μας δίνουν συνεχώς πληροφορίες για τη δομική συμπεριφορά του σκελετού και την κατάσταση ασφαλείας του (Σχ. 6.3). [145]



**Σχήμα 6.3:** Ευλύγιστα transistors από ΝΣΑ σε φύλλο πλαστικού.[145]

Μία ακόμα υλοποίηση των ΝΣΑ στο χώρο της ηλεκτρονικής είναι το ραδιόφωνο νανοσωλήνα το οποίο κατασκευάστηκε από τους Zettl et al.[146] του πανεπιστημίου του Berkeley το 2007. Ένας και μόνο νανοσωλήνας συντονίζεται στο ηλεκτρομαγνητικό σήμα που εκπέμπει κάποιος ραδιοφωνικός σταθμός, το ενισχύει, το μετατρέπει σε ηχητικό σήμα και το στέλνει σε ένα μεγάφωνο όπου μπορεί να ακουστεί καθαρά. Σύμφωνα με τους κατασκευαστές του, το νανοραδιόφωνο μπορεί να γίνει η βάση για πολλές εφαρμογές στην καθημερινότητα, όπως βοηθήματα για τη βαρηκοΐα, κινητά τηλέφωνα και ραδιόφωνα που να χωράνε ολόκληρα μέσα στον ακουστικό πόρο.

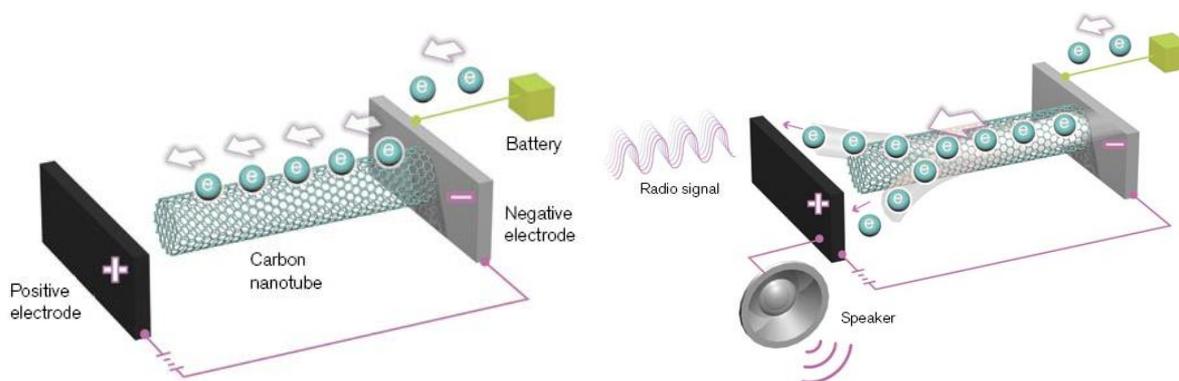


**Σχήμα 6.4:** Το νανοραδιόφωνο σε σύγκριση με τα συμβατικά ραδιόφωνα.

Ένα απλό ραδιόφωνο χαμηλής πιστότητας αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη: Μια κατάλληλη κεραία που συλλαμβάνει τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα των ραδιοφωνικών σταθμών, ένα σύστημα συντονισμού σε κάποιο συγκεκριμένο σταθμό, έναν ενισχυτή που αυξάνει την ένταση του σήματος και έναν αποδιαμορφωτή, που διαχωρίζει το ηχητικό σήμα από το φέρον κύμα μέσω του οποίου μεταδίδεται. Το ηχητικό σήμα (με μορφή ηλεκτρικού κύματος) μεταφέρεται σε κάποιο μεγάφωνο, όπου τελικά παράγεται ο ήχος που εκπέμφθηκε από το σταθμό. Ο νανοσωλήνας άνθρακα που είναι ο πυρήνας του νανοραδιοφώνου, αποδείχτηκε συνδυασμός τέτοιων εξαιρετικά ευνοϊκών χημικών, γεωμετρικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, ώστε όταν τοποθετήθηκε ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, αυτό το μικροσκοπικό στοιχείο πέτυχε και τις τέσσερις λειτουργίες που απαιτεί ένας ραδιοφωνικός δέκτης.

Οι Zettl et al. επέλεξαν ΠΤΝΣΑ επειδή ήταν ευκολότερο να προσαρμοστεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, λόγω μεγαλύτερου μεγέθους. Ο νανοσωλήνας που χρησιμοποίησαν αρχικά είχε μήκος 500 nm και διάμετρο 10 nm. Σε μικρή απόσταση από την ελεύθερη άκρη του τοποθέτησαν κοίλο ηλεκτρόδιο, ώστε εφαρμόζοντας μικρή διαφορά δυναμικού και αξιοποιώντας ένα κβαντομηχανικό φαινόμενο να πετύχουν ροή ηλεκτρονίων μέσα από το διάκενο ανάμεσα στην άκρη του νανοσωλήνα και το κοίλο ηλεκτρόδιο.

Σε ένα κανονικό ραδιόφωνο, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα επάγουν ένα ασθενές ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στην κεραία, η οποία παραμένει σταθερή. Οι νανοσωλήνες, όμως, είναι τόσο ευαίσθητοι και ελαφριοί, ώστε τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα που πέφτουν πάνω τους μπορούν να τους προκαλέσουν μηχανική ταλάντωση. Στο νανοκόσμο η βαρύτητα και η δύναμη της αδράνειας παίζουν ασήμαντο ρόλο, ενώ κυριαρχούν οι ηλεκτρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η ταλάντωση του νανοσωλήνα μεταβάλλει την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος εκπομπής πεδίου, κατά το οποίο ακόμα και μια μικρή διαφορά δυναμικού προκαλεί μεγάλη ροή ηλεκτρονίων από μια ακίδα σε κοντινό αντιηλεκτρόδιο. Έτσι ο νανοσωλήνας εκτός από κεραία λειτουργεί και ως ενισχυτής. Με κάποιες τροποποιήσεις, οι ερευνητές πέτυχαν τελικά να χρησιμοποιήσουν το νανοραδιόφωνο και ως πομπό με εμβέλεια αρκετών μέτρων (Σχ.6.5).[147]



**Σχήμα 6.5:** Ο τρόπος λειτουργίας και η διάταξη του νανοραδιοφώνου.[147]

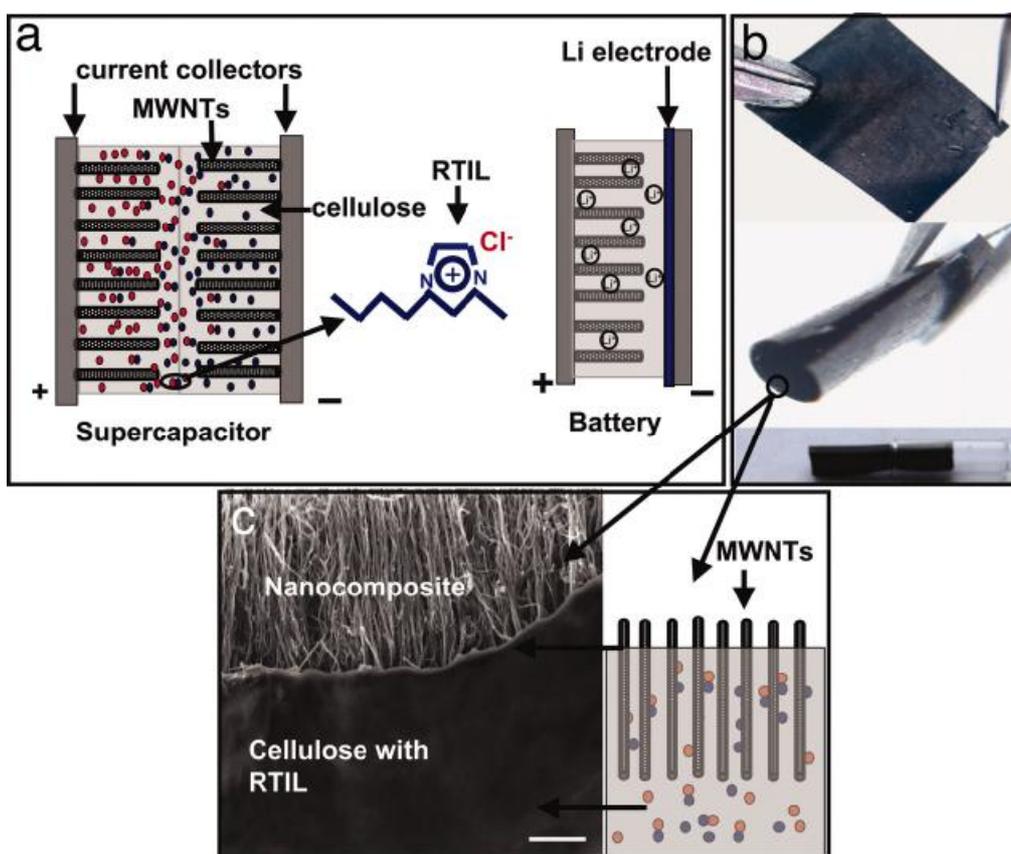
### 6.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ΝΣΑ λόγω της γεωμετρικής δομής και των καλών ηλεκτρικών και χημικών ιδιοτήτων που τους χαρακτηρίζουν, μπορούν να βρουν εφαρμογή ως ηλεκτρόδια στις μπαταρίες Li-ion, στους πυκνωτές και στα φωτοβολταϊκά. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου.

#### 6.3.1 Ως ηλεκτρόδια στις μπαταρίες Li-ion και ως πυκνωτές

Στις μπαταρίες Li-ion οι νανοσωλήνες χρησιμεύουν ως υλικό για τα ηλεκτρόδια ανόδου ή καθόδου ή και τα δύο. Η ταυτόχρονη ύπαρξη ΝΣΑ και αιθάλης που βρίσκεται στις μπαταρίες Li, αυξάνει την αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων ΝΣΑ και δίνει σταθερότητα στη δομή του ΝΣΑ κατά την επαναλαμβανόμενη φόρτιση και εκφόρτιση απορροφώντας και εκπέμποντας αντίστοιχα τα ιόντα Li.[148]

Οι ΝΣΑ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στη δημιουργία υπερπυκνωτών. Οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό είναι πολλοί ΠΤΝΣΑ διατεταγμένοι κάθετα επάνω σε ένα ελαστικό φύλλο κυτταρίνης  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Το φύλλο αυτό είναι ελαστικό και όσο και αν λυγίσει ή τυλιχθεί, επανέρχεται στην αρχική του μορφή. Οι ΠΤΝΣΑ επάνω στο φύλλο έχουν το ρόλο του ηλεκτροδίου και η κυτταρίνη που εφάπτεται σε αυτούς το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Οι πυκνωτές αυτής της μορφής υπολογίστηκε ότι έχουν χωρητικότητα περίπου 36 F/g. [149] (Σχ. 6.6)



**Σχήμα 6.6:** (a) Σχηματική απεικόνιση του υπερπυκνωτή και της μπαταρίας από ΝΣΑ. (b) Φωτογραφίες του νανოსύνθετου φύλλου ΠΤΝΣΑ-κυτταρίνης που επιδεικνύουν την ελαστικότητά του. (c) Εικόνα μικροσκοπίας SEM του φύλλου. [149]

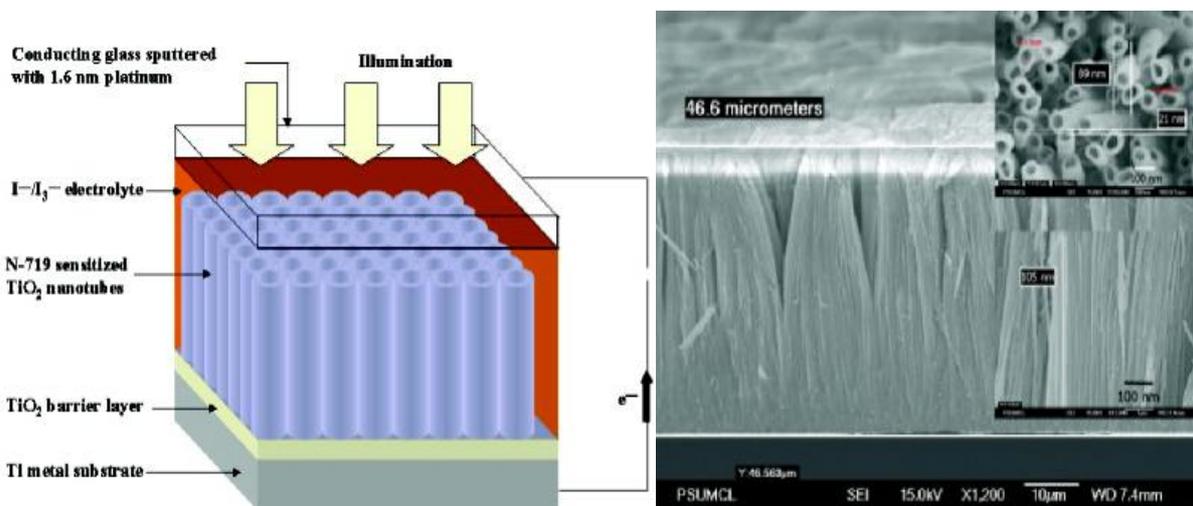
### 6.3.2 Ως υλικό στα φωτοβολταϊκά

Οι νανοσωλήνες είναι ένα καλό υλικό επίσης για την κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών κυψελών. Αυτό οφείλεται στη γεωμετρική τους δομή και στη βαλλιστική αγωγιμότητα που επιδεικνύουν, που τους καθιστά ιδανικούς για τη μεταφορά ηλεκτρονίων.

Οι οργανικές φωτοβολταϊκές συσκευές (OPVs) κατασκευάζονται από λεπτά φύλλα οργανικών ημιαγωγών, όπως πολυμερή και μικρομοριακά σύνθετα υλικά και έχουν τυπικό πάχος της τάξης των 100nm. Επειδή τα πολυμερή βασισμένα σε OPVs μπορούν να παρασκευαστούν με επικάλυψη ή εκτύπωση είναι μια ελκυστική και οικονομική λύση για την κάλυψη μεγάλων επιφανειών, όπως και ελαστικών πλαστικών επιφανειών.

Συνδυάζοντας τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των σύνθετων πολυμερών με την υψηλή αγωγιμότητα κατά μήκος των ΝΣΑ μπορούν να παραχθούν πολύ πιο αποδοτικά OPVs, ως εναλλακτική λύση των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων.[150]

Χάρη στην απλή διαδικασία παρασκευής, το χαμηλό κόστος παρασκευής και την υψηλή αποδοτικότητα υπάρχει πρόσθετο ενδιαφέρον για τις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψέλες (Dye-sensitized Solar Cells - DSSCs). Για αυτό το λόγο η περαιτέρω αύξηση της απόδοσης τους έχει απασχολήσει τους ερευνητές. Με την πρόοδο που έχει επιτευχθεί στην ανάπτυξη και παρασκευή των ΝΣΑ, υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για να κατευθύνουν τη ροή των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων. Για να βοηθήσουν οι ΝΣΑ τη μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου συλλογής μιας DSSC, χρειάζεται ένα δίκτυο από ΝΣΑ (διάταξη πολλών ΝΣΑ πάνω σε ένα φιλμ, Σχ. 6.7) που θα βοηθά στη συλλογή ημιαγωγικών σωματιδίων [151]. Οι Trancik et al. [152] κατασκεύασαν ένα φιλμ από ΠΤΝΣΑ το οποίο είναι διαφανές, είναι καλός αγωγός και είναι καταλύτης της αντίδρασης παραγωγής ηλεκτρισμού. Οι ηλιακές κυψέλες που δημιουργήθηκαν από ΝΣΑ αποδείχθηκε ότι παρουσιάζουν 50% περισσότερη απόδοση σε σύγκριση με τις συμβατικές κυψέλες διοξειδίου του τιτανίου.



**Σχήμα 6.7:** (Αριστερά) - Σχηματική απεικόνιση της ηλιακής κυψέλης DSSC από ΝΣΑ (Δεξιά) - Εικόνα μικροσκοπίας SEM από το φιλμ των ΠΤΝΣΑ. [153]

### 6.3.3 Ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζει σήμερα το υδρογόνο σαν καύσιμο, αλλά και γενικότερα σαν βιομηχανικό προϊόν, είναι αυτό της αποτελεσματικής και ασφαλούς αποθήκευσής του. Με την ανακάλυψη των ΝΣΑ, μια μεγάλη μερίδα της επιστημονικής κοινότητας κατεύθυνε σημαντικό μέρος της έρευνας της στην αποθήκευση υδρογόνου σε αυτά τα νανοδομημένα υλικά άνθρακα.

Η καμπυλότητα, η εσωτερική κοιλότητα καθώς και η μεγάλη ειδική επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα καθιστούν εφικτή την αντιστρεπτή αποθήκευση υδρογόνου σε αυτούς. Βιβλιογραφικά η πρώτη αναφορά σε αυτό το θέμα γίνεται το 1997 από τους Dillon et al. [154] και έκτοτε πολλές μελέτες έχουν γίνει σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και έχει υπολογιστεί πως το μέγιστο ποσό υδρογόνου που μπορεί να ροφηθεί σε έναν ΜΤΝΣΑ με εξωτερική ειδική επιφάνεια  $1315 \text{ m}^2/\text{g}$  είναι 3.3% της μάζας του [155]. Το ποσό αυτό ελαττώνεται σαν συνάρτηση του αριθμού των τοιχωμάτων του νανοσωλήνα. Επίσης η ποσότητα που ροφάται στην κοιλότητα του νανοσωλήνα είναι ανάλογη της διαμέτρου του, ενώ και πάλι είναι υψηλότερη στην περίπτωση των ΜΤΝΣΑ.

Οι κυριότερες θέσεις αποθήκευσης υδρογόνου σε ΝΣΑ που έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά είναι: (α). Στο εσωτερικό των ΝΣΑ. Το υδρογόνο σε αυτή τη περίπτωση μπορεί να σχηματίζει μονόστρωμα κυλινδρικής μορφής ή αλληπάλληλα ομοκεντρικά κυλινδρικά στρώματα. (β). Στην επιφάνεια των ΜΤΝΣΑ ή στην εξωτερική επιφάνεια των ΠΤΝΣΑ. (γ). Μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών των ΠΤΝΣΑ. Τότε, η ποσότητα του ροφημένου υδρογόνου δεν επηρεάζεται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα. (δ). Μεταξύ των νανοσωλήνων όταν αυτοί βρίσκονται υπό τη μορφή συστοιχίας. Αυτό είναι αρκετά σημαντικό διότι η συγκεκριμένη ιδιότητα κυρίως δίνει στους νανοσωλήνες καλύτερες αποθηκευτικές ιδιότητες από ότι τα απλά στρώματα γραφίτη. Για το διαχωρισμό των νανοσωλήνων της συστοιχίας απαιτούνται υψηλές πιέσεις. Τότε, το υδρογόνο εισχωρεί μέσα σε αυτή και προσροφάται από όλες τις εκτεθειμένες επιφάνειες άνθρακα.

Η προσρόφηση μοριακού υδρογόνου στα τοιχώματα ενός ΝΣΑ χαρακτηρίζεται από πολύ ασθενή ενέργεια δέσμευσης καθώς είναι μια τυπική μορφή Van der Waals αλληλεπίδρασης. Οι μηχανισμοί που περιγράφουν καλύτερα τη ρόφηση υδρογόνου στα νανοϋλικά άνθρακα εξηγούνται μέσω της φυσικής και χημικής προσρόφησης.



Κατά την φυσική του προσρόφηση, το υδρογόνο διατηρεί τη μοριακή του δομή και συγκρατείται από την εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων με δυνάμεις τύπου Van der Waals. Από την άλλη μεριά, κατά την χημική προσρόφηση υφίσταται διάσπαση σε άτομα και δημιουργεί χημικούς δεσμούς με τα άτομα του άνθρακά τους.

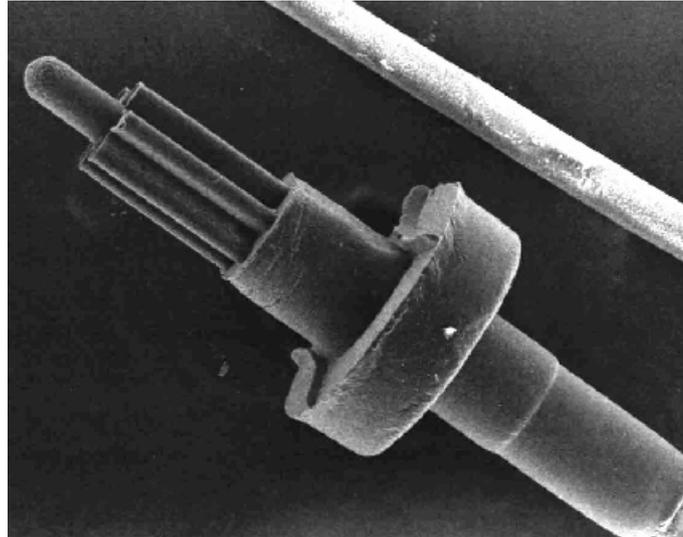
#### **6.4 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ**

Χάρη στις σημαντικές μηχανικές τους ιδιότητες οι ΝΣΑ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα άλλων υλικών βελτιώνοντας αξιοσημείωτα την αντοχή τους και μειώνοντας ταυτόχρονα το βάρος τους. Ενδεικτικά αναφέρεται πως ήδη χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αδιάβροχων υφασμάτων ινών, αλλά και στην κατασκευή αλεξίσφαιρων γιλέκων, ενώ χάρη και στις ηλεκτρικές ιδιότητές τους επιτρέπουν τον ηλεκτρονικό έλεγχο της κατάστασης αυτού που τα φορά, μετρώντας π.χ. την θερμοκρασία του σώματός του και τους παλμούς του.

Ακόμα ήδη χρησιμοποιούνται ως σύνθετο υλικό του τσιμέντου, στο οποίο προσδίδουν αύξηση στην αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ παρεμποδίζουν και την διεύρυνση των ρωγμών στη δομή. Επίσης, ως πρόσθετα στο πολυαιθυλένιο οδήγησαν στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του πολυμερούς κατά 30%.

Ιδιαίτερη εμπορική εφαρμογή των υλικών αυτών παρατηρείται στην κατασκευή αθλητικών ειδών, όπως ρακέτες του τένις, μπαστούνια του golf και του baseball, καθώς και στα μεταλλικά μέρη ποδηλάτων. Επίσης, το γεγονός ότι η προσθήκη νανοσωλήνων σε ένα υλικό το κάνει αγωγίμο βρίσκει εφαρμογή στην βιομηχανία αυτοκινήτων, όπου η παρουσία τους στα πλαστικά του μέρη επιτρέπει ακόμα και την ηλεκτροστατική βαφή τους.

Η πιο πρωτοποριακή όμως χρήση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα είναι σε διαστημικές εφαρμογές. Ήδη οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται από την NASA σε διαστημικά οχήματα προκειμένου και πάλι να βελτιωθεί η αντοχή τους με ταυτόχρονη ελάττωση του βάρους τους, ενώ προγραμματίζεται η χρησιμοποίησή τους για την κατασκευή του ανεγκυστήρα του διαστήματος. Τέλος οι ΝΣΑ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μηχανισμών και διατάξεων στο μέγεθος της νανοκλίμακας και μικροκλίμακας. Το μικρότερο γρανάζι στο κόσμο παράχθηκε αναμιγνύοντας ΝΣΑ με λιωμένο nylon και εγχέοντας τα σε ένα μικροσκοπικό καλούπι [157]. (Σχ. 6.8)



**Σχήμα 6.8:** Εικόνα μικροσκοπίας SEM που φαίνεται το μικρότερο λειτουργικό γρανάζι (από ΝΣΑ/nylon) διαμέτρου 0,1mm δίπλα σε μία ανθρώπινη τρίχα.[157]

#### 6.4.1 Ως ενισχυτικό μέσο σύνθετων υλικών

Τα τελευταία χρόνια οι ίνες κατασκευασμένες από υλικά όπως αλούμινα, ύαλο, καρβίδιο του πυριτίου και άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε σύνθετα. Όμως αυτές οι συμβατικές ίνες έχουν διαμέτρους δεκάδων μικρομέτρων και μήκη της τάξεως των χιλιοστόμετρων. Οι μηχανικές ιδιότητες είναι εντυπωσιακές, με τις ίνες άνθρακα να εμφανίζουν δυσκαμψία και αντοχή της τάξεως των 230-725 GPa και 1.5-4.8 GPa αντίστοιχα [157]. Τα τελευταία χρόνια, οι νανοϊνες άνθρακα παράγονται από την αέρια φάση με διαμέτρους της τάξεως των 100 nm και με μήκη μεταξύ 20 και 100  $\mu\text{m}$ . Αυτές οι μικρές διαστάσεις σημαίνουν ότι έχουν πολύ υψηλότερη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου από ότι οι συμβατικές ίνες άνθρακα, επιτρέποντας πολύ μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τις μήτρες των συνθέτων.

Αυτές τείνουν να έχουν εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες, με μέτρα ελαστικότητας της τάξεως των 100 – 1000 GPa και αντοχές μεταξύ 3 - 5 GPa [158]. Ωστόσο, το απόλυτο μηχανικά ενισχυτικό μέσο θα μπορούσε να είναι οι ΝΣΑ. Οι ΝΣΑ μπορούν να έχουν διαμέτρους που έχουν εύρος από 1 – 100 nm και μήκη μέχρι και χιλιοστόμετρα. Η πυκνότητα τους μπορεί να είναι χαμηλή ως  $\sim 1.3 \text{ g cm}^{-3}$  και το μέτρο ελαστικότητας τους είναι ανώτερο των άλλων ινών άνθρακα, με τιμές μεγαλύτερες του 1 TPa.

Από την άλλη πλευρά, η αντοχή τους είναι αυτό που τους διαχωρίζει από τα υπόλοιπα ενισχυτικά μέσα. Η υψηλότερη τιμή που έχει μετρηθεί για ένα ΝΣΑ είναι 53 GPa. Αυτή είναι μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από την υψηλότερη αντοχή των ινών άνθρακα. Ακόμα και ο ασθενής τύπος των ΝΣΑ έχει αντοχές των μερικών GPa.

Όμως ένας μεγάλος αριθμός εργασιών πρέπει να γίνει πριν μπορέσουμε να εκμεταλλευτούμε το μέγιστο των μηχανικών ιδιοτήτων των ΝΣΑ. Υπάρχουν τέσσερις απαιτήσεις για αποτελεσματική ενίσχυση. Αυτές είναι ο μεγάλος λόγος διαστάσεων, καλή διασπορά, ευθυγράμμιση και διεπιφανειακή μεταφορά τάσεων. Ο λόγος διαστάσεων πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος για να μεγιστοποιηθεί η μεταφορά φορτίου στους ΝΣΑ [157]. Αυτό είναι κρίσιμο για να βελτιωθεί η αντοχή και η δυσκαμψία του συνθέτου. Η διασπορά είναι πιθανά ένα περισσότερο θεμελιώδες ζήτημα. Οι νανοσωλήνες πρέπει να είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένοι σαν απομονωμένοι ο καθένας περιτυλιγμένος με πολυμερές. Αυτό είναι αναγκαίο για επιτύχουμε αποτελεσματική μεταφορά φορτίου στο δίκτυο των ΝΣΑ. Αυτό επίσης οδηγεί σε μια περισσότερη ομοιόμορφη κατανομή τάσεων και ελαχιστοποιεί την παρουσία των κέντρων συγκέντρωσης τάσεων.

Η ευθυγράμμιση είναι, κατά κάποιον τρόπο, λιγότερο κρίσιμο ζήτημα. Από γεωμετρική άποψη, η διαφορά μεταξύ του τυχαίου προσανατολισμού και του τέλει προσανατολισμού είναι πέντε τάξεων μεγέθους στο μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου [157]. Ενώ η ευθυγράμμιση είναι απαραίτητη για να μεγιστοποιήσουμε την αντοχή και την δυσκαμψία, δεν είναι πάντοτε ευεργετική. Τα ευθυγραμμισμένα σύνθετα έχουν πολύ ανισότροπες μηχανικές ιδιότητες. Στις ίνες, ωστόσο, η ευθυγράμμιση είναι ένας καλός τρόπος για να μεγιστοποιήσουμε την ενίσχυση.

Πιθανότατα η πιο σημαντική απαίτηση για ένα σύνθετο ενισχυμένο με ΝΣΑ είναι ότι οι εξωτερικές τάσεις που εφαρμόζονται σε ένα σύνθετο σαν σύνολο μεταφέρονται αποτελεσματικά στους ΝΣΑ, επιτρέποντας τους ένα δυσανάλογο καταμερισμό του φορτίου. Η τάση στον ΝΣΑ είναι ανάλογη της διατμητικής τάσης στο πολυμερές στην διεπιφάνεια, που είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης σε χαμηλές παραμορφώσεις [159]. Σε μερικές κρίσιμα εφαρμοζόμενες τάσεις, η διεπιφάνεια θα αστοχήσει. Σε αυτό το σημείο, η διατμητική τάση στο πολυμερές είναι γνωστή ως διεπιφανειακή διατμητική τάση (IFSS). Αυτή η παράμετρος ελέγχει την μέγιστη μεταφορά φορτίου στο ΝΣΑ.

Η διεπιφανειακή διατμητική αντοχή είναι μια σημαντική παράμετρος για κάθε σύνθετο ενισχυμένο με ίνες και πολλές μελέτες έχουν διατεθεί για αυτό. Ενώ η παρουσία της μεταφοράς φορτίου μπορεί να διαπιστωθεί με την φασματοσκοπία Raman η τάξη μεγέθους της IFSS είναι δύσκολο να μετρηθεί. Ένας αριθμός υπολογιστικών [159] και πειραματικών μελετών είχε αποτέλεσμα ένα μεγάλο εύρος τιμών που είναι μεταξύ 50–100 MPa. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλα αυτά τα αποτελέσματα είναι για μη-ομοιοπολικά διασυνδεδεμένα σύνθετα. Πολύ υψηλότερες τιμές αναμένονται όταν οι ΝΣΑ είναι ομοιοπολικά διασυνδεδεμένες στην μήτρα [159].

#### 6.4.1.1 Τεχνικές παρασκευής νανοσύνθετων πολυμερών

Οι τρέχουσες συμβατικές μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων υλικών που χρησιμοποιούν νανοσωλήνες ως την κύρια ενίσχυση είναι: η ανάμειξη τήγματος (melt blending), η ανάμειξη διαλυμάτων (solution mixing) και η απευθείας ανάμειξη (direct mixing). Κατά την ανάμειξη τήγματος, θερμοπλαστικά πολυμερή και νανοσωλήνες αναμειγνύονται και συμπιέζονται σε υψηλή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας μία υδραυλική πρέσα για να παραχθούν έτσι νανοσύνθετα υμένα. Η ανάμειξη διαλυμάτων μπορεί να περιλαμβάνει διάφορα στάδια: (α) διάλυση του πολυμερούς μήτρας σε ένα κατάλληλο διαλύτη για να παραχθεί το διάλυμα (β) διασπορά των νανοσωλήνων μέσα στο διάλυμα ώστε να παραχθεί το αιώρημα (γ) ανάμειξη του διαλύματος και του αιωρήματος και (δ) χύτευση του νέου μείγματος ώστε να επιτραπεί στον διαλύτη να εξαερωθεί ώστε να παραχθούν τα τελικά σύνθετα. Τέλος στην απευθείας ανάμειξη, οι νανοσωλήνες προστίθενται στη χαμηλούς ιξώδους προ-πολυμερισμένη μήτρα και ακολουθείται χύτευση σε κατάλληλο καλούπι και *in situ* πολυμερισμός.

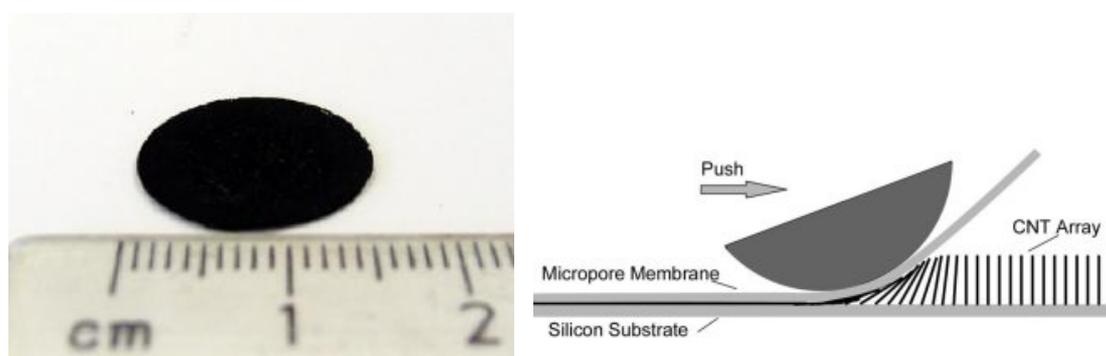
Κρίθηκε όμως αναγκαία και η χρήση μιας εναλλακτικής μεθόδου παρασκευής σύνθετων υλικών. Μία μέθοδο η οποία θα μπορούσε να προσφέρει: (α) ομοιόμορφη διασπορά νανοσωλήνων, (β) ικανοποιητική διεπιφανειακή πρόσφυση, (γ) υψηλή περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες. Έτσι προέκυψε η ιδέα του υμενίου επιφανειακά τροποποιημένων νανοσωλήνων (ή buckypaper) [160]. Η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών βασισμένη σε υμένα νανοσωλήνων περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

(α) Τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων, (β) Παρασκευή σταθερού αιωρήματος νανοσωλήνων, (γ) διήθηση του αιωρήματος για σχηματισμό του υμενίου νανοσωλήνων, (δ) διαβροχή του υμενίου νανοσωλήνων με ρητίνη, με εφαρμογή υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας σε φούρνο.

#### 6.4.1.2 Εφαρμογές buckypaper

Ένα αξιοσημείωτο υλικό που κατασκευάστηκε από τροποποιημένους ΝΣΑ είναι το Buckypaper (Σχ. 6.9), το οποίο είναι δυνατότερο από το ατσάλι και σκληρότερο από το διαμάντι. Το Buckypaper έχει το ένα δέκατο του βάρους του ατσαλιού και τη δυνατότητα να είναι έως και 500 φορές πιο δυνατό όταν τα φύλλα του στοιβάζονται για να δημιουργήσουν ένα σύνθετο υλικό. Έχει θερμική αγωγιμότητα παρόμοια με αυτή του ατσαλιού και ηλεκτρική αγωγιμότητα παρόμοια με αυτή του χαλκού.[161]

Πιθανές εφαρμογές βρίσκει στη πυροπροστασία όπου σκεπάζοντας ένα υλικό με ένα λεπτό φύλλο buckypaper αυξάνεται σημαντικά η αντοχή του στη φωτιά λόγω της ανάκλασης από το πυκνό, συμπαγές στρώμα των ΝΣΑ. Αν εκτεθεί σε ηλεκτρικό φορτίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον φωτισμό οθονών. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σαν μεμβράνη φίλτρου για να παγιδεύει μικροσωματίδια στον αέρα ή στα υγρά. Λεπτά φιλμ buckypaper μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προστατεύσουν ηλεκτρονικά κυκλώματα από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές στα αεροπλάνα. Μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί σαν επικάλυψη υλικών ως ασπίδα για αμυντική χρήση. Τέλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο για την ανάπτυξη βιολογικών ιστών και συνθετικών μυών.[162]



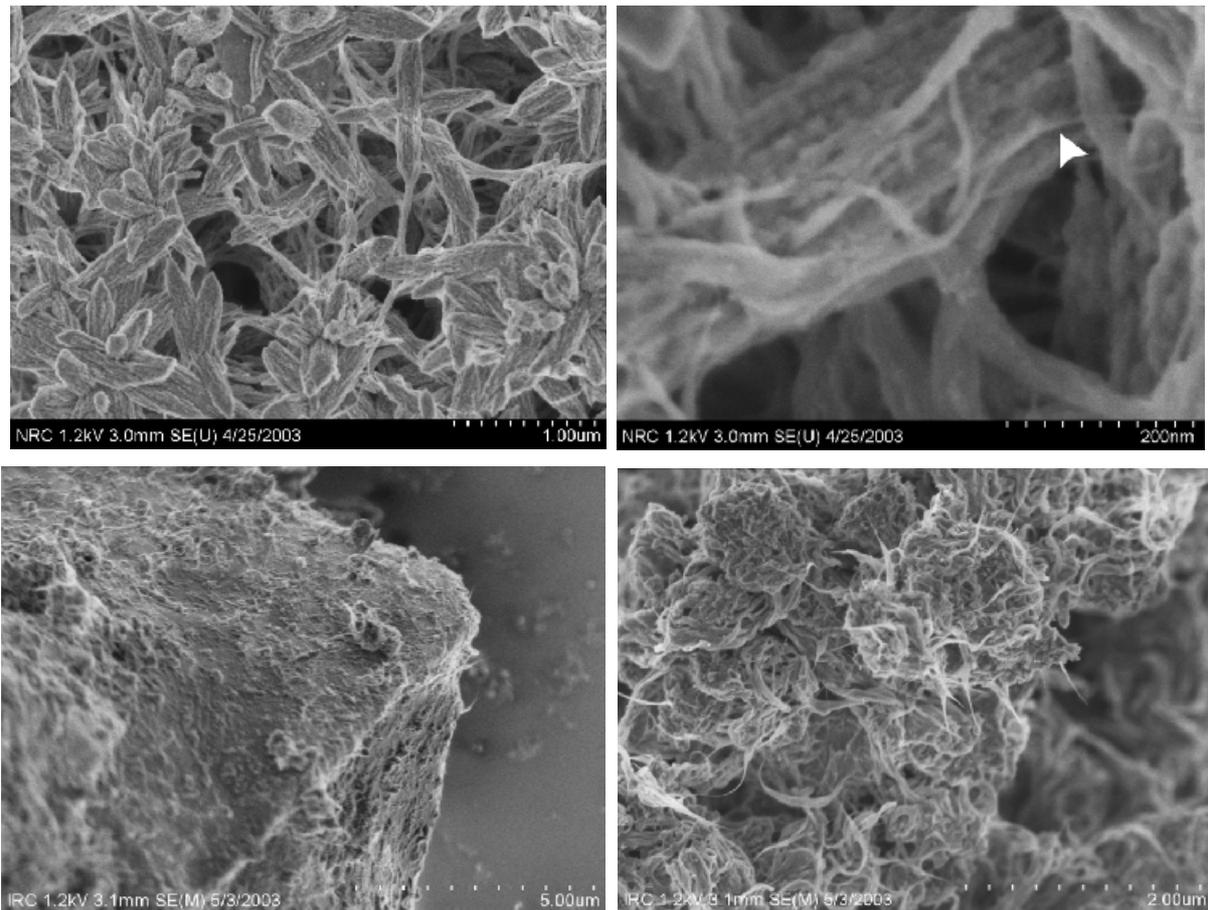
**Σχήμα 6.9:** Εικόνα ενός δίσκου buckypaper και ο τρόπος σχηματισμού του σύνθετου.[162]

### 6.4.2 Ως ενισχυτικό μέσο του σκυροδέματος

Το σκυροδέμα είναι το πιο σημαντικό δομικό υλικό του κατασκευαστικού τομέα. Ο όρος τσιμέντο ή τσιμεντοκονία αναφέρεται στη σκόνη που είναι ένα λεπτά διαμερισμένο ανόργανο υλικό που σε ανάμειξη με νερό σχηματίζει μια πάστα η οποία πήζει και σκληραίνει μέσω αντιδράσεων και διεργασιών ενυδάτωσης και μετά την σκλήρυνση επανακτά την αντοχή και την σταθερότητα ακόμα και μέσα στο νερό. Η χημική αντίδραση του τσιμέντου με το νερό (ενυδάτωση τσιμέντου) παράγει προϊόντα που έχουν χαρακτηριστικά πήξης και σκλήρυνσης. Ουσιαστικά η χημεία-τεχνολογία του σκυροδέματος είναι η χημεία της αντίδρασης μεταξύ του τσιμέντου και του νερού. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι όσο περισσότερο τσιμέντο (μέχρις ενός ορισμένου ορίου βέβαια) περιέχεται στην μονάδα όγκου του σκυροδέματος, εφόσον και οι λοιποί παράγοντες (ποιότητα και κοκκομετρική σύνθεση των αδρανών, ποσότητα νερού, μέθοδος διάστρωσης και συμπύκνωσης, κλπ.) παραμένουν σταθεροί, τόσο μεγαλύτερη αντοχή εμφανίζει το σκυροδέμα. Η αντοχή του σκυροδέματος όμως μπορεί να αυξηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό με τη χρήση ενισχυτικών πρόσθετων.

Οι ΝΣΑ έχουν διακριτά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά πρόσθετα, όπως η μεγαλύτερη αντοχή, η μεγάλη αναλογία μήκους-διαμέτρου και η μικρή διάμετρος που τους επιτρέπει να κατανέμονται πιο ομοιόμορφα στον όγκο του σκυροδέματος και να αντιδρούν διαφορετικά με αυτό. Λόγω της μικρής διαμέτρου που είναι πιο κοντά σε αυτή των στρωμάτων calcium silicate hydrate (C-S-H) του σκυροδέματος δημιουργούν διαφορετικούς μηχανισμούς δεσμών. Τέλος οι ΝΣΑ μπορούν να τροποποιηθούν έτσι ώστε να αντιδρούν χημικά με τα συστατικά του σκυροδέματος, οδηγώντας σε ένα σύστημα ελέγχου των ιδιοτήτων του σκυροδέματος.[163]

Όπως και με τα άλλα σύνθετα όμως, τα κυρίως προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν για τη κατασκευή ενός καλού ποιοτικά σύνθετου ΝΣΑ/σκυροδέματος, είναι η ομοιόμορφη κατανομή των ΝΣΑ μέσα σε αυτό και η δημιουργία των κατάλληλων δεσμών μεταξύ των δύο υλικών. Μία λύση που παρουσιάστηκε ήταν να διασκορπιστούν οι ΝΣΑ με υπέρηχους μέσα σε αιθανόλη και μετά να προστεθεί μέσα στο υγρό μίγμα το τσιμέντο, αφήνοντας στη συνέχεια να εξατμιστεί η αιθανόλη. Το υλικό που παράχθηκε ήταν ένα πορώδες “φύλλο” τσιμέντου/ΝΣΑ (Σχ.6.10).[163]

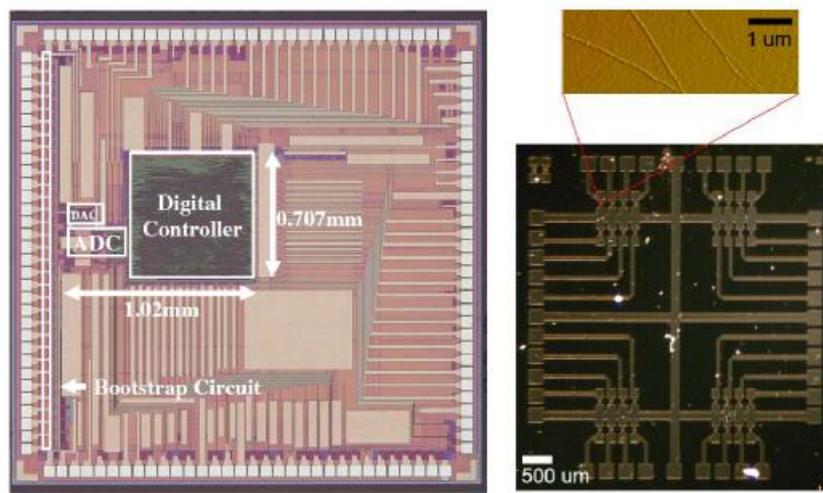


**Σχήμα 6.10:** Εικόνες μικροσκοπίας SEM του φύλλου ΝΣΑ/τσιμέντου μετά τους υπέρηχους. Στις πάνω φωτογραφίες φαίνονται οι κόκκοι του τσιμέντου ενώ κάτω έπειτα από μεγέθυνση φαίνονται οι ΝΣΑ στην άκρη ενός μεγάλου (αρ.) και ενός μικρού (δεξ.).[163]

## 6.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ΝΣΑ βρέθηκαν ότι μπορούν να λειτουργήσουν ως φίλτρα αέρος. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να φιλτράρουν το διοξείδιο του άνθρακα από εκπομπές φυτών σε κλειστούς χώρους ή στο καθαρισμό του αέρα σε κλειστούς χώρους ανθρώπινων συγκεντρώσεων. Επίσης, βρίσκουν εφαρμογή και σε φίλτρα νερού με τη μορφή μεμβρανών. Έχουν το κατάλληλο μέγεθος ώστε να επιτρέπουν τη διέλευση μορίων νερού, αλλά να εμποδίζουν μεγαλύτερα σωματίδια-μόρια όπως χλωριούχα άλατα, βακτήρια και ιούς. Τέλος μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στο πεδίο των χημικών αισθητήρων όπου ένα παράδειγμα περιγράφεται παρακάτω.

Ερευνητές του MIT (Taeg Sang et al.[164]) κατάφεραν να δημιουργήσουν από ΝΣΑ τον πιο ευαίσθητο ανιχνευτή - αισθητήρα θανατηφόρων ή επιβλαβών αερίων. Ο ανιχνευτής είναι τόσο ευαίσθητος ώστε μπορεί να ανιχνεύσει μόλις μερικά μέρη στο εκατομμύριο από μια αέρια ουσία. Οι ΝΣΑ είναι τακτοποιημένοι στη σειρά στην άκρη ορισμένων μικροηλεκτροδίων. Η ιδέα είναι να χρησιμοποιούνται οι νανοσωλήνες ως μικροσκοπικά σύρματα. Όταν μια ουσία εμφανισθεί στον χώρο και κάποιο μόριο της ουσίας συνδεθεί με την άκρη ενός από τους νανοσωλήνες στον ανιχνευτή, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νανοσωλήνα αλλάζει. Συγκεκριμένα για κάθε διαφορετικό μόριο ουσίας αλλάζει με διαφορετικό τρόπο. Έτσι τα μικροηλεκτρόδια μετρώντας τις διαφορές αγωγιμότητας, μπορούν να δώσουν στοιχεία στον ανιχνευτή για το ποιο αέριο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον οι ΝΣΑ είναι επικαλυμμένοι με μόρια τύπου αμίνης ούτως ώστε όταν ένα μόριο ενός αερίου συνδεθεί με τον νανοσωλήνα να αποσυνδέεται μετά από χιλιοστά του δευτερολέπτου, δίνοντας την δυνατότητα στον ανιχνευτή να είναι πάλι έτοιμος για να κάνει νέα μέτρηση. Ο ανιχνευτής είναι χαμηλού κόστους, και μπορεί να είναι τόσο μικρός ώστε να χωρά σε μια τσέπη, ή ακόμα και να τοποθετηθεί σε έναν μεγάλο χώρο για συνεχή παρακολούθηση. Ένα επίσης σημαντικό χαρακτηριστικό του είναι ότι η απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται για να λειτουργήσει είναι ελάχιστη, και συγκεκριμένα τόση, ώστε αν τροφοδοτηθεί με μια απλή μπαταρία, θα μπορούσε να δουλεύει για μια ζωή.[164]



**Σχήμα 6.11:** Φωτογραφία του πυρήνα του κυκλώματος CMOS του χημικού αισθητήρα που κατασκευάστηκε από τους Taeg Sang et al. του MIT (αριστερά). Ο επεξεργαστής του χημικού αισθητήρα από ΝΣΑ (δεξιά).[164]



## 6.6 ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Αν και ακόμα δεν έχει αποσαφηνισθεί πλήρως η τοξικότητα ή μη των ΝΣΑ, εντούτοις ήδη χρησιμοποιούνται σε ορισμένους τομείς της ιατρικής, όπως η θεραπεία κυττάρων μέσω ελεγχόμενης αποδέσμευσης γονιδίων. Μάλιστα, μια ομάδα ερευνητών από το πανεπιστήμιο της Τεργέστης ανέπτυξε ένα υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων/νευρώνων και απέδειξαν πως οι ΝΣΑ μπορούν άμεσα να διεγείρουν το εγκεφαλικό κύκλωμα και κατά συνέπεια να επαναφέρουν μια λειτουργία που χάθηκε λόγω νευρωνικής ζημιάς ή αλλοιωμένης δραστηριότητας νευρικών κυκλωμάτων [165].

Επίσης εξαιτίας της ευμετάβλητης δομής τους οι νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως μέσα για την μεταφορά φαρμάκων στο σώμα, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που σχετίζονται με τον καρκίνο. Οι νανοσωλήνες επιτρέπουν την ελεγχόμενη αποδέσμευση του φαρμάκου σε συγκεκριμένο σημείο, ελαττώνοντας έτσι και την δόση που πρέπει να λαμβάνει ο ασθενής και αυτό το επιτυγχάνουν με δύο τρόπους, είτε με το να είναι το φάρμακο προσκολλημένο πλευρικά ή πίσω από τον σωλήνα, είτε να είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό του [166].

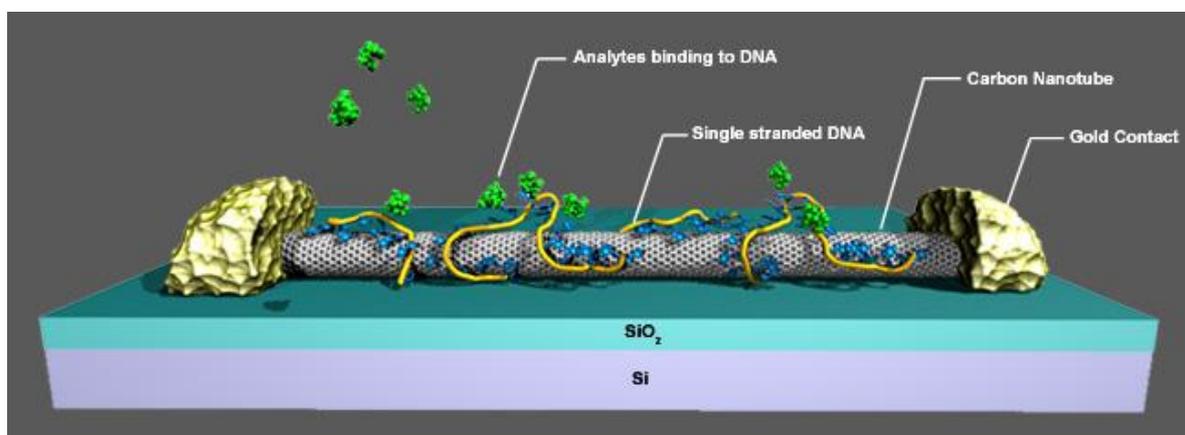
Η ιδιότητα των ΝΣΑ να φθορίζουν σε ένα μόνο μήκος κύματος ανάλογα με την διάμετρό τους, επιτρέπει με την χρήση ενός εύρους διαμέτρων ΝΣΑ, τον κάθε ένα για διαφορετικό στόχο, να πραγματοποιείται διάγνωση πολλαπλών παθήσεων με μία μόνο εξέταση.

### 6.6.1 Χρήση νανοσωλήνων ως βιοαισθητήρες

Οι βιοαισθητήρες αποτελούνται από ένα σύνθετο σύστημα ενόργανης ανάλυσης που περιλαμβάνει ένα βιολογικό ή βιολογικής προέλευσης αισθητήριο στοιχείο (π.χ. αντίσωμα, DNA, κύτταρο ή μικροοργανισμό), ενσωματωμένο ή στενά συνδεδεμένο με ένα φυσικοχημικό μετατροπέα σήματος. Ο συνήθης στόχος των βιοαισθητήρων είναι η ανίχνευση ή η μέτρηση μιας φυσικοχημικής μεταβολής που είναι σχετική με το μέγεθος ή τη δράση ενός αναλυτέου στοιχείου ή μίας ομάδας αναλυτών στοιχείων.

Η λειτουργία των βιοαισθητήρων βασίζεται σε συγκεκριμένες, πολύ ειδικές βιοαντιδράσεις κατάλυσης ή συγγένειας και ο σχεδιασμός τους συνδέεται κατά κύριο λόγο με τις τεχνικές καθήλωσης των βιολογικά ενεργών ουσιών και κατά δεύτερο λόγο με τον τύπο του μετατροπέα σήματος που θα χρησιμοποιηθεί, π.χ. ηλεκτροχημικός, οπτικός, θερμικός, μαγνητικός κ.λπ.[167]

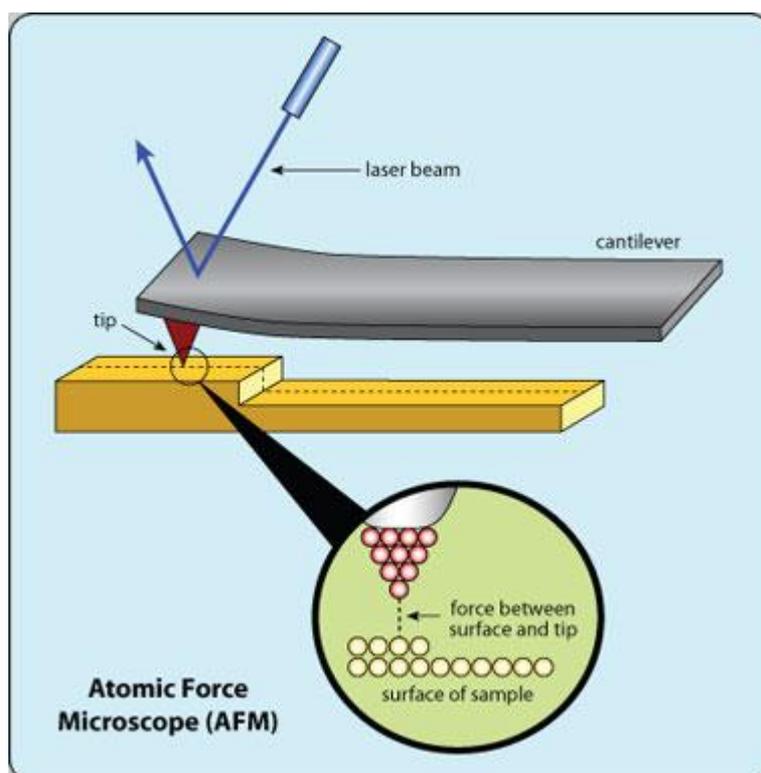
Ιδιαίτερα σημαντική είναι η μελέτη και η κατανόηση, σε μοριακό επίπεδο, της κινητικής των βιοαντιδράσεων, αλλά και του περιβάλλοντος λειτουργίας. Ιδανικά δομικά υλικά για εφαρμογές στους βιοαισθητήρες αποτελούν οι νανοσωλήνες, αφού μπορούν να προσλαμβάνουν με ευκολία ενεργές χημικές ομάδες στην πλευρική επιφάνειά τους που χρησιμεύουν ως υποδοχείς για την ανίχνευση χημικών ουσιών ή παθολογικών markers [167].



**Σχήμα 6.12:** Σχηματική απεικόνιση ενός βιοαισθητήρα από MTNΣΑ με λειτουργικό DNA συνδεδεμένο επάνω του. [168]

### 6.6.2 Χρήση νανοσωλήνων ως αισθητήρες στα μικροσκόπια

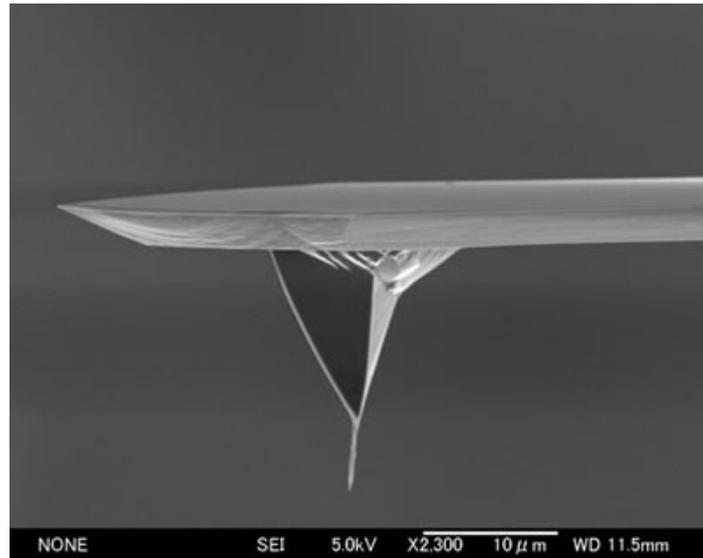
Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM – Atomic Force Microscope) (Σχ. 6.13) αποτελεί απαραίτητο εργαλείο λόγω της ικανότητας του να απεικονίζει και να χειρίζεται την ύλη, στην νανοκλίμακα, σε αέρα, ρευστό ή σε κενό. Επειδή μπορεί να αποκομίσει υψηλής ανάλυσης τοπογραφικές εικόνες σε υγρό περιβάλλον, το AFM είναι ένα σημαντικό εργαλείο στη δομική βιολογία και βιοφυσική. Το επίπεδο της ανάλυσης του AFM εξαρτάται απόλυτα από την κατασκευή της αισθητήριας ακίδας. Οι συμβατικές ακίδες κατασκευάζονται από πυρίτιο.[44]



**Σχήμα 6.13:** Τυπική διάταξη μικροσκοπίου AFM.[170]

Το πρώτο παράδειγμα χρήσης των ΝΣΑ ως αισθητήρες στα μικροσκόπια σάρωσης παρουσιάστηκε από την ερευνητική ομάδα του Smalley το 1996 [171]. Τα πρώτα δείγματα από τα οποία πάρθηκαν εικόνες, από AFM με αισθητήρα από ΝΣΑ μετά την παρουσίαση τους το 1996, ήταν DNA. Έπειτα ακολούθησαν εικόνες συμπλεγμάτων DNA – πρωτεϊνών, DNA – RNA, πρωτεϊνικά αντισώματα κ.α.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ιδανικοί ως υψηλής ανάλυσης αισθητήρες ακίδες για το AFM. Αυτό συμβαίνει λόγω του μικρού μεγέθους των ΝΣΑ και των εξαιρετικών μηχανικών ηλεκτρικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Επίσης λόγω της καλής μοριακής δομής των ΝΣΑ η αλληλεπίδραση μεταξύ ακίδας – δείγματος είναι καλύτερη από ότι με τις συμβατικές αισθητήριες ακίδες. Ανάλογα με τον τύπο ΝΣΑ (MTNΣΑ, ΠTNΣΑ ή δεσμίδα ΝΣΑ), το AFM παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά απεικόνισης και ιδιότητες. Παρόλο που οι ΝΣΑ αρχικά προορίζονταν για υψηλής ανάλυσης τοπογραφικές απεικονίσεις, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, οι χρήσεις τους επεκτείνονται πέρα από το συμβατικό AFM σχεδόν σε όλες τις οικογένειες των μικροσκοπίων σάρωσης (STM – scanning tunneling microscopy, NSOM – near field scanning optical microscopy κ.α.).[44]



**Σχήμα 6.14:** Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) όπου απεικονίζεται ο προσαρτημένος ΝΣΑ στο άκρο του αισθητήρα του AFM.[172]



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα Πτυχιακή Εργασία μελετήθηκαν οι Νανοσωλήνες άνθρακα ως προς την δομή τους, τις ιδιότητες τους, τους τρόπους παραγωγής και τις πιθανές εφαρμογές τους. Ο σκοπός της εργασίας είναι να εξεταστεί αυτό το εξαιρετικό υλικό, το οποίο έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον ερευνητών και επενδυτών και αναμένεται να έχει ένα λαμπρό μέλλον σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς.

Την τελευταία δεκαετία οι έρευνες έχουν δείξει ότι οι φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων είναι αξιοσημείωτες, όπως περιγράφονται και στα διάφορα κεφάλαια της εργασίας. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα πολύπλευρο υλικό αφού είναι ένα από τα πιο δυνατά υλικά ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει μεγάλη ελαστικότητα, έχει υψηλή αγωγιμότητα, είναι μικρό σε μέγεθος, είναι εξαιρετικά σταθερό και είναι πολύ ανθεκτικό σε ακραία χημικά περιβάλλοντα. Επίσης έχει τον μεγαλύτερο λόγο μήκους διαμέτρου στην φύση. Πολύ δύσκολα κάποιο άλλο υλικό μπορεί να ανταγωνιστεί τους νανοσωλήνες ως προς το εύρος των ιδιοτήτων τους. Η ικανότητα των νανοσωλήνων να γεφυρώνουν τον μοριακό κόσμο με τον μακρόκοσμο τους καθιστά πρωτοπόρους στην μελλοντική τεχνολογία.

Άλλα καινοτόμα υλικά όπως τα φουλερένια απέτυχαν στο να έχουν μεγάλο αντίκτυπο σε πρακτικές εφαρμογές. Απ' ότι φαίνεται όμως, από την πρόοδο των σύγχρονων ερευνών, η ιστορία των νανοσωλήνων πρόκειται να είναι πολύ διαφορετική. Οι ΗΠΑ, η Ευρώπη και η Ιαπωνία έχουν επενδύσει υπέρογκα ποσά στην ανάπτυξη εφαρμογών των νανοσωλήνων. Υπάρχουν ήδη υλοποιήσεις σε προϊόντα στην αγορά όπως π.χ. οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιούνται ως αισθητήριες ακίδες στο AFM και σε άλλα μικροσκόπια. Άλλες άμεσες εφαρμογές είναι η χρήση των νανοσωλήνων ως ενισχυτικά μέσα σύνθετων υλικών και σε ηλεκτρομηχανικές συσκευές. Η χρήση τους στην ηλεκτρονική και στον τομέα της ενέργειας ακόμα βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο και η μετάβαση από τα πρωτότυπα μέχρι τα εμπορικά προϊόντα είναι μερικά χρόνια μακριά.

Η ανάπτυξη των νανοσωλήνων για τη δημιουργία λειτουργικών συσκευών και δομών αντιμετωπίζει όμως και αρκετές προκλήσεις. Πρωτίστως, οι μηχανισμοί ανάπτυξης των νανοσωλήνων δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Έχοντας αυτόν τον περιορισμό δεν είναι εφικτό να αναπτυχθούν αυτές οι δομές με έναν ελεγχόμενο τρόπο. Έχουν σημειωθεί κάποιες επιτυχίες στην ανάπτυξη νανοσωλήνων με συγκεκριμένη διάμετρο, με τη ρύθμιση των συνθηκών ανάπτυξης. Συγκεκριμένα όμως για τις ηλεκτρονικές εφαρμογές που βασίζονται στην ηλεκτρονική δομή των νανοσωλήνων, η δυσκολία να επιλεγεί συγκεκριμένο μέγεθος και ελικοειδής δομή κατά την ανάπτυξη παραμένει μειονέκτημα. Επιπλέον αρκετές πιθανές εφαρμογές απαιτούν την ένωση νανοσωλήνων, μέσω της ενσωμάτωσης των τοπικών ατελειών στην κρυσταλλική δομή τους. Δεν υπάρχει όμως κάποιος ελεγχόμενος τρόπος μέχρι στιγμής για την δημιουργία συνδέσεων μεταξύ των νανοσωλήνων. Σύγχρονες έρευνες παρόλα αυτά υποδεικνύουν ότι είναι δυνατή η διασύνδεση τους μέσω ακτινοβολίας ηλεκτρονίων και συγκεκριμένων χειρισμών κατά την ανάπτυξη τους.

Για εφαρμογές όπως η ενίσχυση σύνθετων υλικών, όπου η δομή του νανοσωλήνα έχει μικρότερο αντίκτυπο στις τελικές ιδιότητες των σύνθετων, οι ποσότητες που μπορούν να παραχθούν είναι ακόμα μικρές για τα δεδομένα της βιομηχανίας. Δεν υπάρχουν διαθέσιμες τεχνικές κατά τις οποίες να μπορούν να παραχθούν νανοσωλήνες υψηλής καθαρότητας και ποιότητας σε ποσότητες κιλών. Επιπροσθέτως το κόστος τους είναι αρκετά υψηλό προς το παρόν για εμπορικές εφαρμογές. Το κόστος των νανοσωλήνων κυμαίνεται από 25€/g έως 200€/g ανάλογα με την καθαρότητα, το μήκος και το είδος. Παρόλα αυτά όμως πρέπει να τονιστεί ότι τα πρώτα χρόνια μετά την ανακάλυψη τους κόστιζαν έως και δύο φορές την τιμή του χρυσού ανά γραμμάριο, αλλά η τιμή τους έχει μειωθεί σημαντικά με τα χρόνια. Τα επόμενα χρόνια αναμένεται να είναι διαθέσιμοι σε τιμές μικρότερες των 100€/kg.

Παρόλο που οι νανοσωλήνες έχουν πολυάριθμες χημικές και βιοϊατρικές εφαρμογές δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως η τοξικότητα τους και αποτελεί αμφιλεγόμενο ζήτημα για τους ερευνητές. Η προσπάθεια του καθορισμού της τοξικότητας των νανοσωλήνων γίνεται επιτακτική καθώς η βιομηχανική τους αξιοποίηση είναι κάτι παραπάνω από αναμενόμενη.

Εν κατακλείδι συμπεραίνεται ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες το οποίο ως νέο υλικό αντιμετωπίζει κάποιες προκλήσεις που αναμένεται να ξεπεραστούν στο εγγύς μέλλον. Οι νανοσωλήνες υπόσχονται να ανοίξουν το δρόμο για νέες καινοτόμες εφαρμογές σε πολλούς τομείς.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N. Taniguchi, "On the Basic Concept of Nano-Technology", Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II British Society of Precision Engineering, (1974).
2. Lane R., Craig B., Babcock W., "Materials engineering with nature's building blocks", The Amptiac Newsletter 6, 31-36, (2002).
3. Διαδίκτυο: <http://www.britannica.com>
4. Cao G., "Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications", Imperial College Press, London (2004).
5. Διαδίκτυο: <http://www.research.ibm.com/pics/nanotech/defined.shtml>
6. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", Nature 318, 162, (1985).
7. Iijima S., "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature: 354: 56–58, (1991).
8. Διαδίκτυο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>
9. Ebbing Gammon, Γενική Χημεία, Εκδοτικός οίκος Π. Τραυλός, Έκτη έκδοση
10. F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao and A. F. Goncharov, "The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; Updated through 1994", Carbon 34 (2), 141-153, (1996).
11. M. S. Dresselhaus and M. Endo, "Relation of Carbon Nanotubes to Other Carbon Materials", Top. Appl. Phys. 80, 11–28 (2001).
12. Διαδίκτυο: [http://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous\\_carbon](http://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous_carbon)
13. Διαδίκτυο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite>



14. T.D.Burchell, "Carbon Materials for Advanced Technologies", Pergamon (1997).
15. Διαδίκτυο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Diamond>
16. Διαδίκτυο: [http://www.nanoprinttech.com/nano\\_info.html](http://www.nanoprinttech.com/nano_info.html)
17. "Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of large carbon clusters". Hammond, George Sims 1921, Kuck, Valerie J. 1939, American Chemical Society, Wiley –VCH, (1992).
18. Διαδίκτυο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerenes>
19. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, "Solid C<sub>60</sub>: A new form of carbon", Nature 347, 354, (1990).
20. S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature 363, 603 (1993).
21. Διαδίκτυο: <http://www.physics.bc.edu/EMXRD/index.html>
22. Διαδίκτυο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanofiber>
23. Merkulov V. I., Hensley D. H., Melechko A. V., Guillorn M. A., Lowndes D. H., Simpson M. L., "Control Mechanisms for the Growth of Isolated Vertically Aligned Carbon Nanofibers", J. Phys. Chem. B, 106, 10570, (2002).
24. A. V. Rode, S. T. Hyde, E. G. Gamaly, R. G. Elliman, D. R. McKenzie and S. Bulcock, "Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation", Appl. Phys. A 69, S755–S758 (1999).
25. A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy, J. G. Fitz Gerald, S. T. Hyde, R. G. Elliman, B. Luther-Davies, A. I. Veinger, J. Androulakis and J. Giapintzakis, "Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam", Phys. Rev. B 70, 054407 (2004).
26. A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy, J. G. Fitz Gerald, S. T. Hyde, R. G. Elliman, B. Luther-Davies, A. I. Veinger, J. Androulakis and J. Giapintzakis, "Strong paramagnetism and possible ferromagnetism in pure carbon nanofoam produced by laser ablation", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290 –291, 298–301, (2005).

27. Περιοδικό Scientific American, Ελληνική έκδοση, Ιούνιος (2004).
28. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons, P.J.F. Harris, Philosophical Magazine, Vol. 84, No. 29, 3159–3167, 2003, 11 October (2004).
29. Διαδίκτυο: [http://en.wikipedia.org/wiki/Glassy\\_carbon](http://en.wikipedia.org/wiki/Glassy_carbon)
30. Esko I. Kauppinen, Albert G. Nasibulin, Peter V. Pikhitsa, Hua Jiang, David P. Brown, “A novel hybrid carbon material”, Nature Nanotechnology 2 (3): 156 – 161, (2007).
31. M. Monthieux and V. L. Kuznetsov, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, Carbon 44, 1621, (2006).
32. W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, “An unusual form of carbon”, Nature 171, 756, (1953).
33. M. Hillert and N. Lange, “The structure of graphite filaments”, Zeitschrift fur Kristallographie 111, S24, (1958).
34. H. P. Boehm, “Carbon from carbon monoxide disproportion on nickel and iron catalysts: morphological studies and possible growth mechanism”, Carbon 11, 583 (1973).
35. H. P. Boehm, “The first observation of carbon nanotubes”, Carbon 35, 581 (1997).
36. R. T. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, I. S. Feates and R. J. Waite, “Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene”, J. Catal. 26, 51, (1972).
37. R. T. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas and R. J. Waite, “Formation of filamentous carbon from Iron, Cobalt and Chromium catalyzed decomposition of acetylene”, J. Catal. 30, 86, (1973).
38. G. G. Tibbett, “Why are carbon filaments tubular”, J. Crystal Growth 66, (1984).
39. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, Nature 363, 605 (1993).

40. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Academic Press, 965. ISBN 0-12-221820-5, p.64, (1996).
41. Terrones M. et al, Phil. Trans. Royal. Soc. A, 354, 2055, (1996).
42. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen and C. N. R. Rao, "Single – walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene – organometallic mixtures", Chem. Phys. Lett. 293, 47, (1998).
43. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, "Carbon Fibers Based on C<sub>60</sub> and Their Symmetry", Phys.Rev.B, vol. 45, no. 11, pp. 6234-6242, (1992).
44. Michael J. O'Connell "Carbon Nanotubes: Properties and Applications", Published by CRC Press, Taylor & Francis Group, p.360, (2006).
45. Διαδίκτυο: <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTbasics1.htm>
46. a) Saito R. et al, Physical Review B, 46, 1804 (1992), b) Saito R. et al, Applied Physics Letters, 60, 2204 (1992), c) Hamada N. et al, Physical Review letters, 68, 1579, (1992).
47. M. S. Dresselhaus, Ph. Avouris, "Introduction to carbon materials research", Top. Appl. Phys. 80, 1 (2001).
48. Διαδίκτυο: <http://www.natureasia.com/asia-materials>
49. H. Terrones, M. Terrones, E. Hernandez, N. Grobert, J.-C. Charlier, and P.M. Ajayan, "New metallic allotropes of planar and tubular carbon", Physical Review Letters 84, 1716-1719, (2000).
50. Coleman J.N., Curran S., Dalton A.B., Davey A.P., McCarthy B., Blau W., Barklie R.C., "Percolation-dominated Conductivity in a Conjugated-Polymer-Carbon-Nanotube Composite", Physical Review B: 58: 7492, (1998).
51. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", London: Imperial College Press, (1998).
52. Tsuneya Ando, "The electronic properties of graphene and carbon nanotubes", Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, NPG Asia Materials Volume 1, Issue 1, (2009).

53. Σ.Η. Παπαδόπουλος, “Φυσική Στερεάς Κατάστασης”, Τόμος Ι, 3η Έκδοση. Κρυσταλλικές Δομές (pp 47-82), Αθήνα (2003).
54. Διαδίκτυο: <http://spectrum.ieee.org>
55. R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, “Electronic structure of double-layer graphene tubules”, J. Appl. Physics 73,494, (1993).
56. J.C. Charlier and J.P. Michenaud, “Energetics of multilayered carbon tubules”, Phys. Rev. Lett. 70,1858, (1993).
57. P. Lambin, L. Phillippe, J.C. Charlier and J.P. Michenaud, “Electronic band structure of multilayered carbon tubules”, Comp. Mat. Sci. 2,350 (1994).
58. Rochefort A., “Electrical and mechanical properties of distorted carbon nanotubes”, Physical Review B: 60: 13824, (1999).
59. Thess A., Lee R., Nikolaev P., “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”, Science: 273: 483, (1996).
60. Tans J., Verschueren ARM, Dekker C., “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube”, Nature: 393: 49-52, (1998).
61. Kang I., Heung Y.Y., Kim J.H., Lee J.W., Gollapudi R., Subramaniam S., S. Narasimhadevara S, D. Hurd, G. R. Kirikera, V. Shanov, M. J. Schluz, D. Shi, J. Boerio, S. Mall, M. R.-Wren, “Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials”, Composites: Part B: 37: 382-394, (2006).
62. Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M., “Reliability and current capacity of carbon nanotubes”, Applied Physics Letters: 79:1172, (2001).
63. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang and W. A. de Heer, “Carbon nanotube quantum resistor”, Science 280, 1744, (1998).
64. S. Sanvito, Y. K. Kwon, D. Tomanek, C. J. Lambert, “Fractional quantum conductance in carbon nanotubes”, Phys. Rev. Lett. 84 (9), 1974, (2000).
65. Διαδίκτυο: [www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties](http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties)

66. H. Dai, "Carbon nanotubes: opportunities and challenges", *Surface Science* 500, p.218-241, (2002).
67. Hughes MP, "AC Electrokinetics: applications for nanotechnology", *Nanotechnology*, 11:124–32, (2000).
68. Baughman R.H., Cui C., Zakhidov A.A., Iqbal Z., Barisci J.N., Spinks G.M. et al. "Carbon nanotube actuators", *Science* ;284(5418):1340–4, (1999).
69. Tomblor T.W., Zhou C., Alexseyev L., Kong J., Dai H., Liu L. et al. "Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation", *Nature* ;405:769–72, (2000).
70. Kral P., Shapiro M., "Nanotube electron drag inflowing liquids", *Phys Rev Lett* ;86:131–4, (2001).
71. Ado Jorio, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus, "Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis. Structure, properties and applications", (Eds.) Springer p.720, ISBN:978-3-540-72864-1, (2008).
72. Διαδίκτυο: <http://www.nasa.gov>
73. Boris Yakobson, Richard Smalley, "Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond", published in the July-August issue of *American Scientist*, (1997).
74. Min-Feng Yu, Bradley S. Files, Sivaram Arepalli, and Rodney S. Ruoff, "Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties", *Physics Review Letter* 84, 5552–5555, January (2000).
75. Jie Han, M. P. Anantram, R. L. Jaffe, J. Kong and H. Dai, "Observation and modeling of single-wall carbon nanotube bend junctions", *Physical Review B*, volume 57, number 23, June (1998).
76. Ernesto Joselevich, "Twisting Nanotubes: From Torsion to Chirality", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, *ChemPhysChem*, 7, 1405 – 1407, (2006).
77. Jian-Ming Lua, Chi-Chuang Hwanga, Qu-Yuan Kuoc, Yun-Che Wangc, "Mechanical buckling of multi-walled carbon nanotubes: The effects of slenderness ratio", *ScienceDirect, Physica E* 40 1305–1308 (2008).

78. L. Van Hove, "The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal", *Phys. Rev.* 89, 1189–1193, (1953).
79. Διαδίκτυο:[http://en.wikipedia.org/wiki/optical\\_properties\\_of\\_carbon\\_nanotubes](http://en.wikipedia.org/wiki/optical_properties_of_carbon_nanotubes)
80. Y. Miyauchi et al. "Cross-Polarized Optical Absorption of Single-Walled Nanotubes Probed by Polarized Photoluminescence Excitation Spectroscopy". *Physical Review B* 74: 205440 ,(2006).
81. M. E. Itkis et al. "Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Journal of the American Chemical Society* 127 (10): 3439, (2005).
82. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba. "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes". *Synthetic Metals* Vol.103: 2555–2558, (1999).
83. W. H. Weber, R. Merlin. "Raman Scattering in Materials Science". Springer (2000).
84. H. Kuzmany, M. Hulman, R. Pfeiffer and F. Simon, V.N. Popov and P. Lambin (eds.), "Raman Scattering of Carbon Nanotubes", *Carbon Nanotubes*, 89–120, Springer, (2006).
85. Διαδίκτυο: <http://www.nanophoton.jp/eng>
86. Διαδίκτυο: [http://en.wikipedia.org/wiki/Raman\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy)
87. Hone J., "Phonons and thermal properties of carbon nanotubes". In "Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications" (ed. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus & Ph. Avouris), pp. 273–286. Springer Series in Topics in Applied Physics, vol. 80. Springer, (2001).
88. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P.L., "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes", *Physical Review Letter*, 8721, (2001).
89. Bradley, K., Jhi, S.-H., Collins, P. G., Hone, J., Cohen, M. L., Louie, S. G. & Zettl, A. "Is the intrinsic thermoelectric power of carbon nanotubes positive?" *Phys. Rev. Lett.* 85, 4361–4364, (2000).

90. Lamc W. James et al. "A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks", *Critical Reviews in Toxicology*. 36(3):189-217 March, (2006).
91. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, "Chemistry of carbon nanotubes", *Chemical Review*.106, pp1105-1136, (2006).
92. Mehrez TJ, Guo H, Wang J, Roland C., "Carbon nanotube based magnetic tunnel junctions", *Physical Review Letter*: 84(11): 2682–2685, (2000).
93. PH.Lambin, A.A Lucas, J.C Charlier: J., "Physics Chemistry Solids" 58, pp1833-1837, (2001).
94. M.Sammalkorpi, A Krasheninnikov, A.Kuronen, K.Nordlund and K.Kaski, "Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancy-like defects", *Physical Reviw B* 70, p 81, (2004).
95. A.V Okotrub, A.V,Gusel'nikov and L.G. Bulusheva "Dependence of electronic structure peculiarities of carbon nanotubes on diameter and presence of defects". pp 321-326 Springer Publisher, (2009).
96. T. W. Ebbessen and P. M. Ajayan, "Large scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature* 358, 220, (1992).
97. M. Paradise and T. Goswami, "Carbon nanotubes: Production and industrial applications", *Materials and Design* 28, 1477, (2007).
98. P. J. F. Harris, "Carbon nanotubes and related structures: New materials for the Twenty – first century", Cambridge University Press, (2001).
99. V. P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X. K. Wang, A. Yee, J. B. Ketterson and R. P. H. Chang, "Buckytubes and derivatives: their growth and implications for buckyball formation", *Science* 259, 1601, (1993).
100. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt - catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature* 363, 605, (1993).

101. G. H. Taylor, J. D. Fitz Gerald, L. Pang and M. A. Wilson, "Cathode deposits in fullerene formation – microstructural evidence for independent pathways of pyrolytic carbon and nanobody formation", *J. Crystal Growth* 135 (1 – 2), 157 (1994).
102. W. K. Maser, E. Munoz, A. M. Benito, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret and J. – L. Sauvajol, "Production of high density single walled nanotubes material by a simple laser – ablation method", *Chem. Phys. Lett.* 292, 587, (1998).
103. B. I. Yakobson and R.E. Smalley, *American Scientist* 85, 324, (1997).
104. P. C. Eklund, B. K. Pradhan, U. J. Kim, Q. Xiong, J. E. Fischer, A. D. Friedman, B. C. Holloway, K. Jordan and M. W. Smith, "Large scale production of single walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser", *Nano Letters* 2 (6), 561, (2002).
105. C. Journet and P. Bernier, "Production of carbon nanotubes", *Appl. Phys. A* 67, (1998).
106. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. R. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fiascher and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science* 273, 483, (1996).
107. M. L. Terranova, V. Sessa and M. Rossi, "The world of carbon nanotubes: an overview of CVD growth methodologies", *Chem. Vap. Depos.* 12, 315, (2006).
108. H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition", Noyes Publications, Park Ridge, (1992).
109. P. L. Walker, J.F. Rakszawski and G. R. Imperial, "Carbon formation from carbon monoxide – hydrogen mixtures over iron catalysts. Properties of carbon formed", *J. Phys. Chem.* 63 (2), 133, (1959).
110. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. W. Kroto, "The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)", *J. Phys. Chem. Solids* 54 (12), 1841, (1993).



111. M. Jose – Yacaman, M. Miki – Yoshida and L. Rendon, “Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure”, Appl. Phys. Lett. 62 (6), 657 (1993).
112. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, “Single – wall nanotubes produced by metal catalyzed disproportionation of carbon monoxide”, Chem. Phys. Lett. 260, 471, (1996).
113. R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, “Carbon nanotubes by the metallocene route”, Chem. Phys. Lett. 267, 276, (1997).
114. Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen, M. Sennett, H. Gibson and Z. F. Ren, “Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes”, Appl. Phys. A 74, 387, (2002).
115. M. Chen, C. M. Chen and C. F. Chen, “Preparation of high yield multi – walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature”, J. Mater. Sci. 37, 3562, (2002).
116. J. H. Han, W. S. Yang, J. B. Yoo and C. Y. Park, “Growth and emission characteristics fo vertically well – aligned carbon nanotubes grown on glass substrate by hot filament plasma – enhanced chemical vapor deposition”, J. Appl. Phys. 88 (12), 7363, (2000).
117. N. Satake, G. H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, H. Ishida, K. Tohji and K. Motomiya, “Production of carbon nanotubes by controlling radiofrequency glow discharge with reactive gases”, Physica B 323, 290, (2002).
118. M. Meyyappan, Lance Delzeit, Alan Cassell and David Hash, “Carbon nanotube growth by PECVD”, Institute of physics publishing, Plasma Sources Science and Technology, 12 205–216, (2003)
119. Διαδίκτυο: <http://sanjayk.ram.googlepages.com/pdp>
120. J. B. Park, G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, D. Kim, S. Y. Choi, J. H. Lee and K. L. Cho, “Characterization of Fe – catalyzed carbon nanotubes growth by thermal chemical vapor deposition”, J. Crystal Growth 244, 211, (2002).

121. Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu and G. Gu, "The large – scale production of carbon nanotubes in a nano – agglomerate fluidized – bed reactor", Chem. Phys. Lett. 364, 568, (2002).
122. C. J. Lee, S. C. Lyu, H. W. Kim, C. Y. Park and C. W. Yang, "Large – scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method", Chem. Phys. Lett. 359, 109, (2002).
123. G. Tibbetts, D. W. Gorkiewvzz and R. L. Alig, "A new reactor for growing carbon fibers from liquid and vapor phase hydrocarbons", Carbon 31 (5), 809, (1993).
124. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low – temperature synthesis of high purity single walled carbon nanotubes from alcohol", Chem. Phys. Lett. 360, 229, (2002).
125. Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi and S. Maruyama, "Direct synthesis of single – walled carbon nanotubes on silicon and quartz – based systems", Jpn J. App. Phys. 43 (3), 1221, (2004).
126. M. Daenen (N), R.D. de Fouw (ST), B. Hamers (ST, Treasurer), P.G.A. Janssen (ST), K. Schouteden (N), M.A.J. Veld (ST, Project Manager), "The Wondrous World of Carbon Nanotubes", Eindhoven University of Technology, February (2003).
127. R. T. K. Baker, "Catalytic growth of carbon filaments", Carbon 27 (3), 315, (1989).
128. R. S. Wagner and W. C. Ellis,m "Vapor – liquid – solid mechanism of single crystal growth", Appl. Phys. Lett. 4 (5), 89 (1964).
129. H. Kanzow and A. Ding, "Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid-metal particles", Phys. Rev. B 60 (15), 11180, (1991).
130. P. M. Ajayan and T. W. Ebbesen, "Nanometre – size tubes of carbon", REP. Prog. Phys 60, 1025, (1997).
131. G. G. Tibbett, "Why are carbon filaments tubular", J. Crystal Growth 66, 632, (1984).

132. Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai and M. Kumar, "Growing carbon nanotubes", *Materials Today* 22, (2004).
133. C. H. See and A. T. Harris, "A review of carbon nanotube synthesis via fluidized – bed chemical vapour deposition", *Int. Eng. Chem. Res.* 46, 997, (2007).
134. S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey and F. Derbyshire, "Model of carbon nanotube growth through chemical vapour deposition", *Chem. Phys. Lett.* 315, 25, (1999).
135. Y. Shibuta and S. Maruyama, "Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method", *Chem. Phys. Lett.* 382, 381, (2003).
136. Kim Bolton, Feng Ding and Arne Rosén, "Atomistic Simulations of Catalyzed Carbon Nanotube Growth", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.6, 1211–1224, (2006).
137. Endo M., Iijima S., Dresselhaus M.S., "Carbon Nanotubes", Pergamon, Oxford, UK, (1996).
138. Tanaka K., Yamabe T., Fukui K., "The science and technology of carbon nanotubes", Elsevier, Oxford, UK, (1999).
139. Bhushan M., Springer "Handbook of Nanotechnology", Springer, Heidelberg, Germany, (2004).
140. Roche S., Salvétat J.P., "Understanding CNT. From Basics to Applications", Springer, New York, USA, (2006).
141. Ebbesen TW, "Carbon Nanotubes. Preparation and Properties", CRC Press, New York, USA, (2000).
142. Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer, "Carbon Nanotubes - the Route toward Applications", *Science magazine*, VOL 297, 2 August, (2002).
143. Ph. Avouris, P. G. Collins, M. S. Arnold, "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown", *Science* 292, 706, (2001).
144. Διαδίκτυο: <http://www.research.ibm.com>

145. Διαδίκτυο: <http://www.sciencedaily.com>
146. A. Zettl, K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, University of California at Berkeley , Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, (2007).
147. Διαδίκτυο: <http://www.edugate.gr>
148. Διαδίκτυο: <http://www.unidym.com>
149. Victor L. Pushparaj, Manikoth M. Shaijumon, Ashavani Kumar, Saravanababu Murugesan, Lijie Ci, Robert Vajtai, Robert J. Linhardt, Omkaram Nalamasu, and Pulickel M. Ajayan, “Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper”, PNAS, 13574–13577, vol. 104, August 21, (2007).
150. Landi, B. J.; Raffaele, R.P.; Castro, S.L.; Bailey, S.G., “Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells”. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 13 (2): 165–172, (2005).
151. Robel, Istvan; Bunker, Bruce A.; Kamat, Prashant V., “Single-walled carbon nanotube-CdS nanocomposites as light-harvesting assemblies: Photoinduced charge-transfer interactions”, Advanced Materials 17 (20): 2458–2463, (2005).
152. Jessika E. Trancik, Scott Calabrese Barton, and J. Hone, “Transparent and Catalytic Carbon Nanotube Films”, Nano Letter 8, 982 (2008).
153. Craig Grimes and Karthik Shankar, “Titanium dioxide nanotube arrays improve solar cells”, Pennsylvania State University, SPIE Newsroom (<http://spie.org>), 20 June (2008).
154. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, “Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes”, Nature 386, 377, (1997).
155. L. Schlapbach and A. Zuttel, “Hydrogen – storage materials for mobile applications”, Nature 414, 353, (2001).
156. Morinobu Endo, Takuaya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones and Milred S. Dresselhaus. “Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century”, Phil. Trans. Royal Society Lond. A 362, 2223–2238, (2004).

157. W. D. Callister, Jr., "Materials Science and Engineering: An Introduction", 6th ed., Wiley, New York, (2003).
158. G. G. Tibbetts, C. P. Beetz, J. Phys. D: Applied Physics , 20, 292., (1987).
159. S. J. V. Frankland, A. Caglar, D. W. Brenner, M. Griebel, J. Phys. Chem. B , 106, 3046., (2002).
160. "Buckypaper: stronger than steel, harder than diamonds", PHYSorg.com. 20 Oct (2005).
161. Wang D., Song P.C., Liu C.H., Wu W., Fan S.S., "Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes", Nanotechnology 19, (2008).
162. Διαδίκτυο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Buckypaper>
163. Makar, J.M. and Beaudoin, J.J., "Carbon nanotubes and their application in the construction industry", NRC-CNRC publications (<http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/index.html>), pp. 331-341, June (2003).
164. Taeg Sang Cho, Kyeong-Jae Lee, Jing Kong and Anantha P. Chandrakasan, "A Low Power Carbon Nanotube Chemical Sensor System", Department of Electrical Engineering and Computer Science Massachusetts Institute of Technology, IEEE Custom Intergrated Circuits Conference (CICC), (2007).
165. V. Raffa, G. Ciofani, S. Nitodas, T. Karachalios, D. D'Alessandro, M. Masini and A. Cuschieri, "Can the properties of carbon nanotubes influence their internalization by living cells?", Carbon 46, 1600, (2008).
166. A. Bianco, K. Kostarelos and M. Prato, "Applications of carbon nanotubes in drug delivery", Current Opinion in Chemical Biology 9, 674, (2005).
167. Fragkou E. "Nanomedicine, the science of the future and its applications in Dermatology and in Dermatologic surgery", Ελληνική Δερματοχειρουργική Τόμος 5, (4):480-495, (2008).
168. Διαδίκτυο: <http://www.lrs.m.upenn.edu/~nanophys/biosensors.html>

169. Michael Berger, "Nanotechnology basics: How does a carbon nanotube grow?", Nanowerk LLC (<http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=6594.php>), posted August 1, (2008).
170. Διαδίκτυο: [http://www.nisenet.org/publicbeta/articles/seeing\\_atoms/index.html](http://www.nisenet.org/publicbeta/articles/seeing_atoms/index.html)
171. Dai H. et al., "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy", Nature, 384, 147, (1996).
172. Διαδίκτυο: <http://www.xintek.com/products/afm/index.htm>