

Χημεία & Τεχνολογία Υλικών



Materials Chemistry & Technology



Πολυμερή
Polymers



Καταλύτες
Catalysts



Κολλοειδή
Colloids



Νανοδομές Άνθρακα
Carbon Nanostructures



Σύνθετα Υλικά
Composites

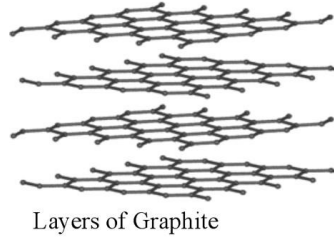


Κεραμικά
Ceramics

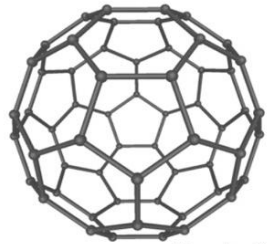


Δενδρομερή-
Δενδρόμορφα Πολυμερή

BASIC CARBON ALLOTROPES



Graphite
 sp^2
hybridization:
planar

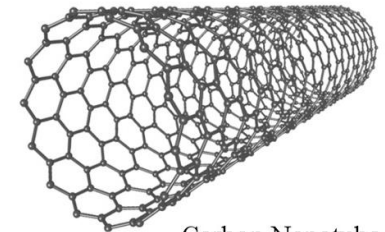


Buckyball, C_{60}

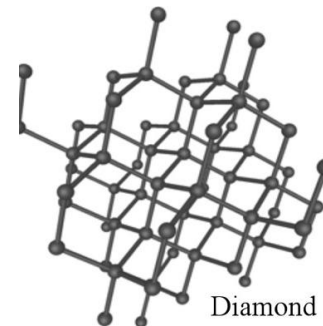
Fullerenes
 sp^2
hybridization:
spherical

**Carbon
allotropes**

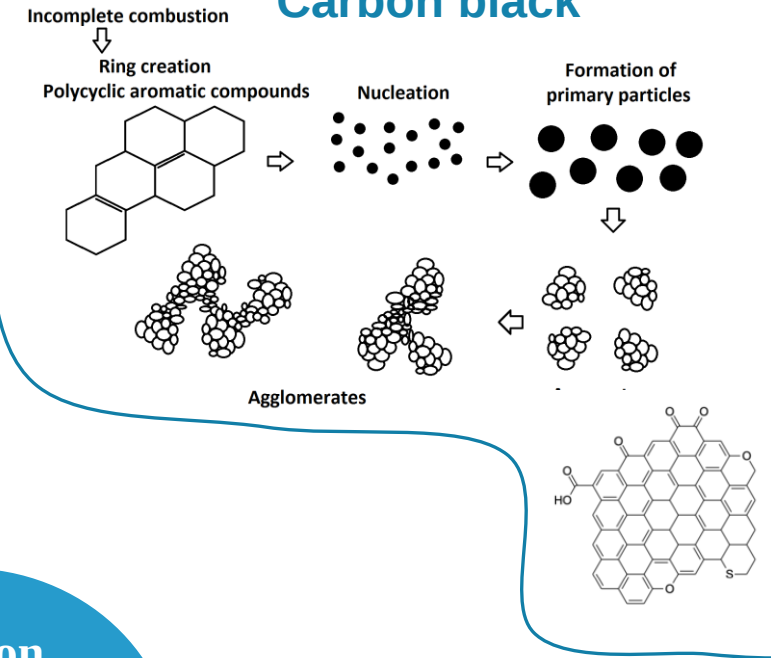
**Carbon
nanotubes**
 sp^2
hybridization:
cylindrical



Diamond
 sp^3
hybridization:
cubic

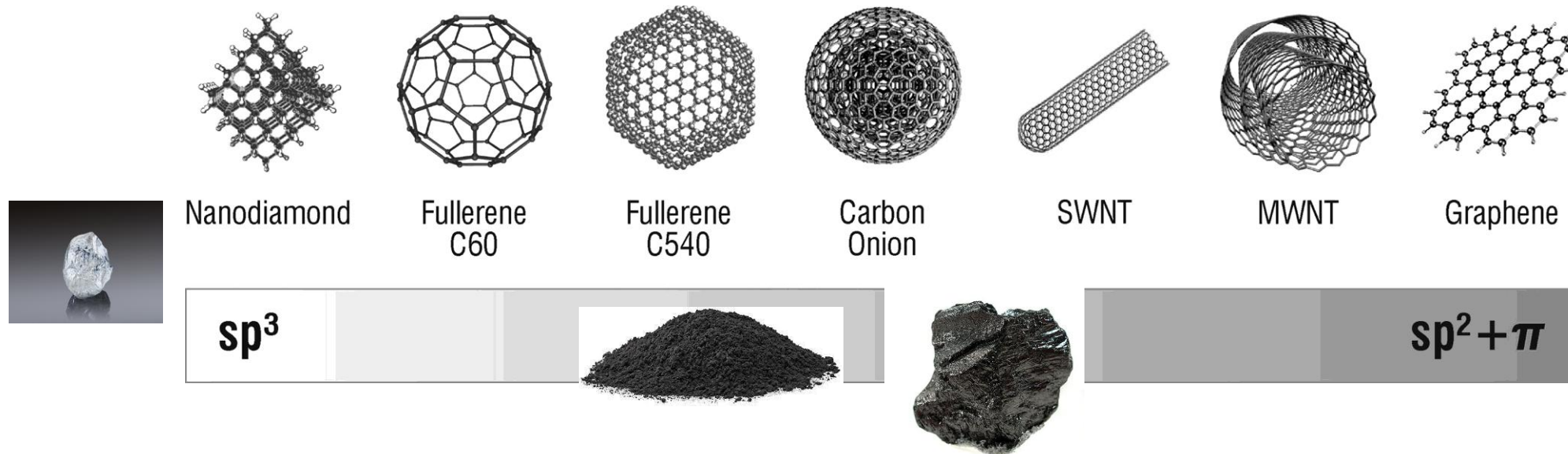


Αιθάλη / Άμορφος Άνθρακας Carbon black



CARBON ALLOTROPES

Hybridization states of carbon-based nanomaterials

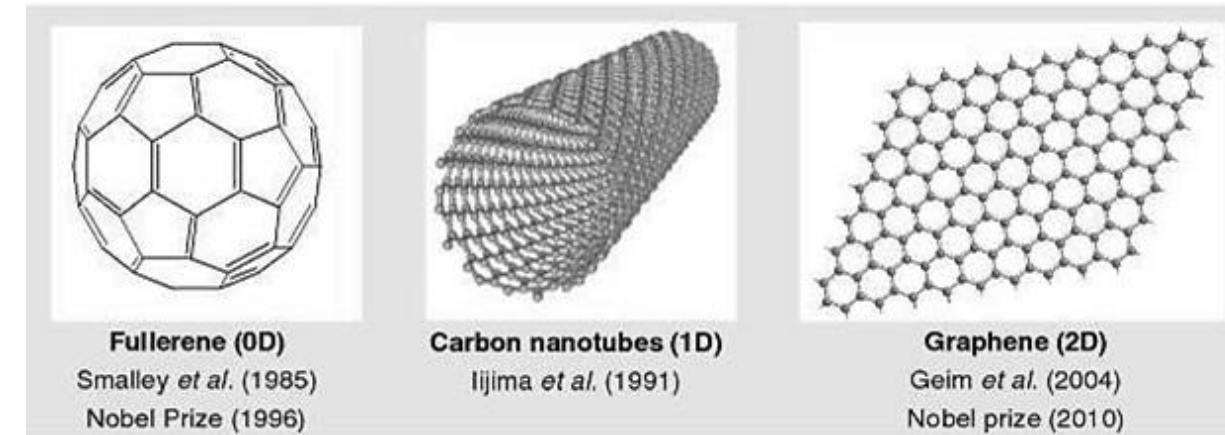


Many chemical and electronic properties of carbonaceous nanomaterials are determined by the dominant hybridization state of the carbon-carbon bonds

Άλλες εξωτικές αλλότροπες μορφές του άνθρακα : ο **λονσδαλεΐτης** (lonsdaleite)
ο **υαλώδης άνθρακας** (glassy carbon), ο **νανοαφρός άνθρακας** (carbon nanofoam)
το **καρβύνιο** (carbyne) ή «**γραμμικός ακετυλενικός άνθρακας**» (linear acetylenic carbon)

DISCOVERY AND PRIZES OF CARBON ALLOTROPES

discovery



The Royal Swedish Academy of Sciences has decided to award the 1996 Nobel Prize in Chemistry to

Professor **Robert F. Curl, Jr.**, Rice University, Houston, USA,

Professor **Sir Harold W. Kroto**, University of Sussex, Brighton, U.K., and

Professor **Richard E. Smalley**, Rice University, Houston, USA,

for their discovery of fullerenes.

The discovery of carbon atoms bound in the form of a ball is rewarded



Robert F. Curl Jr.

Sir Harold W. Kroto

Richard E. Smalley

The Royal Swedish Academy of Sciences has decided to award the Nobel Prize in Physics for 2010 to

Andre Geim

and

Konstantin Novoselov

University of Manchester, UK

University of Manchester, UK

“for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene”



GRAPHITE



1. Graphite is a soft, slippery, grayish-black substance. It has a metallic luster and is opaque to light.
2. The specific gravity of graphite is 2.3.
3. good conductor of heat and electricity.
4. Although graphite is a very stable allotrope of carbon but at a very high temperature, it can be transformed into artificial diamond.
5. Chemically, graphite is slightly more reactive than diamond.

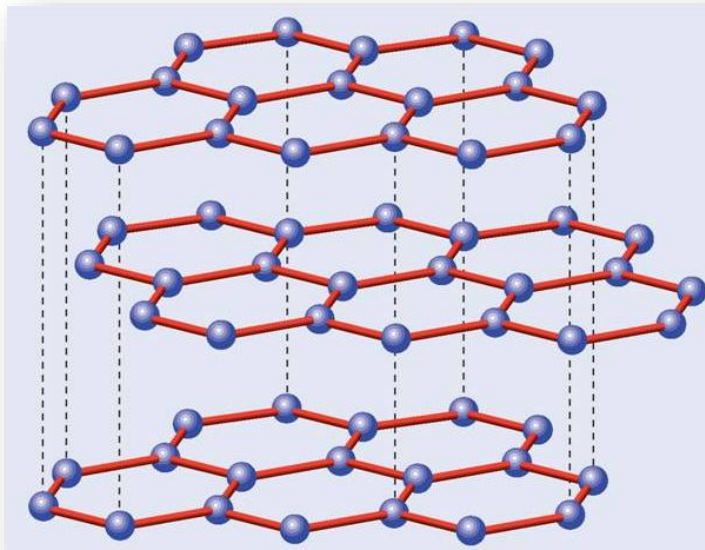


Some uses of graphite:

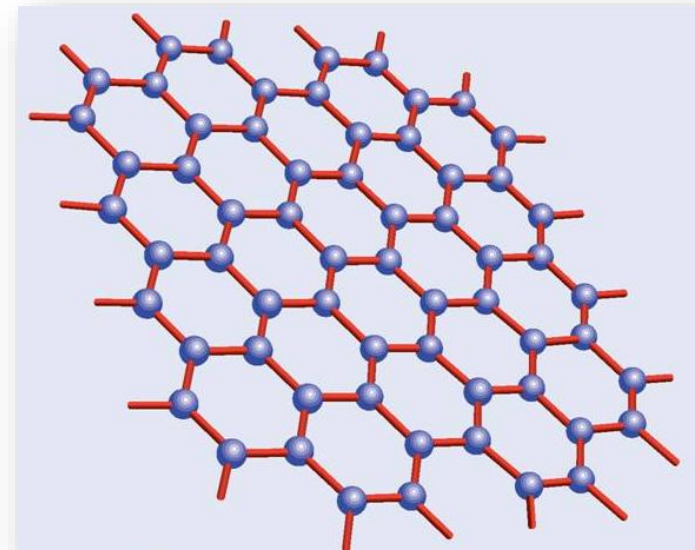
1. lead pencils
2. dry lubricant in machine parts
3. crucibles
4. electrodes
5. in nuclear reactors to control the speed of the nuclear fission reaction

GRAPHITE - GRAPHENE

Graphite



Graphene



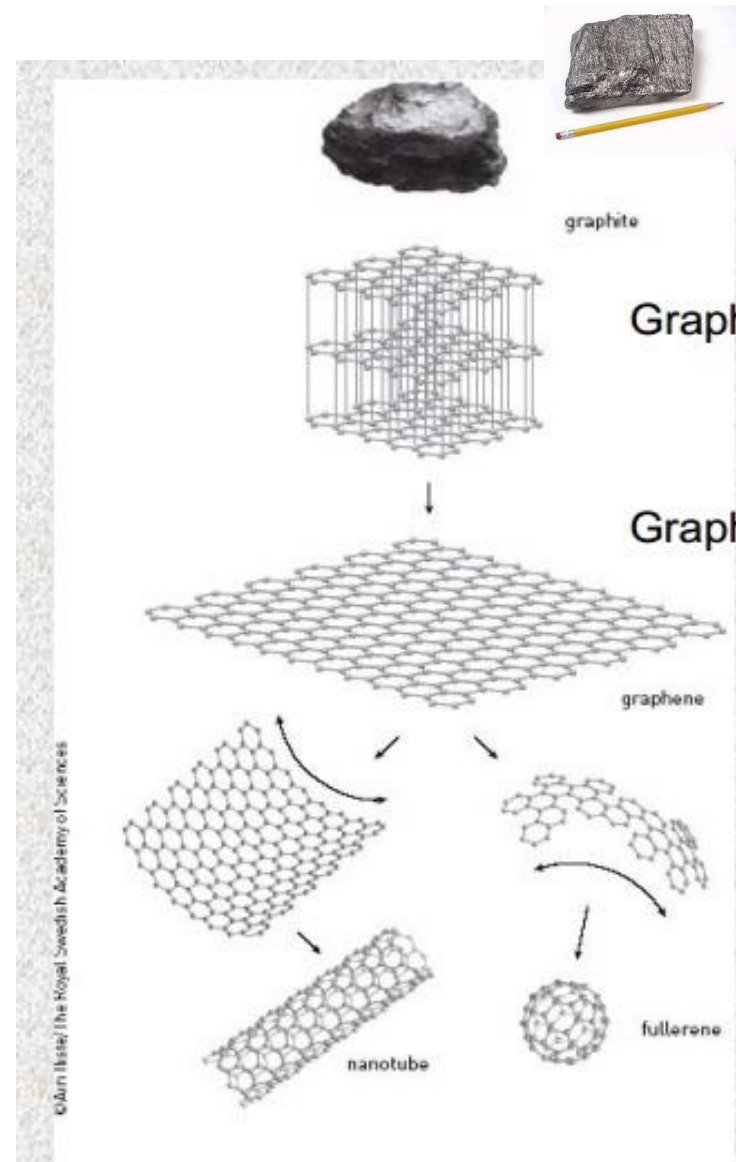
Graphene is basically
just a single layer
of *graphite*

⚡ **Graphite** is derived from the Greek word “graphein” which means to write

It was named by the German Geologist Abraham Werner in 1789

⚡ *Graphene is a single, two-dimensional layer of carbon atoms bound in a hexagonal lattice structure*

GRAPHITE - GRAPHENE

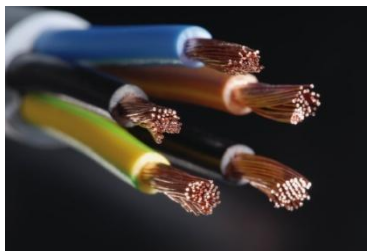
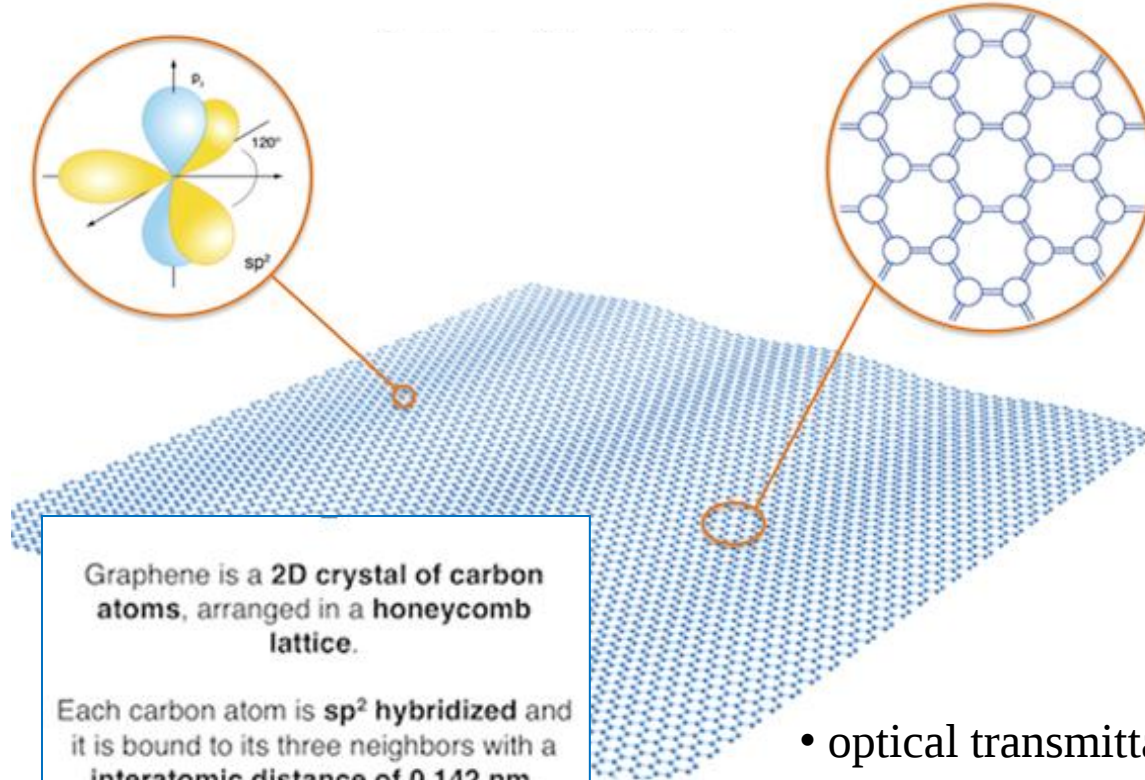


Graphite (3D) – stacking up graphenes

Graphene (2D) – the mother of graphites

The basic block for carbon nanotubes (1D) (folding up graphene) and C60 (0-D) bucky ball

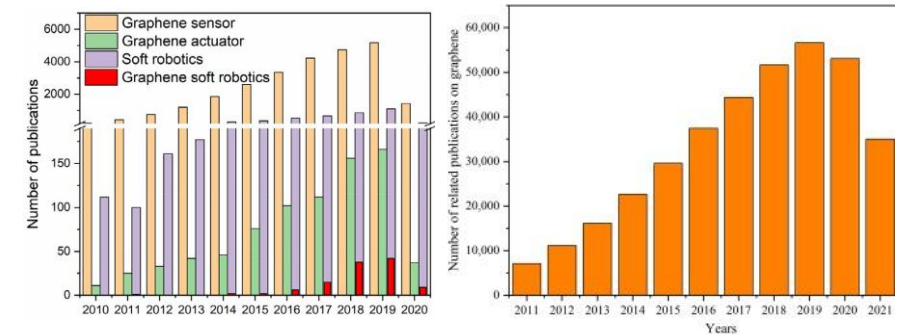
PHYSICAL PROPERTIES OF GRAPHENE



- optical transmittance ($\sim 97.7\%$)
- good electrical conductivity

- large theoretical specific surface area ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- high intrinsic mobility ($200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
 - high Young's modulus ($\sim 1.0 \text{ TPa}$)
- thermal conductivity ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

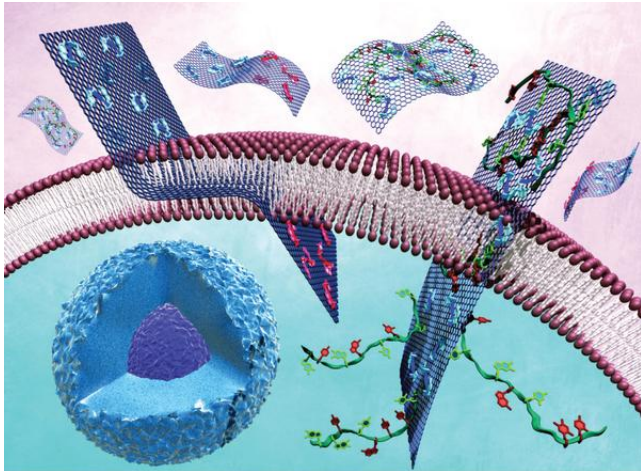
Publications in graphene



APPLICATIONS OF GRAPHENE



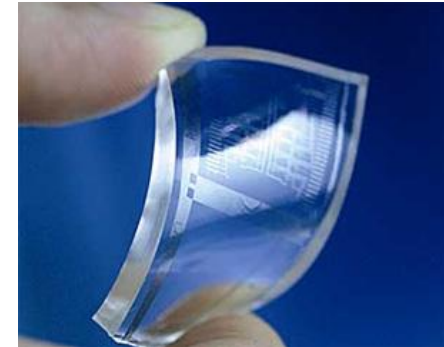
- Pressure Sensors
- Micro Tips & probes



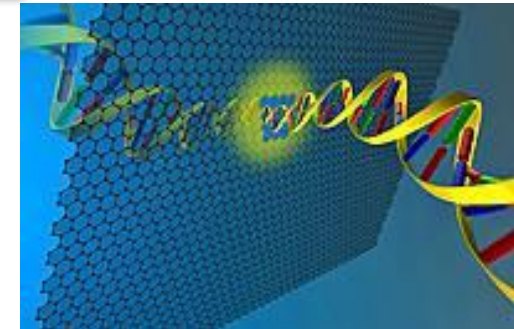
- Flexible Touch screens,
- Micro Displays and Monitors



- Chip Making, Prosthetics
- Circuit Designs



- Solar cells
- Micro Fuel Cells
- DNA sequencing



- Air Bag Deployment Systems
& Gyroscopes in Car
Electronic Stability Control

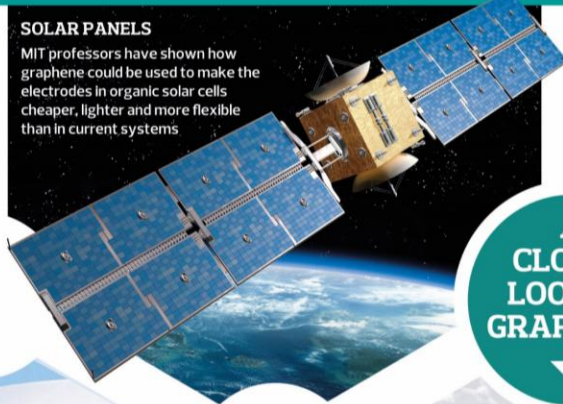
APPLICATIONS OF GRAPHENE



George Osborne
on a visit to the
Manchester University
lab of Professors
Geim and Novoselov

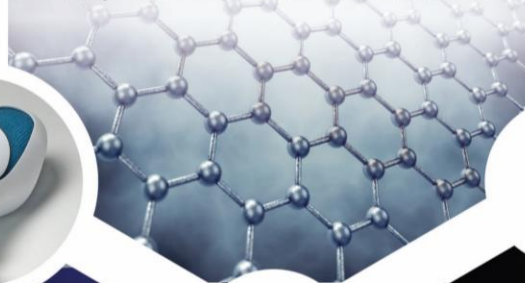
SOLAR PANELS

MIT professors have shown how graphene could be used to make the electrodes in organic solar cells cheaper, lighter and more flexible than in current systems



A CLOSER LOOK AT GRAPHENE

Graphene is a one-atom thick form, or allotrope, of carbon – other allotropes include diamond and graphite. It is often described as an atomic-scale chicken wire constructed of carbon atoms and their bonds. When graphene sheets are stacked, three million sheets would be needed to create a 1mm thickness. It's been claimed that it is the strongest material known to man, that a clingfilm-thick layer could support an elephant. Despite its strength it can be stretched by 20% without being damaged. It is also an excellent conductor of electricity and the best conductor of heat that has been discovered



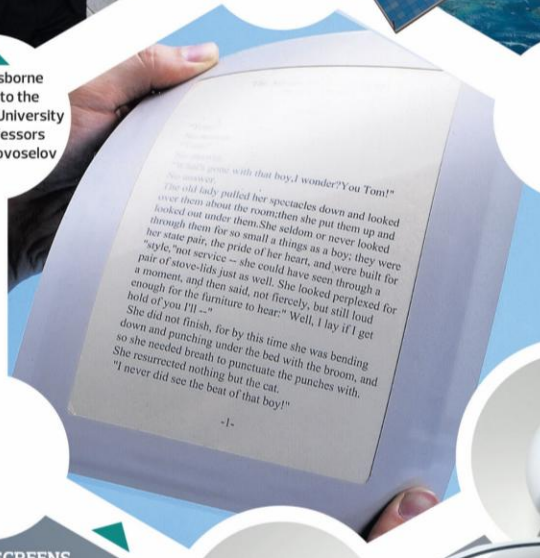
AIR TRAVEL

Using graphene would enable aeroplane manufacturers to develop extremely strong yet light components – bringing down weight and therefore reducing fuel costs



MOBILE PHONES

Nokia is exploring the potential uses of graphene in mobile devices. Aside from smaller, more flexible phones, it may allow built-in solar power and transparent electronics



FLEXIBLE SCREENS

Researchers in South Korea have produced a continuous layer of graphene 63cm wide. This has opened up possibilities in electronics, "You could theoretically roll up your iPhone and stick it behind your ear like a pencil," claims one scientist



PROSTHETICS

Aside from allowing for the construction of stronger, more flexible and lighter limbs, its conductivity opens up new possibilities for its use in the electrodes used to turn brain signals into movement

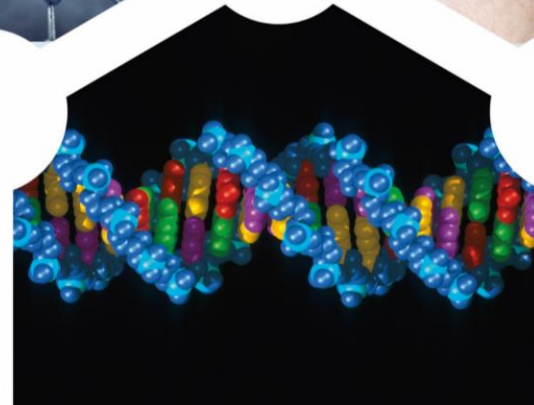
COMPUTER CHIPS

Geim and Novoselov have been working on demonstrating how graphene could replace silicon as the key material in electronic circuits. IBM is one of many electronics firms experimenting with graphene conductors

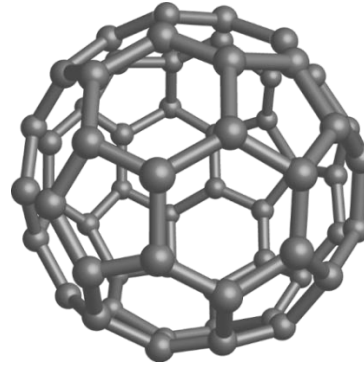


DNA SEQUENCING

Researchers at British firm Oxford Nanopore, building on discoveries made at Harvard, claim that using graphene could reduce the cost and speed up the process of DNA sequencing



ΦΟΥΛΛΕΡΕΝΙΑ



The Royal Swedish Academy of Sciences has decided to award the 1996 Nobel Prize in Chemistry to

Professor **Robert F. Curl, Jr.**, Rice University, Houston, USA,

Professor **Sir Harold W. Kroto**, University of Sussex, Brighton, U.K., and

Professor **Richard E. Smalley**, Rice University, Houston, USA,

for their discovery of fullerenes.

The discovery of carbon atoms bound in the form of a ball is rewarded



Robert F. Curl Jr.



Sir Harold W. Kroto



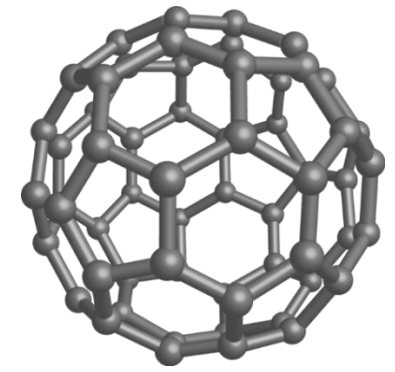
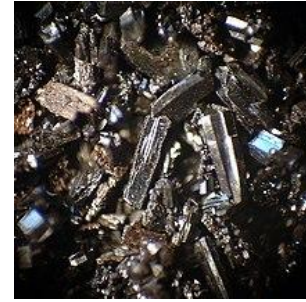
Richard E. Smalley

Το ενδιαφέρον του **Kroto** για την σύνθεση αλλότροπων δομών του άνθρακα, πηγάζε από την υποψία ότι, μικρά συμπλέγματα ίσως ευθύνονται για κάποια ανεξήγητα χαρακτηριστικά σε φάσματα που κατέγραψαν αστρονόμοι. Το ενδιαφέρον του **Smalley** ήταν πιο γήινο, καθώς εργαζόταν για πολλά χρόνια στην σύνθεση ανόργανων συμπλεγμάτων με την χρήση laser για την παρασκευή νέων ημιαγώγιμων καταλυτών.

Τα πλέον πασίγνωστα πειράματά τους εμπεριέχουν την **διαδικασία εξαχνωσης γραφίτη** με την χρήση ενός Nd:YAG laser. Η ύπαρξη των συμπλεγμάτων άνθρακα στην αέριο φάση εξακριβώθηκε με την φασματοσκοπία μάζας. Στο φάσμα μάζας εμφανίστηκαν τα πρώτα εκπληκτικά αποτελέσματα, καθώς **το κυρίαρχο ποσοτικά είδος των συμπλεγμάτων, ήταν αυτό με τους 60 άνθρακες**. Το ποσοστό από το κυρίαρχο αυτό είδος αυξήθηκε με αλλαγή στις συνθήκες του πειράματος, και πιο συγκεκριμένα, στην αύξηση του χρόνου πυράκτωσης σε ατμόσφαιρα ηλίου (He). Έτσι, κατάλαβαν ότι ένα κλειστό σύμπλεγμα που περιέχει ακριβώς 60 άνθρακες, θα έχει μια **δομή με μοναδική σταθερότητα, αλλά και συμμετρία**. Το παράξενο όνομα που δώσανε στην νέα αυτή αλλότροπη μορφή του άνθρακα, προέρχεται από τον Richard Buckminster Fuller, ο οποίος είναι και ο εμπνευστής των “geodesic domes”.

Η ανακάλυψη των C_{60} , ανακοινώθηκε στο επιστημονικό περιοδικό Nature το Νοέμβριο του **1985**.

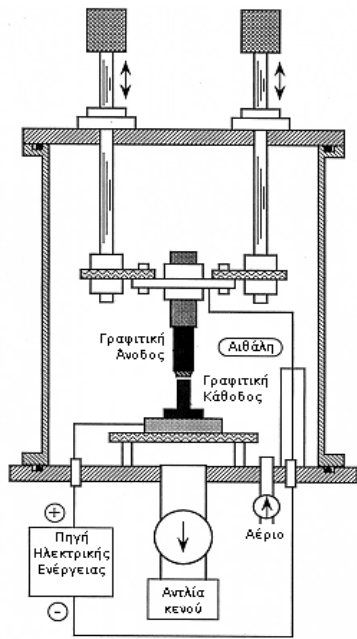
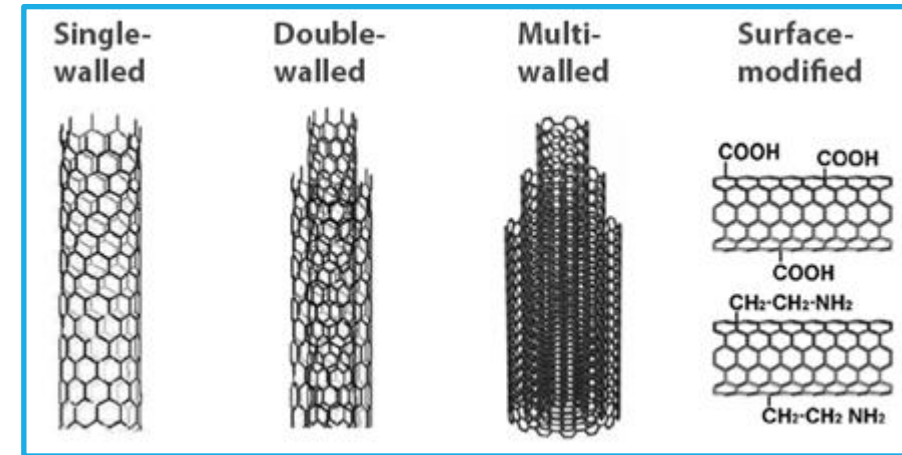
ΦΟΥΛΛΕΡΕΝΙΑ



Αντί για ένα μεγάλης ενέργειας laser, οι Wolfgang Krätschmer του Max Planck Institute στη Heidelberg, Donald Huffman του πανεπιστημίου της Αριζόνα και οι συνεργάτες τους, χρησιμοποίησαν ένα πιο απλό τρόπο για την **εξάχνωση του γραφίτη, την μέθοδο ηλεκτρικού τόξου σε ατμόσφαιρα ηλίου** και συνέλλεξαν την αιθάλη που είχε επικαλύψει τα τοιχώματα του δοχείου. Κατόπιν την διέσπειραν σε βενζόλιο, το οποίο παρήγαγε ένα κόκκινο διάλυμα, το οποίο και αφέθηκε για εξάτμιση. Το προϊόν ήταν κρύσταλλοι φουλλερίτη με αναλογίες μορίων C_{60} 90% και C_{70} 10%.

Η μελέτη των Krätschmer και Huffman, που δημοσιεύθηκε στο επιστημονικό περιοδικό Nature το **1990**, απέδειξε πως **μακροσκοπική ποσότητα από στερεό C_{60} μπορεί να παραχθεί με απλές τεχνικές**, οι οποίες είναι προσβάσιμες σε κάθε επιστημονικό εργαστήριο.

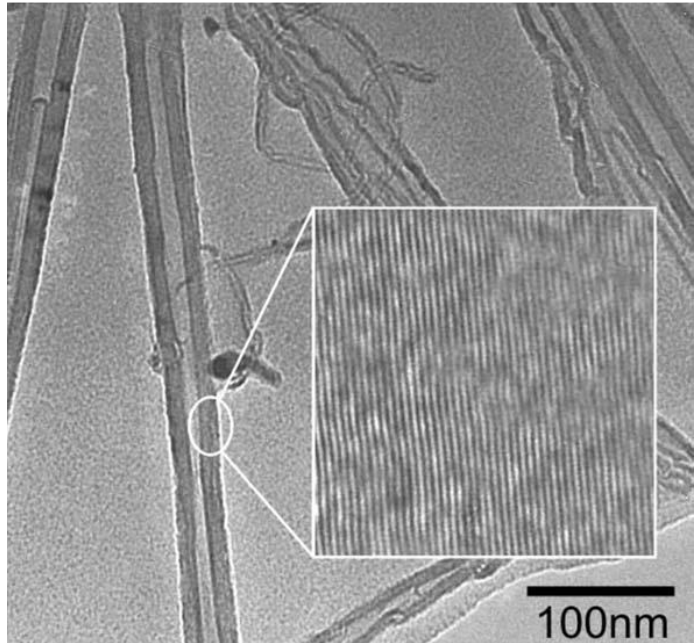
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ



Εικόνα 2. Συσκευή εξάχνωσης γραφίτη μέσω ηλεκτρικού τόξου.

Ο Sumio Iijima, ερευνητής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία, εντυπωσιάστηκε από την δουλειά των Krättschmer και Huffman. Δέκα χρόνια νωρίτερα, είχε χρησιμοποιήσει την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (ΗΜΔ, TEM, Transmission Electron Microscope) για την μελέτη της αιθάλης που σχηματίζεται σε μια συσκευή (Εικόνα 2), η οποία είναι παρόμοια με αυτήν της εξάχνωσης μέσω ηλεκτρικού τόξου των Krättschmer και Huffman. Είχε ανακαλύψει ότι, η αιθάλη που συνέλεξε περιείχε πλειάδα από διαφορετικές αρχιτεκτονικές, μεταξύ των οποίων και κλειστά νανοσωματίδια και βελονοειδή δομές. Τελικά, ο Iijima μετέφερε το ενδιαφέρον του από τη αιθάλη των τοιχωμάτων της συσκευής, που περιείχε κυρίως άμορφο άνθρακα, στην σκληρή και κυλινδρική μάζα, η οποία έως τότε χαρακτηριζόταν ως “σκουπίδια” και βρισκόταν στην γραφίτηκη κάθοδο. Εκεί, παρατήρησε πως αντί του άμορφου άνθρακα, η αιθάλη της καθόδου περιείχε **νέες γραφίτικές δομές**, από τις οποίες η πιο ενδιαφέρουσα ήταν οι **μακριοί κούφιοι και καθαροί σωλήνες**, οι οποίοι ήταν και οι τελειότεροι από όσους είχαν μέχρι τότε δει.

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ



Εικόνα 3. Νανοσωλήνες άνθρακα
πολλαπλού τοιχώματος (MWNT)

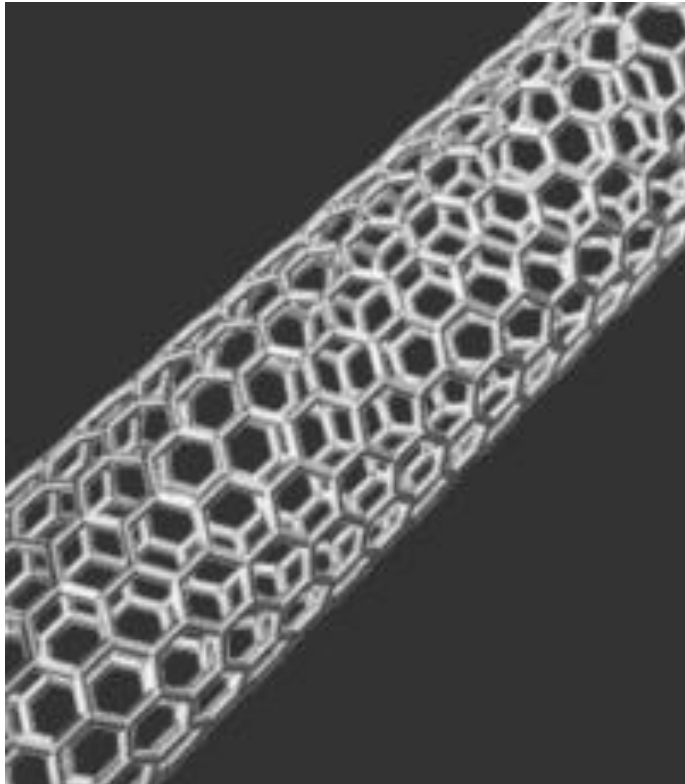
Οι όμορφες φωτογραφίες του **Iijima** εμφανίστηκαν πρώτα σε μια συνάντηση στο Richmond της Virginia τον Οκτώβριο του **1991** και δημοσιεύθηκαν αργότερα στο περιοδικό Nature τον Νοέμβριο του ίδιου χρόνου. Όπως φαίνεται καθαρά και στην εικόνα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Εικόνα 3), οι νανοσωλήνες βρίσκονται μαζί με άλλες μορφές, όπως δομές φουλλερενίων και άμορφου άνθρακα.

Οι νανοσωλήνες μπορούν να έχουν μήκος από μερικές δεκάδες nm έως μερικά μm ,

ενώ η διάμετρός τους είναι από 2 μέχρι 30 nm.

Οι νανοσωλήνες, που περιέγραψε σε αυτή την εργασία ο Sumio Iijima το 1991, αποτελούνταν από παραπάνω του ενός τοιχώματα γραφιτικού πλέγματος (**πολλαπλού τοιχώματος, MWCNTs**).

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

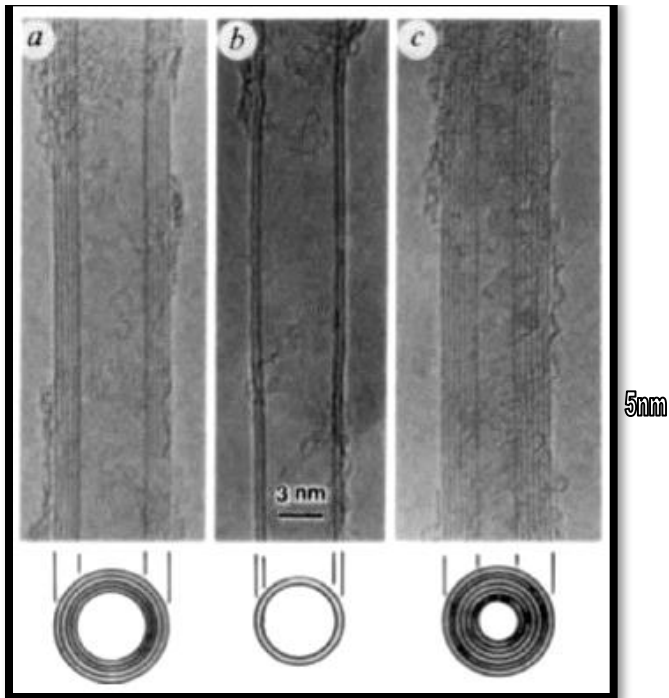


νανοσωλήνες άνθρακα απλού (μονού) τοιχώματος
single wall carbon nanotubes

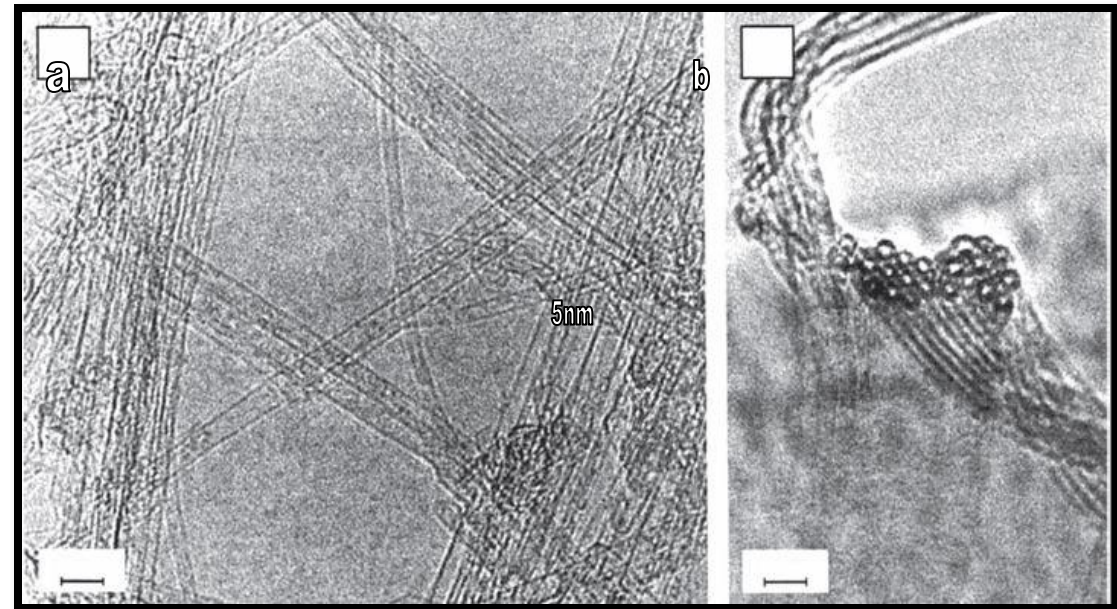
Το **1993**, ο Iijima και ο Toshinari Ichihashi της NEC και ο Bethune με τους συνεργάτες του από την IBM, σε ανεξάρτητες εργασίες, παρουσίασαν την **σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος**. Αυτή ήταν μια πολύ σημαντική ανακάλυψη διότι, αποδείχθηκε πως οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWNT) έχουν εξαιρετικές ιδιότητες.

Σημαντική επίσης ανακάλυψη ήταν η σύνθεση SWNT, χρησιμοποιώντας **εξάχνωση μέσω laser**, το 1996 από το εργαστήριο του Smalley. Οι ανεξάρτητοι σωληνίσκοι είχαν πολύ **μικρή διάμετρο, της τάξης του 1 nm**, και δεν ήταν ευθείας μορφής. Είχαν επίσης την τάση να βρίσκονται σε μορφή **δεματίων (bundles)** κυρίως λόγω των ισχυρών δυνάμεων **van der Waals**.

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ-ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

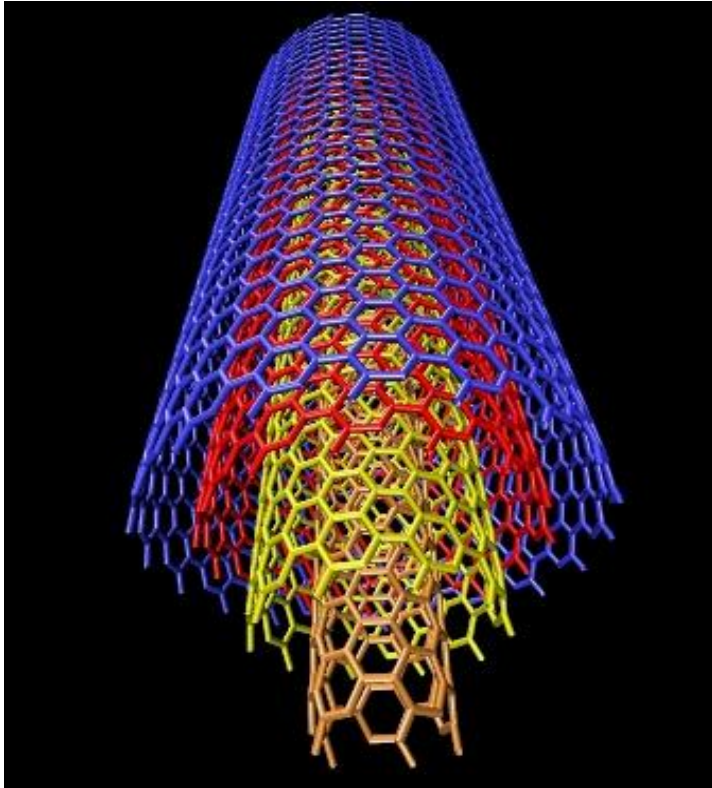


Μερικές από τις πρώτες εικόνες
νανοσωλήνων άνθρακα **πολλαπλού**
τοιχίου από τον Sumio Iijima



HRTEM εικόνα από **δεμάτια** με νανοσωλήνες **μονού**
τοιχώματος αριστερά και ένα δεμάτιο αυτών δεξιά

ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ



Εικόνα 4: *Νανοςωλήνες άνθρακα
πολλαπλού τοιχώματος*

Ο Iijima θεωρείται ο ερευνητής που ανακάλυψε τους νανοςωλήνες άνθρακα διότι κατάφερε και πήρε καθαρότερες φωτογραφίες με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο απ' όσες είχε δει μέχρι τότε η επιστημονική κοινότητα, και επίσης οι νανοςωλήνες που παρήγαγε ήταν καλύτερης ποιότητας από όσους είχαν συντεθεί μέχρι τότε. Επιπλέον, η μελέτη της δομής των νανοςωλήνων που έκανε ήταν εξίσου σημαντική στο ότι οδήγησε αργότερα στην κατανόηση των ιδιοτήτων των μορίων αυτών. Ο σημαντικότερος όμως λόγος για τον οποίο ο Iijima θα πρέπει να θεωρείται ο ερευνητής που ανακάλυψε τους νανοςωλήνες άνθρακα, είναι το μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον που προκάλεσε για αυτά τα μοναδικά μόρια, πράγμα που μέχρι σήμερα έχει οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό ανακαλύψεων οι οποίες σχετίζονται με τους νανοςωλήνες άνθρακα.

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΣΥΝΘΕΣΗ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα συντίθενται κυρίως με τέσσερις μεθόδους. Και στους τέσσερις τρόπους αυτούς η διαδικασία λαμβάνει χώρα **στην αέριο φάση** με **χρήση μιας πηγής άνθρακα** ο οποίος **εξαχνώνεται** από την επιφάνειά της.

Οι τέσσερις μέθοδοι είναι:

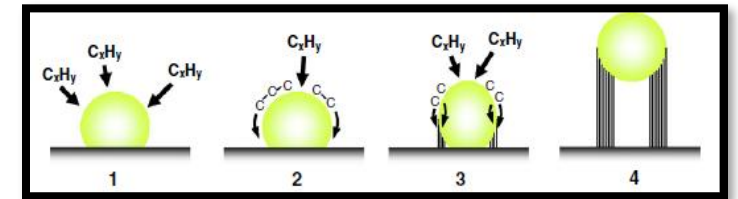
- 1). Ηλεκτρονική εκκένωση παρουσία γραφίτη (Carbon Arc ή Arc-Discharge).
- 2). Εξαέρωση γραφίτη μέσω παλμικού laser (Laser Ablation ή Pulsed Laser Vaporization – PLV).
- 3). Εναπόθεση αερίων υδρογονανθράκων (Chemical Vapor Deposition – CVD).
- 4). Μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPCO).

Χημική εναπόθεση
αερίων
υδρογονανθράκων

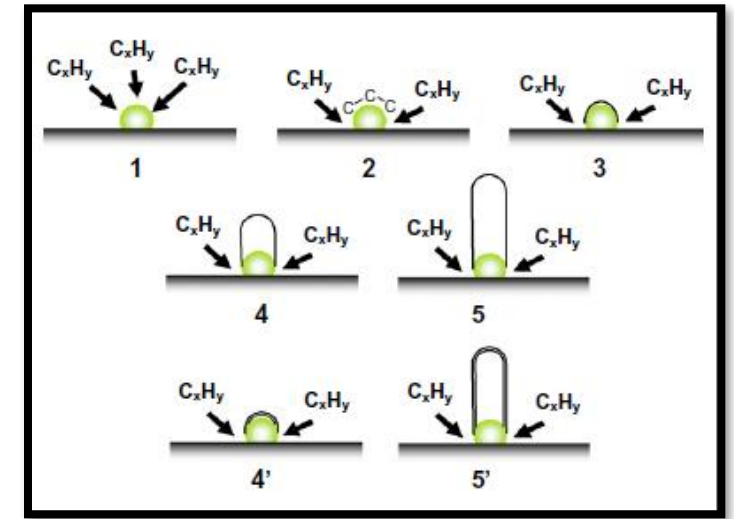
Εξαχνωση γραφίτη
μέσω παλμικού laser

Εξαχνωση γραφίτη
μέσω ηλεκτρικού τόξου

Μετατροπή
μονοξειδίου του
άνθρακα υπό υψηλή
πίεση



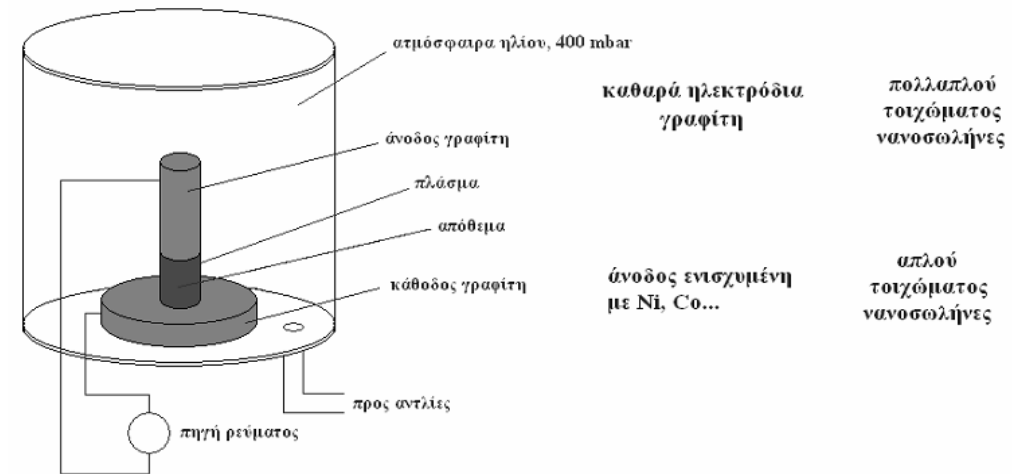
“tip growth”



“base growth”

ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΓΡΑΦΙΤΗ

Η μέθοδος αυτή οδηγεί στην παραγωγή καλής ποιότητας νανοσωλήνων άνθρακα τόσο απλού όσο και πολλαπλού τοιχώματος. Για την παραγωγή των νανοσωλήνων χρησιμοποιούνται **δύο ηλεκτρόδια γραφίτη για την ηλεκτρική εκκένωση παρουσία συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης**. Για την παραγωγή νανοσωλήνων απλού τοιχώματος, η άνοδος ενισχύεται συνήθως με Νικέλιο ή Κοβάλτιο. Κατόπιν, και κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης μια ράβδος άνθρακα δημιουργείται στην κάθοδο, οδηγώντας στο σχηματισμό τόσο νανοσωλήνων όσο και άμορφου άνθρακα. Η πίεση του αερίου Ηλίου, που χρησιμοποιείται για να επιταχυνθεί η εναπόθεση του άνθρακα, αποτελεί μία από τις κρίσιμες παραμέτρους της μεθόδου, μαζί με την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος και τη θερμοκρασία.



Εικόνα 9: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης παρουσία γραφίτη.

ΕΞΑΧΝΩΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕΣΩ ΠΑΛΜΙΚΟΥ LASER

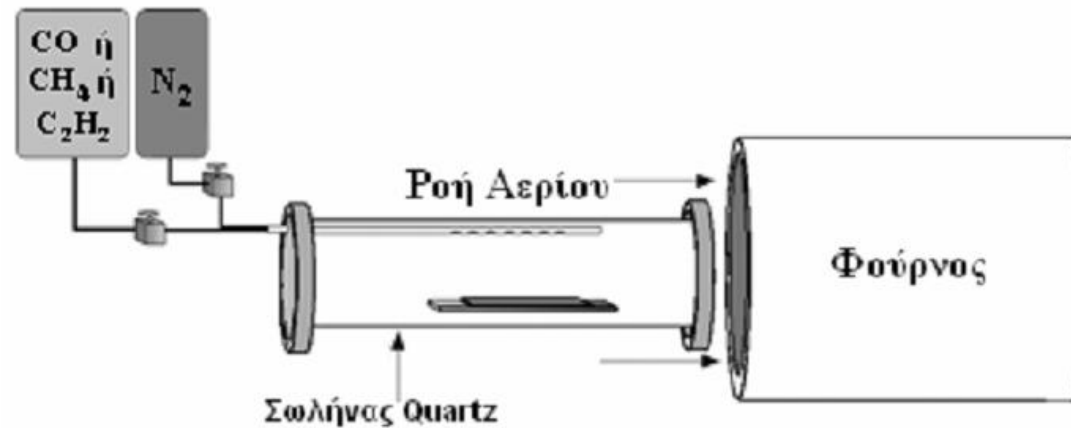
Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου εξάχνωσης γραφίτη μέσω παλμικού Laser



Η μέθοδος εξάχνωσης γραφίτη μέσω παλμικού Laser παρουσία **καταλύτη και κάποιου αδρανούς αερίου**, οδηγεί στο **σχηματισμό απλού τοιχώματος νανοσωλήνων**. Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε δημιουργία καθαρότερου προϊόντος από τις άλλες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου είναι η ποσότητα και το είδος του καταλύτη, η ισχύς και το μήκος κύματος εκπομπής του Laser, η θερμοκρασία, η πίεση και το είδος του αδρανούς αερίου και τέλος η δυναμική ρευστών κοντά στο γραφιτικό στόχο. Η μέθοδος αυτή έχει χαμηλό κόστος μιας και δεν απαιτεί χρήση ηλεκτρικού πεδίου που οδηγεί σε προϊόντα απαλλαγμένα από άμορφο άνθρακα.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και για την παραγωγή **φουλλερενίων**, με τη διαφορά πως σε αυτήν την περίπτωση **δε** χρησιμοποιείται καταλύτης.

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΕΡΙΩΝ



Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου χημικής εναπόθεσης αερίων

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ως πηγή άνθρακα, υδρογονάνθρακες, κυρίως μεθάνιο, ακετυλένιο αλλά και μονοξείδιο του άνθρακα. Τα αέρια οδηγούνται στον **καταλύτη** μέσα από ένα quartz σωλήνα με τη βοήθεια **ροής Αζώτου**, ενώ **θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες**. Στην επιφάνεια του καταλύτη λαμβάνει χώρα η **διάσπαση των δεσμών άνθρακα – υδρογόνου προς σχηματισμό καθαρού άνθρακα**, ο οποίος στη συνέχεια σε **υψηλές πιέσεις** οδηγεί στο σχηματισμό των **νανοσωλήνων**.

Η παραγωγή νανοσωλήνων απλού τοιχώματος απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι το χαμηλό οικονομικό και ενεργειακό κόστος της και η μεγάλη καθαρότητα των παραγόμενων προϊόντων.

ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ CO ΣΕ ΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ

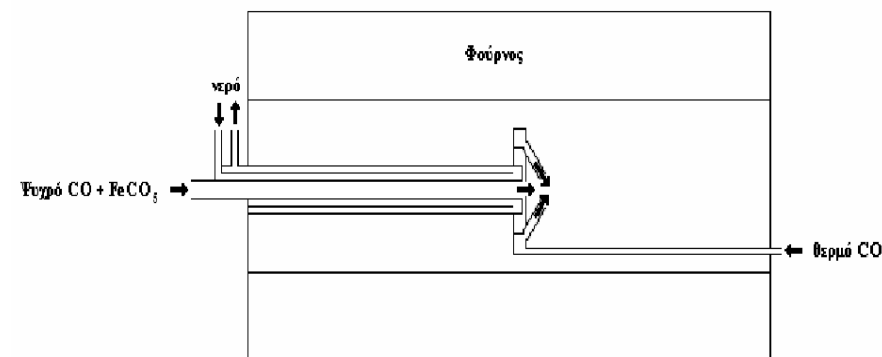
Δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα, **κυρίως απλού τοιχώματος**.

Οι **καταλύτες** που χρησιμοποιούνται σχηματίζονται **in – situ από τη θερμική αποικοδόμηση του πεντακαρβονυλικού ιόντος υπό θερμή ροή μονοξειδίου του άνθρακα**, σε πίεση 1- 10 atm και θερμοκρασία 800 – 1200 °C.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν το μονοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα, αναπόφευκτα οδηγούν σε παραγωγή άμορφου άνθρακα, λόγω της θερμικής διάσπασης των παραπάνω σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό εισάγεται στη μέθοδο ένα στάδιο καθαρισμού και απομάκρυνσης του άμορφου άνθρακα, το οποίο και ανεβάζει το κόστος της μεθόδου. Η ποσότητα και η διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος που παράγονται ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες και τη γεωμετρία της συσκευής.

Στην **HiPCO** χρησιμοποιείται το $\text{Fe}(\text{CO})_5$ και λαμβάνει χώρα αποικοδόμηση του συμπλόκου που οδηγεί σε συσσωματώματα σιδήρου στην αέριο φάση. Τα συσσωματώματα δρουν ως πυρήνες όπου αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες. Ο στερεός άνθρακας προέρχεται από την αντίδραση δυο μορίων μονοξειδίου του άνθρακα προς διοξείδιο μέσω της εξίσωσης Boudouard: $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C}_{(\text{s})} + \text{CO}_2$

Η αντίδραση λαμβάνει χώρα καταλυτικά πάνω στην επιφάνεια του σιδήρου. Ο σωλήνας που ρέουν τα αντιδρώντα αέρια αποτελείται από ένα πολύ παχύ τοίχωμα quartz και βρίσκεται μέσα σε φούρνο. Η ποσότητα και η ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων καθορίζεται από το βαθμό στον οποίο θερμαίνονται τα αντιδρώντα αέρια. Αρχικά τα αέρια $\text{Fe}(\text{CO})_5$ και CO διατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες με χρήση νερού ως ψυκτικό. Έτσι συντελείται ταχεία θέρμανση μέσα στο φούρνο που οδηγεί σε παραγωγή μεγάλης ποσότητας νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος.



Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση.

ΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Ο ΔΕΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στον **γραφίτη**, τα τρία εξωτερικά ηλεκτρόνια του κάθε ατόμου άνθρακα καταλαμβάνουν τα sp^2 υβριδικά τροχιακά, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν τρεις σ δεσμούς στο επίπεδο και έναν π δεσμό εκτός επιπέδου, ώστε να σχηματίζεται ένα **επίπεδο εξαγωνικό δίκτυο**.

Οι van der Waals δυνάμεις που δρουν μεταξύ των φύλλων του γραφίτη τα φέρνουν σε διάταξη παράλληλων δικτύων, με την απόσταση να είναι της τάξης των 0.34nm.

Το μήκος του σ -δεσμού είναι 0.14nm και 420Kcal/mol σε ενέργεια στα sp^2 τροχιακά και 0.15nm και 360Kcal/mol στο sp^3 τροχιακό.

Επιπλέον, το **ένα sp^2 τροχιακό ηλεκτρονίων**, που κατανέμεται **εκτός του επιπέδου του γραφίτη**, τον καθιστά **θερμικά και ηλεκτρικά αγωγίμο**. Η αλληλεπίδραση των π ηλεκτρονίων του γραφίτη με το φως προκαλεί την μαύρη εμφάνισή του. Οι ασθενείς van der Waals αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φύλλων του γραφίτη, τον καθιστούν μαλακό και επομένως ιδανικό ως λιπαντικό, επειδή τα φύλλα του ολισθαίνουν εύκολα μεταξύ τους.

Τα **φουλλερένια (C_{60})** αποτελούνται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα. Ο υβριδισμός τους είναι sp^2 και αναμιγνύεται με sp^3 χαρακτήρα, λόγω της υψηλής καμπυλότητας, με αποτέλεσμα ο τελικός υβριδισμός να είναι «περίπου sp^2 ». Το σημαντικότερο **πλεονέκτημά** τους είναι το γεγονός ότι είναι δυνατή η χημική τροποποίησή τους με ποικιλία ομάδων. Λόγω αυτής της ιδιότητας, τα φουλλερένια έχουν αξιοποιηθεί σε ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές, χημικές, βιολογικές, καθώς και ιατρικές εφαρμογές.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ CNTs

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, όπως άλλωστε μαρτυρά και το όνομά τους είναι σωληνοειδή μόρια άνθρακα

οι δύο διαστάσεις τους ανήκουν στη νανοκλίμακα

προέρχονται από την ιδεατή αναδίπλωση φύλλων γραφίτη.

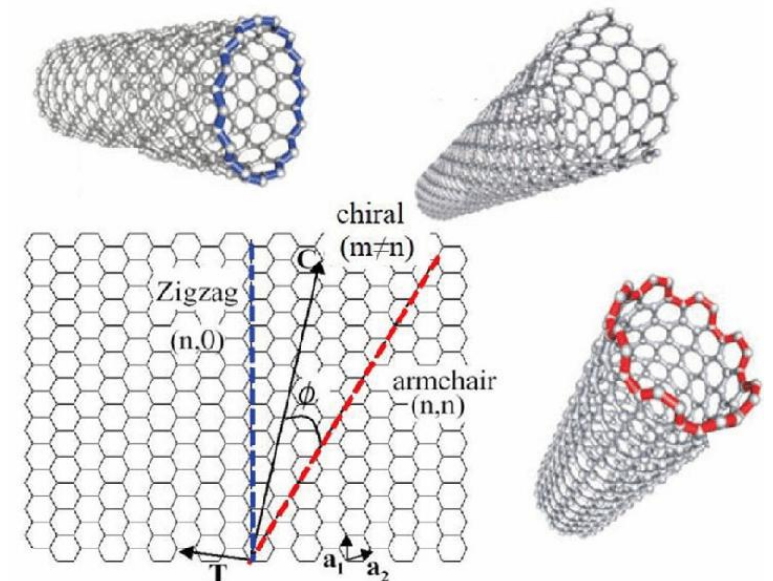
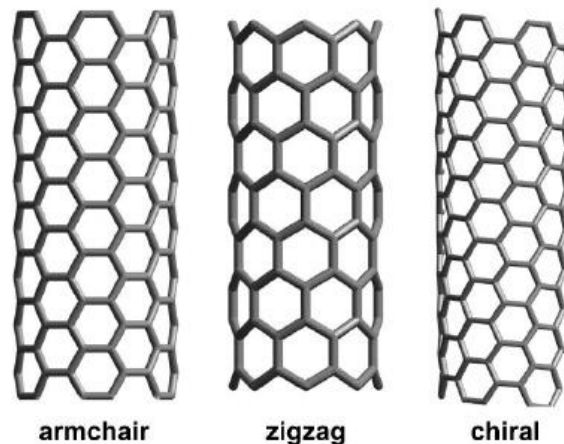
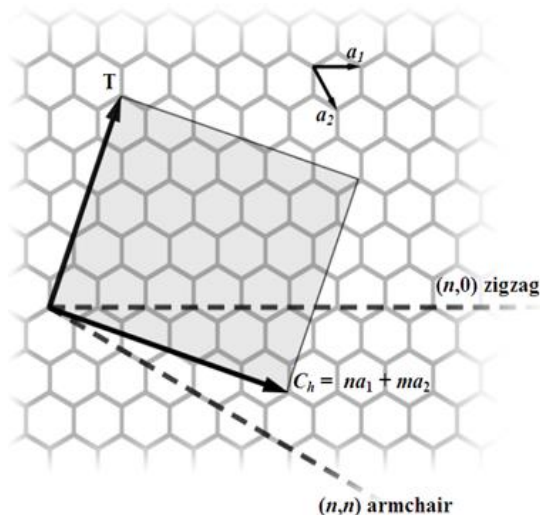
Οι πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες (MWNTs) αποτελούν συνάθροιση ομοαξονικών νανοσωλήνων απλού τοιχώματος.

Η διάμετρος των SWNT κυμαίνεται από 0,4 nm και έως 2 nm

οι MWNT έχουν εσωτερική διάμετρο από 1,5 nm έως 15 nm και εξωτερική διάμετρο από 2,5 nm έως 100 nm.

Ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη μπορεί να προκύψουν νανοσωλήνες άνθρακα διαφορετικής δομής. Στις δύο ακραίες περιπτώσεις αναδίπλωσης προκύπτουν οι δομές «ανακλίντρου» και «zig-zag» όπου $m=n$ και $m=0$ αντίστοιχα, ενώ κάθε αναδίπλωση σε άλλη διεύθυνση δίνει ενδιάμεσες δομές

Απεικόνιση δομών νανοσωλήνων άνθρακα.



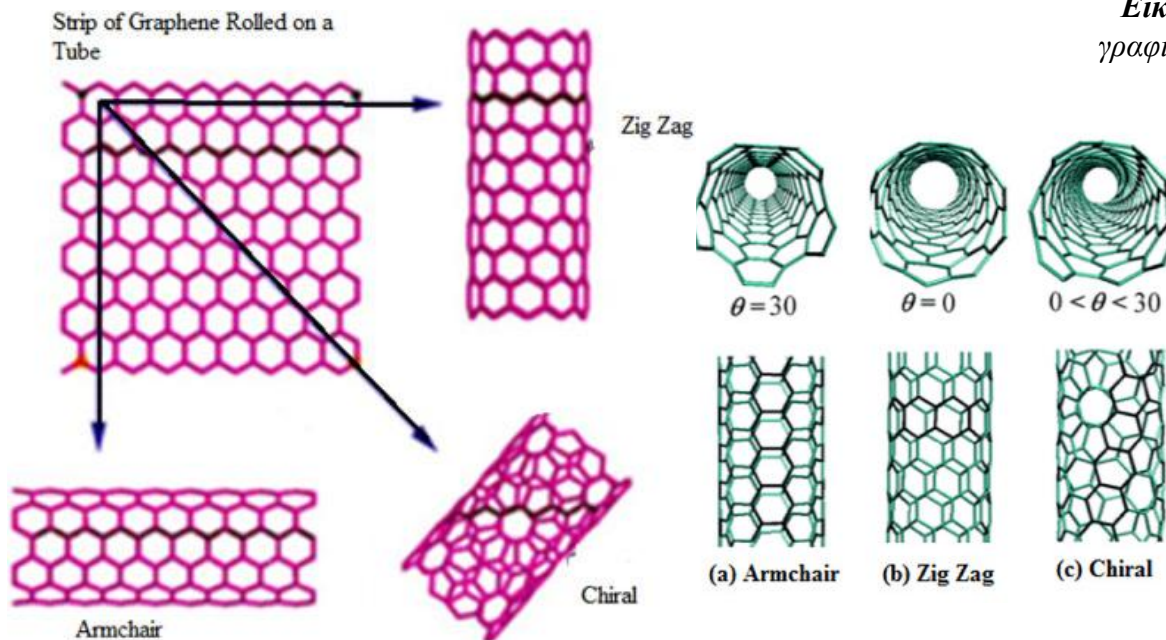
Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η ατομική δομή των νανοσωλήνων περιγράφεται από το **χειρόμορφο άνυσμα** $\vec{C}_h$ και την **κρίσιμη γωνία** θ :

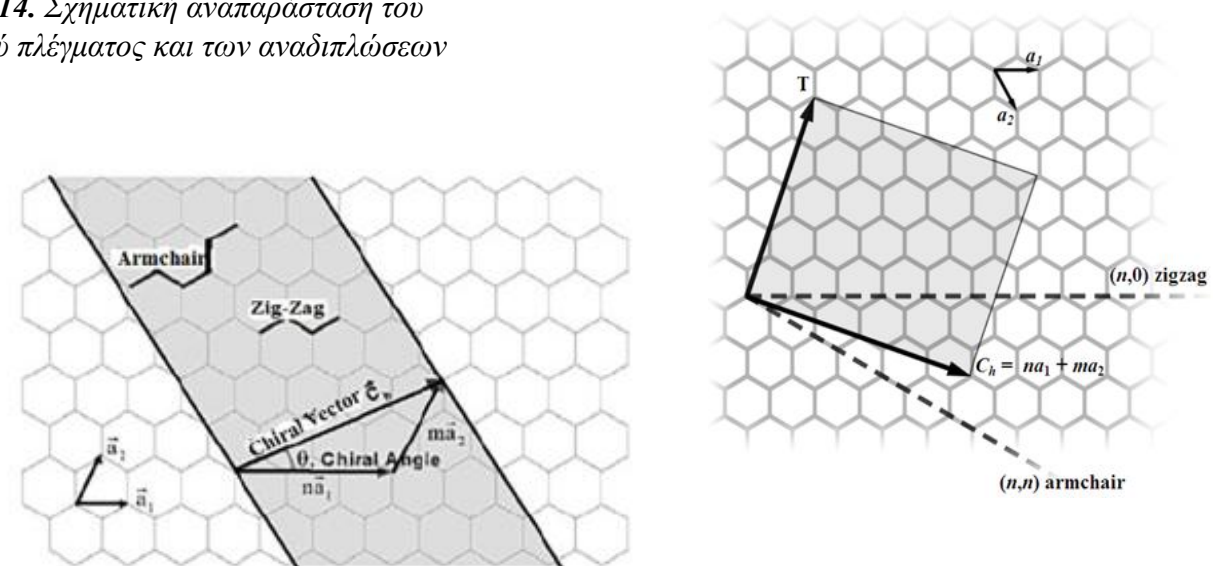
$$\vec{C}_h(n, m) = n * \vec{a}_1 + m * \vec{a}_2$$

Το χειρόμορφο άνυσμα ορίζεται από τους ακέραιους **n** και **m** και

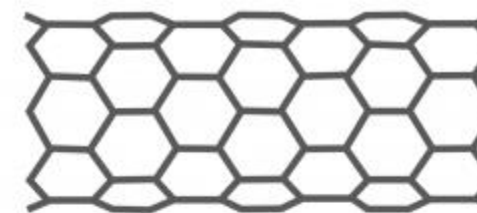
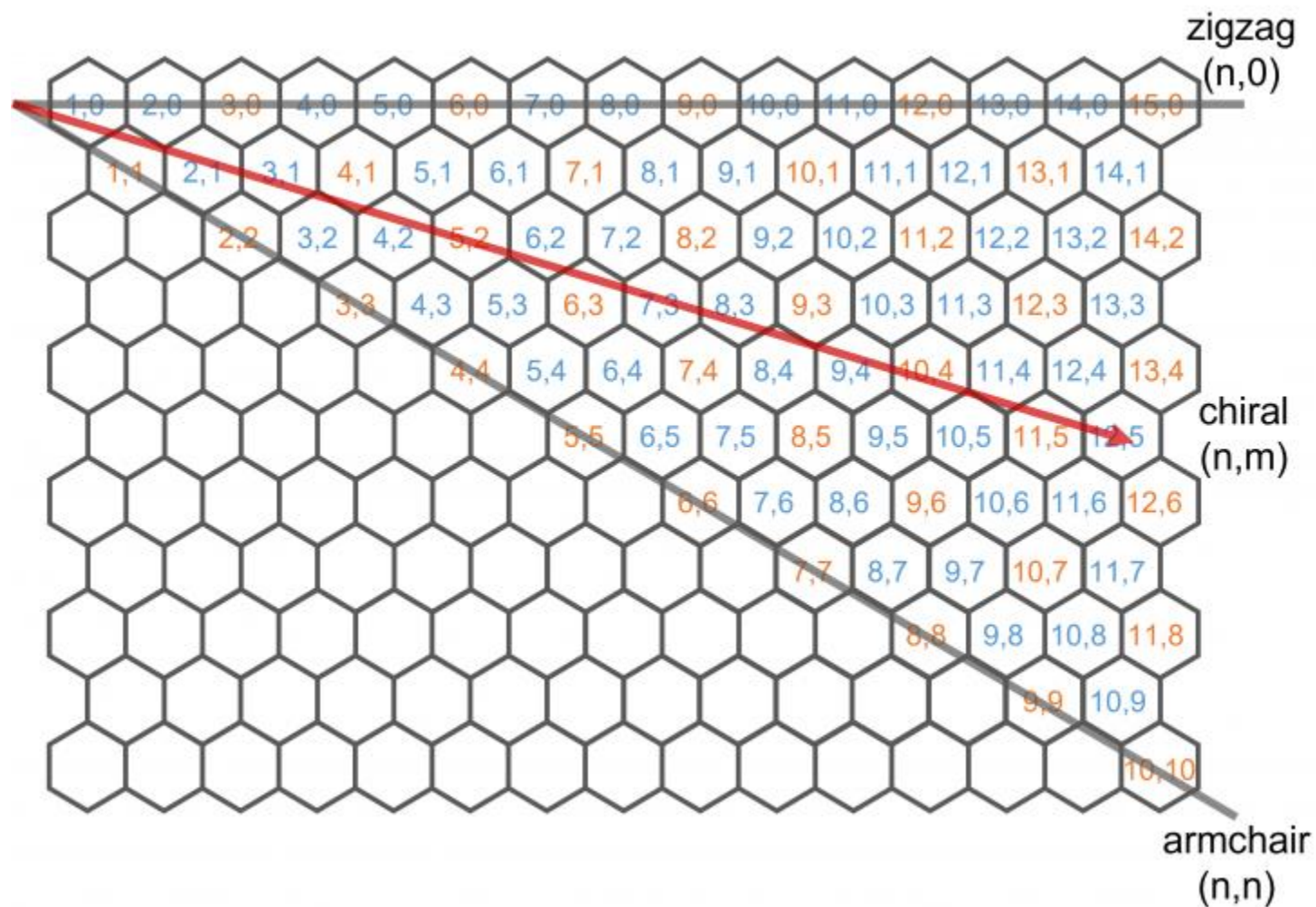
τα ανύσματα $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ τα οποία είναι τα μοναδιαία ανύσματα του γραφιτικού πλέγματος



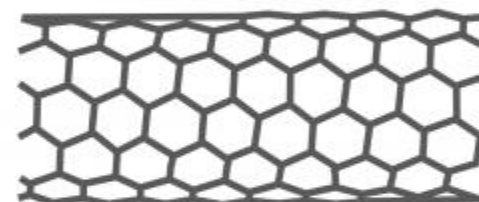
Εικόνα 14. Σχηματική αναπαράσταση του γραφιτικού πλέγματος και των αναδιπλώσεων



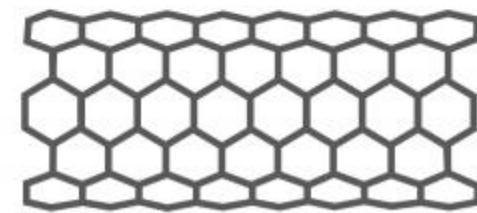
Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ



zigzag



chiral



armchair

Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το ορθογώνιο που σχηματίζεται από το “**chiral**” **άνυσμα** και το **άνυσμα** T , ορίζει τη μοναδιαία κυψελίδα του νανοσωλήνα.

Το **άνυσμα** T δίνεται από τη σχέση: $\vec{T}(t_1, t_2) = t_1 * \vec{a}_1 + t_2 * \vec{a}_2$

$$\text{όπου } t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad \text{και} \quad t_2 = \frac{2n+m}{d_R}$$

και d_R είναι ο μέγιστος κοινός διαιρέτης των $2m+n$ και $2n+m$

Επιλέγονται **δύο άτομα** στο γραφитικό πλέγμα, **O** και **A**.

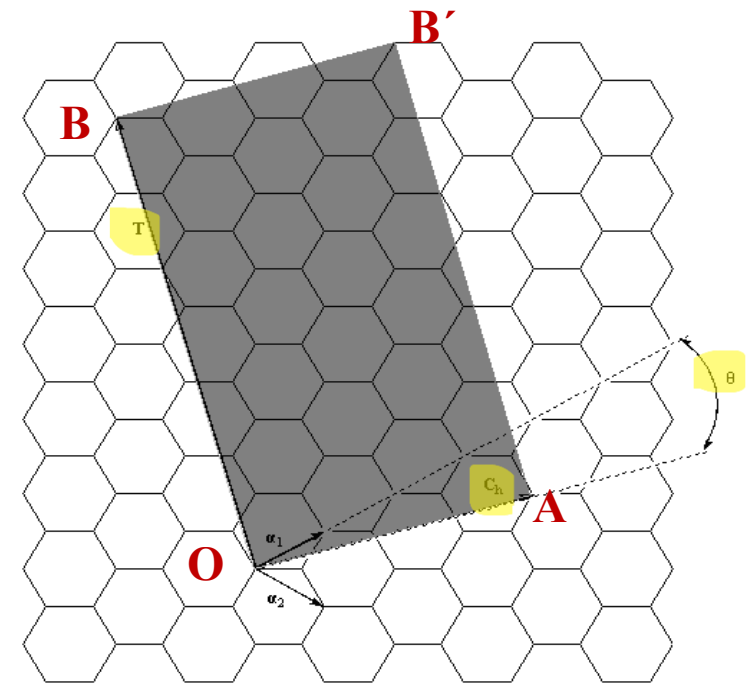
Έπειτα **τυλίγεται το φύλλο**, ώστε το **O** να συμπίπτει με το **A** και

το **B** να συμπίπτει με το **B'**.

Το διάνυσμα chiral C_h έχει αρχή το O, πέρας το A και το μήκος του ισούται με την περιφέρεια του νανοσωλήνα.

Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το διάνυσμα chiral (C_h)

(άρα ακολουθεί το **άνυσμα** T)



Εικόνα 16. Σχηματική αναπαράσταση του ανύσματος C_h , της γωνίας θ και της μοναδιαίας κυψελίδας (T).

Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη μπορούν να προκύψουν διαφορετικές δομές νανοσωλήνων.

Στις δύο ακραίες περιπτώσεις αναδίπλωσης προκύπτουν οι δομές “zig-zag” και “armchair”, όπου $m=0$ και $n=m$ αντίστοιχα, ενώ η αναδίπλωση σε κάθε άλλη διεύθυνση δημιουργεί τις δομές “chiral”.

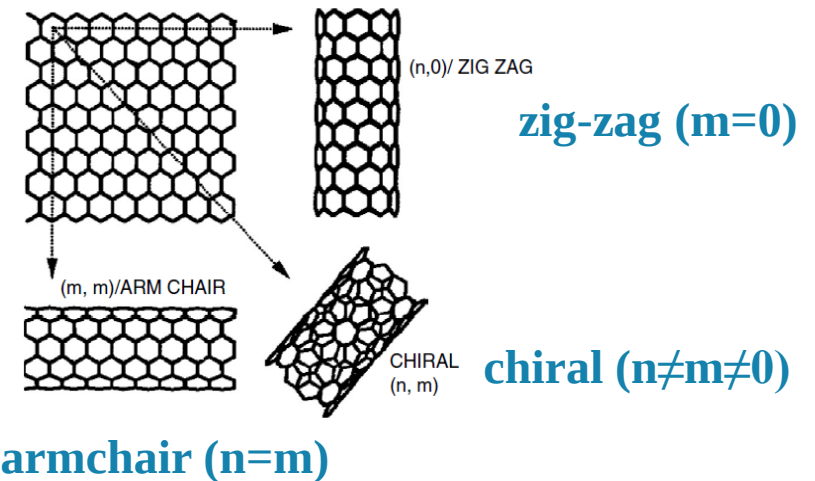
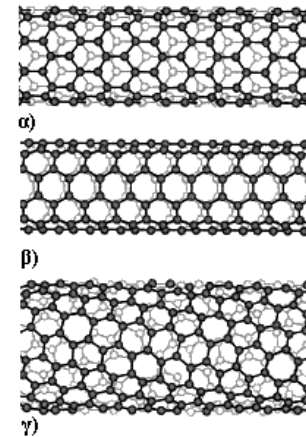
Η γωνία θ ορίζεται ως η γωνία μεταξύ των ανυσμάτων. Πρόκειται δηλαδή για την γωνία που σχηματίζει το χειρόμορφο άνυσμα με τη “zig-zag” διεύθυνση.

Εικόνα 15. Οι διαφορετικοί τύποι νανοσωλήνων προέρχονται από την διαφορετική αναδίπλωση του γραφιτικού φύλλου. Εδώ απεικονίζονται οι τρεις τύποι

α) zig-zag ($m=0$)

β) armchair ($n=m$)

γ) chiral ($n \neq m \neq 0$)

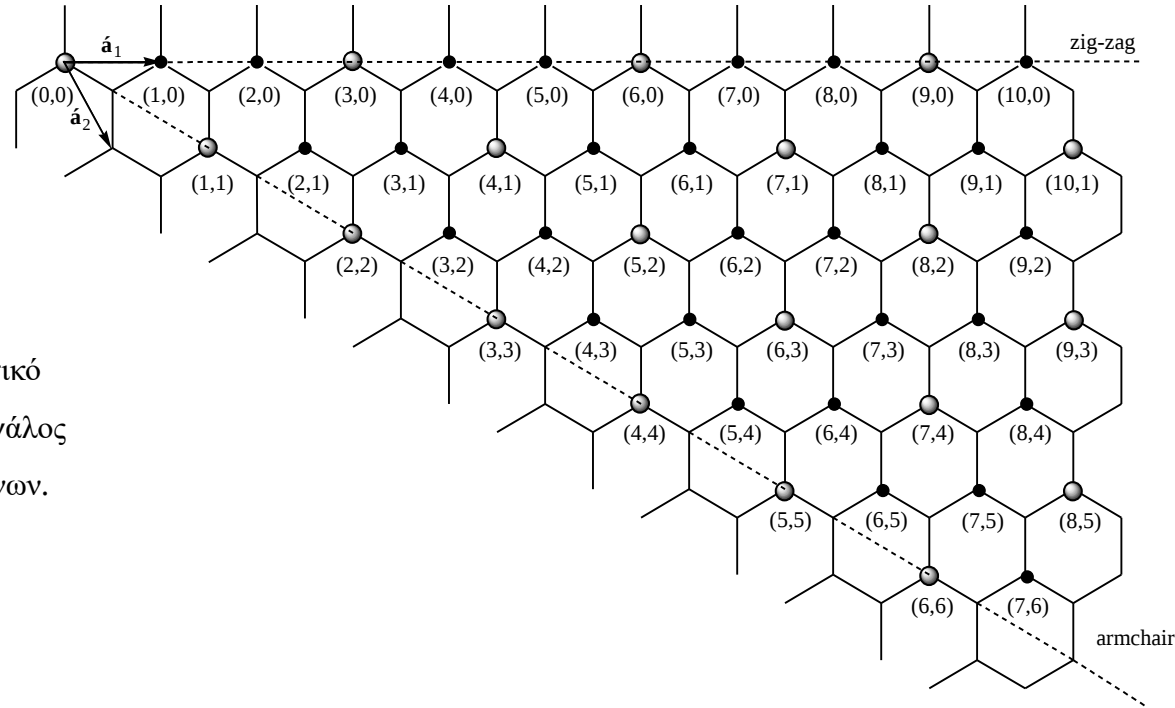


Η γωνία θ καθώς και η διάμετρος του νανοσωλήνα μπορούν να υπολογιστούν με βάση τους ακέραιους n και m μέσω των εξισώσεων:

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad \text{και} \quad d_t = \frac{\alpha}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

όπου α το μήκος του μοναδιαίου διανύσματος ($|\alpha_1|=|\alpha_2|= 0.246 \text{ nm}$)

Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ



Εικόνα 17. Απεικόνιση των n και m πάνω στο γραφитικό πλέγμα, καθώς και η αντιστοιχία των μεταλλικών (μεγάλος κύκλος) και ημιαγωγικών (μικρός κύκλος) νανοςωλήνων.

Είναι λοιπόν δυνατή η ονομασία κάθε διαφορετικού νανοςωλήνα άνθρακα με μόνο δύο νούμερα τα n και m , τα οποία δίνουν το δεύτερο σημείο της αναδίπλωσης, αφού το πρώτο πάντα θεωρείται το $(0,0)$. Επίσης, τα νούμερα n και m μας δίνουν στοιχεία και για την φύση των νανοςωλήνων, όπως εάν είναι μεταλλικός ή ημιαγωγικός ο νανοςωλήνας.

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι από τα **ισχυρότερα υλικά** στην φύση και το **μέτρο ελαστικότητας** του Young για τους νανοςωλήνες είναι περίπου 1.1 με 1.3 TPa

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όταν $|n-m|=3i$ με **i ακέραιο** τότε οι νανοςωλήνες έχουν χαρακτηριστικά **μετάλλου** ενώ όταν $|n-m| \neq 3i$ τότε παρουσιάζουν χαρακτηριστικά **ημιαγωγού** με ενεργειακό χάσμα αντιστρόφως ανάλογο της διαμέτρου

Θερμικές ιδιότητες

Η **θερμική αγωγιμότητα** των νανοςωλήνων άνθρακα φτάνει τα $6600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και είναι μία **από τις μεγαλύτερες** που έχουν παρατηρηθεί

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι **σ δεσμοί είναι οι ισχυρότεροι στην φύση** και για τον λόγο αυτό ένας νανοσωλήνας άνθρακα, που έχει δομή με συνεχόμενους σ δεσμούς, μπορεί να θεωρηθεί **η ισχυρότερη ίνα**, ως προς την δύναμη κατά μήκος του νανοσωλήνα. Πειραματικές μετρήσεις όπως και θεωρητικοί υπολογισμοί, συμφωνούν πως **οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τόσο σκληροί, ίσως και περισσότερο από το διαμάντι**, με μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) και αντοχή σε εφελκυσμό. Οι περισσότεροι θεωρητικοί υπολογισμοί που έχουν γίνει για τέλειες δομές, δίνουν αποτελέσματα επαναλήψιμα. Στον Πίνακα 1 περιέχονται υπολογισμένα μέτρα ελαστικότητας και αντοχής σε εφελκυσμό για νανοσωλήνα (10,10), δεμάτιο νανοσωλήνων απλού τοιχώματος και νανοσωλήνα πολλαπλού τοιχώματος, σε σχέση με άλλα υλικά. Οι υπολογισμοί είναι σε συμφωνία με τον μέσο όρο των πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία μεταξύ τους έχουν κατά κύριο λόγο μεγάλη ασυμφωνία, κυρίως για τους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος, διότι οι συγκεκριμένοι περιέχουν διαφορετικά ποσοστά από ατέλειες, ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσής τους.

Πίνακας 1. Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα και άλλων υλικών.

Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Αντοχή σε εφελκυσμό (GPa)	Πυκνότητα (g/cm ³)
CNT ⁴⁰	1280	150	2.6
Γραφίτης	350	2.5	2.6
Ατσάλι	208	0.4	7.8
Kevlar	150	3.5	1.4

ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Πρώτη κατηγορία, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εργασία των Shaffer και Windle, οι οποίοι μελέτησαν τις **ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσύνθετων εποξειδικής ρητίνης με νανοσωλήνες**. Παρατηρήθηκαν αντιστάσεις μέχρι 100 Ωm στην μήτρα με εγκλείσματα έως 0,1%. Τα αποτελέσματα αυτά πλεονεκτούν έναντι των έως τότε αποτελεσμάτων με χρήση αιθάλης. Το ίδιο εργαστήριο παρουσίασε αργότερα χαμηλότερες ωμικές αντιστάσεις, χρησιμοποιώντας ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες σε εποξειδική μήτρα.

Δεύτερη κατηγορία, όπου η **πολυμερική μήτρα είναι ένα αγωγίμο πολυμερές**, οι μελέτες που ξεχωρίζουν, λόγω των αποτελεσμάτων τους, αλλά και του ενδιαφέροντος που εμφανίζουν, είναι πάνω στα νανοσύνθετα από **νανοσωλήνες άνθρακα και πολυανιλίνη**. Η πολυανιλίνη (PANI) παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της εύκολης επεξεργασίας της και της σταθερότητάς της. Ο Maser και οι συνεργάτες του δημιούργησαν νανοσύνθετα με την μέθοδο *in situ*. Παρατηρήθηκε ότι, οι νανοσωλήνες είχαν πολύ μεγάλη επίδραση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του πολυμερούς. Έτσι, σε θερμοκρασία δωματίου, παρατηρήθηκε μείωση της ωμικής αντίστασης κατά μία τάξη μεγέθους στο νανοσύνθετο από ότι στο σκέτο πολυμερές, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε αντίσταση μικρότερη από ότι στα δύο υλικά ξεχωριστά.

Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι, η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών, με χρήση νανοσωλήνων άνθρακα ως εγκλείσματα, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή νέων υλικών, τα οποία συνεχίζουν να έχουν μερικές από τις εκπληκτικές ιδιότητες των μορίων που είχαν πριν την ανάμειξή τους και αυτό είναι που τα κάνει ιδανικά υλικά για την μελλοντική τους χρήση.

Χημική Τροποποίηση Νανοσωλήνων Άνθρακα

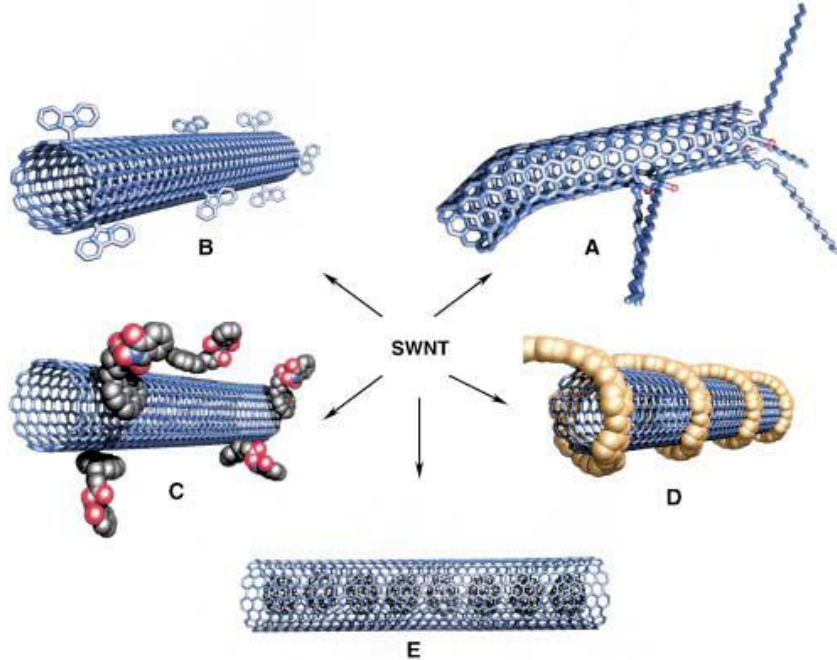
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, σε κάθε τους μορφή, είναι **πολύ δύσκολο να διαλυθούν ή να διασπαρθούν** στο καθαρό νερό ή στους οργανικούς διαλύτες καθώς αποτελούν στοιχεία **ανθεκτικά στην διαβροχή**. Αυτό αποτελεί τον βασικό λόγο για τον οποίο η παραγωγή νανοςύνθετων με καλή διασπορά είναι δύσκολη. Η μη διασπορά των αδιάλυτων νανοσωλήνων στα πολυμερή καθιστούν δύσκολη την εφαρμογή τους στην πρωτογενή τους μορφή σε διάφορες εφαρμογές όπως τις ηλεκτρονικές και τις ηλεκτροοπτικές.

Η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με διάφορες ομάδες (Εικόνα 22), δηλαδή η **προσκόλληση μορίων στην επιφάνειά τους**, αποτελεί μια στρατηγική για την αντιμετώπιση αυτού του μειονεκτήματος και καθιστά την τεχνική αυτή πολύ ελκυστική. Η τροποποίηση των νανοσωλήνων μπορεί να **αυξήσει την διαλυτότητά τους, να βελτιώσει την επεξεργασιμότητά τους και να προσφέρει νέες ιδιότητες, ανάλογα με τα μόρια της τροποποίησης**.

Αν και η τροποποίηση των νανοσωλήνων αυξάνει τις αλληλεπιδράσεις του νανοσωλήνα και του διαλύτη ή της μήτρας στην οποία είναι μέσα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαλυτότητά τους, **ωστόσο οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες έχουν μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες διαφορετικές από τους πρωτογενείς**.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ



Εικόνα 22. Διαφορετικά είδη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.

A) τροποποίηση των ατελειών, B) πλευρική τροποποίηση κατά μήκος των νανοσωλήνων, C) μη-ομοιοπολική τροποποίηση με αλληλεπιδράσεις π-π, D) αλληλεπιδράσεις των νανοσωλήνων με πολυμερή (τύλιγμα κατά μήκος του νανοσωλήνα) και E) ενδοεδρική τροποποίηση με φουλλερένια (γέμισμα του νανοσωλήνα με μόρια)

Όσον αφορά την τροποποίηση των νανοσωλήνων ως τεχνική, θα πρέπει να γίνει διαχωρισμός ανάμεσα στην **ομοιοπολική** τροποποίηση και στην **μη-ομοιοπολική**.

Η ομοιοπολική βασίζεται στην δημιουργία **ομοιοπολικού δεσμού** μεταξύ του νανοσωλήνα και του αντιδρώντος μορίου. Η τροποποίηση αυτή μπορεί να γίνει, είτε **κατά μήκος** του νανοσωλήνα, είτε **στα άκρα** του. Η ομοιοπολική προσθήκη μορίων στο σώμα του νανοσωλήνα συνεπάγεται ταυτόχρονη **μετατροπή του sp^2 υβριδισμού των ατόμων άνθρακα σε sp^3** και **καταστροφή της συζυγίας**. Μια παραλλαγή αυτής της τεχνικής τροποποίησης είναι η χρήση των **ατελειών του νανοσωλήνα** για την χημική μετατροπή τους και την ομοιοπολική διασύνδεσή τους με διάφορα μόρια. Αυτό μπορεί να γίνει, είτε στις είδη υπάρχουσες ατέλειες, είτε σε νέες οι οποίες θα δημιουργηθούν μετά από χρήση ισχυρών οξειδωτικών.

Η **μη-ομοιοπολική** τροποποίηση των νανοσωλήνων βασίζεται κυρίως στις υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις εξαιτίας δυνάμεων, όπως οι **van der Waal's** και οι αλληλεπιδράσεις **π-π τροχιακών**. Αυτές οι τροποποιήσεις είναι **εξωεδρικές**. Υπάρχουν όμως και οι **ενδοεδρικές**, κατά τις οποίες γεμίζεται το εσωτερικό του νανοσωλήνα με διάφορα μόρια, όπως π.χ. φουλλερένια.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

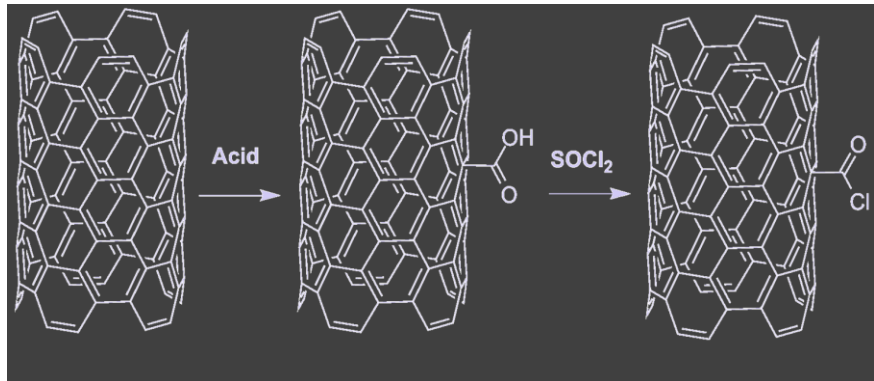
Η ομοιοπολική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα, μονού ή πολλαπλού τοιχίου, χρησιμοποιώντας χημεία προσθήκης, έχει προκαλέσει το επιστημονικό ενδιαφέρον ως μία τεχνική για την παραγωγή νανοσωλήνων με πλούσια χαρακτηριστικά.

Ωστόσο, είναι δύσκολο να ελεγχθεί το είδος της τροποποίησης, εξαιτίας των πολύ δραστικών μορίων, αλλά και συνθηκών, για την δημιουργία του ομοιοπολικού δεσμού.

Επιπροσθέτως, είναι δύσκολος ο χαρακτηρισμός της τροποποίησης των νανοσωλήνων, όπως επίσης και της ακριβούς θέσης στην οποία έγινε ο ομοιοπολικός δεσμός.

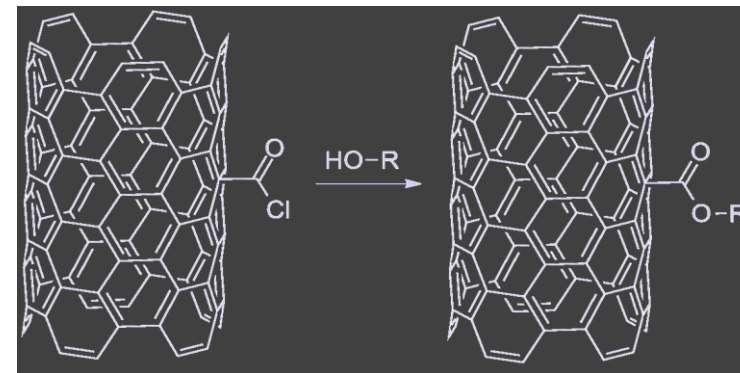
ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

Τροποποίηση νανოსωλήνων άνθρακα
μέσω οξείδωσης και αλκυλίωσης



Liu J., Rinzler AG, Dai H, Hafner J.H., Bradley R.K., Boul
P.J., Science 1998, 280, 1253–1256.

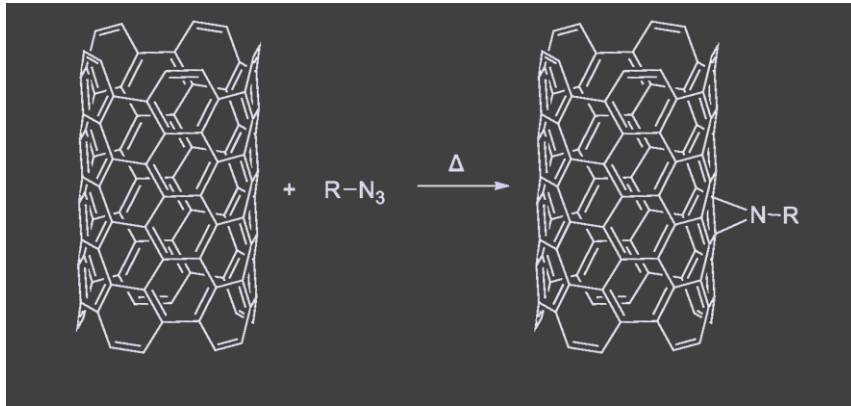
Τροποποίηση νανοςωλήνων άνθρακα
μέσω εστεροποίησης



Hamon M.A., Hui H., Bhowmik P., Itkis H.M.E,
Haddon R.C., Applied Physics A, 2002, 74, 333

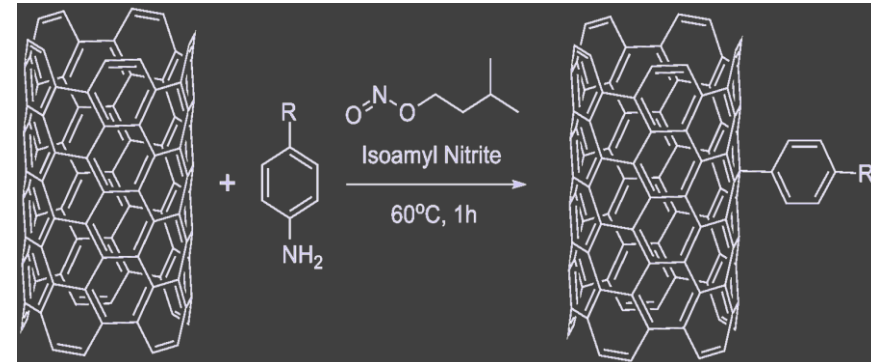
ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

Τροποποίηση νανοςωλήνων άνθρακα
μέσω προσθήκης αζιδίων



Holzinger M., Abraham J., Whelan P., Graupner R., Ley L., Hennrich F., Kappes M., Hirsch A., Journal American Chemical Society, 2003, 125, 8566

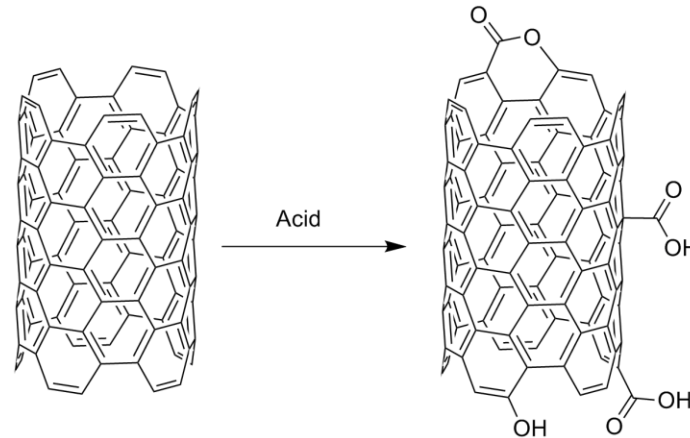
Τροποποίηση νανοςωλήνων άνθρακα
μέσω προσθήκης διαζωνιακού άλατος



Dyke A., Tour J.M., J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 1156

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗ & ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές τροποποίησης των νανοσωλήνων είναι ο **οξειδωτικός καθαρισμός από οξειδωτικά υγρής ή αέριας φάσης**, δημιουργώντας κυρίως **καρβοξυλικές** ομάδες, αλλά και ομάδες που περιέχουν **οξυγόνα**, όπως υδροξυλομάδες, εστέρες και άλλα (Σχήμα 1). Η κατεργασία με οξειδωτικά γίνεται με νιτρικό οξύ, θειικό οξύ, μίγμα των δύο, μίγμα πιράνχα (θειικό οξύ με υπεροξείδιο του υδρογόνου) ή στην αέρια φάση με οξυγόνο σε υψηλή θερμοκρασία. Στόχος είναι η **οξειδωτική απομάκρυνση του καταλυτικού νανοσωματιδίου, που χρησιμοποιείται κατά την σύνθεση των νανοσωλήνων και του άμορφου άνθρακα, το οποίο αποτελεί το κύριο παραπροϊόν σχεδόν όλων των τεχνικών σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα.**



Σχήμα 1. Οξειδωτική κατεργασία νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση ισχυρών οξέων και μίγματα αυτών για την δημιουργία καρβοξυλικών και άλλων άκρων.

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗ & ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

Η εμφάνιση των καρβοξυλικών οξέων και των άλλων παραγώγων του οξυγόνου, κατά μήκος και στα άκρα του νανοσωλήνα, πραγματοποιείται με την οξειδωτική κατεργασία, **χωρίς όμως να είναι δυνατός ο ακριβής υπολογισμός αυτών των ομάδων.**

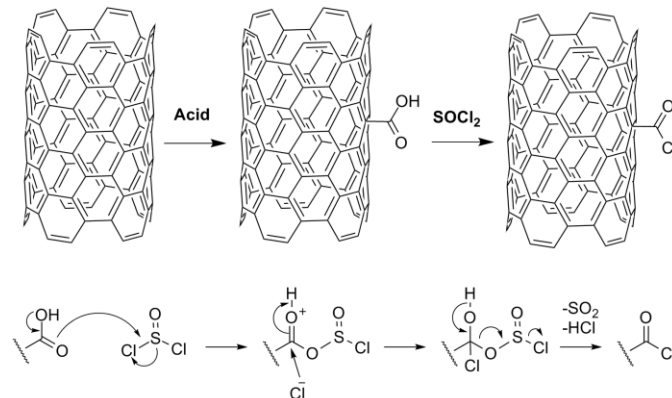
Επιπροσθέτως, η τεχνική αυτή, εκτός από την εμφάνιση των καρβοξυλικών άκρων, έχει σαν αποτέλεσμα το **κόψιμο των νανοσωλήνων σε μικρότερα κομμάτια.** Το κόψιμο αυτό εξαρτάται κυρίως από την διάρκεια και την ένταση της αντίδρασης, κάτι που μπορεί εύκολα να αποτυπωθεί από τεχνικές μικροσκοπίας. Ο Fischer και οι συνεργάτες του απέδειξαν την **εξάρτηση της οξειδωτικής σταθερότητας από την διάμετρο των νανοσωλήνων** χρησιμοποιώντας την φασματοσκοπία Raman στην προς μελέτη περιοχή, στα $150-400\text{cm}^{-1}$ (RBM – Radial Breathing Mode). **Απέδειξαν ότι οι νανοσωλήνες μικρής διαμέτρου οξειδώνονταν γρηγορότερα από αυτούς με μεγαλύτερη διάμετρο.**

Η τεχνική αυτή έχει κερδίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον για δύο κύριους λόγους. Πρώτον, διότι η μείωση του μήκους των νανοσωλήνων που επιτυγχάνεται, τους προσδίδει **καλύτερη διασπορά** σε διάφορους διαλύτες και επομένως βρίσκουν χρήση σε εφαρμογές στις οποίες το μεγάλο τους μήκος θα ήταν μειονέκτημα. Δεύτερον, διότι με την εμφάνιση των καρβοξυλικών οξέων είναι εύκολη η **περεταίρω τροποποίηση** των νανοσωλήνων με άλλες ομάδες, με τον σχηματισμό εστέρων ή αμιδικών δεσμών.

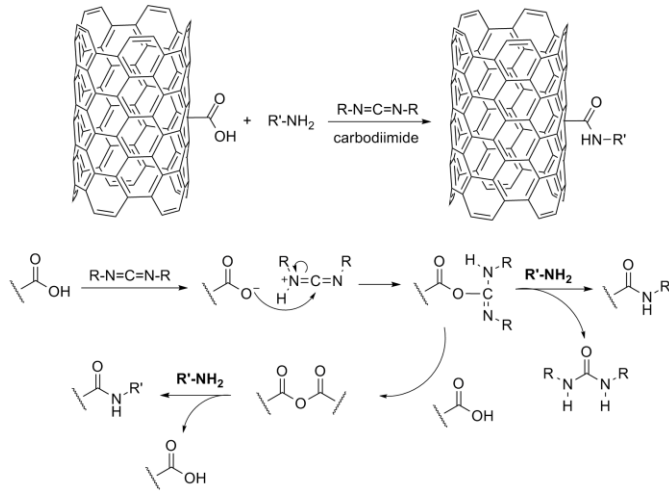
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η τροποποίηση των νανοσωλήνων με καρβοξυλικά οξέα, επιτρέπει την **περεταίρω τροποποίηση** των νανοσωλήνων με **δύο κύριες μεθοδολογίες**, την **σύνθεση αμιδικού ή εστερικού δεσμού**. Τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να ενεργοποιηθούν, με την **μετατροπή τους σε άκυλο χλωρίδια**, μετά από την κατεργασία τους με θειόνυλο χλωρίδιο (SOCl_2). Ομοίως, για την απευθείας **σύνθεση αμιδικού δεσμού** στα καρβοξυλικά άκρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το δίκυκλο έξυλο καρβοδιιμίδιο, με χρήση ήπιων συνθηκών αντίδρασης. Ο Haddon και οι συνεργάτες του ήταν από τους πρώτους που παρουσίασαν τροποποίηση καρβοξυλιωμένων νανοσωλήνων άνθρακα με αλιφατικές αμίνες. **Η μετατροπή των καρβοξυλίων στον αμιδικό δεσμό με την αλειφατική ομάδα οδήγησε στους πρώτους εύκολα διαλυτούς οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα.** Η ανάλυση των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα, με την φασματοσκοπική τεχνική της υγρής φάσης υπερύθρου, έδειξε ότι το ποσοστό της τροποποίησης ήταν 50%.

Σχήμα 2. Πορεία σύνθεσης των ενεργοποιημένων καρβοξυλίων στην επιφάνεια του νανοσωλήνα και ο μηχανισμός της.



ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ



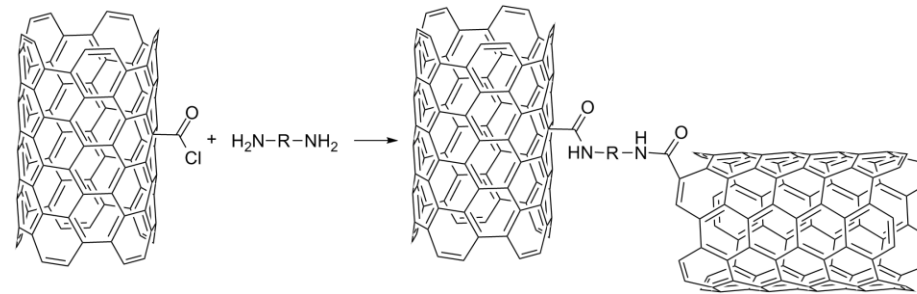
Σχήμα 3. Πορεία σύνθεσης αμιδικού δεσμού σε καρβοξυλιωμένους νανοσωλήνες με χρήση καρβοδιιμιδίου και ο μηχανισμός της αντίδρασης.

Σε παρόμοια πειράματα, ο Holzinger και οι συνεργάτες του, κατάφεραν την επιτυχή τροποποίηση των οξειδωμένων νανοσωλήνων απευθείας με αλειφατική αμίνη με την χρήση του καρβοδιιμιδίου (DCC).

Με αντίδραση των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα με άκυλο χλωριδία και α,ω-διαμίνες, ο Roth με τους συνεργάτες του κατάφεραν να δημιουργήσουν διασυνδεδεμένους νανοσωλήνες άνθρακα, με διαμίνες οι οποίες δρουν ως σύνδεσμοι. Με την μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM), παρατηρήθηκαν οι συνδέσεις “τελικό με τελικό” και “τελικό με πλάγιο” τμήμα.

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης διασυνδεδεμένων νανოსωλήνων άνθρακα.



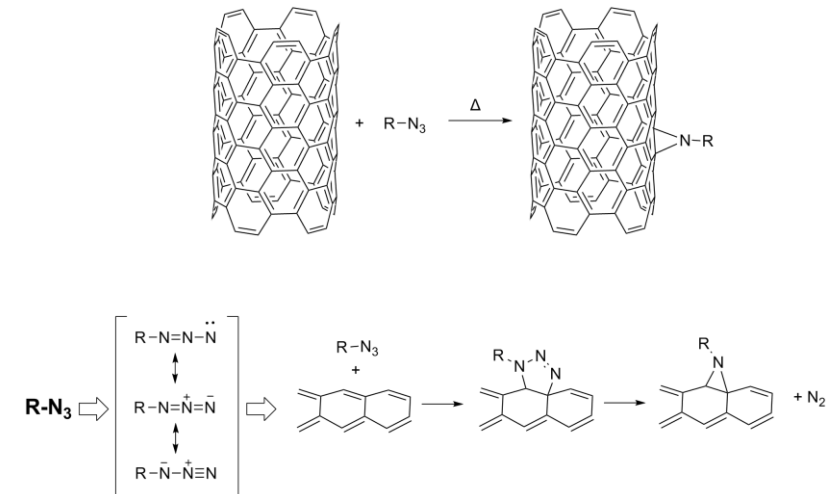
Με αυτές τις αντιδράσεις αμιδοποίησης των καρβοξυλικών άκρων, δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες για την **ομοιοπολική πρόσδεση ολιγομερών, πολυμερών, δενδριμερών, πεπτιδίων και βιοπολυμερών**. Έχει συντεθεί μεγάλος αριθμός από τροποποιήσεις, **χρησιμοποιώντας άμινο τελικά τροποποιημένα μακρομόρια, όπως πολυεθυλένια, πολυστυρένια, δενδρομερή τύπου Frechet ακόμα και DNA μόρια και τα τελικά υλικά παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες.**

Τα τροποποιημένα καρβοξύλια των νανοςωλήνων άνθρακα με άκυλο χλωρίδια, είναι επίσης δραστικά **με άλλα νουκλεόφιλα, όπως οι αλκοόλες**. Η ερευνητική ομάδα του Haddon συνέθεσε τους εύκολα διαλυτούς νανοςωλήνες άνθρακα, οι οποίοι ήταν τροποποιημένοι με αλιφατική αλυσίδα 18 ανθράκων με εστερικό δεσμό (Σχήμα 5). Η τροποποίηση με πολυμερικές και δενδριτικές ομάδες με εστερικό δεσμό (Σχήμα 6), από τον Sun και τους συνεργάτες του, οδήγησε, και σε αυτήν την περίπτωση, στην σύνθεση εύκολα διαλυτών νανοςωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, όλες αυτές **οι ομάδες που προσδέονται, με την δημιουργία εστερικού δεσμού, είναι εύκολο στη συνέχεια να αφαιρεθούν με την υδρόλυση του εστέρα σε βασικό ή όξινο διάλυμα, το οποίο αποτελεί μία επιπλέον ένδειξη για την φύση της προσθήκης.**

ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΖΙΔΙΩΝ

Ομοιοπολική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με την μέθοδο της προσθήκης αζιδίων ($R-N_3$) έχει αποδείξει ότι μπορεί να προσφέρει στην βελτίωση των ιδιοτήτων αλλά και στην διαλυτότητά τους. **Η κινητήριος δύναμη της αντίδρασης αυτής είναι η θερμική διάσπαση του δεσμού του αζιδίου και εξαγωγή μοριακού αζώτου (Σχήμα 14).** Έτσι, τα αζίδια μπορούν να προσβάλουν τον σκελετό του νανοσωλήνα και γενικά κάθε γραφιτικό πλέγμα sp^2 υβριδισμού και να σχηματίσουν σε μία αντίδραση **[2+1] κυκλοπροσθήκης δακτύλιο αζιριδίνης στην επιφάνεια του νανοσωλήνα**. Ένα μεγάλο εύρος αζιδίων έχουν συντεθεί και προσδεθεί ομοιοπολικά σε νανοσωλήνες άνθρακα από αλιφατικές και αρωματικές ενώσεις.

Με την μέθοδο αυτή, της προσθήκης αζιδίων, προκαλείται σημαντική αύξηση της ικανότητας στην διασπορά σε διάφορους διαλύτες, όπως 1,1,2,2-τετραχλωροεθάνιο, DMSO και 1,2-διχλωβενζόλιο. Η υψηλότερη διαλυτότητα των 1.2mg/mL βρέθηκε ότι είναι από μονού τοιχίου τροποποιημένους νανοσωλήνες με ομάδες ολιγοεθυλενογλυκόλης σε διαλύτη 1,1',2,2'-τετραχλωροεθάνιο.

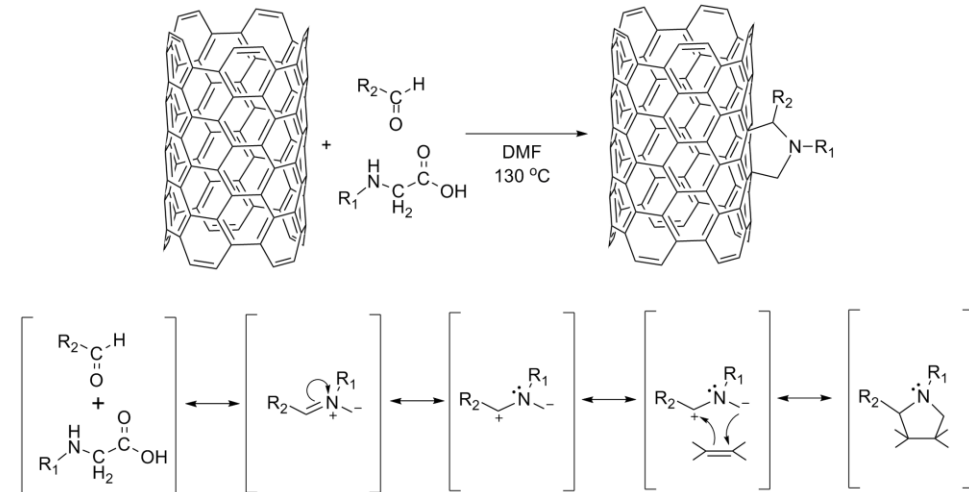


Σχήμα 14. Σχηματική αναπαράσταση της τροποποίησης μέσω αζιδίων και ο μηχανισμός της σύνθεσης του αζιριδινικού δακτυλίου.

ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗ

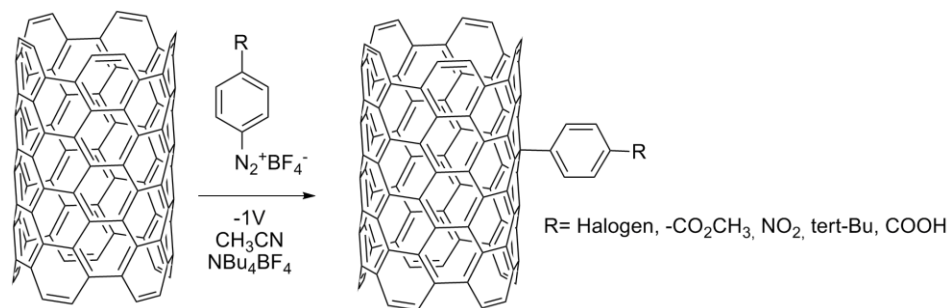
Η συγκεκριμένη μέθοδος τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα, και όχι μόνο, προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Maurizio Prato και τους συνεργάτες του και γι' αυτόν τον λόγο πολύ συχνά αναφέρεται και ως **αντίδραση Prato**. Η αντίδραση αυτή είχε προταθεί αρχικά ως τροποποίηση για φουλλερένια και, μετά το μεγάλο ενδιαφέρον που προέκυψε από την ανακάλυψη των νανοσωλήνων, προτάθηκε και ως τροποποίηση για τους νανοσωλήνες, μιας και ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ικανός να προσβάλει κάθε είδους γραφитικό πλέγμα. **Κατεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα με μία αλδεΐδη και με μία N-υποκατεστημένη γλυκίνη σε διαλύτη DMF υπό υψηλή θερμοκρασία**, έχει σαν αποτέλεσμα τον **σχηματισμό των υποκατεστημένων πυρρολιδινικών παραγώγων** στην επιφάνεια του νανοσωλήνα (Σχήμα 15). Η τροποποίηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας των νανοσωλήνων στους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Βρίσκει εφαρμογή σε κάθε είδος νανοσωλήνα, ανεξαρτήτως μεθόδου σύνθεσης.

Σχήμα 15. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου τροποποίησης μέσω της αντίδρασης Prato και ο μηχανισμός της αντίδρασης.



ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΕΣΩ ΔΙΑΖΩΝΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

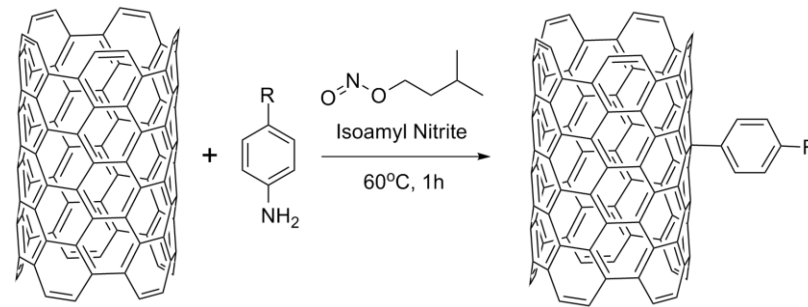
Το 2001, ο Tour και οι συνεργάτες του παρουσίασαν την αντίδραση διάφορων **αρωματικών διαζωνιακών αλάτων** με καθαρισμένους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχίου, χρησιμοποιώντας τους **υπό μορφή υμενίου, ως ηλεκτρόδιο εργασίας** (Σχήμα 16).



Σχήμα 16. Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτροχημικής τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα με διαζωνιακά άλατα.

Μετά από την συγκεκριμένη τεχνική, εμφανίστηκαν στην βιβλιογραφία μία σειρά από παρόμοιες αντιδράσεις, με βασική την **απευθείας σύνθεση των διαζωνιακών αλάτων από την αντίστοιχη ανιλίνη** (Σχήμα 17). Με την βοήθεια της θερμοσταθμικής ανάλυσης των τροποποιημένων νανοσωλήνων, καθώς και της στοιχειακής ανάλυσης, η συγκεκριμένη τεχνική τροποποίησης επιτυγχάνεται εύκολα, με αναλογία μια προστιθέμενη ομάδα ανά 40 έως και 20 άνθρακες του νανοσωλήνα. Αρκετά από τα υλικά που μελετήθηκαν, μετά την τροποποίησή τους, παρουσίαζαν βελτιωμένες διαλυτότητες, ενώ με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας βρέθηκε πως, παρουσιάστηκε απομόνωση των νανοσωλήνων από τα δεμάτια.

ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΕΣΩ ΔΙΑΖΩΝΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



Σχήμα 17. Σχηματική αναπαράσταση της τροποποίησης των νανοσωλήνων με την μέθοδο της προσθήκης διαζωνιακών αλάτων απουσία διαλύτη.

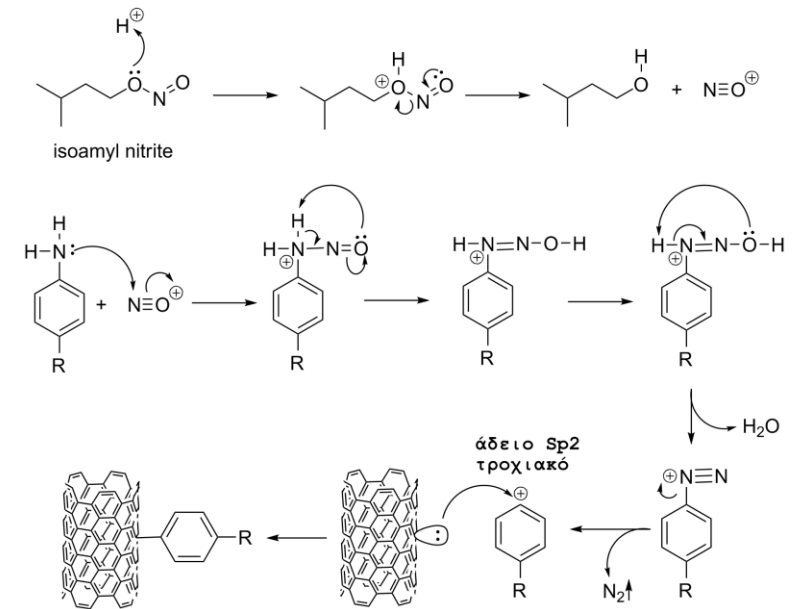
Οι συγκεκριμένες μελέτες της τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα με την προσθήκη διαζωνιακών αλάτων, οδήγησαν στην ανακάλυψη δύο από τις σημαντικότερες και αποτελεσματικότερες τεχνικές τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα, **την ελεύθερη από διαλύτη τροποποίηση «solvent-free functionalization» και την τροποποίηση απομονωμένων νανοσωλήνων «functionalization of individual nanotubes».**

Με την πρώτη μέθοδο λαμβάνονται **υψηλού ποσοστού τροποποιημένοι νανοσωλήνες**, εύκολα διασπειρόμενοι σε πολυμερικές μήτρες. Με την δεύτερη μέθοδο, επιτυγχάνεται η **τροποποίηση μοναδιαίων νανοσωλήνων, αρχικά διεσπαρμένων σε νερό με την βοήθεια επιφανειοδραστικής ένωσης**, οι οποίοι έχουν την τάση να μην επανέρχονται στην μορφή δεματίων.

Επίσης, με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται **πολύ μεγάλο ποσοστό τροποποίησης το οποίο μπορεί να φτάσει σε μία ενεργή ομάδα ανά 9 άνθρακες του νανοσωλήνα.**

ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΕΣΩ ΔΙΑΖΩΝΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Η σημαντικότητα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ότι, **η προσθήκη διαζωνιακού άλατος είναι μέθοδος που επιτρέπει την τροποποίηση αρχικά των μεταλλικών νανοσωλήνων και σε επόμενο στάδιο των ημιαγωγίων**. Έτσι, είναι εύκολο να γίνει ο **διαχωρισμός** των δύο κατηγοριών των νανοσωλήνων με βάση την αύξηση της διαλυτότητας των νανοσωλήνων, μετά την τροποποίησής τους. Το **πρώτο στάδιο** της αντίδρασης είναι η **σύνθεση του διαζωνιακού άλατος με την κατεργασία της τροποποιημένης ανιλίνης με τον ισοπεντυλικό νιτρώδη εστέρα**. Ακολουθεί η **εξαγωγή μοριακού αζώτου ως αέριο** και η δημιουργία του αντίστοιχου **καρβοκατιόντος με το ελεύθερο sp^2 τροχιακό**. Στο τελικό στάδιο λαμβάνει χώρα η **δημιουργία δεσμού μεταξύ του καρβοκατιόντος και ενός άνθρακα** από τον νανοσωλήνα (Σχήμα 18).



Σχήμα 18. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού σύνθεσης του διαζωνιακού άλατος και προσθήκη στην επιφάνεια του νανοσωλήνα.

ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΕΣΩ ΔΙΑΖΩΝΙΑΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Σε μελέτες που έγιναν, με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman απευθείας, κατά την διάρκεια της αντίδρασης παρατηρήθηκαν στοιχεία που προάγουν την άποψη ότι **ο μηχανισμός της αντίδρασης του καρβοκατιόντος με κάποιον άνθρακα του νανοσωλήνα περιέχει δύο στάδια:**

Αρχικά, την **εκλεκτική προσρόφηση μη ομοιοπολικά του διαζωνιακού άλατος στην επιφάνεια του νανοσωλήνα**, -το στάδιο αυτό χαρακτηρίζεται από την μεγάλη ταχύτητα ($t = 2.4 \text{ min}$)- ενώ ακολουθεί το **δεύτερο στάδιο της αντίδρασης**, με άλλα λόγια η **μη εκλεκτική δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού με την ταυτόχρονη αποβολή μοριακού αζώτου**, το οποίο χαρακτηρίζεται ως το αργό στάδιο ($t = 1 \text{ h}$) της αντίδρασης.

Έτσι, οι μεταλλικοί νανοσωλήνες είναι οι πρώτοι που αντιδρούν σχεδόν εκλεκτικά, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, ενώ στη συνέχεια οι ημιαγώγιμοι. **Αυτή η εκλεκτικότητα αποτυπώνεται στην διαθεσιμότητα σε ηλεκτρόνια κοντά στο επίπεδο Fermi, η οποία και σταθεροποιεί το ενδιάμεσο στην κατάσταση μεταφοράς φορτίου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό δεσμού.**

ΜΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

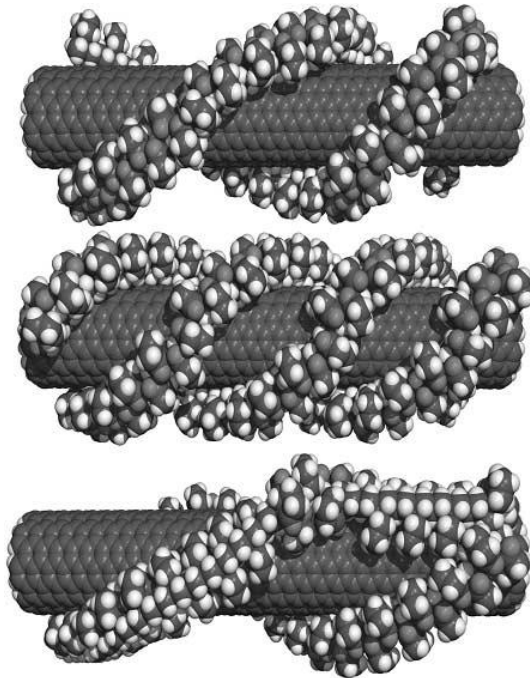
Η μη ομοιοπολική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι της ομοιοπολικής, αλλά και παράλληλα αρκετά μειονεκτήματα. Το **μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μη ομοιοπολικής τροποποίησης είναι το γεγονός ότι αυτή δεν είναι καταστρεπτική για τους νανοσωλήνες και δεν επηρεάζει τις ιδιότητές τους**. Σε αντίθεση με την **ομοιοπολική**, στην οποία, λόγω εντοπισμού των π-ηλεκτρονίων σε δεσμούς, **χάνεται η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα**.

Υπάρχουν δύο είδη τροποποιήσεων με μη-ομοιοπολικό τρόπο:

- ❑ **η εξωεδρική**, στην οποία η τροποποίηση γίνεται στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων
- ❑ **η ενδοεδρική**, στην οποία γίνεται γέμισμα του εσωτερικού τμήματος του νανοσωλήνα με διάφορες ομάδες.

ΤΥΛΙΓΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

SWNTs-PVP σε H₂O



PVP

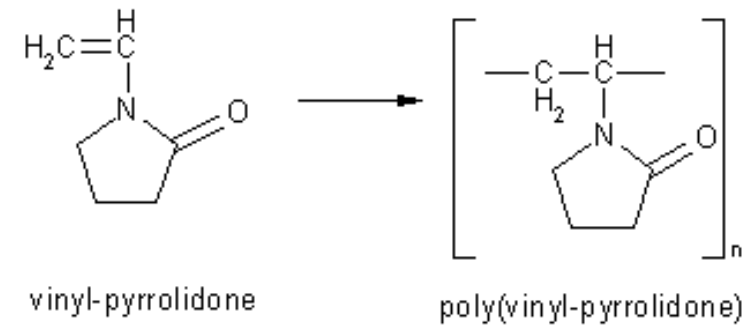
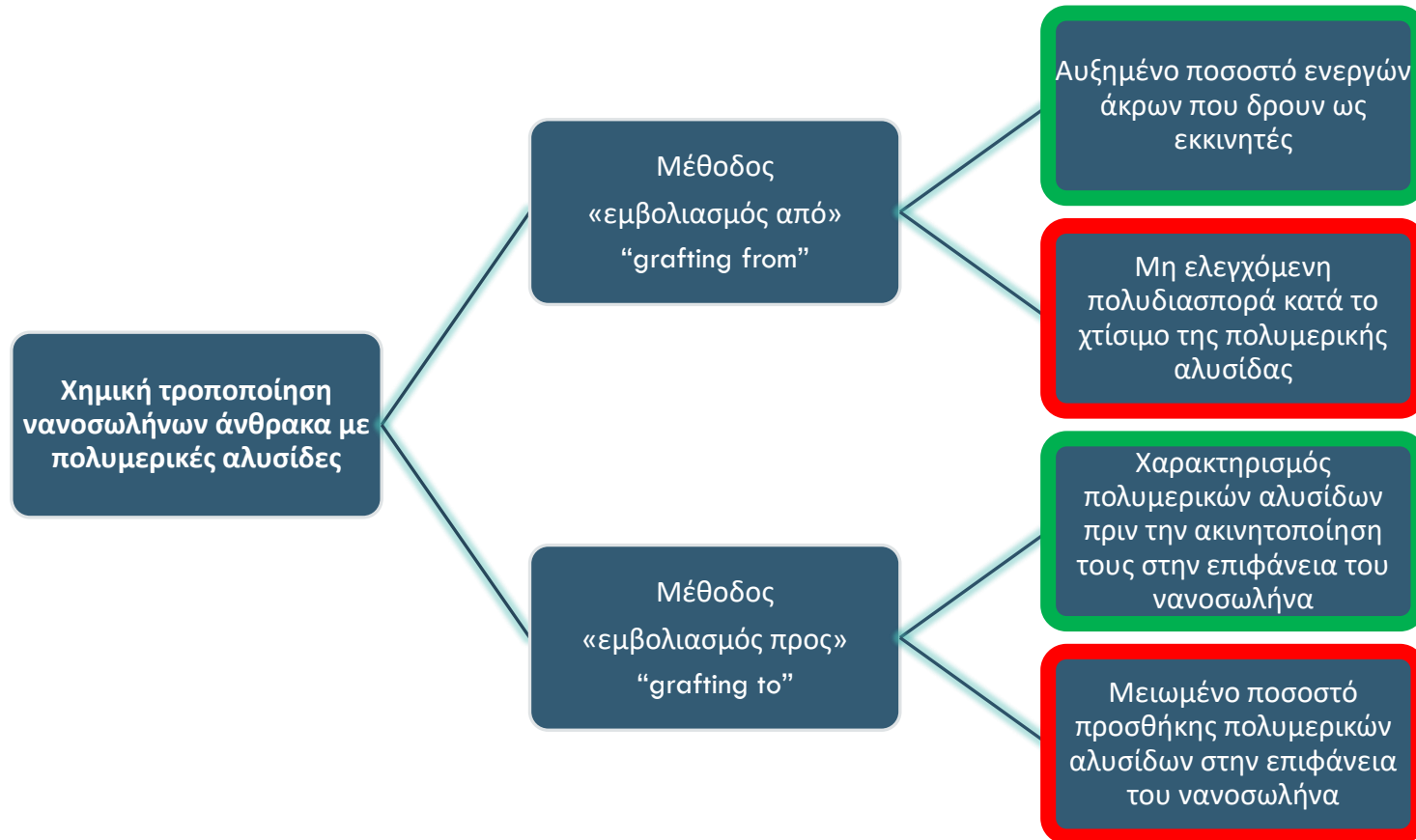


Fig. 4. Some possible wrapping arrangements of PVP on an 8,8 SWNT. A double helix (top) and a triple helix (middle). Backbone bond rotations can induce switch-backs, allowing multiple parallel wrapping strands to come from the same polymer chain (bottom).

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑ



ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΑΛΥΣΙΔΕΣ

Μια ξεχωριστή κατηγορία χημικής τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνειά τους, είναι αυτή με ακινητοποιημένες πολυμερικές αλυσίδες. Τα πολυμερή, λόγω των έντονων χαρακτηριστικών τους, προκάλεσαν εξ αρχής το επιστημονικό ενδιαφέρον, με αποτέλεσμα ο συνδυασμός των δυο υλικών, πολυμερών και νανοσωλήνων, θα αποτελούσε με βεβαιότητα αντικείμενο πολλών μελετών και σημαντικών ανακαλύψεων. **Η τροποποίηση νανοσωλήνων με πολυμερικές αλυσίδες είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, την μέθοδο του “εμβολιασμού από” ή «grafting from», και του “εμβολιασμού προς” ή «grafting to».**

Όσον αφορά την πρώτη μέθοδο, του “εμβολιασμού από”, σε αυτήν παρατηρείται το **χτίσιμο της πολυμερικής αλυσίδας, πάνω στην επιφάνεια του νανοσωλήνα άνθρακα**. Σε αυτή την μέθοδο είναι απαραίτητο να έχει γίνει προηγουμένως κατάλληλη προεργασία στην επιφάνεια του νανοσωλήνα, έτσι ώστε να υπάρχουν οι ομάδες εκείνες, οι οποίες, θα μπορούν να δράσουν ως εκκινητές για πολυμερισμό. Σε περίπτωση αυτή το μεγαλύτερο ποσοστό των δημοσιευμένων εργασιών αφορά το ριζικό πολυμερισμό, μέσω μεταφοράς ατόμου (**ATRP**), με προαπαιτούμενη την προεργασία της επιφάνειας των νανοσωλήνων, ώστε να δημιουργηθούν συγκεκριμένες ομάδες. Στη δεύτερη μέθοδο, του “εμβολιασμού προς”, έχουμε την **ομοιοπολική σύνδεση της πολυμερικής αλυσίδας απευθείας στην επιφάνεια του νανοσωλήνα**. Εδώ, αντί να γίνει η κατάλληλη προεργασία στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, θα πρέπει να γίνει στις πολυμερικές αλυσίδες, με σκοπό την παρουσία κατάλληλων ομάδων, οι οποίες θα μπορέσουν στην συνέχεια να δημιουργήσουν ομοιοπολικό δεσμό με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Είναι λοιπόν σημαντικό να γίνει ανάλυση των διαφορών των δύο αυτών μεθόδων. Αρχικά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, η πρώτη μέθοδος αναφέρεται στη σύνθεση του πολυμερούς και επομένως η τεχνική της βασίζεται στις μεθόδους πολυμερισμού, ενώ η δεύτερη μέθοδος αναφέρεται στην απλή σύνθεση δεσμού, μεταξύ του πολυμερούς και των ενεργών ομάδων, στην επιφάνεια του νανοσωλήνα.

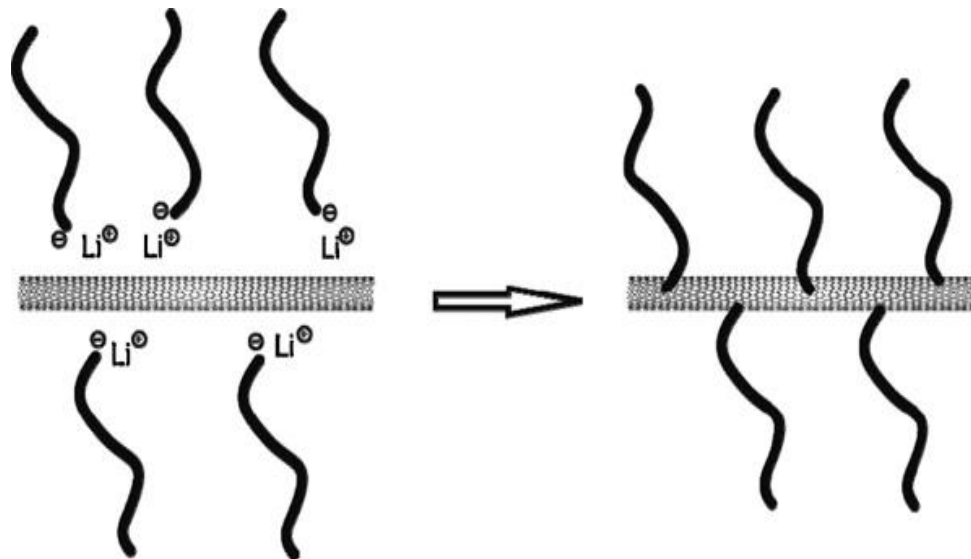
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΑΛΥΣΙΔΕΣ

Γίνεται, επομένως, αντιληπτό ότι η μέθοδος του «εμβολιασμού προς» είναι ως τεχνική ευκολότερη και με **περισσότερες επιλογές**. Επίσης, όσον αφορά την τελική μορφή του υλικού, είναι χρήσιμο να γίνεται επιλογή ανάλογα με τις ανάγκες τις οποίες θα πρέπει να ικανοποιεί το υλικό αυτό, διότι με την μέθοδο του «εμβολιασμού προς» επιτυγχάνεται εύκολος **χαρακτηρισμός του πολυμερούς**, δηλαδή το μοριακό βάρος, η πολυδιασπορά κτλ, ο οποίος χαρακτηρισμός γίνεται **πριν την σύνδεση**, πάνω στην επιφάνεια του νανοσωλήνα. Το **μειονέκτημα** αυτής της μεθόδου είναι ότι, λόγω του μεγάλου χώρου που καταλαμβάνει η πολυμερική αλυσίδα, κυρίως σε σχέση με τα ενεργά άκρα της, επιτυγχάνεται **μικρό ποσοστό σύνδεσης πολυμερικών αλυσίδων** ανά άνθρακα του νανοσωλήνα.

Αντίθετα, με την μέθοδο του «εμβολιασμού από» επιτυγχάνεται **μεγάλος αριθμός εκκινήσεως του πολυμερισμού**, διότι είναι μικρά μόρια, αποτελούμενα από 5 έως 15 άτομα άνθρακα, και επομένως είναι δυνατόν να χτιστεί μεγαλύτερος αριθμός πολυμερικών αλυσίδων, πάνω στην επιφάνεια του νανοσωλήνα άνθρακα. **Μειονέκτημα** εδώ αποτελεί το γεγονός ότι **ο χαρακτηρισμός των πολυμερικών αλυσίδων** ως προς το μοριακό βάρος κτλ., δεν είναι εύκολος. Σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατόν να γίνει αποκοπή των αλυσίδων από την επιφάνεια των νανοσωλήνων, συνήθως με υδρόλυση του εστέρα που ενώνει τον εκκινητή με τον νανοσωλήνα, και στη συνέχεια να γίνει ο χαρακτηρισμός των αλυσίδων που είχαν χτιστεί επάνω του. Σε αυτή την περίπτωση βρέθηκε ότι, η **πολυδιασπορά των πολυμερικών αλυσίδων ήταν μεγάλη** και ότι **λόγω του μεγάλου αριθμού εκκινητών**, οι οποίοι συνήθως τοποθετούνται στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, **πολλοί από αυτούς δεν λαμβάνουν μέρος σε κάποιο πολυμερισμό**.

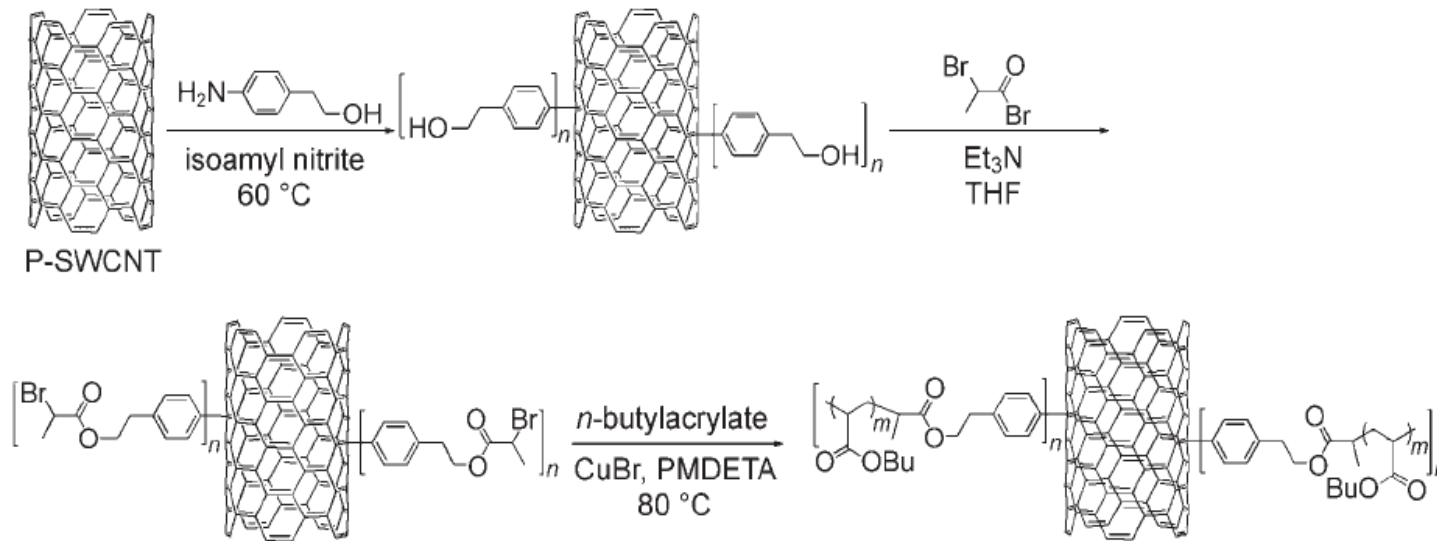
ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ “ΕΜΒΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΡΟΣ”

CNTs-PS με **ανιονικό** πολυμερισμό



ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ “ΕΜΒΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟ”

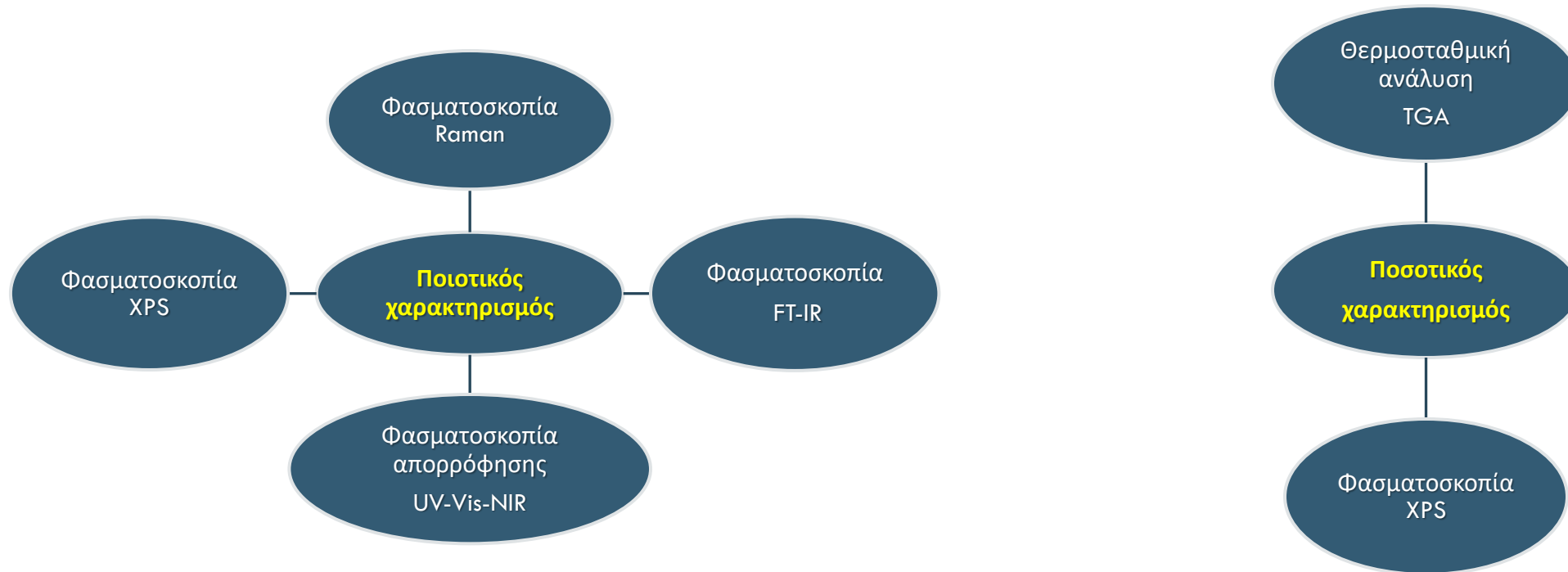
SWNTs-PtBA με ATRP



ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα, αν και αποτελεί μια τεχνική που επιτρέπει να προσθέσουμε νέες ιδιότητες στους νανοσωλήνες, ωστόσο η ύπαρξη του ομοιοπολικού δεσμού ή όχι επάνω στην επιφάνειά τους, είναι αρκετά περίπλοκη. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι, αρχικά, το γεγονός ότι τα δείγματα των νανοσωλήνων άνθρακα περιέχουν **μη σωληνοειδής μορφές του άνθρακα, όπως άμορφος άνθρακας, οι οποίες πολλές φορές είναι και αυτές ικανές να αντιδράσουν.** Επίσης, τα δείγματα των **νανοσωλήνων ποικίλουν όσον αφορά το μέγεθος και την διάμετρο,** και αυτό περιπλέκει την ανάλυση των χαρακτηριστικών τους. Τέλος, όταν χρησιμοποιούνται τεχνικές χαρακτηρισμού, με φασματοσκοπικές μεθόδους, η ερμηνεία των χαρακτηριστικών είναι πολύπλοκη και μόνο όταν συνδυάζεται με άλλες τεχνικές μπορεί να αποδώσει με επάρκεια την φύση των δεσμών.

ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

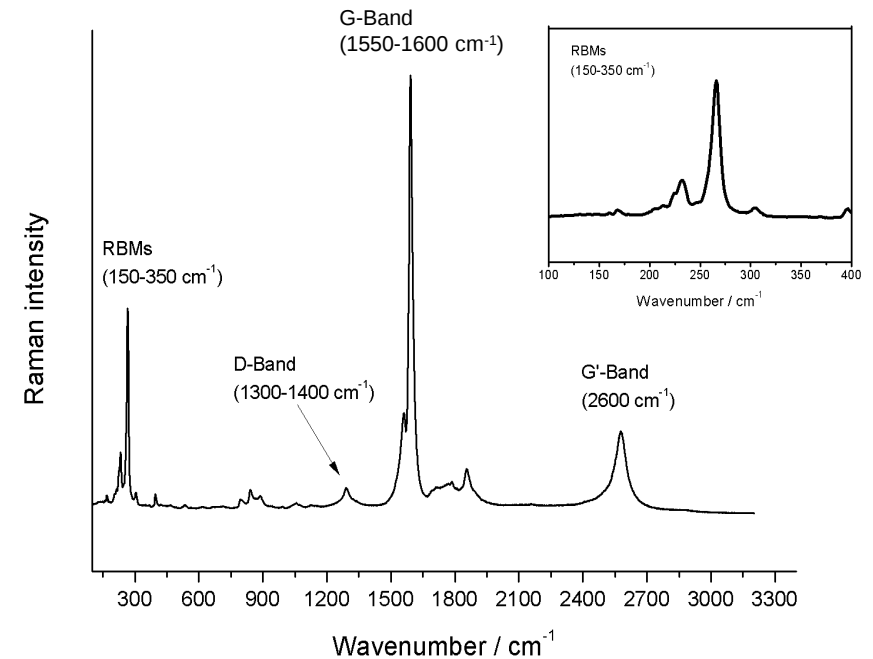
Η φασματοσκοπία Raman έχει αποδειχθεί ως η σπουδαιότερη τεχνική χαρακτηρισμού νανοσωλήνων άνθρακα, τροποποιημένων και μη, καθώς επιτρέπει την μελέτη τους σε **στερεά δείγματα**, αλλά και σε **διασπορές**. Αποτελεί σχετικά εύκολη τεχνική, κυρίως όταν γίνεται σε στερεά δείγματα, και με την διαθεσιμότητα των οργάνων σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό. Επίσης, η τεχνική λήψης του φάσματος **δεν είναι καταστρεπτική** και γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Η φασματοσκοπία Raman μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και σε μοναδιαίους νανοσωλήνες, ωστόσο η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα δύσκολη σε αυτή την περίπτωση.

Ένα τυπικό φάσμα, από δείγματα νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχίου, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Τα κύρια χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων είναι τα ακόλουθα (Εικόνα 28).

1. Τα **χαμηλής συχνότητας χαρακτηριστικά** ($<350 \text{ cm}^{-1}$), τα οποία αποτυπώνουν τις **συμμετρικές ακτινικές δονήσεις** (δονήσεις αναπνοής ή **RBM** (radial breathing mode)) είναι σε **άμεση εξάρτηση με την διάμετρο** του κάθε νανοσωλήνα.
2. Στην συχνότητα κοντά στα 1340 cm^{-1} παρατηρείται η απεικόνιση της **διατάραξης του γραφιτικού πλέγματος**, η οποία καλείται **D-Band**.
3. Στην περιοχή $1550-1600 \text{ cm}^{-1}$ παρατηρείται ζεύγος χαρακτηριστικών (**G-Band**). Στον γραφίτη, η χαρακτηριστική αυτή κορυφή αποτελείται από μία μόνο κορυφή, η οποία σχετίζεται με την εφαπτομενική δόνηση των ανθράκων του. Στους νανοσωλήνες άνθρακα η G-Band αποτελείται από **δύο κορυφές**, εξαιτίας του περιορισμού των δονήσεων περιμετρικά του νανοσωλήνα.
4. Τέλος, στα φάσματα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα εμφανίζονται κάποια επιπλέον χαρακτηριστικά, τα οποία και αποτελούν **δευτέρας τάξης αρμονικές**, όπως στην περιοχή 2600 cm^{-1} η οποία αποτελεί την αρμονική της D-Band και καλείται G' -Band.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Οι δονήσεις στη χαμηλή συχνότητα **RBM**, αποτελούν μοναδικά χαρακτηριστικά για τους νανοσωλήνες άνθρακα και αποτελούν πολύ χρήσιμο εργαλείο για την ανακάλυψη της ύπαρξης νανοσωλήνων άνθρακα σε κάποιο στερεό δείγμα. Επίσης, σημαντικό είναι το γεγονός ότι μπορούν να προσφέρουν πληροφορίες για την **διάμετρο και την δομή του νανοσωλήνα**. Αυτό το χαρακτηριστικό των δονήσεων μελετήθηκε λεπτομερώς για πρώτη φορά σε δημοσίευση του επιστημονικού περιοδικού *Science* το 1997.



***Εικόνα 28.** Φάσμα Raman νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχίου (HiPCo) και αποτύπωση των χαρακτηριστικών του.*

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Το σημαντικό είναι ότι τα χαρακτηριστικά του φάσματος στην περιοχή των RBM εξαρτώνται μόνο από την **διάμετρο του νανοσωλήνα (d)**, και όχι από τον τρόπο αναδίπλωσης του γραφιτικού πλέγματος. Ο κυματάριθμος των RBM (ω_{RBM}) είναι αντιστρόφως ανάλογος προς την διάμετρο όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B$$

όπου τα A και B είναι σταθερές, οι οποίες εξαρτώνται από περιβαλλοντολογικούς παράγοντες. Έχουν υπολογιστεί οι τιμές τους να είναι $A=204 \text{ nm cm}^{-1}$ και $B= 27 \text{ cm}^{-1}$. Παρόμοιες μελέτες σε δεμάτια νανοσωλήνων, όχι μεγαλύτερα από δέκα το καθένα, έδωσαν τιμές $A= 234 \text{ nm cm}^{-1}$ και $B= 10\text{cm}^{-1}$ αντίστοιχα.

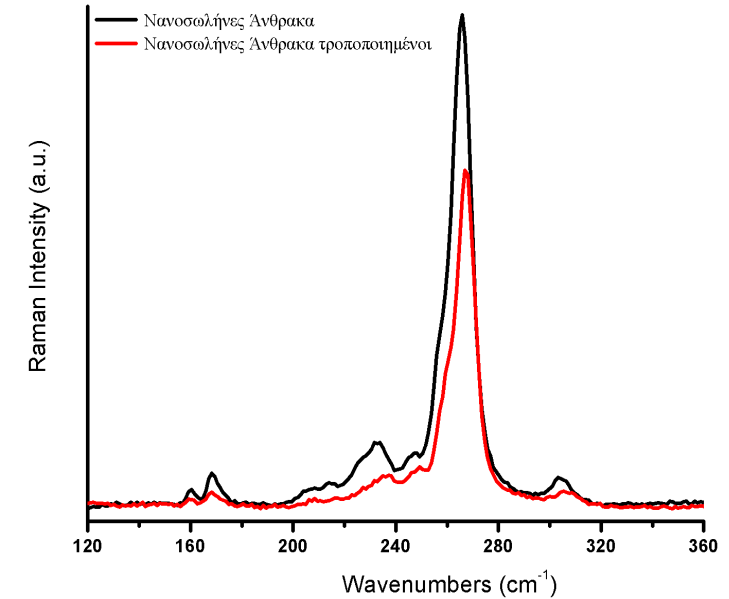
Αν και τα χαρακτηριστικά του φάσματος Raman για τους νανοσωλήνες δεν παρέχουν πολλές πληροφορίες σχετικά με την τροποποίηση αυτών, όταν γίνεται σύγκριση με τους καθαρούς νανοσωλήνες, τότε είναι που λαμβάνονται οι πληροφορίες περί τροποποίησης.

Έτσι, **όταν συγκρίνονται οι νανοσωλήνες άνθρακα, μελετώντας την περιοχή των RBM, αναμένεται η μείωση των χαρακτηριστικών, με παράλληλη αύξηση της τροποποίησης, καθώς αυτή είναι που παρεμποδίζει την δόνηση αναπνοής στους νανοσωλήνες.** Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί και το παρακάτω φάσμα (Εικόνα 29).

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Εικόνα 29. Τυπικό φάσμα Raman από απλούς και τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα στην περιοχή των RBM.

Η μείωση των χαρακτηριστικών είναι ένδειξη της τροποποίησης, όχι ποσοτική αλλά ποιοτική.

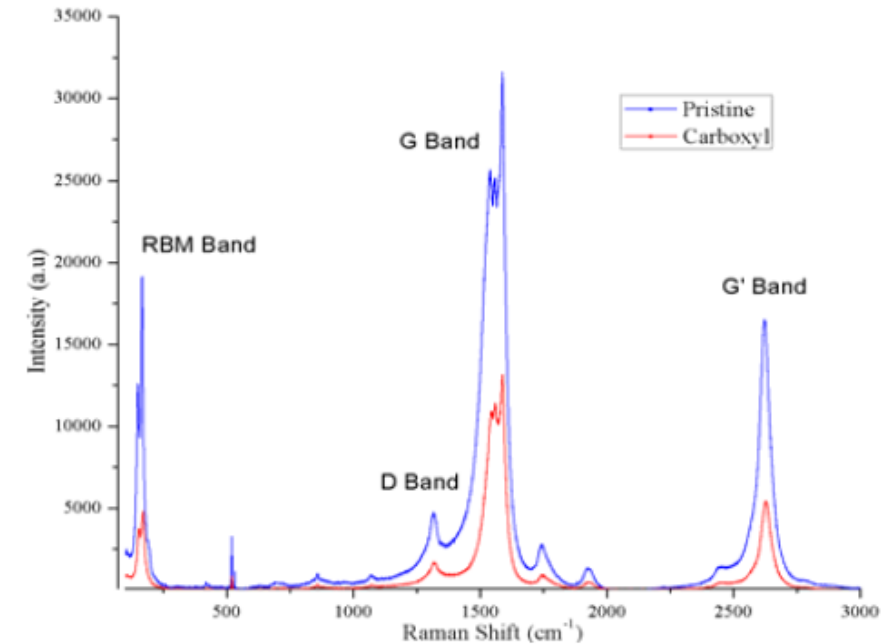


Αν και με την **φασματοσκοπία Raman**, μελετώντας την περιοχή των RBMs, δεν μπορούν να παραχθούν πολλά συμπεράσματα για την τροποποίηση των νανοσωλήνων, αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την μελέτη φάσματος στην περιοχή των **D- & G- Bands**, η οποία αποτελεί την περισσότερο μελετημένη, όσον αφορά τους νανοσωλήνες άνθρακα.

Η εμφάνιση της κορυφής στα **1300cm⁻¹** προέρχεται από την διατάραξη του γραφιτικού πλέγματος και την μετατροπή του υβριδισμού των ανθράκων από sp^2 σε sp^3 (**D- Band**). Έτσι, μέσω της μελέτης της έντασης της κορυφής σε σχέση με την **κορυφή G**, η οποία παραμένει ανεπηρέαστη από την τροποποίηση σε μεγάλο βαθμό, μπορεί να επιτευχθεί ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός και να πιστοποιηθεί η τροποποίηση των νανοσωλήνων (Εικόνα 30).

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

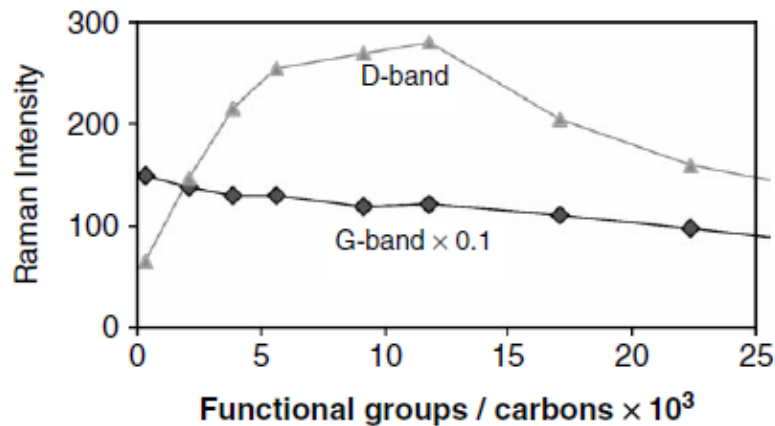
Ο Dillon και οι συνεργάτες του, σε πειράματα οξείδωσης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχίου, παρατήρησαν ότι **ο λόγος των εντάσεων D/G αυξανόταν σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης**. Τότε συμπέραναν ότι, **η ένταση της D-Band είναι ανάλογη των ατελειών της επιφάνειας των νανοσωλήνων**. Ωστόσο, σε αυτά τα πειράματα η ένταση της κορυφής ήταν πολύ χαμηλή και δεν υπήρξε ανεξάρτητη μελέτη της πυκνότητας των ατελειών. Σε πειράματα μεγαλύτερων ποσοστών τροποποίησης με οξείδωση, σε σχέση με τον χρόνο, οι Simmons και Strano έδωσαν μια λεπτομερέστερη μελέτη σε σχέση με την αναλογία της D-Band και του ποσοστού τροποποίησης.



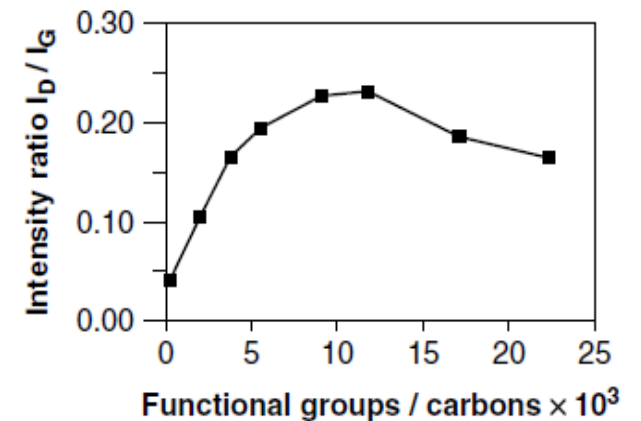
Φάσμα Raman από **καθαρούς νανοσωλήνες** και **οξειδωμένους (τροποποιημένους με -COOH) SWCNTs νανοσωλήνες**

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Στα πειράματα αυτά, και με την χρησιμοποίηση θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ποσοτικοποίηση της τροποποίησης, βρέθηκε ότι η ένταση της D-Band αρχικά αυξάνει με την αύξηση της προσθήκης (μετατροπή sp^2 σε sp^3) και κατόπιν και οι δύο κορυφές (D- & G-) μειώνονται. Ωστόσο, με λήψη του λόγου των δύο κορυφών, σε σχέση με το ποσοστό της τροποποίησης, η μείωση εμφανίζεται σε μεγαλύτερα ποσοστά της τροποποίησης (Εικόνα 31).



Εικόνα 31. Διαγράμματα έντασης των κορυφών D & G (αριστερά) και του λόγου D/G (δεξιά) σε σχέση με το ποσοστό της τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα.



ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (TGA)

Ο **ποσοτικός προσδιορισμός**, της τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα μονού ή πολλαπλού τοιχίου, είναι δυνατόν να επιτευχθεί με την μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην **θερμική σταθερότητα** που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, ιδιαίτερα **όταν γίνεται πυράκτωση υπό αδρανή ατμόσφαιρα** (απουσία οξυγόνου). Με βάση την μέθοδο αυτή, γίνεται πυράκτωση σε μικρό δείγμα τροποποιημένων νανοσωλήνων που έχουν τοποθετηθεί σε ζυγό. Με αύξηση της θερμοκρασίας, **ενώ οι νανοσωλήνες δεν επηρεάζονται**, τα μικρά μόρια ή πολυμερή, τα οποία είναι ακινητοποιημένα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, μετά από κάποια θερμοκρασία, αρχίζουν να διασπώνται θερμικά. Κατά την διάσπασή τους γίνεται μείωση του βάρους του δείγματος.

Το ποσοστό της απώλειας βάρους του δείγματος είναι και το ποσοστό κατά βάρος της τροποποίησης στους νανοσωλήνες άνθρακα.

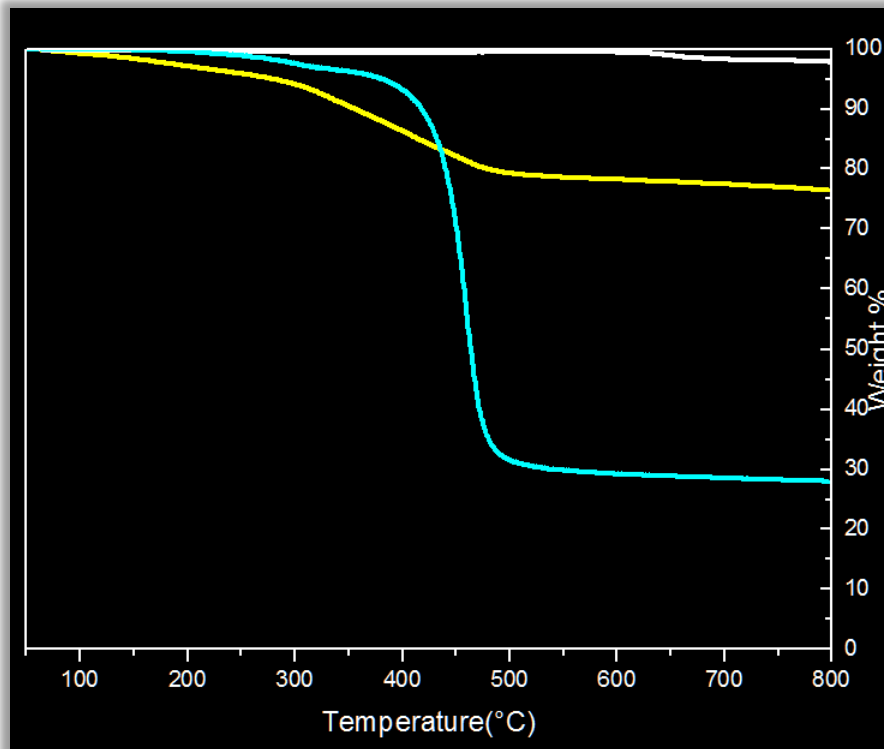
Το απανθράκωμα του δείγματος, **μετά την πυράκτωση μέχρι τους 800°C**, αποτελείται από **νανοσωλήνες άνθρακα**, οι οποίοι και **έχουν επανέλθει στην πρωτογενή τους μορφή**. Μάλιστα παρατηρείται η **πλήρης ανάκτηση των sp^2 υβριδισμών στους άνθρακες**, όπως βρέθηκε και με την φασματοσκοπία Raman.

ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (TGA)

Αν και η μέθοδος αυτή, της θερμοσταθμικής ανάλυσης, χρησιμοποιείται μόνο για την ποσοτική ανάλυση των τροποποιήσεων στους νανοσωλήνες άνθρακα, θα πρέπει να συνοδεύεται και από την ποιοτική ανάλυση, μέσω κάποιας άλλης τεχνικής, διότι απώλεια βάρους μπορεί να προκληθεί και από τυχών προσρόφηση είτε διαλύτη (απώλεια βάρους μέχρι τους 200°C), είτε μικρών μορίων ή ακόμα και πολυμερικών αλυσίδων (300-600°C). Επίσης, τα ίδια δείγματα, από όργανο σε όργανο, παρουσιάζουν διαφορετικές απώλειες βάρους με κύριο ρόλο να παίζει η μέθοδος της ανάλυσης που θα ακολουθηθεί. Για τον λόγο αυτό, από το 2010 **έχει θεσπιστεί συγκεκριμένο πρωτόκολλο** για την μέθοδο με την οποία θα λαμβάνονται τα δείγματα των νανοσωλήνων άνθρακα, όπου μεταξύ άλλων αναφέρεται και το ότι, **το δείγμα θα πρέπει να είναι από 2-4 mg και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας θα πρέπει να είναι 5°C/min.**

ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (TGA)

Θερμοσταθμική
ανάλυση
TGA



Το ποσοστό της τροποποίησης κατά μήκος
του νανοσωλήνα βρίσκεται από τον τύπο:

$$A = \frac{\frac{\% \text{ ποσοστό άνθρακα στους νανοσωλήνες}}{\text{ατομικό βάρος άνθρακα}}}{\frac{\% \text{ ποσοστό τροποποίησης}}{\text{μοριακό βάρος μορίου τροποποίησης}}}$$

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην θερμική σταθερότητα που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, ιδιαίτερα όταν γίνεται πυράκτωση υπό αδρανή ατμόσφαιρα (απουσία οξυγόνου).

Τυπικό διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης πρωτογενών νανοσωλήνων άνθρακα (λευκή γραμμή), τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα με μόρια φαινόλης (κίτρινη γραμμή) και του μορίου της πάρα αμινοφαινόλης (γαλάζια γραμμή)

ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ CNTS-PS/PNIPAAm

Solubility behavior of modified carbon nanotube (CNT):

(a) unmodified CNT and poly(styrene) grafted CNT (CNT-PS) in tetrahydrofuran,

(b) V-shaped poly(styrene)-b-poly(N-isopropylacrylamide)-modified CNT (CNT-PS/PNIPAAm) in CHCl_3 and $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$

(c) CNT-PS/PNIPAAm in $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ at 20 °C (left) and 50 °C (right)

PS = Poly(styrene)

PNIPAAm = Poly(N-isopropylacrylamide)

