

Οι εικόνες και τα σχήματα των διαφανειών έχουν ληφθεί από τις πηγές που αναφέρονται στην αρχή των σημειώσεων/διαφανειών του μαθήματος ή σε κάθε διαφάνεια χωριστά.

Το υλικό που περιέχεται στις διαφάνειες υπόκειται στους περιορισμούς περί πνευματικών δικαιωμάτων. Απαγορεύεται η αναδημοσίευση ή η αναπαραγωγή των διαφανειών στο σύνολο τους ή τμηματικά με οποιονδήποτε τρόπο, σύμφωνα με τη σχετική Ελληνική και διεθνή νομοθεσία.

**Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα:
Νανοςωλήνες Άνθρακα**

Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα: Νανοδομήνες Άνθρακα

- Ανακάλυψη και Δομικά Χαρακτηριστικά
- Παρασκευή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες
- Χημική Δραστικότητα - Μέθοδοι Παραγωγοποίησης
- Εφαρμογές

Η Ανακάλυψη των Νανოსωλήνων Άνθρακα (CNTs)

LETTERS TO NATURE

Helical microtubules of graphitic carbon

Sumio Iijima

NCC Corporation, Fundamental Research Laboratories,
34 Mutsugasaki, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

The synthesis of molecular carbon structures in the form of C_{60} and other fullerenes¹ has stimulated intense interest in the structures accessible to graphitic carbon sheets. Here I report the preparation of a new type of finite carbon structure consisting of needle-like tubes. Produced using an arc-discharge evaporation method similar to that used for fullerenes synthesis, the needles grow at the negative end of the electrode used for the arc discharge. Electron microscopy reveals that each needle comprises coaxial tubes of graphitic sheets, ranging in number from 2 up to about 80. On each tube the carbon-atom hexagons are arranged in a helical fashion about the needle axis. The helical pitch varies from needle to needle and from tube to tube within a single needle. It appears that this helical structure may aid the growth process. The formation of these needles, ranging from a few to a few tens of nanometres in diameter, suggests that engineering of carbon structures should be possible on scales considerably greater than

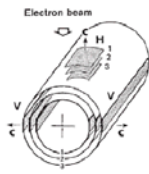


FIG. 2 Oblique-view of a possible structural model for a graphitic tube. Each cylinder represents a coaxial sheet layer of carbon hexagons. The meaning of the labels V and H is explained in the text.

graphitic filaments². The apparatus is very similar to that used for mass production of C_{60} (ref. 9). The needles seem to grow

1991: Ανακάλυψη των πολτοιχωματικών νανοςωλήνων άνθρακα (multi-wall nanotubes - MWNTs)

Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter

Sumio Iijima & Toshinari Ichihashi

Fundamental Research Laboratories, NCC Corporation,
34 Mutsugasaki, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Carbon nanotubes¹ are expected to have a wide variety of interesting properties. Conductivity in open tubes has already been demonstrated^{2,3}, while predictions regarding their electronic structure^{4,5} and mechanical strength⁶ remain to be tested. To examine the properties of these structures, one needs tubes with well defined morphologies, length, thickness and a number of concentric shells, but the normal carbon arc cathode^{7,8} yields a range of tube types. In particular, most calculations have been concerned with single-shell tubes, whereas the carbon arc cathode produces almost entirely multi-shell tubes. Here we report the synthesis of abundant single-shell tubes with diameters of about one nanometre. Whereas the multi-shell nanotubes are formed on the carbon cathode, these single-shell tubes grow in the gas phase. Electron diffraction from a single tube allows us to confirm the helical arrangement of carbon hexagons deduced previously for multi-shell tubes¹.

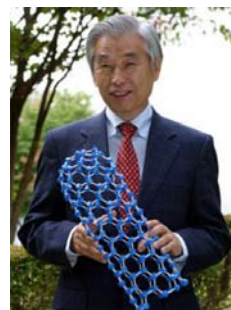
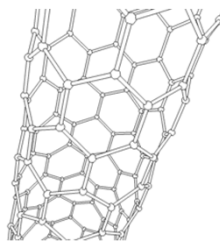
The nanotubes often form as bundles, but isolated and single tubules are also present. These tubules which bridge two cementite particle agglomerates are seen in Fig. 1b. On the upper right-hand side, a graphitic layer showing an image of the basal plane with lattice spacing 0.34 nm can be recognized. From this, we calibrated the magnifications of the tubules. All micrographs were recorded at optimum focus⁹, so that two dark lines in the tubule image correspond to side portions of the cylinders. The thinnest tube in this micrograph (labelled 1) is 0.75 nm in diameter, and is attached to a thicker (1.5-nm) tube (labelled 2). Tubules 1 and 2 are slightly curved, but tube 3 (diameter 0.92 nm) spans straight across a 140-nm opening between two cementite particle agglomerates. The longest single-shell tubule was 700 nm long with a diameter of 0.9 nm.

Short and terminated tubules are commonly observed (1 and 5 in Fig. 1a). The terminated tubule labelled 6 moved gradually during the observation so that one end appears to be fading out. No cementite particles were found on the free tips of the tubules, but they are entangled with cementite particle agglomerates. The tubules are capped in shapes that have been reported previously¹⁰⁻¹² (arrow 4 in Fig. 2).

We carefully measured the diameters on the electron micrographs of individual tubules. Figure 2 shows a histogram of the diameters of about 66 tubules, which range from about 0.7 nm to 1.6 nm. Two peaks are seen at tubule diameters of around 0.8 nm and 1.05 nm; we believe that these peaks are significant. The origin of the preferred tubule diameters is interesting to consider

1993: Ανακάλυψη των μονοτοιχωματικών νανοςωλήνων άνθρακα (single-wall nanotubes - SWNTs)

A single-walled zigzag carbon nanotube πηγή: wikipedia



Sumio Iijima

CNTs: Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα με κυλινδρική νανοδομή.

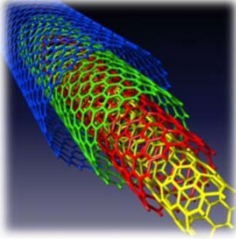
Μπορούν να φτάσουν λόγω μήκους/διαμέτρου έως 132.000.000/1.

Λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους (μηχανικές, θερμική αγωγιμότητα, ηλεκτρικές, οπτικές) έχουν εφαρμογές στην ιατρική, σε ηλεκτρονικές συσκευές, σε δισστημικά υλικά, σε καλυντικά, σε συνθετικά υφάσματα, κλπ.

Οι περισσότεροι μονοτοιχωματικοί νανοςωλήνες έχουν διάμετρο περί του 1 νανομέτρου (υπενθυμίζεται ότι 1nm = 10 Å).

Οι πολτοιχωματικοί νανοςωλήνες άνθρακα αποτελούνται από δύο ή περισσότερους ομοαξονικούς CNTs. Η διαστρωματική απόσταση μεταξύ των διαφόρων στρωμάτων των MWNTs είναι γύρω στα 3,4Å, όσο και η διαστρωματική απόσταση μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου στον γραφίτη.

Η Ανακάλυψη των Νανოსωλήνων Άνθρακα



Τα τοιχώματα των νανοςωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes - CNTs) μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελούνται από φύλα γραφενίου μονοατομικού πάχους.

Τα ηλεκτρόνια των νανοςωλήνων άνθρακα και του γραφενίου απεντοπίζονται σε όλο το ανθρακικό πλέγμα, με αποτέλεσμα την αυξημένη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών αυτών.

Τα φύλα του γραφενίου μπορούν να «τυλιχθούν» με διαφορετικούς τρόπους προς νανοςωλήνες άνθρακα, οι οποίοι καθορίζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του τελικού υλικού.

Ο υβριδισμός των ατόμων άνθρακα στους CNTs είναι sp^2 . Ωστόσο, λόγω της απόκλισης των ατόμων C από την επιπεδότητα, τα p τροχιακά είναι περισσότερο εντοπισμένα προς την εξωτερική πλευρά του νανοςωλήνα. Αυτό συνεπάγεται αυξημένη χημική δραστηριότητα και θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με το γραφίτη.

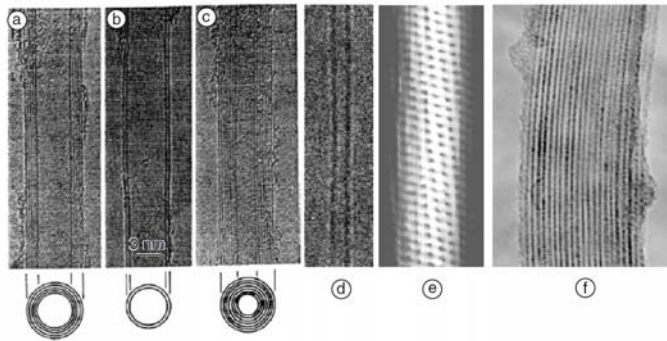
Επιπλέον, στους CNTs εισάγονται πεντάγωνα και επτάγωνα στο ανθρακικό πλέγμα (τοπολογικές ατέλειες) τα οποία επιτρέπουν το σχηματισμό πωματισμένων (capped) CNTs, κεκαμμένων CNTs, ελικοειδών CNTs, κλπ.

Κατά σύμβαση, νανοςωλήνες που αποτελούνται μόνο από εξαμελείς δακτυλίους και χωρίς άλλες χημικές ή δομικές ατέλειες ονομάζονται ελεύθεροι ατελειών (defect-free).

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Ο γραφίτης κατά μήκος ή πλάτος του επιπέδου (εντός επιπέδου) ενός μονοατομικού πάχους φύλου του είναι ισχυρότερος μηχανικά από το διαμάντι, καθώς τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με διπλούς δεσμούς (sp^2 υβριδισμός) οι οποίοι είναι ισχυρότεροι των απλών στο διαμάντι (sp^3 υβριδισμός). Ωστόσο, τα φύλα γραφίτη συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals οι οποίες είναι ασθενείς. Συνεπώς, ο γραφίτης είναι μαλακός και ιδανικός για χρήση ως λιπαντικό (τα φύλα μπορούν να «γλιστρούν» το ένα πάνω στο άλλο).

Νανοσωλήνες Άνθρακα Ελεύθεροι Ατελειών (defect-free CNTs)



Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι απομονωμένοι μεταξύ τους ή να σχηματίζουν σχοινιά (ropes).

FIGURE 1.2 Homogeneous nanotubes of hexagonal network: TEM images (a), (b), and (c) for three multiwalled nanotubes (MWNTs) first discovered by Iijima in 1991 [1]; TEM image (d) for a single-wall nanotube (SWNT) first discovered by Iijima et al. in 1993 [5,6], an atomic resolution STM image (e) for a SWNT; and a TEM image (f) for a SWNT rope first reported in 1996 by Thess et al. [7]. (Figures 1.2a and 1.2b are from Iijima, S., Nature, 354, 56, 1991; Figure 1.2d is from Iijima, and Ichihashi, Nature, 363, 603, 1991; Figure 1.2f is from Thess et al., Science, 273, 483, 1996.)

Μεταξύ άλλων, οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται για τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy - TEM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy - SEM), η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (atomic force microscopy - AFM) και η μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling microscopy - STM).

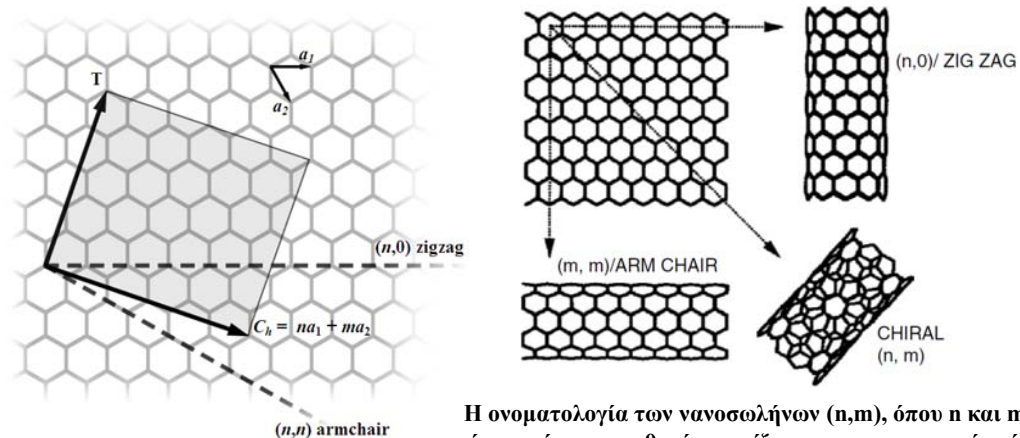
Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Εκτός των TEM, SEM, AFM, και STM, χρησιμοποιούνται επίσης τεχνικές περίθλασης ηλεκτρονίων (electron diffraction - EDR), περίθλασης ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπία Raman, κλπ.

Στο σχήμα της διαφάνειας παρουσιάζεται μεταξύ άλλων μια φωτογραφία STM με ατομική ανάλυση (e) στην οποία φαίνεται η εξαγωνική δομή του τοιχώματος των CNTs.

Τα σχοινιά (ropes) των CNTs σχηματίζονται μέσω μιας αυτο-οργανούμενης διαδικασίας, κατά την οποία δυνάμεις van der Waals συγκρατούν τους ανεξάρτητους νανοσωλήνες μεταξύ τους.

Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)



Η διάμετρος ενός ιδανικού νανοσωλήνα υπολογίζεται από τον τύπο ($a=0,246$ nm):

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} = 78.3 \sqrt{((n+m)^2 - nm)} \text{ pm},$$

Το T δείχνει τον άξονα του σωλήνα. Τα a_1 και a_2 είναι τα μοναδιαία διανύσματα του γραφενίου.

Για $m=0$ οι νανοσωλήνες ονομάζονται zigzag, για $n=m$ ονομάζονται armchair και σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση chiral.

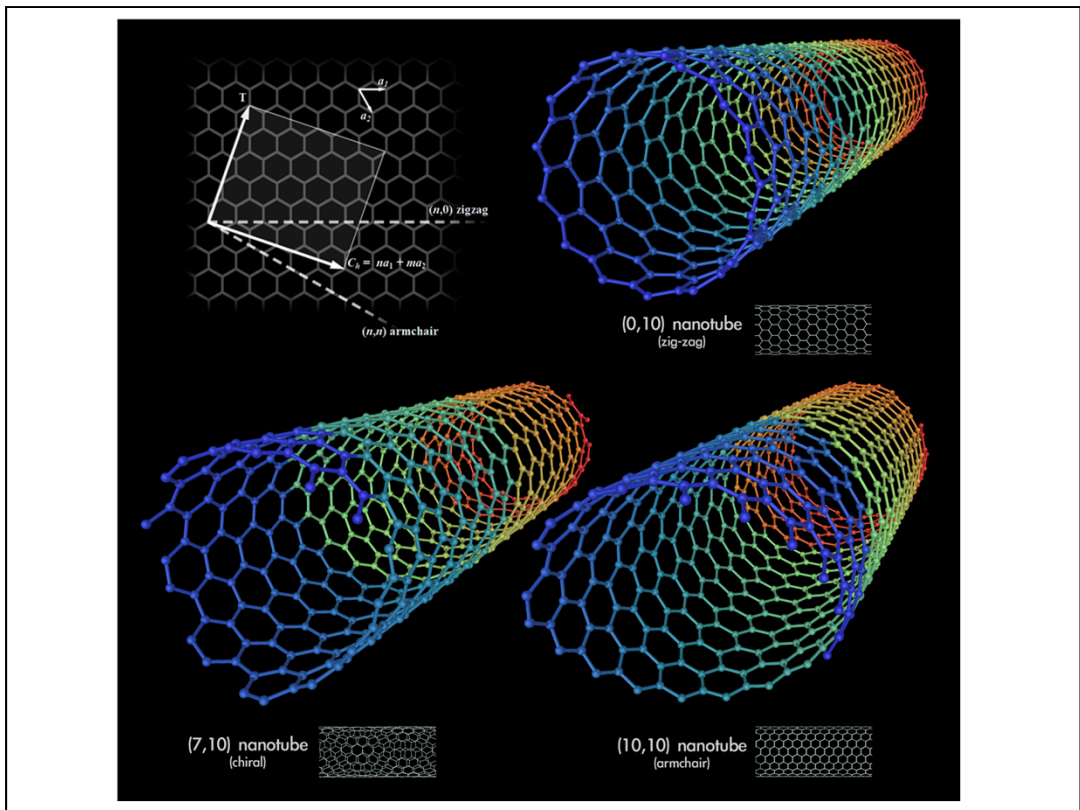
Η ονοματολογία των νανοσωλήνων (n,m) , όπου n και m είναι ακέραιοι αριθμοί, στηρίζεται στην περιγραφή ενός διανύσματος (C_n) που περιγράφει πως πρέπει να «τυλιχθεί» ένα φύλλο γραφενίου για να σχηματισθεί ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας.

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

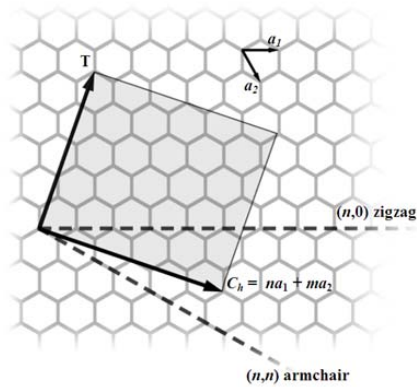
Ένας μονοτοιχωματικός νανοσωλήνας άνθρακα σχηματίζεται «τυλίγοντας» το υποθετικό φύλλο του γραφενίου έως ότου η αρχή του ανύσματος Ch συναντήσει το τέλος του.

Ο τύπος που δίνει τη διάμετρο του νανοσωλήνα, προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη το μήκος των δεσμών C-C στο φύλλο του γραφενίου.

Οι διάμετροι των μονοτοιχωματικών CNTs που συνήθως παρατηρούνται πειραματικά κυμαίνονται μεταξύ 0,6 και 2,0 nm. Ωστόσο έχουν αναφερθεί και μονοτοιχωματικοί CNTs με διαμέτρους 0,4 και 3,0 nm.



Νανοσωλήνες Άνθρακα Ελεύθεροι Ατελειών (defect-free CNTs)

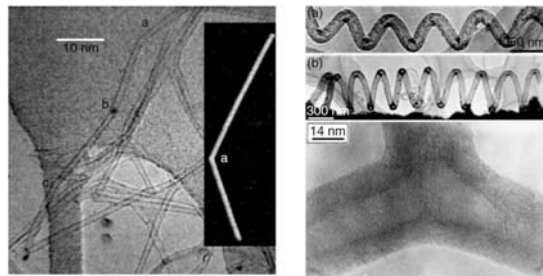


Η ακριβής γεωμετρία ενός CNT μπορεί να βρεθεί μέσω μικροσκοπίας σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling microscopy - STM).

Ακριβής γεωμετρία: η διάμετρος του CNT και η γωνία θ που σχηματίζει το διάνυσμα C_h με την διεύθυνση zigzag (d, θ).

Η εύρεση των ακριβών γεωμετρικών χαρακτηριστικών ενός CNT είναι σημαντική, καθώς αυτά καθορίζουν τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες.

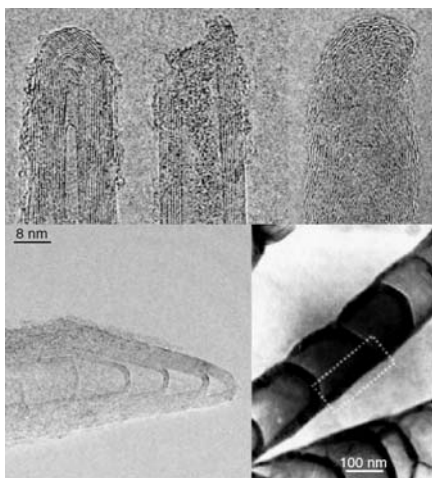
Αντιπροσωπευτικές TEM και AFM (μαύρο φόντο) φωτογραφίες διαφόρων σχηματισμών νανοσωλήνων (κεκαμμένοι, ελικοειδείς, διακλαδισμένοι σχήματος Y).



Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Η γωνία θ κυμαίνεται μεταξύ των 0° (για τους zigzag CNTs) και των 30° για τους armchair CNTs.

Νανοσωλήνες Άνθρακα με Ατέλειες (defective CNTs)



Πωματισμένοι MWNTs και δομές τύπου MWNTs σε μορφή ανθρακονήματος (carbon fiber - CNF) και δομή bamboo (πολλοί κοντοί πωματισμένοι MWNTs σε σειρά).

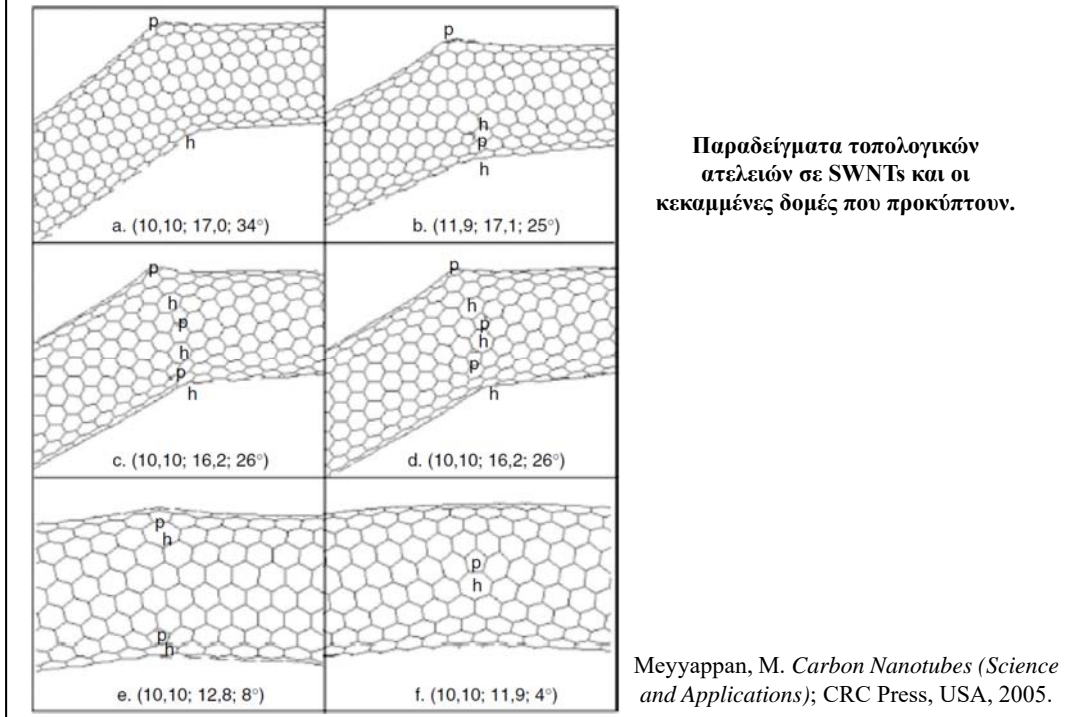
Τοπολογικές ατέλειες στους CNTs (πεντάγωνα, επτάγωνα, κλπ) επιτρέπουν το σχηματισμό πωματισμένων (capped), κεκαμμένων (bent), ελικοειδών (helical), διακλαδισμένων (branched) σχήματος L, Y, και T, κλπ CNTs.

Γενικά, οι περισσότεροι SWNTs είναι ελεύθεροι ατελειών, ενώ οι MWNTs είναι περισσότερο ατελείς συμπεριλαμβάνοντας τοπολογικές ατέλειες ή δομικές ατέλειες (ασυνεχή ή κωνικά τοιχώματα ή δομές bamboo).

Οι ιδιότητες (ηλεκτρικές, θερμική αγωγιμότητα, βαθμός ελαστικότητας) των διαφόρων τύπων και δομών CNTs μπορούν να διαφέρουν κατά αρκετές τάξεις μεγέθους από δείγμα σε δείγμα, καθώς οι ατέλειες και ο τυχαίος προσανατολισμός των διαφόρων CNTs σε ένα δείγμα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις εν λόγω ιδιότητες, οι οποίες είναι κατά κύριο λόγο μονοδιάστατες.

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Νανοσωλήνες Άνθρακα με Ατέλειες (defective CNTs)



Οι αριθμοί στις παρενθέσεις περιγράφουν τους δύο διαφορετικούς νανοσωλήνες πριν και μετά το σημείο καμπής, καθώς και τη γωνία που σχηματίζει ο άξονας του ενός με τον άξονα του άλλου.

Οι Σημαντικότερες Ιδιότητες των Νανοσωλήνων Άνθρακα

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι CNTs είναι το ισχυρότερο σε εφελκυσμό και πιο δύσκαμπτο γνωστό υλικό (λόγω των διπλών δεσμών C-C μέσω των οποίων συνδέονται τα άτομα C). Η μηχανική αντοχή αυτή μπορεί να μεταφραστεί σε δυνατότητα κατακόρυφης έλξης 10.193 κιλών από ένα καλώδιο εγκάρσιας διατομής ενός τετραγωνικού χιλιοστού (312 φορές πιο ισχυρό από το ατσάλι).

Η μηχανική αντοχή των CNTs σε συμπίεση δεν είναι εξίσου υψηλή με αυτήν σε εφελκυσμό, κυρίως λόγω της κοίλης τους δομής.

Η μηχανική αντοχή υλικών που στηρίζονται σε διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ γειτονικών CNTs είναι εξαιρετικά ασθενής (δυνάμεις van der Waals) σε σχέση με αυτή των ανεξαρτήτων CNTs. Αυτή η αντοχή μπορεί να αυξηθεί σημαντικά μέσω ακτινοβολήσεως με ηλεκτρονικές δέσμες υψηλών ενεργειών, η οποία επιτυγχάνει τη διαμοριακή σύνδεση των διαφόρων ανεξάρτητων CNTs.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το πολύ μικρό μέγεθος και η συμμετρική δομή των CNTs οδηγούν σε αξιοσημείωτα κβαντομηχανικά φαινόμενα και συνεπώς εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των CNTs.

Οι SWNTs μπορούν, ανάλογα με τη δομή τους (n,m), να επιδεικνύουν μεταλλικό (αγωγοί) ή ημιαγωγικό χαρακτήρα. Οπότε, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εξαιρετικά μικρές ηλεκτρονικές συσκευές.

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Οι CNTs μπορούν να περιγραφούν είτε από τη διάμετρο τους και τη γωνία θ που σχηματίζει το διάνυσμα C_h με την διεύθυνση zigzag, είτε, ακόμα καλύτερα από τους δείκτες (n,m).

Οι δεσμοί σ είναι οι ισχυρότεροι γνωστοί χημικοί δεσμοί στη φύση.

Ημιαγωγοί: παρουσιάζουν αντίσταση στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος (μικρότερη από αυτή που παρουσιάζουν οι μονωτές) η οποία μειώνεται όσο η θερμοκρασία τους αυξάνει (αντίθετα με τους μεταλλικούς αγωγούς). Οι (ημι)αγώγιμες ιδιότητες τους μπορούν να μεταβληθούν με την εισαγωγή ατελειών στο κρυσταλλικό τους πλέγμα (ντοπάρισμα – doping).

Οι Σημαντικότερες Ιδιότητες των Νανοσωλήνων Άνθρακα

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ένας SWNT (n,m) έχει: A) μεταλλικό χαρακτήρα για n=m (armchair), B) ημιαγωγίμο χαρακτήρα με πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα ζώνης (band gap) για n-m πολλαπλάσιο του 3, και Γ) ημιαγωγίμο χαρακτήρα σε όλες τις άλλες περιπτώσεις. Αυτός ο γενικός κανόνας έχει εξαιρέσεις, καθώς η καμπυλότητα (κυρίως σε CNTs μικρής διαμέτρου) επηρεάζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες.

Η χημική παραγωγή των SWNTs τροποποιεί τις μηχανικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες τους, καθώς έτσι σχάζονται διάφοροι δεσμοί C-C ανοίγοντας οπές στον ανθρακικό τους σκελετό. Συγκεκριμένα, η μηχανική αντοχή των CNTs μπορεί να μειωθεί έως και 85%, ενώ συνήθως είναι η μείωση της αγωγιμότητας των CNTs κοντά στη θέση παραγωγής.

Οι MWNTs (αποτελούνται από ανεξάρτητους SWNTs με είτε μεταλλικό είτε ημιαγωγίμο χαρακτήρα) συνήθως επιδεικνύουν μεταλλικό χαρακτήρα.

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Όλων των ειδών οι CNTs έχουν πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα κατά μήκος του άξονα τους, αλλά είναι θερμομονωτικοί κάθετα στον άξονα τους.

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Band gap, στη φυσική στερεάς κατάστασης, ονομάζεται η ενεργειακή διαφορά (σε ηλεκτρονιοβόλτ / eV) μεταξύ του υψηλότερου σημείου της ζώνης σθένους και του χαμηλότερου σημείου της ζώνης αγωγιμότητας ενός στερεού (είναι αντίστοιχη της ενεργειακής διαφοράς HOMO-LUMO στη χημεία). Εάν η ζώνη σθένους είναι πλήρης ηλεκτρονίων και η ζώνη αγωγιμότητας είναι κενή, τότε τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να κινηθούν εντός του στερεού. Εάν μερικά ηλεκτρόνια μεταφερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας του στερεού, τότε έχουμε τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος.

Οι CNTs έχουν πολλές ακόμα ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες, τις οποίες δε θα εξετάσουμε εδώ λόγω χρονικών περιορισμών. Επιπλέον, παρακάτω θα συναντήσουμε διάφορες εφαρμογές των CNTs, κατά την εξέταση των οποίων θα αναφερθούμε ξανά σε αυτές τις βασικές ιδιότητες που είδαμε εδώ αλλά και σε άλλες.

Παρασκευές των Νανοςωλήνων Άνθρακα

Διάφορες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή CNTs. Οι περισσότερες από αυτές τις διεργασίες λαμβάνουν χώρα υπό κενό ή παρουσία ενός αερίου.

Εκκένωση τόξου (arc discharge): CNTs απομονώνονται από την αιθάλη που προέρχεται από το κάψιμο ηλεκτροδίων γραφίτη υπό μεγάλης έντασης ρεύμα και τις συνακόλουθες υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες των 1700°C). Η απόδοση με αυτή τη μέθοδο μπορεί να φτάσει το 30% κ.β. της αιθάλης που παράγεται. Οι CNTs που παράγονται με αυτή τη μέθοδο είναι SWNTs και MWNTs.

Εκτομή λέιζερ (laser ablation): ένα παλμικό laser υψηλής ενέργειας εξαχνώνει τον γραφίτη σε έναν αντιδραστήρα υπό υψηλές θερμοκρασίες παρουσία ενός αδρανούς αερίου. Οι CNTs αναπτύσσονται στις κρύες επιφάνειες του αντιδραστήρα όπου εναποτίθεται η αιθάλη. Η απόδοση αυτής της μεθόδου σε CNTs μπορεί να φτάσει το 30% κ.β. της αιθάλης που παράγεται και παράγει κυρίως SWNTs. Η διάμετρος των CNTs που παράγονται από αυτή τη μέθοδο ελέγχεται από τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Ωστόσο το κόστος της είναι υψηλότερο από αυτό της εκκένωσης τόξου και της χημικής εναπόθεσης ατμών.

Χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition - CVD): μία επιφάνεια επιστρώνεται με ένα στρώμα νανοσωματιδίων ενός μετάλλου (Ni, Co, Fe). Η διάμετρος των CNTs που αναπτύσσονται καθορίζεται από μέγεθος των νανοσωματιδίων αυτών. Η επιφάνεια θερμαίνεται στους 700°C, ενώ ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με δύο αέρια: NH₃, H₂, ή N₂ και το αέριο που περιέχει τον απαραίτητο άνθρακα (ακετυλένιο, αιθυλένιο, αιθανόλη, ή μεθάνιο). Οι CNTs αναπτύσσονται επάνω στα καταλυτικά μεταλλικά νανοσωματίδια, πάνω στα οποία αποσυντίθεται το αέριο που περιέχει τον άνθρακα. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μένουν στην αιχμή ή στην βάση των σχηματιζόμενων CNTs κατά τη διάρκεια σχηματισμού των CNTs. Η CVD είναι η περισσότερο διαδεδομένη μέθοδος παρασκευής CNTs.

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

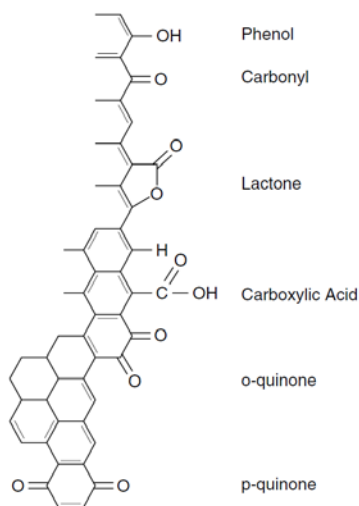
Υπάρχουν και άλλες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή CNTs αλλά δεν αναφέρονται εδώ λόγω των χρονικών περιορισμών του μαθήματος.

Κατά την απομόνωση των CNTs που παράγονται μέσω CVD, η απομάκρυνση των εναπομενόντων μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι μερικές φορές προβληματική, καθώς για τον λόγο αυτό απαιτείται η κατεργασία με οξέα, η οποία μπορεί να δημιουργήσει δομικές ατέλειες στους CNTs. Μέσω της κατάλληλης γεωμετρίας της επιφάνειας και των μεταλλικών νανοσωματιδίων, και παρουσία ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου, μπορούν να παρασκευασθούν «δάση» από παράλληλα ανεπτυγμένους CNTs, οι οποίοι αναπτύσσονται προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Χωρίς την παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου, οι CNTs αναπτύσσονται προς τυχαίες κατευθύνσεις (όχι ομοιόμορφα).

Η ομοιομορφία της δομής και γεωμετρίας των CNTs (και κατά συνέπεια και των ιδιοτήτων τους) σε ένα δείγμα CNTs είναι σημαντική παράμετρος για τις περισσότερες εφαρμογές των CNTs.

Εκτός της παρασκευής CNTs με κατά το δυνατόν ομοιόμορφα δομικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες, σημαντικό ρόλο παίζει και ο διαχωρισμός τους, για παράδειγμα σε ημιαγωγικούς και μεταλλικούς CNTs. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί αρκετές τέτοιες μέθοδοι, ωστόσο αυτές δεν είναι συνήθως κατάλληλες για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα.

Μέθοδοι Παραγωγοποίησης των Νανοσωλήνων Άνθρακα



Οι CNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική δραστηριότητα στα ανοικτά άκρα και τις ατέλειες τους, δομικές (οπές) και τοπολογικές (5-μελείς και 7-μελείς δακτύλιοι).

Στα ανοικτά άκρα και τις οπές των CNTs μπορούν να εντοπιστούν χαρακτηριστικές ομάδες όπως φαινόλες, καρβονυλικές ενώσεις και καρβοξυλικά οξέα, καθώς και εναπομείναντα, από το στάδιο της παρασκευής τους, μεταλλικά νανοσωματίδια.

Οι μη παραγωγοποιημένοι CNTs είναι αδιάλυτοι σε όλους τους οργανικούς διαλύτες και τα υδατικά διαλύματα. Αυτή η έλλειψη διαλυτότητας καθιστά τη χρήση τους εξαιρετικά δύσκολη.

Προκειμένου να καταστεί εφικτή η διαλυτοποίηση αλλά και να τροποποιηθούν κατά βούληση οι ιδιότητες των CNTs, έχουν αναπτυχθεί τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις:

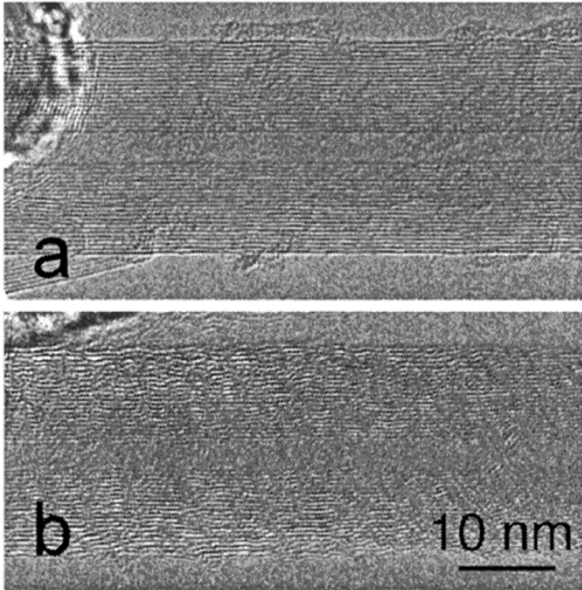
A) Η παραγωγοποίηση τους μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών και της πρόσδεσης σε αυτούς διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων.

B) Η μη ομοιοπολική προσκόλληση σε αυτούς κατάλληλων μορίων (π - π ή van der Waals αλληλεπιδράσεις).

C) Η ενδοεδρική παραγωγοποίηση τους μέσω της εισαγωγής ατόμων ή μορίων στο εσωτερικό τους.

Tasis et al. *Chem. Rev.* 2006, 106, 1105-1136.

Ομοιοπολική Παραγωγολογία των CNTs: Υδρογόνωση

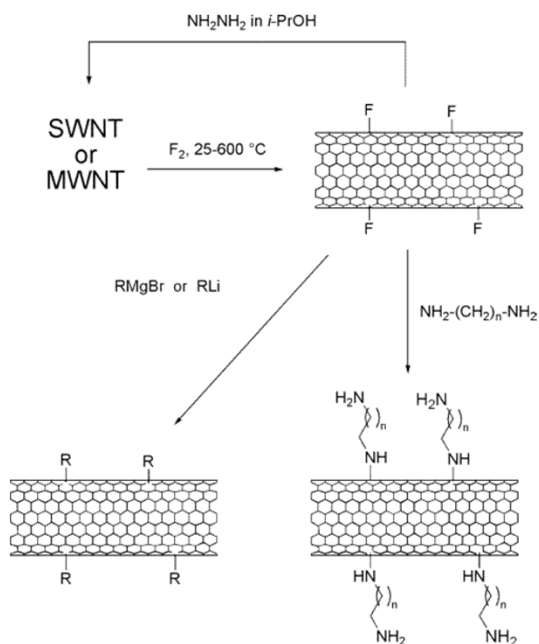


- After Birch reduction (Li in liq. NH_3) the hydrogenated material was found to have a stoichiometry of C_{11}H (thermogravimetry-mass spectrometry analysis).
- TEM micrographs showed corrugation (πτύχωση-ρυτίδιασμα) and disorder of the hydrogenated CNTs (εικόνα b).

Tasis et al. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105-1136.

Thermogravimetric analysis (TGA): Θερμοσταθμική ανάλυση

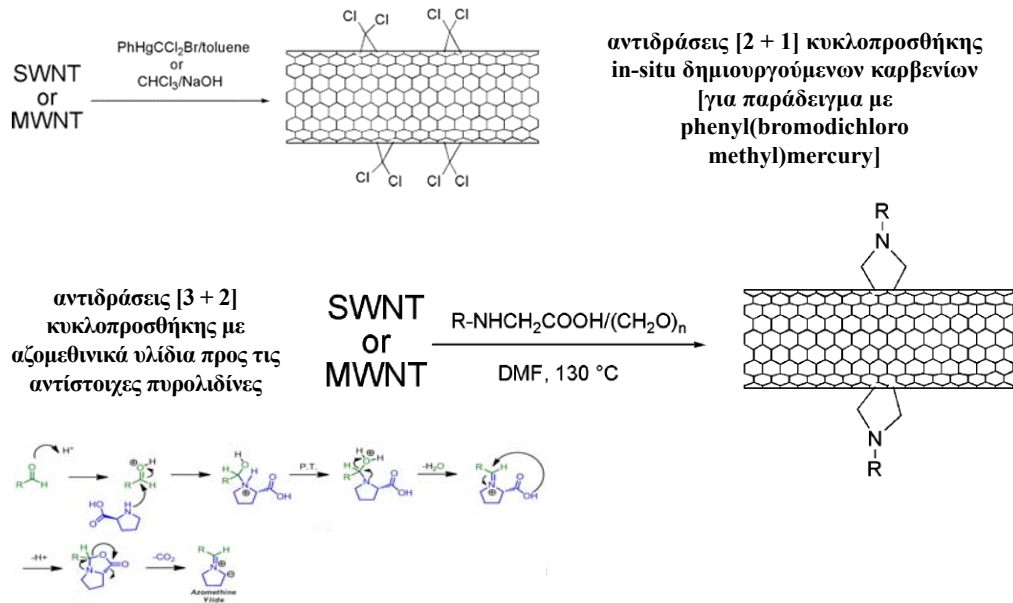
Ομοιοπολική Παραγωγολογία των CNTs: Φθορίωση



- Highest degree of functionalization: $\sim C_2F$ (elemental analysis).
- Fluorinated CNTs have a moderate solubility ($\sim 1\text{mg/mL}$) in alcoholic solvents.
- 1,2-addition & 1,4-addition isomers probably coexist.
- Alkylated CNTs are well dispersed in organic solvents like THF and can be dealkylated upon heating at 500°C .

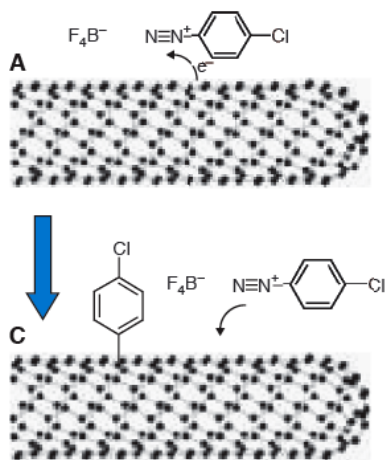
Margrave et al. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1087-1095.

Ομοιοπολική Παραγωγή των CNTs: Αντιδράσεις Κυκλοπροσθήκης



(a) Haddon et al. *Science* **2003**, *301*, 1501 (b) Tasis et al. *Chem. Rev.* 2006, *106*, 1105-1136.

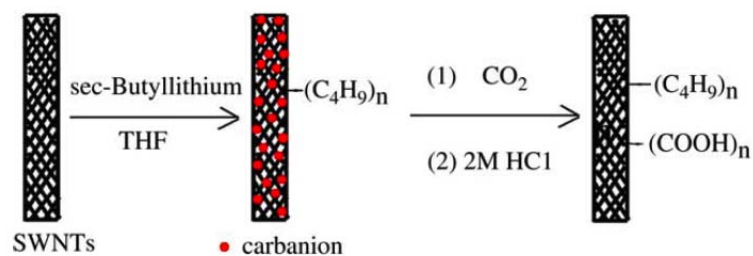
Ομοιοπολική Παραγωγολογία των CNTs: Προσθήκη Ελευθέρων Ριζών



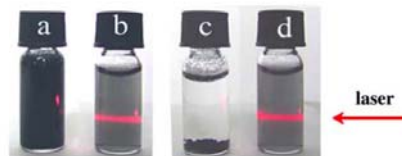
- Diazonium reagents extract electrons, thereby evolving N_2 gas and leaving a stable C-C covalent bond with the nanotube surface.
- The extent of electron transfer is dependent on the electron density on the CNTs leading to higher initial activity for metallic nanotubes.
- Once the conjugation of the CNT is disrupted by the reaction, the reactivity of adjacent carbons increase and the initial selectivity is amplified as the entire nanotube is functionalized.

Strano et al. *Science* **2003**, *301*, 1519.

Ομοιοπολική Παραγωγολογία των CNTs: Προσθήκη Πυρηνόφιλων



- ~ 1 carboxyl group / 37 nanotube carbon atoms.
- The aqueous solution of the resulting CNTs at the concentration of 0.5mg/mL is nearly transparent and stable for more than 24h, whereas pristine SWNTs precipitate in 10 min.



Stability in water (after sonication for 10 min) of pristine SWNTs ($t = 0$) (a); c-a-SWNTs ($t = 0$) (b); pristine SWNTs ($t = 24$ h) (c); c-a-SWNTs ($t = 24$ h) (d). The content of SWNTs in each of the bottles is 0.5mg/mL.

Chen et al. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402, 312

Ομοιοπολική Παραγωγολογία των CNTs

DNA Recognition

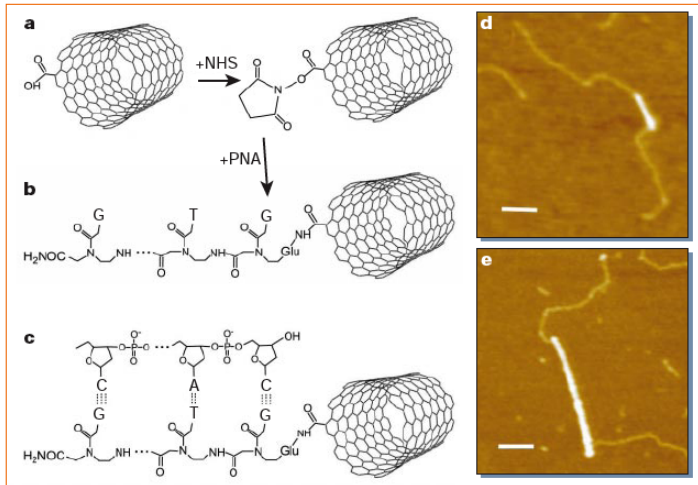


Figure 1 Attachment of DNA to carbon nanotubes. **a, b**, *N*-hydroxysuccinimide (NHS) esters formed on carboxylated, single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are displaced by peptide nucleic acid (PNA), forming an amide linkage. **c**, A DNA fragment with a single-stranded, 'sticky' end hybridizes by Watson-Crick base-pairing to the PNA-SWNT. **d, e**, Atomic-force microscope (TappingMode) images of PNA-SWNTs. SWNTs appear as bright lines; the paler strands represent bound DNA. Scale bars: 100 nm; nanotube diameters: **d**, 0.9 nm; **e**, 1.6 nm.

- The combination of the conducting properties of CNTs and the recognition properties of biomaterials can give rise to new bioelectronic systems (biosensors).
- PNA is compatible with the most common solvents, not susceptible to enzymatic degradation, and PNA-DNA duplexes are thermally stable.

Williams et al. *Nature* **2002**, *420*, 761

Μη Ομοιοπολική Προσκόλληση Κατάλληλων Μορίων στους CNTs

π-π stacking interactions

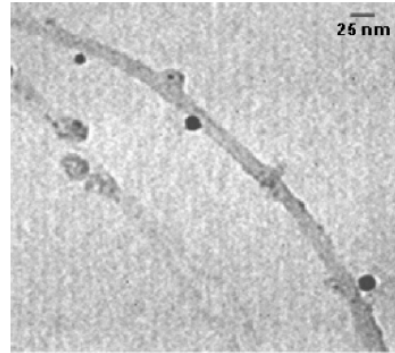
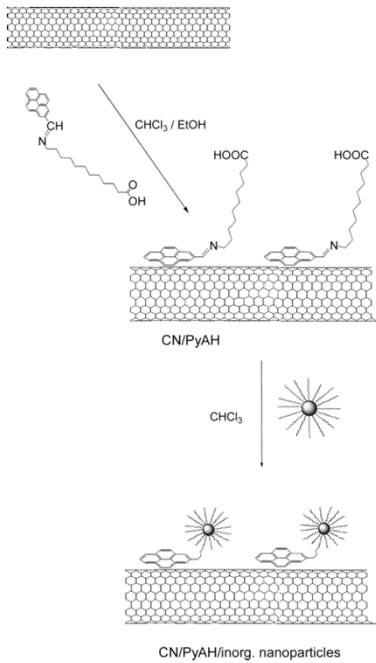


Figure 4. TEM image showing iron oxide nanoparticles bound on the carbon nanotubes surface.

- CNT-magnetic nanoparticles (CoPt, Fe_3O_4 or Co) composites (pyrene or other polycyclic aromatic hydrocarbons).
- Increased solubility and dispersion in organic solvents.

Georgakilas et al. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1613.

Ενδοεδρική Παραγωγοποίηση των CNTs

- Fullerenes
- Inorganic salts
- Metallocenes
- Water molecules

CNTs-C₆₀ peapods can form spontaneously (during CNTs formation) or under vacuum at high temperatures.

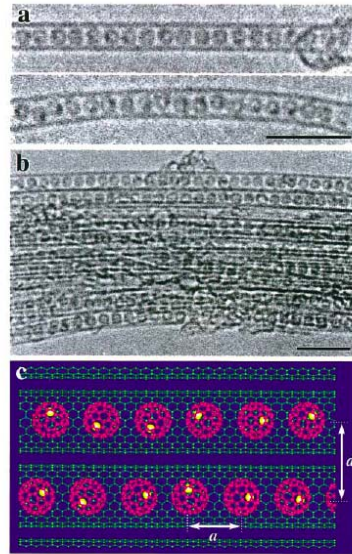


FIG. 1 (color). (a) and (b) HRTEM images of the isolated and bundled SWNTs containing the Gd@C₈₂ fullerenes. Dark spots seen on most of the fullerene cages correspond to the encapsulated Gd atoms that are oriented randomly in respect to the tube axis (bar = 5 nm). (c) A schematic representation of the metallofullerene containing SWNTs: (Gd@C₈₂)_n@SWNTs.

Smith et al. *Nature* **1998**, 296, 323.

Peapods: μιζέλια

Εφαρμογές των CNTs: SPM

Μικροσκοπία σάρωσης με ακίδα (scanning probe microscopy – SPM): στηρίζεται στην αλληλεπίδραση μιας ακίδας με την επιφάνεια ενός δείγματος. Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (atomic force microscopy - AFM) και η μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling microscopy - STM), όπως και μια σειρά άλλων τεχνικών, αποτελούν υποκατηγορίες της.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις τεχνικές είναι πολύπλοκα. Η «καρδιά» αυτών των οργάνων είναι μια πολύ λεπτή ακίδα που έρχεται σε επαφή και σαρώνει το δείγμα, εξάγοντας την απαραίτητη πληροφορία για την τρισδιάστατη δομή του και άλλες του ιδιότητες.

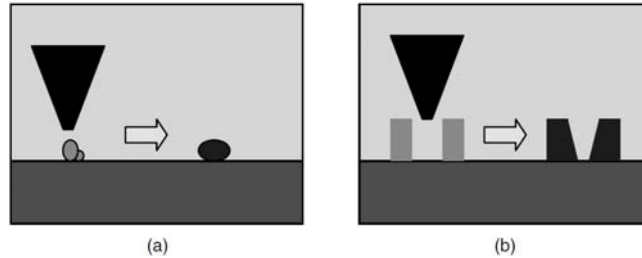
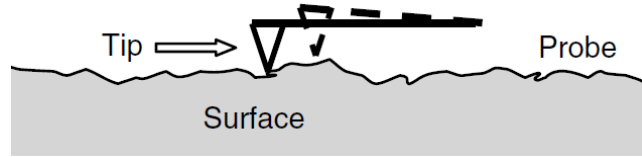


FIGURE 6.3 Tip shape and the effect on image. (a) Tip broadening with large radius of curvature tip; note that the smaller particle is not resolved in this case. (b) Tip-shape artifacts due to the interaction of the side of tip and high aspect ratio surface features.

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Βασικό πλεονέκτημα της SPM είναι το ότι η πληροφορία που εξάγεται αφορά τις τρεις διαστάσεις του δείγματος.

Είναι πολύ σημαντικό οι ακίδες που χρησιμοποιούνται να είναι ανθεκτικές, ώστε να χρησιμοποιούνται σε όσο το δυνατόν περισσότερες μετρήσεις (κόστος, επαναληψιμότητα μετρήσεων), και να έχουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο λόγο μήκους/διαμέτρου προκειμένου να λαμβάνονται ακριβείς μετρήσεις.

Εφαρμογές των CNTs: SPM

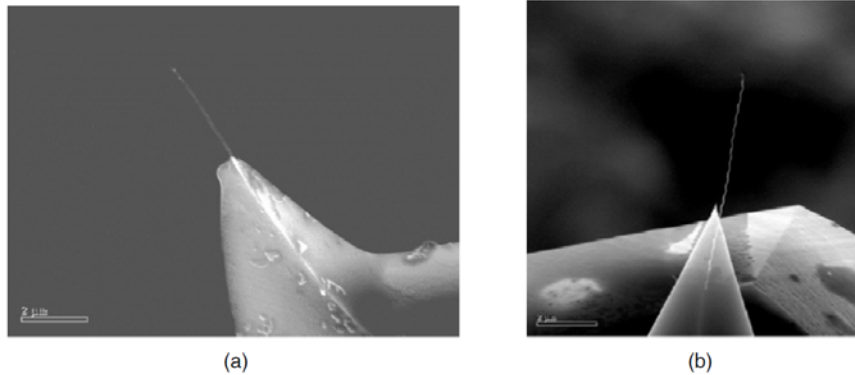
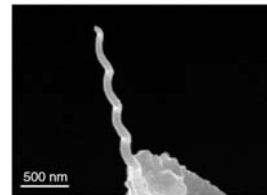


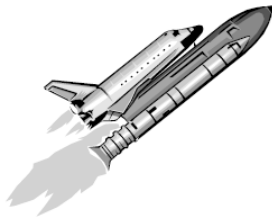
FIGURE 6.8 SEMs of MWNT probes composed of (a) an $\sim 3\text{-}\mu\text{m}$ straight tube and (b) an $\sim 5\text{-}\mu\text{m}$ coiled tube. Notice that the probe contains only a single MWNT as the tip, which was made possible by having a long, individually separated, and low-density MWNT source.

Έχουν αναφερθεί διάφορες τεχνικές για την κατασκευή των ακίδων που φέρουν CNTs (SWNTs & MWNTs), οι οποίες είναι αρκετά επίπονες και πολύπλοκες. Ωστόσο, η μεγάλη τους ακρίβεια (μικρή διάμετρος / μεγάλο μήκος του CNT τμήματος) και η ανθεκτικότητά τους (μεγάλη μηχανική αντοχή CNTs) τις καθιστούν ασυναγώνιστες σε μία πλειάδα τεχνολογικών και βιολογικών εφαρμογών.



Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Εφαρμογές των CNTs: Σύνθετα Υλικά (Composites)



Radiation protection
Heat dissipation coatings
Static discharge
High strength/lightweight parts
Heat engine components



Organic LEDs
High strength/light weight housings
Electrically conductive ceramics



Paintable polymers
High strength/light weight parts
Heat engine components

Χρήση σε συνδυασμό με και για την παρασκευή:
αγώγιμων πολυμερικών υλικών, θερμομονωτικών υλικών
επίστρωσης, υλικών για προστασία από στατικό
ηλεκτρισμό, ελαφρών υλικών μεγάλης μηχανικής αντοχής,
αγώγιμων κεραμικών, πολυμερικών υλικών για βαφή,
μέρη μηχανών παραγωγής θερμότητας, αλεξικέρανα
υλικά, αισθητήρες μηχανικής παραμόρφωσης,



Deicing coatings
Lightning protection
Stress sensors
High strength/light weight parts
Heat engine components



Anti-fouling paints
UV protective coatings
Corrosion protection

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Για παράδειγμα, οι CNTs παρουσιάζουν πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα κατά μήκος του άξονα τους αλλά είναι θερμομονωτικοί στις διευθύνσεις κάθετες στον άξονα τους (ο προσανατολισμός των CNTs σε ένα υβριδικό υλικό καθορίζει την θερμική συμπεριφορά του υλικού).

Ορισμένα από αυτά τα υλικά θα εξεταστούν στον τμήμα του μαθήματος που διδάσκεται από το Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας.

Άλλες Εφαρμογές των CNTs

Στην νανοηλεκτρονική, σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field effect transistors - FETs).

Σε οθόνες εκπομπής πεδίου (field emission displays - FEDs).

Σε καθοδικούς σωλήνες για παραγωγή ακτίνων Χ.

Σε ηλεκτροχημικούς, βιοχημικούς, θερμικούς, οπτικούς και ακουστικούς αισθητήρες καθώς και σε νανοηλεκτρόδια.

Ως στηρικτικό υλικό για ετερογενή κατάλυση.

Σε μεμβράνες και για διαχωρισμό ουσιών.

Ως προσροφητικά υλικά.

Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.

Οι CNTs έχουν χρησιμοποιηθεί σε πάρα πολλές εφαρμογές και αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε ακόμα περισσότερες. Εδώ αναφέρονται ονομαστικά μόνο ορισμένες από αυτές. Για περισσότερες εφαρμογές και πιο λεπτομερή αναφορά στην ακριβή χρήση των CNTs σε αυτές, οι ενδιαφερόμενοι μπορούν να συμβουλευθούν τα κεφάλαια 6-12 του βιβλίου Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005 (εκτός εξεταστέας ύλης του μαθήματος).

Field effect transistor: ένα τρανζίστορ που χρησιμοποιεί ένα ηλεκτρικό πεδίο για να ελέγχει την αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού.

Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα: Νανοσωλήνες Άνθρακα

- Ανακάλυψη και Δομικά Χαρακτηριστικά
- Παρασκευή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες
- Χημική Δραστικότητα - Μέθοδοι Παραγωγοποίησης
- Εφαρμογές