ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΤΣΟΥΦΗΣ

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2009

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Χημική Τροποποίηση Νανοσωλήνων Άνθρακα: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη της ικανότητας προσρόφησης υδρογόνου»

Συγγραφέας*:* Θεόδωρος Τσούφης, *Μηχανικός Επιστήμης Υλικών*

Μέλη Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής	*Δρ. Γουρνής Δημήτριος*	Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων ***Επιβλέπων, Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής***
	Δρ Καρακασίδης Μιχαήλ	Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων ***Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής***
	Δρ. Φρουδάκης Γεώργιος	Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης ***Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής***
	Δρ. Πομώνης Φίλιππος	Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
	Δρ. Μπάκας Θωμάς	Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
	Δρ. Μπέλτσιος Κωνσταντίνος	Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
	Δρ. Δελληγιαννάκης Ιωάννης	Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ιωάννινα, Ιούνιος 2009

ΠΡΑΚΤΙΚΟ

της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής για την αναγόρευση σε διδάκτορα του Τμήματος Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων του κ. **Θεόδωρου Τσούφη**.

Η Γενική Συνέλευση Ειδικής Σύνθεσης (Γ.Σ.Ε.Σ.) του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στη συνεδρίαση της αριθμ. **167/06.04.2009** ύστερα από την κρίση της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής ότι η ερευνητική εργασία του υποψηφίου διδάκτορα κ. **Θεόδωρου Τσούφη** έχει ολοκληρωθεί και έχει κατατεθεί στο Τμήμα, όρισε σύμφωνα με το άρθρο 12 παρ.5 εδ. Β του Ν.2083/92, και το αρθ. 9 παρ.4 εδ**.** α του Ν. 3685/2008 Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή που αποτελείται από τους κ.κ. **Δημήτριο Γουρνή** Επίκουρο Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Μιχαήλ Καρακασίδη** Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Γεώργιο Φρουδάκη** Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, **Φίλιππο Πομώνη** Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Θωμά Μπάκα** Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Κων/νο Μπέλτσιο,** Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Ιωάννη Δεληγιαννάκη,** Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για να αναπτύξει ενώπιον της ο υποψήφιος διδάκτορας κ. **Θεόδωρος Τσούφης** τη διατριβή του με θέμα**: «Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της ικανότητας προσρόφησης υδρογόνου**».

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή, συνήλθε **σήμερα 26 Ιουνίου 2009 ημέρα Παρασκευή και ώρα 10:00 μ.μ στο χώρο** του **ΔΙΚΕΠΠΕΕ «Σταύρος** Νιάρχος» του **Πανεπιστημίου Ιωαννίνων** για να εξετάσει την διδακτορική διατριβή του υποψηφίου διδάκτορα κ. **Θεόδωρου Τσούφη**. Με έγγραφό του (αριθμ. πρωτ. 1413/25.06.2009) ο Αναπλ. Καθ. κ. Γ. Φρουδάκης γνωστοποίησε ότι θα απουσίαζε από την σημερινή κρίση λόγω ανειλημμένων επαγγελματικών υποχρεώσεων. Εκφράζει όμως την άποψη ότι «πρόκειται για μία εξαιρετική διδακτορική διατριβή, επιστημονικά εμπεριστατωμένη και άρτια**,** η οποία εμβαθύνει σε ένα από τα πιο ενδιαφέροντα θέματα της επιστήμης των νανοδομημένων υλικών, την μελέτη της αποθήκευσης υδρογόνου» και εισηγείται «θετικά και ανεπιφύλακτα την απόκτηση του Διδακτορικού Διπλώματος από τον κ. Θεόδωρο Τσούφη».

Χρέη προέδρου της Εξεταστικής Επιτροπής ανέθεσαν τα μέλη της στον κ. **Δημήτριο Γουρνή,** Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στο σημείο αυτό, τίθεται υπόψη της 7μελούς Εξεταστικής Επιτροπής το αρθ. 36 του Ν.1268/82, τα άρθ. 12 και 13 του Ν.2083/92 και το άρθ. 9 παρ. 4 εδ. α του Ν. 3685/2008 και τα αρθ. 40 και 41 του Εσωτερικού Κανονισμού Λειτουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 310/10.03.05 τ. 2°).

Τα μέλη της Επιτροπής έλαβαν εγκαίρως γνώση του κειμένου της από 30 Νοεμβρίου 2008 **(Αρ. Πρωτ. 562/15.12.2008) Εισηγητικής Έκθεσης** του επιβλέποντα καθηγητή κ. Δημήτριου Γουρνή και μελέτησαν τη διατριβή του υποψηφίου.

Ο υποψήφιος κ. **Θεόδωρος Τσούφης** ανέπτυξε ενώπιον της Επιτροπής τη διατριβή του με θέμα: **«Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της ικανότητας προσρόφησης υδρογόνου»** τονίζοντας τα σημεία, στα οποία κατά τη γνώμη του η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί συμβολή στην επιστήμη.

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής απηύθυναν ερωτήσεις στον υποψήφιο, μετά την προφορική ανάπτυξη απ' αυτόν του θέματος. Η ανάπτυξη και οι ερωτήσεις έγιναν σε δημόσια συνεδρίαση.

Στη συνέχεια το ακροατήριο και ο υποψήφιος αποχώρησαν και τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής συσκέφθηκαν και ψήφισαν, υπέρ της παραδοχής της διατριβής, **με ψήφους έξι (6) και κατά μηδέν** (**0**).

Πρότειναν, δε, με ψήφους έξι (6) έναντι μηδενός (0) το βαθμό **Άριστα** εφαρμόζοντας την παρ. 6 του αρθ. 40 του Εσωτερικού Κανονισμού Λειτουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 310/10.03.05 τ. 2°).

Το σκεπτικό της κρίσης και το αιτιολογικό της ψηφοφορίας περιλαμβάνονται στην επισυναπτόμενη έκθεση.

Ιωάννινα, 26 Ιουνίου 2009

Η Εξεταστική Επιτροπή

1. **Δημήτριος Γουρνής**, Επικ. Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων……………………………
2. **Μιχαήλ Καρακασίδης**, Αναπλ. Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων……………………
3. **Γεώργιος Φρουδάκης**, Αναπλ. Καθ. του Τμ. Χημείας του Παν/μίου Κρήτης…………
4. **Φίλιππος Πομώνης**, Καθ. του Τμ. Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων………………..
5. **Θωμάς Μπάκας**, Καθ. του Τμ. Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων…………………….
6. **Κων/νος Μπέλτσιος**., Αναπλ. Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων……………….
7. **Ιωάννης Δεληγιαννάκης**, Αναπλ. Καθ. του Τμ. Διαχ/σης Περιβ. & Φυσ. Πόρων του Παν/μίου Ιωαννίνων……………………………………………………………………..

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Ομάδα
Θεωρητικής &
Υπολογιστικής
Χημείας

Λ. Κνωσού, Τ.Θ. 2208, Ηράκλειο 710 03, Τηλ.: +30 2810 545055, Fax: +30 2810 545001, Email: frudakis@chemistry.uoc.gr

ΠΡΟΣ: Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Σχολή Επιστημών & Τεχνολογιών
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΘΕΜΑ: **«Υποστήριξη Διδ. Διατριβής κ. Τσούφη»**

Ηράκλειο, 24 Ιουνίου 2009

Αξιότιμοι κύριοι,

Θα ήθελα να σας γνωστοποιήσω ότι αδυνατώ να παρευρεθώ την 26η Ιουνίου ημέρα Παρασκευή στην υποστήριξη της Διδακτορικής Διατριβής του κ. ***Θεόδωρου Τσούφη***, με θέμα διατριβής: **«Χημική τροποποίηση Νανοσωλήνων Άνθρακα: Σύνθεση - Χαρακτηρισμός και Μελέτη της Ικανότητας Προσρόφησης Υδρογόνου»** ως μέλος της 7μελούς εξεταστικής επιτροπής, λόγω συμμετοχής μου σε προγραμματισμένη επιστημονική συνάντηση με τον προσκεκλημένο καθηγητή Randall Q. Snurr από το Northwestern University, USA.

Παρόλα αυτά θα ήθελα να σας ενημερώσω ότι είχα την ευκαιρία να παρακολουθήσω από την αρχή την πορεία της ερευνάς του υποψηφίου, ως επιστημονικά υπεύθυνος προγράμματος ΠΕΝΕΔ’03 (03ΕΔ548) με τίτλο: *’Μελέτη Προσρόφησης Υδρογόνου σε Νανο-Υλικά για Χρήση σε Ενεργειακές Κυψελίδες’* όπου ήταν υπότροφος.

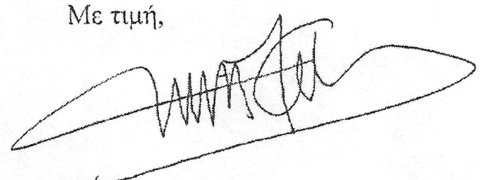
Τα χρόνια αυτά ο υποψήφιος έδειξε μεγάλο ερευνητικό ζήλο, εκπαιδεύτηκε στις πιο σύγχρονες επιστημονικές τεχνικές του πεδίου του, και κατάφερε να συγγράψει επτά (7) επιστημονικές εργασίες οι οποίες δημοσιεύτηκαν σε περιοδικά υψηλής αναγνωσιμότητας.

Τα επιμέρους θέματα της διατριβής του είναι από τα πλέον σύγχρονα τόσο στον τομέα των νέων νανο-υλικών, όσο και στο ταχέως αναπτυσσόμενο πεδίο των υλικών για προσρόφηση υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα το πρώτο μέρος της διατριβής περιελάμβανε την ανάπτυξη νέων χημικών στρατηγικών με σκοπό την χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μονού- ή/και πολλαπλού-τοιχώματος, ενώ το δεύτερο μέρος περιλάμβανε την εφαρμογή των επιτυχημένων χημικών στρατηγικών που είχαν προκύψει από το πρώτο στάδιο για την σύνθεση νέων καινοτόμων υβριδικών συστημάτων με βάση τους νανοσωλήνες άνθρακα.

Επιπλέον είχα την χαρά να μελετήσω διεξοδικά την Διατριβή. Θεωρώ ότι πρόκειται για μία εξαιρετική διδακτορική διατριβή, επιστημονικά εμπεριστατωμένη και άρτια, η οποία εμβαθύνει σε ένα από τα πιο ενδιαφέροντα θέματα της επιστήμης των νανοδομημένων υλικών, την μελέτη της αποθήκευσης υδρογόνου.

Για τους λόγους αυτούς εισηγούμαι θετικά και ανεπιφύλακτα την απόκτηση του Διδακτορικού Διπλώματος για τον κ. Θεόδωρο Τσούφη.

Με τιμή,



Γιώργος Ε. Φρουδάκης
Αναπληρωτής Καθηγητής

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Την επίβλεψη και καθοδήγησή της είχε ο Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Δρ. Δημήτριος Γουρνής, τον οποίο επιθυμώ να ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπό μου, για την πολύτιμη βοήθεια και για τη συμπαράσταση που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησής της.

Θα επιθυμούσα επίσης να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής της παρούσας διατριβής, Δρ. Μιχαήλ Καρακασίδη για την ιδιαίτερα σημαντική επιστημονική αλλά και κάθε άλλου είδους συνδρομή που προσέφερε οποτεδήποτε του ζητήθηκε σε ζητήματα σχετικά με την παρούσα διδακτορική διατριβή.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής της παρούσας διδακτορικής διατριβής Δρ. Γεώργιο Φρουδάκη, για το ενδιαφέρον αλλά και τις χρήσιμες υποδείξεις που βοήθησαν στην ολοκλήρωσή της.

Επιπλέον, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής της παρούσας διατριβής:

1) Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Δρ. Φίλιππο Πομώνη,
2) Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Δρ. Θωμά Μπάκα,
3) Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Δρ. Κωνσταντίνο Μπέλτσιο
4) Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Δρ. Ιωάννη Δελληγιαννάκη,

Ιδιαίτερη υπήρξε και η συμβολή της Καθηγήτριας Δρ. Petra Rudolf (Zernike Institutte of Advanced Materials, Πανεπιστήμιο Groningen, Ολλανδία) μέσω της συνδρομής της σε θέματα προηγμένου χαρακτηρισμού υλικών (με χρήση ενός συνδυασμού τεχνικών XPS, TEM, AFM, STM).

Θα επιθυμούσα επίσης να ευχαριστήσω τον ερευνητή του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.ΚΕ.Φ.Ε. «Δημόκριτος» Δρ. Βασίλειο Γεωργακίλα, για την συνδρομή του σε θέματα χημείας νανοδομικών υλικών με βάση τον άνθρακα, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Αλέξιο Δούβαλη για την συνδρομή του σε θέματα φασματοσκοπίας Mössbauer και μαγνητικών μετρήσεων (VSM), τον ερευνητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου της Calabria (Ιταλία) Δρ. Enrico Maccallini και τον Καθηγητή του ιδίου Τμήματος Δρ. Raffaelle G. Agostino για την συνδρομή τους σε θέματα σχετικά με μετρήσεις φασματοκοπίας (UPS) και μικροσκοπίας (STM, AFM, SEM), τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Μάμαντο Προδρομίδη για την συνδρομή του σε θέματα μετρήσεων καταλυτικής ηλεκτροδραστικότητας, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Δρ. Ιωάννη Παναγιωτόπουλο για την συνδρομή του σε θέματα σχετικά με μαγνητικές μετρήσεις (VSM), τον Λέκτορα της Ιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Νικόλαο Κουρκουμέλη για την συνδρομή στην λήψη των διαγραμμάτων XRD, τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Lubos Jankovic για την συνδρομή σε πειραματικά θέματα φυλλόμορφων υλικών, τον Δρ. Nikolao Tombro για την βοήθειά του σε θέματα μικροσκοπίας (SEM) και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Δρ. Απόστολο Αυγερόπουλο, για την βοήθειά του κατά την εκπόνηση της διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τις υποψήφιες διδάκτορες του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Σαράντη Αθανασία και Διαμάντη Εντέλα για την βοήθεια που παρείχαν στην λήψη των φασμάτων Raman καθώς και την Δρ. Παππά Σουζάνα υπεύθυνη για την εργαστηριακή υποστήριξη του Εργαστηρίου Κεραμικών & Σύνθετων Υλικών για την βοήθεια που προσέφερε σε εργαστηριακά ζητήματα.

Ευχαριστώ επίσης τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Κεραμικών & Σύνθετων Υλικών, Ενωτιάδη Απόστολο, Λίτινα Κυριακή, Τόμου Αφροδίτη, Μπαϊκούση Μαρία, Καραδήμο Γεώργιο, Κοσμά Βασιλική, Δήμο Κωνστ/νο, Διαμαντή Ευμορφία και Οικονόμου Αρτέμιο για την άψογη συνεργασία, το ευχάριστο κλίμα και την συναδελφική τους αλληλεγγύη καθώς και τους προπτυχιακούς φοιτητές που συνεργάστηκα κατά την διάρκεια εκπόνηση της διπλωματικής τους διατριβής.

Τέλος, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την πάσης φύσεως συμπαράσταση και υποστήριξη που μου προσέφερε σε όλες τις φάσεις της μέχρι σήμερα πορείας μου.

Ιωάννινα, Ιούνιος 2009

Θεόδωρος Τσούφης

Η παρούσα διδακτορική διατριβή υποστηρίχτηκε οικονομικά από την Γενική Γραμματεία Έρευνας Τεχνολογίας μέσω του προγράμματος ΠΕΝΝΕΔ 2003 (03ΕΔ548), έργο που συγχρηματοδοτήθηκε κατά:

- 75% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή ΄Ενωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
- 25% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία ΄Ερευνας και Τεχνολογίας
- και από τον Ιδιωτικό Τομέα

στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.

Γ' ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΡΙΞΗΣ
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ (ΕΚΤ)

Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ

Μετά την ανακάλυψή τους οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon NanoTubes ή αλλιώς CNTs) συγκέντρωσαν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιαζουσών ιδιοτήτων τους (ως αποτέλεσμα της μονοδιάστατης νάνο-δομής τους), που τους καθιστούν ιδανικά υλικά για ένα τεράστιο πλήθος δυνητικών εφαρμογών τους σε τομείς όπως η νανοτεχνολογία, η κατάλυση κ.α. Εξίσου σύντομα όμως έγινε αντιληπτό πως προκειμένου να αξιοποιηθούν οι τεράστιες δυνατότητες των νέων αυτών υλικών, θα έπρεπε να επιλυθούν ορισμένα σημαντικά προβλήματα που σχετίζονταν με την χημική κατεργασία τους.

Το κυρίαρχο πρόβλημα κατά την χημική κατεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα προκύπτει από την πολύ μικρή ή/και καθόλου διαλυτότητα των CNTs στο νερό και στους περισσότερους γνωστούς οργανικούς διαλύτες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αν χρησιμοποιηθούν με την μορφή που προκύπτουν αμέσως μετά την σύνθεσή τους (ανεξαρτήτως της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους) ή ακόμη και μετά από καθαρισμό τους από τα παραπροϊόντα και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεσή τους, πρακτικά δεν είναι διαλυτοί σε κανέναν οργανικό διαλύτη ούτε στο νερό. Ορισμένες από τις λύσεις που προτάθηκαν αρχικά, αποδείχθηκε τελικά πως δεν ήταν σε θέση να αντιμετωπίσουν ουσιαστικά το παραπάνω πρόβλημα π.χ. η διασπορά τους με χρήση υπερήχων κατέληγε σε ολική καθίζησή τους μετά την διακοπή εξωτερικής εφαρμογής των υπερήχων. Η περισσότερο υποσχόμενη λύση στο πρόβλημα της διασποράς και της εν γένει χημικής κατεργασίας των νανοσωλήνων διαφαίνεται να προέρχεται από την ικανότητα των CNTs να αλληλεπιδρούν με άλλες κατηγορίες ενώσεων. Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων, οδηγεί στην σύνθεση παραγώγων στα οποία αφενός οι νανοσωλήνες έχουν διατηρήσει σε μεγάλο βαθμό τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους, αφετέρου η παρουσία των επιπλέον χημικών ομάδων που εισήχθησαν στον γραφιτικό σκελετό τους αντιμετωπίζει εν μέρει το πρόβλημα της διασποράς ενώ ταυτόχρονα δημιουργεί και τις προϋποθέσεις (μέσω της δημιουργίας των κατάλληλων χημικών θέσεων) για την σύνθεση νέων υβριδικών συστημάτων με βάση τους νανοσωλήνες άνθρακα.

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν σε πρώτο στάδιο η ανάπτυξη νέων αλλά και η εξέλιξη καθιερωμένων χημικών στρατηγικών με σκοπό την χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μονού- ή/και πολλαπλού-τοιχώματος (Single- και Multi-Wall Carbon Nanotubes αντίστοιχα). Προς την κατεύθυνση αυτή η μεθοδολογία που υιοθετήθηκε περιλάμβανε:

i. Την ομοιοπολική προσκόλληση κατάλληλων χημικών ομάδων μέσω αντιδράσεων (π.χ. προσθήκης) καθώς και την ακινητοποίηση ριζών στον γραφιτικό σκελετό των νανοσωλήνων άνθρακα.
ii. Την μη-ομοιοπολική προσκόλληση μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου π-π, κατάλληλων μορίων (κυρίως παραγώγων πολυ-αρωματικών υδρογονοανθράκων) στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.

Το δεύτερο στάδιο της διατριβής περιλάμβανε την εφαρμογή των επιτυχημένων χημικών στρατηγικών που είχαν προκύψει από το πρώτο στάδιο για την σύνθεση νέων υβριδικών συστημάτων νανοσωλήνων άνθρακα. Επιλέχθηκε η εστίαση σε υβριδικά συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα και μεταλλικών νανοσωματιδίων καθώς ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των δύο συγκεκριμένων διαφορετικών οικογενειών νάνο-υλικών είναι δυνατόν να οδηγήσει στην επιτυχή αξιοποίηση των ιδιοτήτων των δύο επιμέρους συστατικών. Σε γενικές γραμμές, διερευνήθηκε η δυνατότητα χρήσης της επιφάνειας των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων σαν εκμαγείο, στο οποίο τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι δυνατόν είτε να αναπτυχθούν απ’ ευθείας μετά από επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης ή/και να εναποτεθούν ή εναλλακτικά να διασυνδεθούν μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων αφότου προηγουμένως έχουν προσχηματιστεί. Έχοντας πλέον καθιερώσει νέες αποτελεσματικές μεθόδους χημικής τροποποίησης και ως εκ τούτου χημικής κατεργασίας των νανοσωλήνων ήταν δυνατόν να διερευνηθεί και η δυνατότητα νέων σύνθετων υβριδικών συστημάτων αποτελούμενων από χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες και άλλες κατηγορίες υλικών (π.χ. φυλλόμορφων υλικών, νανοκαλωδίων).

Η επιτυχής χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα και των υβριδικών συστημάτων που συντέθηκαν μελετήθηκε με έναν συνδυασμό πειραματικών τεχνικών χαρακτηρισμού που περιελάβανε τεχνικές φασματοσκοπίας (Raman, FT-IR, Mössbauer, UV-Vis, STS και EPR), μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (TGA-DTA), μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) καθώς και μετρήσεις μικροσκοπίας (TEM, AFM, STM και SEM αντίστοιχα). Τέλος σε επιλεγμένες περιπτώσεις, αξιολογήθηκε η ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου υπό διαφορετικές συνθήκες.

Β. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Β1. Νανοσωλήνες Άνθρακα

Β1.1. ΓΕΝΙΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes ή εν συντομία CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Dr. Sumio Iijima[1] ως παραπροϊόντα της εκκένωσης τόξου (μιας τεχνικής που μέχρι τότε χρησιμοποιούνταν για την σύνθεση φουλερενίων) στα ηλεκτρόδια γραφίτη. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως στα ηλεκτρόδια εναποτίθενται ίνες άνθρακα με εξωτερικές διαμέτρους μεταξύ 4-30 μm και μήκος περίπου 1 mm. Η δομή των ινών αυτών, που εμφάνιζαν υψηλό βαθμό γραφιτοποίησης, αποτελούνταν από κοίλους, διαδοχικούς, ομοαξονικούς γραφιτικούς κυλίνδρους διαφορετικής διαμέτρου, με τον στενότερο εξ αυτών να έχει διάμετρο που σε ορισμένες περιπτώσεις έφτανε και τα 2.2 nm. Ο ίδιος, έδωσε στην νέα αυτή δομή την ονομασία «νανοσωλήνες άνθρακα» καθώς η διάμετρός των νέων αυτών υλικών βρίσκονταν στην τάξη των νανόμετρων. Οι ιδιάζουσες ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, αποτέλεσμα της δομής τους, καθιστούν τα υλικά αυτά ιδανικά για ένα τεράστιο πλήθος εφαρμογών και ως εκ τούτου συγκέντρωσαν πολύ γρήγορα μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον που εξακολουθεί να υφίσταται μέχρι σήμερα, ενώ έχουν ήδη αρχίσει να εμφανίζονται και οι πρώτες τεχνολογικές εφαρμογές τους.

Β1.2. ΔΟΜΗ-ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η δομή των CNTs είναι σαφώς διακριτή σε σχέση με τις υπόλοιπες γνωστές μέχρι σήμερα μορφές ινών (fibers) και νημάτων (filaments) άνθρακα. Οι CNTs μπορούν να θεωρηθούν σαν ένα μακρομοριακό σύστημα με αρχιτεκτονική παρόμοια με αυτή του γραφιτικού φύλλου[2]. Οι νανοσωλήνες συναντώνται με διαφορετικές μορφές και διαστάσεις με αποτέλεσμα να εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες κατά περίπτωση. Αυτές οι διαφοροποιήσεις στην μοριακή αρχιτεκτονική των νανοσωλήνων, εισαγάγουν επιπλέον παραμέτρους στην ταξινόμησή τους. Χρησιμοποιώντας ως κριτήριο των αριθμό των γραφιτικών τοιχωμάτων που τους απαρτίζουν, οι CNTs μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες :

(i) τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία SWCNTs),

(ii) τους νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία DWCNTs) και τέλος

(iii) τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία MWCNTs).

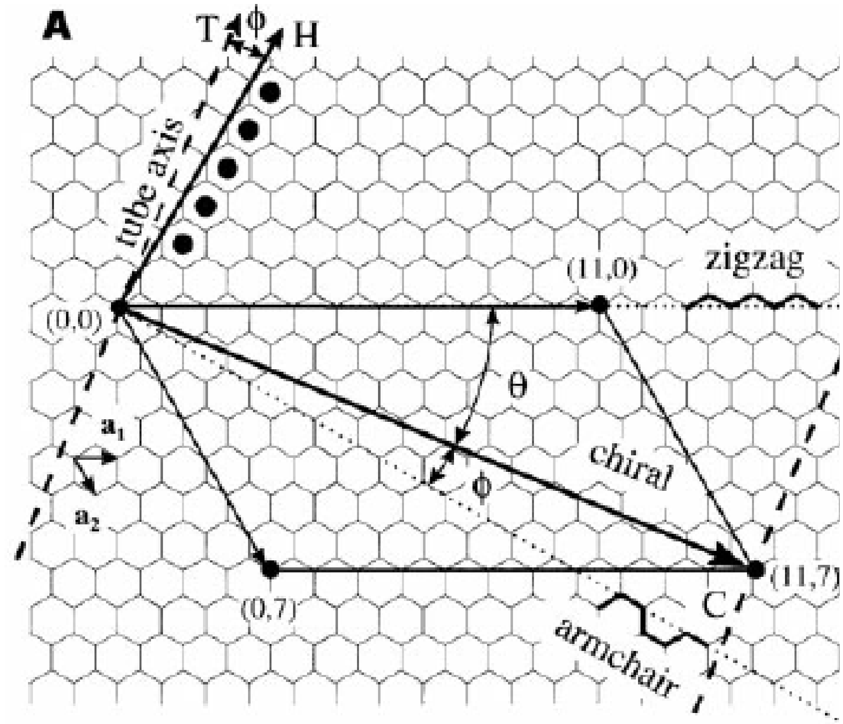
Αναλυτικότερα, οι SWCNTs μπορούν να θεωρηθούν σαν κοίλοι κύλινδροι που απαρτίζονται από ένα μόνο γραφιτικό τοίχωμα και παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα. Η ανακάλυψή τους έγινε το 1993, δυο χρόνια μετά την ανακάλυψη των MWCNTs[3, 4]. Η διάμετρός τους ποικίλει από 0.4 μέχρι 2 nm.

Η δομή ενός SWCNT μπορεί να προκύψει εάν θεωρήσουμε πως ένα τέλειο γραφιτικό φύλλο περιελίσσεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε δύο ισοδύναμα σημεία του εξαγωγικού του πλέγματος (π.χ. η αρχή και το τέλος του πλεγματικού ανύσματος C) να συμπέσουν (Σχήμα 1.2.2). Σημειώνεται πως το τέλειο γραφιτικό φύλλο θεωρείται πως αποτελείται αποκλειστικά από εξάγωνα άνθρακα. Το πλεγματικό διάνυσμα C, καθορίζει την σχετική θέση των δυο αυτών σημείων και ορίζεται από ένα ζευγάρι ακεραίων δεικτών (n, m) οι οποίοι το συνδέουν με τα δυο μοναδιαία διανύσματα a_1 και a_2 μέσω της σχέσης:

$$C=na_1 + ma_2.$$

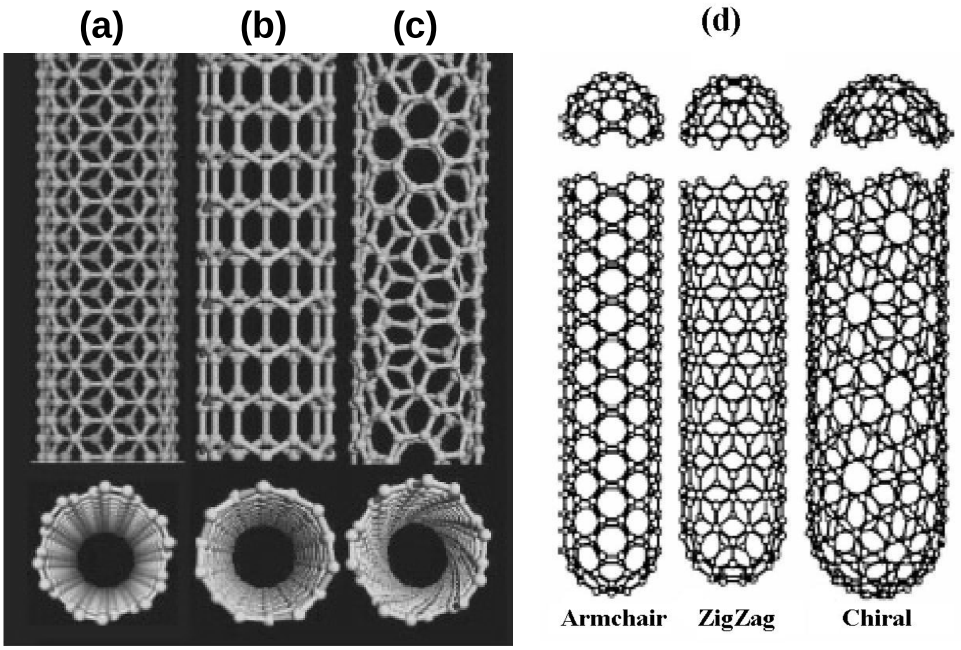
Εκτός του πλεγματικού διανύσματος, οι δείκτες n και m, καθορίζουν την διάμετρο d και την χειρική γωνία θ (στην περίπτωση όπου $n\neq m$ και $m\neq 0$) των

SWCNTs μέσω των σχέσεων d=a $(m^2+nm+n^2)/\pi$ και θ=arc tan[-3m/(2n+m)] αντίστοιχα (arc tan: συνεφαπτομένη)[5].



Σχήμα 1.2.2. Πλεγματικό διάνυσμα και δομικές παράμετροι SWCNTs.

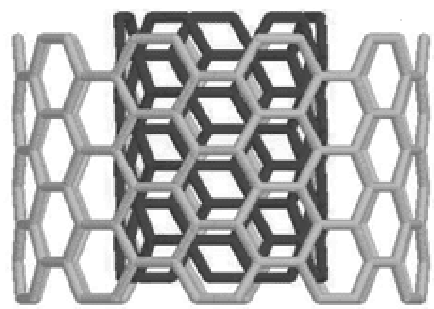
Μια επιμέρους ταξινόμηση των SWCNTs σε τρία είδη είναι δυνατή με βάση τους δείκτες n και m. Συγκεκριμένα, στο 1^o είδος ανήκουν οι SWCNTs για τους οποίους ισχύει m=0. Οι νανοσωλήνες αυτοί ονομάζονται zig-zag (Σχήμα 1.2.3a) λόγω του σχηματισμού που δημιουργούν τα άτομα άνθρακα. Στο 2^o είδος ανήκουν οι SWCNTs για τους οποίους ισχύει n=m [νανοσωλήνες τύπου armchair (Σχήμα 1.2.3b)]. Τέλος στο τρίτο είδος ανήκουν οι SWCNTs τύπου chiral (Σχήμα 1.2.3c) για τους οποίους ισχύει n≠m και m≠0. Οι νανοσωλήνες τύπου chiral, εμφανίζουν γωνία περιέλιξης φ ως προς το διάνυσμα T (που ορίζεται κατά μήκος του άξονα του SWCNT και κάθετα στο διάνυσμα C), μεταξύ 0^oκαι 30^o. Και στα τρία είδη SWCNTs, οι γραφιτικοί κύλινδροι καταλήγουν σε ημισφαιρικές άκρες (Σχήμα 1.2.3d). Αυτή η μορφολογία είναι αποτέλεσμα του εγκλεισμού πενταγώνων στο κατά τα άλλα εξαγωγικό γραφιτικό πλέγμα κατά τον σχηματισμό των SWCNTs.



Σχήμα 1.2.3. Διαφορετικά είδη SWCNTs: (a) armchair (b) zig-zag (c) chiral. Στο τμήμα (d) του σχήματος παριστάνονται γραφικά οι ημισφαιρικές άκρες για τα τρία αυτά είδη SWCNTs.

Οι παραπάνω δομικές παράμετροι συνδέονται άμεσα με τις ιδιότητες των SWCNTs. Έχει προβλεφθεί για παράδειγμα, πως η ηλεκτρική αγωγιμότητα των SWCNTs εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διάμετρο d και την χειρική γωνία θ. Ελάχιστες μόνο διαφοροποιήσεις σε αυτές τις παραμέτρους, είναι αρκετές για να προκαλέσουν μεταβολή από μια μεταλλική σε μια ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Π.χ. υπολογισμοί που έχουν πραγματοποιηθεί προβλέπουν πως οι τύπου armchair νανοσωλήνες έχουν ενεργειακό χάσμα που υπερβαίνει το επίπεδο Fermi και έτσι παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά. Για τους άλλους δυο τύπους (chiral και zigzag) υπάρχουν δυο περιπτώσεις. Όταν n-m=3L (όπου L ένας ακέραιος), οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά. Στην περίπτωση όπου n-m≠3L οι νανοσωλήνες αναμένεται να παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά με ενεργειακό χάσμα 0.5eV. Το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται μόνο από την διάμετρο d μέσω της σχέσης $E_{gap} = 2\, \gamma_o\, a_{C-C} / d$, όπου γ_o: η ενέργεια επικάλυψης σύμφωνα με την θεωρία ισχυρής δέσμευσης και a_{C-C}: η απόσταση μεταξύ δυο γειτονικών ατόμων άνθρακα (0.142nm)[6]. Δηλαδή στους SWCNTs που παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά και έχουν την ίδια χειρικότητα, το εύρος των ενεργειακών χασμάτων είναι αντιστρόφως ανάλογο της διαμέτρου τους.

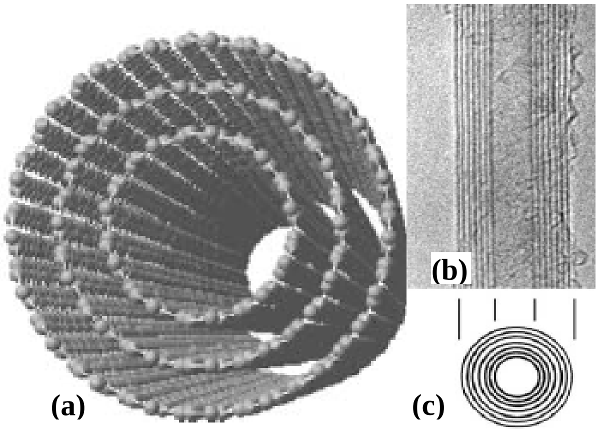
Οι DWCNTs θα μπορούσαν να θεωρηθούν και ως η απλούστερη μορφή νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος[7]. Η δομή τους συνίσταται από δύο ομοαξονικούς γραφιτικούς κυλίνδρους (Σχήμα 1.2.4a και 1.2.4b). Εξαιτίας της μικρής τους εξωτερικής διαμέτρου (2–3nm) εμφανίζουν ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των SWCNTs. Ο ιδανικός συνδυασμός των ηλεκτρονικών και άλλων ιδιοτήτων των SWCNTs και της δομικής σταθερότητας των MWCNTs, καθιστούν τους DWCNTs μια εξαιρετική κατηγορία CNTs. Για παράδειγμα θεωρητικές μελέτες έχουν καταδείξει πως οι DWCNTs εμφανίζουν υψηλότερη αντοχή ανά μονάδα επιφάνειας κατά μήκος του άξονα τους σε σχέση με τους SWCNTs[8], αλλά και πειραματικά η χρήση τους σαν εκπομπείς πεδίου (field emitters) είναι αποδοτικότερη σε σχέση με τους SWCNTs ή MWCNTs[9].



Σχήμα 1.2.4. Σχηματική αναπαράσταση DWCNTs

Στους DWCNTs ο εσωτερικός γραφιτικός κύλινδρος είναι δυνατόν να διατηρήσει στο ακέραιο τον SWCNT χαρακτήρα του, ακόμη και αν λάβει χώρα χημική τροποποίηση του εξωτερικού γραφιτικού κυλίνδρου. Επιπλέον ο εσωτερικός και ο εξωτερικός γραφιτικός κύλινδρος είναι δυνατόν να παρουσιάζουν είτε ημιαγώγιμη είτε μεταλλική συμπεριφορά ενώ η συνολική σταθερότητά αυτού του είδους νανοσωλήνων εξαρτάται κυρίως από την απόσταση μεταξύ των δυο διαδοχικών γραφιτικών τοιχωμάτων[10]. Έτσι οι DWCNTs είναι δυνατόν να αποτελέσουν το ιδανικό σύστημα για την μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ γραφιτικών τοιχωμάτων διαφορετικής χειρικότητας.

Οι MWCNTs αποτελούνται από ομόκεντρους κοίλους γραφιτικούς κυλίνδρους διαφορετικών διαμέτρων (Σχήμα 1.2.5). Οι αποστάσεις μεταξύ των διαδοχικών γραφιτικών τοιχωμάτων κυμαίνονται μεταξύ 0.3-0.4 nm. Οι εξωτερικές διάμετροι των MWCNTs είναι μεταξύ 5 και 100 nm ενώ το μήκος τους είναι δυνατόν να αγγίξει ακόμα και τα μερικά μm.



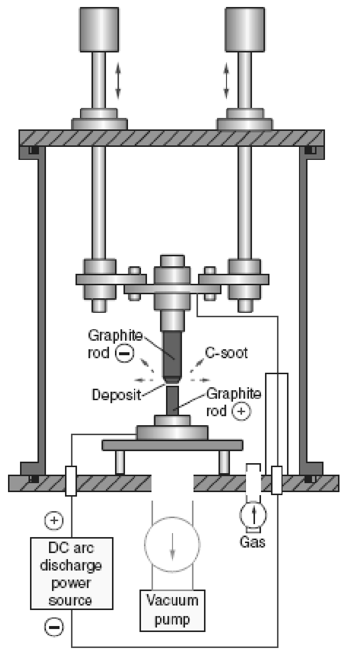
Σχήμα 1.2.5. (a) Σχηματική αναπαράσταση ενός MWCNT με τρία τοιχώματα, (b) Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) ενός MWCNTS με 7 τοιχώματα και (c) γραφική αναπαράσταση της τομής του τελευταίου.

B1.3. ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Μεταξύ των διάφορων μεθόδων ανάπτυξης CNTs που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα, οι τρεις πιο διαδεδομένες παραμένουν η ηλεκτρική εκκένωση τόξου (electric arc discharged), η εξάχνωση μέσω laser (laser ablation) και η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (Catalytic Chemical Vapor Deposition ή CCVD).

B1.3.1 Ηλεκτρική εκκένωση τόξου (Electric Arc Discharge)

Η ηλεκτρική εκκένωση τόξου είναι η τεχνική με την οποία οι νανοσωλήνες παρήχθησαν για πρώτη φορά. Η ιστορία των CNTs συνδέεται στενά με την μαζική παραγωγή των φουλερενίων που αναπτύχθηκε απο τον Kratschmer και τους συνεργάτες του το 1990[11]. Εκείνοι πρώτοι εξάχνωσαν ηλεκτρόδια γραφίτη τα οποία βρίσκονταν σε επαφή εφαρμόζοντας ηλεκτρική τάση υπό αδρανή ατμόσφαιρα για την παραγωγή φουλερενίων. Στο Σχήμα 1.3.1 παριστάνεται γραφικά μια χαρακτηριστική διάταξη εκκένωσης τόξου. Αρχικά δημιουργείται κενό στον θάλαμο με την βοήθεια μιας αντλίας κενού (vacuum pump). Στην συνέχεια διοχετεύεται ένα κατάλληλο αδρανές αέριο (gas) στην επιθυμητή πίεση και ακολουθεί η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC arc discharge power source) με σκοπό την ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων γραφίτη (graphite rods). Όταν χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια καθαρού γραφίτη η άνοδος εξαχνώνεται προς τον σχηματισμό φουλερενίων τα οποία εναποτίθενται με την μορφή αιθάλης (C-soot) στον θάλαμο[12]. Όμως μια μικρή ποσότητα από την άνοδο εναποτίθεται στην κάθοδο και μεταξύ της ποσότητας αυτής περιλαμβάνονται CNTs[1].



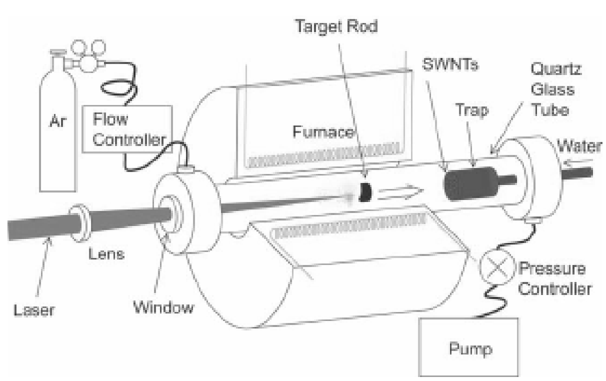
Σχήμα 1.3.1. Διάταξη εκκένωσης τόξου[13]

Η ευρεία παραγωγή MWCNTs έχει επιτευχθεί χρησιμοποιώντας αέριο He, ενώ η επιλεκτική ανάπτυξη SWCNTs επιτυγχάνεται όταν στο ηλεκτρόδιο γραφίτη της καθόδου περιέχονται μεταλλικοί καταλύτες (Ni, Co, Fe, Pt, Pd κ.α.) με την μεγαλύτερη απόδοση να καταγράφεται για τους διμεταλλικούς καταλύτες Ni-Co[14]. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως η προσθήκη S βελτιώνει την καταλυτική δράση των υπόλοιπων μεταλλικών καταλυτών[15, 16]. Σημειώνεται πως οι SWCNTs δεν συγκεντρώνονται στην κάθοδο όπως οι MWCNTs αλλά εντός του θαλάμου. DWCNTs παράγονται με την συγκεκριμένη μέθοδο όταν χρησιμοποιηθούν συνθήκες παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή SWCNTs μεγαλύτερης διαμέτρου[17-19].

Η θερμοκρασία ανάπτυξης των CNTs στην μέθοδο αυτή είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται σε εναλλακτικές μεθόδους, με αποτέλεσμα η κρυσταλλικότητα και η δομική τελειότητα των CNTs που αναπτύσσονται καθώς και η απόδοση ανά μονάδα χρόνου να είναι επίσης υψηλότερες σε σχέση με άλλες μεθόδους σύνθεσης.

Β1.3.2 Εξάχνωση με laser (Laser ablation)

Η εξάχνωση με laser, τροποποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή φουλερενίων και CNTs από τον Smalley και τους συνεργάτες του[20, 21]. Στο Σχήμα 1.3.2 παριστάνεται γραφικά μια τυπική διάταξη αποδόμησης που αποτελείται από έναν φούρνο (furnace), μια αντλία κενού (pump), ένα σωλήνα από χαλαζία (quartz tube), έναν στόχο άνθρακα (target rod) που περιέχει μεταλλικούς καταλύτες, μια υδρόψυκτη παγίδα (trap) και συστήματα ελέγχου της ροής των αερίων (flow controllers)[20, 21]. Μια δέσμη laser (συνήθως YAG ή CO_2) εισέρχεται μέσω του παραθύρου (window) και εστιάζει στον στόχο άνθρακα που βρίσκεται τοποθετημένος στο κέντρο του φούρνου. Ο στόχος εξαχνώνεται σε υψηλή θερμοκρασία υπό ατμόσφαιρα Ar προς τον σχηματισμό CNTs. Η ροή του και η πίεση του Ar είναι συνήθως 1cm^3/s και 500 torr αντίστοιχα. Οι CNTs που παράγονται συμπαρασύρονται από την ροή του αδρανούς αερίου στην παγίδα από όπου και συλλέγονται. Η επιφάνεια στην οποία προσπίπτει το laser ανανεώνεται διαρκώς είτε μετακινώντας το σημείο εστίασης του τελευταίου είτε μετακινώντας τον στόχο. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως η υψηλή ποιότητα των παραγόμενων CNTs, ο έλεγχος της διαμέτρου τους και η διερεύνηση των δυναμικών παραμέτρων ανάπτυξή τους. Ειδικότερα η διάμετρος των CNTs μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας την θερμοκρασία του φούρνου, τους μεταλλικούς καταλύτες και τις ροές των αερίων[22, 23]. Υψηλότερες θερμοκρασίες φούρνου οδηγούν σε μεγαλύτερες διαμέτρους CNTs[24]. Το γεγονός του ότι οι ροές των αερίων επιδρούν στην διάμετρο των CNTs υπαγορεύει πως η διαδικασία ανάπτυξης των CNTs είναι σχετικά αργή (στην κλίμακα των s) σε σχέση με μεθόδους που περιλαμβάνουν αποκλειστικά εξάχνωση (στην κλίμακα των ns)[22].



Σχήμα 1.3.2. Διάταξη εξάχνωσης με laser εντός φούρνου[21].

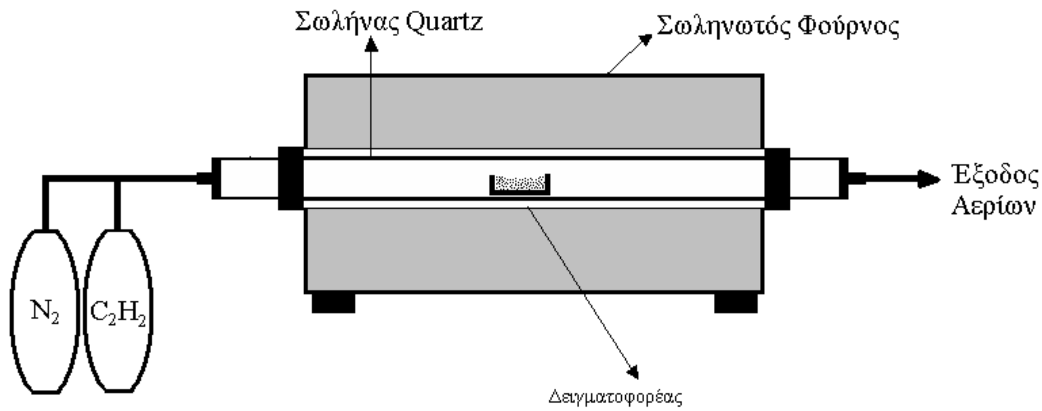
Β1.3.3 Καταλυτική Χημική Εναπόθεση Ατμών

Η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (Catalytical Chemical Vapor Deposition ή CCVD) αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη μέθοδο σύνθεσης CNTs, κατά την οποία ένας επιλεγμένος αέριος υδρογονάνθρακας αποσυντίθεται καταλυτικά παρουσία επιλεγμένου μεταλλικού καταλύτη.

Σε σχέση με τις προηγούμενες δυο μεθόδους σύνθεσης CNTs (ηλεκτρική εκκένωση τόξου και εξάχνωση με laser) η CCVD είναι πιο απλή και πιο οικονομική τεχνική που λειτουργεί σε χαμηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και προσφέρει καλύτερο έλεγχο των πειραματικών παραμέτρων. Επιπλέον επιτρέπει τη χρήση πλήθους διαφορετικών ειδών αερίων σε διαφορετικές καταστάσεις (στερεά, υγρά ή αέρια) επιτρέποντας την χρήση διαφορετικών υποστρωμάτων, τα οποία με την σειρά τους καθιστούν δυνατή την ανάπτυξη CNTs σε ένα εύρος μορφών (σκόνη, λεπτά υμένια, προσανατολισμένοι CNTs, διακλαδισμένα δίκτυα CNTs, ευθείς CNTs, CNTs με την μορφή σπειρών). Η CCVD χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη νηματιδίων άνθρακα από το 1959[25-27]. Γενικά η CCVD παρέχει την δυνατότητα να ελεγχθούν και να προσαρμοσθούν πολλαπλές δομικές παράμετροι των συντιθέμενων CNTs όπως η διάμετρος [28, 29] (και ως εκ τούτου η χειρικότητα [30]), το μήκος [31, 32] και η διευθέτησή τους [13, 33].

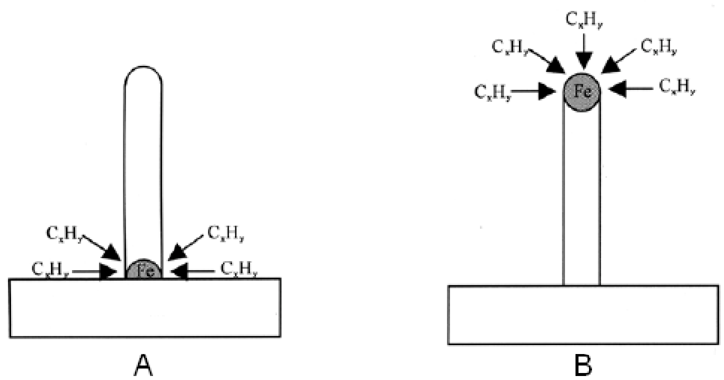
Χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική πολύ σύντομα μετά την ανακάλυψη των CNTs, ο Endo και οι συνεργάτες του [34] ανέφεραν την ανάπτυξη CNTs από την πυρόλυση του βενζολίου στους 1100 °C, ενώ ο José-Yacamán και οι συνεργάτες του[35] κατάφεραν να συνθέσουν ελικοειδής MWCNTs στους 700 °C χρησιμοποιώντας ακετυλένιο. Και στις δύο περιπτώσεις νανοσωματίδια Fe χρησιμοποιήθηκαν σαν καταλύτες. Μετέπειτα, η σύνθεση MWCNTs κατέστη δυνατή χρησιμοποιώντας αιθυλένιο[36], μεθάνιο[37] και άλλους αέριους υδρογονάνθρακες. SWCNTs παρήχθησαν για πρώτη φορά από τον Dai και τους συνεργάτες του[38] χρησιμοποιώντας μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ αργότερα η σύνθεσή τους επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας ακετυλένιο[39] και μεθάνιο[40].

Γενικά η διαδικασία ανάπτυξης των CNTs περιλαμβάνει την διέλευση του αέριου υδρογονάνθρακα (συνήθως για 15-60 min) διαμέσου σωληνωτού φούρνου στον οποίο βρίσκεται ο καταλύτης σε υψηλή θερμοκρασία (600-1200 °C), ώστε να αποσυντεθεί καταλυτικά (Σχήμα 1.3.3.1).



<u>Σχήμα 1.3.3.1</u> Τυπική διάταξη CCVD

Οι CNTs αναπτύσσονται στον καταλύτη και συγκεντρώνονται μετά την ψύξη του συστήματος σε θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση όπου η πηγή άνθρακα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση (π.χ. αλκοόλη) το υγρό προ-θερμαίνεται και διοχετεύεται στον φούρνο με την βοήθεια κάποιου αδρανούς αερίου. Όταν η πηγή άνθρακα βρίσκεται σε στερεά κατάσταση (π.χ. ναφθαλίνη) η εξάχνωσή της είναι δυνατόν να επιτευχθεί σε έναν δευτερεύωντα φούρνο σε χαμηλότερη θερμοκρασία πριν την διοχέτευσή του στον κυρίως φούρνο. Ο καταλύτης είναι δυνατόν να βρίσκεται σε στερεά, υγρή ή αέρια κατάσταση και μπορεί να βρίσκεται εντός του φούρνου ή να διοχετευθεί σε αυτόν κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Η πυρόλυση των ατμών καταλύτη στην κατάλληλη θερμοκρασία απελευθερώνει μεταλλικά σωματίδια *in situ* (η διαδικασία είναι γνωστή σαν μέθοδος floating catalyst). Εναλλακτικά ο καταλύτης ακινητοποιημένος σε κατάλληλο υπόστρωμα τοποθετείται εντός του φούρνου και θερμαίνεται μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία ώστε να καταλύσει την ανάπτυξη των CNTs. Αν και ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως, θεωρείται πως τα καταλυτικά αποσυντιθέμενα άτομα άνθρακα διαλύονται στα μεταλλικά σωματίδια και αφού επέλθει κορεσμός καθιζάνουν εκτός αυτών αρχικά με την μορφή «θόλου» φουλερενίων (fullerene dome) ενώ στην συνέχεια αναπτύσσονται σχηματίζοντας CNTs χωρίς ελεύθερους δεσμούς (και ως εκ τούτου με την ελάχιστη δυνατή ενέργεια[41, 42]). Όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ υποστρώματος και καταλύτη είναι ισχυρή, οι CNTs αναπτύσσονται με το μεταλλικό σωματίδιο σταθεροποιημένο στην βάση τους (ανάπτυξη γνωστή και ως ‘base growth model’, Σχήμα 1.3.3.2Α). Αντίθετα όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ υποστρώματος και καταλύτη είναι ασθενής, τότε ο τελευταίος ανυψώνεται καθώς συμπαρασύρεται από τον αναπτυσσόμενο νανοσωλήνα και συνεχίζει να συμβάλει στην ανάπτυξη του νανοσωλήνα από την κορυφή του (ανάπτυξη γνωστή και ως ‘tip growth model’, Σχήμα 1.3.3.2Β). Η επιλεκτική ανάπτυξη SWCNTs ή MWCNTs εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου. Γενικά, η ανάπτυξη SWCNTs ευνοείται για μικρές διαμέτρους νανοσωματιδίων (της τάξης των nm) ενώ η ανάπτυξη MWCNTs ευνοείται για μεγαλύτερες διαμέτρους νανοσωματιδίων (της τάξης των δεκάδων nm).



<u>Σχήμα 1.3.3.2</u> Ανάπτυξη CNTs τύπου «base growth model» λόγω ισχυρής αλληλεπίδρασης καταλύτη-υποστρώματος (Α) και ανάπτυξη CNTs τύπου «tip growth model» λόγω ασθενούς αλληλεπίδρασης καταλύτη-υποστρώματος (Β)

Οι τρεις κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την ανάπτυξη CNTs με την μέθοδο CCVD είναι το είδος του υδρογονάνθρακα, ο καταλύτης και η θερμοκρασία πυρόλυσης. Χαμηλές θερμοκρασίες CCVD (600-900 °C) καταλήγουν στον σχηματισμό MWCNTs ενώ υψηλότερες θερμοκρασίες (900-1200 °C) ευνοούν την ανάπτυξη SWCNTs, δείχνοντας ότι οι SWCNTs έχουν υψηλότερη ενέργεια σχηματισμού ίσως λόγω της μικρότερης διαμέτρου τους που οδηγεί σε υψηλή καμπυλότητα και υψηλή ενέργεια παραμόρφωσης.

Η CCVD είναι ίσως η ιδανική μέθοδος για την ανάπτυξη προσανατολισμένων (aligned) CNTs σε συγκεκριμένα υποστρώματα για εξειδικευμένες εφαρμογές, κάτι που δεν είναι εφικτό με τις εναλλακτικές μεθόδους σύνθεσης. Ο Li και οι συνεργάτες του[13] ανέπτυξαν πυκνές συστοιχίες MWCNTs σε εμποτισμένη με Fe μεσοπορώδη πυριτία, ο Terrones και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν CNTs σε υπόστρωμα χαλαζία καλυμμένο με κοβάλτιο μέσω της CCVD ενός συμπλόκου τριαζίνης χωρίς τον σχηματισμό παραπροϊόντων[43] ενώ ο Pan και οι συνεργάτες του ανέφεραν την ανάπτυξη προσανατολισμένων CNTs μήκους αρκετών εκατοντάδων μm σε μεσοπορώδη υποστρώματα μέσω της CCVD ακετυλενίου[44].

Τα στοιχεία μετάβασης (Fe, Co, Ni) είναι οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την ανάπτυξη CNTs καθότι το διάγραμμα φάσης του άνθρακα και αυτών των μετάλλων προβλέπει υψηλή διαλυτότητα του πρώτου σε αυτά τα στοιχεία σε υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας στον σχηματισμό των CNTs σύμφωνα με τον μηχανισμό που περιγράφηκε παραπάνω. Στερεές οργανομεταλλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως σαν καταλύτες, καθώς απελευθερώνουν μεταλλικά σωματίδια in situ τα οποία οδηγούν στην καταλυτική ανάπτυξη των CNTs. Το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την διάμετρο του νανοσωλήνα. Έτσι ελέγχοντας την διάμετρο του σωματιδίου είναι δυνατόν να ελεγχθεί και η διάμετρος του νανοσωλήνα[45]. Λεπτά υμένια από καταλύτες εναποτιθέμενα σε διάφορα υποστρώματα έχουν επίσης αποδειχθεί αποτελεσματικά στην ανάπτυξη ομοιογενών CNTs[46]. Επιπλέον, η μορφολογία και οι δομικές παράμετροι του υποστρώματος επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ποσότητα και την ποιότητα των παραγόμενων CNTs. Παραδείγματος χάριν, ζεολιτικά υποστρώματα με τους καταλύτες εντός του πορώδους τους, καταλήγουν σε σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις CNTs με μικρότερη κατανομή διαμέτρων[47].

B1.4 Ιδιότητες Νανοσωλήνων Άνθρακα

Οι ιδιότητες των CNTs καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την σχεδόν μονοδιάστατη δομή τους και την διευθέτηση του γραφιτικού πλέγματος κατά μήκος του διαμήκη άξονά τους.

B1.4.1 Φυσικές Ιδιότητες

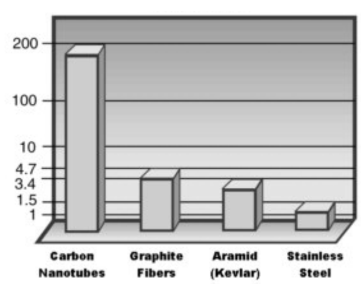
Οι φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα συνδέονται άμεσα με εκείνες ενός άλλου νανοδομημένου με βάση των άνθρακα υλικού γραφενίου που όμως εκτείνεται σε δυο διαστάσεις. Οι ιδιότητες του στοιχειακού άνθρακα προέρχονται από τα ασθενώς δεσμευμένα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία καταλαμβάνουν ένα 2s και τρία 2p τροχιακά. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των σ και π τροχιακών είναι μικρή σε σύγκριση με τις ενέργειες σύζευξης των ατόμων (interatom binding energies) και ως εκ τούτου είναι δυνατόν να υπάρξει υβριδισμός ή ανάμιξη του σ και π χαρακτήρα. Ο υβριδισμός ενός s και ενός n-p τροχιακού επισημαίνεται σαν spn και συνοδεύεται απο την εμφάνιση και των τριών τύπων (sp, sp^2 και sp^3) υβριδισμού. Το διαμάντι εμφανίζει sp^3 υβριδισμό, ενώ οι επίπεδες (planar) δομές όπως ο γραφίτης και οι ημι-επίπεδες όπως οι νανοσωλήνες εμφανίζουν και sp^2 υβριδισμό.

Β1.4.2 Μηχανικές Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα συγκαταλέγονται μεταξύ των υλικών με την μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και σκληρότητα λόγω των δεσμών C-C, των ισχυρότερων δεσμών που συναντώνται στην φύση. Κατά την αξονική τους διεύθυνση η τιμή του μέτρου ελαστικότητας υπολογίζεται πως βρίσκεται στην τάξη των TPa ενώ παρουσιάσουν και μεγάλη ολκιμότητα, μπορούν δηλαδή να καμφθούν χωρίς να αστοχήσουν (Σχήμα 1.4.2.1).

<u>Σχήμα 1.4.2.1</u>. Προσομοίωση που καταδεικνύει τον τρόπο με οποίο κάμπτεται ένας SWCNT

Στο Σχήμα 1.4.2.2 συγκρίνεται η αντοχή στον εφελκυσμό των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος σε σχέση με άλλα υλικά υψηλής αντοχής, όπως οι ίνες γραφίτη, το Kevlar και το ατσάλι. Οι νανοσωλήνες γενικά εμφανίζουν αντοχή 100 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι στο 1/6 του βάρους και υψηλή τάση θραύσης.



<u>Σχήμα 1.4.2.2.</u> Αντοχή σε εφελκυσμό των SWCNTs σε σχέση με άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά

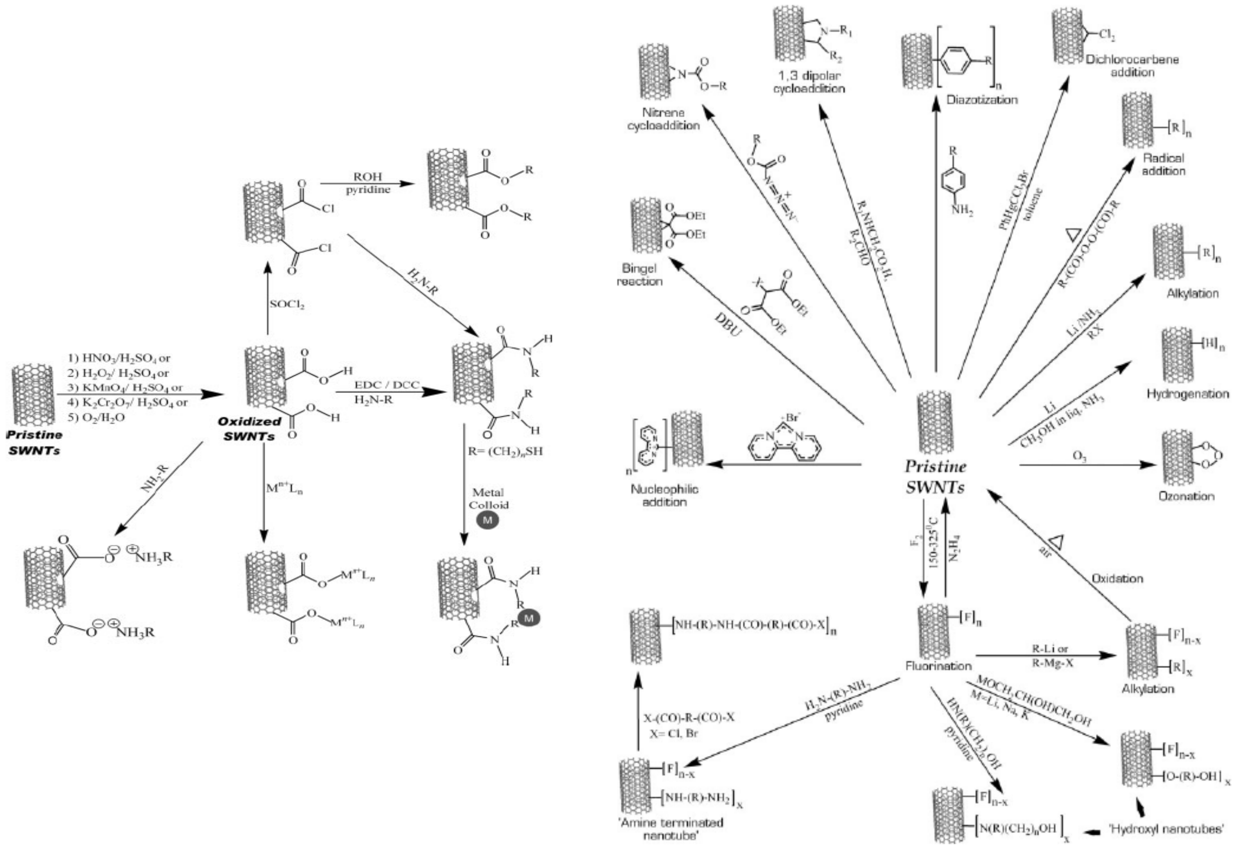
Β1.4.3 Χημικές Ιδιότητες

Η πολύ μικρή ή/και καθόλου διαλυτότητα των νανοσωλήνων άνθρακα στους περισσότερους διαλύτες, λειτουργεί ανασταλτικά στις διάφορες χρήσεις και εφαρμογές τους. Οι νανοσωλήνες αν χρησιμοποιηθούν μετά την σύνθεσή τους, δεν είναι διαλυτοί σε κανέναν οργανικό διαλύτη ούτε στο νερό. Η διασπορά τους με χρήση υπερήχων καταλήγει σε καθίζησή τους μετά την διακοπή εφαρμογής των υπερήχων. Έχει όμως καταδειχθεί πως οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν με άλλες κατηγορίες ενώσεων[48, 49]. Ο σχηματισμός υπερμοριακών (supramolecular) συμπλόκων, επιτρέπει την κατεργασία των CNTs προς τον σχηματισμό νέων νανοδομών. Οι CNTs λόγω της χημικής τους σταθερότητας «επιβιώνουν» των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την χημική τροποποίησή τους. Οι κυριότερες χημικές στρατηγικές που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα για την χημική τροποποίηση των σχεδόν μονοδιάστατων αυτών νανοδομών μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες, οι οποίες περιλαμβάνουν:

I. Την ομοιοπολική προσκόλληση χημικών ομάδων μέσω αντιδράσεων στον π-συζυγιακό σκελετό των νανοσωλήνων.
II. Την μη-ομοιοπολική προσρόφηση (adsorption) ή περιέλιξη (wrapping) διαφορών δραστικών μορίων
III. Την πλήρωση της κενής εσωτερικής τους κοιλότητας.

Αναλυτικότερα, η ομοιοπολική χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω:

1) Αντιδράσεων αλογόνωσης των CNTs[50-52]
2) Αντιδράσεων υδρογόνωσης των CNTs[53-55]
3) Αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης των CNTs[56, 57]
4) Αντιδράσεων προσθήκης ριζών στους CNTs[58-60]
5) Αντιδράσεων προσθήκης ηλεκτρονιόφιλων ομάδων στους CNTs[61]
6) Αντιδράσεων προσθήκης ανόργανων συμπλόκων στους CNTs[62, 63]
7) Οζονόλυσης των CNTs[64-66]
8) Μηχανο-χημικής τροποποίησης των CNTs[67, 68]
9) Ενεργοποίησης των CNTs με χρήση πλάσματος[69]
10) Αντιδράσεων πυρηνόφιλης προσθήκης των CNTs[70-72]
11) Αντιδράσεων δέσμευσης (grafting) πολυμερών στους CNTs[73-75]



Σχήμα 1.4.3.1. Σχηματική αναπαράσταση των κυριοτέρων χημικών στρατηγικών για ομοιοπολική προσκόλληση χημικών ομάδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων

Η μη-ομοιοπολική τροποποίηση των νανοσωλήνων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με προσρόφηση ή περιέλιξη:

1) Πολυμερών και πιο συγκεκριμένα :

   1.1) Εποξειδικών πολυμερών[76, 77]

   1.2) Ακρυλικών πολυμερών[78, 79]

   1.3) Αλειφατικών πολυμερών[80, 81]

   1.4) συζυγή πολυμερών[82, 83]

   1.5) Άλλων πολυμερών (πολυεστέρων[84, 85], πολυαμιδίων[86, 87], πυριτικών πολυμερών[88, 89] κ.α.)

2) Πολυπυρηνικών υδρογονανθράκων[90-92]

3) Τασιενεργών ενώσεων[93, 94]

4) Βιομορίων[95, 96]

Η πλήρωση της κενής εσωτερικής κοιλότητας των νανοσωλήνων έχει πραγματοποιηθεί με χρήση:

1) Φουλερενίων[97, 98] ή άλλων ανόργανων ενώσεων[99, 100]
2) Βιομορίων[101, 102]
3) Υγρών[103, 104]

B1.4.4 Ηλεκτρονικές & άλλες ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μοναδικές τοπολογικά ελεγχόμενες ηλεκτρονικές ιδιότητες[105]. Ο γραφίτης αποτελείται από ισχυρά συνδεδεμένα φυλλίδια ατόμων άνθρακα που εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό και διευθετούνται σε επίπεδη εξαγωνική διάταξη ενώ διατηρούν την μεταξύ τους τάξη μέσω van der Waals αλληλεπιδράσεων που τα διατηρούν σε απόσταση περίπου 0.34 nm. Επειδή ο γραφίτης είναι ημιμέταλο (semi-metal) εμφανίζει χάσμα αγωγιμότητας και στοιβάδα σθένους τα οποία υπερκαλύπτονται ενεργειακά (0.04 eV), με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική δομή που δημιουργείται από την περιέλιξή του σε κοίλο κύλινδρο προς τον σχηματισμό CNTs να επηρεάζεται ισχυρά από τον τρόπο με τον οποίο αυτή πραγματοποιείται (τύπου armchair, chiral SWCNTs κτλ, βλέπε παράγραφο B1.2). Γενικά ένας συγκεκριμένος (n,m) νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος αναμένεται να συμπεριφέρεται σαν μονωτής εάν m=n, σαν ημιαγωγός με μικρό ενεργειακό χάσμα εάν n-m=3j όπου j ένας ακέραιος ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση συμπεριφέρεται σαν ημιαγωγός με ευρύ ενεργειακό χάσμα. Από κβαντικής άποψης οι CNTs εμφανίζουν τοπικά συγκέντρωση ηλεκτρονίων (electron localization) που προκαλείται μεταξύ άλλων από ατέλειες (πεντάγωνα, επτάγωνα) στην δομή τους. Έτσι οι νανοσωλήνες που εμφανίζουν μεταλλικό χαρακτήρα, επιτρέπουν την διέλευση του ρεύματος βαλλιστικά χωρίς την ταυτόχρονη εκπομπή θερμότητας[106]. Επιπλέον οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα[107] μεταξύ των μέχρι σήμερα γνωστών υλικών, ενώ μπορούν να λειτουργήσουν άριστα και σαν εκπομπείς πεδίου.

B1.5 Εφαρμογές Νανοσωλήνων άνθρακα

Λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους ιδιοτήτων τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν προταθεί μέχρι σήμερα για ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών μεταξύ των οποίων:

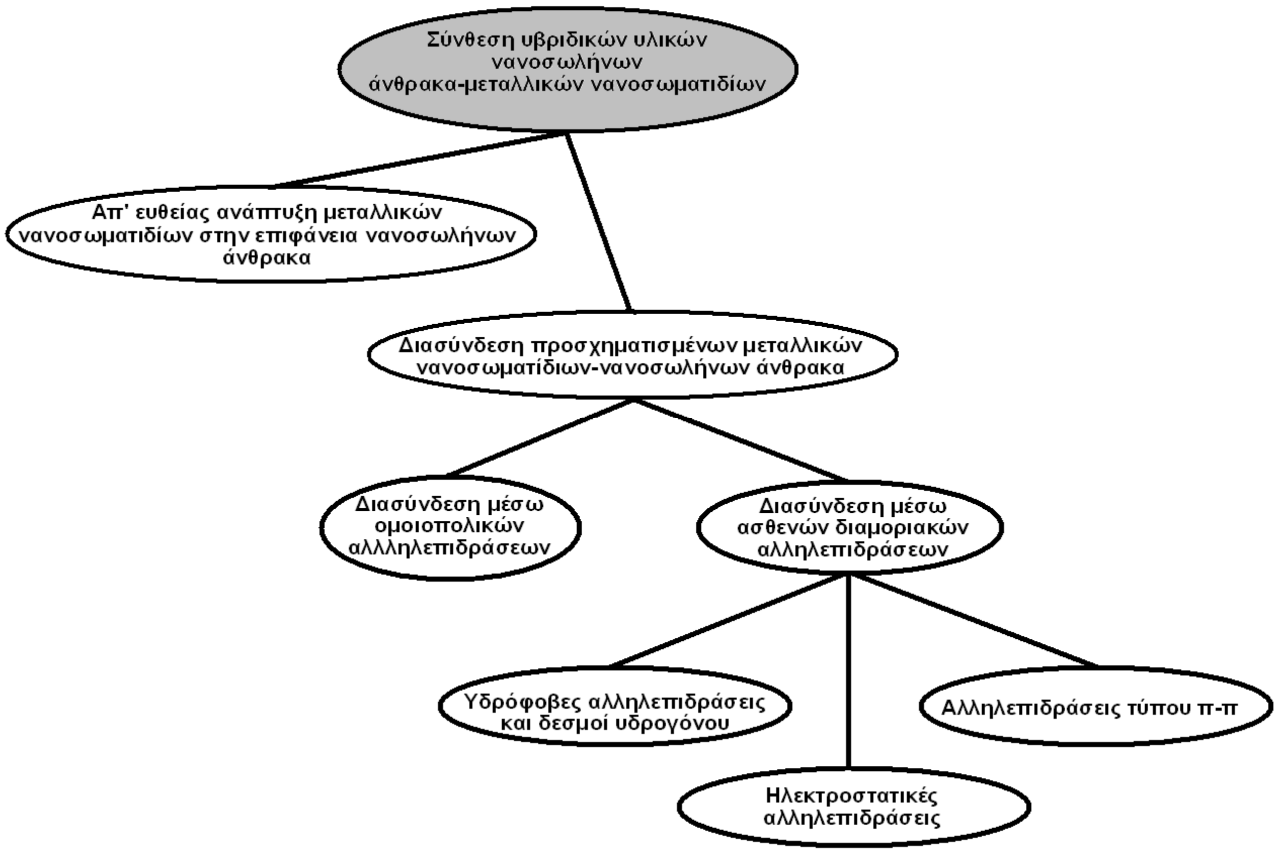
- Σαν νάνο-ανιχνευτές (nano-probes)και νάνο-αισθητήρες(nano-sensors)[108-111].
- Σαν νανο-υλικά ενίσχυσης (nano-fillers) πολυμερικών, κεραμικών και μεταλλικών μητρών[112-115].
- Σαν νανο-υλικά για ενεργειακές εφαρμογές (ηλεκτρόδια μπαταριών[116], υλικά αποθήκευσης υδρογόνου[117], κελιά καυσίμου[118]).
- Σαν νάνο-υλικά για βιοτεχνολογικές εφαρμογές[119, 120] .
- Σαν νάνο-υλικά για την κατασκευή διατάξεων εκπομπής ηλεκτρονίων[121-123]
- Σαν νανο-εκμαγεία (nano-templates)[124] για την σύνθεση υβριδικών νανοδομών.

B1.6 Υβριδικά υλικά μεταλλικών νανοσωματιδίων-νανοσωλήνων άνθρακα – Ιστορική αναδρομή

Μια ιδιαίτερη σημαντική χρήση των νανοσωλήνων σαν νανοεκμαγεία, περιλαμβάνει την ακινητοποίηση σε αυτούς μεταλλικών νανοσωματιδίων. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια (NPs) αποτελούν μια κατηγορία υλικών με μεγάλο ενδιαφέρον[125] λόγω του μοναδικού συνδυασμού ηλεκτρονικών, οπτικών, μαγνητικών και καταλυτικών ιδιοτήτων τους[126, 127]. Οι ιδιότητες αυτές συνδέονται άμεσα με το μέγεθος και το σχήμα των NPs[128]. Μέχρι σήμερα, η σύνθεση των νανοσωματιδίων πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας κατά κύριο λόγο πολύτιμα μέταλλα όπως Au, Ag και Pt[129, 130]. Λόγω των εφαρμογών που βρίσκουν τα NPs σε τομείς όπως η χημεία, η φυσική, η επιστήμη υλικών, η βιολογία, η νανοτεχνολογία και η ιατρική, ιδιαίτερο ενδιαφέρον συγκεντρώνουν οι στρατηγικές σύνθεσης που στοχεύουν στον έλεγχο του σχήματος και των διαστάσεών τους[131].

Σε γενικές γραμμές, ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των δύο διαφορετικών οικογενειών υλικών (CNTs και NPs) είναι δυνατόν να οδηγήσει στην επιτυχή αξιοποίηση των ιδιοτήτων των δυο επιμέρους συστατικών στα τελικά υβριδικά υλικά που προκύπτουν[132].

Η επιφάνεια των νανοσωλήνων λειτουργεί σαν εκμαγείο, στο οποίο τα NPs ακινητοποιούνται είτε μέσω προσρόφησης είτε μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων. Μετά την πρώτη αναφορά το 1994 από τους Ajayan και τους συνεργάτες του[133] για ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων σε νανοσωλήνες άνθρακα, ακολούθησε πλήθος αναφορών σχετικά με την σύνθεση υβριδικών υλικών αποτελούμενων από νανοσωλήνες άνθρακα και μεταλλικά νανοσωματίδια. Γενικά οι στρατηγικές που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για την σύνθεση υβριδικών υλικών CNTs-NPs, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δυο κύριες ομάδες (Σχήμα 1.6.1). Τα μεταλλικά νανοσωματίδια είτε αναπτύσσονται ή/και εναποτίθενται απ’ ευθείας στην επιφάνεια των νανοσωλήνων ή εναλλακτικά αφού προσχηματιστούν διασυνδέονται με νανοσωλήνες άνθρακα μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων με χρήση οργανικών ενώσεων.



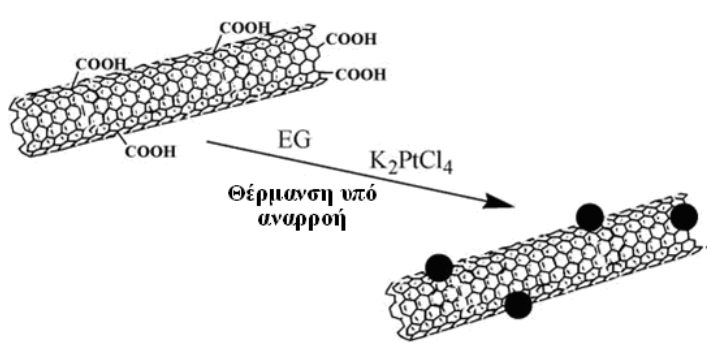
Σχήμα 1.6.1. Γενικές μεθοδολογίες που ακολουθούνται για την σύνθεση υβριδικών υλικών νανοσωλήνων άνθρακα-μεταλλικών νανοσωματιδίων

Β1.6.1 Απ’ ευθείας ανάπτυξη νανοσωματιδίων στην επιφάνεια νανοσωλήνων

Τα άλατα πολύτιμων μετάλλων χρησιμοποιούνται ευρέως σαν πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό NPs, τα οποία σχηματίζονται μέσω μιας αναγωγικής διαδικασίας. Όταν η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται παρουσία CNTs, τα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια εναποτίθενται στα γραφιτικά τοιχώματα των νανοσωλήνων κυρίως μέσω δυνάμεων van der Waals, οι οποίες σε αρκετές περιπτώσεις αποδεικνύονται αρκετά ισχυρές ώστε να οδηγήσουν σε μόνιμη προσκόλληση. Διάφορες μέθοδοι (οι οποίες περιλαμβάνουν π.χ. την εφαρμογή θέρμανσης, υπερήχων και αναγωγικών μέσων) έχουν χρησιμοποιηθεί ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή των μεταλλικών κατιόντων. Μέταλλα όπως Pt, Au, Pd, Ag, Rh, Ru και Ni[134, 135] έχουν εκτενώς χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία[136-139] προς την κατεύθυνση αυτή. Τα συγκεκριμένα μέταλλα είναι κοινά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες σε ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις ενώ οι καταλυτικές τους ιδιότητες βελτιώνονται σημαντικά όταν CNTs χρησιμοποιηθούν σαν υποστρώματα[140] για την υποστήριξή τους. Τα υβριδικά υλικά που προκύπτουν βρίσκουν εφαρμογές σαν ανιχνευτές αερίων[141], βιοαισθητήρες και σαν υλικά αποθήκευσης υδρογόνου[140, 142].

Ο Chen και οι συνεργάτες του[143] χρησιμοποίησαν μια ποικιλία μετάλλων ενώ πρότειναν μια μέθοδο για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων Pt, Ag, Au, Pd και Cu σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος και γραφιτικές ίνες[144]. Τα κατιόντα των μετάλλων διασπάρθηκαν αρχικά στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και στην συνέχεια ανάχθηκαν υπό θέρμανση σε ατμόσφαιρα υδρογόνου. Οι CNTs, εκτός από υπόστρωμα λειτουργούν και σαν παράγοντας καθορισμού του μεγέθους των NPs. Το τελευταίο, επιβεβαιώθηκε από το γεγονός ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων βρέθηκε σημαντικά μεγαλύτερο όταν η αναγωγή έλαβε χώρα παρουσία γραφίτη ή άμορφου άνθρακα. Επιπλέον ο αριθμός των νανοσωματιδίων που εναποτέθηκαν στον γραφίτη ή στον ενεργό άνθρακα χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο, είναι κατά πολύ μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο αριθμό που παρατηρήθηκε στην περίπτωση των CNTs.

Ο Lordi και οι συνεργάτες του[145] τροποποίησαν χημικά νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος με αραιό διάλυμα νιτρικού οξέος με σκοπό την δημιουργία στην επιφάνεια των νανοσωλήνων χημικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο. Οι ομάδες αυτές λειτουργούν σαν σημεία “αγκύρωσης” κατά τον σχηματισμό και εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt, με χρήση αιθυλενογλυκόλης σαν αναγωγικού παράγοντα (Σχήμα 1.6.1.1). Το τελικό υλικό περιείχε περίπου 10% NPs Pt, μέσης διαμέτρου 1–2 nm. Το καταλυτικό σύστημα Pt–SWNT αξιολογήθηκε στην υδρογόνωση της 3-μέθυλ-2-βουτενάλης με την δραστικότητά του να ξεκινά πάνω από τους 75 °C.



Σχήμα 1.6.1.1 Σχηματική αναπαράσταση ανάπτυξης νανοσωματιδίων Pt στην επιφάνεια χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων

Τα κελιά καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτών (Polymer electrolyte Fuel Cells ή PEFC) και μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells ή DMFC) αποτελούν νέες πηγές ενέργειας για διάφορες εφαρμογές όπως ηλεκτρικά οχήματα και φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Νανοσωματίδια Pt ή κραμάτων Pt ακινητοποιημένα σε άνθρακα είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ηλεκτροκαταλύτες σε ανάλογες συσκευές. Όμως το υψηλό κόστος που προκύπτει από την χρήση της Pt σαν καταλύτη, είναι ένα σοβαρό μειονέκτημα για πιθανές εμπορικές εφαρμογές. Οι νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να λειτουργήσουν σαν ένα ιδανικό υπόστρωμα σε τέτοιες περιπτώσεις καθώς προσφέρουν ιδιαίτερα ελκυστικά χαρακτηριστικά όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια, άριστη ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή χημική σταθερότητα.

Ο Xin και οι συνεργάτες του ανέφεραν μια διαδικασία για την σύνθεση νανοσύνθετων υλικών Pt–MWCNTs προκειμένου να μελετηθεί η καταλυτική δράση τους σε DMFC[146]. Δυο διαφορετικές αναγωγικές πορείες ακολουθήθηκαν κατά τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων Pt στους οξειδωμένους MWCNTs. Η πρώτη διαδικασία περιελάμβανε την αναγωγή του εξαχλωροπλατινικού οξέος με ένα υδατικό διάλυμα φορμαλδεΰδης, ενώ στην δεύτερη η πρόδρομος ένωση της Pt ανάχθηκε με ένα διάλυμα αιθυλενογλυκόλης. Και τα δυο δείγματα περιείχαν ποσοστό φόρτωσης σε μέταλλα 10 wt% αλλά αυτό που συντέθηκε με χρήση αιθυλενογλυκόλης παρουσίαζε μια περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή σφαιρικών NPs Pt με μικρότερη κατανομή μεγεθών. Η ανάλυση TEM και XRD αποκάλυψε μέσο μέγεθος σωματιδίων της τάξης των 2.5 nm. Τα τελικά υλικά αξιολογήθηκαν για χρήση σε DMFC, με το δείγμα που ανάχθηκε με αιθυλενογλυκόλη να εμφανίζει σημαντικά υψηλότερη απόδοση σε σχέση με αντίστοιχο δείγμα εμπορικού XC-72 άνθρακα που είχε επίσης φορτωθεί με Pt. Αυτή η βελτίωση στην καταλυτική απόδοση αποδίδεται τόσο στην μεγαλύτερη διασπορά των NPs Pt καθώς και στις ιδιαίτερες δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των MWCNTs σε σχέση με το τον XC-72 άνθρακα.

Ομοιόμορφη εναπόθεση ναοσωματιδίων Pt με διάμετρο μικρότερη από 5 nm κατέστη δυνατή με χρήση μιας συνδυαστικής χημικής μεθόδου και εφαρμογής υπερήχων[147]. Τα τελικά υβριδικά υλικά είχαν ποσοστό φόρτωσης σε Pt μέχρι και 30% wt, ενώ χρησιμοποιήθηκαν σε μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας κατά την ηλεκτροχημική προσρόφηση και εκρόφηση του H_2, παρουσιάζοντας σημαντικά μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε σχέση με υποστηριγμένη σε άνθρακα Pt.

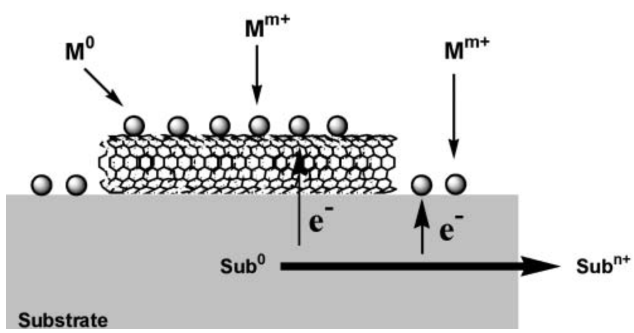
Ο Liu και οι συνεργάτες του[148] εφάρμοσαν μια μέθοδο ακινητοποίησης νανοσωματιδίων Pt στην επιφάνεια χημικά τροποποιημένων CNTs. Τα ηλεκτρόδια Pt–CNT εμφάνισαν υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα κατά την αναγωγή του οξυγόνου σε ένα PEM κελί καυσίμου. Ιρίδιο έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό κράμματος νανοσωματιδίων Pt/Ru/Ir πολύ μικρού μεγέθους (περίπου 1 nm). Η ακινητοποίησή των παραπάνω NPs σε CNTs κατέληξε στην δημιουργία ενός υβριδικού υλικού Pt/Ru/Ir–CNT το οποίο εμφάνισε άριστη απόδοση κατά την οξείδωση της μεθανόλης[138].

Έχει αναφερθεί πως νανοσωματίδια Ni αυξάνουν την χημική προσρόφηση υδρογόνου στους CNTs και κατ' επέκταση Ni–CNT υβριδικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση υδρογόνου[149, 150]. Ο Xu και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν Pd και Sn σαν πυρήνες για την εναπόθεση NPs Ni και Pd σε CNTs[135].

Μια εναλλακτική μέθοδος χημικής τροποποίησης CNTs, περιλαμβάνει την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων για την δημιουργία καρβοξυλικών, καρβονυλικών, και υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια των CNTs χωρίς την χρήση οξέων ή υπερήχων. Οι χημικές αυτές ομάδες λειτουργούν σαν προτιμητέα κέντρα πυρήνωσης για την αναγωγή διαλυμένων μεταλλικών ιόντων. MWCNTs διασπάρθηκαν σε υδατικό διάλυμα που περιείχε $HAuCl_4$, χρησιμοποιώντας σαν αναγωγικό παράγοντα αιθυλενογλυκόλη. Μετά την εφαρμογή ακτινοβολίας μικροκυμάτων, νανοσωματίδια χρυσού ομοιόμορφα κατανεμημένα σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των CNT[151].

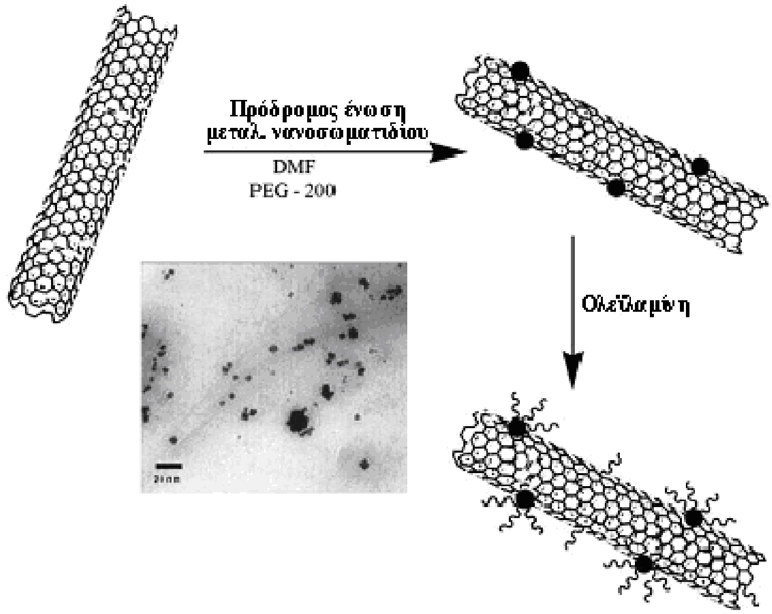
Ο Dai και οι συνεργάτες του ανέφεραν μια πρωτότυπη μέθοδο για την αναγωγή μεταλλικών ιόντων παρουσία CNTs[152]. Συγκεκριμένα παρατήρησαν πως νανοσωματίδια Pt και Au είναι δυνατόν να σχηματιστούν από τις αντίστοιχες μεταλλικές πρόδρομες ενώσεις τους χωρίς την παρουσία αναγωγικού παράγοντα. Η αναγωγή των νανοσωματιδίων προέκυψε από μια απ' ευθείας αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ μεταλλικών ιόντων και νανοσωλήνων. Τα νανοσωματίδια σχηματίζονται αποκλειστικά στα τοιχώματα των SWCNTs αμέσως μετά την εμβάπτιση των νανοσωλήνων για 3 λεπτά είτε σε διάλυμα $HAuCl_4$ (Au^{3+}) είτε σε διάλυμα Na_2PtCl_2 (Pt^{2+}). Η αναγωγή των μετάλλων και η οξείδωση των SWCNTs κατά την διάρκεια σχηματισμού των υβριδικών υλικών μελετήθηκε μέσω της μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των SWCNTs που βρίσκονταν εμβαπτισμένοι στα διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων. Η εναπόθεση μετάλλων παρατηρήθηκε μόνο στις περιπτώσεις Au και Pt. Άλλα μεταλλικά κατιόντα όπως Ag^{+}, Ni^{2+} και Cu^{2+} δεν κατέστη δυνατόν να αναχθούν με την μέθοδο αυτή λόγω των χαμηλότερων δυναμικών οξειδοαναγωγής τους.

Παρόλα αυτά, έχει αναφερθεί μια εναλλακτική μέθοδος εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματίδιων Cu και Ag σε CNTs απουσία αναγωγικού μέσου[153]. Η εναπόθεση των μετάλλων επιτυγχάνεται μέσω μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής ενός γαλβανικού κελιού, στην οποία οι νανοσωλήνες λειτουργούν σαν κάθοδος για την εναπόθεση των μετάλλων (*π.χ.* Au) μέσω αναγωγής διαλύματος μεταλλικών ιόντων, με κάποιο μεταλλικό υπόστρωμα (π.χ. Cu) να λειτουργεί σαν άνοδος στην οποία τα μεταλλικά άτομα οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα ιόντα και επαναδιαλύονται στο διάλυμα (Σχήμα 1.6.1.2). Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη και εναπόθεση οποιουδήποτε μεταλλικού νανοσωματιδίου σε νανοσωλήνες άνθρακα εφόσον το δυναμικό οξειδοαναγωγής του μεταλλικού υποστρώματος είναι χαμηλότερο του αντίστοιχου των μεταλλικών ιόντων στο υπερκείμενο διάλυμα.



<u>Σχήμα 1.6.1.2</u>. Σχηματική αναπαράσταση της μη-καταλυτικής εναπόθεσης σωματιδίων στην επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα

Πρόσφατα, η ακινητοποίηση νανοσωματιδίων Au, Pt και Rh σε SWCNTs, κατέστη δυνατή μέσω της αναγωγής πρόδρομων ενώσεων (αλάτων των μετάλλων) με πολυαιθυλενογλυκόλη[154] (Σχήμα 1.6.1.3). Η προσθήκη ολευλαμίνης, η οποία παθητικοποίησε την επιφάνεια των νανοσωματιδίων βελτίωσε την διαλυτότητα των τελικών υβριδικών υλικών που προέκυψαν σε οργανικούς διαλύτες[154] προσθέτοντας ένα σημαντικό πλεονέκτημα στις καταλυτικές εφαρμογές τους.



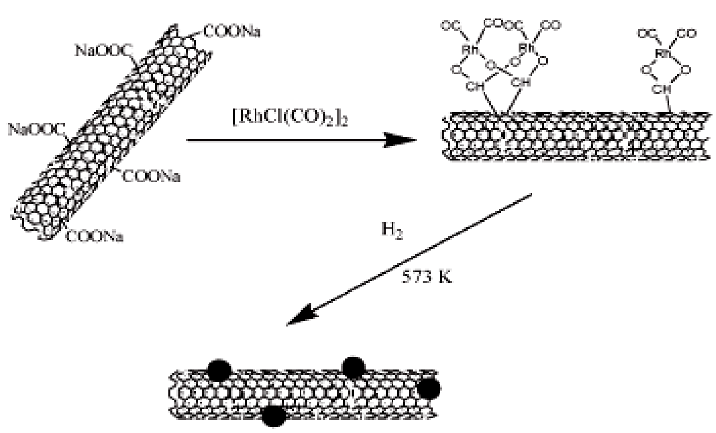
<u>Σχήμα 1.6.1.3</u>. Σχηματική αναπαράσταση ακινητοποίησης νανοσωματιδίων Au, Pt και Rh σε SWCNTs

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων σε CNTs είναι η ηλεκτροεναπόθεση (electrodeposition)[136, 155, 156]. Η εμβάπτιση CNTs σε διάλυμα $HAuCl_4$, K_2PtCl_4, ή $(NH_4)_2PdCl_4$ και η ρύθμιση του δυναμικού και της συγκέντρωσης των πρόδρομων αλάτων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα κατέληξε στην εναπόθεση νανοσωματιδίων Au, Pt και Pd αντίστοιχα στους CNTs. Η εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων καλύφθηκε πλήρως με μέταλλα, με το τελικό υβριδικό υλικό να αποτελεί πλέον ένα μεταλλικό νανοκαλώδιο. Η ηλεκτρο-εναπόθεση πραγματοποιείται στον ίδιο βαθμό τόσο στα γραφιτικά τοιχώματα όσο και στα άκρα των CNTs με την παρουσία καρβοξυλομάδων, υδροξυλομάδων ή άλλων δραστικών ομάδων να λειτουργεί σαν απαρχητές της ηλεκτροεναπόθεσης.

Σύνθετα υλικά μεταλλικών NPs–CNT χρησιμοποιούνται συχνά σαν καταλύτες σε μια ποικιλία οργανικών αντιδράσεων εμφανίζοντας πολύ καλή συμπεριφορά. Οι CNTs προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα σαν υποστρώματα σε καταλυτικά συστήματα. Έχουν πολύ χαμηλό βάρος, με μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και χημική αδράνεια υπό κανονικές συνθήκες. Σε αντίθεση με άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν υποστρώματα όπως ο άμορφος άνθρακα, οι CNTs εμφανίζουν πολύ μικρό πορώδες με αποτέλεσμα η επιφάνεια τους να καθίσταται διαθέσιμη για την εναπόθεση μετάλλων και τα τελικά εναποτιθέμενα

NPs να παραμένουν εκτεθειμένα στα αντιδραστήρια. Επιπλέον το πολύ μικρό πορώδες των CNTs διευκολύνει την διάχυση των αντιδραστηρίων προς την επιφάνεια των νανοσωματιδίων καθώς και την απομάκρυνση των παραπροϊόντων των αντιδράσεων από την καταλυτική τους επιφάνεια. Γενικά, η δυσκολία που παρουσιάζεται στην διάχυση και ανάκτηση των προϊόντων είναι ίσως οι σημαντικότεροι ανασταλτικοί παράγοντες στην χρήση των διαφόρων υποστρωμάτων σε καταλυτικές αντιδράσεις.

Για παράδειγμα νανοσωματίδια Pd, Rh και κράματος Rh/Pd σε CNTs αξιολογήθηκαν πρόσφατα σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις[157]. Μια τεχνική μικρό-γαλακτώματος (νερού-λαδιού) και η αναγωγική αντίδραση κατιονικών πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων έχει εφαρμοστεί για την σύνθεση και εναπόθεση μεταλλικών NPs σε CNTs. Η μεταλλική πρόδρομος ένωση προστέθηκε σε ένα μικρογαλάκτωμα νερού-εξανίου ενώ η αναγωγή της με χρήση υδρογόνου οδήγησε στον σχηματισμό NPs διεσπαρμένων στην εξωτερική επιφάνεια των CNTs (Σχήμα 1.6.1.4). Η τεχνική με χρήση μικρογαλακτώματος οδηγεί στην διασπορά NPs μικρότερου μεγέθους σε σχέση με άλλες μεθόδους εναπόθεσης. Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-Χ των τελικών υβριδικών υλικών αποκάλυψαν ποσοστό εναπόθεσης στους νανοσωλήνες περίπου 13% και 17% wt. στις περιπτώσεις της Pt και του Rh αντίστοιχα[157]. Νανοσωματίδια Rh έχουν επίσης συντεθεί από το σύμπλοκο [$Rh_2Cl_2(CO)_4$] παρουσία οξειδωμένων νανοσωλήνων με αναγωγή ενός σταδίου[158].



<u>Σχήμα 1.6.1.4</u>. Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης και εναπόθεσης μεταλλικών NPs σε CNTs με ένα συνδυασμό τεχνικής μικρό-γαλακτώματος και αναγωγικής αντίδρασης κατιονικών πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων

Ο Hor και οι συνεργάτες του ακινητοποίησαν σύμπλοκα Pt σε CNTs[139]. Οι καρβοξυλομάδες που εισήχθησαν στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, μετά από οξείδωσή τους με διάλυμα HNO_3 ή μίγματος H_2SO_4–HNO_3, λειτούργησαν σαν κέντρα πυρήνωσης για την ομοιόμορφη διασπορά των NPs Pt στην επιφάνεια των CNTs. Οι συγγραφείς πρότειναν πως παρόμοια υβριδικά υλικά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα σε καταλυτικές διεργασίες.

Σύνθετα υλικά Pt–CNT έχουν επίσης συντεθεί σε διάλυμα χρησιμοποιώντας Pt(II)-ακετυλακετόνη σαν πρόδρομο ένωση[159]. Τα υβριδικά αυτά υλικά εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστικότητα κατά την οξείδωση της μεθανόλης καθιστώντας τα ενδιαφέροντες ηλεκτροκαταλύτες για κελιά καυσίμου με χαμηλή θερμοκρασίας λειτουργίας.

Ο Xu και οι συνεργάτες του ανέφεραν πως η παρουσία αλάτων σε διάλυμα λαμβάνει χώρα αντίδραση που οδηγεί σε υψηλό βαθμό διασποράς και φόρτωσης νανοσωματιδίων Pt σε CNTs χωρίς την δημιουργία συσσωμάτων[160]. Τα άλατα φαίνεται να ευνοούν την ετερογενή πυρήνωση η οποία με την σειρά της καταλήγει σε ικανοποιητική διασπορά και αναστέλλει την ομοιογενή πυρήνωση η οποία προκαλεί την ανεπιθύμητη συσσωμάτωση των μεταλλικών NPs.

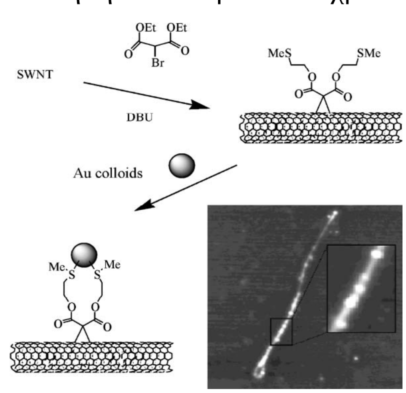
Β.1.6.2 Διασύνδεση προσχηματισμένων νανοσωματιδίων και νανοσωλήνων άνθρακα

Μεταλλικά νανοσωματίδια είναι δυνατόν να ακινητοποιηθούν στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω ομοιοπολικών ή άλλων ασθενέστερων αλληλεπιδράσεων. Σε ανάλογες περιπτώσεις, τα νανοσωματίδια συντίθενται πριν την ακινητοποίησή τους στους νανοσωλήνες και τροποποιούνται χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες χημικές ομάδες πριν την προσκόλλησή τους στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Οι χημικές αυτές ομάδες που λειτουργούν σαν διασυνδέτες μεταξύ των νανοσωματιδίων και των νανοσωλήνων, (a) είτε σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλες κατάλληλες χημικές ομάδες που έχουν ήδη εισαχθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων (b) είτε απλά προσκολλώνται στην επιφάνεια των νανοσωλήνων μέσω ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων όπως π.χ. είναι οι π-π, οι υδρόφοβες και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Αναλυτικότερα:

Β1.6.2.1 Διασύνδεση μεταλλικών νανοσωματιδίων-νανοσωλήνων άνθρακα μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων

Ο Haddon και οι συνεργάτες του[161], πρώτοι ανέφεραν πως η οξείδωση των SWCNTs και η επακολουθούμενη αντίδρασή τους με αλιφατικές αμίνες προς τον σχηματισμό αμιδίων, οδηγεί σε διαλυτούς χημικά τροποποιημένους SWCNTs. Νανοσωματίδια Au προσκολήθηκαν στους τροποποιημένους SWCNTs χρησιμοποιώντας αμονιθειόλες ή άλλα παράγωγα θειολών, τα οποία λειτούργησαν σαν διασυνδέτες[162, 163].

Η αποκαλούμενη αντίδραση του Bingel έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων με χημικές ομάδες θειοαιθέρα[164] ώστε να επιτευχθεί η προσκόλληση νανοσωματιδίων χρυσού (Σχήμα 1.6.2.1).



Σχήμα 1.6.2.1. Σχηματική αναπαράσταση προσκόλλησης νανοσωματίδιων Au μέσω της αντίδρασης Bingel

B1.6.2.2 Προσκόλληση προσχηματισμένων μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα μέσω ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων

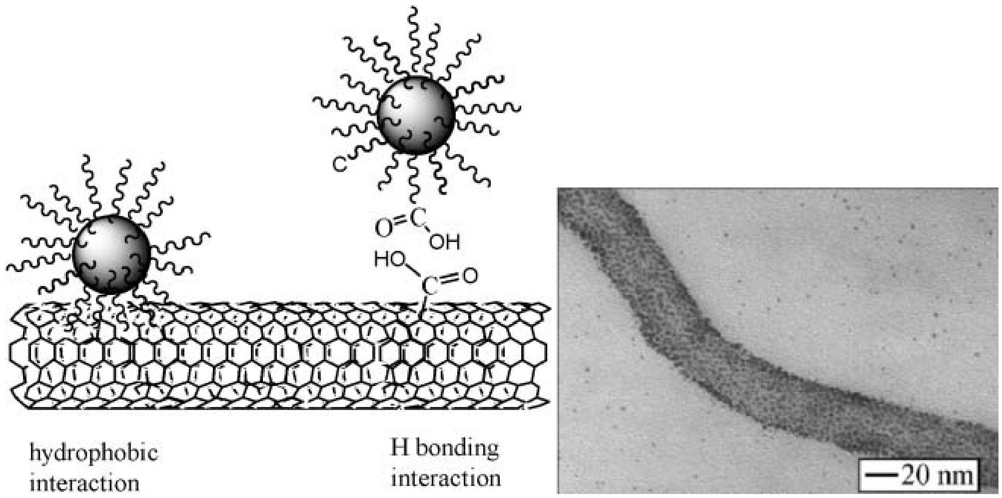
Η προσκόλληση προσχηματισμένων νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων μέσω ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων έχει αναφερθεί πως πραγματοποιείται μέσω (i) π-π, (ii) υδρόφοβων και (iii) ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Β1.6.2.2.1 Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και δεσμοί υδρογόνου

Οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις των ενώσεων που χρησιμοποιούνται για την παθητικοποίηση της επιφάνειας των μετάλλων και οι οποίες σχηματίζουν ένα μονό προστατευτικό στρώμα γύρω από αυτά, έχουν χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων σε CNTs. Προσροφημένα σε νανοσωλήνες μόρια ακετόνης, είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν υδροφοβικά με νάνο-κρυστάλλους Au οι οποίοι είναι επικαλυμμένοι με ένα μονό στρώμα οκτανο-θειόλης[165]. Αυτά τα συστήματα, είναι σημαντικά για την διερεύνηση και την δημιουργία μιας μεγάλης ποικιλίας μοριακών νανοδομών.

Μια απλή διαδικασία για την σύνθεση σύνθετων υλικών CNTs-NPs η οποία περιλαμβάνει την χρήση MWNTs και SWNTs διακοσμημένων με NPs Au τα οποία ήταν προστατευμένα με ένα μονό στρώμα δωδεκανοθειόλης έχει επίσης αναφερθεί[166]. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως το προστατευτικό μονό στρώμα που περιβάλει τα νανοσωματιδία προσδίδει διαλυτότητα στα τελικά υβριδικά υλικά που προκύπτουν. Το σύστημα Au–CNT εμφανίζει ισχυρή ηλεκτρονιακή διασύνδεση (coupling), γεγονός που υπονοεί ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Ένας συνδυασμός υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου, έχει χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση κρυστάλλων Au σε χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα[167]. Νανοσωματίδια Au μεγέθους 2 nm ή 5 nm, τα οποία ήταν επικαλυμμένα με ένα σύνθετο μονό στρώμα δωδεκανοθειόλης και μερκαπτοδεκανοϊκού οξέος, συνδέθηκαν επιτυχώς με οξειδωμένους CNTs λόγω της παρουσίας των καρβόξυ ομάδων στην επιφάνεια των τελευταίων. Εκτός των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ακλυλομάδων και της επιφάνειας των νανοσωλήνων, δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλομάδων των CNTs και των αντίστοιχων ομάδων που ήταν παρούσες στην επιφάνεια των NPs οδήγησαν στον σχηματισμό εξαιρετικά σταθερών υλικών (Σχήμα 1.6.2.2.1). Περαιτέρω θερμική κατεργασία στους 300 °C με σκοπό την απομάκρυνση του προστατευτικού οργανικού κελύφους των NPs Au προκάλεσε συσσωμάτωση των NPs που βρίσκονταν προσκολλημένα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Η εφαρμογή υπερήχων με χρήση υδρόφοβων διαλυτών δεν οδήγησε σε διαχωρισμό του υβριδικού συστήματος που είχε συντεθεί στα επιμέρους συστατικά του.



Σχήμα 1.6.2.2.1. Σχηματική αναπαράσταση διασύνδεσης νανοσωματιδίων Au χημικά τροποιημένων νανοσωλήνων διμέσου υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου

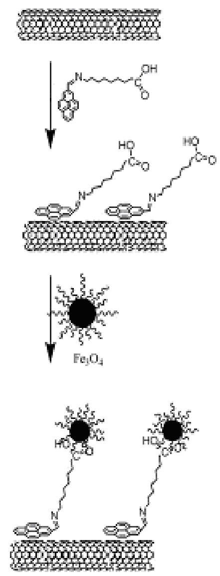
Πρόσφατα, ο Zhu και οι συνεργάτες του πρότειναν την χρήση νανοσωλήνων σχήματος bamboo (BCNTs) σαν υποστρώματα για την ακινητοποίηση NPs Au με καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με κανονικούς νανοσωλήνες[168]. Οι συγγραφείς παρατήρησαν πως άτομα αζώτου τα οποία ήταν παρόντα στα τοιχώματα των BCNTs συνέβαλλαν στην ομοιόμορφη και υψηλής πυκνότητας ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων Au στους BCNTs. Οι BCNTs συντέθηκαν από την πυρόλυση της σιδηρο(II)-φθαλοκυανίου και στην συνέχεια διασπάρθηκαν σε τολουόλιο με εφαρμογή υπερήχων ενώ κατά το τελικό στάδιο της σύνθεσης αναμίχθηκαν με ένα διάλυμα οργανικά τροποποιημένων NPs Au μέσω απλής ανάδευσης. Τα τελικά υβριδικά υλικά Au–BCNT απομονώθηκαν με φυγοκέντρηση και χαρακτηρίστηκαν. Οι εικόνες TEM των υβριδικών υλικών αποκάλυψαν πως στα τελικά υλικά τα νανοσωματίδια Au είχαν διασπαρθεί λεπτομερώς και με μεγάλη πυκνότητα σε σχέση με αντίστοιχα δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν κανονικοί νανοσωλήνες. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά αποδόθηκε από τους συγγραφείς στις αλληλεπιδράσεις Au–N.

Επίσης πρόσφατα, ο Fitzmaurice και οι συνεργάτες του ανέφεραν ένα μοντέλο πρόβλεψης των αλληλεπιδράσεων (μεταφοράς φορτίου, van der Waals, οσμωτικές, μη-ελαστικές and ομοιοπολικές) μεταξύ χημικά τροποποιημένων με αμίνες NPs Au και χημικά τροποποιημένων με άλκυλο- και αλκυλοθειϊκές-αλυσίδες MWCNTs, προκειμένου να προβλέψουν το ποσοστό επικάλυψης των CNTs με NPs Au για ένα εύρος διαφορετικών πειραματικών συνθηκών[169]. Ο συνδυασμός των θεωρητικών προσομοιώσεων και των πειραμάτων κατέδειξε πως καθώς το μήκος των άλκυλο-αλυσίδων στην επιφάνεια των MWCNTs αυξάνει, το ποσοστό επικάλυψης μειώνεται. Η κατανόηση των παραμέτρων οι οποίες καθορίζουν την καθοδηγούμενη από τους MWCNT διευθέτηση των NPs, αποτελεί την βάση για τον σχεδιασμό και τον έλεγχο περισσότερο σύνθετων υβριδικών συστημάτων.

Μια ελκυστική μέθοδος αυτό-οργανούμενης επικάλυψης χημικά τροποιημένων MWCNTs με τροποποιημένα στέμματος NPs Au έχει αναφερθεί από τον Fitzmaurice και τους συνεργάτες του[170]. Σε αυτή τα κατιόντα αμμωνίου που βρίσκονται στην επιφάνεια των MWCNTs προσκολλώνται με τους αιθέρες στέμματος (crown ethers) που βρίσκονταν στην επιφάνεια των NPs[171].

Β1.6.2.2.2 Αλληλεπιδράσεις τύπου π-π

Μεταξύ άλλων αρωματικών ενώσεων, παράγωγα πυρενίου είναι δυνατόν να προσκολληθούν στην επιφάνεια των CNT μέσω π-π αλληλεπιδράσεων[172-175]. Έτσι τα μόρια του πυρενίου τα οποία περιέχουν μεγάλες αλειφατικές αλυσίδες οι οποίες καταλήγουν σε θειόλες, μπορούν να διασυνδέσουν NPs Au με CNTs. Η φασματοσκοπική μελέτη παρόμοιων σύνθετων υλικών αποκάλυψε πως ο φθορισμός του πυρενίου καταστάλθηκε ενώ το φάσμα Raman των CNTs εμπλουτίστηκε. Αυτά τα αποτελέσματα καταδεικνύουν πως αναπτύχθηκε ένας μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μεταξύ CNTs και NPs Au μέσω του μορίου του διασυνδέτη (πυρένιο). Διεργασίες μεταφοράς φορτίου μεταξύ ομάδων δοτών ηλεκτρονίων και CNTs έχουν επίσης καταγραφεί στις περιπτώσεις των υβριδικών υλικών SWCNT και μορίων Zn πορφυρίνης[172]. Μια παρόμοια στρατηγική έχει υιοθετηθεί για την ακινητοποίηση μαγνητικών νανοσωματιδίων όπως Fe_3O_4, Co ή CoPt σε SWCNT χρησιμοποιώντας παράγωγα του πυρενίου. Το πυρένιο προσκολλάται στους νανοσωλήνες ενώ η καρβοξυλική ομάδα που βρίσκεται παρούσα στην επιφάνεια των NPs, βοηθά στην ομοιογενή διασπορά κατά μήκος της επιφάνειας των SWCNTs (Σχήμα 1.6.2.2.2). Η παρουσία ενός οργανόφιλλου στρώματος ολεϊκού οξέος γύρω από τους ανόργανους νανοκρυστάλλους καθιστά τα τελικά υβριδικά υλικά διαλυτά σε υψηλό βαθμό σε οργανικούς διαλύτες όπως χλωροφόρμιο, τολουόλιο και εξάνιο[176].



Σχήμα 1.6.2.2.2. Σχηματική αναπαράσταση διασύνδεσης νανοσωματιδίων Fe_3O_4 σε νανοσωλήνες μέσω αρωματικών ενώσεων

Ένα άλλο παράδειγμα είναι ο σχηματισμός νανοσύνθετων υλικών Au–CNT σε υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας την 1-πυρενο-μεθυλαμίνη σαν διασυνδέτη[177]. Νανοσωματίδια Au με διάμετρο 2–4 nm διευθετήθηκαν υπό πυκνή διάταξη στην επιφάνεια MWCNTs. Τα NPs Au ήταν χημικά τροποποιημένα με 1-1-πυρενο-μεθυλαμίνη. Η συγκεκριμένη μέθοδος για την διευθέτηση με υψηλή πυκνότητα NPs Au στην επιφάνεια των MWCNTs έχει επεκταθεί και σε άλλα μόρια με παρόμοια δομή όπως η *N*-(1-ναφθυλο)αιθυλενοδιαμίνη και η φαιναιθυλεναμίνη, καταδεικνύοντας την δυνατότητα γενίκευσης της συγκεκριμένης χημικής στρατηγικής για την σύνθεση Au–CNT υλικών. Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση για την σύνθεση Pt–CNT νανοσύνθετων υλικών περιλαμβάνει την επικάλυψη των NPs Pt με τρι-φαίνυλ-φοσφίνη (PPh_3)[178] πριν την εναπόθεσή τους σε MWCNTs. Τα τελικά σύνθετα υλικά Pt–CNT ανοπτήθηκαν προκειμένου να απομακρυνθούν τα μόρια της PPh_3. Αν και η θερμική κατεργασία των υλικών οδήγησε σε μερική συσσωμάτωση των NPs Pt, το μέσο μέγεθος των NPs παρέμεινε μικρότερο των 4 nm.

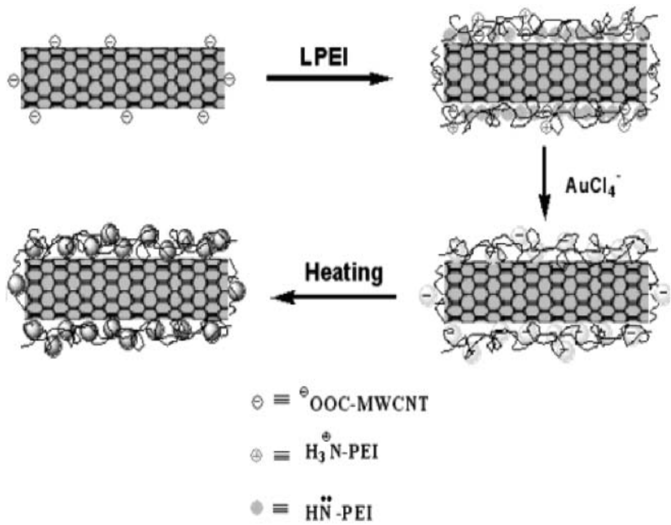
B1.6.2.2.3 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση μεταλλικών κολλοειδών σε CNTs[179-184]. Γενικά, οξειδωμένοι CNTs επεξεργάζονται με ιονικό ηλεκτρολύτη ο οποίος λειτουργεί σαν «άγκυρα» για την ακινητοποίηση φορτισμένων μεταλλικών NPs. Σε ένα τυπικό παράδειγμα οξειδωμένοι CNTs τροποποιήθηκαν χημικά με έναν κατιονικό ηλεκτρολύτη και εκτέθηκαν σε αρνητικά φορτισμένα NPs Au[179]. Επιλέγοντας διαφορικά είδη ηλεκτρολυτών, η επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι δυνατόν να φορτιστεί θετικά προκειμένου να προσκολληθούν τα αρνητικά φορτισμένα NPs.

Μια παρόμοια ηλεκτροστατική προσέγγιση έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων NPs Au–MINTs με χρήση μιας LBL (layer-by-layer) μεθόδου[182]. Χημικά τροποποιημένοι με οξέα MWCNTs επικαλύφθηκαν με ένα στρώμα θετικά φορτισμένου πολυμερούς [PDDA, πολύ(χλωρίδο διαλληλοδιμεθυλοαμμωνίου)] και στην συνέχεια με ένα επιπλέον στρώμα ενός αρνητικά φορτισμένου πολυμερούς [PSS, πολύ(4-σουλφονικοστυρένιο του νατρίου). Ακολούθως, θετικά φορτισμένα νανοσωματιδία Au, ακινητοποιήθηκαν διαμέσου ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στο στρώμα του PSS. Θετικά φορτισμένα NPs Au είναι επίσης δυνατόν να αλληλεπιδράσουν με MWCNTs που διαθέτουν καρβοξυλικές ομάδες στην επιφάνεια τους. Όμως, στην περίπτωση αυτή η διασύνδεση NPs-CNTs λαμβάνει χώρα σε πολύ χαμηλότερη πυκνότητα, σε σχέση με την PDDA/PSS-LBL μέθοδο.

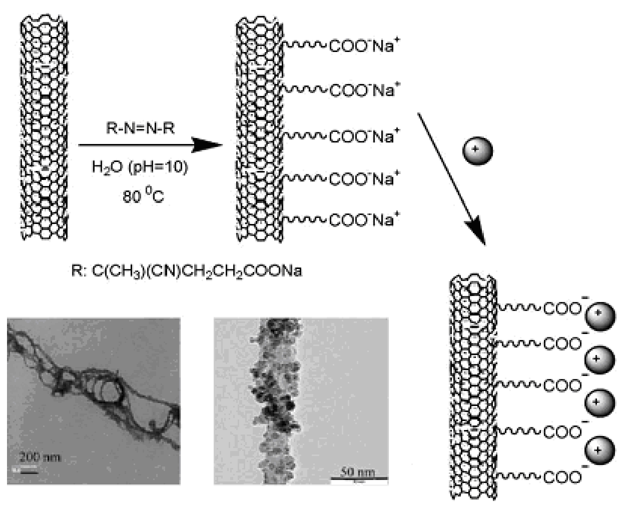
Η μέθοδος των LBL ηλεκτρολυτών έχει πρόσφατα χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση μια νέας οικογένειας υβριδικών υλικών αποτελούμενων από νανοράβδους Au διευθετημένων κατά μήκος των γραφιτικών τοιχωμάτων MWCNTs[183]. Στην περίπτωση αυτή MWCNTs τροποποιήθηκαν με ένα αρνητικά φορτισμένα πολυμερές (PSS) και στην συνέχεια με ένα θετικά φορτισμένο πολυμερές (PDDA). Κατά μήκος του θετικά φορτισμένου στρώματος, εναποτέθηκαν νανοράβδοι Au, οι οποίες είχαν συντεθεί με την μέθοδο των Nikoobakht και El-Sayed[184]. Μια ομοιόμορφη νηματοειδής μορφολογία κατά μήκος των νανοσωλήνων σχηματίστηκε με τις νανοράβδους να ενώνονται μέσω άκρου-με-άκρου επαφών.

Η PEI (πολύ-αιθυλενο-ιμίνη) είναι ένα πλούσιος σε αμίνες πολυηλεκτρολύτης ο οποίος αλληλεπιδρά με τους νανοσωλήνες μέσω φυσικής προσρόφησης. Η PEI χρησιμοποιήθηκε πρόσφατα σαν αναγωγικό για την σύνθεση «προστατευμένων» NPs χρυσού. Ο Dong και οι συνεργάτες του[185] συνδύασαν τις δύο αυτές λειτουργίες της PEI για τον σχηματισμό Au–CNT σύνθετων υλικών μέσω της in situ αναγωγής κατιόντων Au από PEI που είχε προσροφηθεί σε MWCNTs (Σχήμα 1.6.2.2.3). Η επικάλυψη των νανοσωλήνων με NPs Au είναι δυνατόν να ελεγχθεί με διάφορους τρόπους τροποποιώντας π.χ. την αρχική συγκέντρωση της PEI, την πρόδρομο ένωση του Au, την θερμοκρασία κ.α.



Σχήμα 1.6.2.2.3. Σχηματική αναπαράσταση της *in-situ* ανάπτυξης νανοσωματιδίων Au στην επιφάνεια νανοσωλήνων μέσω της αναγωγής των αντίστοιχων μεταλλικών κατιόντων

Ο Jerome και οι συνεργάτες του[186] πρότειναν μια εύκολη μέθοδο για την διακόσμηση νανοσωλήνων με μαγνητικά NPs Fe_3O_4 (Σχήμα 1.6.2.2.4). Τα δυο επιμέρους συστατικά σχηματίζουν ένα σταθερό υβριδικό σύστημα μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες MWNTs[187] και τα φορτισμένα νανοσωματίδια ήταν διαλυτοί σε νερό ενώ τα τελικά υβριδικά υλικά όχι.



Σχήμα 1.6.2.2.4. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου προσκόλλησης νανοσωματιδίων σε χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες και οι αντίστοιχες εικόνες TEM των τελικών υβριδικών

Ο Luong και οι συνεργάτες του[188] χρησιμοποίησαν ένα σύνθετο υλικό Pt–SWCNTs σαν ηλεκτροχημικό βιοαισθητήρα με βελτιωμένη απόδοση. Ένα βιοσυμβατό πολυμερές (Nafion) με πολικές ομάδες και μοναδικές ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες, χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση και διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της απόδοσης αρνητικού φορτίου στην επιφάνειά τους[189] και καθιστώντας τους διαλυτούς στο νερό και σε αλκοόλες. Στην συνέχεια, NPs Pt ακινητοποιήθηκαν στην τροποποιημένη επιφάνεια των νανοσωλήνων κυρίως μέσω ισχυρών ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων.

Τέλος, τροποποιημένα με τασιενεργές ενώσεις νανοσωματίδα Au μετά την διασπορά τους σε χλωροφόρμιο ακινητοποιήθηκαν σε νανοσωλήνες άνθρακα μετά από εμβάπτιση των τελευταίων στο διάλυμα των NPs[190]. Μετά την ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων το σύστημα θερμάνθηκε σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας τήξης του μετάλλου, καταλήγοντας στον σχηματισμό νανοκαλωδίων Au κατά μήκος των νανοσωλήνων, με τους τελευταίους να εγκλωβίζονται στο εσωτερικό των νανοκαλωδίων. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι δυνατόν να εφαρμοστεί και σε άλλα είδη μετάλλων.

1.8 Αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες

Το υδρογόνο είναι το απλούστερο στοιχείο του σύμπαντος αλλά και το πιο διαδεδομένο. Αποτελεί περισσότερο από το 90% των ατόμων του σύμπαντος και το 75% της μάζας του. Είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη, παρόλο που είναι το ελαφρύτερο, και βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή του οξειδίου του - το νερό. Επί πλέον βρίσκεται σε αφθονία στους υδρογονάνθρακες που έχουν τον γενικό τύπο CxHy. Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο. Έχει πυκνότητα 0,0899 g/l (14.4 φορές μικρότερη από τον αέρα), και βράζει στους -257,77°. Με αυτές τις ιδιότητες, το υδρογόνο έχει την υψηλότερη αναλογία ενέργειας προς βάρος από όλα τα καύσιμα. 1 kg υδρογόνου καιγόμενο δίνει 119.972 kJ. 1 kg υδρογόνου περιέχει την ίδια ποσότητα ενέργειας με 2.1 kg φυσικού αερίου ή 2.8 kg βενζίνης ενώ κατά την καύση του παράγεται μόνο νερό κατά την αντίδραση: $2H_2$ + O_2 $2H_2O$ + 567 J (*μηδενική εκπομπή ρύπων*). Θα λέγαμε ότι το υδρογόνο είναι λιγότερο επικίνδυνο από το μεθάνιο ή το προπάνιο. Έτσι ενώ το υδρογόνο έχει θερμοκρασία αυτόματης ανάφλεξης 585 ^oC και συγκεντρώσεις 13% - 65% στον αέρα για να προκληθεί έκρηξη, το μεθάνιο και το προπάνιο έχουν αντίστοιχα 570 και 487 ^oC και συγκεντρώσεις 6.3% - 14%. Γεγονός που σημαίνει ότι πολύ πιο δύσκολα δημιουργούνται οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις υδρογόνου για έκρηξη. Και όμως το μεθάνιο και το προπάνιο τα χρησιμοποιούμε άφοβα στο σπίτι μας και στο αυτοκίνητό μας. Πρέπει όλοι να κατανοήσουμε ότι ο 21ος αιώνας, εν αντιθέσει με τον 20ο αιώνα, που εισήχθησαν τα ορυκτά καύσιμα, είναι ***ο αιώνας του υδρογόνου***, ενός μηδενικής εκπομπής ρύπων καυσίμου, είναι ο αιώνας εγκατάλειψης των ορυκτών καυσίμων και των προβλημάτων που συσσώρευσαν στο περιβάλλον μας.

Στις μέρες μας που το ενεργειακό αδιέξοδο είναι *προ των πυλών*, το Υδρογόνο έχει αναγνωριστεί ως ένας ιδανικός φορέας ενέργειας, ικανός να αντικαταστήσει το πετρέλαιο. Ήδη οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν προχωρήσει στην παρουσίαση πρωτοτύπων τα οποία κινούνται με υδρογόνο. Παράλληλα έρευνες γίνονται για την χρήση του σε πλοία και αεροπλάνα. Καθώς οι ανάγκες σε ενέργεια αυξάνονται παγκοσμίως το υδρογόνο, το πιο καθαρό καύσιμο, καλείται να καλύψει όλο και μεγαλύτερο ποσοστό στο ενεργειακό ισοζύγιο. Οι τεχνολογίες παραγωγής και μεταφοράς του έχουν ολοκληρωθεί σε μεγάλο ποσοστό, ενώ η επαρκής και ασφαλής εναποθήκευσή του κυρίως για την κίνηση οχημάτων και για οικιακές χρήσεις παραμένει άλυτο πρόβλημα.

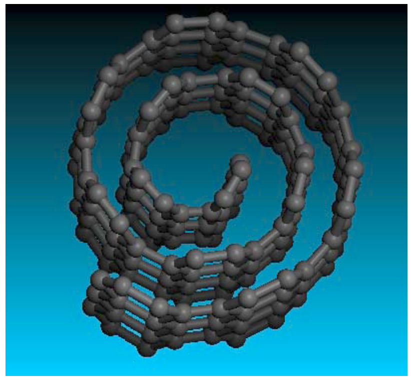
Ωστόσο ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα είναι η αναποτελεσματική αποθήκευσή του. Συνήθως χρησιμοποιούνται δεξαμενές υψηλής πίεσης (300-700 Bar). Όμως μιας και είναι το μικρότερο μόριο και από τα πιο εκρηκτικά είναι πολύ εύκολο να προκληθούν προβλήματα διαρροής που θα καταλήξουν σε καταστροφές. Επιπλέον οι φιάλες αυτές είναι εκ φύσεως αδύνατο να χρησιμοποιηθούν σε οχήματα, μια και σε τέτοια περίπτωση τα τελευταία θα αποτελούσαν κινούμενες βόμβες!

Ως εναλλακτική λύση για την αποθήκευση του υδρογόνου είναι οι δεξαμενές χαμηλής πίεσης, όπου τα μόρια του H_2 προσροφούνται σε πορώδη υλικά. Στο παρελθόν μεταλλικά κράματα είχαν δοκιμαστεί ως δεξαμενές αποθήκευσης αλλά η αποθηκευτική τους ικανότητα δεν ξεπερνούσε το 2%κ.β.

Πρόσφατα νανοσωλήνες άνθρακα, με διάμετρο μερικά νανόμετρα, προτάθηκαν σαν κατάλληλο υλικό για την αποθήκευση αερίων. Από το εργαστήριο Ames της NASA ο Δρ. Srivastava πρότεινε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αποθηκεύσουν μέχρι 10% κ.β H_2 και μπορούν να εξελιχθούν σε ένα εξαιρετικό αποθηκευτικό μέσω για το H_2 στα αμέσως επόμενα χρόνια. Ωστόσο, μόλις σχετικά πρόσφατα, έγινε σαφές ότι οι καθαροί νανοσωλήνες άνθρακα δεν παρουσιάζουν αρκετή αποθηκευτική ικανότητα.

Μετά το 1999 όταν ο Chen και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι οι εμπλουτισμένοι με αλκάλια νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο, αρκετές πειραματικές μελέτες έγιναν για να διερευνήσουν την προσρόφηση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα και να την βελτιώσουν εμπλουτίζοντας τους. Από την άλλη δεν υπάρχει επαρκής θεωρητική εξήγηση του φαινομένου αλλά μόνο υποθέσεις σχετικά με την διαδικασία προσρόφησης του υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα. Αυτό επηρεάζει αρνητικά και την κατανόηση της φύσης αυτών των υλικών αλλά και τους τρόπους για την συστηματική περαιτέρω βελτίωση της χωρητικότητάς τους.

Επιπλέον στις μέρες μας, νέα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν προταθεί ως υποψήφιες δομές για αποθήκευση υδρογόνου. Οι νανοπάπυροι άνθρακα (carbon nanoscrolls – Σχήμα 1.8.1), που πρόσφατα ανακαλύφθηκαν, είναι μια υποσχόμενη δομή για αποθήκευση υδρογόνου. Ο λόγος είναι η μεγάλη τους επιφάνεια. Σε τοπικό επίπεδο παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια με τους νανοσωλήνες άνθρακα και κυρίως με αυτούς που έχουν πολλαπλά τοιχώματα (multi wall). Παρόλα αυτά δεν υπάρχει στην βιβλιογραφία σχετική πειραματική ή θεωρητική μελέτη για την αποθήκευση υδρογόνου σε αυτά τα νέα υλικά.



Σχήμα 1.8.1. Σχηματική αναπαράσταση ενός νανοπαπύρου άνθρακα

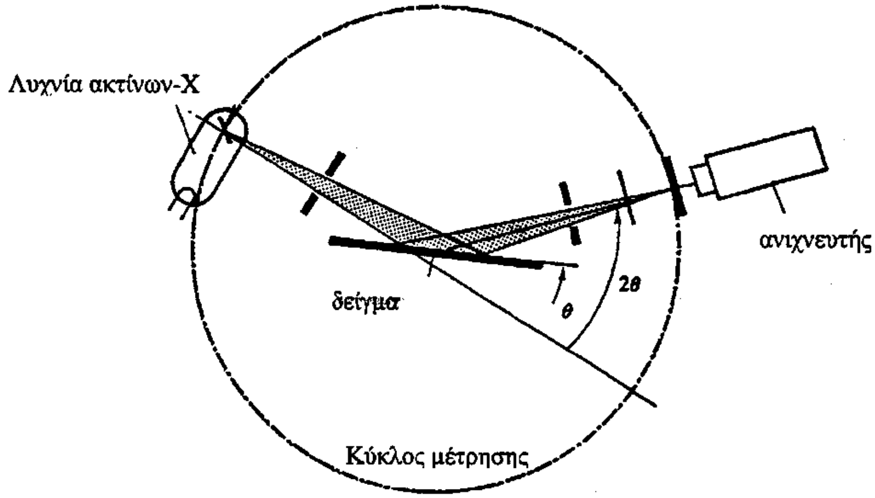
Β2. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

2.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και αποτελούν τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελεί ενεργειακή μορφή η οποία διαδίδεται στο χώρο και μπορεί να αλληλεπιδράσει με άτομα και μόρια και να μεταβάλλει την ενεργειακή τους κατάσταση. Η ακτινοβολία αποτελείται από δύο ορθογώνια κύματα, τα οποία έχουν την ίδια συχνότητα και το ίδιο μήκος κύματος. Το ένα κύμα είναι ένα παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, και το άλλο ένα παλλόμενο μαγνητικό πεδίο, δημιουργώντας έτσι την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Στο κενό η ταχύτητα διάδοσης του κύματος είναι ίση με την ταχύτητα του φωτός. Το μήκος κύματος λ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η συχνότητά του ν, συνδέονται με τη σχέση: $c = \lambda\ \nu$. Το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορεί να πάρει τιμές που διαφέρουν κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ εκτείνονται στην περιοχή μεταξύ 0.1Å και 10 nm. Η κυματική θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας επιτρέπει την ερμηνεία φαινομένων όπως η περίθλαση, η σκέδαση, η ανάκλαση και η διάθλαση.

Η λυχνία ακτίνων-Χ είναι διάταξη η οποία παράγει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ακτίνων-Χ . Ένα νήμα (κάθοδος) θερμαίνεται εφαρμόζοντας τάση, της τάξης των μερικών Volt, στα άκρα του. Το θερμαινόμενο νήμα προκαλεί θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων. Η ροή αυτή των ηλεκτρονίων, η οποία κατευθύνεται από το νήμα στην άνοδο-στόχο, οφείλει να είναι ιδιαίτερα σταθερή και καλά ελεγχόμενη. Το ηλεκτρικό αυτό ρεύμα (ροή ηλεκτρονίων) είναι της τάξης των mA. Μια διαφορά τάσης αρκετών κV εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος (κάθοδος) και του στόχου (άνοδος) η οποία χρησιμεύει ως δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια χτυπούν τον στόχο με μέγιστη κινητική ενέργεια, ίση με τη διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Όταν τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας προσπίπτουν στην επιφάνεια της ανόδου παράγονται ακτίνες-Χ. Το μέγιστο της ισχύος (~ 99%) καταναλώνεται ως θερμότητα καθιστώντας αναγκαία τη ψύξη της λυχνίας ακτίνων-Χ.

Το φάσμα εκπομπής φωτονίων ακτίνων-Χ μετράται με τη χρήση κρυσταλλικού φασματοσκοπίου ακτίνων-Χ, τα σημαντικότερα μέρη του οποίου είναι η πηγή των ακτίνων-Χ, ο κρύσταλλος-στόχος, ο ανιχνευτής των φωτονίων ακτίνων-Χ και ο γωνιομετρικός κύκλος (Σχήμα 2.1.1).

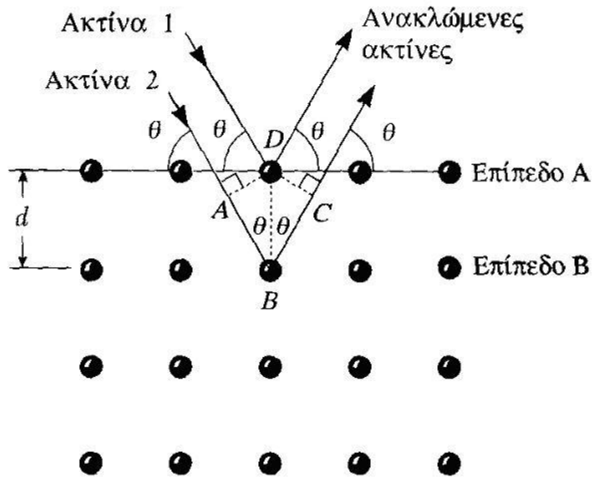


Σχήμα 2.1.1. Διάταξη μέτρησης διαγράμματος Ακτίνων-Χ

Φωτόνια ακτίνων-Χ που εκπέμπονται από την λυχνία προσπίπτουν στον κρύσταλλο-στόχο. Τα κρυσταλλικά στερεά αποτελούνται από κανονικά διατεταγμένα άτομα ή μόρια. Καθώς το μήκος κύματος των φωτονίων με ενέργεια της τάξης των 10 eV, είναι λίγο μικρότερο από τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων ή των μορίων στα στερεά, ο κρύσταλλος δρα ως ένα είδος φράγματος περίθλασης. Επειδή ο κρύσταλλός έχει τρεις διαστάσεις τα φαινόμενα περίθλασης είναι πιο έντονα από ότι στην περίπτωση δισδιάστατου φράγματος. Για ορισμένες σχετικές θέσεις κρυστάλλου, ανιχνευτή και δέσμης ακτίνων-Χ, όλα τα άτομα συμβάλουν εποικοδομητικά στην περίθλαση. Το φαινόμενο αυτό αποκαλείται περίθλαση Bragg. Η εξίσωση

$$n\lambda = 2\ d\ \sin\theta \quad (\text{όπου } n = 1,2,3,4\ldots)$$

είναι γνωστή σαν εξίσωση Bragg. Στην παραπάνω εξίσωση συνδέονται τα n, λ, d και θ που αντιστοιχούν στην τάξη των μεγίστων περίθλασης, στο μήκος κύματος των ακτίνων–Χ, στην απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων και στην γωνία πρόσπτωσης-ανάκλασής τους. Το φαινόμενο της περίθλασης παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 2.1.2.



Σχήμα 2.1.2. Περίθλαση ακτίνων-Χ από δυο διαδοχικά επίπεδα

Η περίθλαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ένα σπουδαίο αναλυτικό «εργαλείο» για:

- Την ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων (λαμβάνονται πολύ περισσότερες πληροφορίες από ότι με την χημική ανάλυση).
- Τον προσδιορισμό του μεγέθους και του σχήματος των κρυσταλλιτών (σωματιδίων).
- Τον προσδιορισμό της υφής των στερεών.
- Τον προσανατολισμό μονοκρυστάλλων.

Παρέχει επίσης σημαντικές πληροφορίες για την εύρεση της σχέσης μεταξύ ιδιοτήτων και δομής.

2.2 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) είναι μια από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές με πολλές εφαρμογές στη Χημεία και στην Επιστήμη Υλικών. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των υλικών, την πιστοποίηση της καθαρότητας των χημικών ουσιών, καθώς επίσης για την παροχή πληροφοριών όσον αφορά στη μοριακή δομή και το περιβάλλον μιας ένωσης ή ενός υλικού.

Γενικά, όταν υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφούμενη υπέρυθρη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες στάθμες δόνησης, που είναι κβαντισμένες. Αυτό παρατηρείται όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών.

Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ένα μόριο είναι δυνατόν να δονείται με περισσότερους από ένα τρόπους, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα πολύπλοκη την συνολική κίνηση των ατόμων. Έτσι, παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε εκτάσεις και κάμψεις των δεσμών των μορίων. Ζώνες απορρόφησης προκύπτουν και από άλλους τρόπους δόνησης, όπως είναι οι δονήσεις έκτασης (stretch), που είναι μεταβολές στο μήκος των δεσμών, παραμόρφωσης (deformation), κάμψης (bending), δηλαδή μεταβολές στη γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί, αιώρησης (rocking) και συστροφής (twisting). Ένα μη γραμμικό μόριο, το οποίο αποτελείται από N άτομα, δονείται με 3 N - 6 διαφορετικές βασικές δονήσεις (3 N - 5 αν το μόριο είναι γραμμικό) [191].

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και τη συγκέντρωσή της στην παστίλια δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:

$$I = I_o e^{-acl} \qquad (2.2.1)$$

όπου I_o: η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα, c: η συγκέντρωση, l: το πάχος του δείγματος και a: ο συντελεστής απορρόφησης. Η εξίσωση (5.2.1) μπορεί να μετατραπεί σε:

$$log(I_o / I) = \varepsilon\ c\ l \qquad (2.2.2)$$

όπου ε: ο συντελεστής απόσβεσης. Ο νόμος ισχύει μόνο για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις. Εφόσον στα φάσματα καταγράφεται συνήθως η διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας, σε κυματάριθμους, η εξίσωση (2.2.2) μπορεί να γραφεί ώστε να δίνεται η διαπερατότητα (*T*) και η απορρόφηση (*A*).

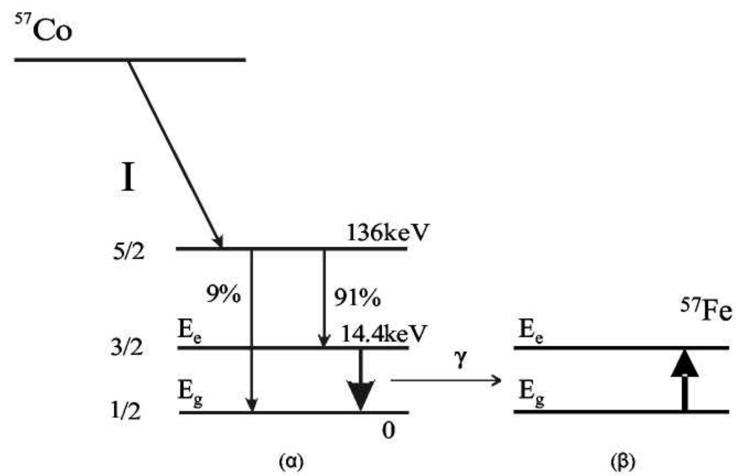
$$A = log(1/T) = log(I_o/I) = \varepsilon\ c\ l \qquad (2.2.3)$$

Για την περιγραφή των βασικών δονήσεων ενός μορίου και τον υπολογισμό των συχνοτήτων που αναμένονται, πρέπει να είναι γνωστή η συμμετρία του μορίου, καθώς επίσης οι ατομικές μάζες και οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει με τη λεγόμενη φυσική ανάλυση των συντεταγμένων (normal-coordinated analysis). Στην πράξη η μοριακή δομή είναι άγνωστη και το φάσμα υπερύθρου χρησιμοποιείται για να την υπολογίσει[192].

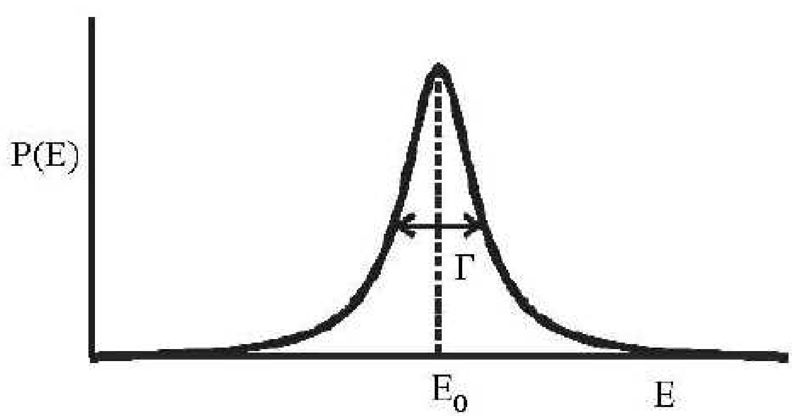
Β2.3 Φασματοσκοπία Mossbauer

Η φασματοσκοπία Mossbauer είναι μία μέθοδος χαρακτηρισμού και μελέτης των δομικών, ηλεκτρονιακών και μαγνητικών ιδιοτήτων της ύλης[193]. Η φυσική αρχή στην οποία βασίζεται η φασματοσκοπία αυτή είναι η εκπομπή ακτινοβολίας γ από τον πυρήνα ενός ισοτόπου (πηγή ακτινοβολίας γ) και η ακόλουθη απορρόφηση της ακτινοβολίας αυτής από έναν όμοιο πυρήνα (δείγμα υλικού), χωρίς και στις δύο περιπτώσεις να υπάρχει ανάκρουση των πυρήνων (Recoil Free). Για να είναι δυνατή μια τέτοια διαδικασία θα πρέπει τα άτομα στα οποία ανήκουν οι συμμετέχοντες πυρήνες να βρίσκονται δομημένα μέσα σε κάποια στερεά σώματα. Με τον τρόπο αυτό η απουσία ανάκρουσης των πυρήνων κατά την εκπομπή και την απορρόφηση ακτινοβολίας γ, αντιστοιχεί στην λεγόμενη μηδενική παραγωγή φωνονίων (zero phono process), των κβαντικών δηλαδή ταλαντώσεων του κρυσταλλικού πλέγματος στο οποίο είναι δομημένα τα άτομα αυτά. Δηλαδή το φαινόμενο Mossbauer εμφανίζεται όταν και στις δύο περιπτώσεις, εκπομπής και απορρόφησης ακτινοβολίας γ, η διαδικασία διεξάγεται χωρίς την παραγωγή κβαντικών ταλαντώσεων του κρυσταλλικού πλέγματος (φωνόνια). Η διαδικασία αυτή μπορεί να περιγραφεί μόνο μέσω της θεωρίας της κβαντικής φυσικής.

Η εκπομπή ακτινοβολίας γ μπορεί να επιτευχθεί όταν ένας πυρήνας ο οποίος βρίσκεται σε μία διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση E_e, αποδιεγείρεται εκπέμποντας ένα ποσό ενέργειας ακτινών γ και μεταβαίνει στην βασική ενεργειακή κατάσταση του E_g (Σχήμα 2.3.1). Κατά ανάλογο τρόπο η απορρόφηση συμβαίνει όταν αυτή η ακτινοβολία γ, η οποία έχει εκπεμφθεί από την πηγή, απορροφάται από έναν πυρήνα του δείγματος, ο οποίος από την βασική του ενεργειακή κατάσταση E_g διεγείρεται στην διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση E_e (Σχήμα 2.3.1β). Για να επιτευχθεί πειραματικά αυτός ο πυρηνικός συντονισμός χωρίς ανάκρουση (φαινόμενο Mossbauer), η ενέργεια εκπομπής (ενέργεια αποδιέγερσης πυρήνα πηγής $E_π=E_e-E_g$) θα πρέπει να είναι ακριβώς ίση με την ενέργεια απορρόφησης (ενέργεια διέγερσης πυρήνα απορροφητή-δείγματος $E_α=E_e-E_g$). Όμως επειδή οι ενέργειες αυτές αποτελούν στατιστικά μεγέθη στην κβαντική φυσική, δεν θα περιγράφονται από μία και μόνο ακριβή τιμή Ε, αλλά από μία κατανομή πιθανότητας (Lorentz) ενεργειακών τιμών γύρω από την πιθανότερη τιμή E_o, με φυσικό πλάτος Γ όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.2. Ο πυρηνικός συντονισμός χωρίς ανάκρουση επιτυγχάνεται όταν οι ενεργειακές κατανομές πιθανότητας πηγής και απορροφητή-δείγματος αλληλοκαλύπτονται μερικώς ή πλήρως.

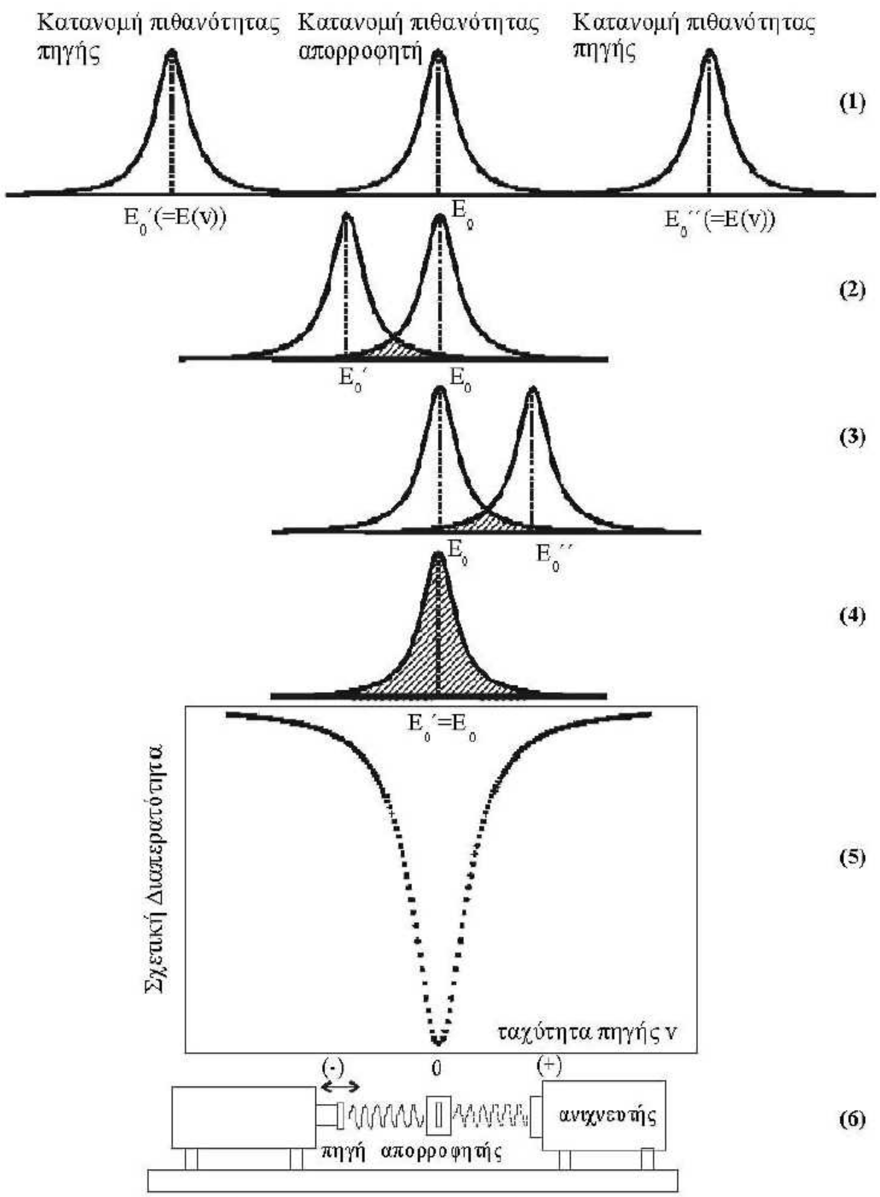


Σχήμα 2.3.1. Αποδιέγερση πυρήνα πηγής (α) και διέγερση πυρήνα απορροφητή-δείγματος (β)



Σχήμα 2.3.2. Ενεργειακή κατανομή πιθανότητας Lorentz

Στην περίπτωση που οι πυρήνες εκπομπής και απορρόφησης αποτελούν δομικά στοιχεία κάποιων (διαφορετικών) στερεών, για να διαπιστωθεί πειραματικά ο πυρηνικός συντονισμός χωρίς ανάκρουση, οι ενέργειες εκπομπής θα πρέπει να διαμορφωθούν κατά Doppler (Σχήμα 2.3.3).

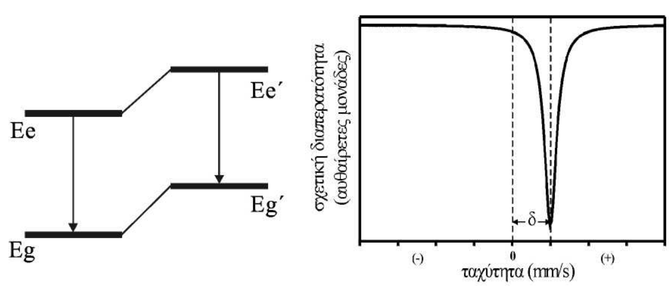


Εικόνα 2.3.3. Διαμόρφωση των ενεργειών της πηγής κατά Doppler για την επίτευξη του φαινομένου Mossbauer

Η διαμόρφωση αυτή είναι αναγκαία επειδή οι κατανομές πιθανότητας εκπομπής και απορρόφησης, αν και βρίσκονται ενεργειακά πολύ κοντά με μέτρο σύγκρισης το φυσικό πλάτος τους Γ, μπορεί να μην αλληλοκαλύπτονται, ή να αλληλοκαλύπτονται σε πολύ μικρό εμβαδόν, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να επιτευχθεί η συντονισμένη απορρόφηση χωρίς ανάκρουση. Αυτό συμβαίνει επειδή οι ενέργειες μετάβασης των δύο πυρήνων E_{π} και E_{α}, είναι γενικά διαφορετικές λόγω των *υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων* που δημιουργεί το διαφορετικό περιβάλλον των δομικών στοιχείων (ατόμων, ηλεκτρονίων ή ιόντων) του στερεού στο οποίο βρίσκονται. Με την διαμόρφωση των ενεργειών κατά Doppler προστίθεται ή αφαιρείται ένα ποσό ενέργειας E_{ν} στις ενέργειες εκπομπής ή και απορρόφησης μέσω της σχετικής κίνησης των δύο πυρήνων. Πειραματικά αυτό επιτυγχάνεται με την σχετική κίνηση της πηγής των ακτινών γ (που περιέχει τους πυρήνες εκπομπής) ως προς τον απορροφητή της ακτινοβολίας (που περιέχει τους πυρήνες απορρόφησης) (Σχήμα 2.3.3).

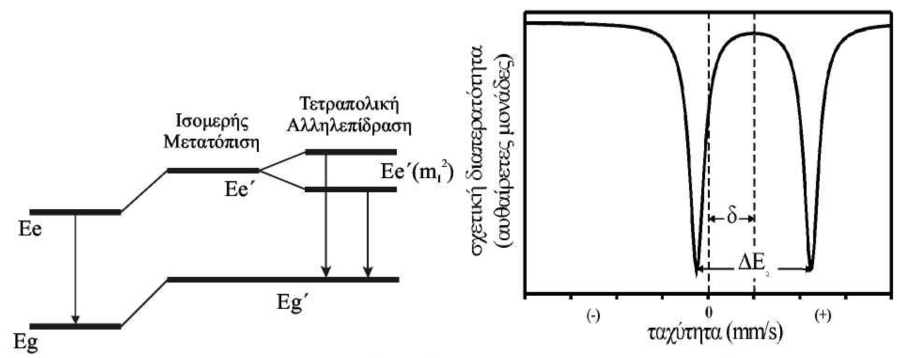
Ένα φάσμα Mossbauer σε γεωμετρία διέλευσης αποτελεί την καταγραφή του ποσοστού της διερχόμενης, μέσα από τον απορροφητή, ακτινοβολίας της πηγής, σαν συνάρτηση των σχετικών ταχυτήτων πηγής-απορροφητή. Το μέγεθος των σχετικών ταχυτήτων πηγής-απορροφητή που εξασφαλίζει την σωστή καταγραφή του φαινομένου, εξαρτάται από το ισότοπο το οποίο μελετάται και το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων. Συγκεκριμένα για τον ^{57}Fe βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ των 4 mm/s - 15 mm/s.

Η ισομερής μετατόπιση δ είναι η θέση, σε mm/s, του κέντρου βάρους των φασματικών γραμμών του φάσματος Mossbauer. Αποτελεί την μονοπολική ηλεκτρική αλληλεπίδραση όλων των φορτίων εκτός του πυρήνα με το φορτίο του πυρήνα (Σχήμα 2.3.4). Μεταβάλει συνολικά τις θέσεις της βασικής και διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης των πυρήνων του απορροφητή και είναι χαρακτηριστική της οξειδωτικής κατάστασης του σιδήρου στο δείγμα.



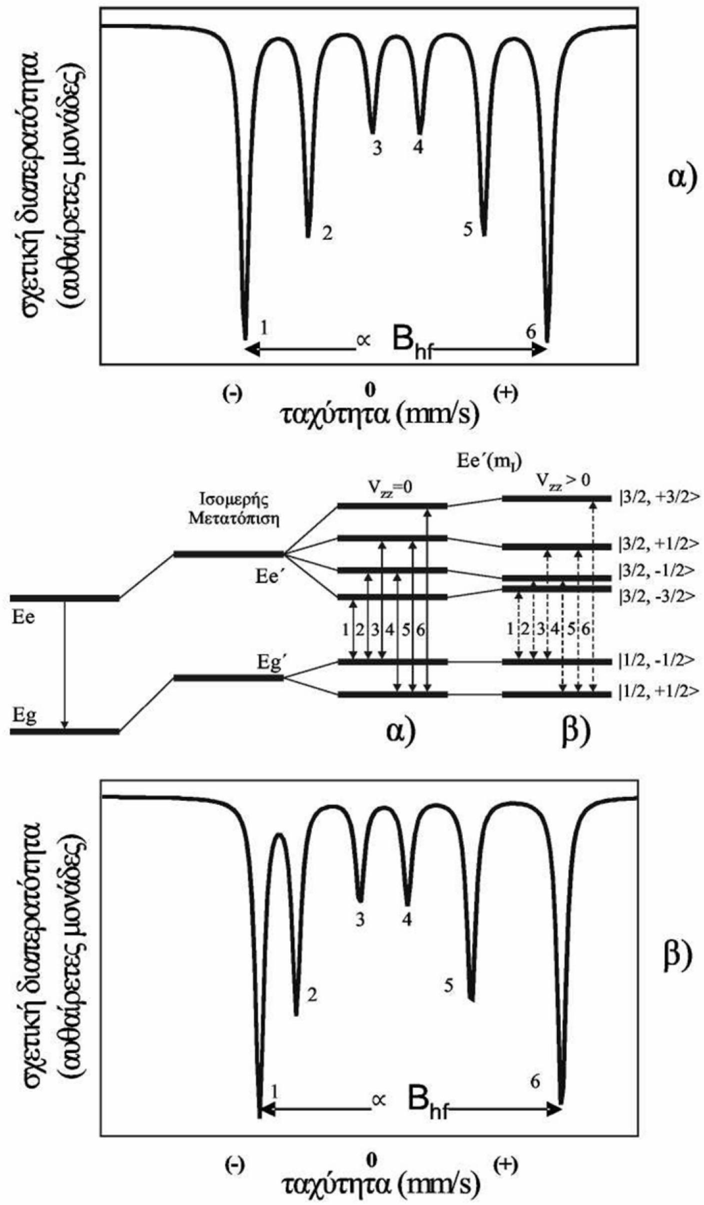
Σχήμα 2.3.4. Ισομερής μετατόπιση απουσία τετραπολικής και μαγνητικής διάσπασης

Η τετραπολική αλληλεπίδραση προκαλεί διάσπαση της εκφυλισμένης διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης των πυρήνων του απορροφητή, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δύο ξεχωριστές ενέργειες απορρόφησης (Σχήμα 2.3.5). Αποτελεί την ηλεκτρική αλληλεπίδραση της κλίσης του ηλεκτρικού πεδίου (Electric Field Gradient) στην περιοχή του πυρήνα, η οποία οφείλεται σε όλα τα φορτία εκτός του πυρήνα, με την ηλεκτρική τετραπολική ροπή του πυρήνα. Το μετρήσιμο μέγεθος της τετραπολικής αλληλεπίδρασης είναι ο τετραπολικός διαχωρισμός ή τετραπολική διάσπαση Δ, η οποία ορίζεται ως η απόσταση σε mm/s των δύο φασματικών γραμμών απορρόφησης που παρατηρούνται στο φάσμα Mossbauer. Το μέγεθος της τετραπολικής διάσπασης είναι χαρακτηριστικό της οξειδωτικής κατάστασης και της συμμετρίας των ατομικών ή ιοντικών γειτόνων του άμεσου περιβάλλοντος των ατόμων σιδήρου στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού του δείγματος.



Σχήμα 2.3.5. Τετραπολική διάσπαση απουσία μαγνητικής διάσπασης

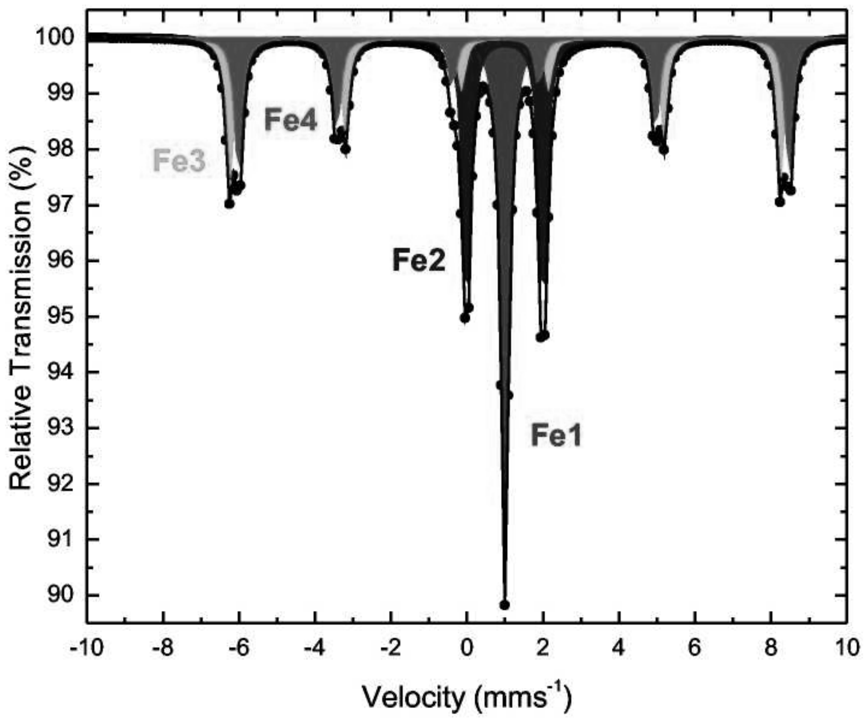
Η μαγνητική αλληλεπίδραση προκαλεί την διάσπαση της βασικής και της διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης των πυρήνων του απορροφητή. Η βασική ενεργειακή κατάσταση διασπάται σε δύο καταστάσεις και η διεγερμένη σε τέσσερις. Λόγω των κανόνων επιλογής της μεταβολής του πυρηνικού μαγνητικού κβαντικού αριθμού m_I ($\Delta m_I=0, \pm1$) κατά την διαδικασία των μεταβάσεων απορρόφησης της ενέργειας της ακτινοβολίας γ, προκύπτουν έξι διαφορετικές επιτρεπόμενες μεταβάσεις από τις βασικές στις διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις και άρα έξι φασματικές γραμμές απορρόφησης (Σχήμα 2.3.6). Η μαγνητική αλληλεπίδραση εκφράζει την αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου στην περιοχή του πυρήνα με την μαγνητική ροπή του πυρήνα. Το μαγνητικό πεδίο στην περιοχή του πυρήνα μπορεί να προέλθει από εσωτερικές αλληλεπιδράσεις των ατομικών ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα, καθώς και από εξωτερικές πηγές, όπως το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ενός ισχυρού μόνιμου μαγνήτη. Το μετρήσιμο μέγεθος της μαγνητικής αλληλεπίδρασης είναι το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο B_{hf}, το οποίο είναι ανάλογο της απόστασης σε mm/s των ακραίων φασματικών γραμμών του μαγνητικού φάσματος Mossbauer (Σχήμα 2.3.6).



Σχήμα 2.3.6. Μαγνητική διάσπαση απουσία τετραπολικής διάσπασης (α) και συνδυασμένη μαγνητική και τετραπολική διάσπαση (β)

Όταν, λόγω συμμετρίας, η τετραπολική διάσπαση είναι μηδενική, προκύπτει ένα φάσμα Mossbauer έξι φασματικών γραμμών με ίσες αποστάσεις διαδοχικά η μία από την άλλη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.6(α). Όταν υπάρχει μη μηδενική τετραπολική αλληλεπίδραση και μπορεί να θεωρηθεί μικρή σε σχέση με την μαγνητική, τότε οι δύο εξωτερικές και οι τέσσερις εσωτερικές φασματικές γραμμές απορρόφησης μετακινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.6(β). Η μετρούμενη ποσότητα σ’ αυτή την περίπτωση είναι η τετραπολική μετατόπιση 2ε, η οποία υπολογίζεται από τις σχετικές θέσεις των φασματικών γραμμών v1, v2, v5 και v6 σε mm/s [2ε=(v1-v2-v5+v6)]. Το μέγεθος της τετραπολικής μετατόπισης 2ε σ’ αυτή την προσέγγιση εξαρτάται από το μέγεθος της τετραπολικής διάσπασης Δ και την σχετική γωνία θ που σχηματίζει το διάνυσμα του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου με την κύρια συνιστώσα V_{zz} της κλίσης του ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή του πυρήνα (η οποία κλίση σ’ αυτή την προσέγγιση θεωρείται συμμετρική, δηλαδή $V_{xx}=V_{yy}$). Το μέγεθος του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου είναι χαρακτηριστικό της μαγνητικής κατάστασης του σιδήρου και του υλικού κατ’ επέκταση. Αν το υλικό είναι μαγνητικά διατεταγμένο (σιδηρομαγνητικό, αντισιδηρομαγνητικό ή σιδηριμαγνητικό) τότε στην γενική περίπτωση εμφανίζεται φάσμα έξι γραμμών απορρόφησης και λέμε ότι υπάρχει μαγνητικός διαχωρισμός. Όταν το υλικό δεν είναι μαγνητικά διατεταγμένο (παραμαγνητικό ή διαμαγνητικό) τότε εμφανίζεται φάσμα μίας ή δύο γραμμών απορρόφησης ανάλογα με το μέγεθος της τετραπολικής διάσπασης.

Ένας απορροφητής-δείγμα μπορεί να περιέχει: α) αποκλειστικά μόνο ένα είδος ατόμων που μπορούν να παρουσιάσουν το φαινόμενο Mossbauer σε ένα και μόνο υλικό, είτε β) διαφορετικά άτομα τα οποία μπορούν να παρουσιάσουν το φαινόμενο Mossbauer σε περισσότερα από ένα διαφορετικά υλικά, ή σε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές θέσεις μέσα στο ίδιο υλικό. Στην πρώτη περίπτωση το φάσμα Mossbauer αποτελείται από μία και μοναδική συνεισφορά ή αλλιώς μία συνιστώσα (μοναδική κορυφή – Σχήμα 2.2.4, δυάδα κορυφών – Σχήμα 2.3.5, ή εξάδα κορυφών – Σχήμα 2.3.6). Στην δεύτερη περίπτωση όμως το φάσμα Mossbauer του δείγματος αποτελεί την υπέρθεση των διαφορετικών συνεισφορών των διαφορετικών ’ενεργών’ ατόμων Mossbauer και παρουσιάζονται επομένως ταυτόχρονα περισσότερες από μία συνιστώσες (Σχήμα 2.3.7). Ο σχετικός πληθυσμός των διαφορετικών ’ενεργών’ ατόμων Mossbauer στην γενική περίπτωση αντιπροσωπεύεται από το εμβαδόν απορρόφησης της κάθε συνιστώσας η οποία χρησιμοποιείται για να προσομοιάσει θεωρητικά το πειραματικό φάσμα Mossbauer. Το εμβαδόν αυτό A, δίνεται πάντα σε σχέση με το συνολικό εμβαδόν απορρόφησης του φάσματος και μετράται σαν ποσοστό επί τοις εκατό. Με τον τρόπο αυτό και κάτω από ορισμένες παραδοχές που αφορούν τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων Mossbauer με το περιβάλλον τους στο υλικό στο οποίο είναι δομημένα (Lamp-Mossbauer factor), μπορεί να βρεθεί η σχετική αναλογία του πληθυσμού διαφορετικών ατόμων Mossbauer μέσα στο ίδιο υλικό ή η σχετική αναλογία του πληθυσμού των διαφορετικών ατόμων Mossbauer σε διαφορετικά υλικά μέσα στο ίδιο δείγμα.



Σχήμα 2.3.7. Παράδειγμα φάσματος Mossbauer που αποτελείται από την υπέρθεση τεσσάρων διαφορετικών συνιστωσών που αντιστοιχούν σε τέσσερα διαφορετικά άτομα Mossbauer ^{57}Fe (Fe1, Fe2, Fe3 και Fe4), τα οποία μπορούν να ανήκουν στο ίδιο ή σε διαφορετικά υλικά μέσα στο δείγμα. Στο φάσμα αυτό τα εμβαδά απορρόφησης είναι $A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = 25\%$, δηλαδή η αναλογία των πληθυσμών τους στο δείγμα είναι Fe1:Fe2 :Fe3:Fe4 = 1:1:1:1.

2.4 Φασματοσκοπία Raman

Οι μοριακές δονήσεις συμβαίνουν με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Συγκεκριμένα, όταν τα άτομα δονούνται με απορρόφηση κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας, δημιουργείται το υπέρυθρο φάσμα (IR), όπως αναφέρεται παραπάνω. Ίδια αποτελέσματα εμφανίζονται και κατά την απορρόφηση κβάντων ορατού φωτός, δημιουργώντας το φάσμα Raman.

Όταν ορατό φως σκεδάζεται από μόρια, μεταβάλλεται η συχνότητά του. Τα άτομα ή τα μόρια εκπέμπουν φως το οποίο αναφέρεται ως πρωτογενής ακτινοβολία. Εάν φωτιστούν ισχυρά επάγουν ακτινοβολία η οποία ονομάζεται δευτερογενής. Η δευτερογενής ακτινοβολία χωρίζεται σε δύο είδη, το φθορισμό και τη σκέδαση φωτός από μόρια ή άτομα.

Θεωρώντας ότι φωτόνια προσκρούουν σε άτομα ή μόρια, το μεγαλύτερο μέρος των φωτονίων δεν αλληλεπιδρά με τα σωματίδια, μόνο ένα μικρό ποσοστό αλληλεπιδρά ελαστικά. Η συχνότητα της σκεδαζόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παραμένει αμετάβλητη. Η ελαστικώς σκεδαζόμενη ακτινοβολία δίνει τη σκέδαση Rayleigh. Υπάρχει όμως ένας μικρός αριθμός φωτονίων που σκεδάζεται κατά τρόπο μη ελαστικό και η ακτινοβολία αυτή δίνει τη σκέδαση Raman. Λόγω της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας το μόριο μεταβαίνει κβαντικά σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη.

Απαραίτητος όρος για να παρατηρηθεί σκέδαση Raman είναι η μεταβολή της πολωσιμότητας να έχει τιμή διάφορη του μηδενός, δηλαδή $\left(\frac{\theta\alpha}{\theta q_i}\right)_0 \neq 0$, όπου α: η σταθερά αναλογίας, η οποία ονομάζεται πολωσιμότητα και q_i: η συντεταγμένη δονήσεως, η οποία περιγράφει μια μερική δόνηση του μορίου.

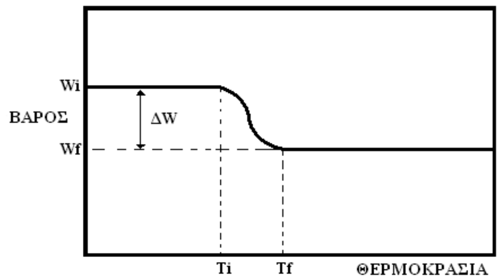
2.5 Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (TGA/DTA)

Όταν μία ουσία θερμαίνεται υφίσταται μεταβολή της κατάστασης της όπως π.χ. αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση κλπ), διάσπαση κ.ά. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται σχεδόν πάντοτε από μεταβολές στη θερμοκρασία ή/και στη μάζα του δείγματος και μελετώνται χρησιμοποιώντας μία ή περισσότερες τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Ο όρος «θερμική ανάλυση» είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρώνται μια ή περισσότερες φυσικές ιδιότητες ενός υλικού ή των προϊόντων της διάσπασής του όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης αντίστοιχα. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική ανάλυση ενός δείγματος χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, σε φυσικά και σε χημικά.

Οι δύο κύριες τεχνικές της θερμικής ανάλυσης είναι :

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση κατά την οποία καταγράφεται αυτόματα η μεταβολή του βάρους του δείγματος σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

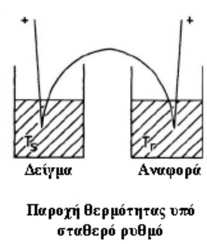
Αναλυτικότερα η μέθοδος της θερμοβαρυτικής ανάλυσης (Thermo Gravimetric Analysis ή απλά εν συντομία TGA) στηρίζεται στη μέτρηση των αλλαγών του βάρους της μετασχηματιζόμενης ουσίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (Σχήμα 2.5.1). Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η χημική σύσταση και η αναλογία των φάσεων σε κάποιο στερεό δείγμα και να μελετηθεί η κινητική μετασχηματισμού των φάσεων.



Σχήμα 2.5.1 . Τυπικό θερμογράφημα TGA για αποσύνθεση ενός σταδίου

Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) κατά την οποία μετράται η διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ μεταξύ του δείγματος και ενός θερμικά αδρανούς υλικού αναφοράς, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Μετράται δηλαδή διαφορά «θερμικού περιεχομένου»

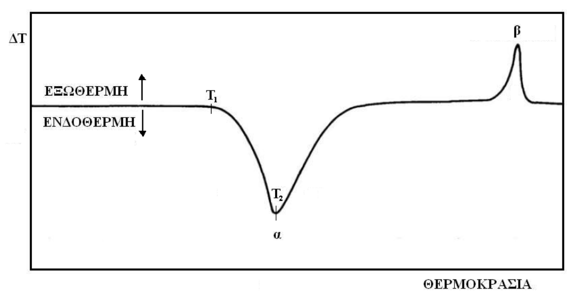
Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis ή εν συντομία DTA), βασίζεται στην χρονική εξέλιξη της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του υπό εξέταση δείγματος, με τη βοήθεια ενός διαφορικού θερμοστοιχείου τύπου Pt/Pt-Rh, όταν και τα δύο θερμαίνονται υπό σταθερό ρυθμό (Σχήμα 2.5.2).



Σχήμα 2.5.2. Τυπική διάταξη μέτρησης δείγματος και ουσίας αναφοράς

Αρχικά, υπάρχει μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς, εφόσον το δείγμα δεν υπόκειται σε καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Εάν ωστόσο λαμβάνει χώρα μια οποιαδήποτε διεργασία π.χ. τήξη (ενδόθερμη μεταβολή), τότε ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά ΔΤ, με την θερμοκρασία T_S του δείγματος να είναι προσωρινά κατώτερη από την θερμοκρασία T_R της ουσίας αναφοράς, η οποία ακολουθεί την προγραμματισμένη θέρμανση. Εάν η διαφορά θερμοκρασίας $ΔT=T_s-T_r$ καταγραφεί συναρτήσει του T_r, λαμβάνεται καμπύλη όμοια με αυτή του Σχήματος 1.11.3, όπου T_1 είναι η θερμοκρασία έναρξης του φαινόμενου. Η επιφάνεια είναι ανάλογη της διαφοράς ενθαλπίας ΔΗ της διεργασίας. Στα σύγχρονα όργανα θερμικής ανάλυσης, το εμβαδόν Α υπολογίζεται κατ' ευθείαν με ηλεκτρονική ολοκλήρωση. Στην συνέχεια το εμβαδόν συνδέεται με τη ΔΗ μέσω της σχέσης: $ΔH = A\ K/m$, όπου m: η μάζα του δείγματος και Κ: η σταθερά βαθμονόμησης του οργάνου. Η σταθερά αυτή υπολογίζεται χρησιμοποιώντας ουσίες για τις οποίες η ΔΗ μετασχηματισμού (συνήθως η ΔΗ τήξης) είναι γνωστή με πολύ μεγάλη ακρίβεια (όπως για παράδειγμα το ίνδιο και ο μόλυβδος).

Το δείγμα αναφοράς θα πρέπει να μην υφίσταται μετασχηματισμούς στο θερμοκρασιακό εύρος εξέτασης. Όταν το υπό εξέταση δείγμα, υφίσταται ενδόθερμους μετασχηματισμούς (π.χ. τήξη), τότε καταγράφονται "ενδόθερμες κοιλάδες" (Σχήμα 2.5.3α), ενώ όταν υφίσταται εξώθερμους μετασχηματισμούς (π.χ. πήξη, ευτηκτοειδής μετασχηματισμός), τότε καταγράφονται "εξώθερμες κορυφές" (Σχήμα 2.5.3β) που οφείλονται στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας λόγω της λανθάνουσας θερμότητας του μετασχηματισμού.



Σχήμα 2.5.3. Τυπικό θερμογράφημα DTA για μια εξώθερμη και μια ενδόθερμη μεταβολή

Ένα θερμογράφημα DTA παριστάνει τις μεταβολές της θερμοκρασιακής αυτής διαφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος. Από ένα διάγραμμα DTA μπορεί:

- Να υπολογισθεί η θερμότητα μιας αντίδρασης,
- Να προσδιορισθεί ποιοτικά και ποσοτικά η χημική σύσταση ενός υλικού
- Να προσδιοριστεί η αναλογία των φάσεων σε αυτό.

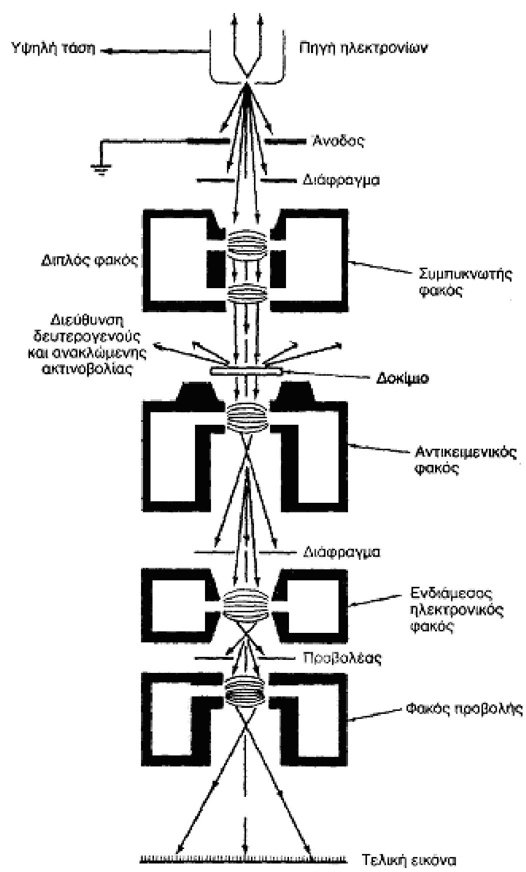
Οι παράμετροι αυτές μπορούν να εκτιμηθούν ευκολότερα χρησιμοποιώντας και μια συμπληρωματική μέθοδο χαρακτηρισμού (π.χ. περίθλαση ακτίνων-Χ).

2.6 Άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Τ.Ε.Μ.)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι η επιστήμη και τεχνολογία η οποία χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων για τον σχηματισμό μεγενθυμένων ειδώλων στερεών. Η διακριτική ικανότητα χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια είναι πολύ μεγαλύτερη, σε σχέση με την διακριτική ικανότητα που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ορατό φως. Η περιορισμένη διακριτική ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων άλλωστε, είναι ο λόγος που επινοήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία. Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι η χρησιμοποίηση του μαγνητικού πεδίου ως φακού για την εστίαση των ηλεκτρονίων.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου στο πάνω μέρος μιας στήλης που λειτουργεί υπό συνθήκες κενού. Μετά την εκπομπής της, η δέσμη επιταχύνεται υπό μια τάση μεταξύ 75 και 200 kV, ενώ για τη συγκέντρωση και εστίαση της δέσμης χρησιμοποιούνται ηλεκτρομαγνητικοί φακοί. Κατά την δίοδο των ηλεκτρονίων μέσω του δοκιμίου, ένα μέρος τους απορροφάται από τα άτομα του υλικού ή/και σκεδάζεται, με αποτέλεσμα την αλλαγή της διεύθυνσης κίνησής τους. Η σκέδαση των ηλεκτρονίων ενισχύεται σε μεγάλο βαθμό από τις αλλαγές του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού.



Σχήμα 2.6.1. Αναπαράσταση στήλης Τ.Ε.Μ

Το ποσοστό της δέσμης που τελικά διαπερνά το δοκίμιο συγκεντρώνεται και εστιάζεται με τη βοήθεια των μαγνητικών φακών σε μια οθόνη φθορισμού (Σχήμα 2.6.1).

Η βασική διαφορά στη λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης T.E.M., σε σχέση με αυτή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (S.E.M.), είναι ότι στην πρώτη περίπτωση η ηλεκτρονική δέσμη διαπερνά το εξεταζόμενο δοκίμιο και η απεικόνιση του υλικού προκύπτει από τη διαθλώμενη δέσμη και όχι από την εκπεμπόμενη από το δοκίμιο δέσμη (π.χ. δευτερογενή ηλεκτρόνια), όπως συμβαίνει στην περίπτωση του S.E.M.

Για να γίνει δυνατή η παρατήρηση ενός δοκιμίου στο TEM, απαιτείται προ-ετοιμασία αρκετά επίπονη και χρονοβόρα. Το πάχος του προς εξέταση δοκιμίου πρέπει να είναι της τάξης των 100 nm και μικρότερο, η δε επιφάνεια παρατήρησης πρέπει να είναι πολύ μικρή. Η προετοιμασία του δοκιμίου μπορεί να γίνει, είτε με την τεχνική του εκμαγείου, είτε με την τεχνική δημιουργίας λεπτού φύλλου του δοκιμίου πραγματοποιώντας ηλεκτρολυτική λείανση ή βομβαρδισμό ιόντων.

Με την χρησιμοποίηση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, πραγματοποιούνται παρατηρήσεις της μικρο- και νανο-δομής σε υψηλή μεγέθυνση που φτάνει μέχρι τις 500 000 φορές και διακριτική ικανότητα 0.2 nm. Τα αντίστοιχα μεγέθη για την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έχουν τιμές 150 000 φορές και 3-6nm. Στα υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονικά μικροσκόπια διερχόμενης δέσμης (HRTEM) είναι δυνατή η παρατήρηση της δομής σε μεγέθυνση της τάξης του
x 1 000 000.

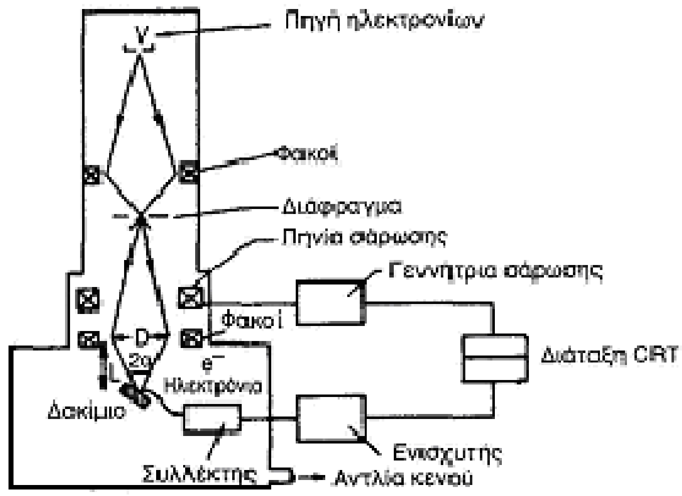
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης χρησιμοποιείται στην επιστήμη των υλικών για:

- Την ταυτοποίηση και ανάλυση της δομής και των φάσεων των στερεών, σε ατομικό επίπεδο.
- Την ανάλυση των στερεών κραμάτων και την μελέτη των ρωγμών.
- Την μελέτη των επιφανειών και της μορφολογίας των σωματιδίων.
- Την στοιχειακή ανάλυση και τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (S.E.M.)

Η λειτουργία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6.2. Η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων λειτουργεί σε κενό. Η πηγή ηλεκτρονίων, που λειτουργεί σε περιοχή τάσεων από 0 – 30 kV, δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενών), η οποία διερχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.

Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι: (α) ηλεκτρόνια Auger, (β) δευτερογενή ηλεκτρόνια, (γ) οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και (δ) ακτίνες-Χ[129].



Σχήμα 2.6.2. Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου SEM

Αξίζει να αναφερθεί ότι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έχει διακριτική ικανότητα της τάξης των 10 nm, πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των πιο εξελιγμένων οπτικών μικροσκοπίων.

Μαγνητικές μετρήσεις με μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος.

Όταν ένα δείγμα του υλικού τοποθετείται σ' ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο, επάγεται σε αυτό διπολική μαγνητική ροπή ανάλογη της μαγνητικής επιδεκτικότητας του δείγματος. Αν το δείγμα υποβληθεί σε μια ημιτονοειδή κίνηση μπορεί να επάγει ηλεκτρικό σήμα σε κατάλληλα τοποθετημένα σταθερά πηνία. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα, είναι ανάλογο της μαγνητικής ροπής, του εύρους αλλά και της συχνότητας δόνησης. Σε αυτή την αρχή βασίζεται η λειτουργία των μαγνητομέτρων παλλόμενου δείγματος.

Το εξεταζόμενο υλικό τοποθετείται σε έναν ειδικό φορέα, τοποθετημένο μεταξύ των πόλων ενός εργαστηριακού μαγνήτη που μπορεί να παράγει πεδία έως 2T. Μια λεπτή κάθετη ράβδος συνδέει τον δειγματοφορέα με ένα σύστημα κίνησης, το οποίο βρίσκεται επάνω από τον μαγνήτη έτσι ώστε το δείγμα να υποβάλλεται σε μια γραμμική κίνηση μέσα στο ομογενές μαγνητικό πεδίο. Κατάλληλα πηνία σε τετραπολική διάταξη, που είναι τοποθετημένα στους πόλους του μαγνήτη συλλέγουν το επαγόμενο σήμα. Αυτό το εναλλασσόμενο σήμα στην συχνότητα δόνησης είναι ανάλογο του μεγέθους της μαγνητικής ροπής του δείγματος. Ωστόσο το εναλλασσόμενο σήμα είναι, επίσης, ανάλογο του εύρους δόνησης και της συχνότητας. Οι τιμές της μαγνητικής ροπής που λαμβάνονται απλά με τη μέτρηση του εύρους του σήματος υπόκεινται σε σφάλματα, ως αποτέλεσμα των αποκλίσεων του εύρους και της συχνότητας δόνησης. Για να αντιμετωπιστεί το παραπάνω πρόβλημα, χρησιμοποιείται σαν αναφορά σήμα που παράγεται από μόνιμο μαγνήτη που βρίσκεται στο υψηλότερο σημείο της ράβδου εκτός του μαγνητικού πεδίου το οποίο ποικίλλει με το εύρος και την συχνότητα δόνησης, όπως ακριβώς συμβαίνει με το σήμα που λαμβάνεται από τα τροφοδοτούμενα εξ επαφής πηνία.

Οι αλλαγές, δηλαδή, που υφίστανται το εύρος και η συχνότητα δόνησης έχουν ακριβώς την ίδια επίδραση και στα δύο σήματα, που εφαρμόζονται σε διαφορικό ενισχυτή και επειδή ο διαφορικός ενισχυτής μεταβιβάζει μόνο τις διαφορές μεταξύ των δύο σημάτων, οι επιδράσεις του εύρους της δόνησης και οι αλλαγές της συχνότητας εξουδετερώνονται. Κατά συνέπεια, από τους τρεις παράγοντες (μαγνητική ροπή, εύρος και συχνότητα δόνησης) που επιδρούν στο εύρος του σήματος των τροφοδοτούμενων εξ επαφής πηνίων, μόνο ένας -η μαγνητική ροπή- καθορίζει το εύρος του σήματος στην έξοδο του διαφορικού ενισχυτή. Αυτό το σήμα στη συνέχεια εφαρμόζεται σε έναν συγχρονισμένο ενισχυτή (phase lock in amplifier), όπου συγκρίνεται με ένα σήμα αναφοράς, το οποίο έχει ληφθεί από τον ίδιο ταλαντωτή όπως και το σήμα κίνησης που παρέχει ο ηλεκτρονικός μεταλλάκτης. Έπειτα στην έξοδο του σύγχρονου ανιχνευτή, είναι ένα συνεχές σήμα ανάλογο προς το εύρος της μαγνητικής ροπής.

Γενικότερα η πειραματική διάταξη του μαγνητόμετρου παλλόμενου δείγματος αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη:

1. Το σύστημα παραγωγής και μετάδοσης της ημιτονοειδούς κυματομορφής με την οποία κινείται το δείγμα.

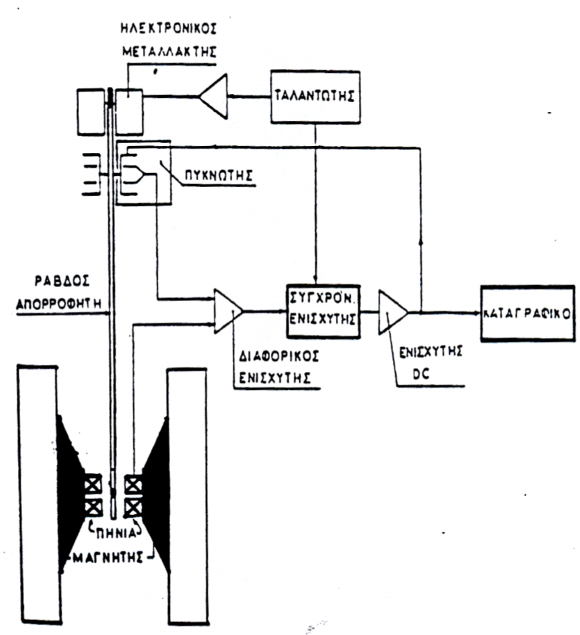
2. Τον ειδικό κρυοστάτη για την επίτευξη μετρήσεων σε θερμοκρασίες 2K-300K και φούρνο για επίτευξη μετρήσεων σε θερμοκρασίες 300K-1200K

3. Τον ηλεκτρομαγνήτη που επιβάλλει το μαγνητικό πεδίο που κινείται το δείγμα. Το μαγνητικό αυτό πεδίο μπορεί να μεταβληθεί έχοντας ως μικρότερη ρύθμιση των 0–2 T.

4. Τα τέσσερα πηνία, τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό του μαγνήτη, έχουν άξονες παράλληλους προς το μαγνητικό πεδίο και βρίσκονται σε γωνία 45^o σε σχέση με τον άξονα του πεδίου στο επίπεδο που ορίζεται από τον άξονα του μαγνήτη και τη ράβδο του δείγματος. Τα πηνία αυτά, λόγω της θέσεώς τους διακρίνουν τις μεταβολές της μαγνητικής ροής, οι οποίες είναι ανάλογες της μαγνητικής ροπής του δείγματος. Κατά συνέπεια λόγω των μεταβολών αυτών επάγεται στα πηνία ρεύμα ανάλογο της μαγνητικής ροπής, τους πλάτους και της συχνότητας της ταλάντωσης του δείγματος.

5. Το σύστημα συλλογής, επεξεργασίας και καταγραφής του σήματος.

Η σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής πειραματικής διάταξης ενός μαγνητομέτρου παλλόμενου δείγματος αναπαρίσταται στο Σχήμα 2.7.3:



Σχήμα 2.7.3 Πειραματική διάταξη μαγνητομέτρου

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γ1. ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, η καθαρότητά τους καθώς και η εταιρία προέλευσής τους παρατίθενται στον Πίνακα Γ1.

Πίνακας Γ1. Αντιδραστήρια και διαλύτες.

Αντιδραστήρια	***Καθαρότητα***	***Προέλευση***
Ανόργανα Αντιδραστήρια		
SWCNTs	≥90%	Texas Carbon NT
MWCNTs	≥95%	Aldrich
$C_{16}H_{33}Cl_3Si$	Technical	Fluka
$FeCl_2$	99.99%	Aldrich
H_2O_2	≥30% διάλυμα σε νερό	Aldrich
$SOCl_2$	≥90%	Fluka
$Ru(C_5H_7O_2)_3$	≥97%	Aldrich
$Pt(C_5H_7O_2)_2$	99.9%	Aldrich
$Fe(CO)_5$	99.999%	Aldrich
HCl	36-38% διάλυμα σε νερό	Aldrich
SnO_2	>99.99%	Aldrich
NH_3	>99.9%	Aldrich
$FeH_8N_2O_8S_2 \cdot 6H_2O$	>99%	Merck
Montmorillonite		Clay Min. Soc
Laponite		Clay Min. Soc

$NiCl_2\ 6H_2O$	>98%	Aldrich
H_2SO_4	95-97% διάλυμα σε νερό	Riedel de Haen
$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$	>99%	Merck
$C_{14}H_{11}N$	96%	Aldrich
Οργανικά Αντιδραστήρια		
$(HO)_2C_6H_3CHO$	>97%	Aldrich
$NH_2CH_2COOCH_3$	99%	Aldrich
CH_3COCH_3	>99%	Aldrich
CH_3CH_2OH	>99%	Aldrich
$HCON(CH_3)_2$	99.5%	Aldrich
$(CH_3CH_2)_2O$	≥99.7%	Aldrich
$C_6H_5CH_3$	99.8%	Aldrich
$C_9H_4O_5$	≥97%	Aldrich
$4\text{-}(HO)C_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$	>99%	Aldrich
$NH_2(CH_2)_6NH_2$	≥99%	Fluka
$(C_6H_5)_2O$	>98%	Fluka
$CH_3(CH_2)_9CH(OH)CH_2OH$	90%	Aldrich
$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2NH_2$	>70%	Fluka
$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	99%	Aldrich
$CHCl_3$	≥99%	Sigma
$C_{17}H_{13}N\ HCl$	95%	Aldrich
CH_3CO_2H	≥99.7%	Aldrich
Αέρια		
C_2H_2	Technical	Linde
Ar	≥99.999%	Linde
Oxygen	99.99%	Linde

Γ2. ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Γ2.1 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω αντιδράσεων 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης

Γ2.1.1 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος μέσω αντιδράσεων 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης.

Ποσότητα 20 mg SWCNTs, 200 mg βενζαλδεύδης και 200 mg μέθυλο-γλυκίνης διασπάρθηκε σε 50 ml DMF και θερμάνθηκε στους 120 ^{o}C για 5 ημέρες. Ακολούθησε διήθηση με χρήση φίλτρων Millipore (0.45 μm FG) και έκπλυση (3 φορές) με DMF. Το φίλτρο υπέστη εφαρμογή υπερήχων σε διαλύτη DMF για 60 min, απομακρύνθηκε και το αιώρημα που προέκυψε διηθήθηκε ξανά με χρήση των ίδιων φίλτρων Millipore. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις επιπλέον φορές με εφαρμογή υπερήχων και διαλύτες i) DMF, ii) μίγμα (1:1) EtOH-$CHCl_3$ και iii) δι-αιθυλαιθέρα. Τα τελικά παράγωγα των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT-f-OH) συλλέχθηκαν μετά από ξήρανση για 3 ημέρες υπό κενό (10^{-2} bar).

Γ2.1.2 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος μέσω αντιδράσεων 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης.

Ποσότητα 20 mg MWCNTs, 200 mg βενζαλδεϋδης και 200 mg μέθυλο-γλυκίνης διασπάρθηκαν σε 50 ml DMF. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 120 ^{o}C για 5 ημέρες και οι νανοσωλήνες διαχωρίστηκαν με φυγοκέντισης (3.500 rpm, 5 min) και εκπλύθηκαν αρχικά με 20 ml DMF και στην συνέχεια με 20 ml ακετόνης ώστε να απομακρυνθούν οι οργανικές ενώσεις που δεν αντέδρασαν. Μετά τον καθαρισμό τους οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες επαναδιασπάρθηκαν σε 100 ml αιθανόλης και επαναδιηθήθηκαν με χρήση φίλτρων Millipore (0.45 μm FG), ενώ τα τελικά παράγωγα των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT-f-OH) συλλέχθηκαν μετά από ξήρανση υπό κενό (10^{-2} bar).

Γ2.1.3 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος μέσω αντιδράσεων πυριτίωσης.

Ποσότητα 10 mg των χημικά τροποποιημένων MWCNT-f-OH και 0.5 ml $C_{16}H_{33}Cl_3Si$ θερμάνθηκαν υπό αναρροή σε τολουόλιο (20 ml). Τα τελικά υλικά απομονώθηκαν μέσω φυγοκέντρισης και εκπλύθηκαν αρκετές φορές με τολουόλιο.

Γ2.1.4 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος μέσω αντιδράσεων εστεροποίησης

Ποσότητα 10 mg των χημικά τροποποιημένων MWCNT-f-OH και 50 mg τριμελιτικού ανυδρίτη αναδεύτηκαν για 12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας DMF ως διαλύτη (20 ml). Τα υλικά που προέκυψαν διαχωρίστηκαν με φυγοκέντριση και εκπλύθηκαν με ακετόνη.

Γ2.2 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω ακινητοποίηση ριζών

Ποσότητα 10 mg SWCNTs διασπάρθηκε σε 150 ml απεσταγμένου νερού με εφαρμογή υπερήχων για 2 min. Στο αιώρημα των νανοσωλήνων προστέθηκαν 50 ml υδατικού διαλύματος εστέρα τυροσίνης (312.8 mg). Το σύστημα των δύο αναδεύτηκε περαιτέρω για 120 min. Στην συνέχεια προστέθηκαν αργά 15 σταγόνες αραιού υδατικού διαλύματος $FeCl_2$ και ακολούθως ίδιος αριθμός σταγόνων διαλύματος H_2O_2. Ακολούθησε ανάδευση υπό θέρμανση (στους 65 ^oC) για 2 ημέρες, ενώ τα τελικά προϊόντα συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση (4500 rpm, 30 min) και εκπλύθηκαν αρκετές φορές με νερό, προτού ξηραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ3 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Γ3.1 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα και δι-μεταλλικών νάνοσωματιδίων FePt

Γ3.1.1 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος

Ποσότητα 100 mg MWCNTs, διασπάρθηκε σε 40 ml μίγματος H_2SO_4/HNO_3 (3:1 (v/v)) και εκτέθηκε σε υπερήχους για 3 ώρες. Τα παράγωγα που προέκυψαν συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν έξι φορές με νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσια των οξέων και ξηράθηκαν υπό κενό στους 50 °C για 18 ώρες. Στην συνέχεια 50 mg από την ποσότητα που ξηράθηκε, επαναδιασπάρθηκε σε 40 ml μίγματος $SOCl_2$ και DMF (20:1 κ.β.) και θερμάνθηκε υπό αναρροή στους 70 ^oC για 24 h. Οι ακυλιωμένοι νανοσωλήνες που προέκυψαν, συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν με άνυδρο τολουόλιο και ξηράθηκαν υπό κενό στους 50 ^oC. Ποσότητα 20 mg από αυτούς αντέδρασε με εξαμέθυλο-διαμίνη (η οποία χρησιμοποιήθηκε σε 50% κ.β. περίσσια) με θέρμανση υπό αναρροή στους 80 ^oC για 3 ημέρες χρησιμοποιώντας σαν διαλύτη χλωροφόρμιο. Η περίσσια της διαμίνης απομακρύνθηκε με διαδοχικές εκπλύσεις αρχικά με χλωροφόρμιο και στην συνέχεια με άνυδρο THF ενώ τα τελικά παράγωγα των νανοσωλήνων ελήφθησαν με ξήρανση.

Γ3.1.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων FePt

Τα νανοσωματίδια FePt συντέθηκαν με την μέθοδο της πολυόλης. Αναλυτικότερα, 20 ml δι-φαίνυλ-αιθέρα, 10 mmol δωδεκανοθειόλης και 5 mmol ολεϊλαμίνης θερμάνθηκαν υπό αναρροή στους 140 ^oC για 10 min. Ποσότητα 1 mmol $Pt(C_5H_7O_2)_2$, 2 mmol $Fe(CO)_5$ και 5 mmol ολεϊκού οξέος, προστέθηκε στο διάλυμα και η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 180 ^oC. Η αντίδραση σύνθεσης έλαβε χώρα υπό αυτές τις συνθήκες για 3 ώρες και το σύστημα αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Τα νανοσωματίδια FePt διαχωρίστηκαν με επιλεκτική καθίζηση προσθέτοντας αιθανόλη (40 ml) και συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση. Τα τελικά υλικά εκπλύθηκαν αρκετές φορές με αιθανόλη.

Γ3.1.3 Σύνθεση υβριδικών υλικών νανοσωλήνων άνθρακα – νανοσωματιδίων FePt

Ποσότητα 10 mg από τα νανοσωματίδια FePt διαλύθηκε σε 10 ml δι-φαίνυλ-αιθέρα και προστέθηκε σε 50 ml αιωρήματος χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων MWCNTs (2 mg) σε δι-φαίνυλ-αιθέρα. Το σύστημα εκτέθηκε σε υπερήχους για 60 min και αφέθηκε υπό ανάδευση για 3 ημέρες. Τα υβριδικά υλικά MWCNTs-FePt συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση και εκπλήθηκαν αρκετές φορές με αιθανόλη. Μετά την ξήρανσή τους ακολούθησε ανόπτηση της FePt φάσης, που περιελάμβανε σφράγιση των υβριδικών υλικών σε δοχεία χαλαζία υπό κενό και θέρμανση στους 700 ^{o}C για 30 min. Μετά την ψύξη τους σε θερμοκρασία δωματίου τα τελικά υβριδικά συλλέχθηκαν με την μορφή μαύρης σκόνης.

Γ3.2 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα-νάνοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου

Γ3.2.1 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος

Ποσότητα 100 mg MWCNTs, διασπάρθηκε σε 40 ml μίγματος H_2SO_4/HNO_3 (3:1 (v/v)) και εκτέθηκε σε υπερήχους για 3 ώρες. Τα παράγωγα που προέκυψαν συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν έξι φορές με απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσια των οξέων και ξηράθηκαν υπό κενό στους 50 °C για 18 ώρες.

Γ3.2.2 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών

Ποσότητα 50 mg SWCNTs, διασπάρθηκε σε 40 ml μίγματος H_2SO_4/HNO_3 (3:1 (v/v)) και εκτέθηκε σε υπερήχους για 3 ώρες. Τα παράγωγα που προέκυψαν συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν έξι φορές με απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσια των οξέων και ξηράθηκαν υπό κενό στους 50 °C για 18 ώρες.

Γ3.2.3 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με χρήση παραγώγων πολυαρωματικών μορίων

Ποσότητα 12 mg SWCNTs, διασπάρθηκε σε 150 ml DMF και το αιώρημα που προέκυψε εμβαπτίστηκε σε λουτρό υπερήχων για 60 min. Μετά το πέρας της 1 ώρας, διάλυμα 30 mg αμίνο-ανθρακενίου σε 60 ml DMF προστέθηκε αργά και υπό ανάδευση στο αιώρημα των SWCNTs και το σύστημα των δύο αφέθηκε υπό ανάδευση για 3 ημέρες. Τα χημικά τροποποιημένα παράγωγα των νανοσωλήνων διαχωρίστηκαν με φυγοκέντριση και εκπλύθηκαν τρεις επιπλέον φορές με DMF προτού ξηρανθούν σε θερμοκρασία 60 ^{o}C και συλλεχθούν με την μορφή σκόνης.

Γ3.2.4 Ανάπτυξη νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου στους χημικά τροποιημένους νανοσωλήνες

Η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων στους χημικά τροποποιημένους με δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών νανοσωλήνων (μονού- και πολλαπλού-τοιχώματος) αλλά στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος που τροποποιήθηκαν χημικά με χρήση παραγώγων πολυαρωματικών μορίων, περιελάμβανε δυο στάδια.

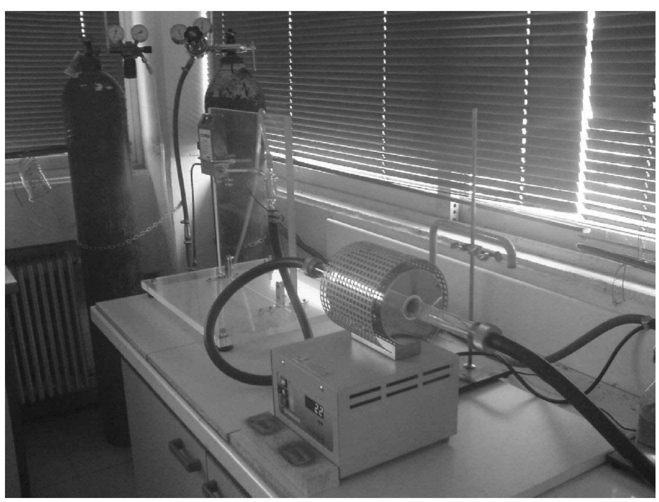
Στο πρώτο εξ’ αυτών η εκάστοτε ποσότητα των χημικά τροποιημένων νανοσωλήνων διασπείρονταν σε αιθανόλη (με κ.β. αναλογία νανοσωλήνων-αιθανόλης 1:5) και στο αιώρημα που προέκυπτε προστίθονταν διάλυμα της προδρόμου ένωσης ($FeNO_3$) στον ίδιο διαλύτη έτσι ώστε η κ.β. αναλογία $FeNO_3$:νανοσωλήνες να διατηρείται πάντοτε 2:1. Μετά την προσθήκη του διαλύματος της προδρόμου ενώσεως, ακολουθούσε ανάδευση για 60 min και απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμιση. Η σκόνη νανοσωλήνων άνθρακα-προδρόμου ένωσης που προέκυπτε εκτίθονταν σε ατμούς οξικού οξέος σε κλειστό δοχείο για 120 min. Μετά τον χρόνο αυτό, τυχόν φυσικά προσροφημένο οξικό οξύ απομακρύνονταν μέσω θέρμανσης στους 80 ^{o}C.

Στο δεύτερο στάδιο, τα δείγματα με την μορφή σκόνης που είχαν προκύψει μετά την αλληλεπίδραση με το οξικό οξύ θερμαίνονταν υπό διαφορετικές συνθήκες (αέρα, οξυγόνου, αργού) στους 400 ^{o}C για 60 min ώστε να πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων.

Γ3.3 <u>Υβριδικό σύστημα νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn-νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3</u>

Γ3.3.1 Σύνθεση νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn εντός νανοσωλήνων άνθρακα

Τα νανοκαλώδια Sn εντός των νανοσωλήνων άνθρακα (Sn@CNTs) συντέθηκαν με την μέθοδο της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CCVD), χρησιμοποιώντας την διάταξη που φαίνεται στην εικόνα του Σχήματος 3.3.1.1. Αναλυτικότερα, ποσότητα 100 mg από τον καταλύτη (SnO_2) τοποθετήθηκε σε κεραμικό δειγματοφορέα εντός σωλήνα χαλαζία, στο κέντρο σωληνωτού φούρνου και θερμάνθηκε υπό ατμόσφαιρα αργού στην επιθυμητή θερμοκρασία (700 ^oC). Όταν η θερμοκρασία αυτή επιτεύχθηκε, ξεκίνησε η ροή ακετυλενίου με ρυθμό 10 sccm για χρονικό διάστημα 30 min. Η ψύξη του συστήματος σε θερμοκρασία δωματίου μετά το πέρας της διέλευσης του ακετυλενίου πραγματοποιήθηκε υπό ατμόσφαιρα αργού. Τα τελικά Sn@CNTs υλικά συλλέχθηκαν από τον δειγματοφορέα.



<u>Σχήμα 3.3.1.1</u>. Διάταξη CCVD που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο

Γ3.3.2 Καθαρισμός Sn@CNTs υλικών

Τα Sn@CNTs υλικά μετά την CCVD καθαρίστηκαν από τα υπολείμματα του καταλύτη και από τα παραπροϊόντα της CCVD με χρήση αραιών διαλυμάτων οξέων. Συγκεκριμένα, ποσότητα 100 mg Sn@CNTs, διασπάρθηκε σε 35 ml υδατικού διαλύματος HNO_3 συγκέντρωσης 1N. Το αιώρημα αναδεύτηκε για 30 min, ενώ οι καθαρισμένοι Sn@CNTs συγκεντρώθηκαν με φυγοκέντριση (3500 rpm, 30 min) εκπλύθηκαν με αιθανόλη και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ3.3.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Για την σύνθεση των νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3, 1.75 ml NH_3 προστέθηκαν υπό ανάδευση σε υδατικό διάλυμα (60 ml) 1.41 gr $FeH_8N_2O_8S_2\cdot 6H_2O$. Μετά την προσθήκη NH_3, ακολούθησε προσθήκη 0.125 ml υδατικού διαλύματος H_2O_2 και 25 ml τολουολίου που περιείχε 3 ml ολεικού οξέος. Το διφασικό σύστημα που προέκυψε θερμάνθηκε υπό αναρροή στους 95 ^oC για 45 min. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το σκούρο καφέ επίστρωμα των οργανικών ενώσεων διαχωρίστηκε και προστέθηκε σε ποσότητα 50 ml αιθανόλης. Τα νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3 διαχωρίστηκαν από το αιώρημα με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν με ακετόνη και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ3.3.4 Σύνθεση υβριδικού συστήματος νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn-νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Ποσότητα 50 mg καθαρισμένων Sn@CNTs διασπάρθηκε σε 200 ml διαλύματος αμινο-πυρενίου (200 mg) σε χλωροφόρμιο/αιθανόλη (1:1). Το σύστημα των τριών αναδεύτηκε για 18 ώρες. Ποσότητα 15 mg νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 διαλύθηκε σε 15 ml $CHCl_3$ και το διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε στα 200ml του αιωρήματος των Sn@CNTs και το σύστημα που προέκυψε αναδεύτηκε περαιτέρω για 2 ημέρες. Ο διαχωρισμός των τελικών υβριδικών υλικών νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn-νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 πραγματοποιήθηκε με φυγοκέντριση, ενώ μετά από διαδοχικές εκπλύσεις με ακετόνη ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ3.4 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων RuPt

Γ3.4.1 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος

Ποσότητα 100 mg MWCNTs, διασπάρθηκε σε 40 ml μίγματος H_2SO_4/HNO_3 (3:1 (v/v) και εκτέθηκε σε υπερήχους για 3 ώρες. Τα παράγωγα που προέκυψαν συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν έξι φορές με απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσια των οξέων και ξηράθηκαν υπό κενό στους 50 °C για 18 ώρες. Στην συνέχεια, 50 mg από την ποσότητα που ξηράνθηκαν, επαναδιασπάρθηκαν σε 40 ml μίγματος $SOCl_2$ και DMF (20:1 κ.β.) και θερμάνθηκαν υπό αναρροή στους 70 ^oC για 24 h. Οι ακυλιωμένοι νανοσωλήνες που προέκυψαν, συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν με άνυδρο τολουόλιο και ξηράθηκαν υπό κενό στους 50 ^oC. Ποσότητα 20 mg από αυτούς αντέδρασε με εξαμέθυλο-διαμίνη (η οποία χρησιμοποιήθηκε σε 50% κ.β. περίσσια) με θέρμανση υπό αναρροή στους 80 ^oC για 3 ημέρες χρησιμοποιώντας σαν διαλύτη χλωροφόρμιο. Η περίσσια της διαμίνης απομακρύνθηκε με διαδοχικές εκπλύσεις αρχικά με χλωροφόρμιο και στην συνέχεια με άνυδρο THF ενώ τα τελικά παράγωγα των νανοσωλήνων ελήφθησαν μετά από ξήρανση στους 50 ^oC.

Γ3.4.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων RuPt

Τα νανοσωματίδια RuPt συντέθηκαν με την μέθοδο της πολυόλης. Αναλυτικότερα, 20 ml δι-φαίνυλ-αιθέρα, 10 mmol δωδεκανοθειόλης και 5 mmol ολεϊλαμίνης θερμάνθηκαν υπό αναρροή στους 140 ^oC για 10 min. Ποσότητα 1 mmol $Pt(C_5H_7O_2)_2$, 1 mmol $Ru(C_5H_7O_2)_3$ και 5 mmol ολεϊκού οξέος, προστέθηκε στο διάλυμα και η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 180 ^oC. Η αντίδραση σύνθεσης έλαβε χώρα υπό αυτές τις συνθήκες για 3 ώρες και το σύστημα αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Τα νανοσωματίδια FePt διαχωρίστηκαν με επιλεκτική καθίζηση προσθέτοντας αιθανόλη (40 ml) και συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση. Τα τελικά υλικά εκπλύθηκαν αρκετές φορές με αιθανόλη και συλλέχθηκαν μετά από ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ3.4.3 Σύνθεση υβριδικού συστήματος νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων RuPt

Ποσότητα 10 mg από τα νανοσωματίδια RuPt διαλύθηκε σε 10 ml δι-φαίνυλ-αιθέρα και προστέθηκε σε 50 ml αιωρήματος χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων MWCNTs (2 mg) στον ίδιο διαλύτη. Το σύστημα εκτέθηκε σε υπερήχους για 60 min και αφέθηκε υπό ανάδευση για 3 ημέρες. Τα τελικά υβριδικά υλικά MWCNTs-RuPt διαχωρίστηκαν με φυγοκέντριση και εκπλήθηκαν αρκετές φορές με αιθανόλη προτού ξηραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ3.5 <u>Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα και φυλλόμορφων αργίλων</u>

Γ3.5.1 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος μέσω αντιδράσεων 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης.

Ποσότητα 20 mg MWCNTs, 200 mg βενζαλδεϋδης και 200 mg μέθυλο-γλυκίνης διασπάρθηκαν σε 50 ml DMF. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 120 ^{o}C για 5 ημέρες και οι νανοσωλήνες διαχωρίστηκαν με φυγοκέντριση (3.500 rpm, 5 min) και εκπλύθηκαν αρχικά με 20 ml DMF και στην συνέχεια με 20 ml ακετόνης ώστε να απομακρυνθούν οι οργανικές ενώσεις που δεν αντέδρασαν. Μετά τον καθαρισμό τους οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες επαναδιασπάρθηκαν σε 100 ml αιθανόλης και επαναδιηθήθηκαν με χρήση φίλτρων Millipore (0.45 μm FG), ενώ τα τελικά παράγωγα των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT-f-OH) συλλέχθηκαν μετά από ξήρανση υπό κενό (10^{-2} bar).

Γ3.5.2 Σύνθεση υβριδικού συστήματος νανοσωλήνων άνθρακα – φυλλόμορφων αργίλων

Ποσότητα 100 mg λαπονίτη διασπάρθηκε σε 10 ml απεσταγμένου νερού και αναδεύτηκε για 18 ώρες. Ποσότητα 2-30 mg MWCNT-f-OH διαλύθηκε σε 4-10 ml μίγματος αιθανόλης-νερού (80:20 (v/v)) και το διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε στάγδην στο υδατικό αιώρημα του λαπονίτη. Το σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα-λαπονίτη αφέθηκε υπό ανάδευση για 18 ώρες. Τα τελικά υβριδικά υλικά συλλέχθηκαν μετά από απ’ ευθείας ξήρανση του αιωρήματος νανοσωλήνων άνθρακα-λαπονίτη σε θερμοκρασία δωματίου ή εναλλακτικά διατηρήθηκε με την μορφή αιωρήματος για αρκετές εβδομάδες.

Γ3.6 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα -φυλλόμορφων αργίλων–νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Γ3.6.1 Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε φυλλόμορφους αργίλους

Η ανάπτυξη των νανοσωλήνων στους φυλλόμορφους αργίλους πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιώντας καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε φυλλόμορφους αργίλους. Για την παρασκευή των καταλυτών, ποσότητα υδατικού διαλύματος $NiCl_2$ προστέθηκε σε υδατικό αιώρημα μοντμοριλλονίτη (SW_y) 1% κ.β. με τέτοια αναλογία ώστε ο σχετικός λόγος [$NiCl_2$]/[μοντμοριλλονίτη] να ισούται με 5. Ακολούθησε ανάδευση του μίγματος επί 3 ώρες, διαχωρισμός του στερεού με φυγοκέντριση, εκπλυση με νερό, ξήρανση και θέρμανση στους 450 ^oC για 4.5 ώρες. Για την σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, ποσότητα 250 mg από τον καταλύτη τοποθετήθηκε σε κεραμικό δειγματοφορέα εντός σωλήνα χαλαζία, στο κέντρο σωληνωτού φούρνου και θερμάνθηκαν υπό ατμόσφαιρα αργού στην επιθυμητή θερμοκρασία (800 ^oC). Όταν η θερμοκρασία αυτή επιτεύχθηκε, ξεκίνησε η ροή ακετυλενίου με ρυθμό 10 sccm για χρονικό διάστημα 30 min. Η ψύξη του συστήματος νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων σε θερμοκρασία δωματίου μετά το πέρας της διέλευσης του ακετυλενίου πραγματοποιήθηκε υπό ατμόσφαιρα αργού. Τα τελικά υλικά SW_y-CNTs συλλέχθηκαν από τον δειγματοφορέα.

Γ3.6.2 Χημική τροποποίηση συστήματος SW_y-CNTs

Ποσότητα 100 mg του συστήματος SW_y-CNTs, διασπάρθηκε σε 40 ml μίγματος H_2SO_4/HNO_3 (3:1 (v/v)) και εκτέθηκε σε υπερήχους για 3 ώρες. Τα παράγωγα που προέκυψαν συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν έξι φορές με νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσια των οξέων και ξηράθηκαν υπό κενό στους 50 °C για 18 ώρες. Στην συνέχεια 50 mg από την ποσότητα που ξηράθηκε, επαναδιασπάρθηκαν σε 40 ml μίγματος $SOCl_2$ και DMF (20:1 κ.β.) και θερμάνθηκαν υπό αναρροή στους 70 ^oC για 24 h. Τα ακυλιωμένα παράγωγα που προέκυψαν, συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν με άνυδρο τολουόλιο και ξηράθηκαν υπό κενό στους 50 ^oC. Ποσότητα 20 mg από τα ακυλιωμένα παράγωγα, αντέδρασε με εξαμέθυλο-διαμίνη (η οποία χρησιμοποιήθηκε σε 50% κ.β. περίσσια) με θέρμανση υπό αναρροή στους 80 ^{o}C για 3 ημέρες χρησιμοποιώντας σαν διαλύτη χλωροφόρμιο. Η περίσσια της διαμίνης απομακρύνθηκε αρχικά με χλωροφόρμιο και στην συνέχεια με άνυδρο THF ενώ τα τελικά χημικά τροποποιημένα παράγωγα του συστήματος SW_y-CNTs ελήφθησαν με ξήρανση.

Γ3.6.3 Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Για την σύνθεση των νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3, 1.75 ml NH_3 προστέθηκαν υπό ανάδευση σε υδατικό διάλυμα (60 ml) 1.41 gr $FeH_8N_2O_8S_2{\cdot}6H_2O$. Μετά την προσθήκη NH_3, ακολούθησε προσθήκη 0.125 ml υδατικού διαλύματος H_2O_2 και 25 ml τολουολίου που περιείχε 3 ml ολεικού οξέος. Το διφασικό σύστημα που προέκυψε θερμάνθηκε υπό αναρροή στους 95 ^{o}C για 45 min. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το σκούρο καφέ επίστρωμα των οργανικών ενώσεων διαχωρίστηκε και προστέθηκε σε ποσότητα 50 ml αιθανόλης. Τα νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 διαχωρίστηκαν από το αιώρημα με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν με ακετόνη και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ.3.6.4 Σύνθεση υβριδικού συστήματος νανοσωλήνων άνθρακα - φυλλόμορφων αργίλων–νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Για την σύνθεση του υβριδικού συστήματος νανοσωλήνων άνθρακα φυλλόμορφων αργίλων–νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3, 86 mg νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 διαλύθηκαν με κ.β. αναλογία 1:1 σε δι-φαινυλ-αιθέρα. Το διάλυμα των νανοσωματιδίων προστέθηκε σε 160 ml δι-φαινυλ-αιθέρα στον οποίο είχαν προηγούμενα διασπαρθεί 43 mg χημικά τροποποιημένων παραγώγων του συστήματος SW_y-CNTs. Το σύστημα που προέκυψε εκτέθηκε στους υπερήχους για 60 min και θερμάνθηκε στους 45 ^{o}C υπό αναρροή για 7 ημέρες. Τα τελικά υβριδικά υλικά νανοσωλήνων άνθρακα -φυλλόμορφων αργίλων–νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση, εκπλύθηκαν επανειλημμένα με αιθανόλη και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ-ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Γ4.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ

Η μελέτη των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο D8 Advance Brϋker. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία $CuK_α$ (40 kV, 40 mA) και σύστημα μονοχρωματισμού περιθλώμενης δέσμης. Τα διαγράμματα των ακτίνων-Χ μετρήθηκαν στην περιοχή 2θ από 10^o έως 90^o, με βήμα περιστροφής 0.02^o και χρόνο μέτρησης 2 sec ανά βήμα. Όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν με το παραπάνω περιθλασίμετρο ήταν σε μορφή λεπτόκοκκης κόνεως.

Γ4.2 Φάσματα Raman

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν στο όργανο Micro-Raman Renishaw system RM 1000, χρησιμοποιώντας laser διέγερσης στα 532 nm (Nd – YAG). Χρησιμοποιήθηκε ισχύς 0.5 έως 1 mW με εστίαση 1 μm, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα φωτοδιάσπασης στα μετρούμενα δείγματα.

Γ4.3 Διαγράμματα Θερμικής Ανάλυσης

Θερμοβαρυτομετρικές (TGA) και διαφορικές θερμικές (DTA) αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με το όργανο Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA. Κάθε δείγμα, βάρους περίπου 5 mg, θερμάνθηκε στον αέρα ή σε αδρανή ατμόσφαιρα N_2 από θερμοκρασία δωματίου έως τους 850 ^oC, με ρυθμό θέρμανσης 5 $^oC/min$. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η α-αλούμινα.

Γ4.4 Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης ελήφθησαν ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM JEOL JSM - 5600 V. Τα προς μελέτη δείγματα επικαλύφθηκαν με λεπτό υμένιο από αγώγιμο μέταλλο (Au), ώστε να αποφευχθούν προβλήματα φόρτισης τα οποία θα επηρέαζαν την ποιότητα των εικόνων που ελήφθησαν.

Γ4.5 Εικόνες Μικροσκοπίας Σάρωσης-Φαινομένου Σήραγγος (STM).

Οι εικόνες που ελήφθησαν είναι χαρακτηριστικές και αντιπροσωπευτικές της συνολικής επιφάνειας των δειγμάτων που εναποτέθηκαν σε ταινίες άνθρακα. Οι μετρήσεις STM πραγματοποιήθηκαν στο περιβάλλον και σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα STM όργανο Schaefer με ακίδες Pt/Ir. Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις, οι νανοσωλήνες άνθρακα με την μορφή λεπτόκοκκης κόνεως, διεσπάρθησαν σε ακετόνη και μια σταγόνα από το αιώρημα που δημιουργήθηκε αφέθηκε να ξηρανθεί σε συνθήκες δωματίου επάνω σε υμένιο γραφίτη.

Γ4.6 Φάσματα φωτο-ηλεκτρονίου ζώνης σθένους (UPS).

Τα φάσματα φωτοηλεκτρονίου ζώνης σθένους συλλέχθηκαν στη φασματομικροσκοπική γραμμή του συγχρότρου ELETTRA στην Τεργέστη, Ιταλίας. Χρησιμοποιήθηκε ενέργεια δέσμης φωνονίων 95 eV και διάμετρο δέσμης 1 lm.

Γ4.7 Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης ελήφθησαν με χρήση ενός μικροσκοπίου JEOL JEM-2010F (με τάση λειτουργίας 200 kV), το οποίο ήταν εξοπλισμένο με επιπλέον ανιχνευτή EDAX. Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων μια σταγόνα από τα αντίστοιχα διαλύματα-αιωρήματα των νανοσωλήνων σε εξάνιο προστέθηκε σε κατάλληλο δικτυωτό δειγματοφορέα από άνθρακα (holey carbon grid) και αφέθηκε σε συνθήκες δωματίου προκειμένου να εξατμιστεί ο διαλύτης. Οι εικόνες που ελήφθησαν είναι τυπικές και αντιπροσωπευτικές των δειγμάτων που εξετάστηκαν.

Γ4.8 Φάσματα Mössbauer.

Τα φάσματα Mössbauer ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου, στους 77K και στους 13K χρησιμοποιώντας φασματόμετρο το οποίο αποτελείτο από πηγή ^{57}Co(Rh) η οποία διατηρούνταν σε θερμοκρασία δωματίου, έναν κρυοστάτη Mössbauer υγρού N_2 (Oxford) και έναν δεύτερο κρυοστάτη Mössbauer He (ARS).

Γ4.9 Μαγνητικές Μετρήσεις (VSM).

Οι ισόθερμες μετρήσεις μαγνήτισης συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και σε θερμοκρασία 77 K χρησιμοποιώντας ένα μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος (Vibrating Sample Magnetometer ή αλλιώς VSM) LakeShore 7300 το οποίο ήταν εξοπλισμένο με έναν κρυοστάτη χαμηλής θερμοκρασίας (Janis).

Γ4.10 Φάσματα Μέσου-Υπερύθρου (FT-IR).

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου ελήφθησαν στο φασματόμετρο FT-IR 8400 SHIMADZU, με ανιχνευτή τύπου DTGS. Το κάθε φάσμα είναι ο μέσος όρος 64 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή μεταξύ 400-4000 cm^{-1} με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1}. Τα υλικά μετρήθηκαν σε μορφή δισκίων με χρήση της μεθόδου KBr.

Γ4.11 Εικόνες Ατομικής Μικροσκοπίας Δύναμης (AFM).

Οι εικόνες AFM ελήφθησαν από τα αντίστοιχα διαλύματα (σε DMF) των δειγμάτων που είχαν εναποτεθεί σε υποστρώματα χαλαζία με την μέθοδο του spin coating (3000 rpm X 3 min) χρησιμοποιώντας το όργανο Digital Instruments (Veeco) Nanoscope IIIa.

Γ4.12 Φάσματα Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR).

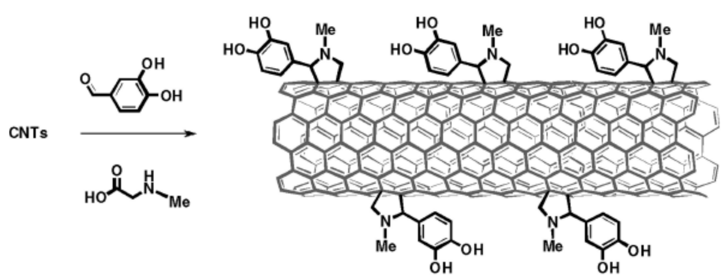
Τα φάσματα EPR ελήφθησαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Bruker ER 200D-SRC το οποίο ήταν εξοπλισμένο με έναν κρυοστάτη Oxford ESR 9 και έναν μετρητή Gauss Bruker 035M NMR. Το DPPH χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπο για την εύρεση της τιμής g.

Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Δ1. Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα

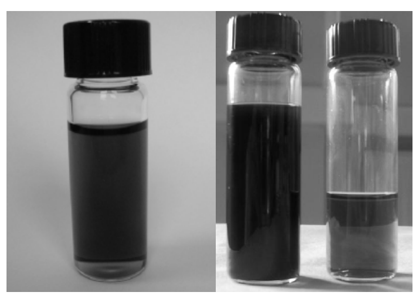
Δ1.1. Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω αντιδράσεων 1,3-κυκλοπροσθήκης

Νανοσωλήνες άνθρακα μονού (SWCNTs) και πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) τροποποιήθηκαν χημικά μέσω αντιδράσεων 1,3-κυκλοπροσθήκης ενός σταδίου με σκοπό την προσθήκη φαινολικών ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Αρχικά οι αντιδράσεις 1,3-κυκλοπροσθήκης εφαρμόστηκαν σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) καθώς στους τελευταίους ο βαθμός χημικής τροποποίησης είναι περισσότερο εύκολο να αξιολογηθεί λόγω των καλά καθιερωμένων πρωτοκόλλων χαρακτηρισμού τους. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας Ν-μέθυλο γλυκίνη και 3,4-διυδροξυβενζαλδεΰδη-, δύο χαμηλού κόστους αντιδραστήρια ευρέως εμπορικά διαθέσιμα (Σχήμα 1.1.1). Μετά τις αντιδράσεις το μεγαλύτερο μέρος των φυσικά προσροφημένων οργανικών ενώσεων απομακρύνθηκε μέσω διήθησης.



<u>Σχήμα 1.1.1</u> : Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων 1,3-κυκλοπροσθήκης στους νανοσωλήνες άνθρακα

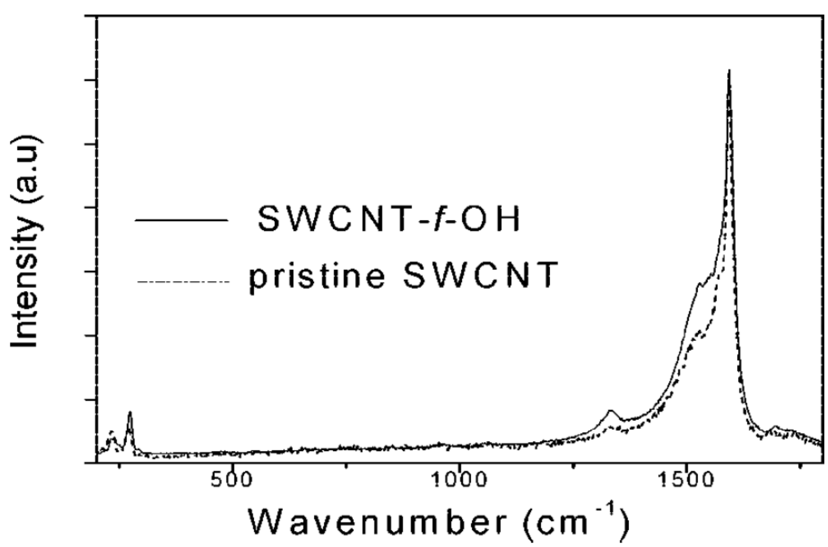
Η εισαγωγή των παραγώγων των φαινυλικών ομάδων κατέστησε τους νανοσωλήνες συμβατούς σε μεγαλύτερο βαθμό με πλήθος διαλυτών βελτιώνοντας τα ποσοστά διασποράς τους (βλέπε Σχήμα 1.1.2). Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος που υπέστησαν χημική τροποποίηση (SWCNT-f-OH) χαρακτηρίστηκαν με ένα συνδυασμό πειραματικών τεχνικών συμπεριλαμβανομένων φασματοσκοπιών Raman, μέσου-υπερύθρου και υπεριώδους-ορατού, μετρήσεων θερμικής ανάλυσης καθώς και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης και ατομικής δύναμης οι οποίες επιβεβαίωσαν την επιτυχή τροποποίησή τους. Μετά την επιβεβαίωση της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των SWCNTs μέσω των αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης, αντίστοιχες χημικές στρατηγικές εφαρμόστηκαν και σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs). Γενικότερα, οι MWCNTs είναι περισσότερο εύκολοι στην χημική κατεργασία τους, καθώς εμφανίζουν μικρότερη τάση δημιουργίας συσσωμάτων σε σχέση με τους SWCNTs. Παρόλα αυτά μεγαλύτερη δυσκολία παρουσιάζεται κατά τον χαρακτηρισμό των χημικά τροποποιημένων MWCNTs καθώς αυτός είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μόνο με τυπικές και περιορισμένες μεθόδους χαρακτηρισμού με αποτέλεσμα η μελέτη των υλικών που συντέθηκαν να πραγματοποιηθεί με ένα συνδυασμό άμεσων και έμμεσων τεχνικών χαρακτηρισμού. Επιβεβαίωση της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT-f-OH) παρείχαν αντιδράσεις περαιτέρω χημικής τους τροποποίησης εφαρμόζωντας τυπικές και καθιερωμένες αντιδράσεις των φαινυλικών ομάδων. Για παράδειγμα επιτεύχθηκε πυριτίωση (silylation) των MWCNT-f-OH μέσω αντίδρασής τους με δεκαέξιλοτριχλωροπυρίτιο (hexadecyltrichlorosilane) καθώς και εστεροποίησή τους μέσω αντίδρασής τους με τριμελιτικό ανυδρίτη (trimellitic anhydride).



<u>Σχήμα 1.1.2</u> : Φωτογραφίες διαλύματος χημικά τροποποιημένων SWCNT σε DMF (αριστερά) καθώς και συμπυκνωμένου αλλά και αραιού διαλύματος των MWCNTs-f-OH σε αιθανόλη (δεξιά)

Δ1.1.1. Φασματοσκοπία Raman

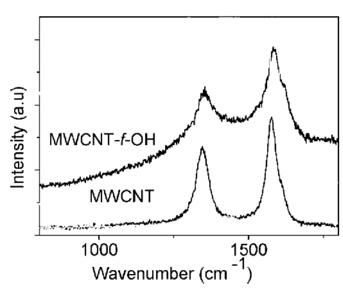
Η επιτυχής χημική τροποποίηση των SWCNTs καταδείχθηκε από μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman (Σχήμα 1.1.1.1). Η σύγκριση των φασμάτων των αρχικών SWCNTs (Pristine SWCNTs) και των χημικά τροποποιημένων SWCNTs (SWCNT-f-OH) κατέδειξε σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Αναλυτικότερα στα φάσματα Raman και συγκεκριμένα στην περιοχή μεταξύ 1200-1800 κυματαριθμών, καταγράφονται δύο κορυφές σε συχνότητα 1340 και 1590 cm^{-1} που αποδίδονται στις γραφιτικές D και G ζώνες αντίστοιχα. Η ζώνη G αποδίδεται σε δονήσεις τάσης (sp^2) του τύπου E_{2g} υψηλής συμμετρίας πυρολυτικού γραφίτη (Highly Ordered Purolitic Graphite ή αλλιώς HOPG), ενώ η D ζώνη οφείλεται στην αταξία των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, χαρακτηριστική της παραμόρφωσης του εξαγωγικού γραφιτικού πλέγματος στα κυρτά φύλλα γραφίτη ή/και στα άκρα των CNTs αλλά και της παρουσίας άμορφου άνθρακα [194-196]. Ο λόγος των σχετικών εντάσεων των κορυφών D προς G ($R=I_D/I_G$) αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας στο γραφιτικό πλέγμα[197, 198]. Στις περιπτώσεις νανοσωλήνων μικρής διαμέτρου[199] και μικρού αριθμού γραφιτικών τοιχωμάτων[200-202] (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα μονού ή διπλού τοιχώματος) καταγράφεται διαχωρισμός της G ζώνης σε δυο επί μέρους συνιστώσες, την ω^+_G (σε υψηλότερες συχνότητες) και την ω^-_G (σε χαμηλότερες συχνότητες) καθώς και επιπλέον κορυφές που οφείλονται σε απόλυτα συμμετρικές δονήσεις της ομάδας A_{1G} σύμφωνα με τις οποίες τα άτομα άνθρακα του γραφιτικού πλέγματος δονούνται με την ίδια φάση κατά μήκος της ακτινικής διεύθυνσης των νανοσωλήνων (Radial Breathing Mode ή αλλιώς RBM)[203, 204]. Η συχνότητα εμφάνισης των RBM δονήσεων συνδέεται άμεσα με την διάμετρό των νανοσωλήνων ($\omega_{RBM} = (A/d_t) + B$, όπου A,B είναι παράμετροι που προσδιορίζονται πειραματικά, d_t η διάμετρος των CNTs ενώ ω_{RBM} η συχνότητα που καταγράφεται η εκάστοτε κορυφή)[205, 206].



Σχήμα 1.1.1.1 : Φάσματα Raman των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT-f-OH) και των αντίστοιχων αρχικών (Pristine SWCNT)

Στην περίπτωση των SWCNT-f-OH υλικών η τιμή του λόγου I_D/I_G αυξήθηκε σε 0.1 από 0.035 που βρέθηκε στην περίπτωση των Pristine-SWCNTs. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην αλλαγή του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα (σε sp^3 από sp^2) λόγω των αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης που έλαβαν χώρα στα τοιχώματα και στα άκρα των νανοσωλήνων. Η διαφοροποίηση αυτή στην τιμή του λόγου I_D/I_G θεωρείται μέχρι σήμερα η πιο σημαντική απόδειξη χημικής τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών[207-209]. Επιπλέον η παρουσία των χαρακτηριστικών RBM δονήσεων στο φάσμα των SWCNT-f-OH και μάλιστα στην ίδια συχνότητα με αυτή των Pristine-SWCNTs καταδεικνύει την παρουσία SWCNTs μεταξύ των τελικών προϊόντων με δομικές παραμέτρους (π.χ. διάμετρο) ουσιαστικά ταυτόσημες με αυτές των αρχικών SWCNTs.

Στο Σχήμα 1.1.1.2 παρουσιάζεται το φάσμα Raman των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs-f-OH) και των αρχικών MWCNTs. Από την ανάλυση των φασμάτων προέκυψε πως η τιμή του λόγου I_G/I_D στην περίπτωση των MWCNTs δεν διαφοροποιείται ουσιαστικά πριν και μετά την χημική τροποποίηση τους. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνήθης στις περιπτώσεις χημικής τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, καθότι η χημική τροποποίηση δεν προκαλεί καμία δραματική αύξηση του ποσοστού των sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα λόγω του ότι λαμβάνει χώρα κυρίως στο εξωτερικό γραφιτικό τοίχωμα. Εξάλλου, όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα η εμφάνιση της D κορυφής αποδίδεται εν μέρει στην παρουσία άμορφου άνθρακα ο οποίος απομακρύνθηκε μετά τις αντιδράσεις χημικής τροποποίησης. Ως αποτέλεσμα, η όποια αύξηση της έντασης της D κορυφής λόγω χημικής τροποποίησης εξαλείφεται από την ταυτόχρονη μείωση της έντασης που λαμβάνει χώρα λόγω της απομάκρυνσης του άμορφου άνθρακα[210, 211].

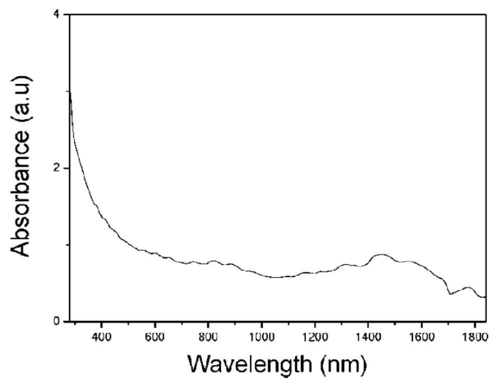


<u>Σχήμα 1.1.1.2</u> : Φάσματα Raman των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT-f-OH) και των αντίστοιχων αρχικών (MWCNT)

Δ1.1.2. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

Το φάσμα υπεριώδους ορατού (UV-Vis) ενός κορεσμένου διαλύματος

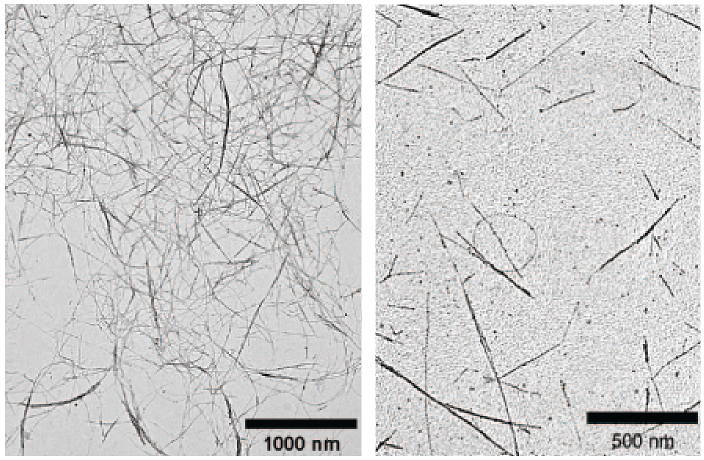
SWCNT-*f*-OH παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1.2. Οι ασθενείς κορυφές απορρόφησης που καταγράφονται στο φάσμα αποδίδονται στις van Hove ιδιότητες των SWCNTs που εμφανίζουν μεταλλικό και ημιαγώγιμο χαρακτήρα και προέρχονται από τις μεταβάσεις του ενεργειακού χάσματός τους (band gap). Το αυξημένο πλάτος που καταγράφεται για αυτές τις κορυφές απορρόφησης αποδίδεται στην αλληλοεπικάλυψη της απορρόφησης από νανοσωλήνες με διαφορετικές διαμέτρους και χειρικότητες. Στην περίπτωση των MWCNTs οι μεταβάσεις ενεργειακού χάσματος λόγω του μεγάλου αριθμού των γραφιτικών τοιχωμάτων που τους απαρτίζουν δεν είναι πάντοτε δυνατόν να καταγραφούν στα φάσματα UV.



<u>Σχήμα 1.1.2</u> : Φάσμα UV-Vis κορεσμένου διαλύματος SWCNT-f-OH

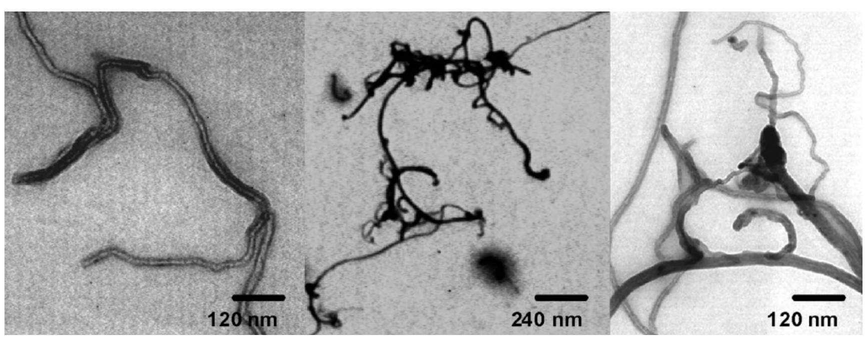
Δ1.1.3. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης & Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Εικόνες των προϊόντων της χημικής τροποποίησης ελήφθησαν με χρήση ατομικής μικροσκοπίας δύναμης (AFM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Οι εικόνες αυτές επιβεβαιώνουν την παρουσία SWCNTs μεταξύ των τελικών προϊόντων που ελήφθησαν από την χημική τροποποίηση. Αντιπροσωπευτικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των SWCNT-f-OH υλικών απεικονίζονται στο Σχήμα 1.1.3.1. Σε αυτές διακρίνονται λεπτές δεσμίδες νανοσωλήνων σε όλο το εύρος της περιοχής που εξετάστηκε. Το μήκος των νανοσωλήνων βρίσκεται στην τάξη των μικρομέτρων ενώ η συνολική εξωτερική διάμετρος των δεσμίδων ποικίλει από μερικά νανόμετρα έως αρκετά μικρόμετρα. Από την σύγκριση των εικόνων SWCNT-f-OH και των Pristine SWCNTs που ελήφθησαν για λόγους σύγκρισης, προκύπτει πως στην περίπτωση των πρώτων έλαβε χώρα διαχωρισμός των δεσμίδων νανοσωλήνων σε μικρότερες δεσμίδες ή σε απομονωμένους SWCNTs γεγονός το οποίο είναι δυνατόν να αποδοθεί στην επιτυχή χημική τροποποίησή τους. Άλλωστε ανάλογα αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε περιπτώσεις χημικής τροποποίησης SWCNTs.



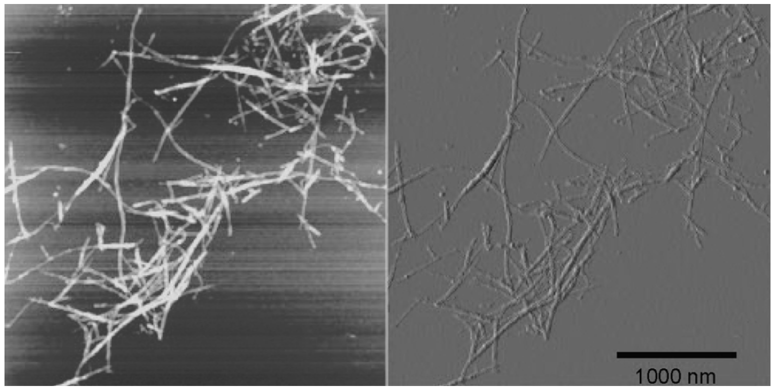
<u>Σχήμα 1.1.3.1</u> : Αντιπροσωπευτικές εικόνες AFM χημικά τροποποιημένων SWCNTs

Παρόμοια συμπεράσματα προέκυψαν και από την ανάλυση των εικόνων TEM (Σχήμα 1.1.3.2) των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Στις εικόνες διακρίνονταν σχετικά μεμονωμένοι MWCNTs εξωτερικής διαμέτρου ~ 30 nm κατά μέσο όρο και μήκους αρκετών μm. Η παρουσία απομονωμένων νανοσωλήνων άνθρακα είναι και σε αυτή την περίπτωση ενδεικτική της χημικής τροποποίησης που υπέστησαν.



<u>Σχήμα 1.1.3.2</u> : Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM χημικά τροποποιημένων MWCNTs

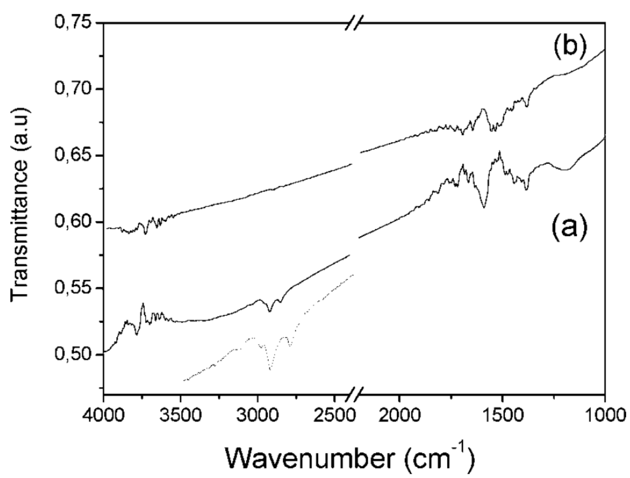
Σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις που προέκυψαν από την μικροσκοπία TEM βρίσκονται και οι μετρήσεις AFM που πραγματοποιήθηκαν στους χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Σχήμα 1.1.3.3) και στις οποίες διακρίνονται απομονωμένοι νανοσωλήνες με διαστάσεις (διάμετρο, μήκος) ανάλογες με αυτές που υπολογίστηκαν από τις εικόνες TEM. Σημειώνεται πως όλες οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από τις μικροσκοπίες που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τα συμπεράσματα της ανάλυσης Raman.



Σχήμα 1.1.3.3 : Αντιπροσωπευτικές εικόνες AFM χημικά τροποποιημένων SWCNTs

Δ1.1.4. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου (FT-IR) των SWCNT-f-OH και των pristine SWCNT παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα 1.1.4.1.

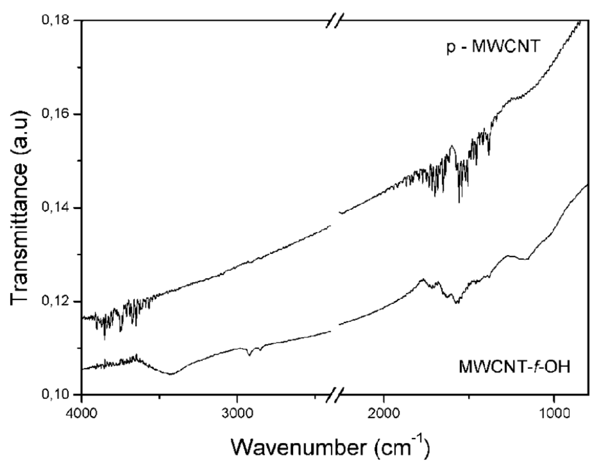


Σχήμα 1.1.4.1 : Φάσματα FT-IR των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (a) και των αντίστοιχων αρχικών (b)

Στο φάσμα των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (Σχήμα 1.1.4.1a) καταγράφεται η παρουσία περισσότερο έντονων δονήσεων C-H στρέψης σε συχνότητες περίπου 2950, 2920, 2850 cm^{-1} σε σύγκριση με φάσμα των Pristine SWCNT (Σχήμα 1.1.4.1b). Στο φάσμα των SWCNT-f-OH καταγράφονται επιπλέον δονήσεις στρέψης που αποδίδονται στους δεσμούς του αρωματικού δακτυλίου, C-H και C=C σε συχνότητες 3040 (ασθενής κορυφή) και 1380-1600 cm^{-1} αντίστοιχα.

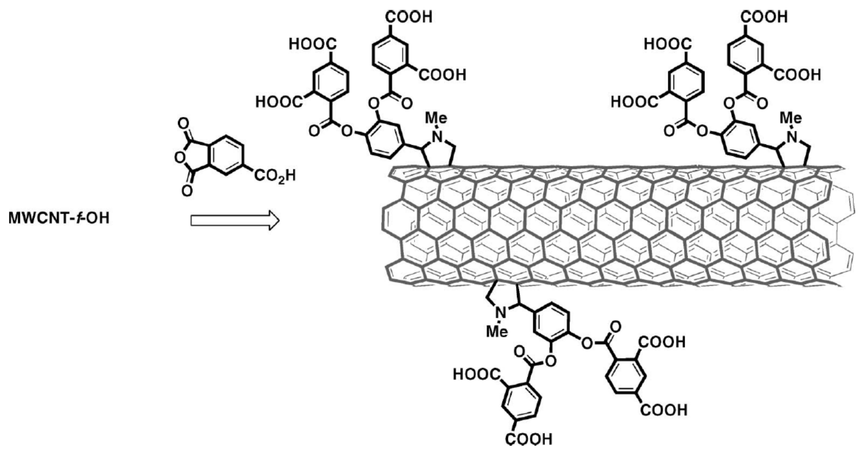
Επίσης κατεγράφησαν δονήσεις στρέψης C-O σε συχνότητα περίπου 1200 cm^{-1} και αντίστοιχες δονήσεις O-H σε συχνότητα 3600–3700 cm^{-1}, όλες χαρακτηριστικές των φαινολυκιών ομάδων, ενισχύοντας περαιτέρω τα συμπεράσματα για επιτυχή χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων.

Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και στην περίπτωση των φασμάτων μέσου υπερύθρου των χημικά τροποποιημένων MWCNTs (Σχήμα 1.1.4.2). Ειδικότερα, στο φάσμα των MWCNT-f-OH καταγράφεται και πάλι μια περισσότερο έντονη, σε σύγκριση με το φάσμα των αρχικών MWCNT, ζώνη λόγω δονήσεων C-H σε συχνότητες 2922 και 2853 cm^{-1}. Οι δονήσεις του αρωματικού δακτυλίου C=C και C-O (σε συχνότητες 1400-1600 και ~1190 cm^{-1} αντίστοιχα) χαρακτηριστικές των φαινολικών ομάδων καταγράφονται στο φάσμα των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων MWCNTs αλλά απουσιάζουν από το αντίστοιχο φάσμα των αρχικών MWCNTs, επιβεβαιώνοντας την χημική τροποποίηση που έλαβε χώρα.



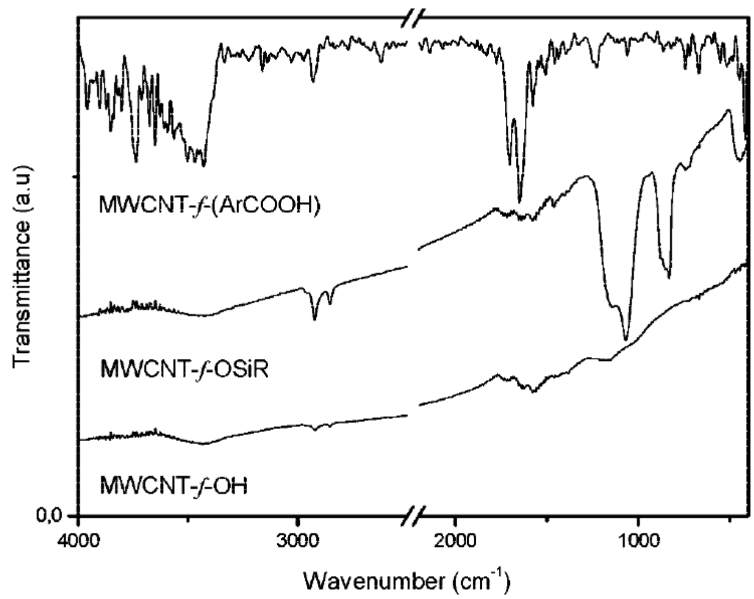
Σχήμα 1.1.4.2 : Φάσματα FT-IR των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT-f-OH) και των αντίστοιχων αρχικών (p-MWCNT)

Ένα πλεονέκτημα των ενεργών φαινολυκιών ομάδων που εισήχθησαν στους νανοσωλήνες, είναι η δυνατότητα που παρέχουν για περαιτέρω χημική τροποποίηση των MWCNT-f-OH παραγώγων. Για λόγους επιβεβαίωσης της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των MWCNT-f-OH πραγματοποιήθηκε επιπλέον χημική τροποποίησή τους με βάση τυπικές και καθιερωμένες αντιδράσεις των φαινολυκών ομάδων. Για παράδειγμα επιτεύχθηκε πυριτίωση των MWCNT-f-OH μέσω αντίδρασής τους με δεκαέξιλοτριχλωροπυρίτιο καθώς και εστεροποίησή τους μέσω αντίδρασης με τριμελιτικό ανυδρίτη (Σχήμα 1.1.4.3).



<u>Σχήμα 1.1.4.3</u> : Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων εστεροποίησης των MWCNT-f-OH με χρήση τριμελιτικού ανυδρίτη

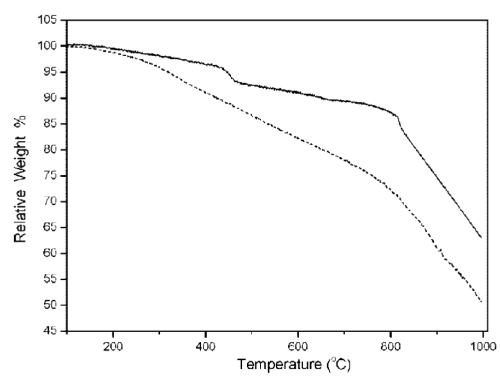
Στην πρώτη περίπτωση οι MWCNT-f-OH τροποποιήθηκαν μέσω του σχηματισμού μεμονωμένων μορίων σιλανίου καθώς και ανόργανων ολιγομερών μορίων[212] μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών γεφυρών C-O-Si καταλήγοντας στην σύνθεση υδρόφοβων παραγώγων των νανοσωλήνων. Μια αρχική ένδειξη της πυριτίωσης των MWCNT-f-OH προήλθε από την απώλεια της χαρακτηριστικής τους διαλυτότητας σε αιθανόλη. Η επιτυχής περαιτέρω χημική τροποποίηση επιβεβαιώθηκε και από τα φάσματα FT-IR των τελικών υλικών, στα οποία καταγράφηκε η εμφάνιση κορυφών απορρόφησης σε συχνότητες 840, 1150 και μικρότερες των 3000 cm^{-1} χαρακτηριστικές των δονήσεων Si-O-Si και Si-O-C, CH_3- και CH_3-, -CH_2- αντίστοιχα (Σχήμα 1.1.4.4). Η απώλεια της διαλυτότητας σε οποιοδήποτε διαλύτη παρατηρήθηκε και στην περίπτωση περαιτέρω χημικής τροποποίησης των MWCNT-f-OH παραγώγων μέσω εστεροποίησης. Όμως παρουσία NaOH οι καρβοξυλικές ομάδες που είχαν εισαχθεί στους νανοσωλήνες μετά την αντίδραση με τριμελιτικό ανυδρίτη αποπρωτονειώθηκαν, οδηγώντας στην διασπορά των πυριτιωμένων παραγώγων (MWCNT-f-OSiR) στο νερό. Στα φάσματα των εστεροποιημένων παραγώγων (MWCNT-f-ArCOOH), κατεγράφησαν δύο χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης σε συχνότητα 1703 και 1651 cm^{-1} που επιβεβαιώνουν την παρουσία καρβοξυλικού οξέος και εστερομάδων μεταξύ αυτών (Σχήμα 1.1.4.4).



Σχήμα 1.1.4.4 : Φάσματα FT-IR των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος με διαφορετικές μεθόδους

Δ1.1.5. Μετρήσεις Θερμοβαρυτομετρικής Ανάλυσης

Επιπλέον απόδειξη της χημικής τροποποίησης που έλαβε χώρα στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος παρέχεται από μετρήσεις θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA). Στο Σχήμα 1.1.5 παρουσιάζοντα το διάγραμμα TGA των SWCNT-f-OH καθώς και αυτό των Pristine SWCNT. Γενικά δύο διακριτές απώλειες βάρους καταγράφονται κατά την θέρμανση νανοσωλήνων, οι οποίες αποδίδονται στην απομάκρυνση μέσω θερμικής οξείδωσης του άμορφου άνθρακα (στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 300-400 ^{o}C) και των νανοσωλήνων (χαρακτηριστικά για θερμοκρασίες > 400 ^{o}C)[213-217]. Η απομάκρυνση των χημικών ομάδων που εισήχθησαν κατά την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων βασίζεται στην παρατήρηση πως η θερμοκρασία που απαιτείται είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη θερμοκρασία θερμικής οξείδωσης των νανοσωλήνων, επιτρέποντας έτσι την επιλεκτική απομάκρυνσή τους κατά την διάρκεια ενός κύκλου θέρμανσης[218, 219]. Επιπλέον, στο διάγραμμα TGA των SWCNT-f-OH υλικών καταγράφεται μια συνολική απώλεια μάζας της τάξης του 28% σε θερμοκρασία 800 ^{o}C. Η τιμή αυτή είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή που καταγράφηκε στην περίπτωση των Pristine SWCNT (< 14%). Η διαφορά αυτή αποδίδεται τόσο στις επιπλέον χημικές ομάδες που είχαν εισαχθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων αλλά και στην σημαντικά μικρότερη θερμική σταθερότητα των τροποποιημένων νανοσωλήνων λόγω της αλλοίωσης του γραφιτικού σκελετού που έλαβε χώρα κατά την χημική τροποποίηση τους.



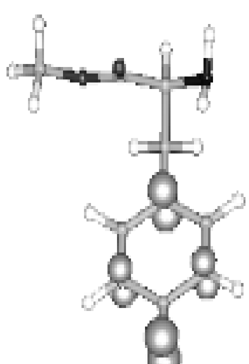
<u>Σχήμα 1.1.5</u> : Διάγραμμα θερμιδοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) των SWCNT-f-OH (διακεκομμένη γραμμή) και των Pristine SWCNT (συνεχής γραμμή)

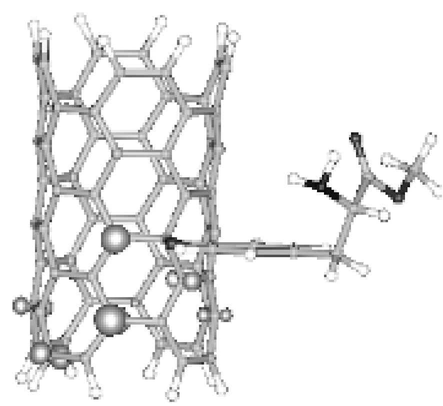
Δ1.1.6. Συμπεράσματα-Σχόλια

Καταδείχθηκε η χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος μέσω αντιδράσεων 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης ενός σταδίου οι οποίες κατέληξαν στην προσθήκη φαινολικών ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Η εισαγωγή των φαινυλικών ομάδων κατέστησε τους νανοσωλήνες περισσότερο συμβατούς με πλήθος διαλυτών (π.χ. νερό, αιθανόλη) βελτιώνοντας τα αντίστοιχα ποσοστά κατά την διασπορά τους. Η επιβεβαίωση της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος καταδείχθηκε με επιπλέον αντιδράσεις περαιτέρω χημικής τροποποίησης με βάση χαρακτηριστικές και καθιερωμένες αντιδράσεις των φαινολυκιών ομάδων. Για παράδειγμα επιτεύχθηκε πυριτίωση των αρχικών φαινολυκών παραγώγων MWCNT-f-OH μέσω αντίδρασής τους με δεκαέξιλοτριχλωροπυρίτιο καθώς και εστεροποίησή τους μέσω αντίδρασης με τριμελιτικό ανυδρίτη. Η τελευταία μάλιστα κατέστησε τους νανοσωλήνες διαλυτούς στο νερό δημιουργώντας νέες προοπτικές στις δυνητικές χρήσεις τους, κάποιες από τις οποίες συζητούνται παρακάτω (βλέπε Κεφάλαιο Δ2.5).

Δ1.2 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω ακινητοποίησης ριζών

Η τυροσίνη είναι ένα σημαντικό αμινοξύ, το οποίο αποτελεί δομικό συστατικό πολλών πολυπεπτιδίων και πρωτεϊνών. Εξίσου σημαντικές είναι και οι ρίζες της τυροσίνης, οι οποίες συμμετέχουν σε σημαντικές βιολογικές ενζυματικές διεργασίες[220]. Μέχρι σήμερα δεν έχει διασαφηνιστεί πλήρως ο τρόπος με τον οποίο αυτού του είδους οι δραστικές ρίζες σταθεροποιούνται εντός των πρωτεϊνών. Ως εκ τούτου ο προσδιορισμός της δομής και της ηλεκτρονικής διευθέτησης αυτών των ριζών αποτελούν σημαντικούς παράγοντες προκειμένου να κατανοηθεί ο μηχανισμός με τον οποίο το εκάστοτε περιβάλλον τους συμβάλλει στην σταθερότητα και στην *in situ* εξειδικευμένη καταλυτική δράση τους. Οι νανοσωλήνες άνθρακα και ειδικότερα οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs), αποτελούν τα πιο διαδεδομένα ίσως μέλη της οικογένειας των νάνο-δομημένων υλικών με βάση των άνθρακα λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους[221]. Ιδιαίτερα διαδεδομένη είναι η χημική αλληλεπίδραση των CNTs με ρίζες καταλήγοντας στον σχηματισμό οργανικών παραγώγων τους[222]. Σε καμία περίπτωση μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί σταθεροποίηση κάποιας ρίζας στην γραφιτική επιφάνεια των CNTs. Σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση της ρίζας της τυροσίνης ενώ ακολούθησε μελέτη των SWCNTs παραγώγων (Σχήμα 1.2) που προέκυψαν. Η ακινητοποίηση της ρίζας στους νανοσωλήνες οδήγησε μεταξύ άλλων και στην ομοιοπολική χημική τροποποίηση της επιφάνειάς τους, αντικατοπτρίστηκε και στα βελτιωμένα ποσοστά διασποράς των νανοσωλήνων σε ένα εύρος οργανικών διαλυτών (π.χ. ακετονιτρίλιο).



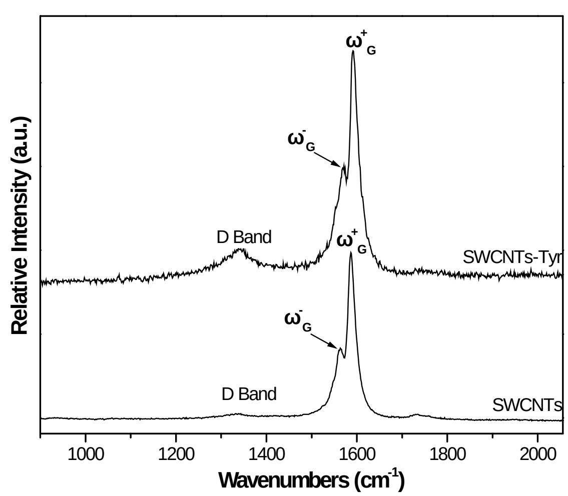


<u>Σχήμα 1.2</u> : Προτεινόμενη κατανομή σπιν απομονωμένης ρίζας τυροσίνης (αριστερά) και δεσμευμένης σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (δεξιά)

Τα προϊόντα της σύνθεσης μελετήθηκαν με ένα συνδυασμό πειραματικών τεχνικών χαρακτηρισμού (φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης).

Δ1.2.1 Φασματοσκοπία Raman

Η επιτυχής χημική τροποποίηση των SWCNTs καταδείχθηκε από μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman. Αναλυτικότερα στο φάσμα των χημικά τροποποιημένων με ρίζες τυροσίνης νανοσωλήνων (SWCNTs-Tyr, Σχήμα 1.2.1) και συγκεκριμένα στην περιοχή μεταξύ 1200-1800 κυματαριθμών, καταγράφονται οι δυο χαρακτηριστικές γραφιτικές D και G ζώνες σε συχνότητες ~1350 και ~1580 cm^{-1} αντίστοιχα. Η ζώνη G αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του τύπου E_{2g} των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα ενώ η D ζώνη οφείλεται στην αταξία των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, χαρακτηριστική της παραμόρφωσης του εξαγωγικού γραφιτικού πλέγματος στα κυρτά φύλλα γραφίτη ή/και στα άκρα των CNTs αλλά και της παρουσίας άμορφου άνθρακα[194-196]. Ο λόγος των σχετικών εντάσεων των κορυφών D προς G ($R=I_D/I_G$) αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας στο γραφιτικό πλέγμα[197, 198]. Επιπλέον, όπως άλλωστε συμβαίνει σε όλες τις περιπτώσεις νανοσωλήνων μικρής διαμέτρου[199] και μικρού αριθμού γραφιτικών τοιχωμάτων[200-202] (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα μονού ή διπλού τοιχώματος), καταγράφεται διαχωρισμός της G ζώνης σε δύο επί μέρους συνιστώσες, την ω^+_G (σε υψηλότερες συχνότητες) και την ω^-_G (σε χαμηλότερες συχνότητες).

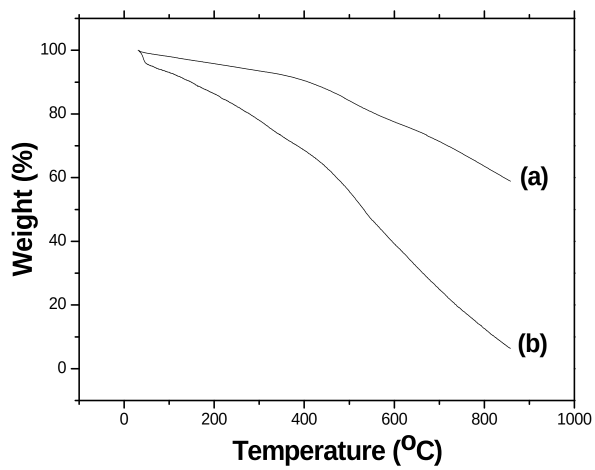


Σχήμα 1.2.1 : Φάσματα Raman των αρχικών SWCNTs και των παραγώγων SWCNTs-Tyr

Στο φάσμα των αρχικών SWCNTs υλικών εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές πλην όμως με σημαντικές αλλαγές στις σχετικές τους εντάσεις. Έτσι, στους τροποποιημένους με τυροσίνη SWCNTs ο λόγος της έντασης των κορυφών ω^{+}_{G}/D, μειώθηκε κατά ένα παράγοντα 6 (από 44.8 στους SWCNT σε 7.6 στους SWCNT-Tyr), ενώ ο λόγος $(\omega^{+}_{G})/(\omega^{-}_{G})$ κατά ένα παράγοντα 1.4. Οι παρατηρούμενες διαφοροποιήσεις στα φάσματα Raman, υποδηλώνουν μια αλλαγή στην ηλεκτρονική δομή των CNTs ως αποτέλεσμα της ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης των γραφιτικών τους τοιχωμάτων. Ανάλογες διαφοροποιήσεις στον λόγο της σχετικής έντασης των κορυφών ω^{+}_{G}/D και $(\omega^{+}_{G})/(\omega^{-}_{G})$ έχουν αναφερθεί και σε άλλες περιπτώσεις ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος[223].

Δ1.2.2 Μετρήσεις Θερμοβαρυτομετρικής Ανάλυσης

Επιπλέον ενδείξεις για την προσκόλληση των ομάδων της τυροσίνης στην επιφάνεια των SWCNTs προκύπτουν από μετρήσεις θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA). Στο Σχήμα 1.2.2, παρουσιάζονται οι καμπύλες TGA των αρχικών SWCNTs και των παραγώγων SWCNTs-Tyr. Στην περίπτωση των τελευταίων, ουσιαστική έναρξη απώλειας βάρους καταγράφεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 200 ^{o}C ενώ η τιμή της συνολικής απώλειας βάρους σε θερμοκρασία 800 ^{o}C είναι μεγαλύτερη από 90%. Αντίθετα, στην περίπτωση των SWCNTs η απώλεια βάρους ξεκινά σε θερμοκρασία 300 ^{o}C και συνεχίζεται σχεδόν γραμμικά μέχρι η τιμή της να φτάσει ~ 30%.



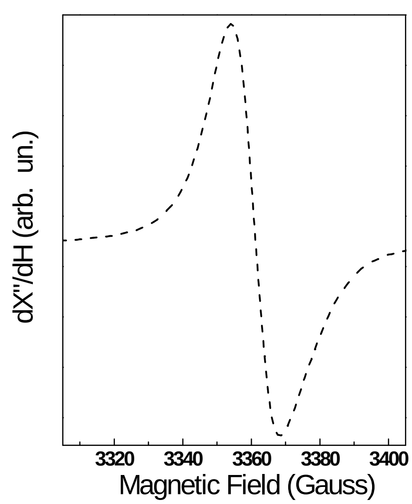
<u>Σχήμα 1.2.2</u> : Καμπύλες TGA των SWCNTs (a) και SWCNTs-Tyr (b)

Η απομάκρυνση μέσω θέρμανσης των ακινητοποιημένων στους νανοσωλήνες άνθρακα ριζών τυροσίνης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 200 ^{o}C.

Επομένως, η απώλεια βάρους στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών αποδίδεται κυρίως στην θερμική αποσύνθεση της τυροσίνης. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και σε περιπτώσεις επιλεκτικής απομάκρυνσης μέσω θέρμανσης προσκολλημένων χημικών ομάδων από νανοσωλήνες άνθρακα[218, 219]. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα των τροποποιημένων νανοσωλήνων είναι μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη σταθερότητα των αρχικών SWCNTs με αποτέλεσμα η θερμική αποικοδόμησή τους να ξεκινά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με βάση τα παραπάνω επιβεβαιώνεται το υψηλό ποσοστό επιτυχούς τροποποίησης των SWCNTs.

Δ1.2.3 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού

Το φάσμα Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR) των SWCNT–Tyr (Σχήμα 1.2.3) χαρακτηρίζεται από μια απλή παράγωγο με τιμή g ίση 2.0024 χωρίς την εμφάνιση υπέρλεπτης δομής. Οι αντίστοιχες τιμές g για καθαρισμένους νανοσωλήνες άνθρακα, διαφοροποιούνται σημαντικά από την τιμή g που υπολογίστηκε στην περίπτωσή των SWCNT-Tyr υλικών και αντιστοιχεί σε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Αναλυτικότερα, οι τιμές g για καθαρισμένους νανοσωλήνες άνθρακα, κυμαίνονται από 2.0140 μέχρι 2.0110[224] ή μεταξύ 2.0111-2.0206[225] ανάλογα του τρόπου σύνθεσής τους ενώ επιπλέον εμφανίζουν ανισοτροπική συμπεριφορά.



Σχήμα 1.2.3 : Φάσμα EPR των SWCNT-Tyr

Θεωρητικά, το φάσμα EPR νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος προβλέπεται να εμφανίζει δυο κορυφές εξαιτίας αλληλεπιδράσεων σπιν-τροχιακού (spin-orbit, SO) που οφείλονται στην διατάραξη της SU(2) συμμετρίας.[226] Σε αυτές τις περιπτώσεις, το εύρος του ΔHpp σήματος κυμαίνεται μεταξύ 9-20 Gauss.[224, 226, 227] Στην περίπτωση των SWCNT-Tyr υλικών το σήμα παρέμεινε σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα ενώ ήταν ευκρινές και με μικρότερο εύρος σε σχέση με το αντίστοιχο σήμα των αρχικών SWCNTs εμφανίζοντας ισοτροπικό και ανεξάρτητο της θερμοκρασίας χαρακτήρα. Με βάση την τιμή του g στο φάσμα EPR αποδίδεται σε ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο εντοπισμένο κυρίως σε άτομα άνθρακα με ένα μικρό μόνο κλάσμα του να εντοπίζεται στο άτομο οξυγόνου.

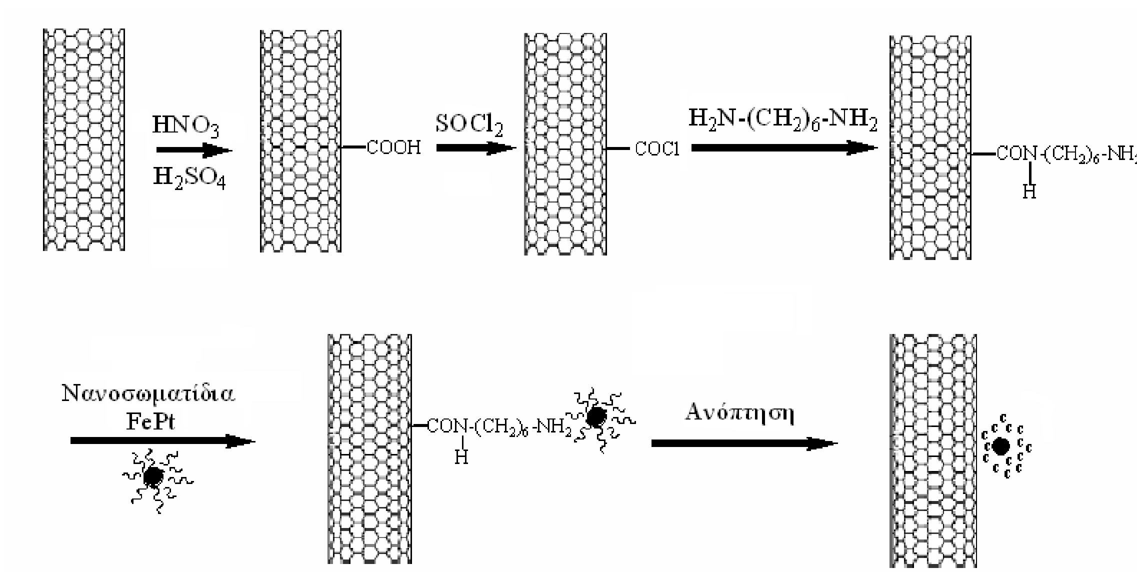
Δ1.2.4. Συμπεράσματα-Σχόλια

Η επιτυχής ακινητοποίηση της ρίζας της τυροσίνης σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος οδήγησε μεταξύ άλλων και στην χημική τροποποίηση της επιφάνειάς τους. Η ακινητοποίηση της ρίζας της τυροσίνης βελτίωσε τα ποσοστά διασποράς των νανοσωλήνων σε οργανικούς διαλύτες (π.χ. ακετονιτρίλιο). Επιπλέον μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ακτίνων-Χ (XPS) που ελήφθησαν (και δεν αποτελούν αντικείμενο της παρούσας διατριβής), επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις Raman, TGA και EPR. Τα συμπεράσματα από την φασματοσκοπία EPR βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με όσα κατέδειξαν και θεωρητικές προσομοιώσεις (DFT) που πραγματοποιήθηκαν (και δεν αποτελούν αντικείμενο της παρούσας διατριβής) προκειμένου να διασαφηνιστεί ο τρόπος ακινητοποίησης της ρίζας της τυροσίνης στους νανοσωλήνες. Σύμφωνα με αυτές η ρίζα της τυροσίνης ακινητοποιείται στην εξωτερική γραφιτική επιφάνεια των νανοσωλήνων μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων με περίπου το 30 με 35% των ριζών να παραμένει σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση που πραγματοποιήθηκε (αλλά δεν παρουσιάζεται στην παρούσα διατριβή) ακινητοποίηση της ρίζας της τυροσίνης σε ένα άλλο μέλος της οικογένειας των νάνο-δομημένων με βάση των άνθρακα υλικών, του φουλερενίου (C_{60}).

Δ2 Υβριδικά συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα

Δ2.1 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα και δι-μεταλλικών νάνοσωματιδίων FePt

Υβριδικά υλικά νανοσωλήνων άνθρακα και μαγνητικών νανοσωματιδίων (NPs) FePt συντέθηκαν για πρώτη φορά χρησιμοποιώντας χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) σαν νάνο-εκμαγεία για την διασπορά και ακινητοποίηση των διμεταλλικών NPs FePt. Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών[228]. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια FePt συντέθηκαν με την μέθοδο της πολυόλης[229] και στην συνέχεια ακινητοποιήθηκαν στην εξωτερική επιφάνεια των τροποποιημένων MWCNTs μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή $L1_0$ FePt μαγνητική κρυσταλλική φάση τόσο ελεύθερα νανοσωματίδια FePt (για λόγους σύγκρισης) όσο και υβριδικά υλικά νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων FePt (MWCNTs-FePt) ανοπτήθηκαν υπό κενό στους 700 ^{o}C. Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε παριστάνεται γραφικά



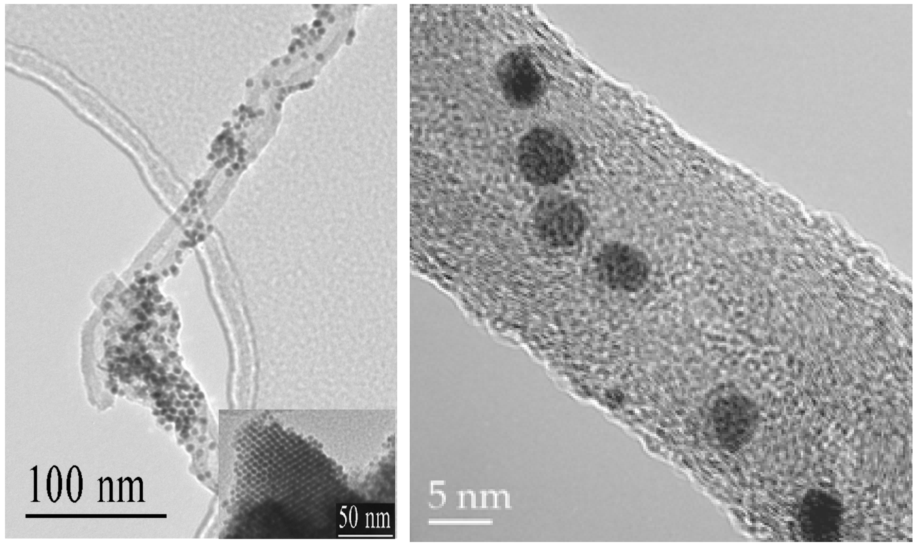
στο Σχήμα 2.1.

Σχήμα 2.1: Γραφική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων και την σύνθεση των τελικών υβριδικών υλικών MWCNTs-FePt

Όλα τα υλικά που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν λεπτομερώς και μελετήθηκαν διεξοδικά χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό πειραματικών τεχνικών συμπεριλαμβανομένων φασματοσκοπιών Raman και Mössbauer, περίθλαση ακτίνων-X, μαγνητικές μετρήσεις και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης.

Δ2.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (T.E.M.) των αρχικών MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών συλλέχθηκαν προκειμένου να επιβεβαιωθεί η πρόσδεση των FePt νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των MWCNTs. Οι εικόνες T.E.M. χαμηλής μεγέθυνσης (Σχήμα 2.1.1a) αποκαλύπτουν την επιτυχή προσκόλληση των νανοσωματιδίων FePt στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων MWCNTs. Τα νανοσωματίδια FePt εμφανίζουν υψηλό βαθμό διασποράς κατά μήκος της εξωτερικής επιφάνειας των MWCNTs. Παρότι δεν παρατηρήθηκε συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων που βρίσκονται ακινητοποιημένα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, καταγράφηκαν ορισμένες περιοχές - εκτός των νανοσωλήνων - στις οποίες τα νανοσωματίδια σχημάτιζαν αυτο-οργανούμενες δομές (Σχήμα 2.1.1 ένθετη εικόνα). Η τάση αυτή είναι δυνατόν να αποδοθεί στο υψηλό κατά βάρος ποσοστό NPs/MWCNTs (10:1) που επιλέχθηκε. Εξαιτίας της περίσσιας νανοσωματιδίων FePt, επήλθε κορεσμός των διαθέσιμων επιφανειακών θέσεων των MWCNTs για ακινητοποίηση νανοσωματιδίων, καταλήγοντας στον σχηματισμό μη-ομοιογενών δομών στις οποίες κυριαρχούν συσσωματωμένα νανοσωματίδια FePt. Οι εικόνες T.E.M. υψηλής μεγέθυνσης (Σχήμα 2.1.1b) των υβριδικών MWCNTs-FePt υλικών αποκαλύπτουν την σποραδική προσκόλληση των ημισφαιρικών νανοσωματιδίων FePt κατά μήκος των νανοσωλήνων. Από τις εικόνες που ελήφθησαν, η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων FePt εκτιμήθηκε ίση με ~ 4 nm. Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα πως τα προστατευμένα με τασιενεργές ενώσεις νανοσωματίδια FePt ακινητοποιήθηκαν απομονωμένα μεταξύ τους (χωρίς δηλαδή να σχηματίσουν συσσωματώματα) πιθανότατα λόγο της ομοιογενούς επιφανειακής χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα κατά την διαδικασία χημικής τροποποίησής τους. Αυτή η παρατηρούμενη απόσταση μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων FePt είναι ένας εξαιρετικά κρίσιμος παράγοντας καθότι είναι δυνατόν να αποτρέψει την ανεπιθύμητη συσσωμάτωσή τους κατά την διαδικασία της ανόπτησης.

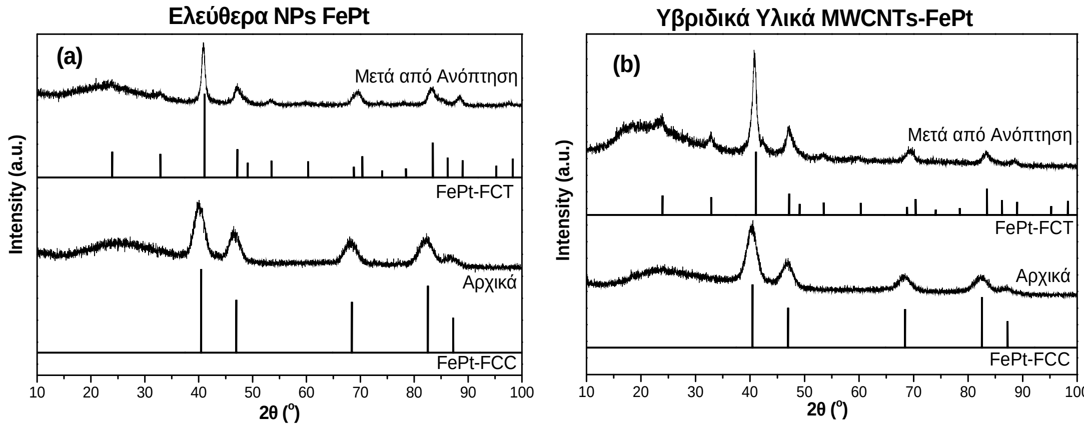


(a) (b)

Σχήμα 2.1.1 : Αντιπροσωπευτικές εικόνες T.E.M. των MWCNTs-NPs υβριδικών υλικών πριν την ανόπτηση

Δ2.1.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Η συνήθης θερμοκρασία ανόπτησης των νανοσωματιδίων FePt προκειμένου να επιτευχθεί η $L1_0$ FePt κρυσταλλική δομή, κυμαίνεται μεταξύ 550 ^oC και 800 ^oC[230, 231]. Χαμηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε ημιτελή ανακρυστάλλωση, καταλήγοντας σε χαμηλές τιμές συνεκτικού πεδίου ενώ σε προηγούμενες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε ελεύθερα νανοσωματίδια FePt[229] δεν καταγράφηκε αξιοσημείωτη τιμή συνεκτικού πεδίου σε θερμοκρασίες ανόπτησης χαμηλότερες των 650 ^oC. Προκειμένου να προσδιοριστούν οι κρυσταλλικές φάσεις FePt που συνυπάρχουν σε όλα τα συντεθειμένα δείγματα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Τα διαγράμματα XRD των ελεύθερων NPs FePt αλλά και των υβριδικών υλικών MWCNTs-FePt πριν και μετά την ανόπτηση παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.2. Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ αποκαλύπτουν πως πριν την ανόπτηση, η φάση FePt τόσο στα ελεύθερα FePt σωματίδια όσο και στα MWCNTs-FePt υβριδικά υλικά υιοθετεί την FCC (Face Centered Cubic) άτακτη (*disorder)* κρυσταλλική δομή.

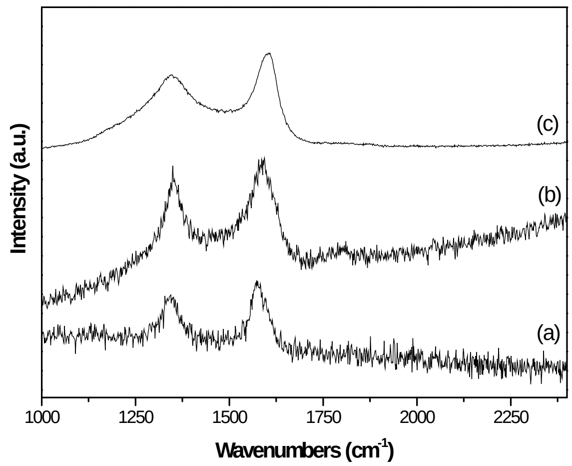


Σχήμα 2.1.2 : Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των αρχικών και ανοπτημένων στους 700 ^oC ελεύθερων FePt NPs (a) και MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών (b) (FCC: JCPD # 29-0717, FCT: JCPD # 43-1359)

Μετά την ανόπτηση η FePt φάση αναδιατάσσεται στην FCT (Face Centered Tetragonal) $L1_0$ διατεταγμένη (*ordered)* κρυσταλλική φάση τόσο στην περίπτωση των ελεύθερων σωματιδίων όσο και στην περίπτωση των υβριδικών υλικών. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων είναι δυνατόν να εκτιμηθεί από τις μετρήσεις XRD χρησιμοποιώντας τον μαθηματικό τύπο του Scherrer[232]. Έτσι, στην περίπτωση των ελεύθερων νανοσωματιδίων FePt (Σχήμα 2.1.2a), το μέγεθος των σωματιδίων πριν και μετά την ανόπτηση βρέθηκε αντίστοιχα 4 nm και 13 nm. Ομοίως, το μέγεθος των νανοσωματιδίων FePt στα υβριδικά υλικά (Σχήμα 2.1.2b) υπολογίστηκε 4 nm και 11 nm πριν και μετά την ανόπτηση αντίστοιχα. Παρατηρείται δηλαδή μια αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων μετά την ανόπτηση. Η παρατηρούμενη αυτή αύξηση βρέθηκε μεγαλύτερη στην περίπτωση των ελεύθερων σωματιδίων. Στην περίπτωση των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα σαν εκμαγείο για την ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων, περιόρισε την αύξηση του μεγέθους των τελευταίων και έτσι παρεμποδίζοντας την εμφάνιση φαινομένων συσσωμάτωσης (sintering) κατά την διαδικασία της ανόπτησης. Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως η τιμή του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων FePt που υπολογίστηκε στην περίπτωση των υβριδικών υλικών πριν την ανόπτηση βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την αντίστοιχη τιμή που προέκυψε από τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης.

Δ2.1.3 Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman των αρχικών MWCNTs και των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών πριν και μετά την ανόπτηση παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.3. Τα φάσμα των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών πριν από την ανόπτηση (Σχήμα 2.1.3a) παρουσιάζει τις δύο χαρακτηριστικές γραφιτικές κορυφές των MWCNTs[195, 233].

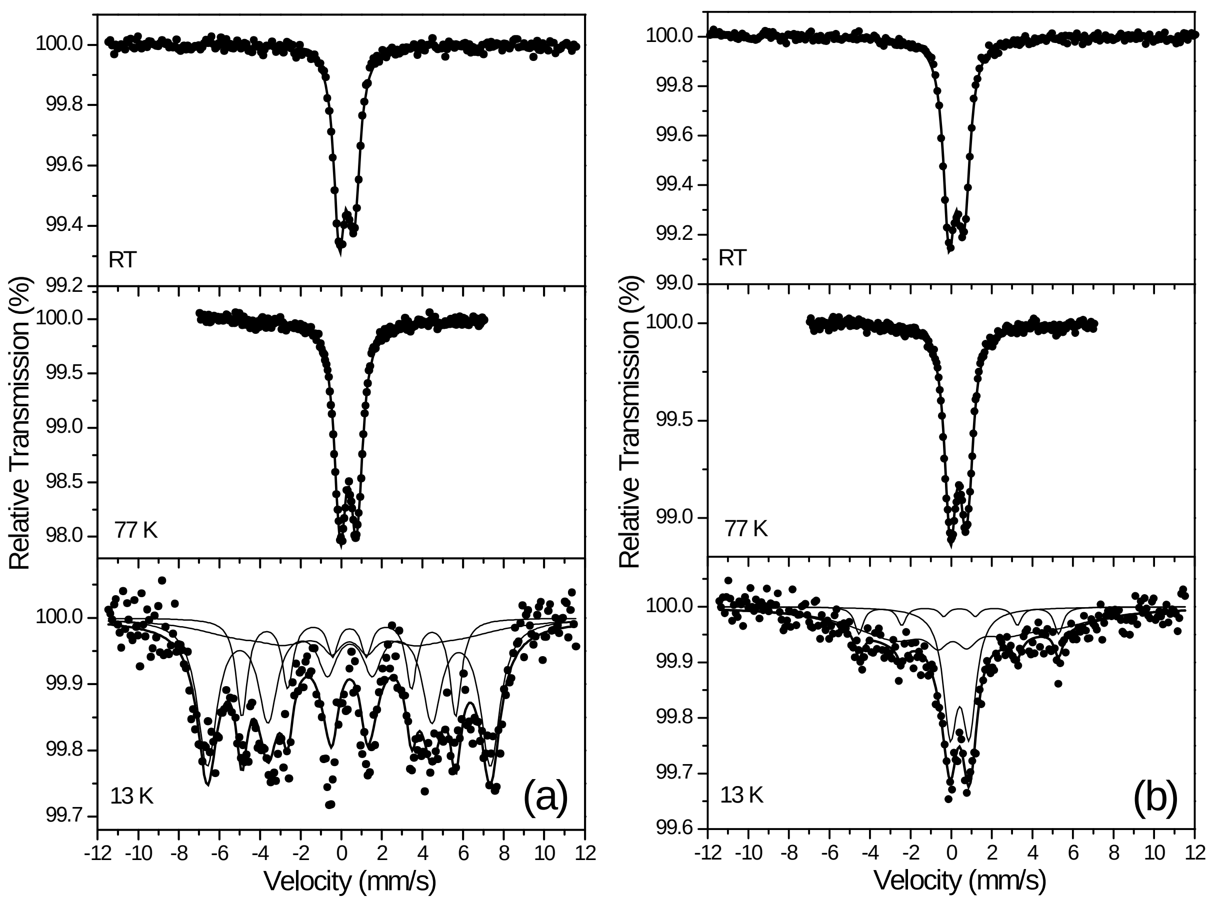


<u>Σχήμα 2.1.3</u> : Φάσματα Raman των αρχικών MWCNTs (a) και των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών πριν (b) και μετά (c) την ανόπτηση στους 700 ^{o}C

Αναλυτικότερα, η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα 1580 cm^{-1} (G-Band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η εμφάνιση της κορυφής σε συχνότητα 1342 cm^{-1} (D band) αποδίδεται είτε σε άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτυώματος των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα[234-236]. Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή (I_D/I_G), αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος[197]. Το φάσμα των αρχικών MWCNTs και αυτό των υβριδικών υλικών πριν την ανόπτηση διαφέρουν ελάχιστα, παρουσιάζοντας μια μικρή αύξηση στην τιμή του λόγου σχετικών εντάσεων I_D/I_G στην περίπτωση των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών (συγκεκριμένα σε 0.95 από 0.66). Η συγκεκριμένη διαφοροποίηση στην τιμή του λόγου I_D/I_G αποδίδεται στην οξειδωτική διεργασία που έλαβε χώρα κατά την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων. Η χρήση ισχυρών οξέων, είναι δυνατόν να τροποποιήσει την δομή των νανοσωλήνων, επιδρώντας κυρίως στα εξωτερικά γραφιτικά τοιχώματα[237]. Οι δυο γραφιτικές κορυφές εμφανίζονται και στο φάσμα των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών μετά την ανόπτηση, υποδηλώνοντας πως οι νανοσωλήνες διατήρησαν τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά τους και μετά την θέρμανση των αρχικών MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών στους 700 ^{o}C. Επιπλέον η τιμή του σχετικού λόγου γραφιτοποίησης I_D/I_G, βρέθηκε στην περίπτωση των υβριδικών υλικών μετά την ανόπτηση αυξημένη (0.77) σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή των αρχικών νανοσωλήνων κυρίως λόγω της επίδρασης που είχε η διαδικασία ανόπτησης στην γραφιτική δομή των νανοσωλήνων. Ανάλογα αποτελέσματα είχαν παρατηρηθεί και από τον Endo και τους συνεργάτες του στην περίπτωση MWCNTs που είχαν συντεθεί με την ίδια μέθοδο και είχαν υποστεί ανόπτηση σε ανάλογες θερμοκρασίες[238].

Δ2.1.4 Φασματοσκοπία Mossbauer

Τα φάσματα Mössbauer (MS) των ελεύθερων νανοσωματίδίων FePt και των υβριδικών MWCNTs-FePt υλικών πριν την ανόπτηση που ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (RT), στους 77K και στους 13K και παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.4.



Σχήμα 2.1.4 : Φάσματα Mössbauer των ελεύθερων νανοσωματιδίων FePt (a) και των υβριδικών υλικών MWCNTs-FePt (b) πριν την ανόπτηση σε διάφορες θερμοκρασίες

Τα φάσματα που ελήφθησαν σε RT και στους 77 K στις δύο περιπτώσεις και των δύο δειγμάτων δεν εμφανίζουν μαγνητικό διαχωρισμό, φαινόμενο που εμφανίζεται μόνο στα φάσματα που ελήφθησαν στους 13K. Ο μαγνητικός διαχωρισμός του φάσματος των ελεύθερων νανοσωματιδίων είναι πλήρης, ενώ στο φάσμα των υβρδικών υλικών διατηρείται μια ευρεία παραμαγνητική συνιστώσα. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν μόνο παραμαγνητικές δυάδες για να προσομοιάσουν το φάσμα και των δυο δειγμάτων σε RT και στους 77K. Η ανάλυση των φασμάτων που ελήφθησαν στους 13K έγινε με ένα συνδυασμό 3 μαγνητικών συνιστωσών στην περίπτωση των ελεύθερων μαγνητικών νανοσωματιδίων FePt και με μια παραμαγνητική και δυο μαγνητικές συνιστώσες στην περίπτωση των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών. Οι παράμετροι Mössbauer (MPs) που προέκυψαν από τις καλύτερες προσομοιώσεις των παραπάνω φασμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.4.

Πίνακας 2.1.4 : Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσομοίωση των αντίστοιχων φασμάτων. Τυπικές αποκλίσεις είναι ± 0.02 mm/s για Γ/2, IS, 2ε και Δ, ± 0.5 για B_{hf} και ΔB_{hf}, και ± 3% για την παράμετρο A

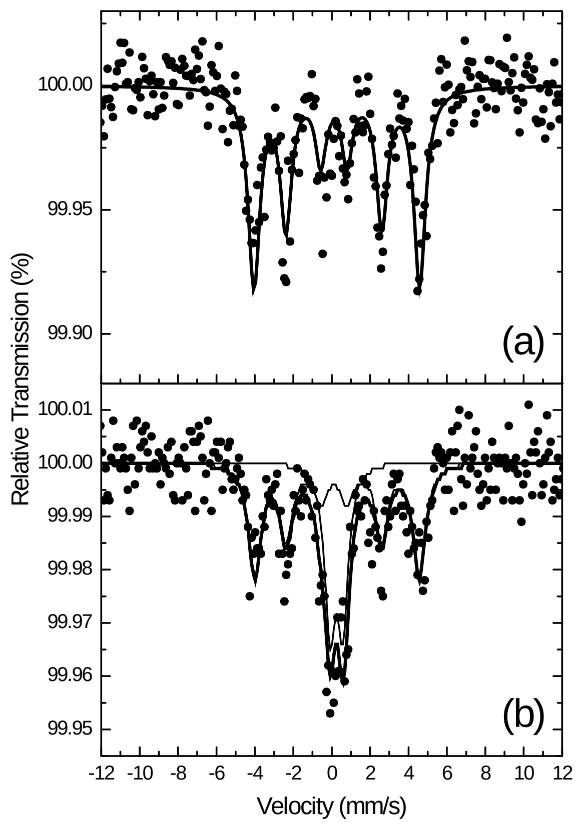
	T	**Γ/2**	**IS**	**2ε-Δ**	**B_{hf}**	**ΔB_{hf}**	**A**
	K	*mm/s*	*mm/s*	*mm/s*	*T*	*T*	*%*
Ελεύθερα νανοσωματίδια FePt	300	0.31	0.36	0.70	-	-	100
	77	0.32	0.46	0.79	-	-	100
		0.56	0.51	-0.05	43.5	0.1	55
	13	0.30	0.50	-0.04	32.8	0.2	22
		0.16	0.49	-0.05	34.0	14.8	23
Υβριδικά Υλικά MWCNTs-FePt πριν την ανόπτηση	300	0.32	0.36	0.71	-	-	100
	77	0.36	0.46	0.80	-	-	100
		0.41	0.53	0.94	-	-	36
	13	0.24	0.49	0.64	27.9	14.4	54
		0.25	0.50	-0.04	30.7	0	10
Ελεύθερα νανοσωματίδια FePt μετά την ανόπτηση	300	0.33	0.30	0.15	26.9	0.2	100
Υβριδικά υλικά MWCNTs-FePt μετά την ανόπτηση	300	0.32	0.35	0.67	-	-	37
		0.40	0.31	0.17	26.6	0	63

Από την ανάλυση του Σχήματος 2.1.4 και τις τιμές του Πίνακα 2.1.4 προκύπτει πως τα φάσματα και οι παράμετροι Mössbauer των ελεύθερων νανοσωματιδίων και των υβριδικών υλικών είναι σχεδόν ταυτόσημα. Το ίδιο παρατηρείται και για τα φάσματα και τις παραμέτρους που προκύπτουν στην περίπτωση που οι μετρήσεις ελήφθησαν σε θερμοκρασία 77K. Οι τιμές ισομερούς μετατόπισης (isomer shift) και για τα δύο δείγματα (σε σχέση με αυτές του α-Fe στους 300K) είναι χαρακτηριστικές του Fe σε διμεταλλικό σύστημα FePt[239] και η απόκλισή τους συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι η αναμενόμενη λόγω της μετατόπισης δευτέρας τάξης φαινομένου Doppler[240]. Η τετραπολική αλληλεπίδραση (Δ) είναι μη μηδενική σε θερμοκρασία δωματίου, αυξάνει ελαφρά όσο μικραίνει η θερμοκρασία μέχρι τους 77 K και λίγο περισσότερο για την παραμαγνητική συνιστώσα στο φάσμα του υβριδικού υλικού MWCNTs-FePt στους 13 K.

Τα μεγαλύτερα σωμάτια FePt που έχουν κρυσταλλωθεί στην άτακτη και «μαλακή» μαγνητικά κρυσταλλική δομή εμφανίζουν ένα ευρύ προφίλ φάσματος σε θερμοκρασία δωματίου με έξι μαγνητικές συνιστώσες, με μέση τιμή υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου (B_{hf}) της τάξης των 31.0 T [241] και μια τετραπολική μετατόπιση (2ε) ~ 0 mm/s. Η εμφάνιση μη μαγνητικών συνιστωσών στο φάσμα τόσο των ελεύθερων νανοσωματιδίων όσο και των υβριδικών υλικών στις περιπτώσεις που τα φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και στους 77K αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος της FePt φάσης σε αυτά. Λόγω του μικρότερου μεγέθους που εμφανίζουν τα νανοσωματίδια FePt και στα δύο δείγματα εμφανίζονται υπέρ-παραμαγνητικά φαινόμενα[242] σε θερμοκρασίες που ξεκινούν από RT και καταλήγουν στους 77K καθώς το μαγνητικό διάνυσμα επηρεάζεται ισχυρά από την θερμοκρασία. Για τον λόγω αυτό στα φάσματα που συλλέχθηκαν επικρατούν παραμαγνητικές και όχι μαγνητικές συνιστώσες. Τα υπερ-παραμαγνητικά φαινόμενα εξαλείφονται πλήρως σε θερμοκρασία 13K για τα ελεύθερα νανοσωματίδια FePt. Αν θεωρήσουμε σαν Θερμοκρασία Φραγμού (Blocking Temperature ή αλλιώς T_B), την θερμοκρασία στην οποία οι παραμαγνητικές και οι μαγνητικές συνιστώσες του φάσματος απορρόφησης καταλαμβάνουν ίδιο εμβαδόν (A)[212] τότε η τιμή της T_B κυμαίνεται μεταξύ 77K και 13K για τα ελεύθερα σωματίδια. Αντίθετα περίπου το ~ 36 % του εμβαδού του φάσματος των υβριδικών υλικών που ελήφθησε στους 13K παραμένει υπερ-μαγνητικό, καταδεικνύοντας μια σχετικά μικρότερη τιμή θερμοκρασίας T_B για το συγκεκριμένο δείγμα.

Καθώς η T_B συνδέεται άμεσα με τον όγκο V και την σταθερά μαγνητικής ανισοτροπίας K του συστήματος[242], η παρατηρούμενη συμπεριφορά καταδεικνύει πως είτε υπάρχει μια διαφορετική κατανομή μεγέθους της FePt φάσης στα δύο δείγματα, γεγονός που επηρεάζει και τον αντίστοιχο όγκο τους, είτε για κάποιο λόγο ένα ποσοστό των νανοσωματιδίων FePt στο υβριδικό σύστημα εμφανίζει μια χαμηλότερη μαγνητική ανισοτροπία K σε σχέση με τα υπόλοιπα νανοσωματίδια που συνυπάρχουν στο ίδιο δείγμα. Λαμβάνοντας υπόψη πως το μέσο μέγεθος των σωματιδίων της FePt φάσης πριν την ανόπτηση, έτσι όπως αυτό προέκυψε από την ανάλυση XRD και TEM είναι ακριβώς το ίδιο (~ 4 nm), η πρώτη υπόθεση απορρίπτεται. Επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως ο υπερμαγνητισμός στους 13K για τα υβριδικά υλικά οφείλεται στις μικρότερες τιμές της σταθεράς K που εμφανίζει ένα ποσοστό του δείγματος. Όμως η μαγνητική ανισοτροπία συνδέεται τόσο με τις εγγενείς μαγνητικές ιδιότητες της fcc FePt φάσης όσο και με τις μικρότερες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Έτσι ενώ η πρώτη συνιστώσα είναι ουσιαστικά ίδια για όλα τα σωμάτια (λόγω του ίδιου μεγέθους και κρυσταλλικής δομής τους), η μαγνητική ανισοτροπία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους τα σωμάτια ή πιο απλά από τον τρόπο που αυτά διευθετούνται. Οι εικόνες TEM καταδεικνύουν πως τα νανοσωματίδια FePt στο υβριδικό υλικό διευθετούνται με δυο τρόπους: Είτε σαν απομονωμένα σωματίδια στο εξωτερικό των νανοσωλήνων είτε σαν μεγαλύτερα συστήματα σωματιδίων που αποτελούνται από νανοσωματίδια που βρίσκονται ενωμένα μεταξύ τους σχηματίζοντας μεγαλύτερες αυτοργανούμενες δομές. Αναμένεται πως οι διαφορετικές αυτές διευθετήσεις των νανοσωματιδίων θα εμφανίζουν διαφορές στο ποσοστό εκείνο της μαγνητικής ανισοτροπίας που οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων των συνολικών τιμών K. Είναι προφανές ότι οι αυτοργανούμενες δομές των ελεύθερων νανοσωματιδίων λόγω μεγαλύτερου μεγέθους θα έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά σε σχέση με τα απομονωμένα σωματίδια που συναντώνται ακινητοποιημένα στο εξωτερικό των νανοσωλήνων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το ποσοστό των ελεύθερων νανοσωματίδιων που έχουν ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, να εμφανίζεται σαν μαγνητική συνιστώσα του φάσματος Mössbauer στους 13K ενώ τα σχετικά απομονωμένα νανοσωματίδια που βρίσκονται στο εξωτερικό των νανοσωλήνων να οδηγούν στην εμφάνιση του υπόλοιπου υπερπαραμαγνητικού τμήματος του φάσματος στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Το φάσμα Mössbauer σε RT των δειγμάτων μετά την ανόπτηση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.4.2. Η πολύ μικρή διαθέσιμη ποσότητα των δειγμάτων μετά την ανόπτηση είναι υπεύθυνη για τον υψηλό «θόρυβο» που είναι παρών στα φάσματα. Παρόλα αυτά είναι ξεκάθαρο πως τα ελεύθερα νανοσωματίδια FePt μετά την ανόπτηση εμφανίζουν πλήρη μαγνητικό διαχωρισμό σε RT, ενώ τα υβριδικά υλικά μετά την ανόπτηση εμφανίζουν εκτός των μαγνητικών συνιστωσών και μια επιπλέον υπερ-παραμαγνητική δυάδα του ίδιου περίπου εμβαδού (A ~ 37%, βλέπε Πίνακα 2.1.4) με την αντίστοιχη υπερπαραμαγνητική συνιστώσα του ίδιου δείγματος στους 13K πριν την ανόπτηση.



<u>Σχήμα 2.1.4.2</u> : Φάσματα Mössbauer των ελεύθερων νανοσωματιδίων FePt (a) και των υβριδικών υλικών MWCNTs-FePt (b) μετά την ανόπτηση σε θερμοκρασία δωματίου

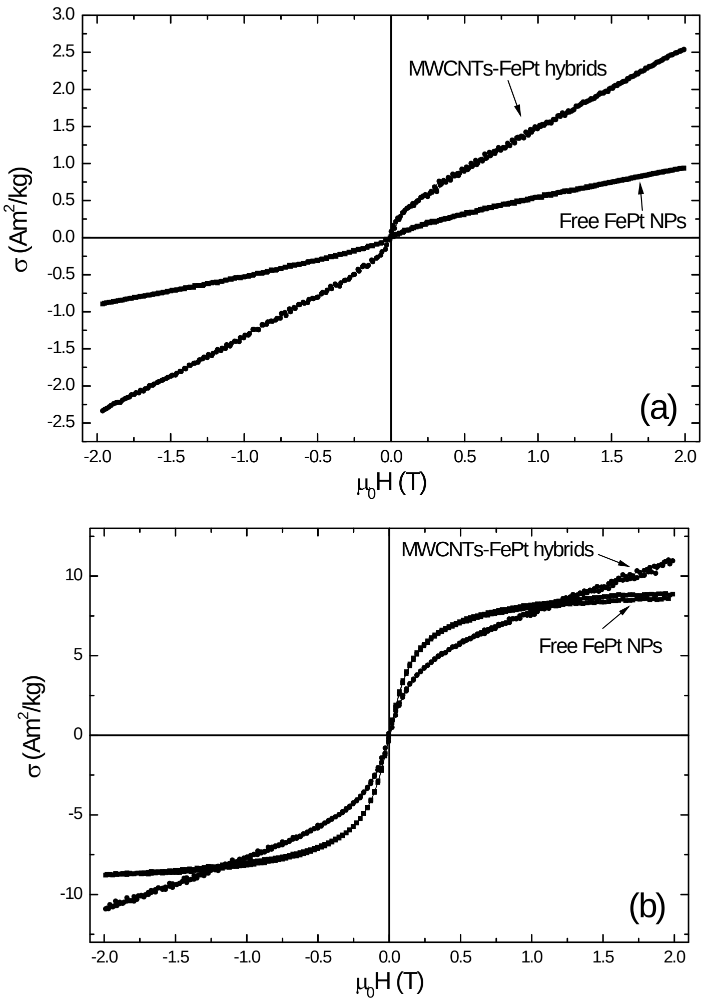
Οι παράμετροι Mössbauer των μαγνητικών παραμέτρων και στα δύο δείγματα, είναι χαρακτηριστικές μιας fct FePt φάσης. Ειδικότερα οι τιμές των B_{hf} και 2ε βρίσκονται πολύ κοντά στις αναμενόμενες τιμές των 27.1 T and 0.15 mm/s αντίστοιχα [241, 243]. Η υπερπαραμαγνητική συνιστώσα του φάσματος εμφανίζει τιμές παραμέτρων Mössbauer παρόμοιες με αυτές που έχουν παρατηρηθεί για τις αντίστοιχες υπερπαραμαγνητικές συνιστώσες των δειγμάτων πριν την ανόπτηση σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλα αυτά στην περίπτωση όπου δεν εμφανίζεται μαγνητικός διαχωρισμός είναι δύσκολο να γίνει ασφαλής διαχωρισμός της διατεταγμένης από την άτακτηFePt φάση χρησιμοποιώντας αποκλειστικά τις IS τιμές, καθώς οι τιμές αυτές βρίσκονται εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος[239].

Η απουσία κορυφών περίθλασης στα διαγράμματα XRD των δειγμάτων μετά την ανόπτηση που να αντιστοιχούν στην άτακτη fcc φάση, υποδηλώνει πως και στα δύο δείγματα έλαβε χώρα μια αναδιοργάνωση της κρυσταλλικής δομής από την άτακτη fcc στην διατεταγμένη fct φάση κατά την ανόπτηση (βλέπε Σχήμα 2.1.2). Παρόλα αυτά ο βαθμός της κρυστάλλωσης στην FCT φάση δεν είναι πλήρης όπως προκύπτει και από τις τιμές της μοναδιαίας κυψελίδας και την σταθερά c/a και στα δύο δείγματα. Η απουσία υπερ-παραμαγνητικής συνιστώσας στο φάσμα των ελεύθερων νανοσωματιδίων που ελήφθησε σε θερμοκρασία δωματίου, επιβεβαιώνει πως τα νανοσωματίδια μετά την ανόπτηση αύξησαν το μέγεθός τους όπως άλλωστε προέκυψε και από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των δύο δειγμάτων. Όμως στην περίπτωση των υβριδικών υλικών η αύξηση αυτή (σε 11 από 4 nm) δεν είναι το ίδιο μεγάλη με την αντίστοιχη αύξηση που καταγράφεται στην περίπτωση των ελεύθερων νανοσωματιδίων (σε 13 από 4 nm), καταδεικνύοντας πως το ποσοστό αυτό των νανοσωματιδίων αν και εμφανίζεται από τα διαγράμματα XRD να έχει πλήρως αναδιαμορφωθεί στην fct φάση, περιόρισε την αύξηση του μεγέθους σε τέτοιο βαθμό ώστε να διατηρηθεί υπερπαραμαγνητικό σε θερμοκρασία δωματίου.

Πιστεύουμε πως η ίδια αιτία που δεν επιτρέπει στα κρυσταλλωμένα σε fcc νανοσωματίδια FePt να αναπτύξουν μαγνητικό διαχωρισμό στο φάσμα που ελήφθη στους 13K, είναι υπεύθυνη και για την υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά των ίδιων νανοσωματιδίων σε θερμοκρασία δωματίου καθώς αυτά έχουν αποκτήσει υψηλό βαθμό κρυστάλλωσης της fct δομής τους μετά την ανόπτηση. Η αιτία αυτή δεν μπορεί να είναι άλλη από την ακινητοποίησή τους με την μορφή μεμονωμένων σωματιδίων στο εξωτερικό των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων. Καθώς αυτά τα σωματίδια συναντώνται απομονωμένα μεταξύ τους, δεν υπάρχει επιπλέον διαθέσιμη μάζα σωματιδίων ώστε να αυξηθεί το μέγεθός τους κατά την διάρκεια της ανόπτησης επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την δομική ανακρυστάλλωση των σωματιδίων από την fcc στην fct φάση χωρίς αύξηση του μεγέθους τους. Όμως καθώς η συγκεκριμένη ανακρυστάλλωση δεν οδηγεί στον σχηματισμό μίας τέλειας τάξης (όπως προέκυψε και από τις μετρήσεις XRD), η τιμή της συνολικής σταθεράς μαγνητικής ανισοτροπίας τους δεν αυξάνεται όσο θα περιμέναμε για μια τέλεια διατεταγμένη τετραγωνική «σκληρά» μαγνητική φάση. Έτσι λόγω της απουσίας δια-σωματιδιακών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων για το συγκεκριμένο τμήμα του δείγματος, οι οποίες θα μπορούσαν να αυξήσουν την τιμή της συνολικής σταθεράς K, τα συγκεκριμένα σωματίδια εμφανίζουν υπερ-μαγνητικά φαινόμενα σε θερμοκρασία δωματίου. Αντίθετα, τα νανοσωματίδια που είναι ισχυρά ενωμένα μεταξύ τους (όπως είναι τα νανοσωματίδια που συναντώνται στο δείγμα των ελεύθερων νανοσσωματίδιων) είναι σε θέση να αυξήσουν το μέγεθός τους κατά την διάρκεια της ανόπτησης. Έτσι ενώ δεν καταγράφεται πλήρης ανακρυστάλλωση στην περίπτωσή τους, οι δια-σωματιδιακές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι παρούσες με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας αυξημένης μαγνητικά ανισοτροπικής σταθεράς η οποία σε συνδυασμό με την αύξηση του μεγέθους που παρουσιάζουν, οδηγεί στην εμφάνιση μαγνητικού διαχωρισμού στο φάσμα Mössbauer που ελήφθησε σε θερμοκρασία δωματίου.

Δ2.1.5 Μαγνητικές Μετρήσεις

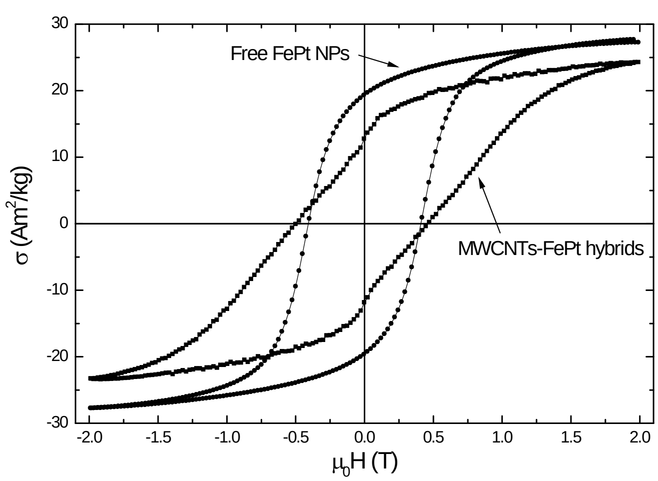
Οι μετρήσεις ισοθερμικής μαγνήτισης (σ) των ελεύθερων νανοσωματίδίων FePt και των υβριδικών MWCNTs-FePt υλικών πριν την ανόπτηση που ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (RT) και στους 77K παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.5.1. Οι καμπύλες καταδεικνύουν πως μόνο η «μαλακή» μαγνητικά fcc φάση είναι παρούσα στα δείγματα καθώς το συνεκτικό πεδίο είναι σχεδόν μηδενικό και στις δύο θερμοκρασίες. Επιπλέον, καταγράφεται μια διαφορά στο προφίλ των δυο καμπυλών τόσο στους 77K όσο και σε θερμοκρασία δωματίου. Οι καμπύλες μαγνήτισης που ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου χαρακτηρίζονται από μια μεγάλη γραμμική συμπεριφορά του σ σαν συνάρτηση του H. Δεν καταγράφεται κορεσμός για κανένα από τα δύο δείγματα σε αυτή την θερμοκρασία ενώ ο βρόγχος της γραμμικής συνεισφοράς είναι μεγαλύτερος για το δείγμα των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών. Αυτή η γραμμική εξάρτηση του σ, καταδεικνύει την εμφάνιση υπερπαραμαγνητικών φαινομένων και στα δύο δείγματα. Όμως ο μεγαλύτερος βρόγχος των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών καταδεικνύει μια μεγαλύτερη παραμαγνητική συνεισφορά σε σχέση με το δείγμα των ελεύθερων νανοσωματιδίων FePt.



<u>Σχήμα 2.1.5.1:</u> Μαγνητικές μετρήσεις των ελεύθερων νανοσωματιδίων FePt (Free FePt NPs) και των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών (MWCNTs-FePt hybrids) πριν την ανόπτηση σε θερμοκρασία δωματίου (a) και στους 77K (b).

Ένα μεγάλο λοιπόν ποσοστό του δείγματος αντιστοιχεί σε σωματίδια, η μαγνήτιση των οποίων είναι πολύ δύσκολο να κορεστεί ακόμα και για μεγάλες τιμές εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου. Αφού οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων διαδραματίζουν μεγάλο ρόλο στην μορφή της καμπύλης μαγνήτισης, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως στο δείγμα των υβριδικών υλικών οι δια-σωματιδιακές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικά ασθενέστερες σε σχέση με τις αντίστοιχες στο δείγμα των ελεύθερων νανοσωματίδιων. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων TEM και Mössbauer που αναλύθηκαν προηγούμενα και από τα οποία προήρθε πως ένα μεγάλο μέρος των νανοσωματίδιων FePt συναντάται με την μορφή μεμονωμένων σωματιδίων στα τοιχώματα των νανοσωλήνων, καταδεικνύοντας συμπεριφορά σχεδόν ταυτόσημη με αυτή ιδανικών μη-αλληλεπιδρώντων μαγνητικών μονάδων. Αυτό το φαινόμενο είναι ακόμα πιο έντονο στις καμπύλες μαγνήτισης που ελήφθησαν στους 77K. Η καμπύλη των ελεύθερων νανοσωματιδίων μεταξύ των οποίων δεν υπάρχουν απομονωμένα μη-μαγνητικά αλληλεπιδρώντα νανοσωματίδια εμφανίζει μια μεγάλη τάση για κορεσμό σε υψηλά μαγνητικά πεδία. Αντίθετα η καμπύλη μαγνήτισης των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών διατηρεί μια μεγάλη υπερπαραμαγνητική συνιστώσα. Η συμπεριφορά αυτή καταδεικνύει πως ακόμα και στους 77K, υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα καταγράφονται και εξακολουθούν να υφίστανται στα υβριδικά υλικά ενώ στα ελεύθερα σωματίδια έχουν σχεδόν εξαλειφθεί.

Οι μετρήσεις ισοθερμικής μαγνήτισης (σ) των ελέυθερων νανοσωματίδίων FePt και των υβριδικών MWCNTs-FePt υλικών μετά την ανόπτηση, που ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (RT) παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.5.2.



<u>Σχήμα 2.1.5.2:</u> Μετρήσεις μαγνήτισης σε θερμοκρασία δωματίου ελεύθερων νανοσωματιδίων FePt (Free FePt NPs) και των MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών (MWCNTs-FePt hybrids) μετά την ανόπτηση στους 700 °C.

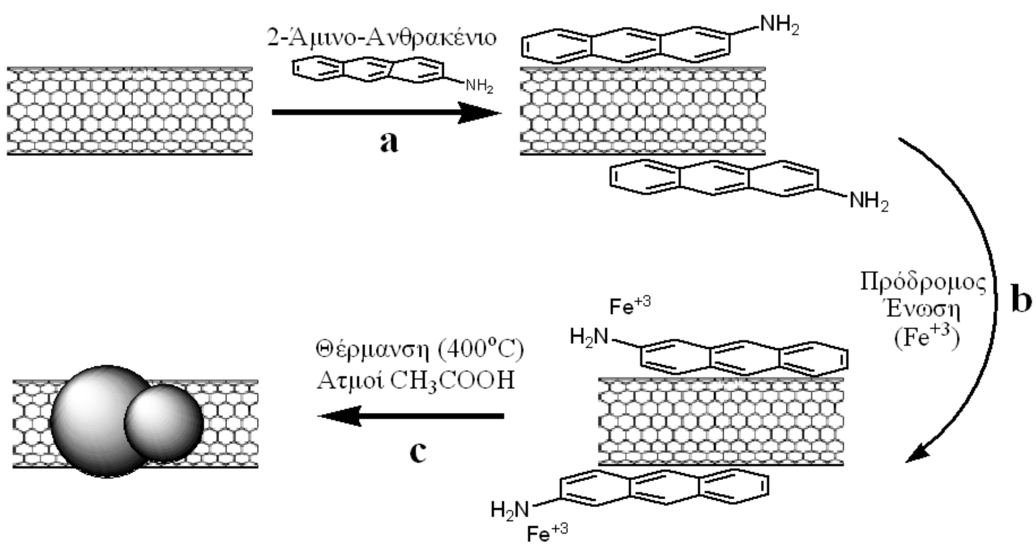
Από αυτές προκύπτει πως οι τιμές του συνεκτικού πεδίου είναι αυξημένες και για τα δυο δείγματα σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του πριν την ανόπτηση, γεγονός που καταδεικνύει πως έλαβε χώρα η ανακρυστάλωση από την fcc στην fct φάση. Οι τιμές του συνεκτικού πεδίου που υπολογίστηκαν από την μαθηματική σχέση ($\mu_0H_C^-$ + $\mu_0H_C^+$)/2) βρέθηκαν 0.41T για τα ελεύθερα νανοσωματίδια και 0.51T για τα υβριδικά υλικά. Αν και μια αύξηση της τάξης του ~ 25% καταγράφεται στην περίπτωση των υβριδικών υλικών, οι τιμές και των δύο δειγμάτων μετά την ανόπτηση είναι σημαντικά μικρότερες με τις αντίστοιχες τιμές που αναμένονται για τέτοιου είδους σωματίδια[244]. Αυτή η έλλειψη υψηλού συνεκτικού πεδίου είναι δυνατόν να αποδοθεί στην ατελή ανακρυστάλωση της fct δομής που παρατηρήθηκε και στα αποτελέσματα XRD (βλέπε Σχήμα 2.1.2). Ένα άλλο χαρακτηριστικό των καμπυλών μαγνήτισης του Σχήματος 2.1.5.2. είναι το ότι η καμπύλη των υβριδικών υλικών φαίνεται να αποτελείται από δύο συνιστώσες. Μια συνιστώσα της «σκληρής» μαγνητικά φάσης και μια δεύτερη συνιστώσα της «μαλακής» μαγνητικά φάσης η οποία και συνεισφέρει ουσιαστικά στην απότομη μείωση των τιμών της σ για τιμές μαγνητικού πεδίου κοντά στο μηδέν. Οι συνιστώσες αυτές είναι δυνατόν να προέρχονται από τα δύο διαφορετικά είδη νανοσωματιδίων του δείγματος. Η «σκληρή» μαγνητικά φάση προέρχεται από τα ελεύθερα νανοσωματίδια του δείγματος τα οποία έχουν αυξήσει το μέγεθός τους μετά την ανόπτηση και τα οποία έχουν αναπτύξει υψηλή τιμή συνεκτικού πεδίου χαρακτηριστική της fct φάσης. Η «μαλακή» μαγνητικά φάση προέρχεται από τα απομονωμένα νανοσωματίδια στο εξωτερικό των νανοσωλήνων τα οποία λόγω της υπερ-παραμαγνητικής φύσης τους εμφανίζουν μειωμένη τιμή συνεκτικού πεδίου, τέτοιας τάξης μεγέθους που καταγράφεται συχνά για υπερπαραμαγνητικά σωματίδια σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_B[242]. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μαγνήτισης για όλα τα υλικά πριν και μετά την ανόπτηση, βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το την περίθλαση ακτίνων-Χ, την φασματοσκοπία Mössbauer και την ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Δ2.1.6 Συμπεράσματα Σχόλια

Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος χρησιμοποιήθηκαν σαν νανοεκμαγεία για την διασπορά και ακινητοποίηση νανοσωματιδίων FePt. Τα προστατευμένα με οργανικές ενώσεις νανοσωματίδια FePt συνδέθηκαν με τους χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες. Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών στο εξωτερικό τους γραφιτικό τοίχωμα. Τα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν για πρώτη φορά υπέστησαν περαιτέρω ανόπτηση στους 700 ^{o}C με σκοπό τον σχηματισμό της $L1_o$ FePt φάσης. Οι μετρήσεις TEM των υβριδικών υλικών πριν την διαδικασία ανόπτησης κατέδειξαν πως τα νανοσωματίδια είχαν διασπαρθεί ομοιογενώς και μεμονωμένα στην εξωτερική επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων, ενώ λόγω της υψηλής κ.β. περίσσειας νανοσωματίδιων που χρησιμοποιήθηκε, ένα ποσοστό αυτών σχημάτισε αυτοργανούμενες δομές οι οποίες κατά περιοχές εμφάνιζαν μια περιορισμένη περιοδικότητα και οι οποίες αποτελούνταν από μεγάλο αριθμό νανοσωματιδίων ενωμένων μεταξύ τους. Οι μετρήσεις XRD αποκάλυψαν πως πριν την ανόπτηση δημιουργείται η φάση FePt τόσο στα ελεύθερα νανοσωματίδια όσο και στα υβριδικά υλικά, υιοθετεί την fcc κρυσταλλική δομή ενώ μετά την ανόπτηση μετασχηματίζεται στην fct $L1_o$ κρυσταλλική δομή τόσο στα ελεύθερα σωματίδια όσο και στα υβριδικά υλικά και μάλιστα με υψηλό ποσοστό κρυστάλλωσης. Αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων μετά την ανόπτηση καταγράφηκε τόσο στα ελεύθερα σωματίδια όσο και στα υβριδικά υλικά, με την τιμή της να είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των πρώτων. Η φασματοσκοπία Raman αποκάλυψε πως οι νανοσωλήνες άνθρακα «επιβίωσαν» από την θέρμανση που πραγματοποιήθηκε κατά την ανόπτηση περιορίζοντας την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων FePt που βρίσκονταν ακινητοποιημένα σε αυτούς. Από τις μετρήσεις Mössbauer προέκυψε πως περίπου το 40% των νανοσωματιδίων FePt στα υβριδικά υλικά πριν και μετά την ανόπτηση εμφανίζουν παραμαγνητική συμπεριφορά, υποδηλώνοντας πως ένα σημαντικό ποσοστό των νανοσωματίδιων παραμένει προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε περαιτέρω από μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων πριν και μετά την ανόπτηση, μετρήσεις οι οποίες αποκάλυψαν πως μετά την ανόπτηση το συνεκτικό πεδίο στην περίπτωση των υβριδικών υλικών υπερβαίνει το αντίστοιχο των ελεύθερων νανοσωματίδιων κατά ένα παράγοντα 1.25.

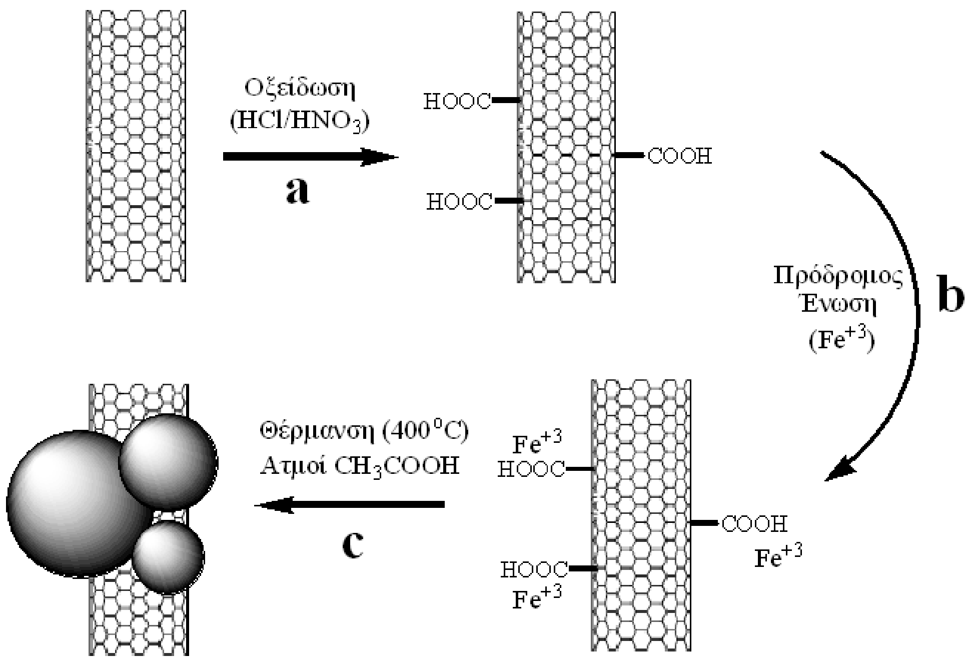
Δ2.2 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα-νάνοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου

Νανοσωλήνες άνθρακα μονού- (SWCNTs) και πολλαπλού-τοιχώματος (MWCNTs) χρησιμοποιήθηκαν σαν νάνο-εκμαγεία για την σύνθεση ενός εύρους υβριδικών νανοδομών αποτελούμενων από νανοσωλήνες άνθρακα και νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου (α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 και Fe_3O_4) μέσω μιας απλής και ευέλικτης μεθόδου σύνθεσης. Η στρατηγική που ακολουθήθηκε περιελάμβανε αρχικά την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με δύο εναλλακτικές μεθόδους. Στην πρώτη μέθοδο, SWCNTs τροποποιήθηκαν χημικά για πρώτη φορά με ένα νέο παράγωγο του ανθρακενίου, το 2-άμινο-ανθρακένιο, μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου π-π (Σχήμα 2.2.1a). Στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων SWCNTs που προέκυψαν, προσροφήθηκε υπό κατάλληλες συνθήκες και μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή/και επιλεκτικής χημικής συγγένειας, η πρόδρομος ένωση (ιόντα σιδήρου) για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων (Σχήμα 2.2.1b) και ακολούθησε προσρόφηση ατμών οξικού οξέος οι οποίοι δεσμεύονται από τα ιόντα σιδήρου προς την δημιουργία οξικού σιδήρου. Η σύνθεση των τελικών υβριδικών υλικών, πραγματοποιήθηκε (Σχήμα 2.2.1c) με θέρμανση στους 400 ^oC υπό διαφορετικές πλην όμως ελεγχόμενες συνθήκες (ατμόσφαιρα αργού ή αέρα) με αποτέλεσμα την επιλεκτική σύνθεση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των SWCNTs.



Σχήμα 2.2.1 : Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου σύνθεσης των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων με 2-άμινο-ανθρακενίο νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος.

Στην δεύτερη μέθοδο, SWCNTs και MWCNTs τροποποιήθηκαν χημικά με χρήση μίγματος διαλυμάτων ισχυρών οξέων (Σχήμα 2.2.2a). Στις χημικά τροποποιημένες επιφάνειες των νανοσωλήνων, προσροφήθηκαν υπό κατάλληλες συνθήκες ιόντα σιδήρου (Σχήμα 2.2.2b) και ακολούθησε προσρόφηση ατμών οξικού οξέος οι οποίοι δεσμεύονται από τα ιόντα σιδήρου προς την δημιουργία οξικού σιδήρου. Τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου συντέθηκαν στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και πάλι με θέρμανση στους 400 ^{o}C υπό ελεγχόμενες συνθήκες (ατμόσφαιρα αργού ή αέρα ενώ στην περίπτωση των MWCNTs αξιολογήθηκε επιπλέον και ατμόσφαιρα οξυγόνου) (Σχήμα 2.2.2c).

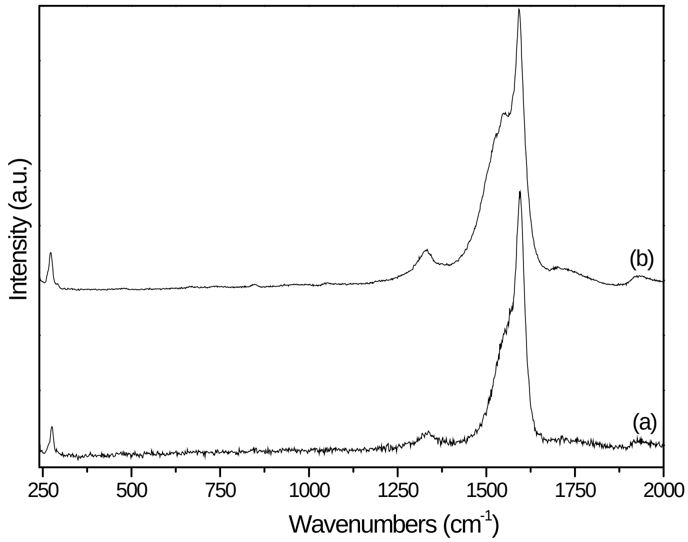


<u>Σχήμα 2.2.2 :</u> Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου σύνθεσης των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων με διαλύματα οξέων νανοσωλήνων άνθρακα

Τα τελικά υβριδικά υλικά νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν διεξοδικά χρησιμοποιώντας φασματοσκοπίες Raman και Mössbauer, μαγνητικές μετρήσεις καθώς και μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ.

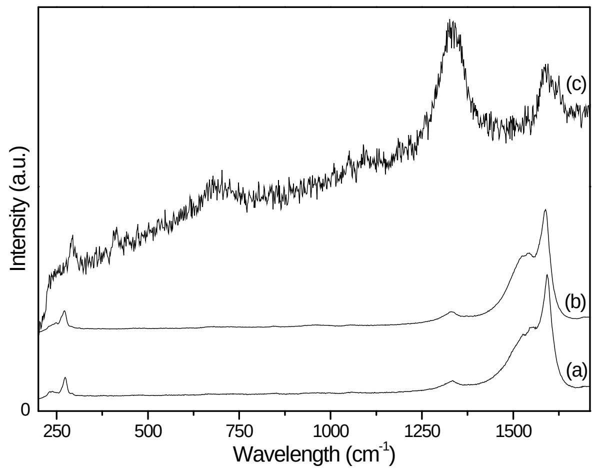
Δ2.2.1 Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman των αρχικών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (Pristine-SWCNTs) και των χημικά τροποποιημένων με το 2-άμινο-ανθρακένιο (Anthracene-SWCNTs) παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.1.1. Η ζώνη G αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα του τύπου E_{2g}, ενώ η D ζώνη οφείλεται στην αταξία των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα ή στην παρουσία sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, χαρακτηριστικών της παραμόρφωσης του εξαγωγικού γραφιτικού πλέγματος στα κυρτά φύλλα γραφίτη ή/και στα άκρα των νανοσωλήνων[194-196]. Επιπλέον καταγράφεται διαχωρισμός της G ζώνης σε δύο επί μέρους συνιστώσες, την ω^+_G (σε υψηλότερη συχνότητα) και την ω^-_G (σε χαμηλότερη συχνότητα) καθώς και κορυφές που οφείλονται σε απόλυτα συμμετρικές δονήσεις της ομάδας A_{1G} σύμφωνα με τις οποίες τα άτομα άνθρακα του γραφιτικού πλέγματος δονούνται με την ίδια φάση κατά μήκος της ακτινικής διεύθυνσης του νανοσωλήνα (Radial Breathing Mode ή αλλιώς RBM)[203, 204]. Οι επιπλέον αυτές κορυφές καταγράφονται στις περιπτώσεις νανοσωλήνων μικρής διαμέτρου[199] και μικρού αριθμού γραφιτικών τοιχωμάτων[200-202] όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος που χρησιμοποιήθηκαν. Η συχνότητα εμφάνισης των RBM δονήσεων συνδέεται άμεσα με την διάμετρο των νανοσωλήνων ($\omega_{RBM} = (A/d_t) + B$, όπου A,B είναι παράμετροι που προσδιορίζονται πειραματικά, d_t η διάμετρος των CNTs ενώ ω_{RBM} η συχνότητα που καταγράφεται η εκάστοτε κορυφή)[205, 206]. Οι λόγοι των σχετικών εντάσεων της συνιστώσας ω_G^+ προς την D ζώνη (ω_G^+/D) και της συνιστώσας ω_G^+ προς την συνιστώσα ω_G^- (ω_G^+/ ω_G^-) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση του βαθμού της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των SWCNTs με χρήση πολυαρωματικών οργανικών ενώσεων[245-247]. Στην περίπτωση των αρχικών νανοσωλήνων άνθρακα οι τιμές των σχετικών εντάσεων ω_G^+/D και ω_G^+/ ω_G^- υπολογίστηκαν σε 14.7 και 1.85 αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές στην περίπτωση των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων διαφοροποιούνται σημαντικά. Αναλυτικότερα η τιμή του λόγου ω_G^+/D υπολογίστηκε σε 7.2 ενώ αυτή του λόγου ω_G^+/ ω_G^- σε 1.59. Η μείωση που καταγράφεται στις τιμές των λόγων των σχετικών εντάσεων των Anthracene-SWCNTs είναι ενδεικτική της επιτυχούς χημικής τροποποίησης. Επιπλέον η καταγραφή των χαρακτηριστικών RBM κορυφών στην περίπτωση των Anthracene-SWCNTs επιβεβαιώνει την παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος μεταξύ αυτών.



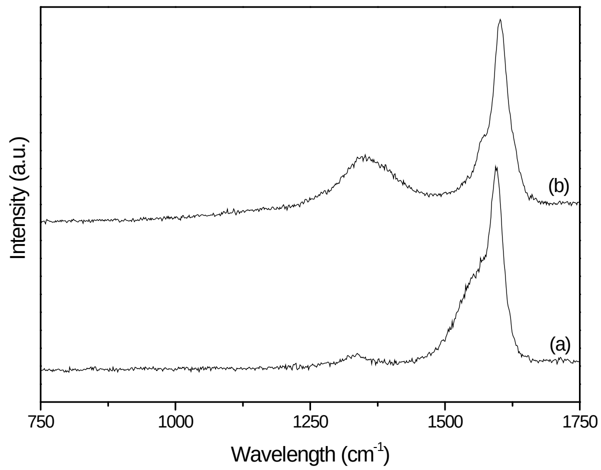
<u>Σχήμα 2.2.1.1</u> Φάσματα Raman των Pristine-SWCNTs (a) και των Anthracene-SWCNTs (b) υλικών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η σύνθεση των τελικών υβριδικών υλικών, πραγματοποιήθηκε με θέρμανση των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων SWCNTs στους οποίους είχε προηγούμενα προσροφηθεί υπό κατάλληλες συνθήκες στην αρχή η πρόδρομος ένωση (ιόντα σιδήρου) για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων και στη συνέχεια ατμοί οξικού οξέος προς την δημιουργία οξικού σιδήρου. Στο Σχήμα 2.2.1.2 παρατίθενται τα φάσματα Raman των Anthracene-SWCNTs και των τελικών υβριδικών υλικών που προέκυψαν μετά την θέρμανση των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων στην επιφάνεια των οποιών έχει δεσμευτεί οξικός σίδηρος στους 400 ^{o}C σε ατμόσφαιρα αργού (Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon) και στον αέρα (Anthracene-SWCNTs-Fe-Air). Στην περίπτωση όπου η θέρμανση πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα αργού, δεν καταγράφεται καμία ουσιαστική διαφοροποίηση του φάσματος Raman, των τελικών υβριδικών υλικών. Η καταγραφή των D και G κορυφών καθώς και των RBM δονήσεων αποδυκνύει πως οι νανοσωλήνες παρέμειναν ουσιαστικά άθικτοι κατά την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων λόγω της αδρανούς ατμόσφαιρας (αργού) που πραγματοποιήθηκε η τελευταία. Στην περίπτωση των υβριδικών υλικών τα οποία προέκυψαν μετά από θέρμανση στους 400 ^{o}C στον αέρα το προφίλ του φάσματος Raman παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις. Συγκεκριμένα, η μείωση της έντασης της G ζώνης καθώς και η σημαντική αύξηση της έντασης της D, υποδεικνύουν πως η θέρμανση του συστήματος νανοσωλήνων άνθρακα-προδρόμου ένωσης στους 400 ^{o}C, οδήγησε στην καταστροφή ενός σημαντικού ποσοστού των νανοσωλήνων λόγω θερμικής οξείδωσης.



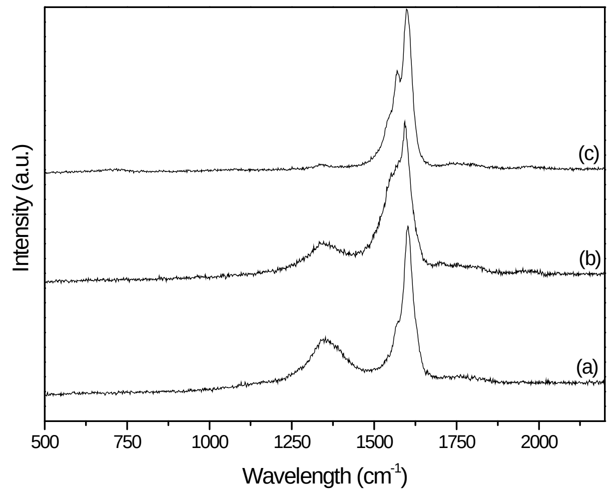
Σχήμα 2.2.1.2. Φάσματα Raman των Anthracene-SWCNTs (a), των Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon (b) και Anthracene-SWCNTs-Fe-Air (c) υλικών

Η προσρόφηση της προδρόμου ένωσης στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος πραγματοποιήθηκε και μέσω μιας εναλλακτικής μεθόδου χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων. Αυτή περιελάμβανε την ομοιοπολική χημική τροποποίηση της γραφιτικής επιφάνειας των νανοσωλήνων μέσω οξείδωσης με χρήση ισχυρών οξέων. Τα φάσματα Raman των αρχικών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (Pristine-SWCNTs) και των χημικά τροποποιημένων μέσω ομοιοπολικών αντιδράσεων (Acids-SWCNTs) παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.1.3. Στο φάσμα των Acids-SWCNTs καταγράφονται οι δυο χαρακτηριστικές γραφιτικές D και G ζώνες, με το προφίλ της D ζώνης να παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερο πλάτος σε σχέση με αυτό των αρχικών νανοσωλήνων. Ο λόγος των σχετικών εντάσεων της συνιστώσας της G προς την D ζώνη (I_G/I_D) υπολογίστηκε σε 3.1 έναντι 14.7 που βρέθηκε στην περίπτωση των αρχικών νανοσωλήνων. Η μείωση αυτή αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην δραστική αύξηση του ποσοστού των sp^3 υβριδισμένων ατόμων ως αποτέλεσμα της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών στην επιφάνεια ή/και στα άκρα των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος[248, 249].



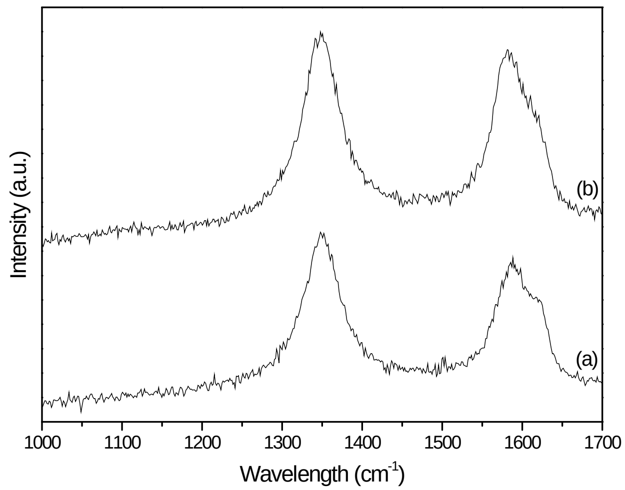
Σχήμα 2.2.1.3 : Φάσματα Raman των Pristine-SWCNTs (a) και των Acids-SWCNTs (b) υλικών

Η σύνθεση των τελικών υβριδικών υλικών όπως και προηγούμενα έτσι και στην περίπτωση των Acids-SWCNTs, πραγματοποιήθηκε με θέρμανση στους 400 ^{o}C υπό δύο διαφορετικές συνθήκες (αργού και αέρα) των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων SWCNTs στους οποίους είχε προηγούμενα προσροφηθεί υπό κατάλληλες συνθήκες η οξικός σίδηρος για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων. Στο Σχήμα 2.2.1.4 παρατίθενται τα φάσματα Raman των Acids-SWCNTs και των τελικών υβριδικών υλικών που προέκυψαν μετά την θέρμανση των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων και της προδρόμου ένωσης στους 400 ^{o}C σε ατμόσφαιρα αργού (Acids-SWCNTs-Fe-Argon) και στον αέρα (Acids-SWCNTs-Fe-Air). Στα τελικά υβριδικά υλικά που προέκυψαν μετά την θέρμανση στους 400 ^{o}C, η καταγραφή των χαρακτηριστικών D και G κορυφών αποδεικνύει πως μεταξύ αυτών εξακολουθούν να συνυπάρχουν νανοσωλήνες άνθρακα. Ο επίσης χαρακτηριστικός διαχωρισμός της G ζώνης σε δύο συνιστώσες[200-202] καταδεικνύει πως πρόκειται για τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος. Μάλιστα και στις δύο περιπτώσεις καταγράφεται μείωση της έντασης της D ζώνης πιθανότατα λόγω επιλεκτικής θερμικής απομάκρυνσης των χημικών ομάδων που είχαν εισαχθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων.



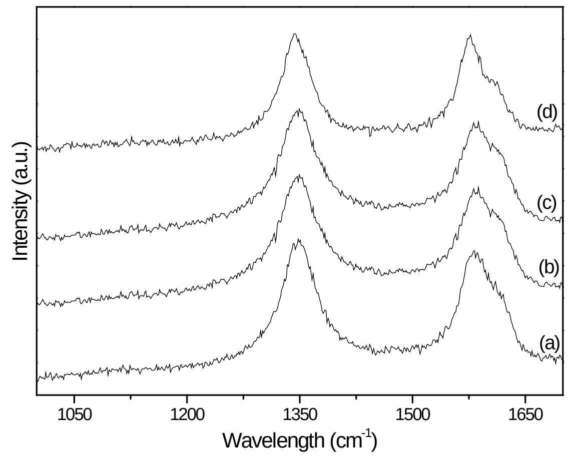
Σχήμα 2.2.1.4 : Φάσματα Raman των Acids-SWCNTs (a), των Acids-SWCNTs-Fe-Argon (b) και των Acids-SWCNTs-Fe-Air (c) υλικών

Τα φάσματα Raman των αρχικών νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (Pristine-MWCNTs) και των χημικά τροποποιημένων (Acids-MWCNTs) παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.1.5. Από την ανάλυση των φασμάτων δεν προέκυψε ουσιαστική διαφοροποίηση του λόγου των σχετικών εντάσεων (I_G/I_D) πριν και μετά την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα η τιμή του λόγου I_G/I_D στους Acids-MWCNTs ματαβλήθηκε από 1.19 σε 1.30 που βρέθηκε στους Pristine-MWCNTs. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνήθης στις περιπτώσεις ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, καθότι η χημική τροποποίηση δεν προκαλεί καμία δραματική αύξηση του ποσοστού των sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα λόγω του ότι λαμβάνει χώρα κυρίως στο εξωτερικό γραφιτικό τοίχωμα. Εξάλλου εκτός της παρουσίας των sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, συνεισφορά στον σχηματισμό της η D ζώνης έχει και ο άμορφος άνθρακας ο οποίος απομακρύνθηκε σε μεγάλο ποσοστό με την χρήση των ισχυρών διαλυμάτων οξέων που χρησιμοποιήθηκαν για την χημική τροποποίηση. Ως αποτέλεσμα, η όποια αύξηση της έντασης της D ζώνης λόγω χημικής τροποποίησης εξαλείφεται από την ταυτόχρονη μείωση της έντασης που λαμβάνει χώρα λόγω της απομάκρυνσης του άμορφου άνθρακα[210, 211].



<u>Σχήμα 2.2.1.5 :</u> Φάσματα Raman των Pristine-MWCNTs (a) και των Acids-MWCNTs (b)

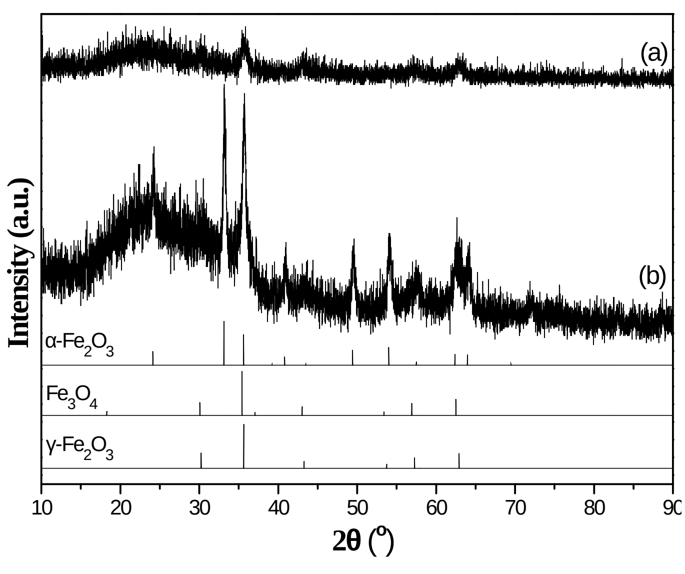
Λόγω της μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας που εμφανίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος ως αποτέλεσμα της δομής τους, αξιολογήθηκαν ως νάνο-εκμαγεία για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου εκτός από ατμόσφαιρα αργού και αέρα και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Τα φάσματα Raman των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων (Acids-MWCNTs) καθώς και τα αντίστοιχα φάσματα των τελικών υβριδικών υλικών που συντέθηκαν σε ατμόσφαιρα αργού (Acid-MWCNTs-Fe-Argon), αέρα (Acid-MWCNTs-Fe-Air) και οξυγόνου (Acid-MWCNTs-Fe-Oxygen) παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.1.6. Σε όλα τα φάσματα μετά την θέρμανση στους 400 ^{o}C για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων, καταγράφονται οι δύο χαρακτηριστικές γραφιτικές D και G ζώνες, χωρίς ουσιαστικές διαφοροποιήσεις στις τιμές του λόγου των σχετικών τους εντάσεων σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του λόγου των Acids-SWCNTs υλικών (1.19). Αναλυτικότερα, η τιμή του λόγου I_D/I_G βρέθηκε ίση με 1.21, 1.22 και 1.11 στις περιπτώσεις των Acid-MWCNTs-Fe-Argon, Acid-MWCNTs-Fe-Air και Acid-MWCNTs-Fe-Oxygen υλικών αντίστοιχα. Η εμφάνιση των γραφιτικών ζωνών επιβεβαιώνει την παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος μεταξύ των τελικών υβριδικών υλικών χωρίς αλλοίωση της γραφιτικής τους δομής.



Σχήμα 2.2.1.6 : Φάσματα Raman των Acid-MWCNTs (a), Acid-MWCNTs-Fe-Argon (b), Acid-MWCNTs-Fe-Air (c) και των Acids-MWCNTs-Fe-Oxygen (d)

Δ2.2.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

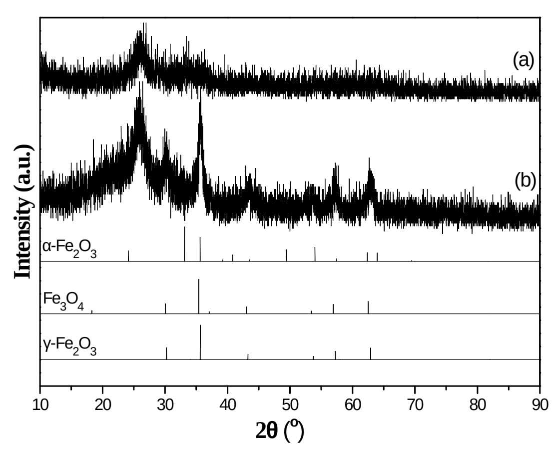
Προκειμένου να προσδιοριστούν οι κρυσταλλικές φάσεις που συνυπάρχουν στα τελικά υβριδικά υλικά μετά την θέρμανση στους 400 ^oC, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ. Τα διαγράμματα XRD των υβριδικών υλικών Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon και Anthracene-SWCNTs-Fe-Air παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.2.1.



Σχήμα 2.2.2.1 : Διαγράμματα Περίθλασης ακτίνων-Χ των υβριδικών υλικών Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon (a) και Anthracene-SWCNTs-Fe-Air (b)

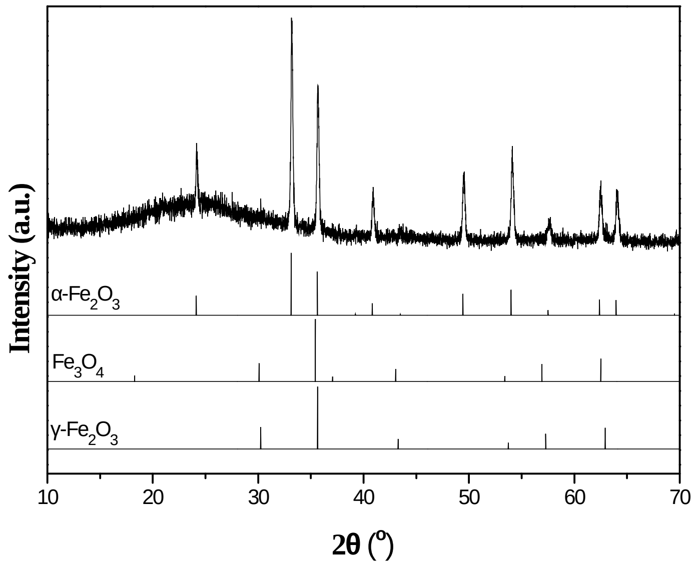
Στην περίπτωση ανάπτυξης των σωματιδίων με θέρμανση των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων και της προδρόμου ένωσης σε ατμόσφαιρα αργού (δείγμα Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon), καταγράφηκε μια ευρεία ανάκλαση σε γωνία 35.7^o. Η γωνία 2θ στην οποία καταγράφηκε η εμφάνιση αποδίδεται στον σχηματισμό νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 ή Fe_3O_4[250]. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής φάσης που δημιουργήθηκε (γ-Fe_2O_3 ή Fe_3O_4) δεν είναι δυνατός με την χρήση αποκλειστικά διαγραμμάτων ακτίνων-Χ λόγω του γεγονότος ότι οι δύο πιθανές φάσεις έχουν παρόμοια διαγράμματα. Ασφαλή συμπεράσματα θα εξαχθούν με χρήση της φασματοσκοπίας Mössbauer που αναλύεται παρακάτω. Αντίθετα στην περίπτωση όπου η ανάπτυξη των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με θέρμανση των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων και της προδρόμου ένωσης στον αέρα (δείγμα Anthracene-SWCNTs-Fe-Air), καταγράφηκαν δύο ισχυρές ανακλάσεις σε γωνίες 33.1^o και 35.7^o. Οι γωνίες 2θ όπου καταγράφεται η εμφάνιση των δύο αυτών κύριων ανακλάσεων είναι χαρακτηριστικές του σχηματισμού α-Fe_2O_3. Το μικρό πλάτος των κορυφών περίθλασης αυτής της φάσης, υποδεικνύει ότι αποτελείται από σωματίδια σχετικά μεγάλου μεγέθους και σε κάθε περίπτωση όχι νανοσωματιδίων. Επιπλέον, καταγράφεται μια ανάκλαση σε γωνία 2θ≈57.5^o, η οποία είναι χαρακτηριστική είτε του γ-Fe_2O_3 είτε του Fe_3O_4. Η συγκεκριμένη ανάκλαση εμφανίζει σχετικά μεγάλο πλάτος και με χρήση της μεθόδου Scherrer για την κορυφή αυτή, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων της φάσης γ-Fe_2O_3 ή Fe_3O_4 εκτιμήθηκε σε 9 nm.

Τα διαγράμματα XRD των υβριδικών υλικών Acids-MWCNTs-Fe-Argon και Acids-MWCNTs-Fe-Air που προέκυψαν από θέρμανση της προδρόμου ενώσεως και των χημικά τροποποιημένων με διαλύματα οξέων MWCNTs, παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.2.2.



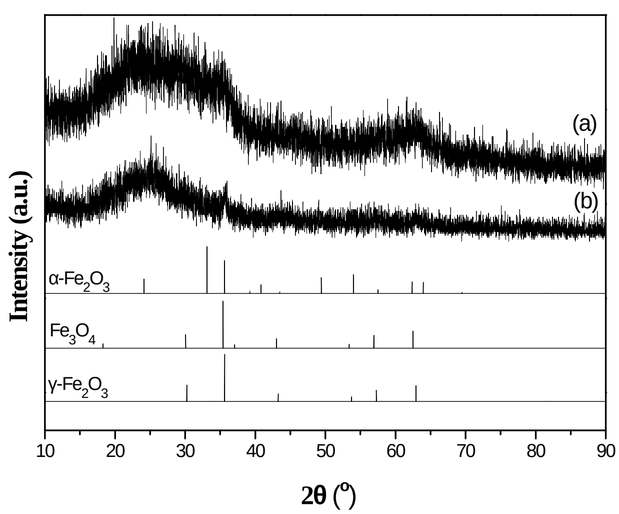
Σχήμα 2.2.2.2 :Διαγράμματα Περίθλασης ακτίνων-Χ των υβριδικών υλικών Acids-MWCNTs-Fe-Air (a) και Acids-MWCNTs-Fe-Argon (b)

Από το Σχήμα 2.2.2.2 προκύπτει, πως όταν η ανάπτυξη των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με θέρμανση των χημικά τροποποιημένων με διαλύματα οξέων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος και της προδρόμου ένωσης σε ατμόσφαιρα αέρα (δείγμα Acids-MWCNTs-Fe-Air), δεν καταγράφηκε ευκρινώς καμία χαρακτηριστική ανάκλαση εκτός της 002 γραφιτικής ανάκλασης σε γωνία ~26^o προερχόμενη από την γραφιτική δομή των νανοσωλήνων. Αντίθετα στην περίπτωση όπου η ανάπτυξη των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με θέρμανση των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων και της προδρόμου ένωσης σε ατμόσφαιρα αργού (δείγμα Acids-MWCNTs-Fe-Argon), εκτός της 002 γραφιτικής ανάκλασης καταγράφηκαν μια ισχυρή ανάκλαση σε γωνία 35.7^o και μια λιγότερη ισχυρή ανάκλαση σε γωνία ~30^o. Οι γωνίες 2θ στις οποίες καταγράφηκε η εμφάνιση των δυο αυτών κορυφών αποδίδονται στις 220 και 311 ανακλάσεις, είναι χαρακτηριστικές είτε του γ-Fe_2O_3 είτε του Fe_3O_4. Ο ακριβής προσδιορισμός της κρυσταλλικής φάσης που δημιουργήθηκε θα πραγματοποιηθεί με χρήση της φασματοσκοπίας Mössbauer που περιγράφεται παρακάτω (βλέπε παράγραφο Δ2.2.3) ενώ με χρήση της εξίσωσης Scherrer το μέγεθος των σωματιδίων εκτιμήθηκε σε 14.3 nm. Το διάγραμμα XRD των υβριδικών υλικών Acids-MWCNTs-Fe-Oxygen που προέκυψαν μετά από θέρμανση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου της προδρόμου ενώσεως και των χημικά τροποποιημένων MWCNTs, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.4.3. Επιλέχθηκε να αξιολογηθεί για την ανάπτυξη των σωματιδίων και η ατμόσφαιρα οξυγόνου, λόγω της θερμικά σταθερότερης γραφιτικής δομής του συγκεκριμένου είδους νανοσωλήνων η οποία αποτρέπει την θερμική οξείδωσή τους κατά την θέρμανσή στους 400 ^oC. Στο διάγραμμα XRD των τελικών υβριδικών υλικών Acids-MWCNTs-Fe-Oxygen διακρίνονται καθαρά οι οξείες κορυφές σε γωνίες ~24^o, ~33.2^o, ~35.7^o, ~49.5^o και ~54^o που αντιστοιχούν στις κύριες χαρακτηριστικές ανακλάσεις του α-Fe_2O_3. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer εκτιμήθηκε το μέσο μέγεθος των σωματιδίων και βρέθηκε ίσο με 126 nm.



Σχήμα 2.2.2.3 :Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των τελικών υβριδικών υλικών Acids-MWCNTs-Fe-Oxygen

Στο Σχήμα 2.2.2.4. παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των τελικών υβριδικών υλικών Acids-SWCNTs-Fe-Air και Acids-SWCNTs-Fe-Argon που προέκυψαν από θέρμανση της προδρόμου ενώσεως και των χημικά τροποποιημένων με διαλύματα οξέων SWCNTs.



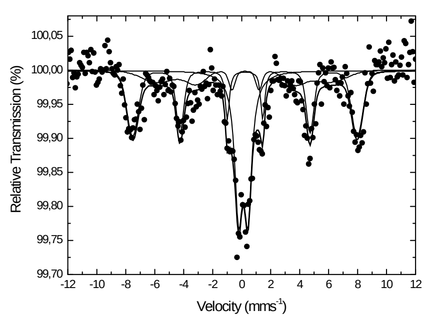
Σχήμα 2.2.2.4 :Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των τελικών υβριδικών υλικών Acids-SWCNTs-Fe-Air (a) και Acids-SWCNTs-Fe-Argon (b)

Στην περίπτωση των υβριδικών υλικών Acids-SWCNTs-Fe-Air δεν είναι δυνατόν να διακριθούν οι κύριες χαρακτηριστικές ανακλάσεις των οξειδίων του σιδήρου μεταξύ

30^o και 40^o λόγω του υψηλού θορύβου που καταγράφεται στο διάγραμμα XRD στο συγκεκριμένο εύρος γωνιών. Ανάλογα αποτελέσματα καταγράφονται και στο διάγραμμα των Acids-SWCNTs-Fe-Argon υλικών, με μόνο μία ανάκλαση σε γωνία ~35.6^o να διακρίνεται ευκρινώς. Η ανάκλαση αυτή είναι χαρακτηριστική τόσο της γ-Fe_2O_3 όσο και της Fe_3O_4 φάσης με τον ακριβή προσδιορισμό να πραγματοποιείται με φασματοσκοπία Mössbauer (βλέπε παράγραφο Δ2.2.3), ενώ με χρήση της εξίσωσης Scherrer, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που συντέθηκαν εκτιμήθηκε σε 27 nm.

Δ2.2.3 Φασματοσκοπία Mössbauer

Το φάσμα Mössbauer του δείγματος Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon (Σχήμα 2.2.3.1) σε θερμοκρασία δωματίου αποκαλύπτει την παρουσία μαγνητικών και υπεπαραμαγηντικών συνιστωσών. Οι παράμετροι Mössbauer για το συγκεκριμένο δείγμα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.3, αντιστοιχούν σε τρισθενή ιόντα σιδήρου που συναντώνται σε περιβάλλον οξυγόνου. Το αποτέλεσμα αυτό σε συνδυασμό με τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ του ιδίου δείγματος μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι φάσεις του Fe στο δείγμα αφορούν οξείδια του τύπου $Fe_{3-X}O_4$ δηλαδή στοιχειομετρίες μεταξύ Fe_3O_4 (x = 0) και Fe_2O_3 (x = 1/3). Η στοιχειομετρία της φάσης του Fe στο δείγμα αυτό βρίσκεται πολύ πλησιέστερα σε αυτή του μαγκεμίτη λόγω της αποκλειστικής παρουσίας Fe^{3+}. Η εμφάνιση παραμαγνητικής συνιστώσας (εμβαδού απορρόφησης ~ 37%), αλλά και οι σχετικά χαμηλές τιμές υπέρλεπτων μαγνητικών πεδίων (MF) σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του *bulk* υλικού υποδεικνύουν την παρουσία σωματιδίων νανομετρικών διαστάσεων τα οποία εμφανίζουν κατανομή μεγεθών. Η υπερπαραμαγνητική συνιστώσα αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια με τα μικρότερα μεγέθη ενώ οι μαγνητικές συνιστώσες σε σωματίδια με σχετικά μεγαλύτερο μέγεθος.



<u>Σχήμα 2.2.3.1:</u> Φάσμα Mössbauer του δείγματος Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon

<u>Πίνακας 2.2.3</u> : Παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσομοίωση των αντίστοιχων φασμάτων.

Δείγμα	T (K)	I.S. Fe (mm/s)	Γ/2 (mm/s)	Q.S./2ε (mm/s)	M.F. kG	Spread (kG or mm/s)	Area (%)
Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon	300	0.33	0.15	-0.01	482	21	42
		0.22	0.32	0.65	0	0	37
		0.31	0.08	-0.11	366	71	21
Anthracene-SWCNTs-Fe-Air	300	0.38	0.14	-0.21	521	6	42
		0.34	0.13	-0.18	491	22	12
		0.38	0.35	-0.20	365	137	14
		0.33	0.35	0.70	0	0	32
Acids-SWCNTs-Fe-Air	300	0.35	0.25	0.77	0	0.17	100
	77	0.48	0.37	0.86	0	0.10	100
Acids-SWCNTs-Fe-Argon	300	0.37	0.24	0.90	0	0.25	70
		0.36	0.19	-0.19	501	22	15
		0.35	0.14	-0.23	334	108	15
	77	0.50	0.21	0.92	0	0.36	68
		0.47	0.27	0.00	526	14	21
		0.45	0.14	-0.01	363	105	11
Acids-MWCNTs-Fe-Argon	300	0.33	0.20	-0.01	486	13	29
		0.36	0.30	0.01	450	4	9
		0.36	0.37	-0.07	417	32	19
		0.35	0.20	0.18	224	166	35
		0.40	0.23	0.79	0	0.35	8
Acids-MSWCNTs-Fe-Oxygen	300	0.39	0.14	-0.20	520	8	94
		0.41	0.32	0.79	0	0	6
Acids-MSWCNTs-Fe-Air	300	0.36	0.18	0.77	0	0.24	100
	77	0.49	0.20	0.84	0	0.42	100

I.S.: Ισομερής μετατόπισης ως προς μεταλλικό Fe σε θερμοκρασία δωματίου

Γ/2: 1/2 του πλάτους των γραμμών απορρόφησης

Q.S.: Τετραπολική διάσπαση (παραμαγνητικές συνιστώσες), 2ε: τετραπολική μετατόπιση (μαγνητικές συνιστώσες)

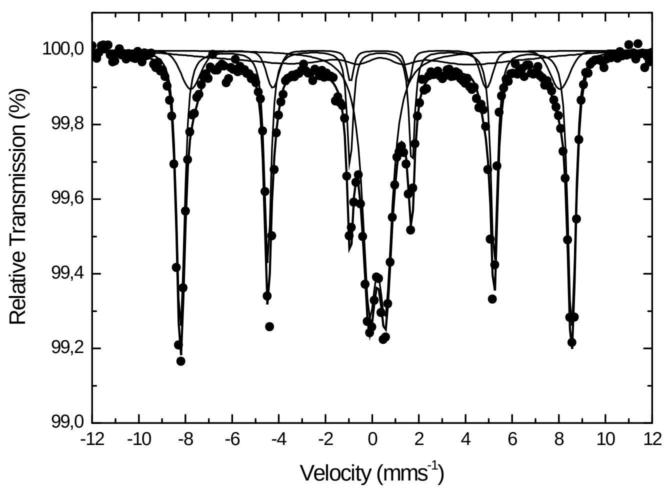
M.F.: Υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο

Spread: διασπορά του υπέρλεπτου μαγνητικό πεδίου (M.F. Για μαγνητικές συνιστώσες σε kG) ή της τετραπολικής διάσπασης Q.S. (για παραμαγνητικές συνιστώσες σε mm/s)

Area: Εμβαδόν απορρόφησης

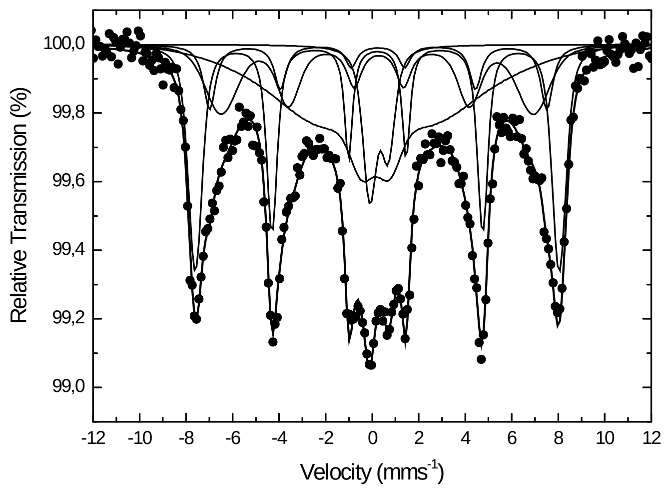
Σφάλματα: ±0.01 mm/s για I.S., Γ/2, Q.S. και 2ε, ±5 kG για M.F. και ±5% για Area

Το φάσμα Mössbauer του δείγματος Anthracene-SWCNTs-Fe-Air (Σχήμα 2.2.3.2) αποτελείται από έναν συνδυασμό τριών μαγνητικών και μιας υπερπαραμαγνητικής συνιστωσών. Η μία εκ των τριών μαγνητικών συνιστωσών παρουσιάζει πολύ λεπτές γραμμές απορρόφησης (μικρή τιμή Γ/2 στον Πίνακα 2.2.3 και μικρή τιμή διασποράς). Αυτό το αποτέλεσμα σημαίνει ότι η συνιστώσα αυτή αντιστοιχεί σε *bulk* σωματίδια. Οι τιμές των υπολοίπων παραμέτρων Mössbauer της συνιστώσας αυτής (Πίνακας 2.2.3) υποδεικνύουν ότι αντιστοιχεί σε α-Fe_2O_3, όπως προέκυψε και από την ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ. Οι υπόλοιπες δύο μαγνητικές συνιστώσες και η υπερπαραμαγνητική συνιστώσα, αντιστοιχούν σε ιόντα Fe^{3+} με τα ίδια χαρακτηριστικά που διαπιστώθηκαν για το δείγμα Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon. Αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ, στα οποία εκτός της παρουσίας *bulk* α-Fe_2O_3, διαπιστώθηκε και η παρουσία νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 ή Fe_3O_4. Η αποκλειστική παρουσία Fe^{3+} για τις συνιστώσες αυτές, υποδεικνύει οτι η στοιχειομετρία των νανοσωματιδίων είναι κοντά στο γ-Fe_2O_3.



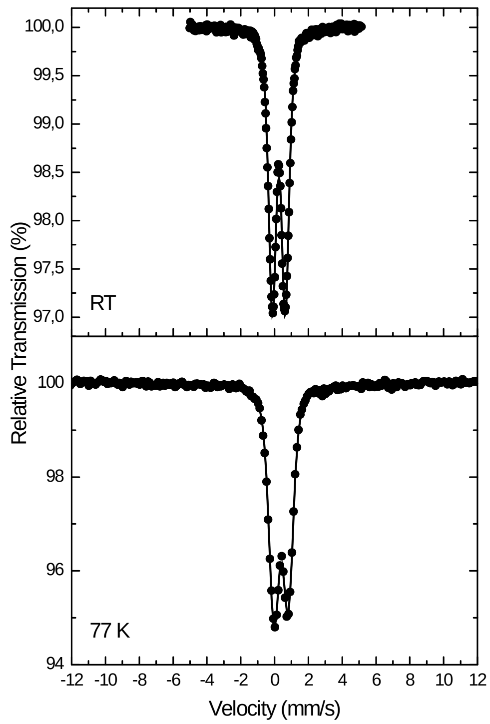
<u>Σχήμα 2.2.3.2:</u> Φάσμα Mössbauer του δείγματος Anthracene-SWCNTs-Fe-Air

Το φάσμα του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Argon (Σχήμα 2.2.3.3) παρουσιάζει διαπλατισμένες γραμμές απορρόφησης και μπορεί να προσαρμοστεί με την χρήση ενός συνδιασμού τεσσάρων μαγνητικών και μιας υπερπαραμαγηντικής συνιστώσας. Οι ισομερείς μετατοπίσεις όλων των συνιστωσών αντιστοιχούν σε ιόντα Fe^{3+}. Το σχήμα του φάσματος Mössbauer και οι παράμετροι Mössbauer (Πίνακας 2.2.3) των μαγνητικών συνιστωσών καθώς και της υπερπαραμαγνητικής συνιστώσας, υποδεικνύουν ότι η φάση που εμπεριέχει σίδηρο αντιστοιχεί σε νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3 τα οποία παρουσιάζουν μια κατανομή μεγεθών. Το γεγονός ότι η υπερπαραμαγνητική συνιστώσα καλύπτει μόνο 8% του συνολικού εμβαδού απορρόφησης του φάσματος υποδεινκύει ότι το μέσο μέγεθος των σωματίων είναι μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα μεγέθη των δειγμάτων Anthracene-SWCNTs-Fe-Air και Anthracene-SWCNTs-Fe-Argon για τα οποία καταγράφηκε μεγαλύτερο εμβαδό απορρόφησης της υπερπαραμαγνητικής συνιστώσας. Το τελευταιο βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα συμπεράσματα από την ανάλυση των ακτίνων-Χ.



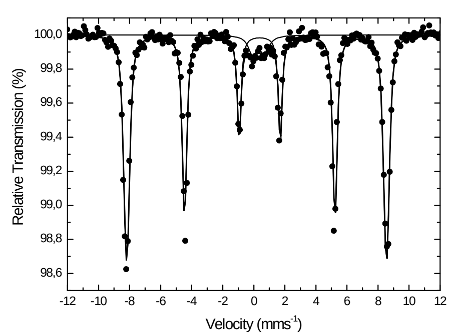
<u>Σχήμα 2.2.3.3:</u> Φάσμα Mössbauer του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Argon

Φάσματα Mössbauer του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Air ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (Σχήμα 2.2.3.4). Και τα δύο φάσματα μπορούν να αναλυθούν με την χρήση μιας παραμαγνητικής συνιστώσας με τετραπολικό διαχωρισμό. Η ισομερής μετατόπιση και στις δύο θερμοκρασίες αντιστοιχεί σε τρισθενή ιόντα σιδήρου. Οι πιθανές φάσεις οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου που αντιστοιχούν στις παραμέτρους Mössbauer (Πίνακας 2.2.3), σε σύγκριση και με τις φάσεις που βρέθηκαν για τα προηγούμενα δείγματα Acids-MWCNTs είναι το α-Fe_2O_3 και γ-Fe_2O_3. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, το γεγονός ότι στους 77K εξακολουθούμε να έχουμε παραμαγνητική συνιστώσα σημαίνει ότι υπάρχει παρουσία υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου πολύ μικρών διαστάσεων.



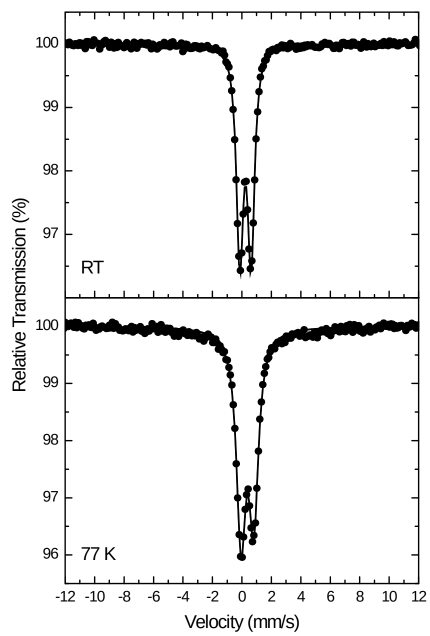
<u>Σχήμα 2.2.3.4:</u> Φάσμα Mössbauer του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Air σε θερμοκρασία δωματίου (RT) και υγρού αζώτου (77K)

Το φάσμα του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Oxygen (Σχήμα 2.2.3.5) αποτελείται από μια δεσπόζουσα μαγνητική συνιστώσα, οι παράμετροι της οποίας αντιστοιχούν σε α-Fe_2O_3 και από μια δευτερεύουσα παραμαγνητική συνιστώσα που αντιστοιχεί σε τρισθενή ιόντα σιδήρου. Οι λεπτές γραμμές απορρόφησης της μαγνητικής συνιστώσας επιβεβαιώναουν τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ, τα οποία υποδεικνύουν την παρουσία σωματιδίων α-Fe_2O_3 με *bulk* χαρακτηριστικά. Η παρουσία της δευτερεύουσας παραμαγνητικής συνιστώσας, είναι δυνατόν να αποδοθεί σε κάποιο μικρό ποσοστό νανοσωματιδίων της φάσης αυτής.



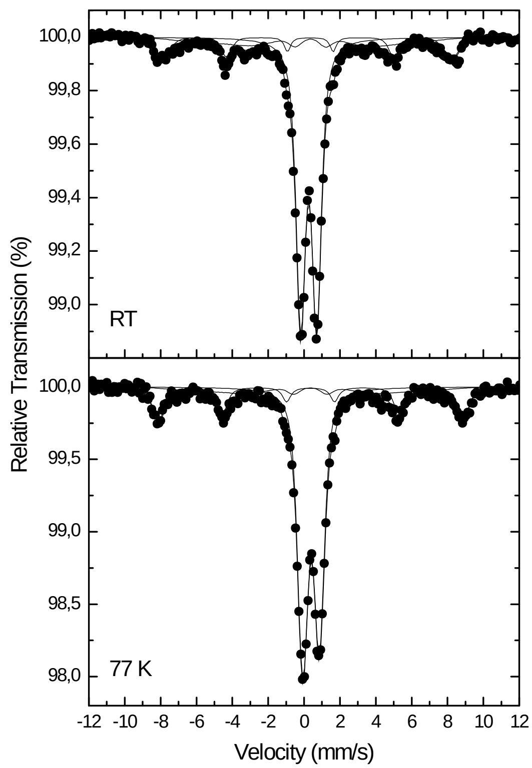
<u>Σχήμα 2.2.3.5:</u> Φάσμα Mössbauer του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Oxygen

Στο Σχήμα 2.2.3.6 παρουσιάζονται τα φάσματα Mössbauer του δείγματος Acids-SWCNTs-Fe-Air σε θερμοκρασίες δωματίου και υγρού αζώτου. Τα φάσματα αυτά εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα με τα αντίστοιχα φάσματα του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Air, ενώ οι τιμές των παραμέτρων Mössbauer των φασμάτων των δύο δειγμάτων στις αντίστοιχες θερμοκρασίες είναι σχεδόν ίδιες. Αυτό υποδεικνύει πως οι φάσεις σιδήρου που σχηματίστηκαν στα δύο δείγματα έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά. Όπως και στην περίπτωση του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Air τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ δεν προσθέτουν καμία επιπλέον πληροφορία σχετικά με την κρυσταλλική δομή των φάσεων σιδήρου στο δείγμα.



<u>Σχήμα 2.2.3.6:</u> Φάσμα Mössbauer του δείγματος Acids-SWCNTs-Fe-Air σε θερμοκρασία δωματίου (RT) και υγρού αζώτου (77K)

Φάσματα Mössbauer του δείγματος Acids-SWCNTs-Fe-Argon παρουσιάζονται Σχήμα 2.2.3.7. Τα φάσματα εμφανίζουν συνεισφορά μαγνητικών και παραμαγνητικών συνιστωσών. Για την ανάλυσή τους χρησιμοποιήθηκε ένας συνδιασμός από δύο μαγνητικές και μια παραμαγνητική συνιστώσα. Οι παράμετροι Mössbauer και στις δύο θερμοκρασίες καταγραφής των φασμάτων (θερμοκρασία δωματίου και υγρού αζώτου) υποδεικνύουν την παρουσία τρισθενών ιόντων σιδήρου. Η παραμαγνητική συνιστώσα εμφανίζει τιμές παραμέτρων Mössbauer (Πίνακας 2.2.3) πολύ κοντά στις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων Acids-MWCNTs-Fe-Air και Acids-SWCNTs-Fe-Air. Από την άλλη μεριά οι μαγνητικές συνιστώσες έχουν τιμές παραμέτρων Mössbauer παρόμοιες με αυτές του δείγματος Acids-MWCNTs-Fe-Argon υποδυκνείοντας την παρουσία νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 τα οποία όμως δεν παρουσιάζονται ως πλήρως υπερπαραμαγνητικά. Έχοντας υπόψη τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος αυτού, προτείνεται ότι ένα τμήμα των φάσεων σιδήρου του δείγματος το οποίο αντιστοιχεί στις μαγνητικές συνιστώσες των φασμάτων Mössbauer αποδίδεται σε νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3 με διαστάσεις μεταξύ 20-30 nm. Το ποσοστό που αντιστοιχεί στην παραμαγνητική συνιστώσα ωφείλεται σε σωματίδια γ-Fe_2O_3 πολύ μικρότερα σε διαστάσεις (κάτω από 10 nm).



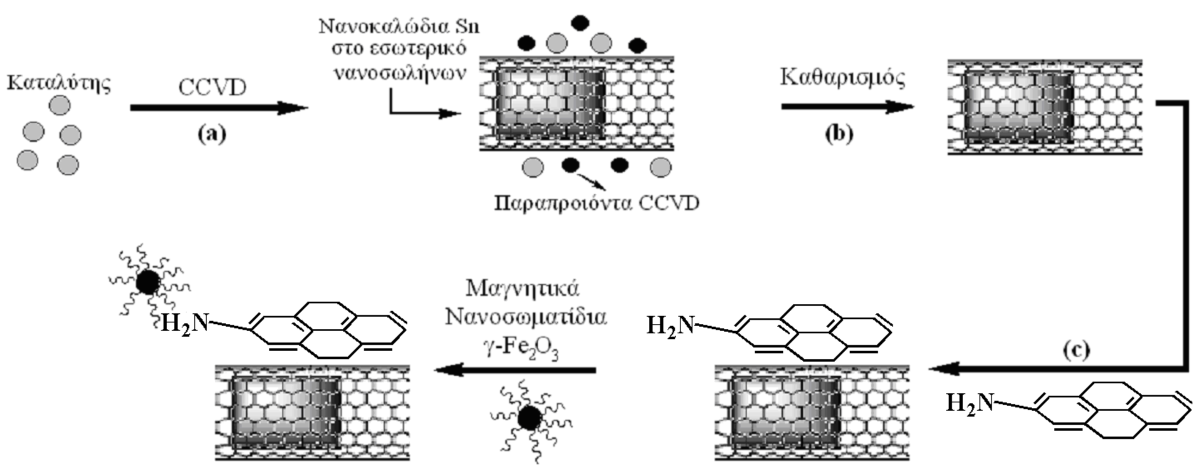
<u>Σχήμα 2.2.3.7:</u> Φάσμα Mössbauer του δείγματος Acids-SWCNTs-Fe-Argon σε θερμοκρασία δωματίου (RT) και υγρού αζώτου (77K)

Δ2.2.4 Συμπεράσματα – Σχόλια

Νανοσωλήνες άνθρακα μονού- (SWCNTs) και πολλαπλού-τοιχώματος (MWCNTs) χρησιμοποιήθηκαν σαν νάνο-εκμαγεία για την σύνθεση ενός εύρους υβριδικών νανοδομών αποτελούμενων από νανοσωλήνες άνθρακα και νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου (α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3) μέσω μιας απλής και ευέλικτης μεθόδου σύνθεσης. Η στρατηγική που ακολουθήθηκε περιελάμβανε αρχικά την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με δύο εναλλακτικές μεθόδους. Στην πρώτη μέθοδο, SWCNTs τροποποιήθηκαν χημικά για πρώτη φορά με ένα νέο παράγωγο του ανθρακενίου, το 2-άμινο-ανθρακένιο, μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου π-π. Στην δεύτερη μέθοδο, SWCNTs και MWCNTs τροποποιήθηκαν χημικά με δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Στις χημικά τροποποιημένες επιφάνειες των νανοσωλήνων, προσροφήθηκαν υπό κατάλληλες συνθήκες ιόντα σιδήρου και ακολούθησε προσρόφηση ατμών οξικού οξέος οι οποίοι δεσμεύτηκαν από τα ιόντα σιδήρου προς την δημιουργία οξικού σιδήρου. Τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου συντέθηκαν στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και πάλι με θέρμανση στους 400 ^{o}C υπό ελεγχόμενες συνθήκες (ατμόσφαιρα αργού ή αέρα ενώ στην περίπτωση των MWCNTs αξιολογήθηκε επιπλέον και ατμόσφαιρα οξυγόνου). Η νέα αυτή επιτυχημένη μέθοδος που μελετήθηκε επιτρέπει την επιλεκτική ανάπτυξη τόσο από πλευράς μεγέθους όσο και από πλευράς δομής των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Οι παραπάνω συνιστώσες επηρεάζουν ισχυρά την μαγνητική συμπεριφορά των τελικών υβριδικών υλικών, κάτι που αναμένεται να επιβεβαιωθεί και από τις μαγνητικές μετρήσεις που θα πραγματοποιηθούν στο άμεσο μέλλον. Επιπλέον μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης που βρίσκονται σε εξέλιξη, θα αποκαλύψουν λεπτομέρειες σχετικά με την μορφολογία και το ακριβές μέγεθος των νανοσωματιδίων βοηθώντας στην πληρέστερη εξακρίβωση της δομής των τελικών υβριδικών υλικών

Δ2.3 Υβριδικό σύστημα νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn-νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Με την τεχνική της χημικής καταλυτικής εναπόθεσης ατμών (CCVD) αναπτύχθηκαν νανοκαλωδία μεταλλικού Sn στην εσωτερική κοιλότητα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος[197] (Σχήμα 2.3a). Τα υβριδικά υλικά νανοκαλωδίων Sn-νανοσωλήνων άνθρακα (Sn@CNTs) που συντέθηκαν, αφού καθαρίστηκαν από τα υπολείμματα των καταλυτών και των παραπροϊόντων της CCVD (Σχήμα 2.3b), τροποποιήθηκαν για πρώτη φορά χημικά με σκοπό την δημιουργία ενεργών χημικών ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Η χημική τροποποίηση περιελάμβανε την προσκόλληση παραγώγων μορίων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (1-άμινο-πυρένιο) στο εξωτερικό γραφιτικό τοίχωμα των νανοσωλήνων (Σχήμα 2.3c)[251]. Μαγνητικά νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3 που συντέθηκαν με καθιερωμένες μεθόδους[252], ακινητοποιήθηκαν στην εξωτερική επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων Sn@CNTs. Η ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε στις διαθέσιμες ενεργές χημικές ομάδες που είχαν δημιουργηθεί στο εξωτερικό των νανοσωλήνων (Σχήμα 2.3d).

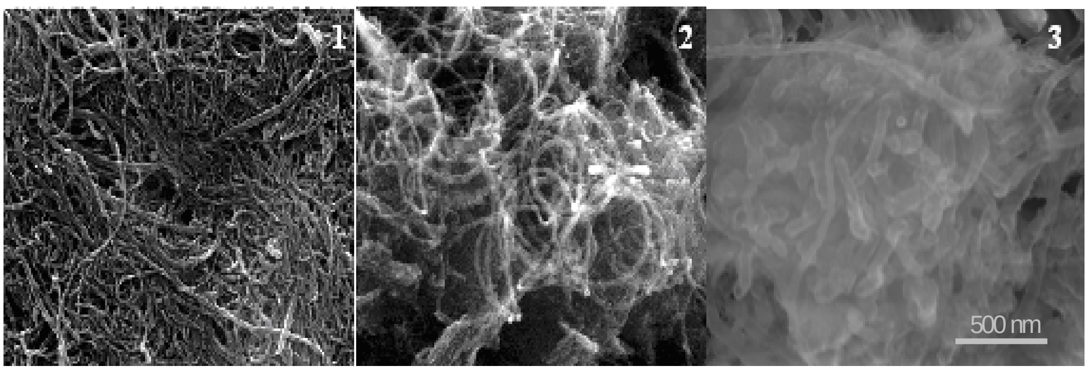


Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε

Τα τελικά υβριδικά υλικά νανοκαλωδίων Sn-νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματίδιων γ-Fe_2O_3 που συντέθηκαν για πρώτη φορά, καθώς και τα ενδιάμεσα προϊόντα που προέκυψαν κατά την πειραματική πορεία σύνθεσή τους χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό πειραματικών τεχνικών συμπεριλαμβανομένων φασματοσκοπιών μέσου υπερύθρου, Raman, Mössbauer και Σάρωσης-Φαινομένου Σήραγγος (Scanning Tunneling spectroscopy), Περίθλαση ακτίνων-Χ, Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης, Μικροσκοπία Σάρωσης-Φαινομένου Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy) καθώς και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.

Δ2.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

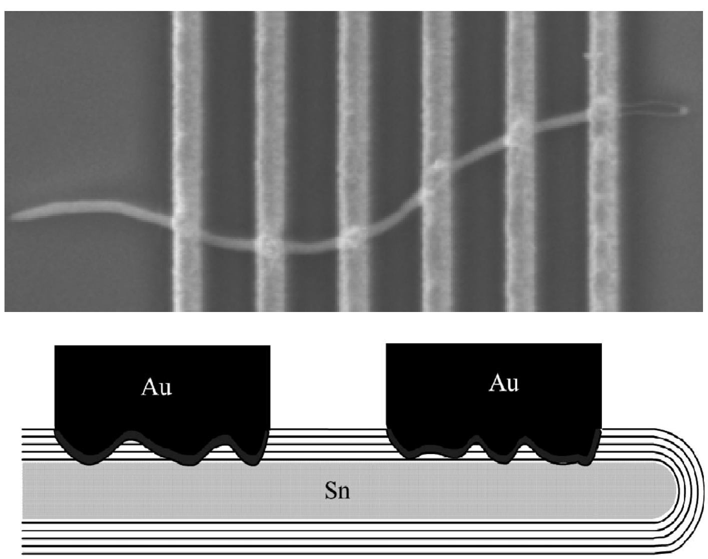
Οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των Sn@CNTs υλικών μετά την CCVD παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3.1. Στο ίδιο σχήμα παρατίθενται για λόγους σύγκρισης εικόνες SEM απλών (ή πιο απλά «άδειων») νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού ή μονού τοιχώματος μετά την CCVD.



Σχήμα 2.3.1: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης νανοσωλήνων άνθρακα μονού (1) και πολλαπλού τοιχώματος (2) καθώς και των Sn@CNTs υλικών (3).

Οι απλοί νανοσωλήνες άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος (Σχήματα 2.3.1.1 και 2.3.1.2) παρουσιάζουν μια περισσότερο ευθύγραμμη μορφολογία χωρίς την εμφάνιση σημαντικών ατελειών. Αντίθετα, τα Sn@CNTs υβριδικά υλικά παρουσιάζουν εκτεταμένες ατέλειες στην δομή τους οι οποίες συνοδεύονται από δραστικές αλλαγές στην κυρτότητά τους. Αυτή ακριβώς η διαφοροποίηση των τελευταίων στην κυρτότητά τους είναι δυνατόν να αποδοθεί στον εγκλεισμό των νανοκαλωδίων Sn στην εσωτερική τους κοιλότητα κάτι που έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν[253]. Τα φάσματα φθορισμού είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την υφή και την καθαρότητα των υπό ανάλυση δειγμάτων και για να προσδιοριστούν τα ποσοστά των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την CCVD. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος εμφανίζουν μικρότερα ποσοστά μεταλλικών καταλυτών ενώ ποσοστά μέχρι και 25% κατ' άτομο. καταγράφονται στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Τα καταλυτικά σωματίδια διατηρούν την στοιχειομετρία και την λεπτόκοκκη διασπορά τους στο γραφιτικό δικτύωμα που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες.

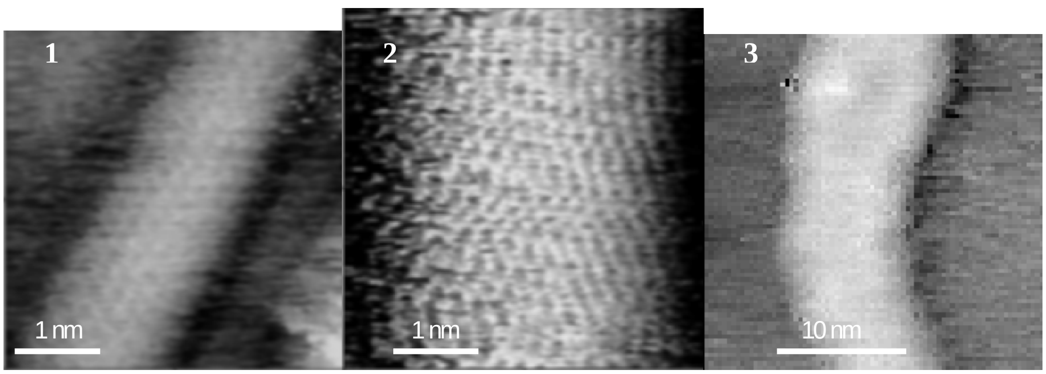
Η % κατ’ άτομο περιεκτικότητα που βρέθηκε στην περίπτωση των Sn@CNTs υλικών είναι η εξής: C (74 %), Sn (16 %) και O (10 %), τιμές που αντιστοιχούν στις γραφιτικές εναποθέσεις (κατά κύριο λόγο νανοσωλήνες άνθρακα με νανοκαλωδία Sn στο εσωτερικό τους), κατάλοιπα των καταλυτών που δεν έχουν αντιδράσει πλήρως (SnO_2) και οξείδιο του χαλκού από τον δειγματοφορέα. Το υψηλότερο ποσοστό κασσιτέρου που καταγράφεται σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό του οξυγόνου, καταδεικνύει την επιτυχή ενσωμάτωση του Sn στην εσωτερική κοιλότητα των νανοσωλήνων. Κατά την ανάπτυξη των νανοσωλήνων ο εγκιβωτισμένος κασσίτερος μετασχηματίζεται από SnO_2 σε Sn β-φάσης[254]. Τα νανοκαλώδια Sn που βρίσκονται στο εσωτερικό των νανοσωλήνων άνθρακα διατηρούνται αναλλοίωτα σε θερμοκρασίες δωματίου (αλλά και σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως κατέδειξαν θερμικές μετρήσεις που δεν παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή) λόγω του γεγονότος ότι προστατεύονται από τα γραφιτικά τοιχώματα των νανοσωλήνων (Σχήμα 2.3.2). Επιπλέον λόγω των νάνο-διαστάσεών τους (διάμετρος νανοκαλωδίων ~25nm) εμφανίζουν σημαντικά βελτιωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες σε σχέση με τον *bulk* Sn όπως καταδείχθυκε και από μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας τεσσάρων σημείων που πραγματοποιήθηκαν σε μεμονωμένα νανοκαλώδια Sn [255] (Σχήμα 2.3.2).



Σχήμα 2.3.2: Εικόνα SEM των Sn@CNTs υλικών στην νανοδιάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων (επάνω) και γραφική αναπαράσταση των επαφών Au που δημιουργήθηκαν στα Sn@CNTs υλικά για την διεξαγωγή των μετρήσεων αγωγιμότητας (κάτω).

Δ2.3.2 Μικροσκοπία Σάρωσης-Φαινομένου Σήραγγος

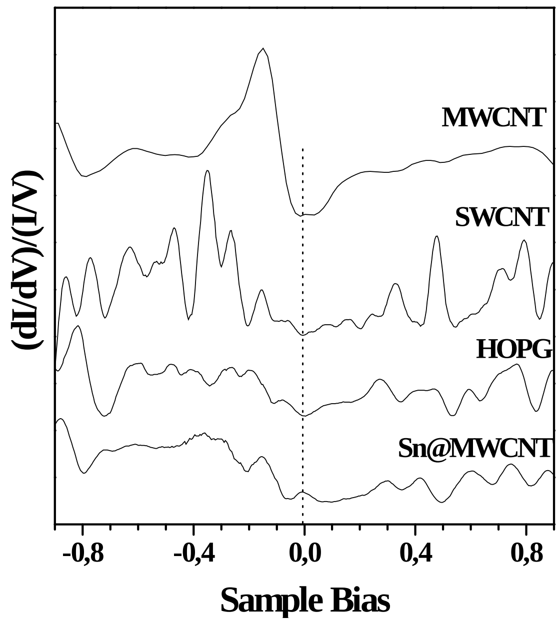
Από την μικροσκοπία Σάρωσης-Φαινομένου Σήραγγος (STM), η τοπογραφία που παρατηρήθηκε για τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος αποκάλυψε εξωτερική διάμετρο 1.4 και 2.6nm αντίστοιχα (Σχήματα 2.3.2.1 και 2.3.2.2). Η αντίστοιχη τοπογραφία των Sn@CNTs υλικών (Σχήμα 2.3.2.3) κατέδειξε νανοσωλήνες με μεγαλύτερη διάμετρο (κατά μέσο όρο 12nm). Όπως καταδείχθηκε και από την μικροσκοπία SEM αλλά και από παλαιότερες μετρήσεις TEM[254], έτσι και οι μετρήσεις STM έδειξαν μια περισσότερο ευθύγραμμη μορφολογία κατά μήκος του διαμήκη άξονα στην περίπτωση των απλών νανοσωλήνων, ενώ στην περίπτωση των Sn@CNTs νανοσωλήνων η μορφολογία που επικρατεί είναι η κυρτή.



<u>Σχήμα 2.3.2</u>: Εικόνες STM νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (1), νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (2) και των Sn@CNTs υλικών (3).

Δ2.3.3 Φασματοσκοπία Σάρωσης-Φαινομένου Σήραγγος

Στο Σχήμα 2.3.3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V που ελήφθησαν από τις περιοχές των υλικών που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3.2. Τα δεδομένα που ελήφθησαν επεξεργάστηκαν περαιτέρω ώστε να ληφθεί η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα η οποία αποτελεί μέτρο ευθέως ανάλογο της Πυκνότητας Καταστάσεων (Density of States ή αλλιώς DOS) της επιφάνειας των δειγμάτων[256].

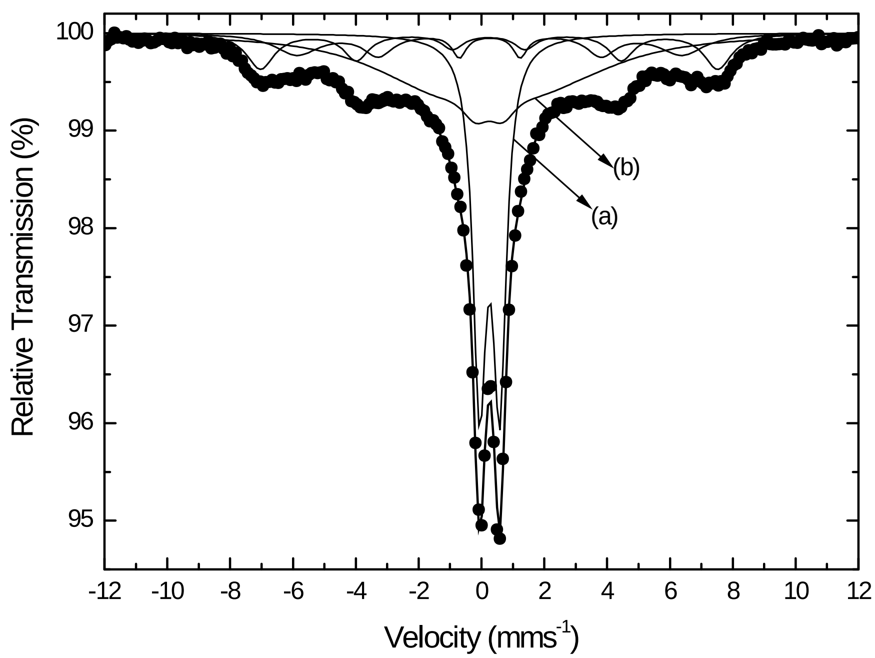


Σχήμα 2.3.3: Αγωγιμότητα (κανονικοποιημένη) στις περιοχές των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT), πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT), πυρολυτικού γραφίτη (HOPG) και των Sn@CNTs γραφιτικών υλικών που φαίνονται στο Σχήμα 2.3.2.

Καμπύλες I-V ελήφθησαν επίσης για πυρολυτικό γραφίτη (Highly Oriented Pyrolitic Graphite ή αλλιώς HOPG) και χρησιμοποιήθηκαν σαν αναφορά. Τα ενεργειακό χάσμα (band gap) είναι σχεδόν μηδενικό στην περίπτωση του HOPG ενώ γίνεται μεγαλύτερο, μέχρι και 0.1 eV, στα δείγματα των νανοσωλήνων. Το συμπέρασμα αυτό καταδεικνύει πως οι νανοσωλήνες που μετρήθηκαν παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά με το ενεργειακό χάσμα τους να εξαρτάται όχι μόνο από την διάμετρό τους αλλά και από το περιεχόμενο (τον μεταλλικό Sn εν προκειμένω) της κοιλότητά τους. Το δείγμα των Sn@MWCNT εμφανίζει καθαρά μια επιπλέον κατάσταση στο ενεργειακό χάσμα κοντά στο επίπεδο Fermi (zero sample bias). Η εμφάνιση της συγκεκριμένης κατάστασης ερμηνεύτηκε σε προηγούμενες μελέτες σαν αποτέλεσμα της παρουσίας ατελειών στην δομή των νανοσωλήνων[257] γεγονός που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα των αναλύσεων SEM και STM τα οποία κατέδειξαν μια δομή με μεγαλύτερο ποσοστό ατελειών.

Δ2.3.4 Φασματοσκοπία Mössbauer

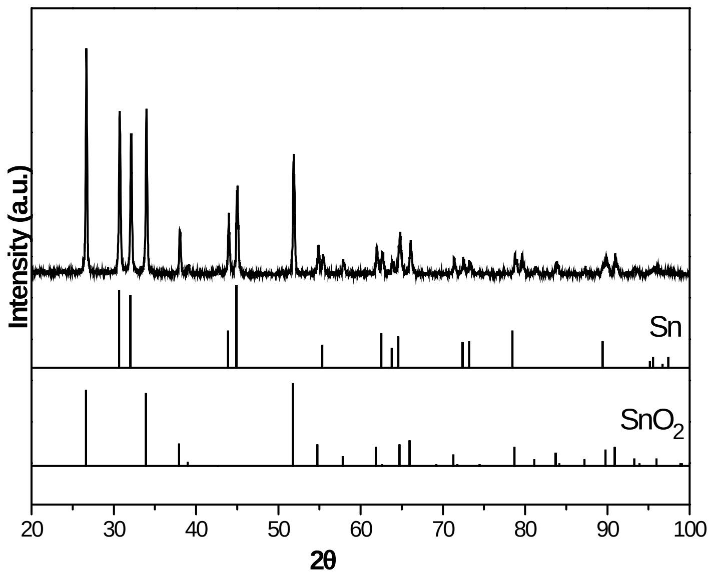
Το φάσμα Mössbauer των ελεύθερων νανοσωματιδίων του οξειδίου του Fe που συντέθηκαν παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.4. Από το προφίλ του φάσματος προσδιορίζεται πως το σχηματιζόμενο οξείδιο του σιδήρου είναι ο γ-Fe_2O_3. Οι τέσσερις διαφορετικές συνιστώσες που προήλθαν από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων αντιστοιχούν σε διαφορετικού μεγέθους νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3. Από αυτές το ένα ζεύγος αντιστοιχεί σε πολύ μικρά σωματίδια, ενώ οι υπόλοιπες δύο σε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια που δεν έχουν αναπτυχθεί πλήρως ώστε να αποκτήσουν τις χαρακτηριστικές του γ-Fe_2O_3 ιδιότητες. Ειδικότερα, η συνιστώσα (a) του φάσματος αντιστοιχεί στα πολύ μικρού μεγέθους σωματίδια γ-Fe_2O_3, η συνιστώσα (b) στα ενδιάμεσου μεγέθους ενώ οι υπόλοιπες δύο στα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια. Από την ανάλυση του φάσματος Mössbauer προέκυψε πως τα νανοσωματίδα που συντέθηκαν εμφανίζουν μια κατανομή μεγεθών, με την τιμή της μέσης διαμέτρου να προσδιορίζεται ~15 nm. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην μέση τιμή του μεγέθους που εκτιμήθηκε από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (βλέπε παράγραφο Δ2.3.5).



Σχήμα 2.3.4: Φάσμα Mössbauer των νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Δ2.3.5 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

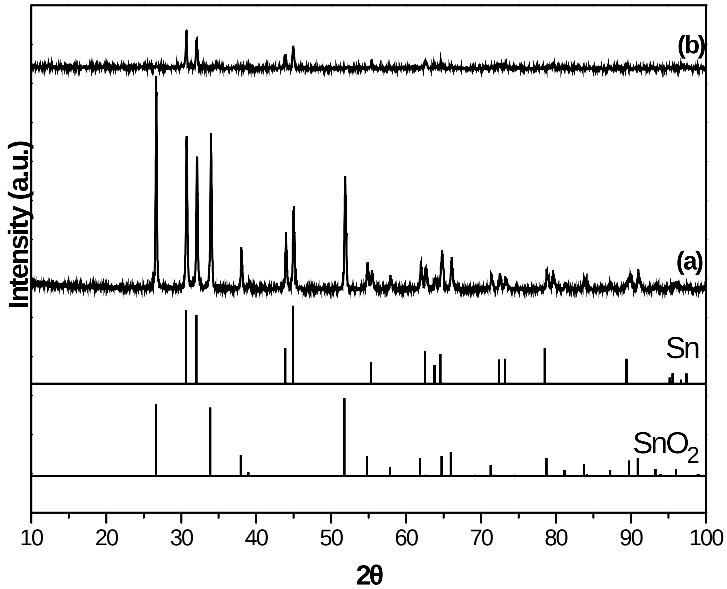
Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των τελικών Sn@CNTs υλικών μετά την CCVD παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.5.1.



Σχήμα 2.3.5.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των Sn@CNTs υλικών μετά την CCVD (SnO_2: JCPD # 41-1445, Sn: JCPD # 04-0673)

Στο διάγραμμα περίθλασης των τελικών Sn@CNTs υλικών (Σχήμα 2.3.5.1) καταγράφεται η εμφάνιση των κύριων χαρακτηριστικών κορυφών ανάκλασης του Sn σε γωνίες ~30^o, ~32^o, ~43^o και ~45^o. Οι χαρακτηριστικές αυτές κορυφές ανάκλασης απουσιάζουν από το διάγραμμα του καταλύτη (SnO_2) που χρησιμοποιήθηκε. Η παρουσία του μεταλλικού Sn σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των αναλύσεων STM και SEM καθώς και με προηγούμενες μελέτες στο συγκεκριμένο σύστημα[254] καταδεικνύουν τον επιτυχή μετασχηματισμό του SnO_2 κατά την διάρκεια της CCVD καταλήγοντας στον σχηματισμό νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn στο εσωτερικό των νανοσωλήνων. Στα τελικά υλικά Sn@CNTs μετά την CCVD, επιπλέον των ανακλάσεων του Sn, καταγράφεται και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του SnO_2 σε γωνίες ~26^o, ~34^o και ~51^o γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία (λόγω περίσσειας) του αρχικού καταλύτη μεταξύ των εναποθέσεων της CCVD. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης SEM που συζητήθηκαν προηγούμενα.

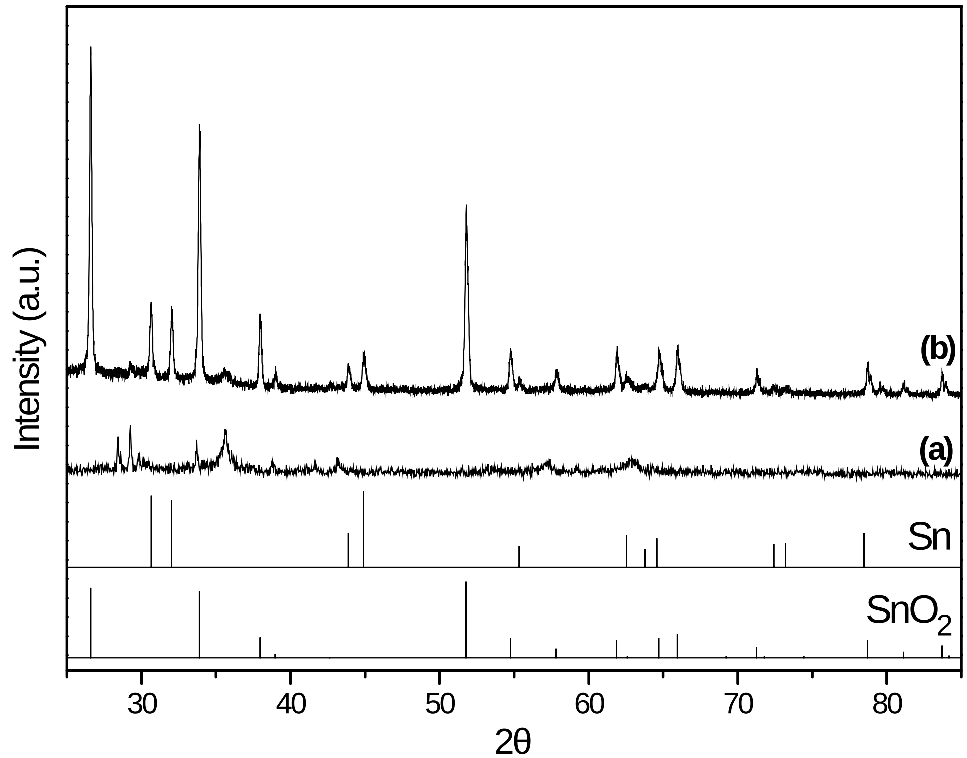
Στο Σχήμα 2.3.5.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των Sn@CNTs υλικών μετά την χημική κατεργασία που υπέστησαν με οξέα στοχεύοντας στην απομάκρυνση της περίσσειας του SnO_2 και τυχόν παραπροϊόντων της CCVD.



Σχήμα 2.3.5.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των Sn@CNTs υλικών πριν (a) και μετά (b) τον καθαρισμό τους. (SnO_2: JCPD # 41-1445, Sn: JCPD # 04-0673)

Στο διάγραμμα περίθλασης των Sn@CNTs υλικών (Σχήμα 2.3.5.2d) μετά τον καθαρισμό τους καταγράφεται η εμφάνιση των κύριων χαρακτηριστικών κορυφών ανάκλασης του Sn ενώ απουσιάζουν οι κορυφές ανάκλασης που αντιστοιχούν στο SnO_2. Η απουσία των τελευταίων καταδεικνύει την πλήρη απομάκρυνση των υπολειμμάτων καταλύτη (SnO_2) από τα Sn@CNTs υλικά μετά τον καθαρισμό τους. Τα νανοκαλωδία Sn στο εσωτερικό των νανοσωλήνων παρέμειναν άθικτα κατά την διαδικασία καθαρισμού καθώς τα γραφιτικά τοιχώματα των νανοσωλήνων τα προστάτεψαν από την δράση οξέων που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο Σχήμα 2.3.5.3 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των νανοσωματίδιων μαγκεμίτη (γ-Fe_2O_3) που συντέθηκαν καθώς και αυτό των τελικών Sn@CNTs-μαγκεμίτη υλικών.

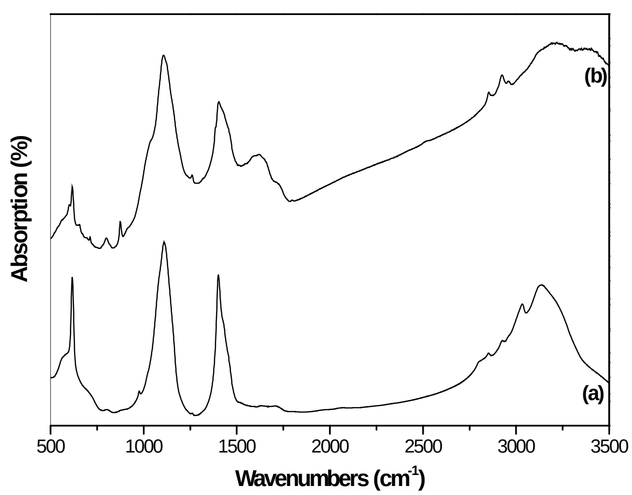


<u>Σχήμα 2.3.5.3</u>: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ του μαγκεμίτη (a) και τελικών υβριδικών υλικών Sn@CNTs-μαγκεμίτη (b). (SnO_2: JCPD # 41-1445, Sn: JCPD # 04-0673)

Στο διάγραμμα περίθλασης των νανοσωματίδιων του μαγκεμίτη (Σχήμα 2.3.5.3a), καταγράφονται οι χαρακτηριστικές 220, 311, 222, 400, 511 και 440 ανακλάσεις της φάσης του σπινελίου σε γωνίες ~30^o, ~36^o, ~38^o, ~42^o, ~57^o και ~63^o αντίστοιχα[258]. Οι ανακλάσεις αυτές είναι δυνατόν να οφείλονται στον σχηματισμό είτε Fe_3O_4 είτε γ-Fe_2O_3. Τα αποτελέσματα όμως της φασματοσκοπίας Mössbauer που παρουσιάστηκαν προηγούμενα (Παράγραφος Δ2.3.4) προσδιορίζουν με ακρίβεια πως το οξείδιο του σιδήρου που σχηματίστηκε είναι μαγκεμίτης. Η μέση διάμετρος των νανοσωματίδιων μαγκεμίτη εκτιμήθηκε με βάση την ανάκλαση (311) των επιπέδων του, ανάκλαση που καταγράφηκε σε γωνία ~36^o χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Scherrer[232]. Η τιμή της μέσης διαμέτρου των νανοσωματίδιων υπολογίστηκε σε 21 nm. Στο διάγραμμα περίθλασης των τελικών Sn@CNTs-μαγκεμίτη υλικών (Σχήμα 2.3.5.3b) καταγράφεται η εμφάνιση των κύριων χαρακτηριστικών κορυφών ανάκλασης του Sn σε γωνίες ~30^o, ~32^o, ~43^o, ~45^o, ~55^o και ~78^o. Επιπλέον καταγράφεται και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών ανάκλασης του SnO_2 σε γωνίες ~26^o, ~33^o, ~38^o, ~39^o, ~51^o και ~55^o, υποδηλώντας πως κατά την διάρκεια της διαδικασίας προσκόλλησης των νανοσωματίδων μαγκεμίτη στα Sn@CNTs υλικά, ένα ποσοστό των νανοκαλωδίων Sn οξειδώθηκε προς SnO_2 πιθανότατα λόγω της πλήρους ή της εν μέρει καταστροφής της γραφιτικής δομής των νανοσωλήνων που τα περιέβαλαν-προστάευαν. Η παρουσία μαγεμίτη στα τελικά Sn@CNTs-μαγκεμίτη υλικά επιβεβαιώνεται από την καταγραφή της χαρακτηριστικής (311) ανάκλασης των νανοσωματιδίων σε γωνία 2θ~36^o στο διάγραμμα περίθλασης των πρώτων. Οι υπόλοιπες χαρακτηριστικές ανακλάσεις των νανοσωματιδίων δεν διακρίνονται λόγω αλληλοεπικάλυψης με τις ανακλάσεις του Sn και του SnO_2 που καταγράφονται σε ίδιες γωνίες 2θ με αυτές που αναμένονται στην περίπτωση των νανοσωματιδίων.

Δ2.3.6 Φασματοσκοπία Μέσου-Υπερύθρου

Η παρουσία των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη μεταξύ των τελικών Sn@CNTs-μαγκεμίτη υλικών επιβεβαιώνεται και από το αντίστοιχο φάσμα μέσου υπερύθρου (Σχήμα 2.3.6b).



Σχήμα 2.3.6: Φάσματα μέσου υπερύθρου του μαγκεμίτη (a) και των τελικών υβριδικών υλικών Sn@CNTs-μαγκεμίτη (b).

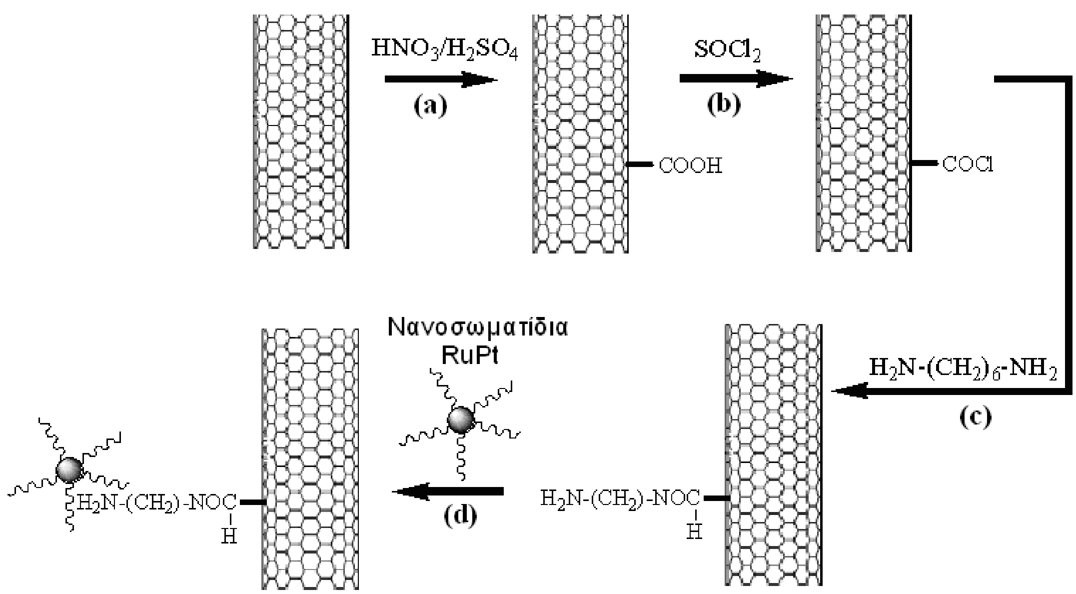
Στο Σχήμα 2.3.6a παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης και το φάσμα μέσου υπερύθρου των ελεύθερων νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3. Σε αυτό η οξεία κορυφή απορρόφησης που καταγράφεται σε συχνότητα 610 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική του σχηματισμού οξειδίων του Fe και πιο συγκεκριμένα Fe_2O_3[252]. Η κορυφή απορρόφησης που καταγράφεται σε συχνότητα ~1400 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των ομάδων -COO^- του ολεϊκού οξέος που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη και σταθεροποίηση των νανοσωματίδιων γ-Fe_2O_3 κατά την διαδικασία σύνθεσής τους[259]. Στην παρουσία του ολεϊκού οξέος αποδίδεται και η ασθενής κορυφή που καταγράφεται σε συχνότητα 3015 cm^{-1} και αποδίδεται στις δονήσεις των ομάδων HC=CH[260]. Οι ασθενείς κορυφές απορρόφησης σε συχνότητες 2850 cm^{-1} και 2920 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις των αλειφατικών ομάδων $-CH_2$ και $-CH_3$[252]. Τέλος η οξεία κορυφή που καταγράφεται σε συχνότητα 1100 cm^{-1} είναι δυνατόν να αποδοθεί στις θειικές ομάδες[261] της προδρόμου ένωσης που χρησιμοποιήθηκε για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων και η οποία δεν έχει αντιδράσει πλήρως. Το σύνολο των παραπάνω χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης εμφανίζεται και στο φάσμα των τελικών Sn@CNTs-μαγκεμίτη υλικών, επιβεβαιώντας την παρουσία των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη μεταξύ αυτών.

Δ2.3.7 Συμπεράσματα Σχόλια

Καταδείχθηκε για πρώτη φορά η επιτυχής σύνθεση νάνο-υβριδικών υλικών αποτελούμενων από μαγνητικά νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3 ακινητοποιημένα στην επιφάνεια χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι περιείχαν στην εσωτερική τους κοιλότητα νανοκαλώδια Sn. Τα συγκεκριμένα υβριδικά υλικά νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn, νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς είναι δυνατόν να λειτουργήσουν σαν μοντέλα για την μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ υπεραγωγιμότητας και μαγνητισμού σε νανοσκοπικό επίπεδο. Τα νανοκαλώδια Sn που βρίσκονται στο εσωτερικό των νανοσωλήνων έχει αναφερθεί πως εμφανίζουν υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) σε σχέση με τον *bulk* Sn λόγω των νανοδιαστάσεών τους. Η ακινητοποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 στην χημικά τροποποιημένη επιφάνεια των νανοσωλήνων οδηγεί στην εμφάνιση φαινομένων μαγνητισμού σε πολύ μικρή απόσταση (μερικά nm) από τα νανοκαλώδια Sn. Μετρήσεις που θα ληφθούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της κρίσιμης θερμοκρασίας εμφάνισης της υπεραγωγιμότητας, θα δημιουργήσουν τις κατάλληλες συνθήκες για την μελέτη πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ υπεραγωγιμότητας και μαγνητισμού.

Δ2.4 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων RuPt

Χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) χρησιμοποιήθηκαν σαν νάνο-εκμαγεία για την διασπορά και ακινητοποίηση καταλυτικών διμεταλλικών νανοσωματιδίων (NPs) RuPt. Τα καταλυτικά νανοσωματίδια RuPt συντέθηκαν πριν την προσκόλληση τους στους MWCNTs με την μέθοδο της πολυόλης[229] με τις οργανικές ενώσεις που περιβάλλουν να τα διατηρούν σταθερά και να τα καθιστούν χημικά διαθέσιμα για περαιτέρω τροποποίηση. Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων περιελάμβανε την κατεργασία τους με μίγμα διαλυμάτων ισχυρών οξέων με σκοπό την δημιουργία -κυρίως- καρβοξυλομάδων στην εξωτερική τους επιφάνεια (Σχήμα 2.4a), οι οποίες μετά από διαδοχικές αντιδράσεις ακυλίωσης (Σχήμα 2.4b) και αμιδίωσης (Σχήμα 2.4c) οδήγησαν στην σύνθεση παραγώγων χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων τα οποία καταλήγουν σε άμινο τερματικές ομάδες. Η ακινητοποίηση των RuPt NPs στην εξωτερική επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων MWCNTs πραγματοποιήθηκε μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων (Σχήμα 2.4d). Αναλυτικά, η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για την τροποποίηση των νανοσωλήνων και την ακινητοποίηση των NPs παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 2.4.

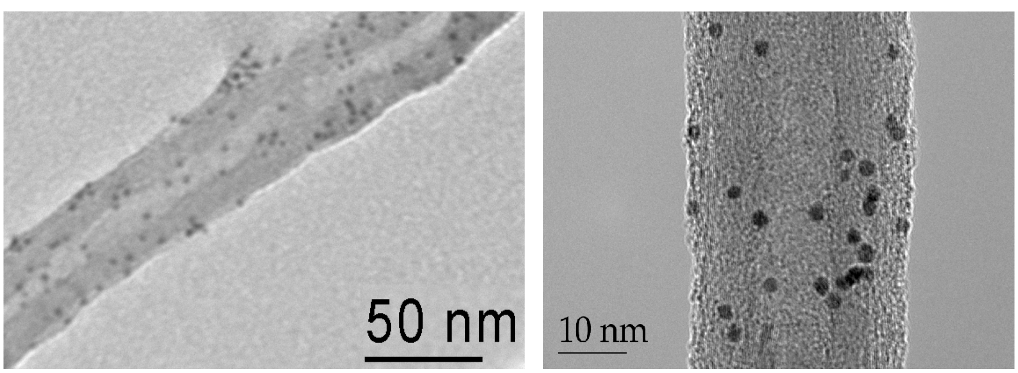


Σχήμα 2.4 : Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε

Τα τελικά υβριδικά υλικά χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων RuPt (MWCNTs-RuPt) χαρακτηρίστηκαν με έναν συνδυασμό πειραματικών τεχνικών συμπεριλαμβανομένων φασματοσκοπίας Raman, περίθλασης ακτίνων-Χ και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης ενώ αξιολογήθηκαν και ως προς τις ηλεκτροκαταλυτικές τους ιδιότητες μέσω μετρήσεων κυκλικής βολτομετρίας.

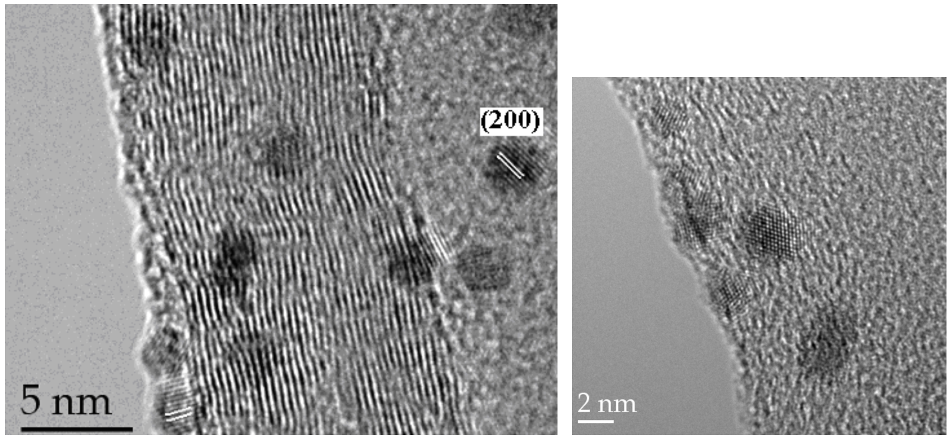
Δ2.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Τ.Ε.Μ.) των τελικών MWCNTs-RuPt υβριδικών υλικών επιβεβαίωσαν την πρόσδεση των νανοσωματιδίων RuPt στην εξωτερική γραφιτική των MWCNTs. Οι εικόνες Τ.Ε.Μ. χαμηλής μεγέθυνσης (Σχήμα 2.4.1) αποκάλυψαν την επιτυχή προσκόλληση των νανοσωματιδίων RuPt στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων MWCNTs. Σε αυτές διακρίνονται οι MWCNTs με τα διαδοχικά παράλληλα διευθετημένα γραφτικά τοιχώματα και την κενή εσωτερική κοιλότητα. Από την ανάλυση των εικόνων, η τυπική τιμή της εξωτερικής διαμέτρου των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων βρέθηκε ίση με ~35 nm ενώ το μήκος τους εκτείνονταν για αρκετές εκατοντάδες nm. Τα νανοσωματίδια RuPt βρέθηκαν απομονωμένα και με υψηλό βαθμό διασποράς κατά μήκος της εξωτερικής επιφάνειας των MWCNTs. Σε καμία εικόνα δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική συσσωμάτωση των ακινητοποιημένων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων νανοσωματιδίων.



<u>Σχήμα 2.4.1 :</u> Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης χαμηλής μεγέθυνσης

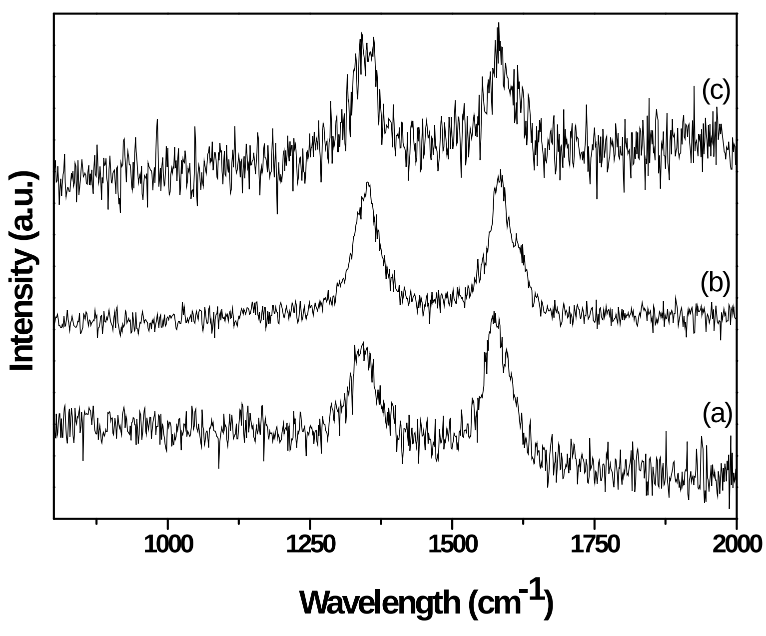
Από εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής μεγένθυσης που ελήφθησαν (Σχήμα 2.4.2), η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων RuPt εκτιμήθηκε ίση με ~2.3 nm. Στις ίδιες εικόνες διακρίνεται η κρυσταλλικότητα των νανοσωματιδίων και συγκεκριμένα τα χαρακτηριστικά (200) επίπεδα της κυβικής κρυσταλλικής δομής την οποία υιοθετούν τα νανοσωματίδια RuPt.



Σχήμα 2.4.2 : Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης υψηλής μεγένθυσης

Δ2.4.2 Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman των αρχικών MWCNTs, των χημικά τροποποιημένων MWCNTs και των τελικών MWCNTs-RuPt υβριδικών υλικών παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4.2. Σε όλα τα φάσματα καταγράφηκαν οι δύο χαρακτηριστικές γραφιτικές κορυφές των MWCNTs[195, 233].

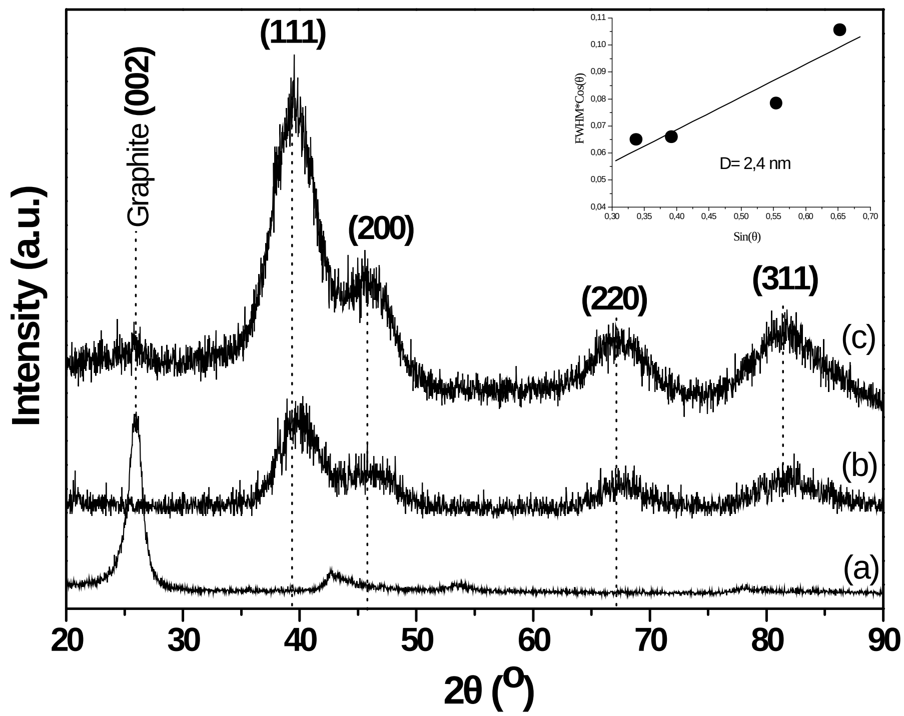


Σχήμα 2.4.2 : Φάσματα Raman των αρχικών MWCNTs (a), των χημικά τροποποιημένων με αμινο-μάδες MWCNTs (b) και των τελικών MWCNTs-RuPt υβριδικών υλικών (c)

Αναλυτικότερα, η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα 1580 cm^{-1} (G-Band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η εμφάνιση της κορυφής σε συχνότητα 1342 cm^{-1} (D band) αποδίδεται είτε σε άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτυώματος των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα είτε στα κατάλοιπα παραπροϊόντων από την μέθοδο σύνθεσης των νανοσωλήνων [198, 234, 235]. Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή (I_D/I_G), αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος[197]. Στην περίπτωση των αρχικών MWCNTs η τιμή του λόγου βρέθηκε ίση με 0.71 ενώ η αντίστοιχη τιμή μετά το τελευταίο στάδιο χημικής τροποποίησης από το οποίο προέκυψαν MWCNTs που καταλήγουν σε αμινομάδες αυξήθηκε σε 0.95. Η αύξηση αυτή είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης των ισχυρών οξέων και των υπερήχων που χρησιμοποιήθηκαν κατά το πρώτο στάδιο της χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων. Η επίδραση των ισχυρών οξέων, περιορίζεται στα εξωτερικά κυρίως γραφιτικά τοιχώματα των νανοσωλήνων[237] οδηγώντας στην αύξηση του ποσοστού των sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα και κατ’ επέκταση αυξάνοντας την σχετική ένταση της D κορυφής. Οι δυο γραφιτικές κορυφές που καταγράφηκαν και στο φάσμα των τελικών MWCNTs-FePt υβριδικών υλικών, σε συνδυασμό με τιμή του λόγου των σχετικών εντάσεων I_D/I_G υποδηλώνουν την παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα μεταξύ των τελικών υλικών σε συμφωνία με όσα παρατηρήθηκαν στις εικόνες T.E.M. Ειδικότερα, η τιμή του λόγου $I_D/I_{G,}$ βρέθηκε στην περίπτωση των υβριδικών υλικών ίση με 0.98 χωρίς δηλαδή να διαφοροποιείται ουσιαστικά από την αντίστοιχη τιμή των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων.

Δ2.4.3 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι κρυσταλλικές φάσεις που βρίσκονται μεταξύ των τελικών υβριδικών υλικών, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Τα διαγράμματα XRD των χημικά τροποποιημένων με αμινομάδες νανοσωλήνων, των ελεύθερων NPs RuPt αλλά και των τελικών υβριδικών υλικών MWCNTs-RuPt παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4.3 Στο διάγραμμα XRD των τελικών υλικών υβριδικών υλικών καταγράφονται οι χαρακτηριστικές του διμεταλλικού κράματος RuPt (111), (200), (220) και (311) ανακλάσεις σε γωνίες ~ 39^o, 45^o, 67^o και 81^o αντίστοιχα. Οι ανακλάσεις αυτές σε ίδιες γωνίες 2θ καταγράφηκαν και στο διάγραμμα XRD των ελεύθερων νανοσωματιδίων RuPt που συντέθηκαν πριν την ακινητοποίησή τους στους χημικά τροποιημένους νανοσωλήνες. Η χαρακτηριστική γραφιτική (002) ανάκλαση που αποδίδεται στην γραφιτική δομή των MWCNTs καταγράφηκε στο διάγραμμα των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων σε γωνία 2θ≈26^o, ενώ δεν διακρίνεται ευκρινώς στο διάγραμμα των υβριδικών υλικών λόγω του υψηλού κ.β. λόγου MWCNTs/NPs (1:10) που επιλέχθηκε.

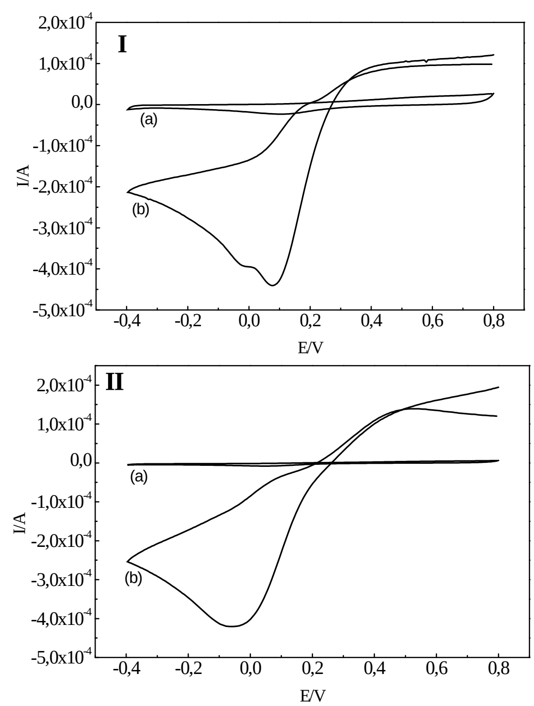


<u>Σχήμα 2.4.3 :</u> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των χημικά τροποποιημένων με αμινομάδες νανοσωλήνων (a), των ελεύθερων νανοσωματιδίων RuPt (b) και των τελικών υβριδικών υλικών MWCNTs-RuPt (c)

Για τον ίδιο λόγο δεν καταγράφονται και οι ασθενέστερες μικρότερης τάξης (100) και (101) γραφιτικές ανακλάσεις των MWCNTs, που διακρίνονται στο διάγραμμά των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων -πριν την ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων- σε γωνίες ~42^o και ~43^o αντίστοιχα. Επιπλέον στο διάγραμμα των τελικών υβριδικών υλικών στις συγκεκριμένες γωνίες 2θ καταγράφονται και οι ισχυρότερες (111) και (200) της RuPt φάσης αλληλοεπικαλύπτωντας τις ασθενέστερες γραφιτικές ανακλάσεις. Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων RuPt στα τελικά υβριδικά υλικά, εκτιμήθηκε με βάση τον μαθηματικό τύπο Scherrer[232] (Σχήμα 2.4.3. - ένθετο). ίσο με 2.4 nm. Η τιμή αυτή βρίσκεται πολύ κοντά στην τιμή που υπολογίστηκε (2.3 nm) από την ανάλυση των εικόνων TEM.

Δ2.4.4 Κυκλική Βολτομετρία

Η ηλεκτρο-καταλυτική δραστικότητα των ελεύθερων NPs RuPt και των υβριδικών υλικών MWCNTs-RuPt κατά την αναγωγή του H_2O_2, μελετήθηκε με μετρήσεις κυκλικής βολτομετρίας σε κελί με τρία ηλεκτρόδια. Οι μετρήσεις κυκλικής βολτομετρίας πραγματοποιήθηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών με pH 7.0, συγκέντρωσης 20 mM σε H_2O_2. Η τροποποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας πήκτωμα του εκάστοτε τροποποιητή [ελεύθερα NPs RuPt (Σχήμα 2.4.4I) ή υβριδικά υλικά MWCNTs-RuPt (Σχήμα 2.4.4II)] σε μίγμα THF και φορμικού οξέος (6:4 $^{v}/_{v}$). Η τιμή του αναγωγικού ρεύματος που μετρήθηκε στην περίπτωση των υβριδικών υλικών βρέθηκε ίση με 0.42 mA. Επιπλέον η εμφάνιση σημαντικού για την αναγωγή του H_2O_2 καταλυτικού ρεύματος σε τιμές τάσης έως και 0 V είναι ιδιαίτερα σημαντική και μπορεί να διευρύνει την χρήση των υλικών αυτών για την κατασκευή νέων χημικών αισθητήρων και βιο-αισθητήρων.



Σχήμα 2.4.4 : Μετρήσεις κυκλικής βολτομετρίας (I) ελεύθερων νανοσωματιδίων RuPt σε ρυθμιστικό διάλυμα (a) και H_2O_2 (b) και (II) υβριδικών υλικών MWCNTs-RuPt σε ρυθμιστικό διάλυμα (a) και H_2O_2 (b)

2.4.5 Συμπεράσματα-Σχόλια

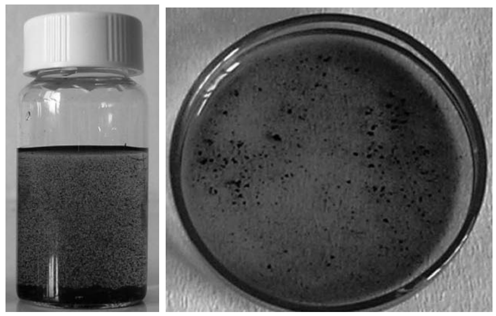
Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος τροποποιήθηκαν χημικά μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών και χρησιμοποιήθηκαν σαν νάνο-εκμαγεία για την ακινητοποίηση καταλυτικών νανοσωματιδίων RuPt. Τα προστατευμένα με οργανικές ενώσεις νανοσωματίδια RuPt προσδέθηκαν στους χημικά τροποιημένους νανοσωλήνες μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Μετρήσεις TEM επιβεβαίωσαν την επιτυχή και σχετικά ομοιογενή ακινητοποίηση μεμονωμένων νανοσωματιδίων RuPt μέσης διαμέτρου ~2.3 nm στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD επιβεβαίωσαν την παρουσία νανοσωματιδίων RuPt κυβικής φάσης. Μετρήσεις Raman, αποκάλυψαν πως τα δομικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων στα τελικά υβριδικά υλικά δεν διαφοροποιήθηκαν ουσιαστικά μετά το πέρας του τελευταίου σταδίου χημικής τροποποίησης, ενώ μετρήσεις κυκλικής βολτομετρίας αποκάλυψαν βελτιωμένη καταλυτική δραστικότητα των τελικών υβριδικών υλικών διευρύνοντας τις υπάρχουσες εφαρμογές των NPs RuPt και δημιουργώντας νέες δυνητικές εφαρμογές τους.

Δ2.5 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα και φυλλόμορφων αργίλων

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι συνιστούν μια κατηγορία υλικών με συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση σε τομείς όπως οι κατασκευές (π.χ. σκυρόδεμα) και τα σύνθετα υλικά (χρήση σαν νάνο-ενισχυτικά). Πρόκειται για φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά, τα οποία παρουσιάζουν μεταβλητή πλαστικότητα ανάλογα με το ποσοστό νερού με το οποίο αναμειγνύονται ενώ είναι δυνατόν να σκληρύνουν μετά από ξήρανση. Η σύνθεση του υβριδικού συστήματος νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων στοχεύει στην βελτίωση και κατ΄ απαίτηση ρύθμιση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των τελικών νανοσύνθετων υλικών. Ομοιογενή υβριδικά συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων έχουν συντεθεί και μελετηθεί στο παρελθόν με i) *In situ* καταλυτική ανάπτυξη νανοσωλήνων σε φυλλόμορφους αργίλους[262], ii) μηχανική ανάδευση (χρησιμοποιώντας π.χ. εποξειδικές ρητίνες)[263] και iii) με ανάδευση τήγματος (melt blending)[264]. Στο υβριδικό σύστημα που συντέθηκε για πρώτη φορά, επιλέχθηκε ο Λαπονίτης, ένα συνθετικό φυλλόμορφο αργιλοπυριτικό ορυκτό, λόγω του μοναδικού συνδυασμού κολλοειδών και ιοντοανταλλακτικών ιδιοτήτων του[265]. Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος τροποποιήθηκαν χημικά με προσθήκη φαινολικών ομάδων στην επιφάνειά τους μέσω αντιδράσεων 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης. Η χημική τροποποίηση μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών που υπέστησαν, βελτίωσε τα ποσοστά διασποράς τους σε ένα εύρος πολικών διαλυτών συμπεριλαμβανομένου του νερού, επιτρέποντας την σύνθεση για πρώτη φορά σύνθετων υλικών με ανάμιξη διαλυμάτων των επιμέρους συστατικών σε θερμοκρασίες δωματίου. Ειδικότερα, οι χημικά τροποποιημένοι νανοσσωλήνες άνθρακα ήταν δυνατόν να σχηματίσουν σταθερά κολλοειδή μίγματα όταν προστέθηκαν σε διάλυμα αιθανόλης/νερού (80:20), γεγονός που επέτρεψε την σύνθεση των τελικών υβριδικών νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων (Laponite-MWCNTs) υλικών.

Δ2.5.1 Οπτικές Παρατηρήσεις

Για λόγους σύγκρισης συντέθηκαν σύνθετα υλικά μέσω απλής προσθήκης και ανάδευσης νανοσωλήνων άνθρακα (μη χημικά τροποποιημένων) σε υδατικό αιώρημα Λαπονίτη. Οι συγκεκριμένοι μη χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες δεν ήταν δυνατόν να επαναδιασπαρθούν μετά την ξήρανσή τους με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων τα οποία ήταν δυνατόν να διακριθούν ακόμη και με απλή οπτική παρατήρηση των τελικών υλικών ακριβώς λόγω της χαμηλής διασποράς των νανοσωλήνων (Σχήμα 2.5a).



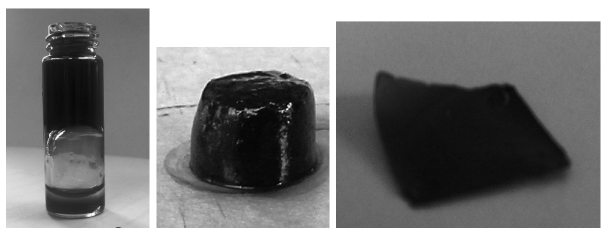
Σχήμα 2.5a : Φωτογραφίες μιγμάτων Λαπονίτη και μη χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα στις οποίες διακρίνονται καθαρά τα συσσωματώματα νανοσωλήνων άνθρακα

Στην περίπτωση που αιώρημα χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, προστέθηκε σε υδατικό αιώρημα που περιείχε περίσσεια Λαπονίτη (κ.β. αναλογία 1:10) τα αποτελέσματα ήταν εκ διαμέτρου αντίθετα. Η παρουσία των φυλλιδίων του ορυκτού βελτίωσε θεαματικά την διασπορά των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων στο νερό και το κολλοειδές σύστημα που προέκυψε παρέμεινε σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα (Σχήμα 2.5b). Επιπλέον, τα τελικά νανοσύνθετα υλικά που προέκυψαν μπορούσαν να υποστούν επιπλέον διαδοχικούς κύκλους ξήρανσης και επαναδιασποράς σε νερό.

Σχήμα 2.5b : Φωτογραφίες σταθερού κολλοειδούς συστήματος των Laponite-MWCNTs νανοσύνθετων υβριδικών υλικών (αριστερά) και του οπτικά διαπερατού αιωρήματος που σχηματίζουν μετά από αραίωση (δεξιά)

Στην περίπτωση κολλοειδών συστημάτων με μεγαλύτερη συγκέντρωση υβριδικών υλικών Laponite-MWCNTs, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός πηκτώματος (gel) το οποίο εξακολουθούσε να μην εμφανίζει σημάδια διαχωρισμού φάσεων

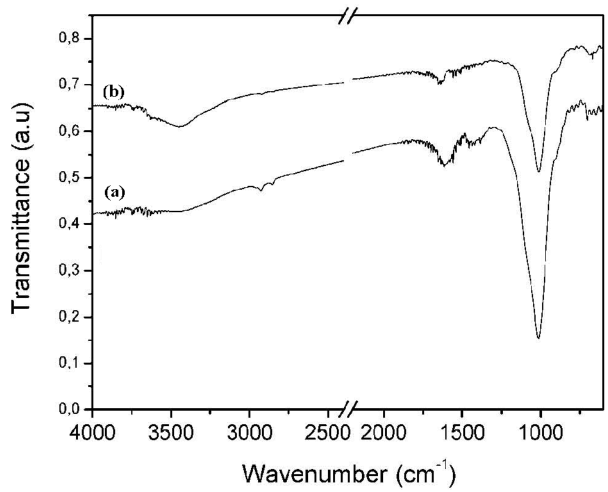
(Σχήμα 2.5c). Τα προσκολλημένα στους νανοσωλήνες φυλλίδια του Λαπονίτη, τους προσέδωσαν ιοντο-ανταλλακτικές ιδιότητες και έτσι θα μπορούσαν να επιτρέψουν μια ενδεχόμενη ακινητοποίηση διαφορών κατιοντικών ενώσεων με στοχευμένη λειτουργία (π.χ. βιομόρια, ηλεκτρολύτες, φάρμακα κ.α.). Αξιοσημείωτη ήταν επίσης η δυνατότητα σύνθεσης αυτό-υποστηριζόμενων, μονολιθικών σύνθετων υμενίων (film) από τα Laponite-MWCNTs υλικά με απλή χύτευση (Σχήμα 2.5c). Γενικά, ο Λαπονίτης και τα παράγωγά του που προκύπτουν μετά από ένθεση ενώσεων-συμπλόκων, σχηματίζουν αυτό-οργανούμενα υμένια μέσω απλής χύτευσης και ξήρανσης. Η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων συγκράτησε και πρόσδεσε τα σωματίδια του Λαπονίτη, αποτρέποντας την δημιουργία ρωγμών στα τελικά υβριδικά υμένια που προέκυψαν.



Σχήμα 2.5c : Φωτογραφίες πηκτώματος (αριστερά, μέσον) και υμενίου (δεξιά) των Laponite-MWCNTs υβριδικών υλικών

Δ2.5.2 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου

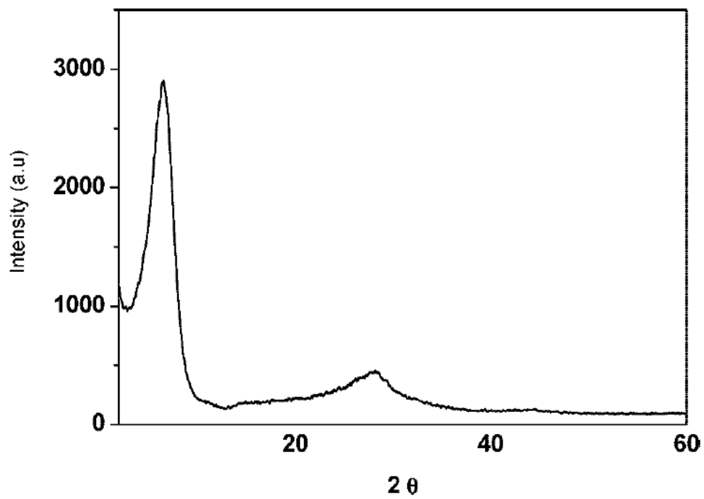
Το φάσμα μέσου υπερύθρου των νανοσύνθετων υβριδικών υλικών Λαπονίτη και χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων (Laponite-MWCNTs) σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του μίγματος Λαπονίτη και μη χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων (Laponite-Pristine MWCNTs) παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5.2. Από την σύγκριση των δύο φασμάτων προκύπτει μια σαφής βελτίωση της συμβατότητας των δύο επί μέρους συστατικών στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες. Αναλυτικότερα, στο φάσμα των νανοσύνθετων υλικών Laponite-MWCNTs καταγράφηκε μια ισχυρή απορρόφηση σε συχνότητα 1063 cm^{-1} προερχόμενη από τις δονήσεις Si-O και Si-O-Si του αργιλοπυριτικού πλέγματος του Λαπονίτη και επιπλέον οι χαρακτηριστικές δονήσεις C-H σε συχνότητες 2920 και 2850 cm^{-1} και οι δονήσεις C=C των αρωματικών δακτυλίων σε συχνότητες 1400 και 1600 cm^{1}. Οι δονήσεις C-H και C=C προέρχονται από τις ενεργές χημικές ομάδες που έχουν προσκολληθεί στο εξωτερικό γραφιτικό τοίχωμα των νανοσωλήνων κατά την διαδικασία χημικής τροποποίησής τους. Αντίθετα στο φάσμα του απλού μηχανικού μίγματος Laponite-Pristine MWCNTs η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα δεν ήταν πλήρως διακριτή λόγω της απουσίας έντονων κορυφών σε μη χημικά τροποιημένους νανοσωλήνες και του χαμηλού ποσοστού διασποράς τους μεταξύ των φυλλιδίων του Λαπονίτη. Έτσι οι μόνες κορυφές που καταγράφηκαν ήταν αυτές του αργιλοπυριτικού πλέγματος (Si-O-Si) σε συχνότητα 1060 cm^{-1} και του προσροφημένου νερού σε συχνότητες 3400 και 1640 cm^{-1}.



<u>Σχήμα 2.5.2</u> : Φάσματα μέσου υπερύθρου των τελικών Laponite-MWCNTs (a) και Laponite-Pristine MWCNTs (b) υλικών

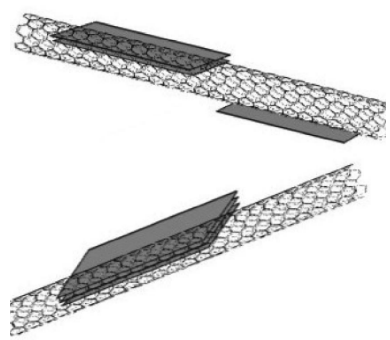
Δ2.5.3 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Τα υμένια που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την δομή και την μορφολογία των τελικών νανοσύνθετων υβριδικών υλικών. Στο διάγραμμα περίθλασης του υμενίου (Σχήμα 2.5.3.1) καταγράφηκε η οξεία (001) ανάκλαση των σωματιδίων του λαπονίτη η οποία αντιστοιχεί σε d_{001} απόσταση ίση με 13.2 Å. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση ~3.6 Å (d_{001} – 9.6 Å, όπου 9.6 Å είναι το πάχος του φύλλου του αργίλου), τιμή που είναι ουσιαστικά ίδια με την τιμή της ενδοστρωματικής απόστασης του αρχικού Λαπονίτη που χρησιμοποιήθηκε. Δεδομένου πως δεν παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής του ενδρωματικού χώρου εξάγεται το συμπέρασμα πως οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες είτε έχουν διευθετηθεί στην εξωτερική επιφάνεια των φυλλιδίων του αργίλου, είτε έχουν καλυφθεί με «πακέτα» μικρού αριθμού φυλλιδίων τα οποία διατηρούν την αρχική τους παράλληλη διευθέτηση και ως εκ τούτου την δομική τάξη τους.



<u>Σχήμα 2.5.3.1</u>: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του υμενίου των τελικών Laponite-MWCNTs υλικών

Μια προτεινόμενη γραφική αναπαράσταση του τρόπου προσκόλλησης και διευθέτησης των φυλλιδίων του Λαπονίτη στην εξωτερική επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος στα τελικά Laponite-MWCNTs υλικά παριστάνεται στο Σχήμα 2.5.3.2.



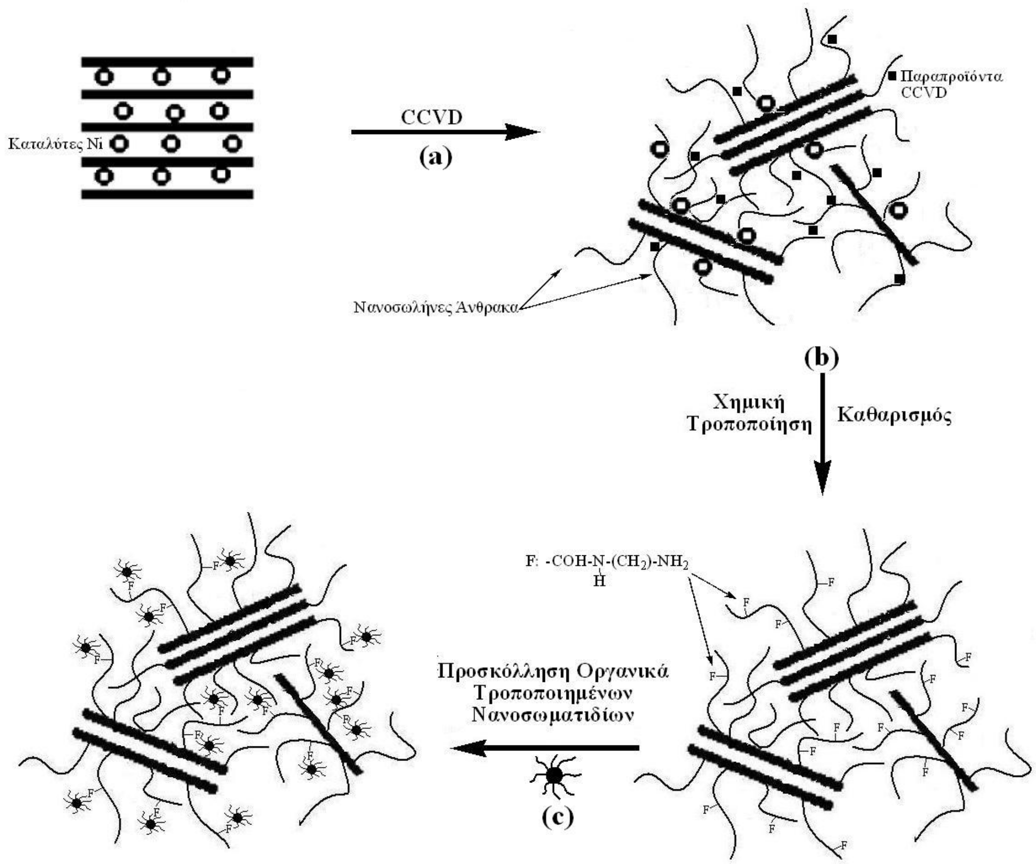
<u>Σχήμα 2.5.3.2</u>: Προτεινόμενος τρόπος προσκόλλησης των φυλλιδίων λαπονίτη στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων με φαινολικές ομάδες νανοσωλήνων άνθρακα

Δ2.4.4 Συμπεράσματα-Σχόλια

Η χημική τροποποίηση μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών, που υπέστησαν οι νανοσωλήνες άνθρακα βελτίωσε κατά πολύ τις κολλοειδείς ιδιότητες των αιωρημάτων τους, πληθαίνοντας τις δυνατότητες περαιτέρω χημικής κατεργασίας τους και αυξάνοντας την συμβατότητα τους με άλλα υλικά όπως οι φυλλόμορφοι άργιλοι. Η βελτίωση αυτή είχε σαν αποτέλεσμα την σύνθεση ομοιογενών, διαφανών και με μεγάλη συνοχή υβριδικών υμενίων ή/και πηκτωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων με απλή ανάδευση των αντίστοιχων επί μέρους κολλοειδών διαλυμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα και των φυλλόμορφων αργίλων. Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για πρώτη φορά κατά την σύνθεση των τελικών υβριδικών υλικών πλεονεκτεί έναντι των πιο επιτηδευμένων στρατηγικών που χρησιμοποιούνταν μέχρι σήμερα για την σύνθεση ανάλογων υβριδικών υλικών (π.χ. ανάδευση τήγματος). Η αυξημένη διαλυτότητα των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων στα τελικά υβριδικά υλικά, αποδίδεται στην προσκόλληση των φυλλιδίων του Λαπονίτη στην εξωτερική τους επιφάνεια. Τα φυλλίδια του αργίλου ακινητοποιήθηκαν μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φαινολικών χημικών ομάδων που είχαν εισαχθεί στους νανοσωλήνες κατά την χημική τους τροποποίηση και των υδροξυλικών ομάδων (προερχόμενες π.χ. από τοπικές ατέλειες) των μεμονωμένων φυλλιδίων του Λαπονίτη. Το αυξημένο ποσοστό διασποράς που καταγράφεται για τους χημικά τροποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα στα τελικά υβριδικά υλικά, είναι αποτέλεσμα του ιονικού χαρακτήρα των προσκολλημένων στην επιφάνειά τους φυλλιδίων Λαπονίτη. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν καταγραφεί κατ’ επανάληψη στο παρελθόν, όταν η ακινητοποίηση φορτισμένων νανοσωματιδίων ή συμπλοκών στην επιφάνεια μη-φορτισμένων σωματιδίων προσέδωσε στα δεύτερα κολλοειδή σταθερότητα μέσω επικράτησης απωστικών δυνάμεων διαχωρισμού Coulomb (segregative Coulombic repulsions)[266, 267].

Δ2.6 Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα - φυλλόμορφων αργίλων – νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Σύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σαν υποστρώματα για την ακινητοποίηση μαγνητικών νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος αναπτύχθηκαν με την μέθοδο της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CCVD) στις επιφάνειες των φυλλόμορφων αργίλων (συγκεκριμένα του μοντμοριλλονίτη) χρησιμοποιώντας σαν καταλύτη νικέλιο, το οποίο έχει προηγούμενα εντεθεί στον ενδοστρωματικό χώρο των ορυκτών[236, 268] (Σχήμα 2.6.1a). Τα σύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων (Clay-CNTs) που προέκυψαν μετά την CCVD, καθαρίστηκαν από τα παραπροϊόντα της CCVD μέσω ξηρής οξείδωσης η οποία περιελάμβανε θέρμανση στους 350 ^oC, ενώ ακολούθως υπέστησαν περαιτέρω χημική κατεργασία με σκοπό την χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών[228]. Αναλυτικότερα, η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων περιελάμβανε την κατεργασία τους με μίγμα διαλυμάτων ισχυρών οξέων με σκοπό την δημιουργία -κυρίως- καρβοξυλομάδων στην εξωτερική τους επιφάνεια, οι οποίες μετά από διαδοχικές αντιδράσεις ακυλίωσης και αμιδίωσης οδήγησαν στην σύνθεση παραγώγων χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων τα οποία καταλήγουν σε άμινο τερματικές ομάδες[269, 270] (Σχήμα 2.6.1b). Τα μαγηντικά νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3 συντέθηκαν με καθιερωμένες μεθόδους[252].Τα τελικά υβριδικά υλικά συντέθηκαν μετά από ακινητοποίηση των ελέυθερων νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 στο σύνθετο χημικά τροποποιημένο σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων (Σχήμα 2.6.1c).

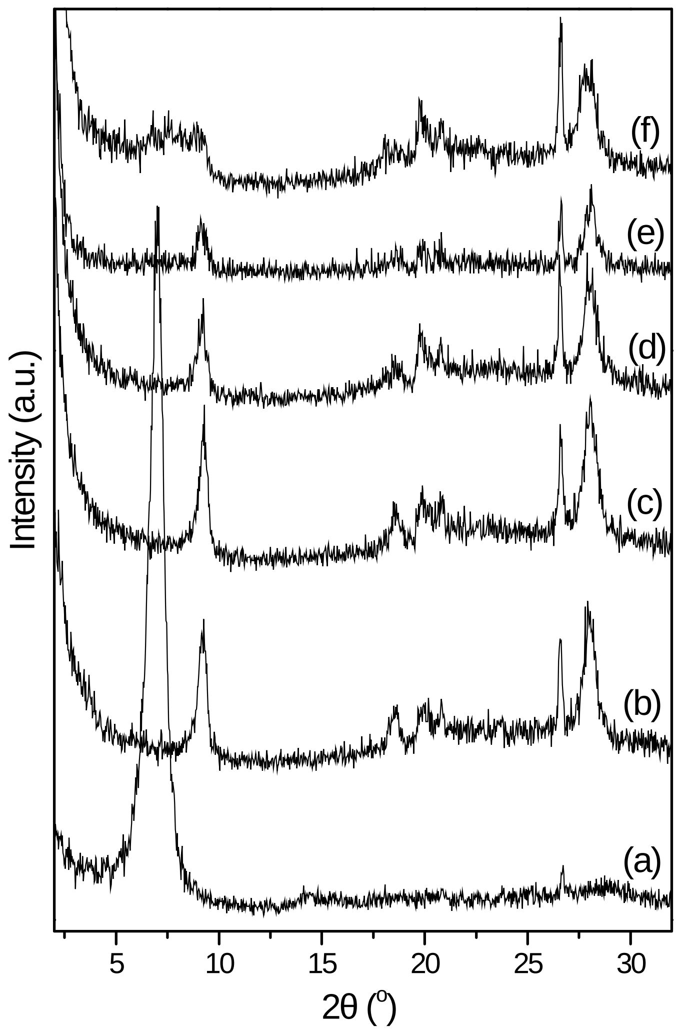


<u>Σχήμα 2.6.1.</u>: Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεσης των τελικών υβριδικών υλικών αργίλων-νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3.

Τα τελικά υβριδικά υλικά αργίλων-νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 που συντέθηκαν, καθώς και τα ενδιάμεσα προϊόντα που προέκυψαν κατά την πειραματική πορεία σύνθεσή τους χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό πειραματικών τεχνικών συμπεριλαμβανομένων φασματοσκοπιών μέσου υπερύθρου, Raman, και Mössbauer καθώς και μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ.

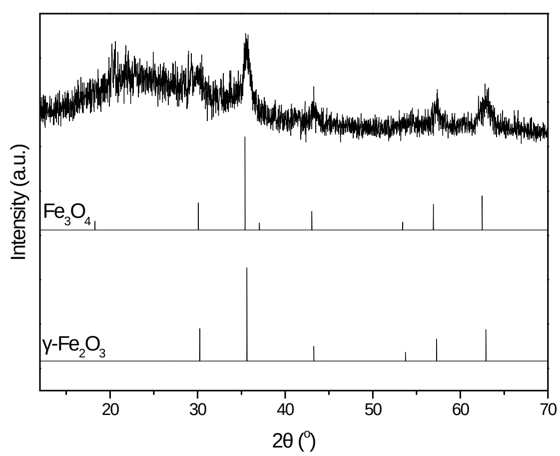
Δ2.6.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Η επιτυχής ένθεση των καταλυτών νικελίου στον ενδοστρωματικό χώρο των φυλλόμορφων αργίλων επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Επιπλέον μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ βοήθησαν στην κατανόηση της μορφολογίας και της διευθέτησης των φυλλιδίων του μοντμοριλλονίτη στα σύνθετα υλικά Clay-CNTs κατά τα διάφορα στάδια καθαρισμού και χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων. Τα διαγράμματα XRD των εντεθειμένων σε μοντμοριλλονίτη καταλυτών Ni, του συστήματος Clay-CNTs μετά την CCVD, μετά τον καθαρισμό αλλά και μετά τα διάφορα στάδια χημικής τροποποίησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.6.1.1.



<u>Σχήμα 2.6.1.1</u>: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των εντεθιμένων σε μοντμοριλλονίτη καταλυτών Ni (a), του συστήματος Clay-CNTs μετά την CCVD (b), μετά τον καθαρισμό (c), μετά την οξείδωση με μίγμα διαλυμάτων οξέων (d), μετά την ακυλίωση με $SOCl_2$ (e) και μετά την αμιδίωση με εξαμέθυλοδιαμίνη (f)

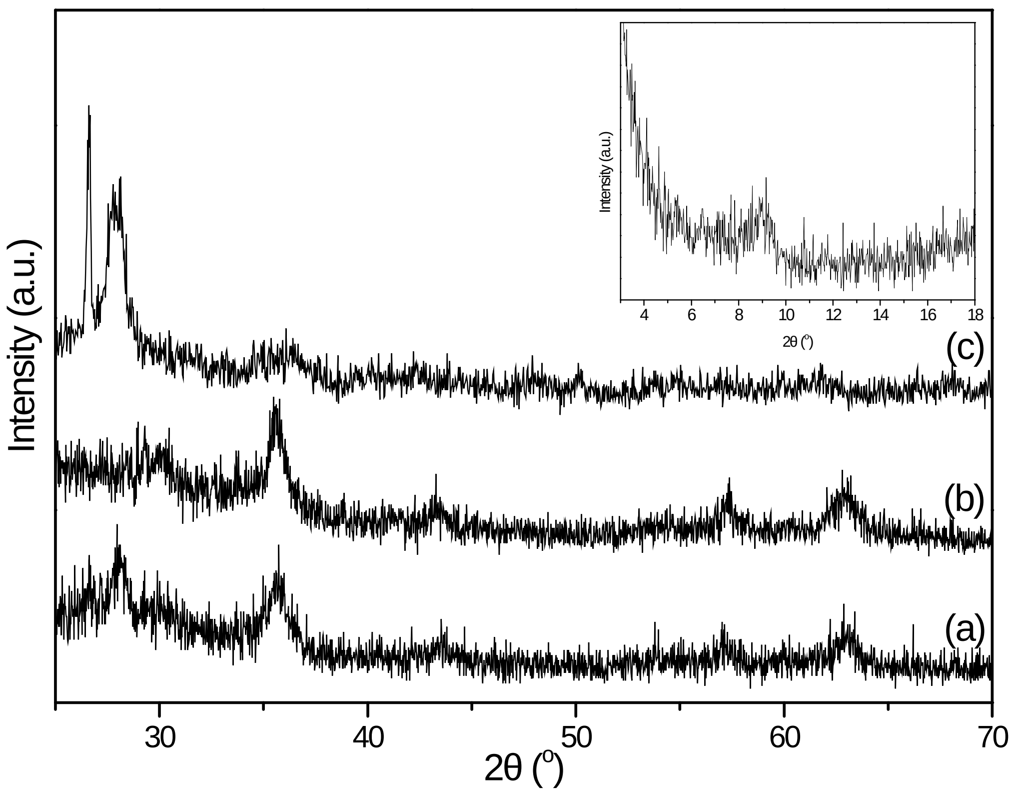
Η (001) ανάκλαση που καταγράφεται στο διάγραμμα του εντεθειμένου στον μοντμοριλλονίτη Ni (Σχήμα 2.6.1.1a) σε γωνία 2θ ≈ 7^o, αντιστοιχεί σε απόσταση ενδοστρωματικού χώρου Δ= 12.8-9.6 = 3.2Å όπου 9.6 το πάχος του φύλλου του αργίλου. Η τιμή του ενδοστρωματικού χώρου που υπολογίστηκε είναι προσαυξημένη κατά 0.3Å σε σχέση με την αντίστοιχη του αρχικού νατριούχου μοντμοριλλονίτη (2.9Å) λόγω αντικατάστασης μέσω αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής των κατιόντων νατρίου από τα μεγαλύτερα κατιόντα Ni. Στο διάγραμμα του συστήματος Clay-CNTs μετά την CCVD (Σχήμα 2.6.1.1b) η χαρακτηριστική (001) ανάκλαση μετατοπίστηκε σε υψηλότερες γωνίες 2θ καταδεικνύοντας μείωση της τιμής του ενδοστρωματικού χώρου σαν αποτέλεσμα της απομάκρυνσης του φυσικώς προσροφημένου νερού με συνέπεια την κατακρύμνιση του ενδοστρωματικού χώρου ενώ επιπλέον καταγράφηκε και μείωση της έντασής της. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με όσα έχουν αναφερθεί κατά την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της CCVD σε μοντμοριλλονίτη χρησιμοποιώντας Ni στο παρελθόν[268]. Η τιμή της d_{001} ενδοστρωματικής απόστασης παραμένει ουσιαστικά σταθερή τόσο μετά τον καθαρισμό των σύνθετων υλικών Clay-CNTs όσο και μετά τις αντιδράσεις οξείδωσης και ακυλίωσης που έλαβαν διαδοχικά χώρα. Διαφοροποίηση της d_{001} προκύπτει μόνο κατά το τελευταίο στάδιο της αμιδίωσης των ακυλιωμένων νανοσωλήνων άνθρακα. Λόγω της περίσσειας διαμίνης που χρησιμοποιήθηκε ένα μέρος της φαίνεται πως εντέθηκε στον ενδοστρωματικό χώρο του φυλλόμορφου ορυκτού οδηγώντας στην εμφάνιση επιπλέον κορυφών ανάκλασης σε χαμηλότερες γωνίες. Στο διάγραμμα περίθλασης των νανοσωματίδιων (Σχήμα 2.6.1.2), καταγράφονται οι χαρακτηριστικές 220, 311, 400, 511 και 440 ανακλάσεις της φάσης του σπινελίου σε γωνίες ~30^o, ~36^o, ~43^o, ~57^o και ~63^o αντίστοιχα[258].



<u>Σχήμα 2.6.1.2</u>: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3

Οι ανακλάσεις αυτές είναι δυνατόν να οφείλονται στον σχηματισμό είτε Fe_3O_4 είτε γ-Fe_2O_3. Τα αποτελέσματα όμως μετρήσεων φασματοσκοπίας Mössbauer (τα οποία δεν παρουσιάζονται εδώ μιας και βρίσκονται σε απόλυτη αντιστοιχία με το φάσμα Mössbauer της παραγράφου Δ2.3.4) προσδιόρισαν πως το οξείδιο του σιδήρου που σχηματίστηκε είναι γ-Fe_2O_3. Η μέση διάμετρος των νανοσωματίδιων γ-Fe_2O_3 εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer[232] και η τιμή της υπολογίστηκε σε ~11 nm.

Η παρουσία των νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 στα τελικά υβριδικά υλικά επιβεβαιώθηκε από τα διαγράμματα XRD. Ειδικότερα, στο διάγραμμα XRD των τελικών υβριδικών υλικών (Σχήμα 2.6.1.3a), καταγράφεται η χαρακτηριστική ανάκλαση του ορυκτού σε γωνία 2θ ≈ 28^o όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του χημικά τροποιημένου με διαμίνη συστήματος Clay-CNTs (Σχήμα 2.6.1.3c). Επιπροσθέτως στο διάγραμμα των τελικών υβριδικών υλικών, καταγράφηκε η εμφάνιση επιπλέον ανακλάσεων που αντιστοιχούν στα 311, 400, 511 και 440 επίπεδα της φάσης του σπινελίου σε γωνίες ~36^o, ~43^o, ~57^o και ~63^o αντίστοιχα. Οι χαρακτηριστικές αυτές ανακλάσεις καταγράφηκαν και στο διάγραμμα των ελεύθερων νανοσωματιδίων που συντέθηκαν (Σχήμα 2.6.1.3b).

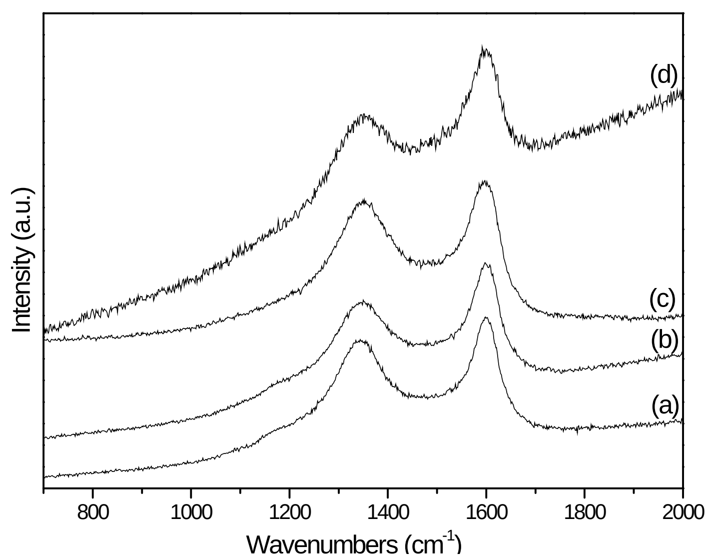


Σχήμα 2.6.1.3 : Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του τελικού υβριδικού συστήματος Clay-CNTs-γ-Fe_2O_3 (a και ένθετο σε χαμηλές γωμνες), των ελεύθερων νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 (b) και των σύνθετων υλικών Clay-CNTs μετά την αμιδίωση με εξαμέθυλοδιαμίνη (c)

Στο ένθετο διάγραμμα του σχήματος 2.6.1.3 παρουσιάζονται οι μετρήσεις XRD, των τελικών υβριδικών υλικών σε χαμηλές γωνίες. Σε αυτό καταγράφεται η ασθενής 001 ανάκλαση σε γωνία 8.9^{o}και αντιστοιχεί σε d-απόσταση ίση με 9.6Å. Η εμφάνιση της ασθενούς κορυφής αυτής στα τελικά υβριδικά υλικά υποδηλώνει πως μέρος των φύλλων του ορυκτού διατηρεί την τάξη του αν και η χαμηλή ένταση της κορυφής αυτής δείχνει ότι στο μεγαλύτερο μέρος του υλικού τα φυλλίδια του αργίλου βρίσκονται πλήρως αποφυλλοποιημένα.

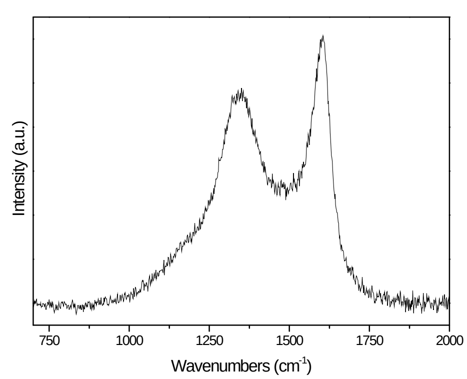
Δ2.6.2 Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman των σύνθετων υλικών Clay-CNTs μετά την CCVD, μετά τον καθαρισμό και μετά τα διάφορα στάδια χημικής τροποποίησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.6.2.1. Σε όλα τα φάσματα καταγράφηκαν οι δύο χαρακτηριστικές γραφιτικές κορυφές των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος[195, 233].



<u>Σχήμα 2.6.2.1</u>: Φάσματα Raman του συστήματος Clay-CNTs μετά την CCVD (a), μετά τον καθαρισμό (b), μετά την οξείδωση με μίγμα διαλυμάτων οξέων (c) και μετά την αμιδίωση με εξαμέθυλοδιαμίνη (d)

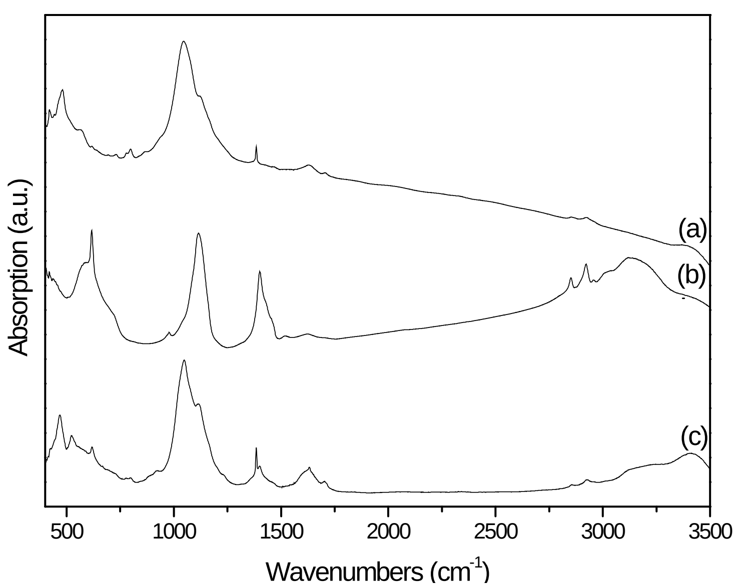
Αναλυτικότερα, η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα 1580 cm^{-1} (G-Band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η εμφάνιση της κορυφής σε συχνότητα 1342 cm^{-1} (D band) αποδίδεται είτε σε άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτυώματος των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα[234-236] είτε στην παρουσία άμορφου άνθρακα[194-196]. Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή (I_D/I_G), αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος[197]. Το προφίλ του φάσματος και ο σχετικός λόγος I_D/I_G των Clay-CNTs σύνθετων υλικών μετά την CCVD είναι όμοια με τα αντίστοιχα που έχουν αναφερθεί στο παρελθόν[268]. Ειδικότερα, στο φάσμα των αρχικών σύνθετων υλικών Clay-CNTs μετά την CCVD και στο φάσμα των σύνθετων υλικών μετά τον καθαρισμό τους, η τιμή του σχετικού λόγου I_D/I_G υπολογίστηκε σε 0.90 και 0.79 αντίστοιχα. Η καταγραφόμενη μείωση της τιμής του λόγου αποδίδεται στην απομάκρυνση μέσω θερμικής οξείδωσης των παραπροιόντων της CCVD (π.χ. άμορφος άνθρακας, πολυαρωματικές ενώσεις κ.α.) τα οποία εμφανίζουν κυρίως sp^3 χαρακτήρα. Αύξηση της τιμής του λόγου I_D/I_G (0.89) καταγράφηκε στην περίπτωση του συστήματος Clay-CNTs μετά την οξείδωση με μίγμα διαλυμάτων ισχυρών οξέων. Η συγκεκριμένη διαφοροποίηση αποδίδεται στην δράση των οξέων που οδήγησε στην τροποποίηση της δομής των νανοσωλήνων, επιδρώντας κυρίως στα εξωτερικά γραφιτικά τοιχώματα[237]. Η τιμή του λόγου I_D/I_G στο σύστημα Clay-CNTs μετά την αμιδίωση με εξαμέθυλοδιαμίνη καταγράφηκε μειωμένη (0.80). Η γραφιτική δομή των νανοσωλήνων παρέμεινε ουσιαστικά αμετάβλητη μετά την χρήση οξέων με τις επιπλέον αντιδράσεις να λαμβάνουν χώρα κυρίως στις χημικές ομάδες που είχαν προσκολληθεί στην επιφάνειά τους, ενώ ταυτόχρονα απομακρύνθηκαν μέσω διαλυτοποίησης επιπλέον ποσοτήτων υλικών με sp^3 υβριδισμό που βρίσκονταν μεταξύ των αργίλων και των νανοσωλήνων. Στο Σχήμα 2.6.2.2 παρουσιάζεται το φάσμα των τελικών υβριδικών υλικών φυλλόμορφων αργίλων-νανοσωλήνων άνθρακα-νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 (Clay-CNTs-γ-Fe_2O_3). Η καταγραφή των δυο χαρακτηριστικών γραφιτικών κορυφών στο φάσμα σε συνδιασμό με την τιμή του λόγου I_D/I_G που βρέθηκε ίση με 0.81, καταδυκνείει την παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα μεταξύ των τελικών υλικών οι οποίοι διατηρούν στα τελικά υβριδικά υλικά σχεδόν αμετάβλητα τα δομικά τους χαρακτηριστικά όπως αυτά διαμορφώθηκαν μετά την αντίδραση αμιδίωσή τους.



<u>Σχήμα 2.6.2.2</u>: Φάσμα Raman του τελικού υβριδικού συστήματος Clay-CNTs-γ-Fe_2O_3

Δ2.6.3 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου

Στο φάσμα του χημικά τροποιημένου με εξαμεθυλοδιαμίνη συστήματος Clay-CNTs (Σχήμα 2.6.3a), καταγράφονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ορυκτού σε συχνότητες 478 και 1049 cm^{-1} προερχόμενες από τις δονήσεις Si-O και Si-O-Si του αργιλοπυριτικού πλέγματος του μοντμοριλονίτη και επιπλέον οι χαρακτηριστικές δονήσεις N-H και C-H της εξαμέθυλοδιαμίνης σε συχνότητες 1400 cm^{-1} και 2900 cm^{-1} αντίστοιχα. Το φάσμα μέσου υπερύθρου των ελεύθερων νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 (Σχήμα 2.6.3b) επιβεβαιώνει την επιτυχή σύνθεση των νανοσωματιδίων και την επικάλυψή τους με οργανικές ενώσεις. Αναλυτικότερα, η οξεία κορυφή απορρόφησης που καταγράφεται σε συχνότητα 615 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική του σχηματισμού οξειδίων του σιδήρου και πιο συγκεκριμένα Fe_2O_3[252]. Η κορυφή απορρόφησης που καταγράφεται σε συχνότητα ~1400 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των ομάδων $-COO^-$ του ολεϊκού οξέος που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη και σταθεροποίηση των νανοσωματίδιων γ-Fe_2O_3 κατά την διαδικασία σύνθεσής τους[259]. Οι ασθενείς κορυφές απορρόφησης σε συχνότητες 2850 cm^{-1} και 2920 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις των αλειφατικών ομάδων $-CH_2$ και $-CH_3$[252] ενώ η οξεία κορυφή που καταγράφεται σε συχνότητα 1100 cm^{-1} είναι δυνατόν να αποδοθεί στις δονήσεις ομάδων θείου[261] της προδρόμου ένωσης που χρησιμοποιήθηκε για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων και η οποία δεν έχει αντιδράσει πλήρως.

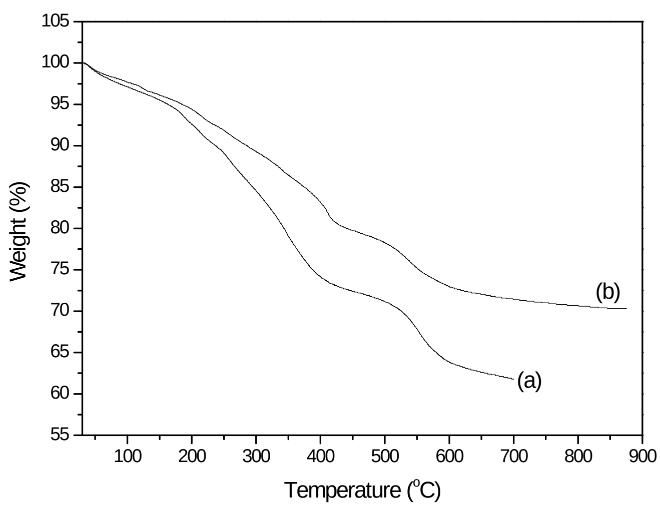


<u>Σχήμα 2.6.3</u> : Φάσματα μέσου υπερύθρου των χημικά τροποιημένων με διαμίνη Clay-CNTs υλικών (a), των νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 (b) και του συστήματος Clay-CNTs-γ-Fe_2O_3 (c)

Στο φάσμα του τελικού υβριδικού συστήματος Clay-CNTs-γ-Fe_2O_3 (Σχήμα 2.6.3c), καταγράφηκαν όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές που είχαν προηγούμενα παρατηρηθεί στο φάσμα του συστήματος Clays-CNTs και μια επιπλέον κορυφή - χαρακτηριστική του Fe_2O_3 - σε συχνότητα 615 cm^{-1}, επιβεβαιώντας την παρουσία των νανοσωματιδίων στα τελικά υλικά.

Δ2.6.4 Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης

Στο Σχήμα 2.6.4a παρουσιάζεται το διάγραμμα TGA των ελεύθερων νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3. Η επιτυχής προσκόλληση των χημικά ή/και φυσικά προσροφημένων οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων επιβεβαιώνεται από την αλλαγή της κλίσης στην καμπύλη TGA που αποδίδεται σε θερμική αποσύνθεση σε περισσότερα από του ενός στάδια[258], καταλήγοντας σε συνολική απώλεια βάρους 40%. Η διαπίστωση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με όσα προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων μέσου υπερύθρου. Στο διάγραμμα TGA του υβριδικού συστήματος Clay-CNTs-γ-Fe_2O_3 (Σχήμα 2.6.4b) καταγράφεται ανάλογη συμπεριφορά, η οποία εκτός της παρουσίας των προστατευμένων με οργανικές ενώσεις νανοσωματιδίων, αποδίδεται εν μέρει στην θερμική απομάκρυνση των χημικών ομάδων που εισήχθησαν κατά την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων[271] και στην μικρότερη θερμική σταθερότητα των τελαυταίων λόγω χημικής τροποίησης[216]. Η συνολική απώλεια βάρους στην περίπτωση του υβριδικού συστήματος Clay-CNTs-γ-Fe_2O_3 βρέθηκε ίση με 30%.



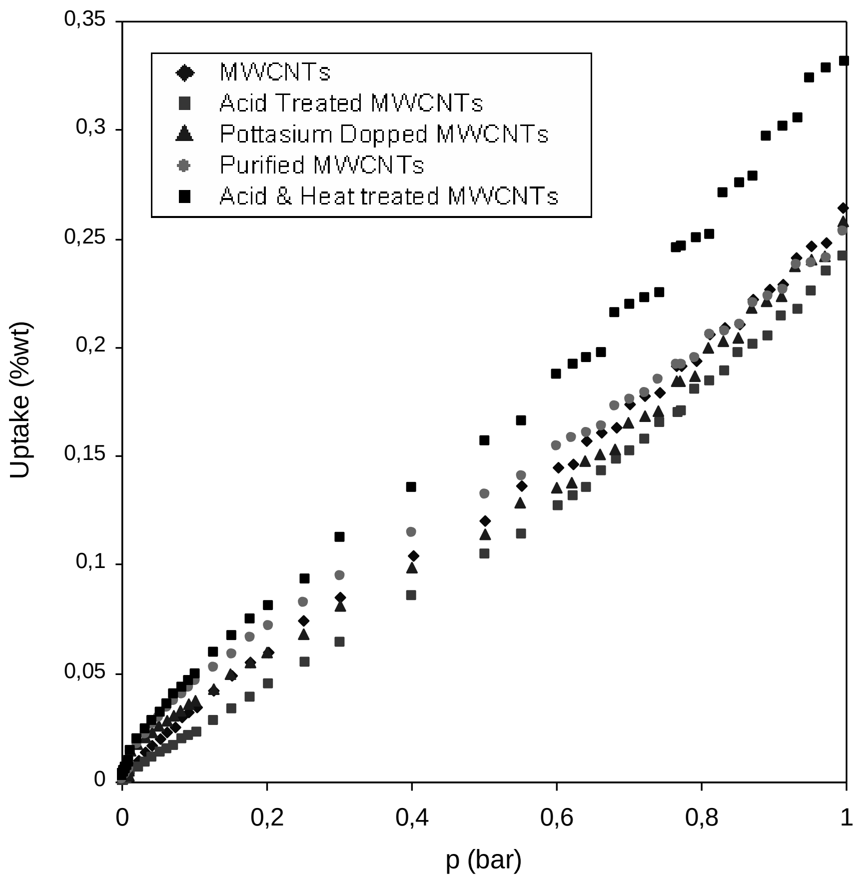
<u>Σχήμα 2.6.4</u> : Διαγράμματα TGA νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 (a) και συστήματος Clay-CNTs-γ-Fe_2O_3 (b)

Δ2.6.5 Συμπεράσματα-Σχόλια

Σύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σαν υποστρώματα για την ακινητοποίηση μαγνητικών νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος αναπτύχθηκαν με την μέθοδο της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CCVD) στις επιφάνειες των φυλλόμορφων αργίλων (συγκεκριμένα του μοντμοριλλονίτη) χρησιμοποιώντας σαν καταλύτη νικέλιο, το οποίο είχε προηγούμενα εντεθεί στον ενδοστρωματικό χώρο των. Τα σύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων (Clay-CNTs) που προέκυψαν μετά την CCVD, καθαρίστηκαν από τα παραπροϊόντα της CCVD μέσω ξηρής οξείδωσης η οποία περιελάμβανε θέρμανση στους 350 ^{o}C, ενώ ακολούθως υπέστησαν περαιτέρω χημική κατεργασία με σκοπό την χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών. συντέθηκαν με καθιερωμένες μεθόδους. Τα τελικά υβριδικά υλικά συντέθηκαν μετά από ακινητοποίηση των προσχηματισμένων και οργανικά τροποποιημένων ελέυθερων νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 στο σύνθετο χημικά τροποποιημένο σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων. Η περαιτέρω μελέτη της δομής των υλικών αυτών με τεχνικές όπως η φασματισκοπία Mössbauer και η ηλεκτρονική μικροσκοπία θα αποκαλύψει χρήσιμες λεπτομέρειες της μικρό-δομής ενώ η αξιολόγησή τους σε επιπλέον μετρήσεις (π.χ. μαγνητικές μετρήσεις) είναι δυνατόν να δημιουργήσει νέες προοπτικές για χρήση τους σε τομείς όπως τα νανοσύνθετα υλικά. Μέχρι σήμερα, σύνθετα συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων έχουν χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία σαν ενισχυτικά σε πολυμερικά κυρίως υλικά. Η ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων σε αυτά τα σύνθετα συστήματα θα αυξήσει περαιτέρω τα ποσοστά διασποράς ή/και διαλύτότητάς τους βελτιώνοντας τις δυνατότητες χημικής κατεργασίας τους, ένα σημαντικό πρόβλημα που συχνά λειτουργούσε ανασταλτικά σε πολλές χρήσεις τους. Ταυτόχρονα θα τους προδώσει επιπλέον μαγνητικές ιδιότητες λόγω της παρουσίας των μαγνητικών νανοσωματιδίων, ανοίγοντας νέες προοπτικές στις δυνητικές τους εφαρμογές.

Δ3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

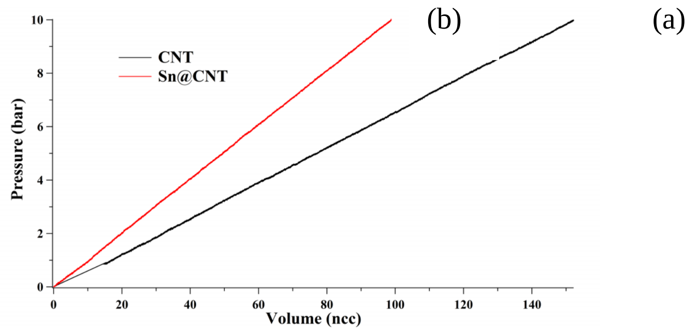
Οι καμπύλες προσρόφησης υδρογόνου από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για επιλεγμένα δείγματα νανοσωλήνων σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.1. Αναλυτικότερα, αξιολογήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) με την μορφή που προκύπτουν αμέσως μετά την σύνθεσή τους (με την μέθοδο CCVD), αλλά και νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος που έχουν υποστεί καθαρισμό τόσο από τους μεταλλικούς καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεσή τους όσο και από τυχόν παραπροϊόντα που εναποτέθηκαν κατά την διάρκειά της (Purified MWCNTs). Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων προκύπτει πως MWCNTs και Purified MWCNTs εμφανίζουν ίδια περίπου ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου στις συνθήκες που αξιολογήθηκαν, με το μέγιστο % κ.β. ποσοστό (~0.25% wt) να καταγράφεται σε πίεση 1 atm.



<u>Σχήμα 3.1.1</u>: Μετρήσεις προσρόφησης υδρογόνου σε που πραγματοποιήθηκαν υπό θερμοκρασία δωματίου σε διαφορετικά δείγματα νανοσωλήνων

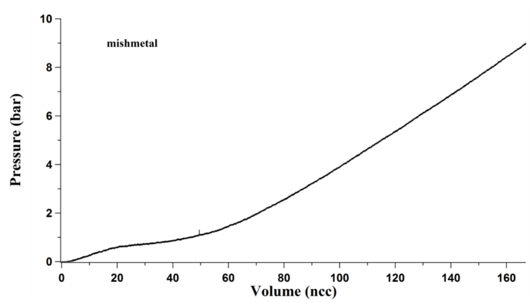
Επιπλέον, αξιολογήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος οι οποίοι είχαν υποστεί εκτεταμένη χημική τροποποίηση με χρήση μίγματος ισχυρών οξέων (HNO_3/HCl) με σκοπό την εισαγωγή χημικών ομάδων (κυρίως καρβοξυλομάδων) στην γραφιτική επιφάνειά τους (Acid Treated MWCNTs). Η ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου που βρέθηκε για το συγκεκριμένο δείγμα (0.24% wt. σε πίεση 1 atm) δεν διαφέρει ουσιαστικά από τις αντίστοιχες που προέκυψαν για τα δείγματα MWCNTs και Purified MWCNTs καταδεικνύοντας πως η ομοιοπολική χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων δεν βελτιώνει την ικανότητά τους για προσρόφηση υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Επίσης αξιολογήθηκαν, νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος χημικά τροποποιημένοι με σκοπό τον εμπλουτισμό της εξωτερικής τους επιφάνειας με Na (Pottasium Dopped MWCNTs). Γενικότερα τα αλκάλια έχουν προταθεί σαν στοιχεία που είναι δυνατόν να αυξήσουν την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου ενός υλικού. Στην περίπτωση των Pottasium Dopped MWCNTs η τιμή του μέγιστου % κ.β. ποσοστού υδρογόνου που προσροφήθηκε σε πίεση μιας ατμόσφαιρας (0.258% wt), αποκάλυψε πως η ακινητοποίηση του νατρίου στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων δεν διαφοροποίησε ουσιαστικά την ικανότητα αποθήκευσής των νανοσωλήνων σε υδρογόνο σε σχέση π.χ. με τους απλούς νανοσωλήνες MWCNTs. Μια επιπλέον κατηγορία νανοσωλήνων που αξιολογήθηκε περιελάμβανε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος οι οποίοι είχαν υποστεί ένα συνδιασμό ξηρής και ήπιας υγρής οξείδωσης χρησιμοποιώντας θέρμανση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και χρήση αραιών διαλυμάτων οξέων αντίστοιχα (Acid & Heat Treated MWCNTs). Ο συνδιασμός των δύο διαφερετικών μεθόδων οξείδωσης στόχευε στην δημιουργία οπών κατά μήκος της μονοδιάστατης γραφιτικής δομής των νανοσωλήνων ώστε να δημιουργηθούν επιπλέον δυνητικές θέσεις για προσρόφηση του υδρογόνου. Το αυξημένο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου που καταγράφηκε στην περίπτωση των Acid & Heat Treated MWCNTs (0.33% wt. σε πίεση 1 atm) επιβεβαίωσε πως η δημιουργία ανάλογων θέσεων είναι σε θέση να αυξήσει την ικανότητα αποθήκευσης των νανοσωλήνων σε υδρογόνο πάνω από 30% σε σχέση με την αντίστοιχη ικανότητα αποθήκευσης των απλών MWCNTs.

Επιπλέον μετρήσεις αποθήκευσης υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για ένα επιπλέον δείγμα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος στο εσωτερικό των οποίων είχαν αναπτυχθεί νανοκαλώδια κασσιτέρου (Sn@CNTs). Διερευνήθηκε κατά πόσο οι μεταλλικές νανοδομές στο εσωτερικό των νανοσωλήνων είναι δυνατόν να επηρεάσουν την ικανότητα αποθήκευσης τους σε υδρογόνο. Οι ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.2 σε σύγκριση με ένα δείγμα απλών νανοσωλήνων οι οποίοι διατηρούν κενή την εσωτερική τους κοιλότητα (CNTs).



<u>Σχήμα 3.1.2</u>: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης υδρογόνου που ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου για δυο διαφορετικά είδη νανοσωλήνων: CNTs (a) και Sn@CNTs (b).

Στο Σχήμα 3.1.3 παρουσιάζεται μια τυπική ισόθερμος καμπύλη που ελήφθησε στην ίδια πειραματική διάταξη υδριδίων μετάλλων (metal hydrides) τα οποία αποτελούν ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά αποθήκευσης υδρογόνου. Στο προφίλ της καμπύλης του Σχήματος 3.1.3 καταγράφεται ένα «σκαλοπάτι» καθώς το υδρογόνο προσροφάται ή απορροφάται στο υλικό. Από το προφίλ, των ισόθερμων καμπυλών στο Σχήμα 3.1.2 προκύπτει πως τα δύο δείγματα δεν είναι σε θέση να αποθηκεύσουν σημαντική ποσότητα υδρογόνου. Η διαφοροποίηση που καταγράφεται στην κλίση των δύο, αποδίδεται στην διαφορά του κενού όγκου των δειγμάτων εντός του οποίου διαστέλλονται τα μόρια υδρογόνου.



<u>Σχήμα 3.1.3</u>: Ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλων υπό θερμοκρασία δωματίου

Προκειμένου να αξιολογηθεί πληρέστερα η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου στα υλικά, θα πρέπει να διεξαχθούν επιλέον μετρήσεις σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. σε θερμοκρασία υγρού αζώτου) και υψηλότερες πιέσεις.

Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στο πρώτο στάδιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η ανάπτυξη νέων αλλά και η εξέλιξη καθιερωμένων στρατηγικών χημικής τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα μονού- ή/και πολλαπλού-τοιχώματος. Προς την κατεύθυνση αυτή η μεθοδολογία που υιοθετήθηκε περιελάμβανε:

(i) *Την ομοιοπολική προσκόλληση χημικών ομάδων ή παραγώγων μέσω κατάλληλων αντιδράσεων ενός σταδίου (1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης) οι οποίες κατέληξαν στην προσθήκη φαινυλικών ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων.* Η εισαγωγή των φαινυλικών ομάδων κατέστησε τους νανοσωλήνες περισσότερο συμβατούς με πλήθος διαλυτών (π.χ. νερό, αιθανόλη) βελτιώνοντας τα αντίστοιχα ποσοστά διασπορά τους. Η επιβεβαίωση της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος καταδείχθηκε με επιπλέον αντιδράσεις χημικής τροποποίησης με βάση χαρακτηριστικές και καθιερωμένες αντιδράσεις των φαινυλικών ομάδων. Για παράδειγμα επιτεύχθηκε πυριτίωση των αρχικών φαινυλικών παραγώγων των νανοσωλήνων μέσω αντίδρασής τους με δεκαέξιλοτριχλωροπυρίτιο καθώς και εστεροποίησή τους μέσω αντίδρασής με τριμελιτικό ανυδρίτη. Η τελευταία μάλιστα κατέστησε τους νανοσωλήνες διαλυτούς στο νερό δημιουργώντας νέες προοπτικές στις δυνητικές χρήσεις τους, κάποιες από τις οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή (βλέπε Υβριδικά Συστήματα Νανοσωλήνων Άνθρακα – Φυλλόμορφων Αργίλων).

(ii) *Την ακινητοποίηση ριζών (ρίζα της τυροσίνης) στον γραφιτικό σκελετό των νανοσωλήνων άνθρακα.* Η ακινητοποίηση της ρίζας της τυροσίνης βελτίωσε τα ποσοστά διασποράς των νανοσωλήνων σε οργανικούς διαλύτες (π.χ. ακετονιτρίλιο). Συμπληρωματικές μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ακτίνων-Χ (XPS) που ελήφθησαν (και δεν αποτέλεσαν αντικείμενο της παρούσας διατριβής) καθώς και θεωρητικές προσομοιώσεις (DFT) που πραγματοποιήθηκαν (επίσης δεν παρουσιάζονται), επιβεβαίωσαν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις Raman, TGA και EPR. Από το σύνολο των τεχνικών χαρακτηρισμού, καταδεικνύεται πως η ρίζα της τυροσίνης ακινητοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων με περίπου το 30 με 35% των ριζών να παραμένει σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα.

(iii) *Την μη-ομοιοπολική προσκόλληση κατάλληλων μορίων (συνηθέστερα παραγώγων πολυαρωματικών υδρογονοανθράκων όπως π.χ. 2-άμινο-ανθρακένιο) στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα, κυρίως μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου π-π.* Το κυριότερο πλεονέκτημα αυτών των μη-ομοιοπολικών μεθόδων τροποποίησης της επιφάνειας των νανοσωλήνων είναι το γεγονός ότι μετά την χημική τροποποίηση, παραμένει ουσιαστικά άθικτη η μονοδιάσταση γραφιτική νανο-δομή των νανοσωλήνων διατηρώντας αναλλοίωτο ένα εύρος ενδιαφερουσών ιδιοτήτων όπως π.χ. οι ηλεκτρονικές και οι οπτικές.

Στο δεύτερο στάδιο της διατριβής εφαρμόστηκαν οι ανωτέρω χημικές στρατηγικές στην σύνθεση νέων υβριδικών συστημάτων νανοσωλήνων άνθρακα. Αναλυτικότερα συντέθηκαν και μελετήθηκαν:

- *Υβριδικά συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων FePt.* Αναλυτικότερα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος χρησιμοποιήθηκαν σαν νανοεκμαγεία για την διασπορά και ακινητοποίηση νανοσωματιδίων FePt. Τα προστατευμένα με οργανικές ενώσεις και προσχηματισμένα νανοσωματίδια FePt συνδέθηκαν με χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες. Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών στο εξωτερικό τους γραφιτικό τοίχωμα. Τα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν για πρώτη φορά, υπέστησαν περαιτέρω ανόπτηση στους 700 ^{o}C με σκοπό τον σχηματισμό της $L1_o$ FePt φάσης. Οι μετρήσεις TEM των υβριδικών υλικών πριν την διαδικασία ανόπτησης κατέδειξαν πως τα νανοσωματίδια είχαν διασπαρθεί ομοιογενώς και μεμονωμένα στην εξωτερική επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων, ενώ λόγω της υψηλής κ.β. περίσσειας νανοσωματίδιων που χρησιμοποιήθηκε, ένα ποσοστό αυτών σχημάτισε αυτοργανούμενες δομές οι οποίες κατά περιοχές εμφάνιζαν μια περιορισμένη περιοδικότητα και οι οποίες αποτελούνταν από μεγάλο αριθμό νανοσωματιδίων ενωμένων μεταξύ τους. Οι μετρήσεις XRD αποκάλυψαν πως πριν την ανόπτηση η φάση FePt τόσο στα ελεύθερα νανοσωματίδια όσο και στα υβριδικά υλικά, υιοθετεί την fcc κρυσταλλική δομή ενώ μετά την ανόπτηση την fct $L1_o$ κρυσταλλική δομή τόσο στα ελεύθερα σωματίδια όσο και στα υβριδικά υλικά και μάλιστα με υψηλό ποσοστό κρυστάλλωσης. Μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman αποκάλυψαν πως οι νανοσωλήνες άνθρακα «επιβίωσαν» από την θέρμανση που πραγματοποιήθηκε κατά την ανόπτηση περιορίζοντας την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων FePt που βρίσκονταν ακινητοποιημένα σε αυτούς.

- *Υβριδικά συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων RuPt.* Με ανάλογο τρόπο όπως και προηγούμενα, νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος τροποποιήθηκαν χημικά μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών και χρησιμοποιήθηκαν σαν νάνο-εκμαγεία για την ακινητοποίηση καταλυτικών νανοσωματιδίων RuPt. Τα προστατευμένα με οργανικές ενώσεις προσχηματισμένα νανοσωματίδια RuPt προσδέθηκαν στους χημικά τροποιημένους νανοσωλήνες μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Μετρήσεις TEM επιβεβαίωσαν την επιτυχή και σχετικά ομοιογενή ακινητοποίηση μεμονωμένων νανοσωματιδίων RuPt μέσης διαμέτρου ~2.3 nm στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD επιβεβαίωσαν την παρουσία νανοσωματιδίων RuPt κυβικής φάσης. Μετρήσεις Raman, αποκάλυψαν πως τα δομικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων στα τελικά υβριδικά υλικά δεν διαφοροποιήθηκαν ουσιαστικά μετά το πέρας του τελευταίου σταδίου χημικής τροποποίησης, ενώ μετρήσεις κυκλικής βολτομετρίας αποκάλυψαν βελτιωμένη καταλυτική δραστικότητα των τελικών υβριδικών υλικών διευρύνοντας τις υπάρχουσες εφαρμογές των NPs RuPt και δημιουργώντας νέες δυνητικές εφαρμογές τους σε τομείς όπως η κατάλυση.

- *Υβριδικά συστήματα νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn, νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3.* Συγκεκριμένα τα υβριδικά υλικά αποτελούνταν από μαγνητικά νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3 ακινητοποιημένα στην επιφάνεια χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι περιείχαν στην εσωτερική τους κοιλότητα νανοκαλώδια κασσιτέρου. Με την τεχνική της χημικής καταλυτικής εναπόθεσης ατμών (CCVD) αναπτύχθηκαν νανοκαλωδία μεταλλικού Sn στην εσωτερική κοιλότητα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Τα υβριδικά υλικά νανοκαλωδίων Sn-νανοσωλήνων άνθρακα που συντέθηκαν (Sn@CNTs), αφού καθαρίστηκαν από τα υπολείμματα των καταλυτών και των παραπροϊόντων της CCVD, τροποποιήθηκαν για πρώτη φορά χημικά με σκοπό την δημιουργία ενεργών χημικών ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Η χημική τροποποίηση περιελάμβανε την προσκόλληση παραγώγων μορίων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (1-άμινο-πυρένιο) στο εξωτερικό γραφιτικό τοίχωμα των νανοσωλήνων. Προσχηματισμένα και οργανικά τροποιημένα νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3, ακινητοποιήθηκαν στην εξωτερική επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων Sn@CNTs. Η ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε στις διαθέσιμες ενεργές χημικές ομάδες που είχαν δημιουργηθεί στο εξωτερικό των νανοσωλήνων Τα συγκεκριμένα υβριδικά υλικά νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn, νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς είναι δυνατόν να λειτουργήσουν σαν μοντέλα για την μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ υπεραγωγιμότητας και μαγνητισμού σε νανοσκοπικό επίπεδο. Τα νανοκαλώδια Sn που βρίσκονται στο εσωτερικό των νανοσωλήνων έχει αναφερθεί πως εμφανίζουν υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία (Tc) σε σχέση με τον *bulk* Sn λόγω των νανοδιαστάσεών τους. Η ακινητοποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 στην χημικά τροποποιημένη επιφάνεια των νανοσωλήνων οδηγεί στην εμφάνιση φαινομένων μαγνητισμού σε πολύ μικρή απόσταση (μερικά nm) από τα νανοκαλώδια Sn. Μετρήσεις που θα ληφθούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της κρίσιμης θερμοκρασίας εμφάνισης της υπεραγωγιμότητας, θα δημιουργήσουν τις κατάλληλες συνθήκες για την μελέτη πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ υπεραγωγιμότητας και μαγνητισμού.

- *Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου.* Χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα μονού- (SWCNTs) και πολλαπλού-τοιχώματος (MWCNTs) χρησιμοποιήθηκαν σαν νάνο-εκμαγεία για την σύνθεση ενός εύρους υβριδικών νανοδομών αποτελούμενων από νανοσωλήνες άνθρακα και νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου (α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 ή Fe_3O_4) μέσω μιας απλής και ευέλικτης μεθόδου σύνθεσης. Η στρατηγική που ακολουθήθηκε περιελάμβανε αρχικά την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με δύο εναλλακτικές μεθόδους. Στην πρώτη μέθοδο, SWCNTs τροποποιήθηκαν χημικά για πρώτη φορά με ένα νέο παράγωγο του ανθρακενίου, το 2-άμινο-ανθρακένιο, μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου π-π. Στην δεύτερη μέθοδο, SWCNTs και MWCNTs τροποποιήθηκαν χημικά με δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Στις χημικά τροποποιημένες επιφάνειες των νανοσωλήνων, προσροφήθηκαν υπό κατάλληλες συνθήκες ιόντα σιδήρου και ακολούθησε προσρόφηση ατμών οξικού οξέος οι οποίοι δεσμεύτηκαν από τα ιόντα σιδήρου προς την δημιουργία οξικού σιδήρου. Τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου συντέθηκαν *in-situ* στην επιφάνεια των νανοσωλήνων με θέρμανση στους 400 ^oC υπό ελεγχόμενες συνθήκες (ατμόσφαιρα αργού ή αέρα ενώ στην περίπτωση των MWCNTs αξιολογήθηκε επιπλέον και ατμόσφαιρα οξυγόνου). Η νέα αυτή επιτυχημένη μέθοδος που μελετήθηκε επιτρέπει την επιλεκτική ανάπτυξη τόσο από πλευράς μεγέθους όσο και από πλευράς δομής, . μαγνητικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια νανοσωλήνων. Οι παραπάνω συνιστώσες επηρεάζουν ισχυρά την μαγνητική συμπεριφορά των τελικών υβριδικών υλικών, κάτι που αναμένεται να επιβεβαιωθεί και από τις μαγνητικές μετρήσεις που θα πραγματοποιηθούν στο άμεσο μέλλον. Επιπλέον μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης που βρίσκονται σε εξέλιξη, θα αποκαλύψουν λεπτομέρειες σχετικά με την μορφολογία και το ακριβές μέγεθος των νανοσωματιδίων βοηθώντας στην πληρέστερη εξακρίβωση της δομής των τελικών υβριδικών υλικών.

- *Υβριδικά συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα και φυλλόμορφων αργίλων*. Η χημική τροποποίηση μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών, που υπέστησαν οι νανοσωλήνες άνθρακα βελτίωσε κατά πολύ τις κολλοειδείς ιδιότητες των αιωρημάτων τους, πληθαίνοντας τις δυνατότητες περαιτέρω χημικής κατεργασίας τους και αυξάνοντας την συμβατότητα τους με άλλα υλικά όπως οι φυλλόμορφοι άργιλοι. Η βελτίωση αυτή είχε σαν αποτέλεσμα την σύνθεση ομοιογενών, διαφανών και με μεγάλη συνοχή υβριδικών υμενίων ή/και πηκτωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων για πρώτη φορά με απλή ανάδευση των αντίστοιχων επί μέρους κολλοειδών διαλυμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα και των φυλλόμορφων αργίλων. Η αυξημένη διαλυτότητα των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων στα τελικά υβριδικά υλικά, αποδίδεται στην προσκόλληση των φυλλιδίων του αργίλου στην εξωτερική τους επιφάνεια. Τα φυλλίδια του αργίλου ακινητοποιήθηκαν μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φαινολικών χημικών ομάδων που είχαν εισαχθεί στους νανοσωλήνες κατά την χημική τους τροποποίηση και των υδροξυλικών ομάδων (προερχόμενες π.χ. από τοπικές ατέλειες) των μεμονωμένων φυλλιδίων του αργίλου. Το αυξημένο ποσοστό διασποράς που καταγράφεται για τους χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα στα τελικά υβριδικά υλικά, είναι αποτέλεσμα του ιονικού χαρακτήρα των προσκολλημένων στην επιφάνειά τους φυλλιδίων αργίλου.

- *Υβριδικό σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα - φυλλόμορφων αργίλων - νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3.* Σύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σαν υποστρώματα για την ακινητοποίηση μαγνητικών νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος αναπτύχθηκαν με την μέθοδο της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CCVD) στις επιφάνειες των φυλλόμορφων αργίλων (συγκεκριμένα του μοντμοριλλονίτη) χρησιμοποιώντας σαν καταλύτη νικέλιο, το οποίο είχε προηγούμενα εντεθεί στον ενδοστρωματικό χώρο των αργίλων. Τα σύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων που προέκυψαν μετά την CCVD, καθαρίστηκαν από τα παραπροϊόντα της μέσω ξηρής οξείδωσης η οποία περιελάμβανε θέρμανση στους 350 ^{o}C, ενώ ακολούθως υπέστησαν περαιτέρω χημική κατεργασία με σκοπό την χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών. Τα τελικά υβριδικά υλικά συντέθηκαν μετά από ακινητοποίηση των προσχηματισμένων και οργανικά τροποποιημένων ελέυθερων νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 στο σύνθετο χημικά τροποποιημένο σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων. Η περαιτέρω μελέτη της δομής των υλικών αυτών με τεχνικές όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης θα αποκαλύψει χρήσιμες λεπτομέρειες της μικρό-δομής ενώ η αξιολόγησή τους με επιπλέον μετρήσεις (π.χ. μαγνητικές μετρήσεις) θα αποκαλύψει κατά πόσο τα συγκεκριμένα υβριδικά υλικά είναι σε θέση να δημιουργήσουν νέες προοπτικές για χρήση τους σε τομείς όπως τα νανοσύνθετα υλικά. Μέχρι σήμερα, σύνθετα συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων έχουν χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία σαν ενισχυτικά σε πολυμερικά κυρίως υλικά. Η ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων σε αυτά τα σύνθετα συστήματα αναμένεται να αυξήσει περαιτέρω τα ποσοστά διασποράς ή/και διαλυτότητά τους βελτιώνοντας τις δυνατότητες χημικής κατεργασίας τους, ξεπερνώντας έτσι ένα σημαντικό πρόβλημα που συχνά λειτουργούσε ανασταλτικά σε πολλές χρήσεις τους. Ταυτόχρονα θα τους προσδώσει επιπλέον μαγνητικές ιδιότητες λόγω της παρουσίας των μαγνητικών νανοσωματιδίων, ανοίγοντας νέες προοπτικές στις δυνητικές τους εφαρμογές.

Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα: Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της ικανότητας προσρόφησης υδρογόνου

Θ. ΤΣΟΥΦΗΣ

Διδακτορική Διατριβή

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πρώτο στάδιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη νέων αλλά και η εξέλιξη καθιερωμένων στρατηγικών με σκοπό την χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μονού- ή/και πολλαπλού-τοιχώματος (Single- και Multi-Wall Carbon Nanotubes αντίστοιχα). Προς την κατεύθυνση αυτή η μεθοδολογία που υιοθετήθηκε περιελάμβανε: (i) Την ομοιοπολική προσκόλληση χημικών ομάδων ή παραγώγων μέσω κατάλληλων αντιδράσεων (όπως π.χ. 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης) (ii) Την ακινητοποίηση ριζών (π.χ. ρίζα της τυροσίνης) στον γραφιτικό σκελετό των νανοσωλήνων άνθρακα και (iii) Την μη-ομοιοπολική προσκόλληση κατάλληλων μορίων (συνηθέστερα παραγώγων πολυαρωματικών υδρογονοανθράκων όπως π.χ. 2-άμινο-ανθρακένιο) στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα, κυρίως μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου π-π.

Το δεύτερο στάδιο της διατριβής περιελάμβανε την εφαρμογή των ανωτέρω χημικών στρατηγικών στην σύνθεση νέων υβριδικών συστημάτων νανοσωλήνων άνθρακα. Συντέθηκαν και μελετήθηκαν εκτεταμένα υβριδικά συστήματα αποτελούμενα από νανοσωλήνες άνθρακα και δι-μεταλλικά (ή μόνο-μεταλλικά) νανοσωματιδία καθώς ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των δύο διαφορετικών οικογενειών νάνο-υλικών είναι δυνατόν να οδηγήσει στην επιτυχή αξιοποίηση των ιδιοτήτων των δύο επιμέρους συστατικών. Σε γενικές γραμμές, μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης της επιφάνειας των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων σαν εκμαγείο, στο οποίο τα μεταλλικά νανοσωματίδια είτε αναπτύσσονται απ’ ευθείας επιλέγοντας τις κατάλληλες πρόδρομες ενώσεις ή/και εναποτίθενται ή εναλλακτικά διασυνδέονται μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων αφού προηγουμένως έχουν προσχηματιστεί. Αναλυτικότερα, συντέθηκαν για πρώτη φορά υβριδικά υλικά νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων FePt χρησιμοποιώντας χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος σαν νάνο-εκμαγεία για την διασπορά και ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων. Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών ενώ τα ελεύθερα νανοσωματίδια FePt συντέθηκαν με την μέθοδο της πολυόλης και στην συνέχεια ακινητοποιήθηκαν στην εξωτερική επιφάνεια των τροποποιημένων νανοσωλήνων μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Χρησιμοποιώντας αντίστοιχη μεθοδολογία, προσχηματισμένα και προστατευμένα με οργανικές ενώσεις νανοσωματίδια RuPt ακινητοποιήθηκαν επίσης για πρώτη φορά

στην εξωτερική επιφάνεια χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Ενδιαφέρον παρουσίασε και η σύνθεση ενός νέου υβριδικού συστήματος αποτελούμενου από νανοκαλώδια μεταλλικού Sn τα οποία συντέθηκαν μέσω της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών στην εσωτερική κοιλότητα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος και μεταλλικών νανοσωματιδίων γ-Fe_2O_3 τα οποία ακινητοποιήθηκαν στην εξωτερική επιφάνεια του σύνθετου συστήματος νανοσωλήνων-νανοκαλωδίων μεταλλικού Sn. Το γραφιτικό πλέγμα προστάτευσε τα νανοκαλώδια Sn από την οξείδωση επιτρέποντάς τους να παραμείνουν σταθερά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ενώ ταυτόχρονα (και αφού έλαβε χώρα ήπια χημική τροποποίηση της εξωτερικής τους επιφάνειας) επέτρεψε την ακινητοποίηση των προσχηματισμένων νανοσωματιδίων κατά μήκος του.

Εναλλακτικά, διερευνήθηκε η δυνατότητα απ’ ευθείας ανάπτυξης νανοσωματιδίων στην επιφάνεια χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και ο τρόπος με τον οποίο οι διαφορετικές μέθοδοι χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων επηρεάζουν την δομή και το μέγεθος των τελικών υβριδικών υλικών. Συγκεκριμένα, νανοσωλήνες άνθρακα μονού- και πολλαπλού-τοιχώματος χρησιμοποιήθηκαν σαν νάνο-εκμαγεία για την σύνθεση ενός εύρους υβριδικών νανοδομών αποτελούμενων από νανοσωλήνες άνθρακα και νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου (κατά περίπτωση α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 ή Fe_3O_4) μέσω μιας απλής, επαναλαμβανόμενης και ευέλικτης μεθόδου σύνθεσης. Η στρατηγική που ακολουθήθηκε περιλάμβανε αρχικά την χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με δύο εναλλακτικές μεθόδους, μια μέθοδο ομοιοπολικής τροποποίησης και μια δεύτερη μέσω αλληλεπιδράσεων π-π. Στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων που προέκυψαν, προσροφήθηκε υπό κατάλληλες συνθήκες και μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή/και επιλεκτικής χημικής συγγένειας, η πρόδρομος ένωση (ιόντα σιδήρου) για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων, ακολούθησε προσρόφηση ατμών οξικού οξέος οι οποίοι δεσμεύονται από τα ιόντα σιδήρου προς την δημιουργία οξικού σιδήρου και η σύνθεση των τελικών υβριδικών υλικών, πραγματοποιήθηκε μέσω θέρμανσης υπό διαφορετικές πλην όμως ελεγχόμενες συνθήκες (ατμόσφαιρα αργού, οξυγόνου ή αέρα) με αποτέλεσμα την επιλεκτική σύνθεση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων.

Επίσης συντέθηκαν για πρώτη φορά και μελετήθηκαν νέα υβριδικά συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα και φυλλόμορφων αργίλων στα οποία οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες είτε έχουν διευθετηθεί στην εξωτερική επιφάνεια των φυλλιδίων του αργίλου, είτε έχουν καλυφθεί με «πακέτα» μικρού αριθμού φυλλιδίων του ορυκτού τα οποία διατηρούν την αρχική τους παράλληλη διευθέτηση και ως εκ τούτου την δομική τάξη τους. Η σύνθεση των τελικών ομοιογενών, διαφανών και με μεγάλη συνοχή υβριδικών υμενίων ή/και πηκτωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων πραγματοποιήθηκε με απλή ανάδευση των αντίστοιχων επί μέρους κολλοειδών διαλυμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα και των φυλλόμορφων αργίλων σε θερμοκρασία δωματίου. Το αυξημένο ποσοστό διασποράς που καταγράφεται για τους χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα στα τελικά υβριδικά υλικά, είναι αποτέλεσμα του ιονικού χαρακτήρα των προσκολλημένων στην επιφάνειά τους φυλλιδίων του αργίλου.

Τέλος, για πρώτη φορά συντέθηκε και μελετήθηκε ένα σύνθετο υβριδικό σύστημα αποτελούμενο από νανοσωλήνες άνθρακα, φυλλόμορφους αργίλους και νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3. Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος αναπτύχθηκαν με την μέθοδο της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών στις επιφάνειες φυλλόμορφων αργίλων, καθαρίστηκαν από τα παραπροϊόντα της σύνθεσης και ακολούθως υπέστησαν περαιτέρω χημική κατεργασία με σκοπό την χημική τροποποίηση της επιφάνειάς τους μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών, με προ-σχηματισμένα και προστατευμένα με οργανικές ενώσεις ελεύθερα μαγνητικά νανοσωματίδια γ-Fe_2O_3 να ακινητοποιούνται στο σύνθετο χημικά τροποποιημένο σύστημα νανοσωλήνων άνθρακα-φυλλόμορφων αργίλων.

Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα που πραγματοποιήθηκε στο πρώτο στάδιο της διατριβής αλλά και η σύνθεση των διαφόρων υβριδικών συστημάτων που έλαβε χώρα στο δεύτερο στάδιο, μελετήθηκαν με έναν συνδυασμό πειραματικών τεχνικών χαρακτηρισμού που περιελάβανε τεχνικές φασματοσκοπίας (κυρίως Raman, FT-IR, Mössbauer, UV, STM και EPR), μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (TGA-DTA), μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) καθώς και μετρήσεις μικροσκοπίας (TEM, AFM, STM και SEM). Σε περιπτώσεις μάλιστα όπου ήταν εφικτό, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον θεωρητικές προσομοιώσεις (DFT) με τα αποτελέσματά τους να βρίσκονται σε συμφωνία με όσα κατέδειξαν τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος επιλεγμένα δείγματα από το ευρύτερο σύνολο των υλικών που συντέθηκαν, αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους για αποθήκευση υδρογόνου.

Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes and Derived Hybrids: Synthesis, Characterization and Study of Hydrogen Adsorption

T. TSOUFIS

PhD Thesis

Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, Greece

ABSTRACT

In the first part of the present PhD thesis, novel chemical routes for the chemical functionalization of single- and/or multi-wall carbon nanotubes were developed. The strategies that were adopted toward this aim, involved (i) The covalent attachment of chemical groups or derivatives using appropriate reactions (e.g. 1,3-dipolar cycloaddition) (ii) The immobilization of radicals (e.g. tyrosinate radical) on the graphitic surface of carbon nanotubes and (iii) The non-covalent attachment of suitable molecules (polyaromatic hydrocarbons e.g. amino-anthracene, pyrene-amine etc) on the surface of carbon nanotubes by π-π interactions.

In the second part of the thesis novel hybrid materials based on functionalized carbon nanotubes were developed and studied. Within this concept, various hybrid systems consisting of carbon nanotubes and bi-metallic (or monometallic) nanoparticles were synthesized since the combination of these two different categories of nanomaterials, may lead to the successful exploitation of their unique properties. In general, it was studied the capability to use the chemically modified surface of carbon nanotubes as nano-template where either nanoparticles directly grow and/or deposited or alternatively preformed nanoparticles attach by appropriate chemical interactions. In detail, there were synthesized novel hybrid materials of multiwalled carbon nanotubes and FePt nanoparticles by using the surface of nanotubes as nanotemplate for the dispersion and stabilization of the magnetic nanoparticles. The pre-formed capped FePt nanoparicles were connected to the chemical functionalized carbon nanotubes external surface via covalent binding through organic linkers. Using a similar methodology, pre-formed capped RuPt nanoparticles were immobilised for the first time on the external surface of chemical functionalized multi-wall carbon nanotubes via covalent interactions. Furthermore, the synthesis of novel hybrid materials consisting of γ-Fe_2O_3 nanoparticles, metallic Sn nanowires and multi-wall carbon nanotubes was exploited. Initially, Sn nanowires were grown by a catalytic chemical vapour deposition method along the inner cavity of multi-wall carbon nanotubes. The produced Sn nanowires-carbon nanotubes system was then decorated with the pre-formed capped Fe_2O_3 nanoparticles. Tin nanowires completely covered by carbon cells are protected from all sides against atmospheric oxidation (and hence are suitable for handling in air), while after a mild chemical functionalization on the

outer carbon wall suitable groups are imported which facilitate the immobilization of the nanoparticles.

Alternatively, it was studied the possibility of the direct development of nanoparticles on the surface of chemically functionalized carbon nanotubes. Single- and multi-wall carbon nanotubes were employed as nano-templates for the synthesis of various hybrid nanostructures consisting of carbon nanotubes and iron oxide nanoparticles (α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 or Fe_3O_4) via a simple, reproducible and versatile method. The strategy that was adopted involved the chemical functionalization of carbon nanotubes by two alternative routes, one targeting at the covalent functionalization of CNTs and the second one taking advantage of π-π interactions. CNT- nanoparticle composites were prepared by interaction of acetic acid vapors with iron cations dispersed on the surface of the derived functionalized nanotubes. Upon pyrolysis the created iron acetate species were transformed to magnetic iron oxide nanoparticles. The atmosphere which is used during the synthetic procedure affects significantly the nature of the nanoparticles which could be either γ-Fe_2O_3 or magnetite, or non-magnetic such as a-Fe_2O_3.

Novel hybrid systems of carbon nanotubes and layered silicates, in which the chemically functionalizied carbon nanotubes interact with either exfoliated or ordered clay platelets were developed using a simple synthetic route. Toward this method, homogeneous, coherent, and transparent clay-carbon nanotube composite films or gels are achieved by simple mixing colloidal solutions of nanotubes with clay dispersions. Finally, a novel composite hybrid system consisting of carbon nanotubes routed on smectite clays and γ-Fe_2O_3 nanoparticles was also synthesized and studied. Multi-wall carbon nanotubes were developed on the surfaces of clay platelets, using the catalytical chemical vapour deposition method. After purification, the carbon nanotube-clay composite materials were covalently functionalized in order to create the suitable chemical groups on the surface of nanotubes. In the final step, immobilizaation of the preformed capped γ-Fe_2O_3 nanoparticles took place on the surface of carbon nanotubes.

The chemical functionalization of carbon nanotubes that was studied in the first part of the thesis, as well as the synthesis of the various hybrid systems that followed in the second part, were studied in detail with a combination of experimental methods including: spectroscopic techniques (Raman, FT-IR, Mössbauer, UV-Vis, STS and EPR), thermal analysis (TGA-DTA), X-Ray diffraction measurements (XRD) and microscopies (TEM, AFM, STM και SEM). Finally, selected samples were evaluated for their ability to adsorb hydrogen under different conditions.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

1) “Electronic measurements on a single superconducting tin nanowire encapsulated in a multiwalled carbon nanotube”
N. Tombros, L. Buit, I. Arfaoui, **T. Tsoufis**, D. Gournis, P.N. Trikalitis, S.J. Van der Molen, P. Rudolf and B.J. Van Wees.
Nano Letters, 8 (2008) 3060-3064.
2) “Multipurpose Organically Modified Carbon Nanotubes: From Functionalization to Nanotube Composites”
V. Georgakilas, A. Bourlinos, D. Gournis, **T. Tsoufis**; C. Trapalis, A. Mateo-Alonso and M. Prato.
Journal of American Chemical Society, 130 (2008) 8733-8740.
3) “Novel Nanohybrids derived from the attachment of FePt Nanoparticles on Carbon Nanotubes”
T. Tsoufis, A. Tomou, D. Gournis, A.P. Douvalis, I. Panagiotopoulos, B. Kooi, V. Georgakilas, I. Arfaoui and T. Bakas.
Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 8 (2008) 5942-5951.
4) “Evaluation of first-row transition metal oxides supported on clay minerals for catalytic growth of carbon nanostructures”
T. Tsoufis, L. Jankovic, D. Gournis, P. N. Trikalitis and T. Bakas
Materials Science & Engineering:B, 152 (2008) 44-49.
5) “Metallic tin-filling effects on Carbon Nanotubes revealed by atomically resolved spectro-microscopies”
E. Maccallini, G. Kalantzopoulos, **T. Tsoufis**, R.G. Agostino, G. Chiarello, V. Formoso, T. Caruso, A. Policicchio, D. Gournis and E. Colavita.
Journal of Nano Research, 3 (2008) 1-6.
6) “Catalytic production of carbon nanotubes over Fe-Ni bimetallic catalysts supported on MgO”
T. Tsoufis, P. Xidas, L. Jankovic, D. Gournis, A. Saranti, T. Bakas and M. A. Karakassides,
Diamond and Related Materials, *16* (2007) 155-160.
7) “Electronic, chemical and structural characterization of CNTs grown by acetylene decomposition over MgO supported Fe-Co bimetallic catalysts”

A. Policicchio, T. Caruso, G. Chiarello, E. Colavita, V. Formoso, R.G. Agostino, **T. Tsoufis**, D. Gournis and S. La Rosa,
Surface Science, 601 (2007) 2823-2827.

8) “Direct observation of spin-injection in tyrosinate-functionalized fullerenes and single-walled carbon Nanotubes”
T. Tsoufis, A. Amboumogli, D. Gournis, V. Georgakilas, L. Jankovic, K. Christoforidis, Y. Deligiannakis, A. Mavrandonakis, G. Froudakis, E. Maccallini, P. Rudolf and M. Prato
Submitted to *Journal of American Chemical Society*.

9) “PtRu Nanoparticles Supported on Multi Wall Carbon Nanotubes as Electrocatalyst of H_2O_2”
T. Tsoufis, K. Kardimi, M. Prodromidis, A. Tomou, B. Kooi, I. Panagiotopoulos and D. Gournis.
Under preparation

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΚΡΙΣΗ

1) “Micropous (Zeolitic) and mesoporous (MCM-41) silicate supports of Fe/Co oxides as catalysts for carbon nanotube formation”
K. Triantafyllidis, S. Karakoulia, **T. Tsoufis**, D. Gournis, A. Delimitis, L. Nalbandian (2006)
Symposium on Chemistry of Carbon Materials and Nanomaterials - 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA, March 26-30, 2006.

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

ΟΜΙΛΙΕΣ

1) “Highly Active Bimetallic (Iron/Cobalt) Supported Nanocatalysts for the Synthesis of Carbon Nanotubes”

   T.Tsoufis, M. Karakoulia, A. Delimitis, K. Triantafyllidis, D. Gournis, T.Bakas, E. Maccalini, P. Rudolf

   1st International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems (1st IC4N), 15-18 June 2008, Halkidiki, Greece.

2) *“Μελέτη της ακινητοποίησης της ρίζας της τυροσίνης σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος*”

   Θ. Τσούφης, Α. Αμπουμόγλι, L. Jankovic, Δ. Γουρνής, Β. Γεωργακίλας, Κ. Χριστοφορίδης, Ι. Δεληγιαννάκης, Α. Μαυραντωνάκης και Γ. Φρουδάκης

   3ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη, 1-2 Νοεμβρίου, 2007.

3) “*Decoration of Multi-Wall Carbon Nanotubes with FePt nanoparticles*”

   T. Tsoufis, A. Tomou, D Gournis, I. Panagiotopoulos, B. Kooi, A. P. Douvalis and T. Bakas "Magnetic Nanoparticles: Challenges & Future Prospects" Workshop, Lorentz Center, Leiden, the Netherlands, 18-23 June 2007.

4) “*Μελέτη της ένθεσης της πυρενομεθυλαμίνης σε φυλλόμορφους αργίλους*”

   Θ. Τσούφης, Α. Ενωτιαδής, Δ. Γουρνής και Γ. Μούσδης

   XXII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών, Πάτρα, 24-27 Σεπτεμβρίου 2006.

5) *“Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε δι-μεταλλικούς καταλύτες Fe-Ni υποστηριγμένους σε MgO”*,

   Θ. Τσούφης, Π. Ξυδάς, L. Jankovic, Α. Σαράντη, Θ. Μπάκας, Μ.Α. Καρακασσίδης και Δ. Γουρνής

   2ο Πανελλήνιο Συμπόσιο, Πορωδών Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», Αθήνα, 29-30 Σεπτεμβρίου 2005.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΑΦΙΣΑΣ

1) “*Structural and Magnetic Properties of α-Fe_2O_3 Nanoparticles Dispersed on Clays*”, A. Douvalis, E. Diamadi, A. Tomou, **T. Tsoufis**, A. Enotiadis, D.

Gournis, T. Bakas, *5th Workshop on Nanosciences & Nanotechnologies*, 14-16 July 2008, Thessaloniki, Greece.

2) “*Incorporation of pure C_{60} into Organo-Clays*”, **T. Tsoufis**, V. Georgakilas, D. Gournis, *5th Workshop on Nanosciences & Nanotechnologies*, 14-16 July 2008, Thessaloniki, Greece.

3) “*Anchored carbon nanotubes encapsulating crystalline β-tin nanowires for Photovoltaic applications: morphological and structural investigation*”, E. Maccallini, G. Kalantzopoulos, **T. Tsoufis**, D. Gournis, A. Tomou, I. Panagiotopoulos, E. Cazzanelli, F. Ciuchi, T. Caruso, A. Policicchio, G. Chiarello, V. Formoso, E. Colavita, R. Agostino, *Chemical Nanotechnology Talks VIII: Energising a Sustainable Future*, 20-21 November 2007, Frankfurt, Germany.

4) “*Synthesis and Characterization of Nanocomposites Consisting of Single Wall Nanotubes and Copolymers*”, E. Kassapis, A. Avgeropoulos, **T. Tsoufis**, D. Gournis, *International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC 2007)*, Crete, Greece.

5) “*PtRu Nanoparticles Supported on Multi Wall Carbon Nanotubes as electrocatalyst of H_2O_2*”, K. Kardimi, A. Tomou, **T. Tsoufis**, B. Kooi, I. Panagiotopoulos, M. Prodromidis and D. Gournis, *4th Workshop on Nanosciences & Nanotechnologies*, 14-20 July 2007, Thessaloniki, Greece.

6) “*Νέα υβριδικά συστήματα νανοσωματιδίων FePt υποστηριγμένων σε νανοσωλήνες άνθρακα*”, **Θ. Τσούφης**, Α. Τόμου, Δ. Γουρνής, Ι. Παναγιωτόπουλος, B. Kooi, Β. Γεωργακίλας, Α. Δούβαλης και Θ. Μπάκας, *3ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών*, Θεσσαλονίκη, 1-2 Νοεμβρίου, 2007.

7) “*Metallic Tin-filling Effects on Carbon Nanotubes Revealed by Atomically Resolved Spectro-microscopies*”, E. Maccallini, G. Kalantzopoulos, R.G. Agostino, G. Chiarello, V. Formoso, T. Caruso, A. Policicchio, D. Gournis, **T. Tsoufis** and E. Colavita, *International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSMat07)*, 9-11 July 2007, Algarve, Portugal.

8) “*Επίδραση του πορώδους και της μορφολογίας του ζεόλιθου τύπου Y ως υπόστρωμα καταλυτών Fe/Co για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα*” Κ. Τριανταφυλλίδης, Σ. Καρακούλια, Α. Δελημήτης, **Θ. Τσούφης** και Δ. Γουρνής, *3ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών*, Θεσσαλονίκη, 1-2 Νοεμβρίου, 2007.

9) “*Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών Nylon-610 με φυλλόμορφους αργίλους και νανοσωλήνες άνθρακα*”, Λ. Νάκης**, Θ. Τσούφης**, Δ. Γουρνής, Α. Λεκάτου και Μ.Α. Καρακασίδης, *XXII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών*, Πάτρα, 24-27 Σεπτεμβρίου 2006.

10) “*Evaluation of first-row transition metal oxides supported on clay minerals for catalytic growth of carbon nanotubes*”, **T. Tsoufis**, L. Jankovic, D. Gournis, P.N. Trikalitis and T. Bakas, 4th *Workshop on Nanosciences & Nanotechnologies*, 14-20 July 2006, Thessaloniki, Greece

11) “*Evaluation of Fe-Ni, Fe-Co and Ni-Co bimetallic catalysts supported on MgO for large scale production of carbon nanotubes*”, **T. Tsoufis**, P. Xidas, D. Gournis, M. A. Karakassides, Tomaso Caruso, Enrico Maccallini, Raffaele G. Agostino, L. Jankovic and T. Bakas, *3rd Workshop on Nanosciences & Nanotechnologies*, 16-18 July 2006, Thessaloniki, Greece.

12) “*Carbon Nanotubes growth by acetylene decomposition over MgO supported Fe-Co bimetallic catalysts and their electronic, chemical and structural characterization*”, A. Policicchio, T. Caruso, G. Chiarello, E. Colavita, R.G. Agostino, **T. Tsoufis**, D. Gournis, and S. La Rosa, *International Conference on NANO-Structures & Self-Assembling*, 2-6 July 2006, Aix en Provence, France.

13) “*Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοσύνθετων Υλικών Από Nylon-6/10 & Φυλλόμορφους Αργίλους*”, **Θ. Τσούφης**, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης και Α. Μουκαρίκα, *XVIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών*, Ίδρυμα Τεχνολογίας Έρευνας, 2002, Ηράκλειο.

I. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature* **354**, 56 (1991).
2. P.M. Ajayan, J.C. Charlier and A.G. Rinzler, Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **96**, 14199 (Dec 7, 1999).
3. S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* **363**, 603 (1993).
4. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* **363**, 605 (1993).
5. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A.M. Rao and P.C. Eklund, Optical properties of C_{60} and related materials, *Synthetic Metals* **78**, 313 (1996).
6. J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley and C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Nature* **391**, 59 (1998).
7. M. Kociak, K. Suenaga, K. Hirahara, Y. Saito, T. Nakahira and S. Iijima, Linking chiral indices and transport properties of double-walled carbon nanotubes, *Physical Review Letters* **89**, 155501/1 (2002).
8. C.Q. Ru, Effect of van der Waals forces on axial buckling of a double-walled carbon nanotube, *Journal of Applied Physics* **87**, 7227 (2000).
9. H. Kurachi, S. Uemura, J. Yotani, T. Nagasako, H. Yamada, T. Ezaki, T. Maesoba, R. Loutfy, A. Moravsky, T. Nakazawa, S. Katagiri and Y. Saito, paper presented at the SID Conference Record of the International Display Research Conference 2001.
10. R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube, *Chemical Physics Letters* **348**, 187 (2001).
11. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, Solid C_{60}: A new form of carbon, *Nature* **347**, 354 (1990).

12. Y. Saito, M. Inagaki, H. Shinohara, H. Nagashima, M. Ohkohchi and Y. Ando, Yield of fullerenes generated by contact arc method under He and Ar: Dependence on gas pressure, *Chemical Physics Letters* **200**, 643 (1992).
13. W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao and G. Wang, Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes, *Science* **274**, 1701 (1996).
14. M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow and S. Iijima, Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **74**, 377 (2002).
15. C. Liu, H.T. Cong, F. Li, P.H. Tan, H.M. Cheng, K. Lu and B.L. Zhou, Semi-continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method, *Carbon* **37**, 1865 (1999).
16. Z.J. Zhang, G. Ramanath, P.M. Ajayan, D. Goldberg and Y. Bando, Creation of radial patterns of carbonated silica fibers on planar silica substrates, *Advanced Materials* **13**, 197 (Feb 5, 2001).
17. J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Morawsky, V.E. Muradyan, E.D. Obraztsova, J. Sloan, S.V. Terekhov and D.N. Zakharov, Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method, *Carbon* **39**, 761 (2001).
18. Y. Saito, T. Nakahira and S. Uemura, Growth conditions of double-walled carbon nanotubes in arc discharge, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 931 (2003).
19. T. Sugai, H. Yoshida, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara and S. Bandow, New synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge, *Nano Letters* **3**, 769 (2003).
20. T. Guo, M.D. Diener, Y. Chai, M.J. Alford, R.E. Haufler, S.M. McClure, T. Ohno, J.H. Weaver, G.E. Scuseria and R.E. Smalley, *Science* **257**, 1661 (1992).
21. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R.E. Smalley, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science* **273**, 483 (1996).

22. R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura and Y. Achiba, Time period for the growth of single-wall carbon nanotubes in the laser ablation process: Evidence from gas dynamic studies and time resolved imaging, *Chemical Physics Letters* **332**, 467 (2000).

23. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, Diameter control of single-walled carbon nanotubes, *Carbon* **38**, 1691 (2000).

24. S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E. Richter and P.C. Eklund, Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes, *Physical Review Letters* **80**, 3779 (1998).

25. P.L. Walker Jr, J.F. Rakszawski and G.R. Imperial, Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. I. Properties of carbon formed, *Journal of Physical Chemistry* **63**, 133 (1959).

26. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain and H.A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments* (1988).

27. M. Endo, Grow carbon fibers in the vapor phase, *ChemTec* **18**, 568 (1988).

28. Y. Li, X. Zhang, L. Shen, J. Luo, X. Tao, F. Liu, G. Xu, Y. Wang, H.J. Geise and G. Van Tendeloo, Controlling the diameters in large-scale synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4, *Chemical Physics Letters* **398**, 276 (2004).

29. C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park and C.M. Lieber, Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 2429 (2002).

30. H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura and M. Tsuji, CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter Distribution over Fe/MgO Catalyst and Their Fluorescence Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 10035 (2005).

31. N. Zhao, C. He, Z. Jiang, J. Li and Y. Li, Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition, *Materials Letters* **60**, 159 (2006).

32. Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 11424 (2001).

33. C.J. Lee and J. Park, Growth Model for Bamboolike Structured Carbon Nanotubes Synthesized Using Thermal Chemical Vapor Deposition, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 2365 (2001).

34. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H.W. Kroto, The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **54**, 1841 (1993).

35. M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon and J.G. Santiesteban, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Applied Physics Letters* **62**, 657 (1993).

36. B.C. Satishkumar, A. Govindaraj and C.N.R. Rao, Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene-hydrocarbon mixtures: Role of the metal nanoparticles produced in situ, *Chemical Physics Letters* **307**, 158 (1999).

37. K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts and A.A. Lucas, Fe-catalyzed carbon nanotube formation, *Carbon* **34**, 1249 (1996).

38. H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley, Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chemical Physics Letters* **260**, 471 (1996).

39. B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen and C.N.R. Rao, Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures, *Chemical Physics Letters* **293**, 47 (1998).

40. J. Kong, A.M. Cassell and H. Dai, Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **292**, 567 (1998).

41. R.T. Baker and P.S. Harris, *Chemistry and Physics of Carbon* **83**, 14 (1978).

42. G.G. Tibbetts, Why are carbon filaments tubular?, *Journal of Crystal Growth* **66**, 632 (1984).

43. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto and D.R.M. Walton, Controlled production of aligned-nanotube bundles, *Nature* **388**, 52 (1997).

44. Z.W. Pan, S.S. Xie, B.H. Chang, C.Y. Wang, L. Lu, W. Liu, W.Y. Zhou, W.Z. Li and L.X. Qian, Very long carbon nanotubes, *Nature* **394**, 631 (1998).

45. H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki and M. Yumura, Dispersion of metal nanoparticles for aligned carbon nanotube arrays, *Applied Physics Letters* **77**, 79 (2000).

46. S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell and H. Dai, Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties, *Science* **283**, 512 (1999).

47. K. Hernadi, Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support, *Zeolites* **17**, 416 (1996).

48. J.L. Bahr and J.M. Tour, Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 1952 (2002).

49. C.A. Dyke and J.M. Tour, Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes Through High Degrees of Sidewall Functionalization, *Chemistry - A European Journal* **10**, 812 (2004).

50. N.F. Yudanov, A.V. Okotrub, Y.V. Shubin, L.I. Yudanova, L.G. Bulusheva, A.L. Chuvilin and J.M. Bonard, Fluorination of Arc-Produced Carbon Material Containing Multiwall Nanotubes, *Chemistry of Materials* **14**, 1472 (2002).

51. A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy and F. Bıguin, Fluorination of carbon nanotubes, *Carbon* **35**, 723 (1997).

52. E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge and J.L. Margrave, Fluorination of single-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **296**, 188 (Oct 30, 1998).

53. S. Pekker, J.P. Salvetat, E. Jakab, J.M. Bonard and L. Forro, Hydrogenation of Carbon Nanotubes and Graphite in Liquid Ammonia, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 7938 (2001).

54. B. Khare, M. Meyyappan, M.H. Moore, P. Wilhite, H. Imanaka and B. Chen, Proton Irradiation of Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **3**, 643 (2003).

55. K.S. Kim, D.J. Bae, J.R. Kim, K.A. Park, S.C. Lim, J.J. Kim, W.B. Choi, C.Y. Park, Y.H. Lee, Modification of Electronic Structures of a Carbon Nanotube by Hydrogen Functionalization, *Advanced Materials* **14**, 1818 (2002).

56. H. Hu, B. Zhao, M.A. Hamon, K. Kamaras, M.E. Itkis and R.C. Haddon, Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 14893 (2003).

57. J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund and R.C. Haddon, Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* **282**, 95 (1998).

58. M.S. Strano, Probing Chiral Selective Reactions Using a Revised Kataura Plot for the Interpretation of Single-Walled Carbon Nanotube Spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 16148 (2003).

59. C.A. Dyke and J.M. Tour, Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions, *Nano Letters* **3**, 1215 (2003).

60. J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley and J.M. Tour, Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 6536 (2001).

61. N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato and H. Shinohara, Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through electrophilic addition, *Chemical Communications*, 2010 (2002).

62. S. Banerjee and S.S. Wong, Functionalization of Carbon Nanotubes with a Metal-Containing Molecular Complex, *Nano Letters* **2**, 49 (2002).

63. X. Lu, F. Tian, Y. Feng, X. Xu, N. Wang and Q. Zhang, Sidewall Oxidation and Complexation of Carbon Nanotubes by Base-Catalyzed Cycloaddition of Transition Metal Oxide: A Theoretical Prediction, *Nano Letters* **2**, 1325 (2002).

64. S. Banerjee and S.S. Wong, Rational Sidewall Functionalization and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Solution-Phase Ozonolysis, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 12144 (2002).

65. S. Banerjee and S.S. Wong, Demonstration of Diameter-Selective Reactivity in the Sidewall Ozonation of SWNTs by Resonance Raman Spectroscopy, *Nano Letters* **4**, 1445 (2004).

66. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, M. Balasubramanian, D. Fischer, J. Misewich and S.S. Wong, Ozonized single-walled carbon nanotubes investigated using NEXAFS spectroscopy, *Chemical Communications*, 772 (2004).

67. A. Eitan, K. Jiang, D. Dukes, R. Andrews and L.S. Schadler, Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites, *Chemistry of Materials* **15**, 3198 (2003).

68. E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, M.E. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine and R.C. Haddon, Chemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes as Ammonia Sensors, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19717 (2004).

69. Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang and A. Mau, Plasma Activation of Carbon Nanotubes for Chemical Modification, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 618 (2001).

70. S. Chen, W. Shen, G. Wu, D. Chen and M. Jiang, A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups, *Chemical Physics Letters* **402**, 312 (2005).

71. V. Georgakilas, D. Gournis, M.A. Karakassides, A. Bakandritsos and D. Petridis, Organic derivatization of single-walled carbon nanotubes by clays and intercalated derivatives, *Carbon* **42**, 865 (2004).

72. E.V. Basiuk, M. Monroy-Pelaez, I. Puente-Lee and V.A. Basiuk, Direct Solvent-Free Amination of Closed-Cap Carbon Nanotubes: A Link to Fullerene Chemistry, *Nano Letters* **4**, 863 (2004).

73. A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang and S. Iijima, A Simple Way to Chemically React Single-Wall Carbon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication, *Nano Letters* **1**, 361 (2001).

74. J.H. Sung, H.S. Kim, H.J. Jin, H.J. Choi and I.J. Chin, Nanofibrous Membranes Prepared by Multiwalled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composites, *Macromolecules* **37**, 9899 (2004).

75. S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, J.E. Herrera, D.E. Resasco, S.M. Bachilo and R.B. Weisman, Solubilization and Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water by in Situ Radical Polymerization of Sodium 4-Styrenesulfonate, *Macromolecules* **37**, 3965 (2004).

76. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise and J.S. Young, Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites, *Chemistry of Materials* **12**, 1049 (2000).

77. S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi and P. Delhaes, Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing, *Carbon* **41**, 797 (2003).

78. F. Du, J.E. Fischer and K.I. Winey, Coagulation method for preparing single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites and their modulus, electrical conductivity, and thermal stability, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41**, 3333 (2003).

79. N. R. Raravikar, A.S. Vijayaraghavan, P. Keblinski, L.S Schadler and M. Ajayan, Embedded Carbon-Nanotube-Stiffened Polymer Surfaces, *Small* **1**, 317 (2005).

80. Y. Kang and T.A. Taton, Micelle-Encapsulated Carbon Nanotubes: A Route to Nanotube Composites, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 5650 (2003).

81. H.J. Barraza, F. Pompeo, E.A. O’Rear and D.E. Resasco, SWNT-Filled Thermoplastic and Elastomeric Composites Prepared by Miniemulsion Polymerization, *Nano Letters* **2**, 797 (2002).

82. D.W. Steuerman, A. Star, R. Narizzano, H. Choi, R.S. Ries, C. Nicolini, J.F. Stoddart and J.R. Heath, Interactions between Conjugated Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 3124 (2002).

83. C. Downs, J. Nugent, P.M. Ajayan, D.J. Duquette and K.S. Santhanam, Efficient Polymerization of Aniline at Carbon Nanotube Electrodes, *Advanced Materials* **11**, 1028 (1999).

84. A. Nogales, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, I. Sics, B.S. Hsiao, A. Sanz, M.C. Garcia-Gutierrez, D.R. Rueda, C. Domingo and T.A. Ezquerra, Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Oxidized Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(butylene terephthalate), *Macromolecules* **37**, 7669 (2004).

85. J.C. Grunlan, A.R. Mehrabi, M.V. Bannon and J.L. Bahr, Water-Based Single-Walled-Nanotube-Filled Polymer Composite with an Exceptionally Low Percolation Threshold, *Advanced Materials* **16**, 150 (2004).

86. T.X. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow and W.D. Zhang, Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites, *Macromolecules* **37**, 7214 (2004).

87. W.D. Zhang, L. Shen, I.Y. Phang and T. Liu, Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding, *Macromolecules* **37**, 256 (2004).

88. R. Shvartzman-Cohen, Y. Levi-Kalisman, E. Nativ-Roth and R. Yerushalmi-Rozen, Generic Approach for Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes: The Strength of a Weak Interaction, *Langmuir* **20**, 6085 (2004).

89. K. Otobe, H. Nakao, H. Hayashi, F. Nihey, M. Yudasaka and S. Iijima, Fluorescence Visualization of Carbon Nanotubes by Modification with Silicon-Based Polymer, *Nano Letters* **2**, 1157 (2002).

90. J. Zhang, J.K. Lee, Y. Wu and R.W. Murray, Photoluminescence and Electronic Interaction of Anthracene Derivatives Adsorbed on Sidewalls of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **3**, 403 (2003).

91. H. Paloniemi, T. Aaritalo, T. Laiho, H. Liuke, N. Kocharova, K. Haapakka, F. Terzi, R. Seeber and J. Lukkari, Water-Soluble Full-Length Single-Wall Carbon Nanotube Polyelectrolytes: Preparation and Characterization, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 8634 (2005).

92. F. Zheng, L. Liang, Y. Gao, J.H. Sukamto and C.L. Aardahl, Carbon Nanotube Synthesis Using Mesoporous Silica Templates, *Nano Letters* **2**, 729 (2002).

93. V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R.E. Smalley, J. Schmidt and Y. Talmon, Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants, *Nano Letters* **3**, 1379 (2003).

94. M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson and A.G. Yodh, High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water, *Nano Letters* **3**, 269 (2003).

95. J. Chen, D. Feng, Y. Huang, X. Ju and H.Z. Lian, Electrochemical Antitumor Drug Sensitivity Test for Leukemia K562 Cells at a Carbon-Nanotube-Modified Electrode, *Chemistry - A European Journal* **11**, 1467 (2005).

96. R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev and R. Yerushalmi-Rozen, Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions, *Nano Letters* **2**, 25 (2002).

97. B. Burteaux, A. Claye, B.W. Smith, M. Monthioux, D.E. Luzzi and J.E. Fischer, Abundance of encapsulated C_{60} in single-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **310**, 21 (1999).

98. B.W. Smith, M. Monthioux and D.E. Luzzi, Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials, *Chemical Physics Letters* **315**, 31 (1999).

99. E. Dujardin, T.W. Ebbesen A. Krishnan and M.J. Treacy, Wetting of Single Shell Carbon Nanotubes, *Advanced Materials* **10**, 1472 (1998).

100. H. Wu, X.W. Wei, M.W. Shao, J.S. Gu, M.Z. Qu, Preparation of Fe-Ni alloy nanoparticles inside carbon nanotubes via wet chemistry, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 1919 (2002).

101. J.J. Davis, M.L.H. Green, H. Allen O. Hill, Y.C. Leung, P.J. Sadler, J. Sloan, A.V. Xavier and S. Chi Tsang, The immobilisation of proteins in carbon nanotubes, *Inorganica Chimica Acta* **272**, 261 (1998).

102. H. Gao, Y. Kong, D. Cui and C.S. Ozkan, Spontaneous Insertion of DNA Oligonucleotides into Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **3**, 471 (2003).

103. K. Koga, G.T. Gao, H. Tanaka and X.C. Zeng, Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes, *Nature* **412**, 802 (2001).

104. J. Martv and M.C. Gordillo, Temperature effects on the static and dynamic properties of liquid water inside nanotubes, *Physical Review E* **64**, 021504 (2001).

105. J. Hu, T.W. Odom and C.M. Lieber, Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes, *Accounts of Chemical Research* **32**, 435 (1999).

106. S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang and W.A. Heer, Carbon Nanotube Quantum Resistors, *Science* **280**, 1744 (1998).

107. J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A.T. Johnson and J.E. Fischer, Quantized Phonon Spectrum of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Science* **289**, 1730 (2000).

108. B. Bourlon, J. Wong, C. Miko, L. Forro and M. Bockrath, A nanoscale probe for fluidic and ionic transport, *Nature Nanotechnology* **2**, 104 (2007).

109. A. Cusano, M. Pisco, M. Consales, A. Cutolo, M. Giordano, M. Penza, P. Aversa, L. Capodieci and S. Campopiano, Novel optochemical sensors based on hollow fibers and single walled carbon nanotubes, *IEEE Photonics Technology Letters* **18**, 2431 (2006).

110. X. Tang, S. Bansaruntip, N. Nakayama, E. Yenilmez, Y.I. Chang and Q. Wang, Carbon nanotube DNA sensor and sensing mechanism, *Nano Letters* **6**, 1632 (2006).

111. A. Winkler, T. Muhl, S. Menzel, R. Kozhuharova-Koseva, S. Hampel, A. Leonhardt and B. Buchner, Magnetic force microscopy sensors using iron-filled carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics* **99** (2006).

112. K. Litina, A. Miriouni, D. Gournis, M.A. Karakassides, N. Georgiou, E. Klontzas, E. Ntoukas and A. Avgeropoulos, Nanocomposites of polystyrene-b-polyisoprene copolymer with layered silicates and carbon nanotubes, *European Polymer Journal* **42**, 2098 (2006).

113. S.I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo and S.H. Hong, Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing, *Advanced Materials* **17**, 1377 (2005).

114. K.T. Kim, S.I. Cha, S.H. Hong and S.H. Hong, Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites, *Materials Science and Engineering A* **430**, 27 (2006).

115. G. Yamamoto, K. Yokomizo, M. Omori, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Motomiya, T. Hashida, T. Takahashi, A. Okubo and K. Tohji, Polycarbosilane-derived SiC/single-walled carbon nanotube nanocomposites, *Nanotechnology* **18** (2007).

116. J. Chen, Y. Liu, A.I. Minett, C. Lynam, J. Wang and G.G. Wallace, Flexible, aligned carbon nanotube/conducting polymer electrodes for a lithium-ion battery, *Chemistry of Materials* **19**, 3595 (2007).

117. M. Hirscher and M. Becher, Hydrogen storage in carbon nanotubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **3**, 3 (2003).

118. Y. Liang, H. Zhang, B. Yi, Z. Zhang and Z. Tan, Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells, *Carbon* **43**, 3144 (2005).

119. A. Bianco, K. Kostarelos and M. Prato, Applications of carbon nanotubes in drug delivery, *Current Opinion in Chemical Biology* **9**, 674 (2005).

120. A. Bianco, K. Kostarelos, C.D. Partidos and M. Prato, Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes, *Chemical Communications*, 571 (2005).

121. G. Zhou and W. Duan, Field emission in doped nanotubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **5**, 1421 (2005).

122. S.J. Kim, Vacuum gauges with emitters based on carbon nanotubes, *Technical Physics Letters* **31**, 597 (2005).

123. W.I. Milne, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga, P. Legagneux, L. Gangloff, J.P. Schnell, V. Semet, V. Thien Binh and O. Groening, Carbon nanotubes as field emission sources, *Journal of Materials Chemistry* **14**, 933 (2004).

124. S. Liao, G. Xu, W. Wang, F. Watari, F. Cui, S. Ramakrishna and C.K. Chan, Self-assembly of nano-hydroxyapatite on multi-walled carbon nanotubes, *Acta Biomaterialia* **3**, 669 (2007).

125. P.D. Cozzoli, T. Pellegrino and L. Manna, Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures, *Chemical Society Reviews* **35**, 1195 (2006).

126. A.M. Jackson, J.W. Myerson and F. Stellacci, Spontaneous assembly of subnanometre-ordered domains in the ligand shell of monolayer-protected nanoparticles, *Nature Mater* **3**, 330 (2004).

127. P.V. Kamat, Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 7729 (2002).

128. Y. Yin and A.P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface, *Nature* **437**, 664 (2005).

129. B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko and C.J. O’Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chemical Reviews* **104**, 3893 (2004).

130. M. Daniel and D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chemical Reviews* **104**, 293 (2004).

131. X.S. Fang, C.H. Ye, L.D Zhang, Y.H Wang and Y.C Wu, Temperature-Controlled Catalytic Growth of ZnS Nanostructures by the Evaporation of ZnS Nanopowders, *Advanced Functional Materials* **15**, 63 (2005).

132. V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D.M. Guldi and M. Prato, Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry* **17**, 2679 (2007).

133. J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier and P.M. Ajayan, Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis, *Journal of the American Chemical Society* **116**, 7935 (1994).

134. H.S. Kim, H. Lee, K.S. Han, J.H. Kim, M.S. Song, M.S. Park, J.Y. Lee and J.K. Kang, Hydrogen Storage in Ni Nanoparticle-Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 8983 (2005).

135. L.M. Ang, T.S. Hor, G.Q. Xu, C.H. Tung, S. Zhao and J.L. Wang, Electroless Plating of Metals onto Carbon Nanotubes Activated by a Single-Step Activation Method, *Chemistry of Materials* **11**, 2115 (1999).

136. C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon and Yan, Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes, *Nano Letters* **4**, 345 (2004).

137. J.S. Ye, H.F. Cui, X. L. Tit and W.D. Zhang, Preparation and Characterization of Aligned Carbon Nanotube-Ruthenium Oxide Nanocomposites for Supercapacitors, *Small* **1**, 560 (2005).

138. S. Liao, K.-A. Holmes, H. Tsaprailis and V.I. Birss, High Performance PtRuIr Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for the Anodic Oxidation of Methanol, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 3504 (2006).

139. R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.L. Tan, S.C. Ng, H.S. Chan, G.Q. Xu and T.S. Hor, Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification, *Chemistry of Materials* **10**, 718 (1998).

140. G.G. Wildgoose, C.E. Banks and R.G. Compton, Metal nanoparticles and related materials supported on Carbon nanotubes: Methods and applications, Small 2, 182 (2006).

141. J. Kong, A.M. Cassell, and H. Dai, Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors, *Advanced Materials* **13**, 1384 (2001).

142. E. Yoo, L. Gao, T. Komatsu, N. Yagai, K. Arai, T. Yamazaki, K. Matsuishi, T. Matsumoto and J. Nakamura, Atomic Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Promoted by Metal Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 18903 (2004).

143. B. Xue, P. Chen, Q. Hong, J. Lin and K.L. Tan, Growth of Pd, Pt, Ag and Au nanoparticles on carbon nanotubes, *Journal of Materials Chemistry* **11**, 2378 (2001).

144. P. Chen, X. Wu, J. Lin and K.L. Tan, Synthesis of Cu Nanoparticles and Microsized Fibers by Using Carbon Nanotubes as a Template, *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4559 (1999).

145. V. Lordi, N. Yao and J. Wei, Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst, *Chemistry of Materials* **13**, 733 (2001).

146. W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Zhou, G. Sun and Q. Xin, Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 6292 (2003).

147. Y. Xing, Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19255 (2004).

148. Z. Liu, X. Lin, J.Y. Lee, W. Zhang, M. Han and L.M. Gan, Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Langmuir* **18**, 4054 (2002).

149. N.L. Rosi, D.A. Giljohann, C.S. Thaxton, A.K.R. Lytton-Jean, M.S. Han and C.A. Mirkin, Oligonucleotide-Modified Gold Nanoparticles for Intracellular Gene Regulation, *Science* **312**, 1027 (2006).

150. D.G. Georganopoulou, L. Chang, J.-M. Nam, C.S. Thaxton, E.J. Mufson, W.L. Klein and C.A. Mirkin, Nanoparticle-based detection in cerebral spinal fluid of a soluble pathogenic biomarker for Alzheimer’s disease, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 2273 (2005).

151. M.S. Raghuveer, S. Agrawal, N. Bishop and G. Ramanath, Microwave-Assisted Single-Step Functionalization and in Situ Derivatization of Carbon Nanotubes with Gold Nanoparticles, *Chemistry of Materials* **18**, 1390 (2006).

152. H.C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip and H. Dai, Spontaneous Reduction of Metal Ions on the Sidewalls of Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **124**, 9058 (2002).

153. L. Qu and L. Dai, Substrate-Enhanced Electroless Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 10806 (2005).

154. V. Tzitzios, V. Georgakilas, E. Oikonomou, M. Karakassides and D. Petridis, Synthesis and characterization of carbon nanotube/metal nanoparticle composites well dispersed in organic media, *Carbon* **44**, 848 (2006).

155. T.M. Day, P.R. Unwin, N.R. Wilson and J.V. Macpherson, Electrochemical Templating of Metal Nanoparticles and Nanowires on Single-Walled Carbon Nanotube Networks, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 10639 (2005).

156. B.M. Quinn, C. Dekker and S.G. Lemay, Electrodeposition of Noble Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 6146 (2005).

157. B. Yoon and C.M. Wai, Microemulsion-Templated Synthesis of Carbon Nanotube-Supported Pd and Rh Nanoparticles for Catalytic Applications, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 17174 (2005).

158. R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, J. Schreiber, C. Marhic and J.L. Duvail, Preparation of Rhodium Catalysts Supported on Carbon Nanotubes by a Surface Mediated Organometallic Reaction, *European Journal of Inorganic Chemistry* **203**, 610 (2003).

159. Y. Lin, X. Cui, C. Yen and C.M. Wai, Platinum/Carbon Nanotube Nanocomposite Synthesized in Supercritical Fluid as Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 14410 (2005).

160. T. Wang, X. Hu, X. Qu and S. Dong, Noncovalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes: Application in hybrid nanostructures, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 6631 (2006).

161. H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons, *Chemical Physics Letters* **289**, 602 (1998).

162. B.R. Azamian, K.S. Coleman, J.J. Davis, N. Hanson and M.L.H. Green, Directly observed covalent coupling of quantum dots to single-wall carbon nanotubes, *Chemical Communications* **4**, 366 (2002).

163. R. Zanella, E.V. Basiuk, P. Santiago, V.A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee and J.M. Saniger, Deposition of Gold Nanoparticles onto Thiol-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 16290 (2005).

164. K.S. Coleman, S.R. Bailey, S. Fogden and M.L.H. Green, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via the Bingel Reaction, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 8722 (2003).

165. A.V. Ellis, K. Vijayamohanan, R. Goswami, N. Chakrapani, L.S. Ramanathan, P.M. Ajayan and G. Ramanath, Hydrophobic Anchoring of Monolayer-Protected Gold Nanoclusters to Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **3**, 279 (2003).

166. G.M.Aminur Rahman, D.M. Guldi, E. Zambon, L. Pasquato, N. Tagmatarchis M. Prato, Dispersable Carbon Nanotube/Gold Nanohybrids: Evidence for Strong Electronic Interactions13, *Small* **1**, 527 (2005).

167. L. Han, W. Wu, F.L. Kirk, J. Luo, M.M. Maye, N.N. Kariuki, Y. Lin, C. Wang and C.-J. Zhong, A Direct Route toward Assembly of Nanoparticle-Carbon Nanotube Composite Materials, *Langmuir* **20**, 6019 (2004).

168. X. Li, Y. Liu, L. Fu, L. Cao, D. Wei, G. Yu and D. Zhu, Direct route to high-density and uniform assembly of Au nanoparticles on carbon nanotubes, *Carbon* **44**, 3139 (2006).

169. T. Sainsbury, J. Stolarczyk and D. Fitzmaurice, An Experimental and Theoretical Study of the Self-Assembly of Gold Nanoparticles at the Surface of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 16310 (2005).

170. T. Sainsbury and D. Fitzmaurice, Carbon-Nanotube-Templated and Pseudorotaxane-Formation-Driven Gold Nanowire Self-Assembly, *Chemistry of Materials* **16**, 2174 (2004).

171. D. Fitzmaurice, S. Nagaraja, R. Jon, A. Preece, J. Fraser, S. Wenger and N. Zaccheroni, Heterosupramolecular Chemistry: Programmed Pseudorotaxane Assembly at the Surface of a Nanocrystal, *Angewandte Chemie International Edition* **38**, 1147 (1999).

172. D. M. Guldi, G. Rahman, M. Prato, N.J. Shuhui, and Q. Ford, Single-Wall Carbon Nanotubes as Integrative Building Blocks for Solar-Energy Conversion13, *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 2015 (2005).

173. L. Liu, T. Wang, J. Li, Z.-X. Guo, L. Dai, D. Zhang and D. Zhu, Self-assembly of gold nanoparticles to carbon nanotubes using a thiol-terminated pyrene as interlinker, *Chemical Physics Letters* **367**, 747 (2003).

174. D.Q. Yang, B. Hennequin and E. Sacher, XPS Demonstration of π-π Interaction between Benzyl Mercaptan and Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Use in the Adhesion of Pt Nanoparticles, *Chemistry of Materials* **18**, 5033 (2006).

175. D.M. Guldi, G. Rahman, N. Jux, N. Tagmatarchis and Maurizio Prato, Integrating Single-Wall Carbon Nanotubes into Donor-Acceptor Nanohybrids13, *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 5526 (2004).

176. V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Gournis and D. Petridis, Attachment of Magnetic Nanoparticles on Carbon Nanotubes and Their Soluble Derivatives, *Chemistry of Materials* **17**, 1613 (2005).

177. Y.Y. Ou and M.H. Huang, High-Density Assembly of Gold Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes Using 1-Pyrenemethylamine as Interlinker, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 2031 (2006).

178. Y. Mu, H. Liang, J. Hu, L. Jiang and L. Wan, Controllable Pt Nanoparticle Deposition on Carbon Nanotubes as an Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 22212 (2005).

179. K. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones and M. Terrones, Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **3**, 275 (2003).

180. A. Carrillo, J.A. Swartz, J.M. Gamba, R.S. Kane, N. Chakrapani, B. Wei and P.M. Ajayan, Noncovalent Functionalization of Graphite and Carbon Nanotubes with Polymer Multilayers and Gold Nanoparticles, *Nano Letters* **3**, 1437 (2003).

181. C. Gao, C.D. Vo, Y.Z. Jin, W. Li and S.P. Armes, Multihydroxy Polymer-Functionalized Carbon Nanotubes: Synthesis, Derivatization, and Metal Loading, *Macromolecules* **38**, 8634 (2005).

182. B. Kim and W.M. Sigmund, Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Gold Nanoparticle Composites, *Langmuir* **20**, 8239 (2004).

183. M.A. Correa-Duarte, J. Pιrez-Juste, A. Sαnchez and L. Marzαn, Aligning Au Nanorods by Using Carbon Nanotubes as Templates, *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 4375 (2005).

184. B. Nikoobakht and M.A. El-Sayed, Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method, *Chemistry of Materials* **15**, 1957 (2003).

185. X. Hu, T. Wang, X. Qu and S. Dong, In Situ Synthesis and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube/Au Nanoparticle Composite Materials, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 853 (2006).

186. F. Stoffelbach, A. Aqil, C. Jerome, R. Jerome and C. Detrembleur, An easy and economically viable route for the decoration of carbon nanotubes by magnetite nanoparticles, and their orientation in a magnetic field, *Chemical Communications* **36**, 4532 (2005).

187. X. Lou, C. Detrembleur, C. Pagnoulle, R. Jιrτme, V. Bocharova, A. Kiriy and M. Stamm, Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Poly(2-vinylpyridine): Dispersion, Selective Deposition, and Decoration of the Nanotubes, *Advanced Materials* **16**, 2123 (2004).

188. S. Hrapovic, Y. Liu, K.B. Male and J.H.T. Luong, Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes, *Analytical Chemistry* **76**, 1083 (2004).

189. J. Wang, M. Musameh and Y. Lin, Solubilization of Carbon Nanotubes by Nafion toward the Preparation of Amperometric Biosensors, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 2408 (2003).

190. S. Fullam, D. Cottell, H. Rensmo and D. Fitzmaurice, Carbon Nanotube Templated Self-Assembly and Thermal Processing of Gold Nanowires, *Advanced Materials* **12**, 1430 (2000).

191. R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns and I.G. McWilliam, *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση* , Εκδόσεις Πνευματικος, Αθήνα, 1980.

192. Μ.Α. Καρακασίδης and Δ.Π. Γουρνής, *Σημειώσεις για το μάθημα "Εργαστήριο υλικών Ι"*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2003.

193. Α.Π. Δούβαλης. *Σημειώσεις Φασματοσκοπίας Mössbauer*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2008.

194. W.Z. Li, H. Zhang, C.Y. Wang, Y. Zhang, L.W. Xu, K. Zhu and S.S. Xie, Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor, *Applied Physics Letters* **70**, 2684 (1997).

195. P.C. Eklund, J.M. Holden and R.A. Jishi, *Carbon* **33**, 972 (1995).

196. Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, T. Shimizu and H. Tokumoto, Spectroscopic study on the centrifugal fractionation of soluble single-walled carbon nanotubes, *Carbon* **43**, 2750 (2005).

197. L. Jankovic, D. Gournis, P.N. Trikalitis, I. Arfaoui, T. Cren, P. Rudolf, M.H. Sage, T.T.M. Palstra, B. Kooi, J. De Hosson, M.A. Karakassides, K. Dimos, A. Moukarika and T. Bakas, Carbon nanotubes encapsulating superconducting single-crystalline tin nanowires, *Nano Letters* **6**, 1131 (2006).

198. T. Tsoufis, P. Xidas, L. Jankovic, D. Gournis, A. Saranti, T. Bakas and M.A. Karakassides, Catalytic production of carbon nanotubes over Fe-Ni bimetallic catalysts supported on MgO, *Diamond and Related Materials* **16**, 155 (2007).

199. H. Ago, K. Nakamura, N. Uehara and M. Tsuji, Roles of metal-support interaction in growth of single- and double-walled carbon nanotubes studied with diameter-controlled iron particles supported on MgO, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 18908 (2004).

200. L. Ci, Z. Zhou, X. Yan, D. Liu, H. Yuan, L. Song, J. Wang, Y. Gao, J. Zhou, W. Zhou, G. Wang and S. Xie, Raman Characterization and Tunable Growth of Double-Wall Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 8760 (2003).

201. S.C. Lyu, B.C. Liu, C.J. Lee, H.K. Kang, C.W. Yang and C.Y. Park, High-Quality Double-Walled Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Decomposition of Benzene, *Chemistry of Materials* **15**, 3951 (2003).

202. J.F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, C. Laurent and J. B.Nagy, Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method, *Chemical Physics Letters* **317**, 83 (2000).

203. S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V.G. Hadjiev, H.A. Bradlev, W. Holmes, B. Files and L. Yowell, Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality, *Carbon* **42**, 1783 (2004).

204. A.G. Filho, A. Jorio, G.S. Ge, G. Dresselhaus, R. Saito and M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes, *Nanotechnology* **14**, 1130 (2003).

205. T. Belin and F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: A review, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **119**, 105 (2005).

206. A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy, *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A)* **362**, 2311 (2004).

207. Z. Yao, N. Braidy, G.A. Botton and A. Adronov, Polymerization from the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes - Preparation and Characterization of Nanocomposites, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 16015 (2003).

208. J.L. Bahr, J.P. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley and J.M. Tour, Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode, *Journal of the American Chemical Society* **123,** 6536 (2001).

209. C.A. Dyke and J.M. Tour, Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications, *J. Phys. Chem. A* **108**, 11151 (2004).

210. D.Q. Yang, J.F. Rochette and E. Sacher, Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Mild Aqueous Sonication, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 7788 (2005).

211. W. Huang, Y. Lin, S. Taylor, J. Gaillard, A.M. Rao and Y.P. Sun, Sonication-Assisted Functionalization and Solubilization of Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2**, 231 (2002).

212. C.R.H. Bahl, M.F. Hansen, T. Pedersen, S. Saadi, K.H. Nielsen, B. Lebech and S. Morup, The magnetic moment of NiO nanoparticles determined by Mo?ssbauer spectroscopy, *Journal of Physics Condensed Matter* **18**, 4161 (2006).

213. C.A. Furtado, U.J. Kim, H.R. Gutierrez, L. Pan, E.C. Dickey and P.C. Eklund, Debundling and Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Amide Solvents, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 6095 (May 19, 2004, 2004).

214. B.J. Landi, C.D. Cress, C.M. Evans and R.P. Raffaelle, Thermal Oxidation Profiling of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chemistry of Materials* **17**, 6819 (2005).

215. S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V.G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files and L. Yowell, Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality, *Carbon* **42**, 1783 (2004).

216. Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang and S. Iijima, Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Communications* **112**, 35 (1999).

217. M.E. Itkis, D.E. Perea, R. Jung, S. Niyogi and R.C. Haddon, Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 3439 (2005).

218. W. Zhou, Y.H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, M.J. Bronikowski, P.A. Willis and R.E. Smalley, Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO, *Chemical Physics Letters* **350**, 6 (2001).

219. A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla and M. J. Heben, A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials, *Advanced Materials* **11**, 1354 (1999).

220. H. Sigel, Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker, New York, 1994.

221. T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim and C.M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature* **391**, 62 (1998).

222. J.L. Bahr, J.P. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley and J.M. Tour, Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 6536 (Jul, 2001).

223. V. Georgakilas, D. Gournis, M.A. Karakassides, A. Bakandritsos and D. Petridis, Organic derivatization of single-walled carbon nanotubes by clays and intercalated derivatives, *Carbon* **42**, 865 (2004).

224. O. Chauvet, L. Forro, W. Bacsa, D. Ugarte, B. Doudin and W.A. Deheer, Magnetic Anisotropies of Aligned Carbon Nanotubes, *Physical Review B* **52**, R6963 (1995).

225. H.Y. Zhang, S.H. Liu, A.X. Wei, Y.Y. He, X.G. Tang, X.M. Xue, L.Z. Liang and C.Y. Wu, Electron spin resonance of carbon nanotubes prepared under two kinds of inert gas ambient, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1123 (2000).

226. A. De Martino, R. Egger, K. Hallberg and C.A. Balseiro, Spin-orbit coupling and electron spin resonance theory for carbon nanotubes, *Physical Review Letters* **88**, 206402 (2002).

227. J.F. Zhou, Z.S. Wu, Z.J. Zhang, W.M. Liu and Q.J. Xue, Tribological behavior and lubricating mechanism of Cu nanoparticles in oil, *Tribology Letters* **8**, 213 (2000).

228. K. Balasubramanian and M. Burghard, Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small* **1**, 180 (2005).

229. A. Tomou, I. Panagiotopoulos, D. Gournis and B. Kooi, L10 ordering and magnetic interactions in FePt nanoparticles embedded in MgO and Si O2 shell matrices, *Journal of Applied Physics* **102**, 023910 (2007).

230. H. Zeng, S.H. Sun, T.S. Vedantam, J.P. Liu, Z.R. Dai and Z.L. Wang, Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly, *Applied Physics Letters* **80**, 2583 (2002).

231. M.H. Lu, T. Song, T.J. Zhou, J.P. Wang, S.N. Piramanayagam, W.W. Ma and H. Gong, FePt and Fe nanocomposite by annealing self-assembled FePt nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **95**, 6735 (2004).

232. H. Barhoumi, A. Maaref, A. Rammah, C. Martelet, N. Jaffrezic, C. Mousty, S. Vial and C. Forano, Urea biosensor based on Zn_3Al-urease layered double hydroxides nanohybrid coated on insulated silicon structures, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **26**, 328 (2006).

233. M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, P.C. Eklund and G. Dresselhaus, *Raman Scattering in Materials Science*, Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, 2000, pp. 314.

234. S.Y. Chen, H.Y. Miao, J.T. Lue and M.S. Ouyang, Fabrication and field emission property studies of multiwall carbon nanotubes, *Journal of Physics D: Applied Physics* **37**, 273 (2004).

235. Y. Gogotsi, J.A. Libera and M. Yoshimura, Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes, *Journal of Materials Research* **15**, 2591 (2000).

236. T. Tsoufis, L. Jankovic, D. Gournis, P.N. Trikalitis and T. Bakas, Evaluation of first-row transition metal oxides supported on clay minerals for catalytic growth of carbon nanostructures, *Materials Science and Engineering B* **152**, 44 (2008).

237. H. Murphy, P. Papakonstantinou and T.I. Okpalugo, Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **24**, 715 (2006).

238. M. Endo, B.J. Lee, Y.A. Kim, Y.J. Kim, H. Muramatsu, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones and M.S. Dresselhaus, Transitional behaviour in the transformation from active end planes to stable loops caused by annealing, *New Journal of Physics* **5** (2003).

239. B. Stahl, J. Ellrich, R. Theissmann, M. Ghafari, S. Bhattacharya, H. Hahn, N.S. Gajbhiye, D. Kramer, R.N. Viswanath, J. Weissmuller and H. Gleiter, Electronic properties of 4-nm FePt particles, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **67**, 144221 (2003).

240. N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy,* Chapman and Hall, London, 1971.

241. T. Goto, H. Utsugi and K. Watanabe, Mo?ssbauer study of permanent magnets Fe-Pt, *Hyperfine Interactions* **54**, 539 (1990).

242. B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials,* Addison-Wesley, Menlo Park-California, 1972.

243. T. Goto, H. Utsugi and A. Kashiwakura, Effect of atomic environment on ^{57}Fe hyperfine structure in Fe-Pt alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **104-7**, 2051 (1992).

244. Y. Tamada, S. Yamamoto, M. Takano, S. Nasu and T. Ono, Well-ordered L10-FePt nanoparticles synthesized by improved SiO_2-nanoreactor method, *Applied Physics Letters* **90** (2007).

245. T.G. Hedderman, S.M. Keogh, G. Chambers and H.J. Byrne, Solubilization of SWNTs with Organic Dye Molecules, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 18860 (2004).

246. T.G. Hedderman, S.M. Keogh, G. Chambers and H.J. Byrne, In-Depth Study into the Interaction of Single Walled carbon Nanotubes with Anthracene and p-Terphenyl, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 3895 (2006).

247. H. Paloniemi, T. Aaritalo, T. Laiho, H. Liuke, N. Kocharova, K. Haapakka, F. Terzi, R. Seeber and J. Lukkari, Water-Soluble Full-Length Single-Wall Carbon Nanotube Polyelectrolytes: Preparation and Characterization, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 8634 (2005).

248. A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.L. Alleman, T. Gennett, K.M. Jones and M.J. Heben, Systematic inclusion of defects in pure carbon single-wall nanotubes and their effect on the Raman D-band, *Chemical Physics Letters* **401**, 522 (2005).

249. D. Abdula, K.T. Nguyen and M. Shim, Raman Spectral Evolution in Individual Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes upon Covalent Sidewall Functionalization, *J. Phys. Chem. C* **111**, 17755 (2007).

250. A. Bourlinos, A. Simopoulos, D. Petridis, H. Okumura and G. Hadjipanayis, Silica-maghemite nanocomposites, *Advanced Materials* **13**, 289 (2001).

251. V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Gournis and D. Petridis, Attachment of magnetic nanoparticles on carbon nanotubes and their soluble derivatives, *Chemistry of Materials* **17**, 1613 (2005).

252. A.B. Bourlinos, A. Bakandritsos, V. Georgakilas, V. Tzitzios and D. Petridis, Facile synthesis of capped α-Fe2O3 and Fe_3O_4 nanoparticles, *Journal of Materials Science* **41**, 5250 (2006).

253. H. Qian and K.Y. Xu, Curvature effects on pressure-induced buckling of empty or filled double-walled carbon nanotubes, *Acta Mechanica* **187**, 55 (2006).

254. D. Gournis, L. Jankovic, E. Maccallini, D. Benne, P. Rudolf, J.F. Colomer, C. Sooambar, V. Georgakilas, M. Prato, M. Fanti, F. Zerbetto, G.H. Sarova and D.M. Guldi, Clay-fulleropyrrolidine nanocomposites, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 6154 (2006).

255. N. Tombros, L. Buit, I. Arfaoui, T. Tsoufis, D. Gournis, P.N. Trikalitis, S.J. van der Molen, P. Rudolf and B.J. van Wees, Charge Transport in a Single Superconducting Tin Nanowire Encapsulated in a Multiwalled Carbon Nanotube, *Nano Letters* **8**, 3060 (2008).

256. A.J. Stroscio and W.J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, Academic Press, San Diego, 1993.

257. D.L. Carroll, P. Redlich, P.M. Ajayan, J.C. Charlier, X. Blase, A. DeVita and R. Car, Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips, *Physical Review Letters* **78**, 2811 (1997).

258. R. Zboril, A. Bakandritsos, M. Mashlan, V. Tzitzios, P. Dallas, C. Trapalis and D. Petridis, One-step solid state synthesis of capped α-Fe_2O_3 nanocrystallites, *Nanotechnology* **19** (2008).

259. L. Wang, J. Luo, M.M. Maye, Q. Fan, Q. Rendeng, M.H. Engelhard, C. Wang, Y. Lin and C.-J. Zhong, Iron oxide-gold core-shell nanoparticles and thin film assembly, *Journal of Materials Chemistry* **15**, 1821 (2005).

260. J. Vidal-Vidal, J. Rivas and M.A. Lσpez-Quintela, Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **288**, 44 (2006).

261. S. Music, S. Krehula and S. Popovic, Thermal decomposition of a-FeOOH, *Materials Letters* **58**, 444 (2004).

262. D. Gournis, M.A. Karakassides, T. Bakas, N. Boukos and D. Petridis, Catalytic synthesis of carbon nanotubes on clay minerals, *Carbon* **40**, 2641 (2002).

263. L. Liu and J.C. Grunlan, Clay Assisted Dispersion of Carbon Nanotubes in Conductive Epoxy Nanocomposites, *Advanced Functional Materials* **17**, 2343 (2007).

264. M.C. Costache, M.J. Heidecker, E. Manias, G. Camino, A. Frache, G. Beyer, R.K. Gupta and C.A. Wilkie, The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polystyrene, *Polymer* **48**, 6532 (2007).

265. D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, G. Wegdam and J. Meunier, Laponite: What Is the Difference between a Gel and a Glass?, *Langmuir* **15**, 7534 (1999).

266. V. Tohver, A. Chan, O. Sakurada and J.A. Lewis, Nanoparticle Engineering of Complex Fluid Behavior, *Langmuir* **17**, 8414 (2001).

267. P. Garrigue, M.H. Delville, C. Labrugere, E. Cloutet, P.J. Kulesza, J.P. Morand and A. Kuhn, Top-Down Approach for the Preparation of Colloidal Carbon Nanoparticles, *Chemistry of Materials* **16**, 2984 (2004).

268. L. Jankovic, D. Gournis, K. Dimos, M.A. Karakassides and T. Bakas, Catalytic production of carbon nanotubes over first row transition metal oxides supported on montmorillonite, *Journal of Physics: Conference Series* **10**, 178 (2005).

269. W. Li, C. Gao, H. Qian, J. Ren and D. Yan, Multiamino-functionalized carbon nanotubes and their applications in loading quantum dots and magnetic nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 1852 (2006).

270. Y. Wang, Z. Iqbal and S.V. Malhotra, Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes, *Chemical Physics Letters* **402**, 96 (2005).

271. R.K. Saini, I.W. Chiang, H.Q. Peng, R.E. Smalley, W.E. Billups, R.H. Hauge and J.L. Margrave, Covalent sidewall functionalization of single wall carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 3617 (2003).