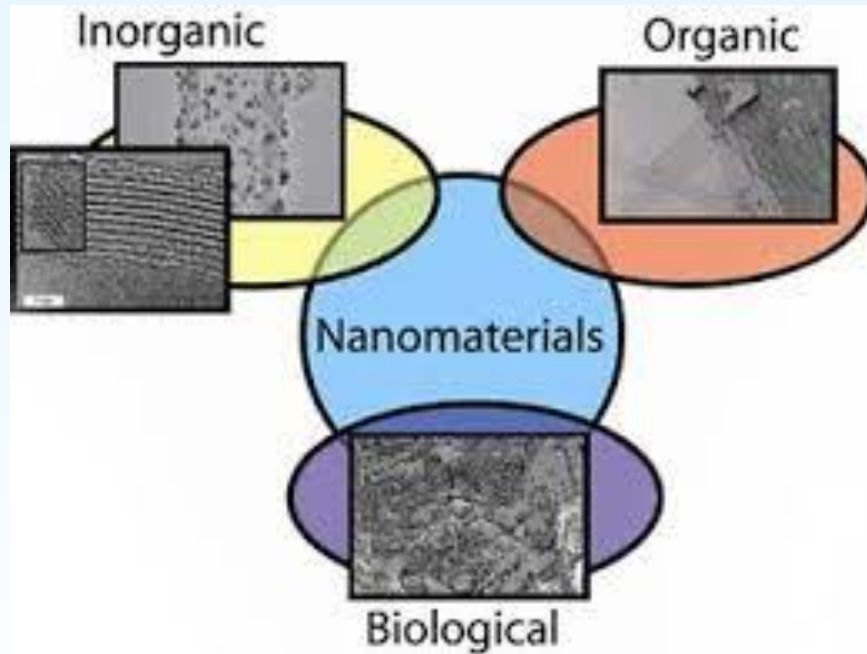


ΧΗΜΕΙΑ ΥΛΙΚΩΝ



Γιατί νανοδομημένα υλικά?

Το μέγεθος μετράει...

Αυξημένη ειδική επιφάνεια
στα νανοσωματίδια

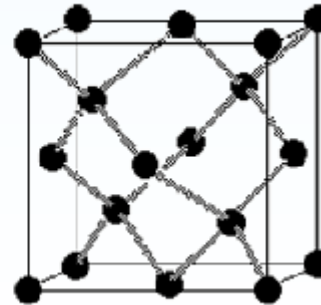
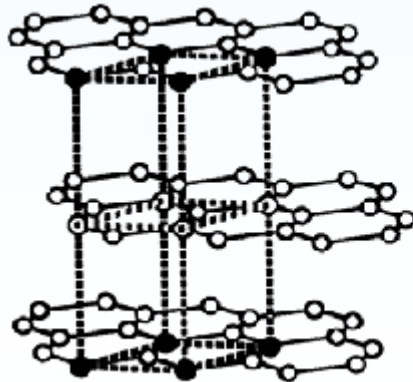
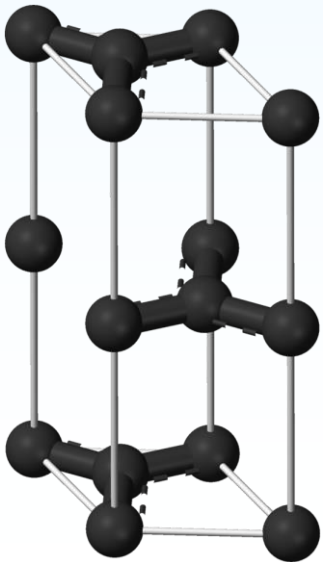


I. Γενικά για γραφίτικα αλλότροπα

Φυσικά αλλότροπα άνθρακα

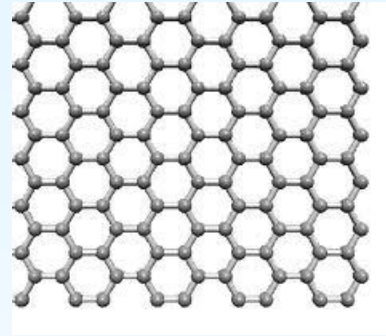
Διαμάντι : Τρισδιάστατο δίκτυο ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^3 , διαμόρφωση εξαγωνικού ανάκλιντρου (face-centered cubic lattice)

Γραφίτης : Δισδιάστατο δίκτυο ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^2 , αποτελούμενο από επίπεδους εξαγωνικούς δακτύλιους (hexagonal lattice)

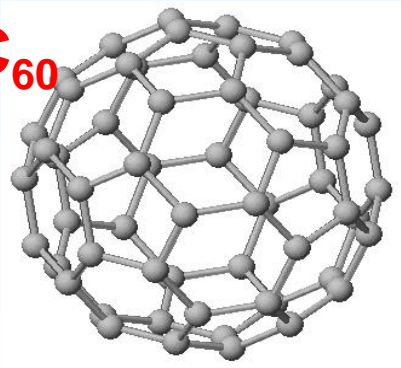


I. Γενικά για γραφитικά αλλότροπα

Graphene: Two-dimensional network of carbon atoms having sp^2 hybridization, consisting of hexagonal rings

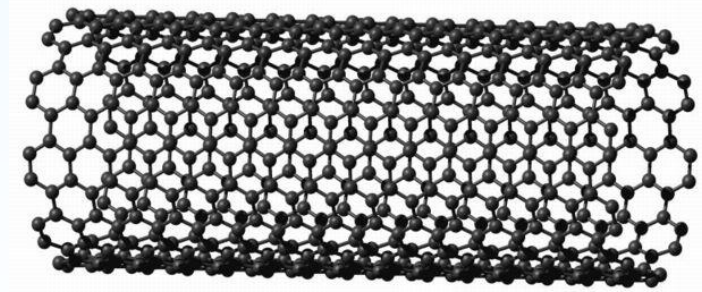


Fullerene C₆₀



- ✓ Closed cage structure
- ✓ 12 pentagons and 20 hexagons
- ✓ Partial sp^3 character to sp^2 carbon atoms

Carbon nanotubes (CNTs)



Graphene sheets rolled in cylinder shape, with lengths in the μm range and diameters of about 0.7 to 100 nm, approximately.

Τεχνητά αλλότροπα άνθρακα

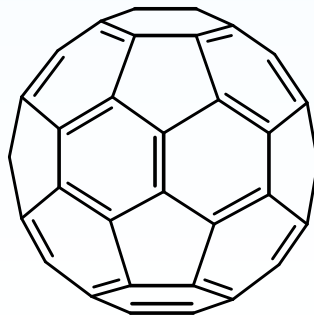
1970-1973 : Εικασίες για την ύπαρξη σφαιρικών κυψελών άνθρακα με 60 άτομα άνθρακα και θεωρητικές μελέτες για ενεργειακή σταθερότητα (Osawa)

1976 : Παραγωγή ινών άνθρακα από πυρόλυση βενζολίου (Oberlin)

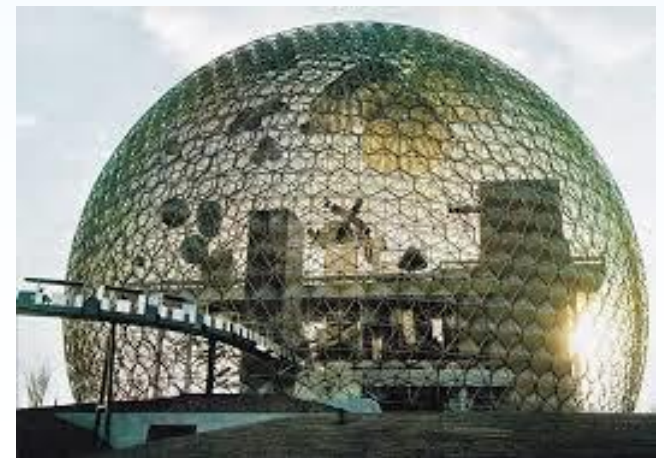
1985 : Ανίχνευση μίγματος δομών με 60 και 70 άτομα άνθρακα κυρίως, ύστερα από εξάχνωση γραφίτη με laser.

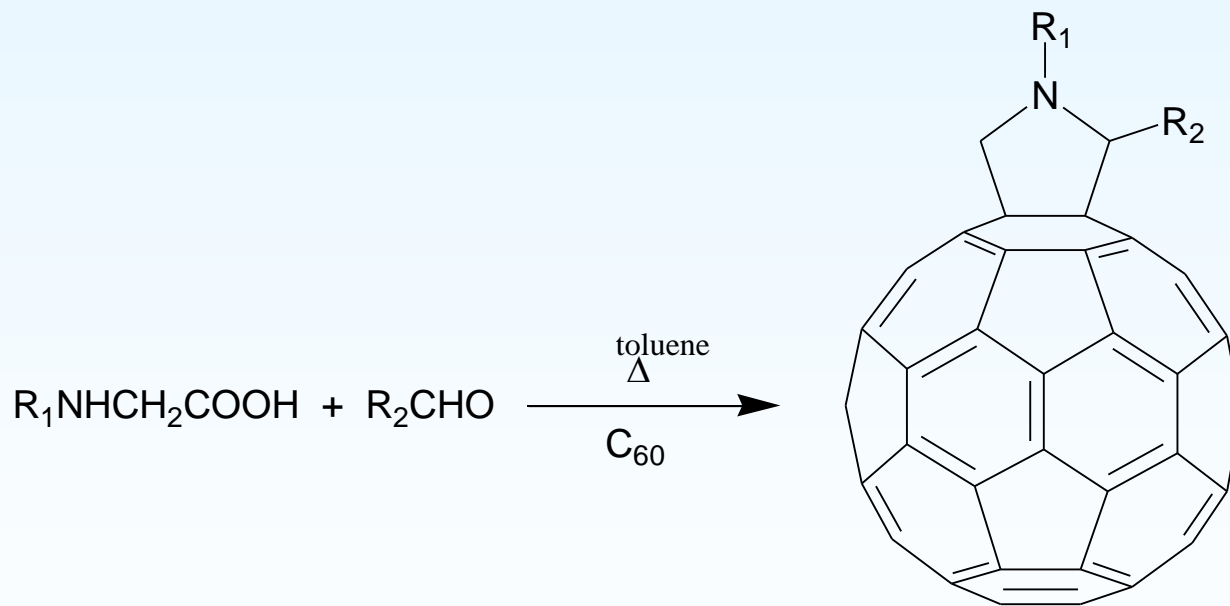
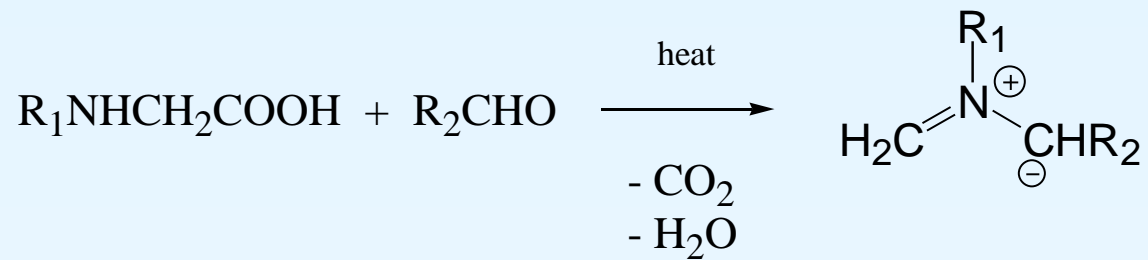
Προτείνεται η εικοσαεδρική σφαιρική δομή στο παράγωγο C₆₀, το οποίο βαφτίζεται *μπακμινστερφουλερένιο* (Smalley, Kroto, Curl)

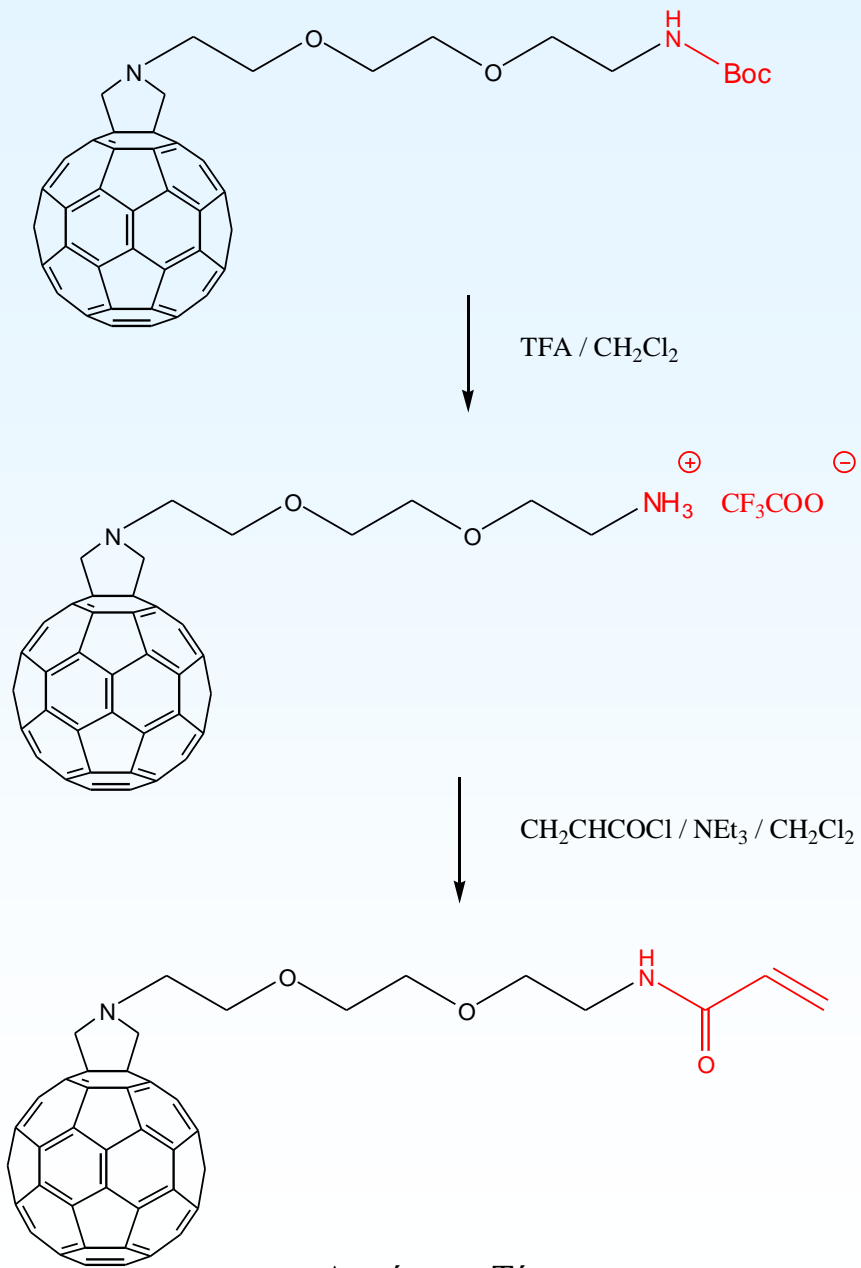
1990 : Παραγωγή C₆₀ σε μεγάλες ποσότητες για χαρακτηρισμό, με επίδραση βολταϊκού τόξου σε ράβδους γραφίτη (Kratchmer)



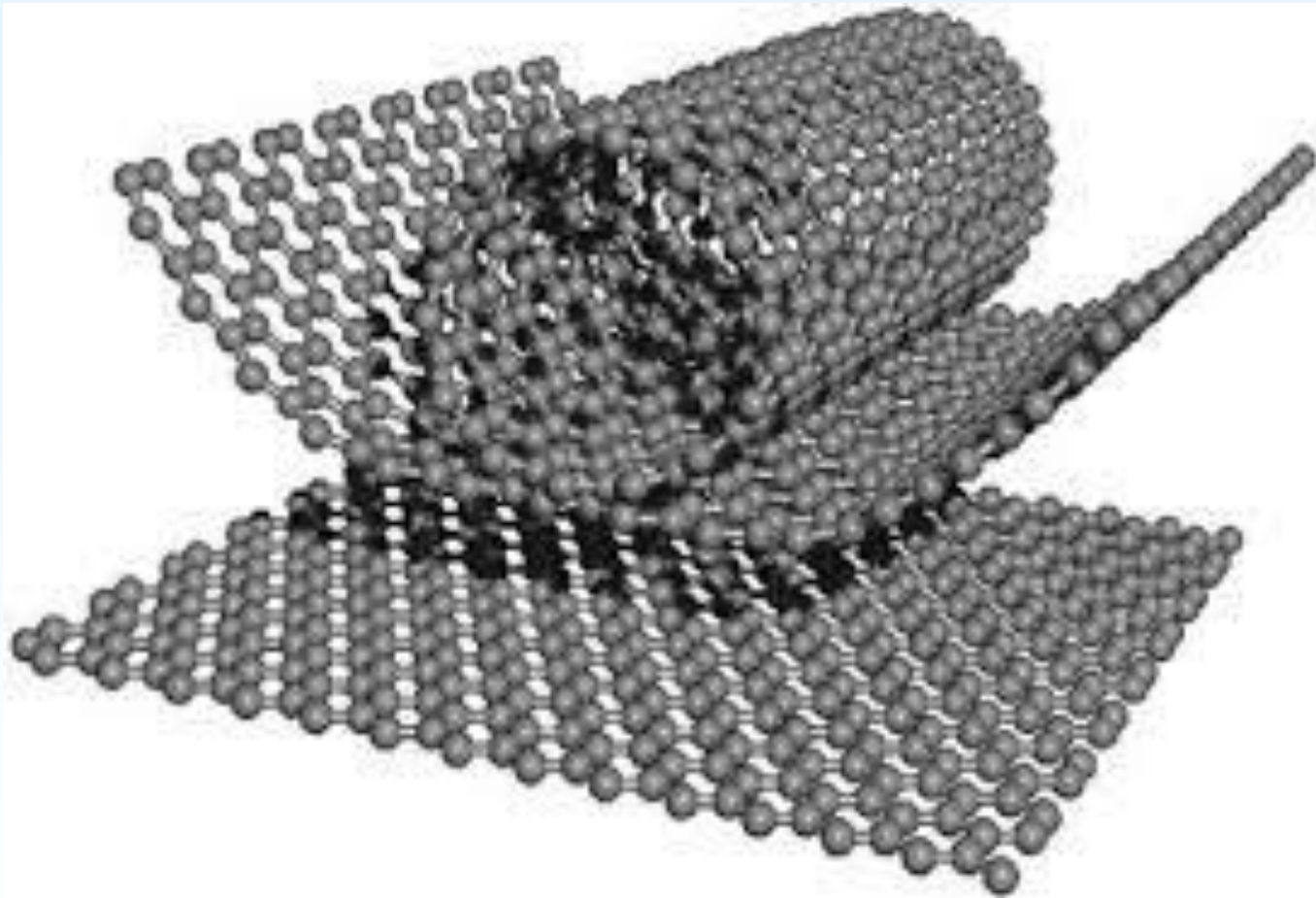
Δημήτριος Τάσης





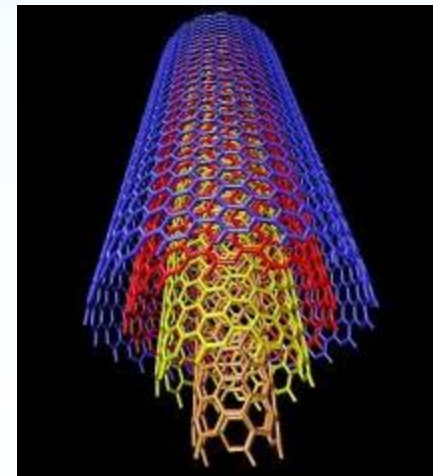
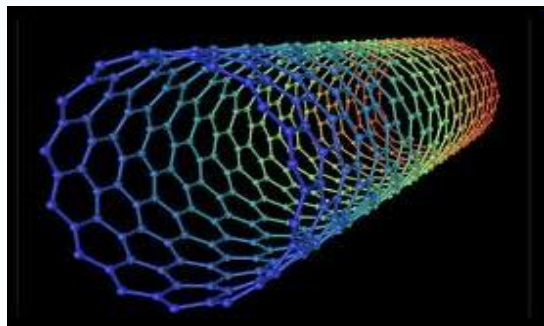


Δημήτριος Τάσης



Δημήτριος Τάσης

- Εκτεταμένοι σωλήνες τυλιγμένων φύλλων γραφενίου
- 2 τύποι νανοσωλήνων άνθρακα:
 - A) Οι μονοστρωματικοί (Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNTs)
 - B) Οι πολυ-στρωματικοί (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNTS)
- Ανάλογα με τον τύπο, έχουν διάμετρο από 1 έως 100 nm, μήκος από μερικά μικρόμετρα ως και μερικά εκατοστά
- sp^2 υβριδισμός
- Παρατηρήθηκαν το 1991 από τον S. Iijima



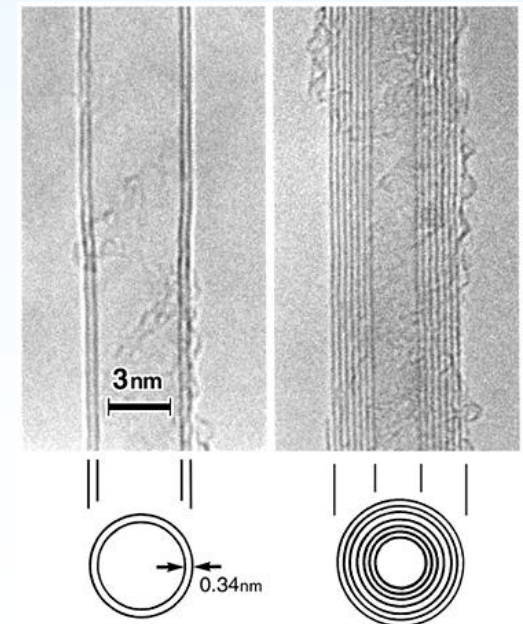
Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ουσιαστικά φύλα γραφίτη σε μορφή κυλίνδρου, με μήκη της τάξης των μm και διάμετρο από 0.4 έως 100 nm περίπου

- Μοναδικές ηλεκτρονιακές, μηχανικές και δομικές ιδιότητες
- Ιδεατοί υποψήφιοι για ένθεση σε μήτρες προς σχηματισμό σύνθετων δομών (composite materials)

αλλά

- Δύσκολος ο χειρισμός

- Το 1952 στη Ρωσία ο LV Radushkevich και οι συνεργάτες του ανέφεραν για την ύπαρξη νανοσωλήνων (πρόκειται για MWCNTs, $d \sim 50$ nm).
- Ο Endo το 1976 παρουσίασε TEM δομών με διάμετρο 5 nm που προήλθαν μέσω πυρόλυσης βενζολίου (CVD)
- Από το 1983 η εταιρία Hyperion Catalysis (Βοστώνη) παρήγαγε ινία άνθρακα με CVD. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα στις μέρες μας για τη παραγωγή CNTs. Τα εν λόγω ινίδια ήταν πραγματικά CNTs με μικρό αριθμό τοιχωμάτων τα οποία δεν ήταν ευθύγραμμα αλλά κάμπτονταν και περιείχαν ατέλειες. Η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 0.5-10 nm (Πατέντα το 1987).
- Το 1991 ο Iijima εξέτασε με HRTEM τη αιθάλη που προέκυπτε από την επαναστατική μέθοδο των Krätschmer-Huffman για την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων C_{60} . Παρατήρησε δομές αποτελούμενες από γραφιτικά φύλλα που τυλίγονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίσουν κύλινδρο (MWCNTs).
- Το 1993 σχεδόν ταυτόχρονη δημοσιοποίηση της παρασκευής SWCNTs από Iijima et al. (Nature 363, 603 (1993)) και Bethune et al. (Nature 363, 605 (1993)).
- 2001 : Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα διπλού τοίχου (Bandow)



1991 : Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοίχου (Iijima)

1993 - 1999 : Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοίχου με διάφορες μεθόδους. (Iijima, Bethune, Smalley)

2001 : Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα διπλού τοίχου (Bandow)

Νανοσωλήνες άνθρακα - παραγωγή

- Επίδραση βολταϊκού τόξου (arc discharge)
- Αποκόμιση γραφίτη με μονοχρωματική ακτινοβολία (laser ablation)
- Χημική εναπόθεση ατμού (chemical vapor deposition)

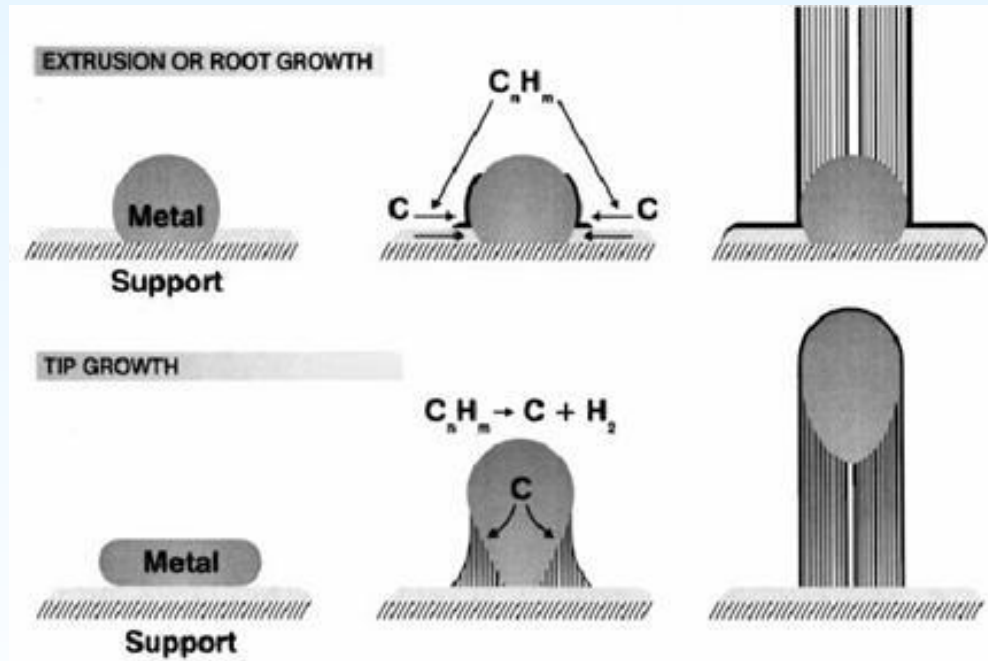
Γ. Χημική εναπόθεση ατμού (CVD)

Με αυτή την μέθοδο, σχηματίζονται νανοσωλήνες άνθρακα λόγω της αποσύνθεσης μορίων που περιέχουν άνθρακα στην αέρια μορφή (H₂CO)

Πλεονεκτήματα

- Συνεχής παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων
- Υψηλότερη καθαρότητα υλικού

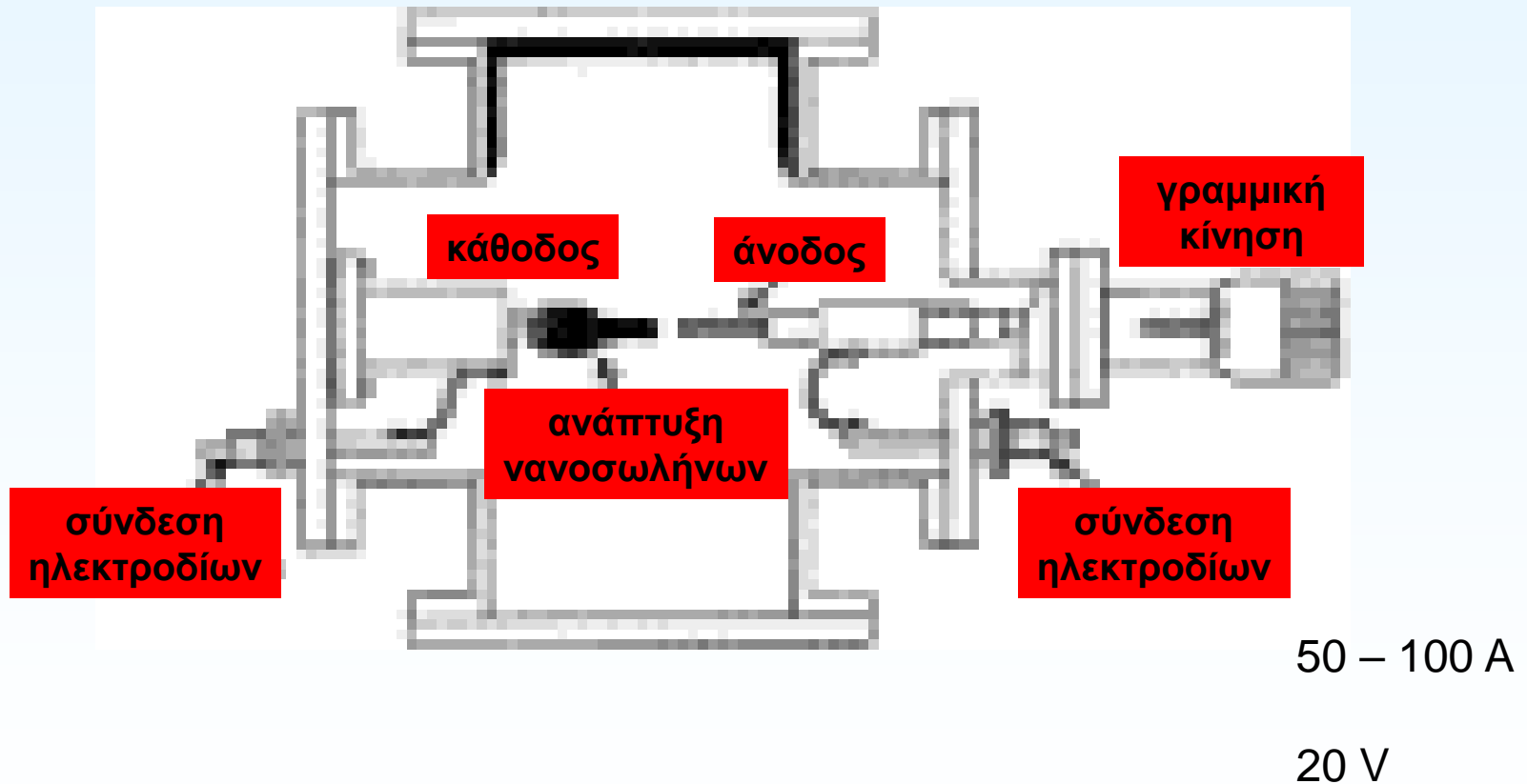
Πιθανοί μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων CVD



A. Επίδραση βολταϊκού τόξου σε ράβδους γραφίτη

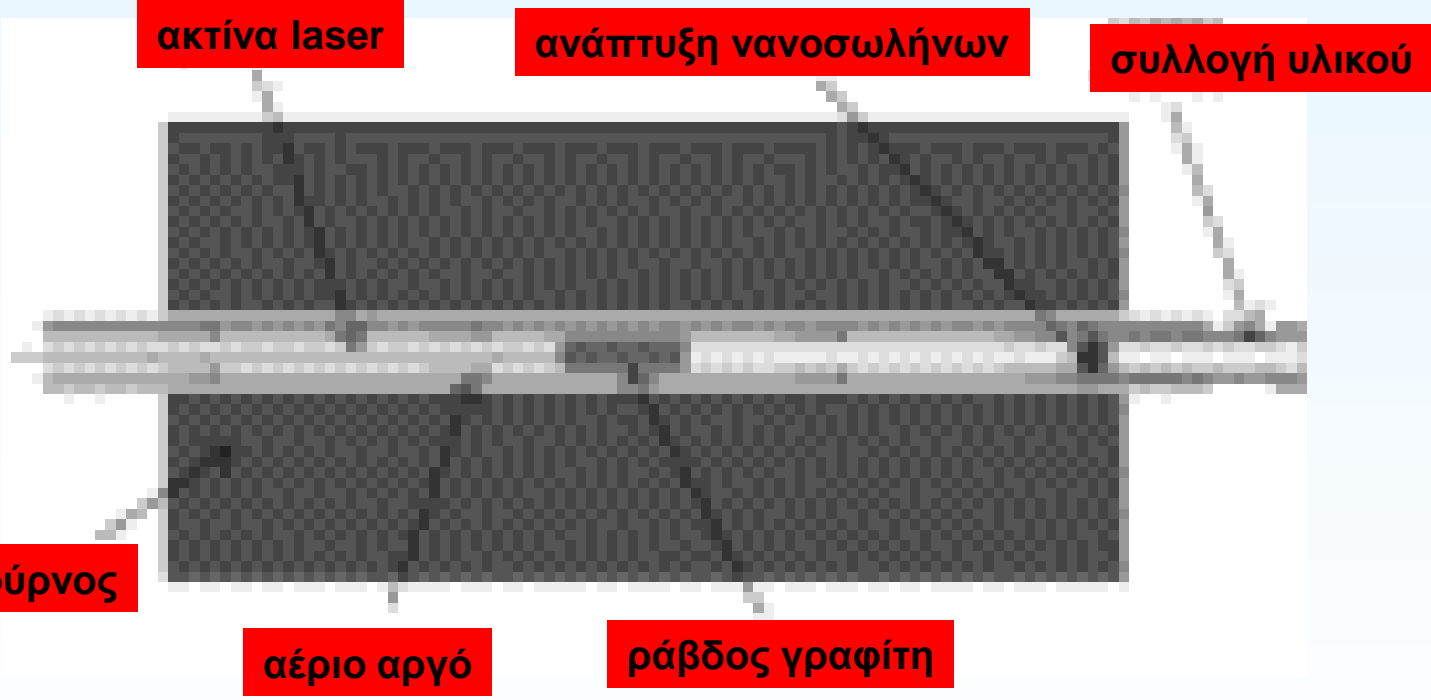
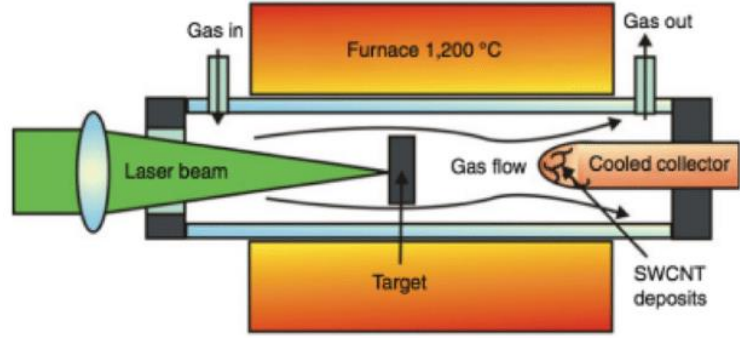
Με τη μέθοδο βολταϊκού τόξου παράγονται μεγάλες ποσότητες μη καθαρού υλικού

Οι συνήθεις ακαθαρσίες είναι φουλερένια, άμορφος άνθρακας, καταλύτης



Β. Αποκόμιση γραφίτη με ακτινοβολήση (laser ablation)

12-100 kW/cm²



Δεν είναι βιομηχανική μέθοδος παραγωγής, λόγω της παραγωγής μικρών ποσοτήτων

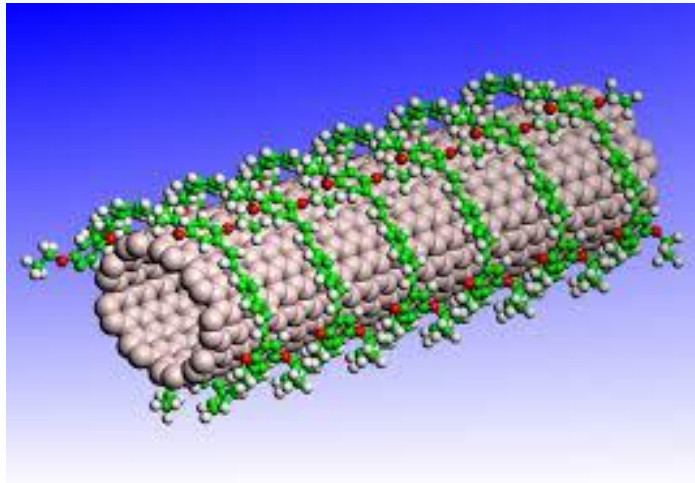
Δημήτριος Τάσης

Καθαρισμός αρχικού υλικού

Μετά την παραγωγή τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα περιέχουν ακαθαρσίες όπως άμορφου τύπου γραφίτικά σωματίδια και μικροποσότητες μεταλλικού καταλύτη.

Αυτά απομακρύνονται με διάφορες μεθόδους, όπως :

Χρήση μακρομορίων που τυλίγουν επιλεκτικά τους νανοσωλήνες άνθρακα πχ πολυσακχαρίτες, συζυγιακά πολυμερή, βιομόρια.

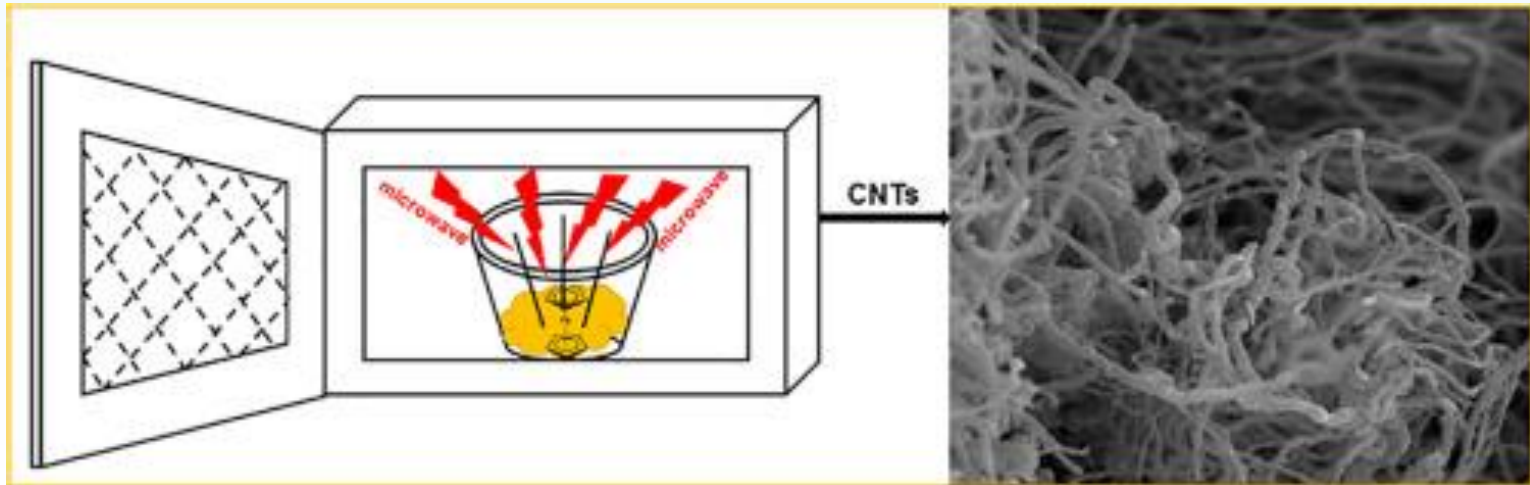


Καθαρισμός αρχικού υλικού

Μικροφιλτράρισμα : Χωρίζει το υλικό κατά μεγέθη. Με την επίδραση πίεσης, οι ακαθαρσίες περνάνε από την ειδική μεμβράνη και οι νανοσωλήνες μένουν.

Επίδραση μικροκυμάτων

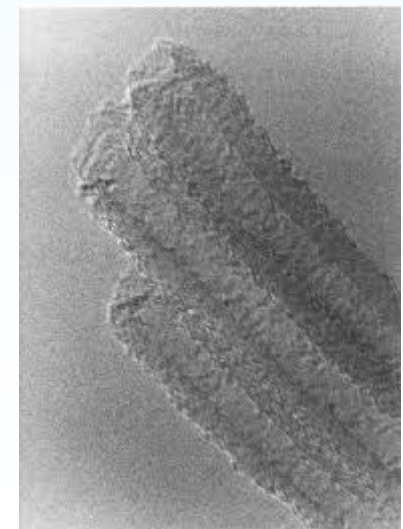
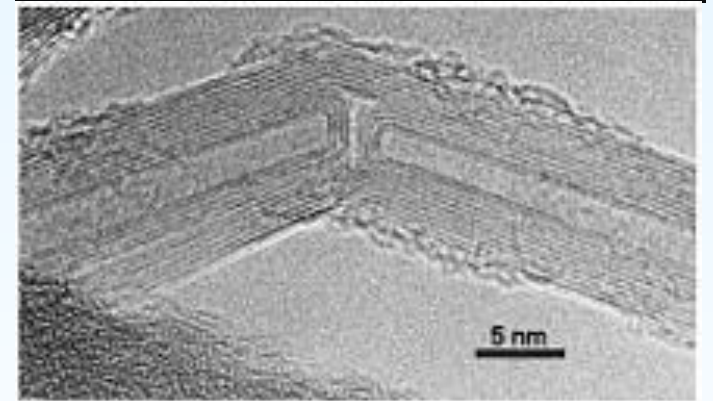
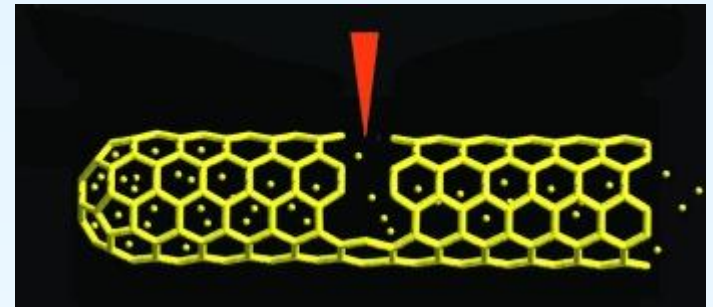
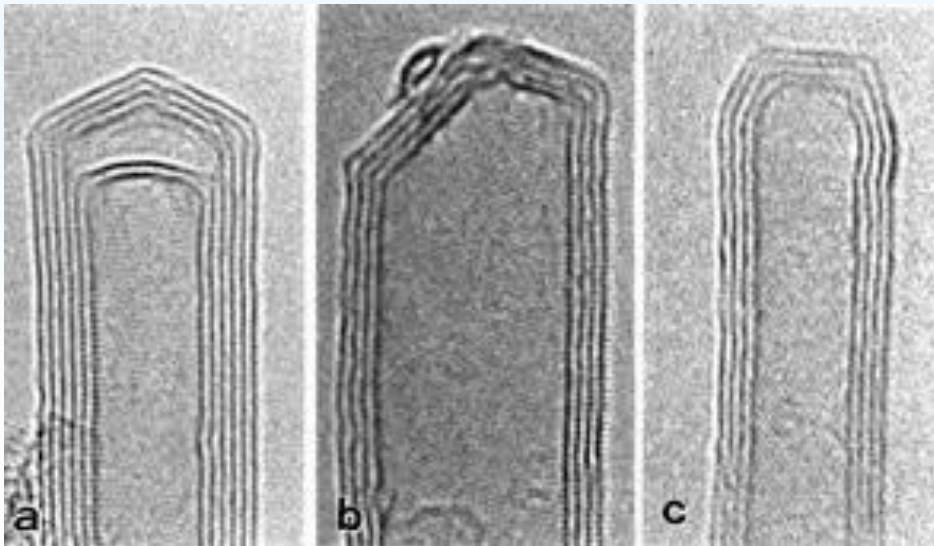
Μηχανικός καθαρισμός με ελαστικές συγκρούσεις παρουσία υπερήχων



Καθαρισμός αρχικού υλικού

:

Οξειδωτική/θερμική κατεργασία



Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

Η ατομική δομή των νανοσωλήνων εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο τυλίγεται ένα γραφιτικό φύλο σε σχήμα κυλίνδρου

Οι δύο ακραίες περιπτώσεις είναι οι δομές *armchair* και *zig-zag*

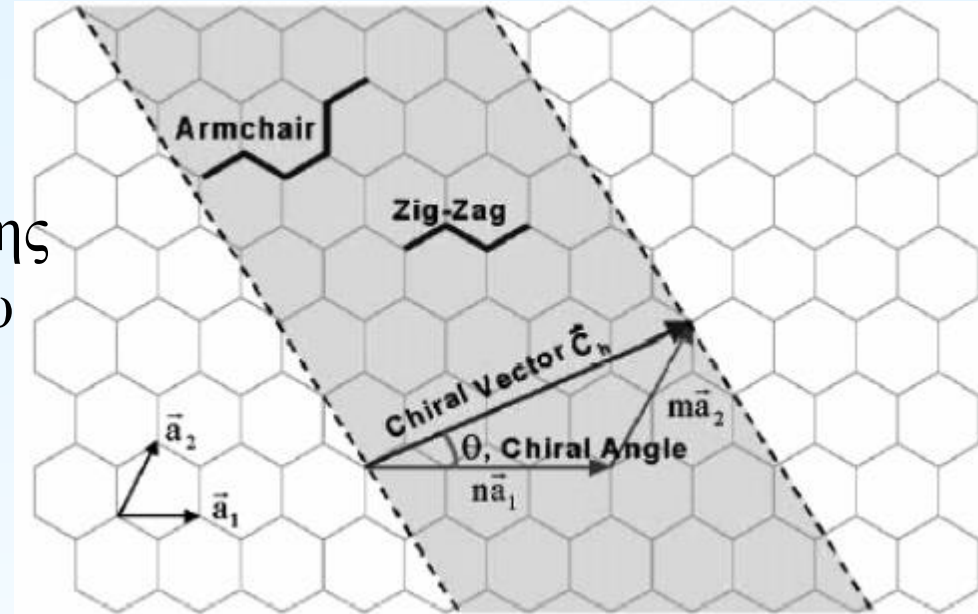
Η χειρικότητα του σωλήνα αντανακλά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού

Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

$$a_{c-c}=0.142\text{nm}$$

$$a_1=a_2=0.246\text{nm}$$

a_1, a_2 τα διανύσματα βάσης της
στοιχειώδους κυψελίδας του
γραφίτη



➔ Χειραλικό διάνυσμα C_h :

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \equiv (n, m)$$

➔ Η διάμετρος d_t των νανοσωλήνων θα είναι:

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi}$$

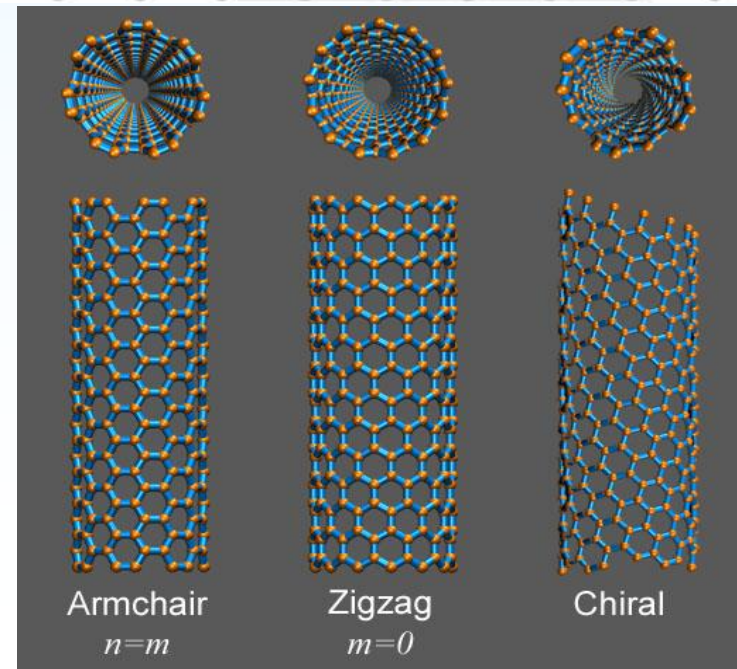
Χειραλική γωνία θ

zigzag $\theta=0$

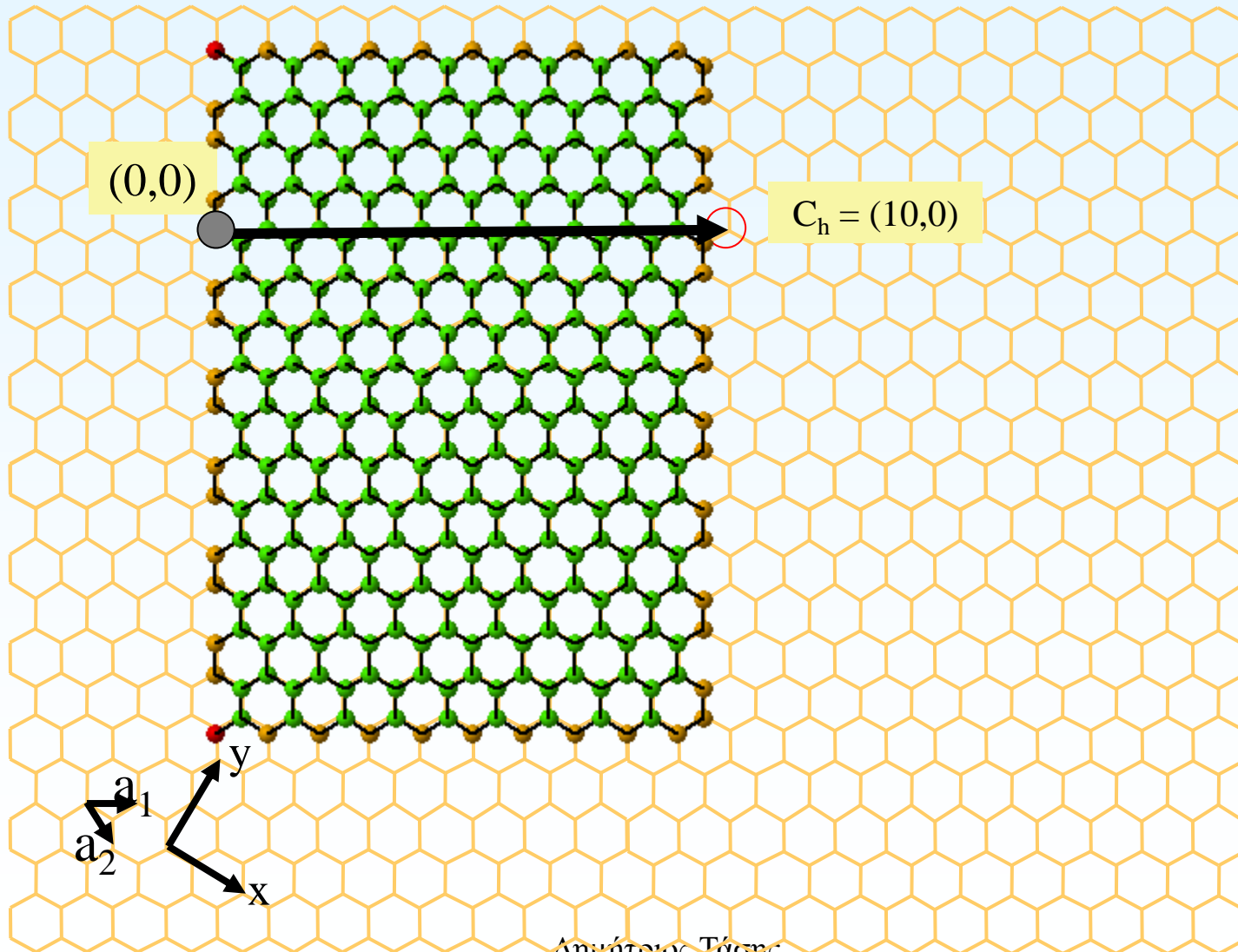
armchair $\theta=\pi/6$

chiral $0 < \theta < \pi/6$

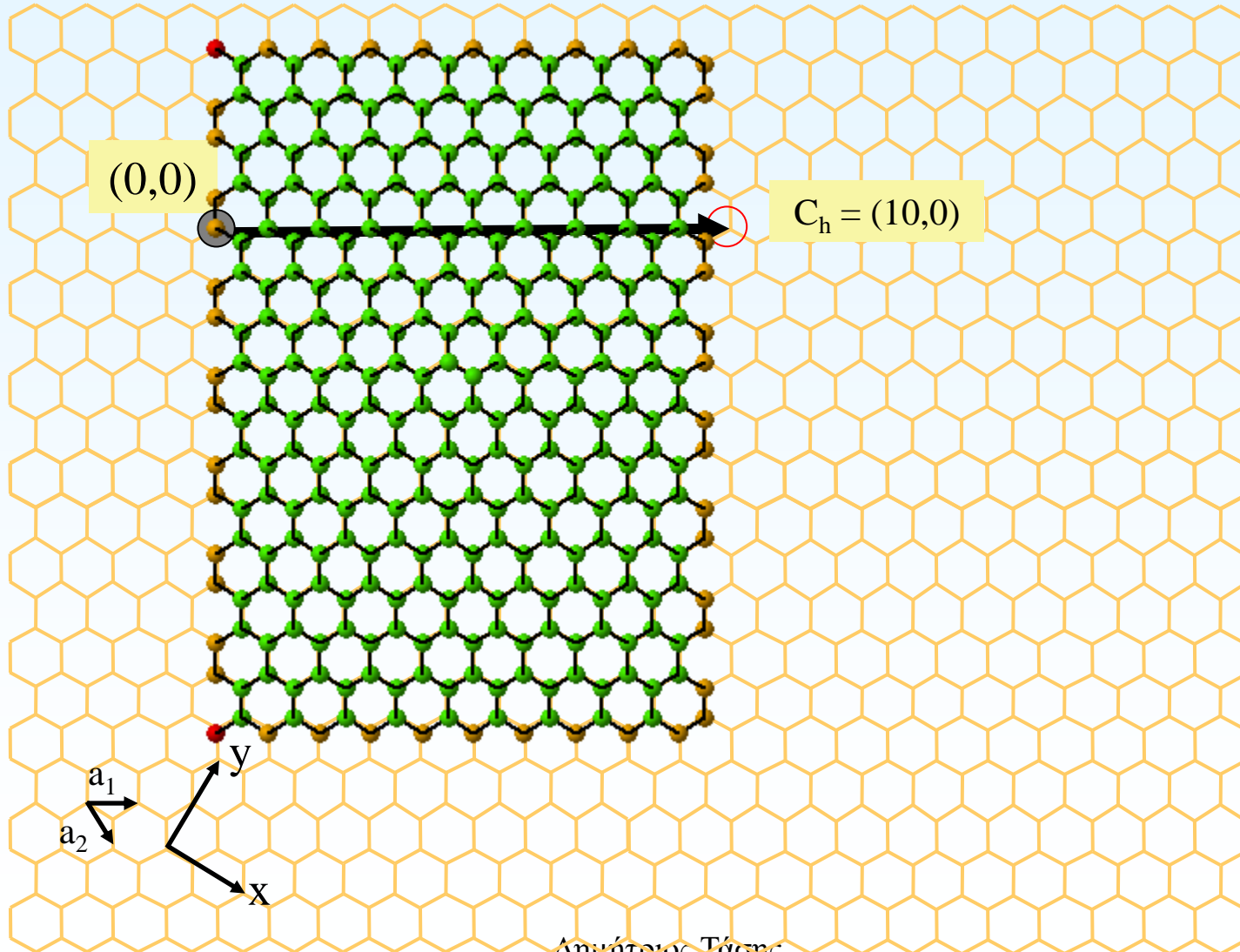
Δημήτριος Τάσης



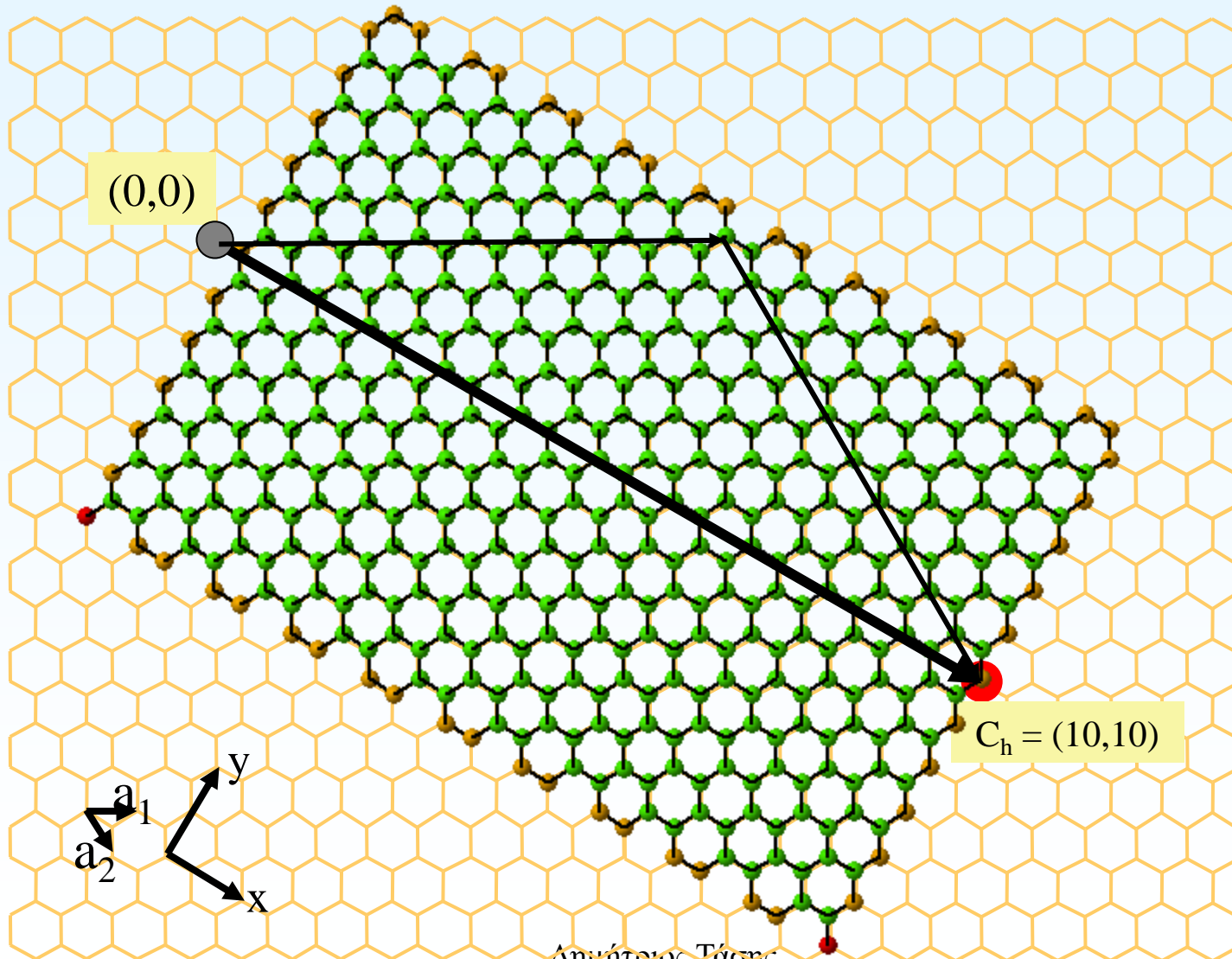
Τύλιγμα (10,0) SWCNT (Zigzag)



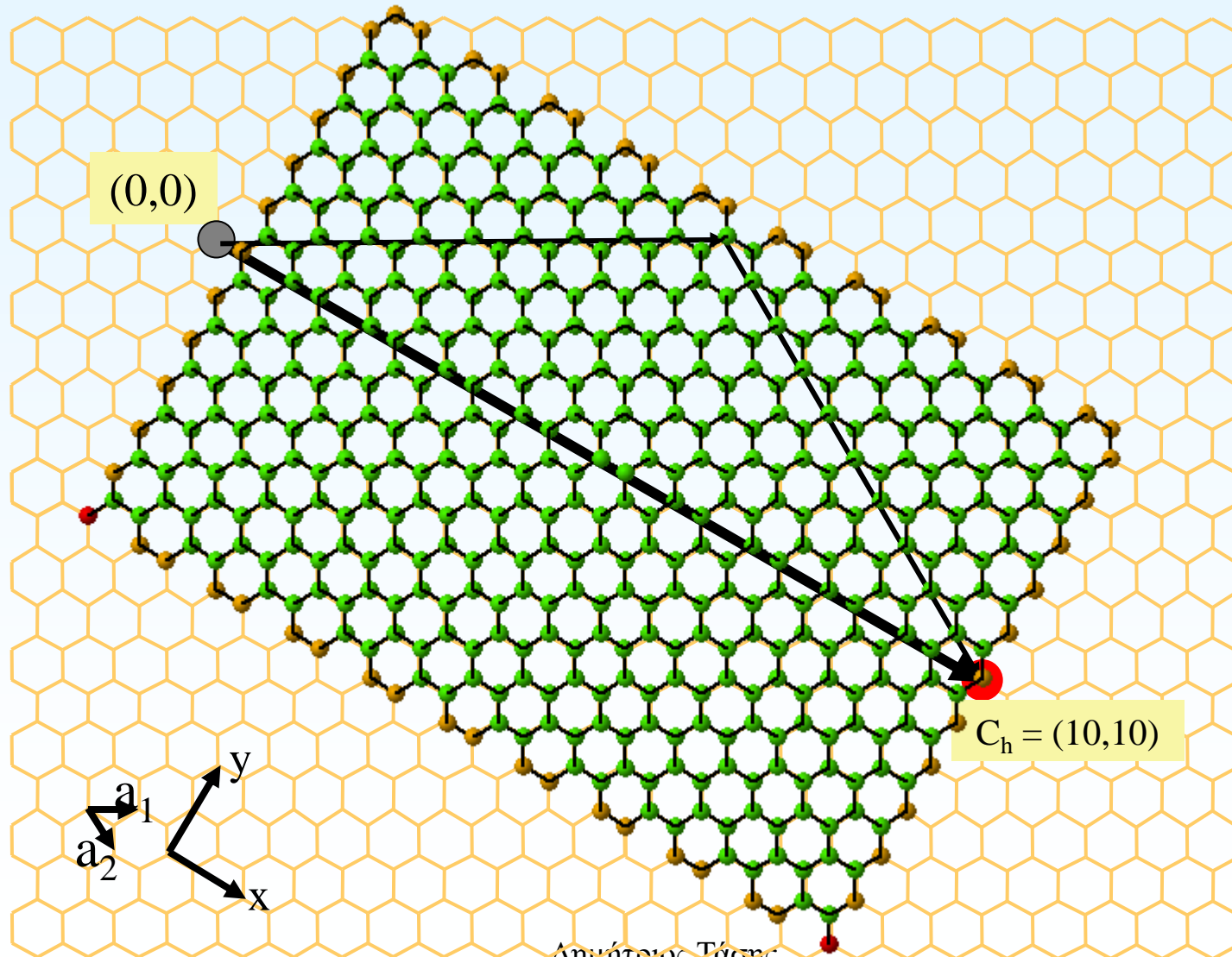
Τύλιγμα (10,0) SWCNT (Zigzag)



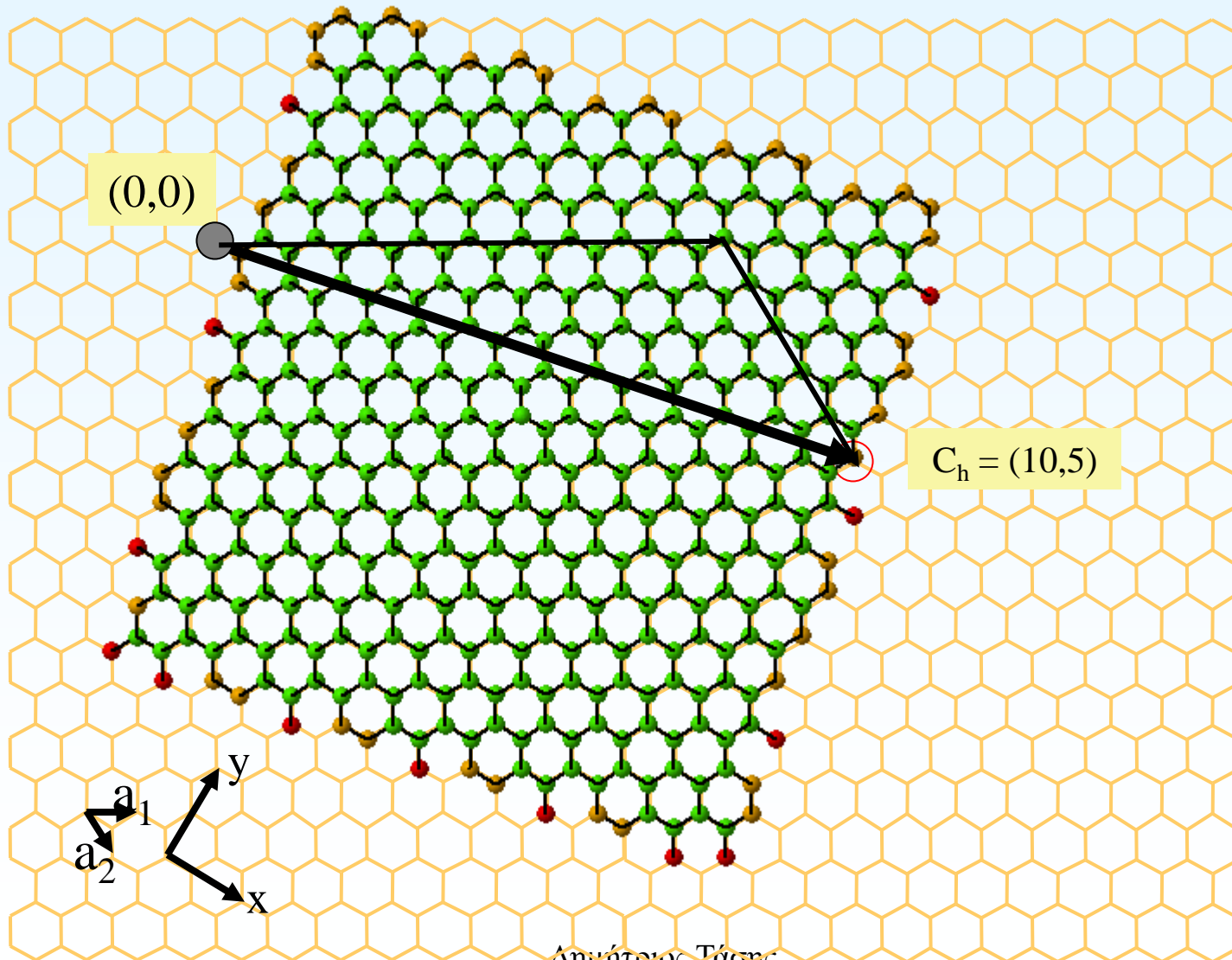
Τύλιγμα (10,10) SWCNT (Armchair)



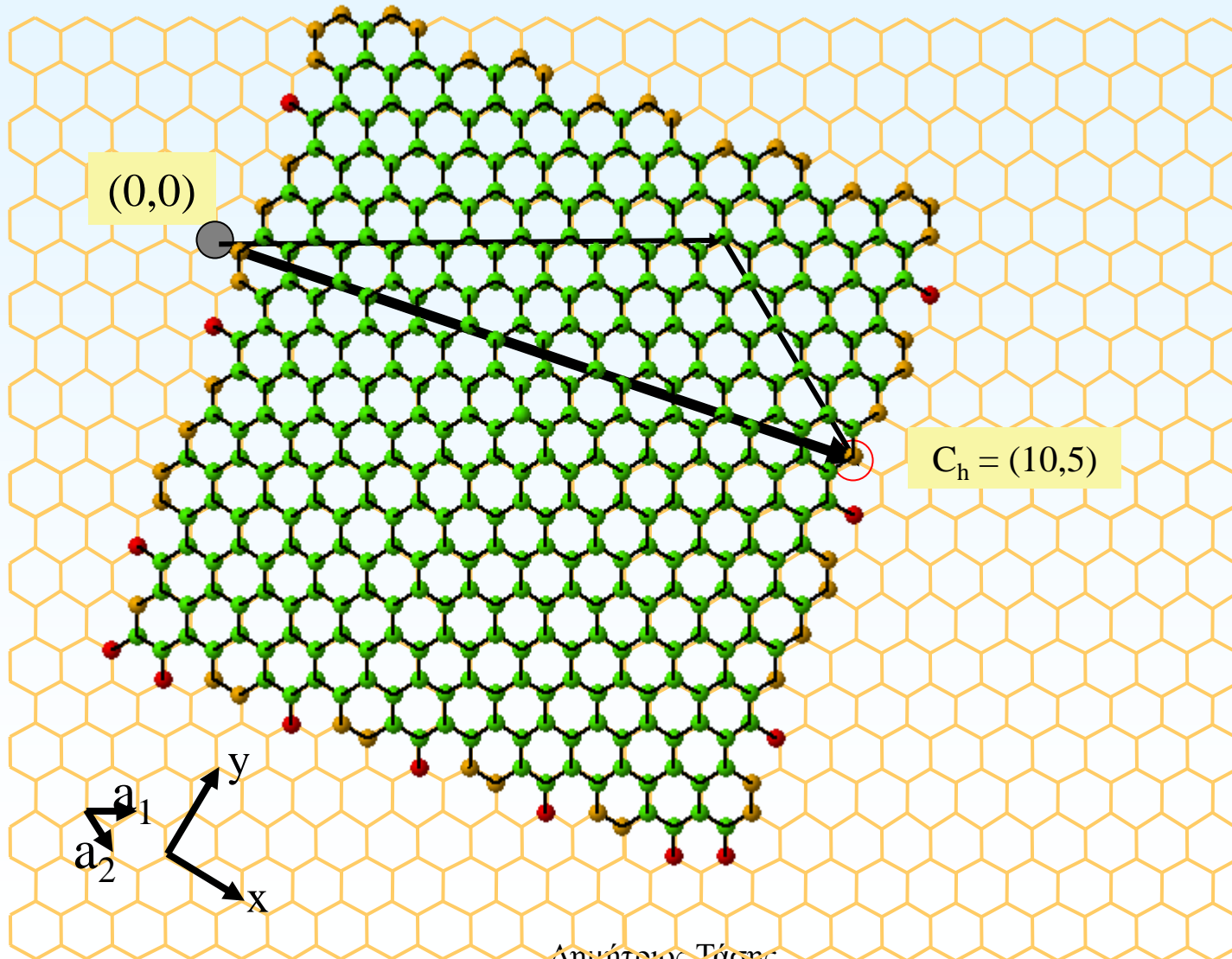
Τύλιγμα (10,10) SWCNT (Armchair)



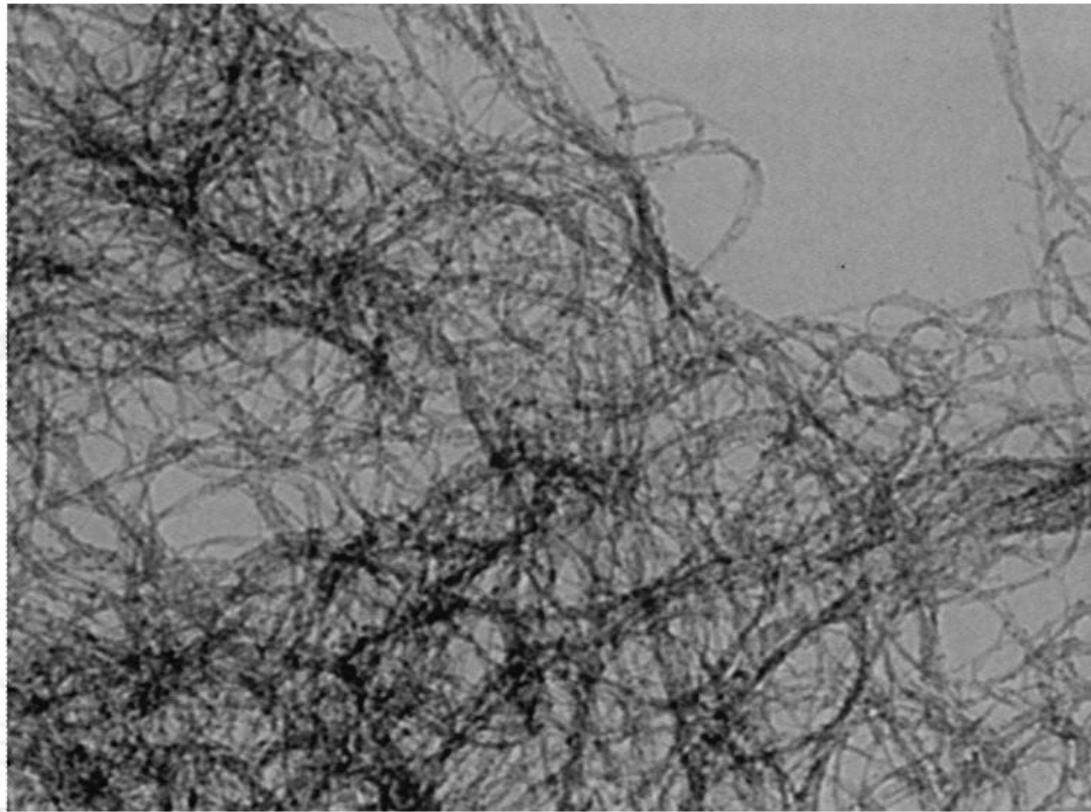
Τύλιγμα (10,5) SWCNT (Χειραλικός)



Τύλιγμα (10,5) SWCNT (Χειραλικός)



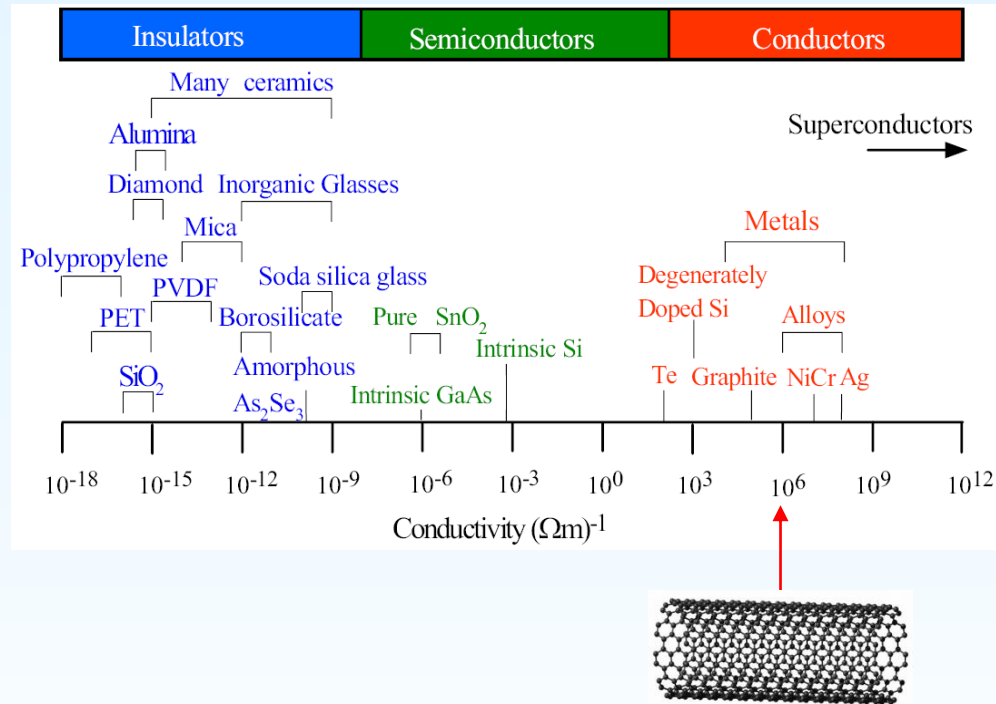
Τείνουν να δημιουργούν συσσωματώματα, λόγω δυνάμεων van der Waals, οπότε είναι πρακτικά αδιάλυτοι σε κοινούς διαλύτες



Δημήτριος Τάσης

Ιδιότητες των CNTs

- Χαμηλή πυκνότητα μάζας ($\sim 1.3 \text{ g/cm}^3$).
- Μεγάλη τιμή του aspect ratio l/d (>1000).
- Διάμετρος 0.4-100 nm.
- Δομικά τέλειοι.
- Μεγάλη ειδική επιφάνεια ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$)
- Χημική δραστικότητα ανάλογα με διάμετρο.
- Σταθεροί στην ακτινοβολία
- $T_M \sim 4000 \text{ K}$. Θερμικά σταθεροί μέχρι $\sim 2800 \text{ C}$ σε κενό και στους 500-600 C στον αέρα.
- Εμφανίζουν ημιαγωγίμο ή μεταλλικό χαρακτήρα ανάλογα με την διάμετρο και τον προσανατολισμό των εξαγώνων της δομής τους.
- Υψηλή Θερμική αγωγιμότητα ($>x2$ διαμάντι)
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (10^4 S/cm)
- Οι μεταλλικοί εμφανίζουν βαλλιστική διάδοση των ηλεκτρονίων (ρεύματα 10^9 A/cm^2).
- Εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ($\sigma > 35 \text{ GPa}$, $E \sim 1 \text{ TPa}$)



Τεράστια ποικιλία στις τιμές των ιδιοτήτων των CNTs ανάλογα με:

- τον τύπο,
- τον τρόπο παρασκευής
- αν είναι μεμονωμένοι ή σε μορφή δεσμίδων

ΧΗΜΕΙΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

I. Μη ομοιοπολική εξωεδρική τροποποίηση

II. Χημική παραγοντοποίηση οξειδωμένων δομών

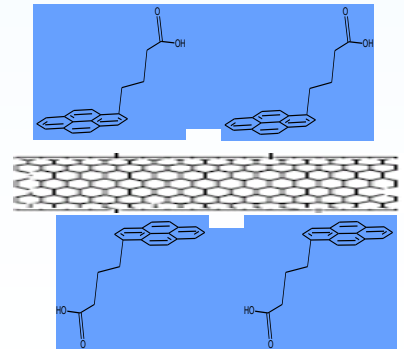
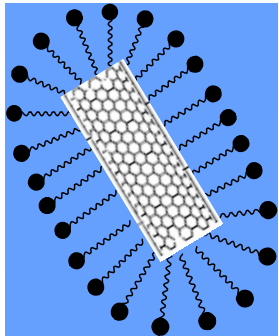
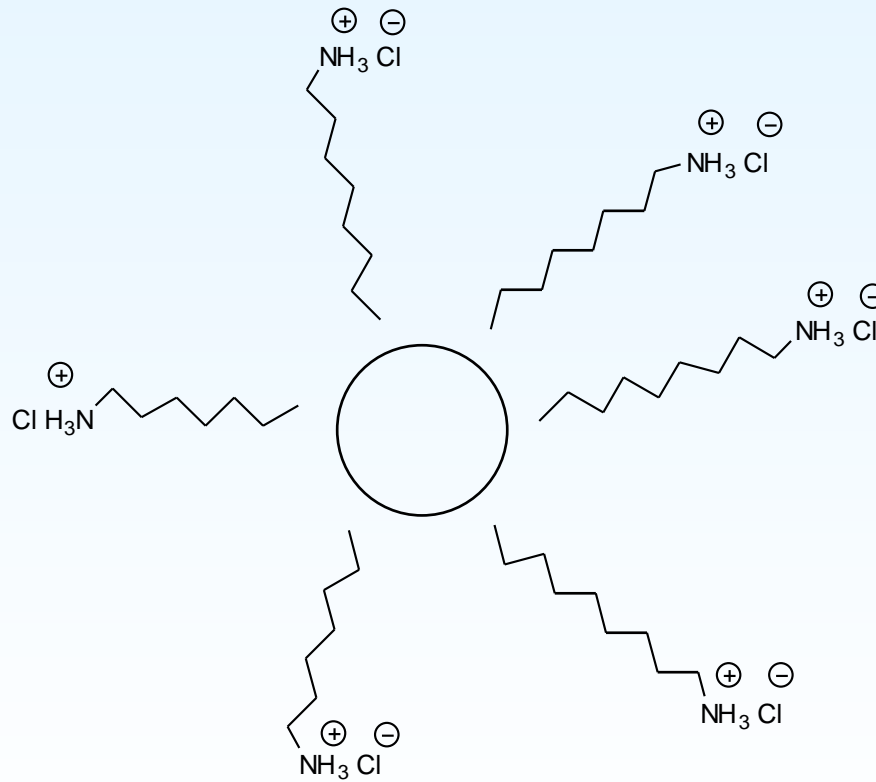
III. Ομοιοπολική τροποποίηση επιφάνειας

IV. Τροποποίηση εσωτερικής κοιλότητας

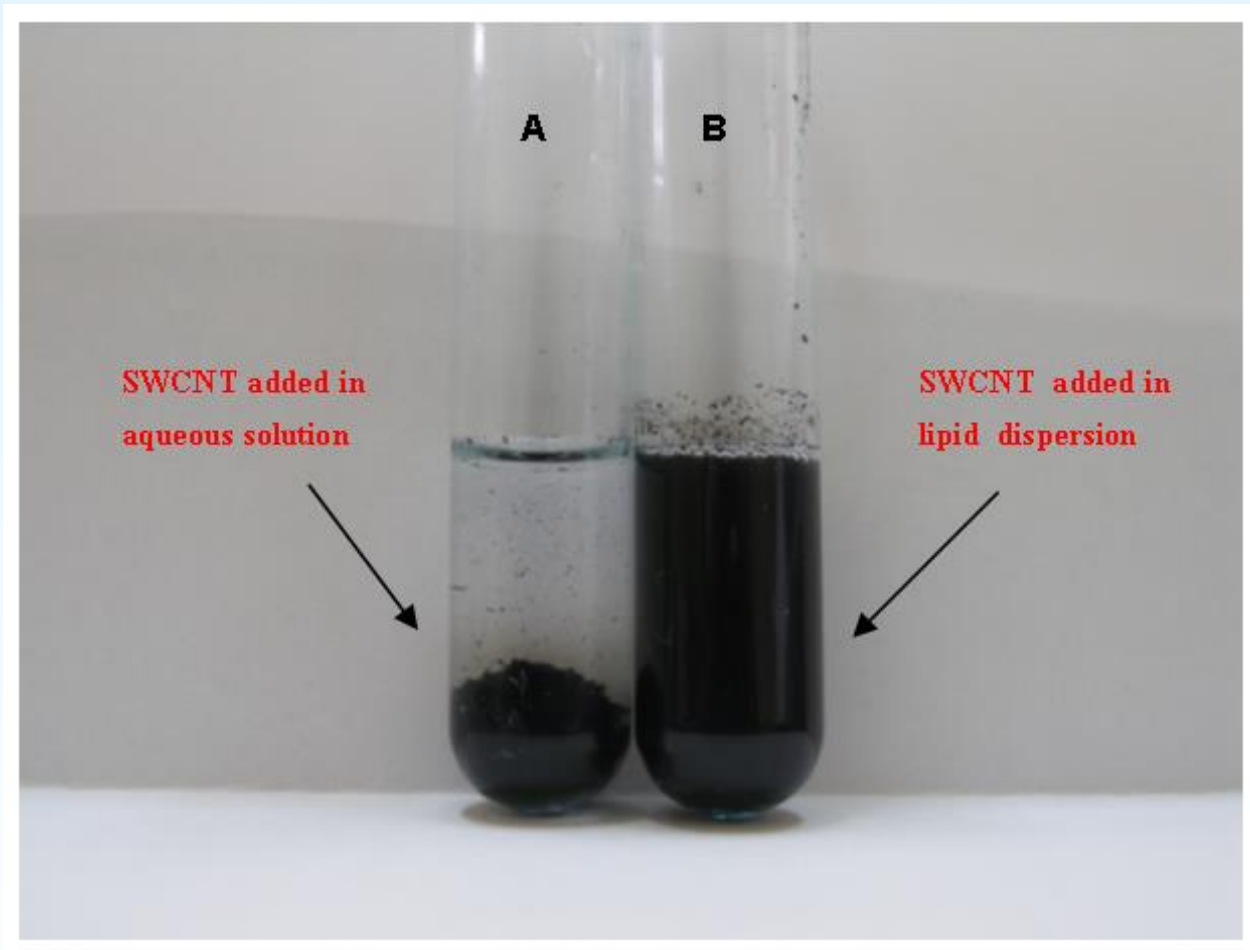
Το πρόβλημα της διασποράς νανოსωλήνων σε ένα μέσο μπορεί να αντιμετωπιστεί με πολλές προσεγγίσεις :

- Χρήση κατάλληλων διαλυτών ή τασενεργών ενώσεων (surfactants)
- Ομοιοπολικού τύπου χημική τροποποίηση του γραφιτικού δικτύου
- Οξείδωση – παραγοντοποίηση καρβοξυλικής ομάδας
- Μη ομοιοπολική τροποποίηση

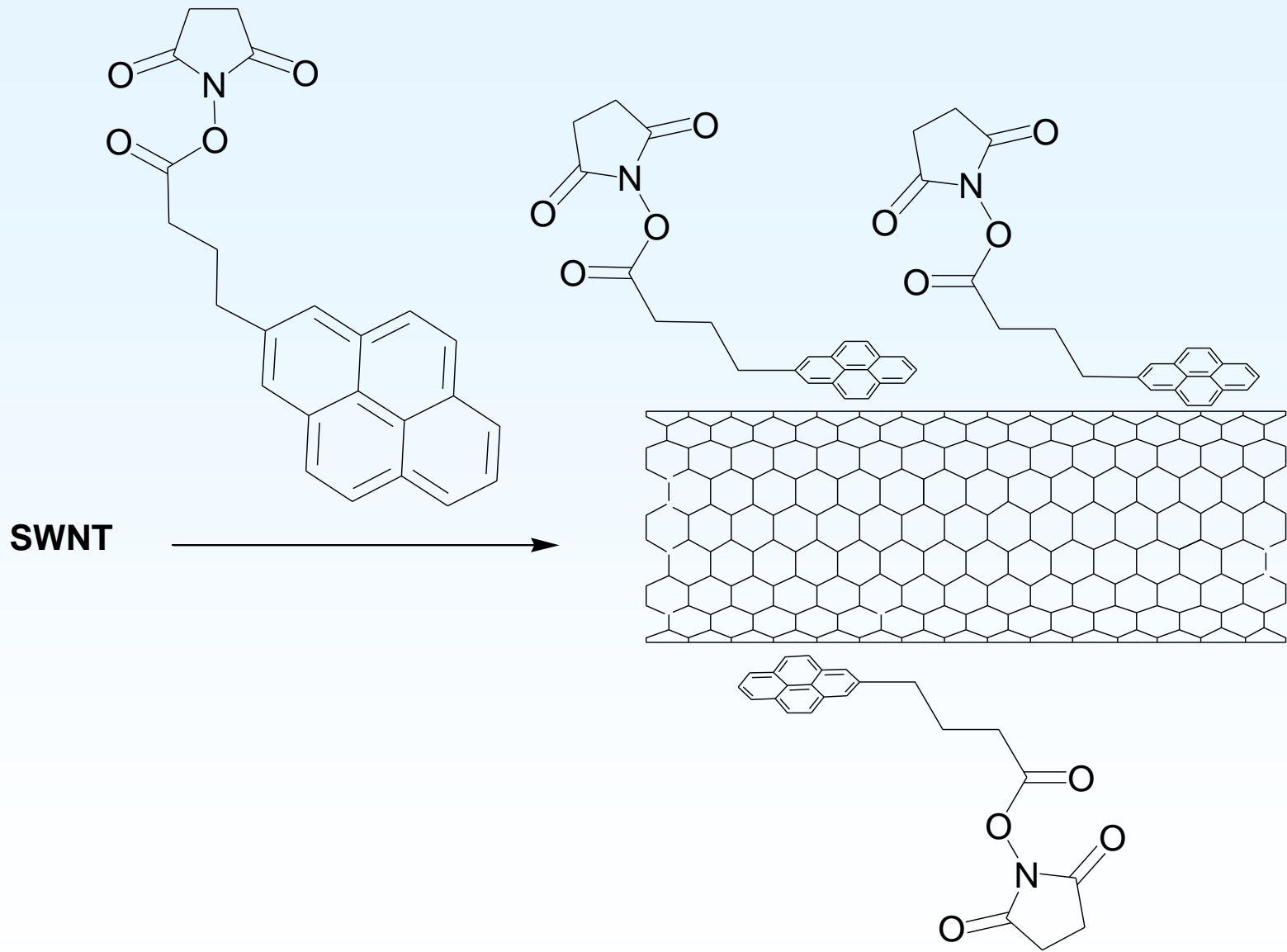
Χρήση κατάλληλων διαλυτών ή τασενεργών ενώσεων



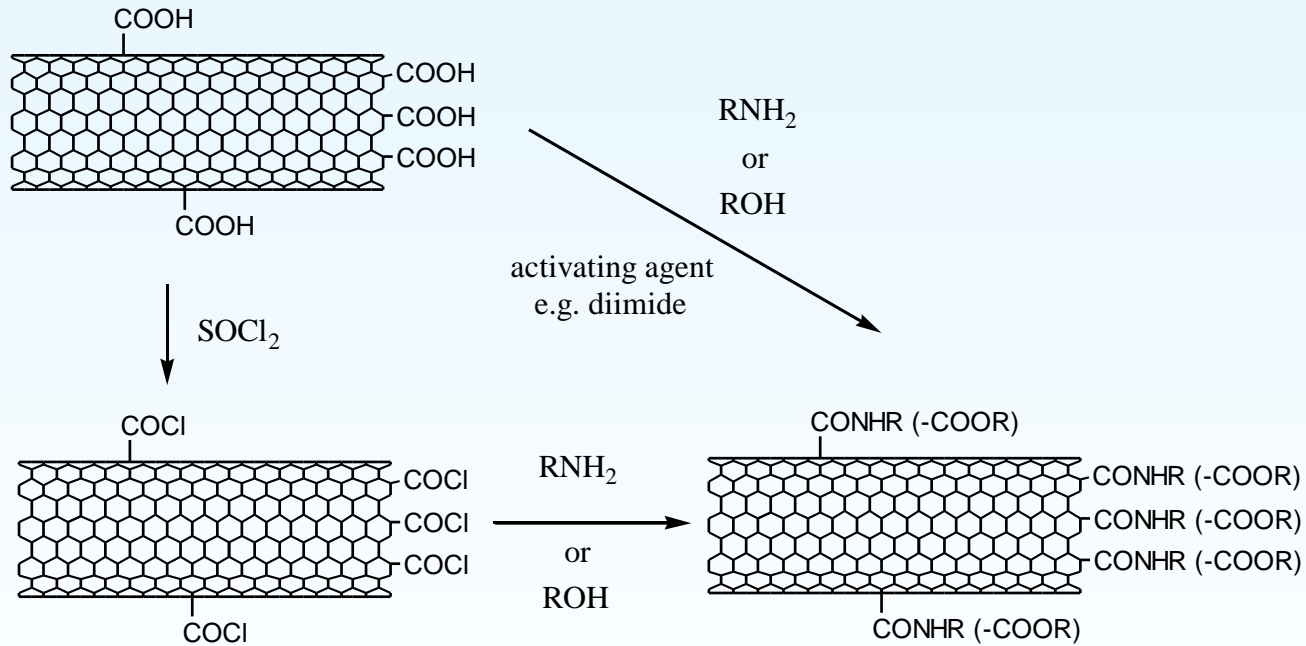
Δημήτριος Τάσης



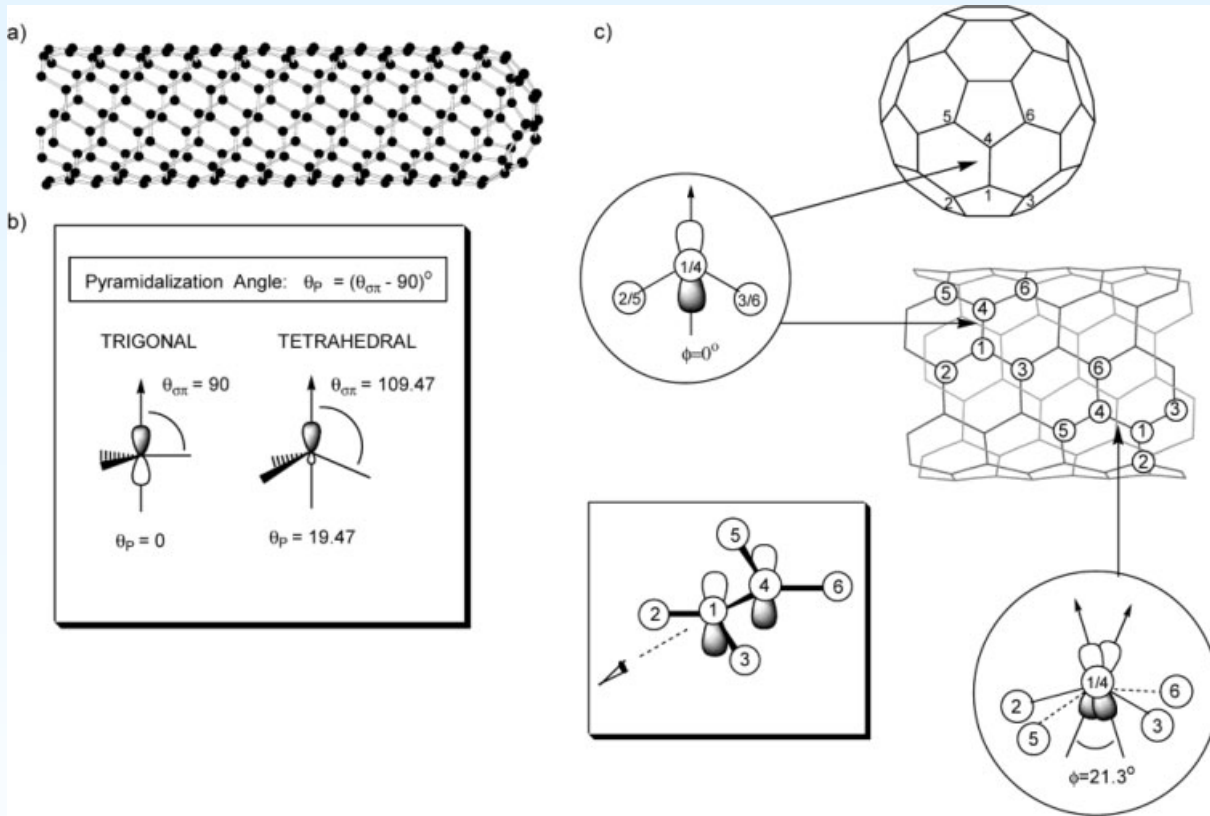
Δημήτριος Τάσης



Οξείδωση – παραγοντοποίηση καρβοξυλικής ομάδας



Covalent activity

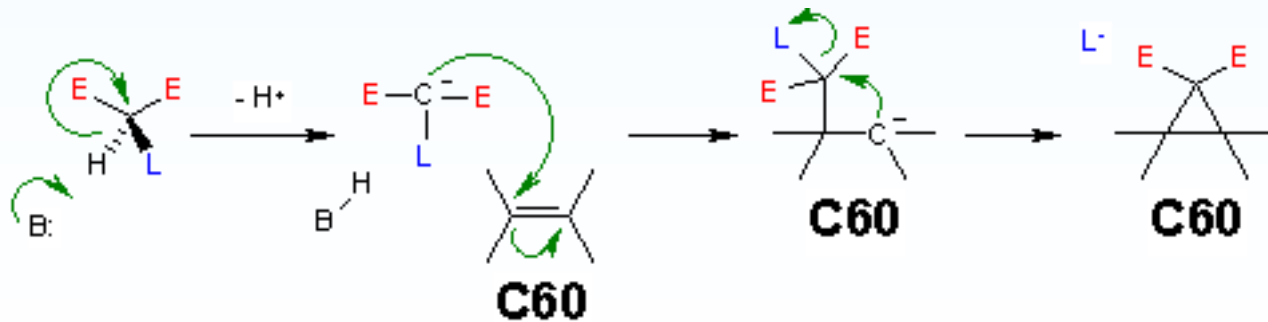
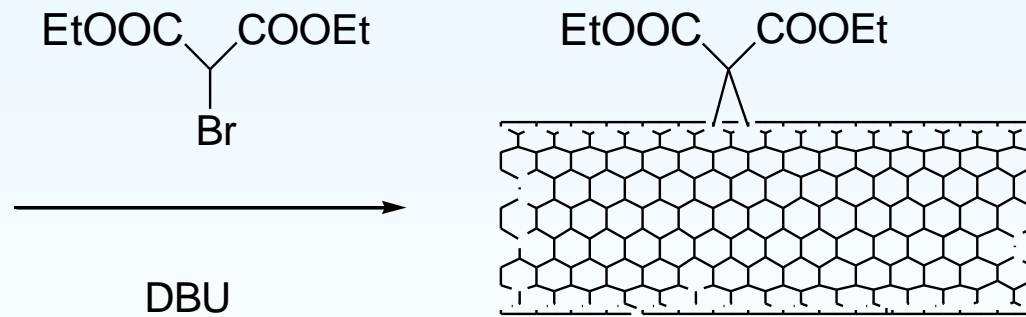


- Ideal graphene is chemically inert
- Graphene has a much lower chemical reactivity than fullerenes and CNTs
- Reactive species such as radicals are usually needed as reacting species

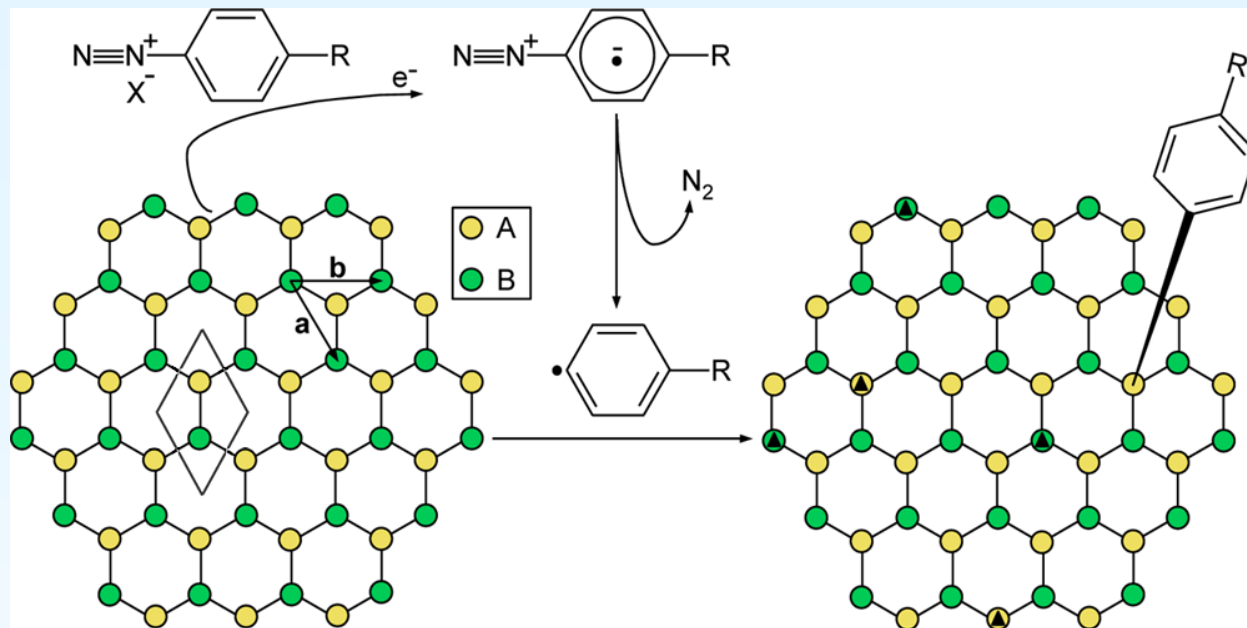
Η χημική δραστηριότητα σε κυρτές γραφιτικές νανοδομές οφείλεται σε δύο λόγους:
α) πυραμιδοποίηση των ατόμων άνθρακα και
β) Μειωμένη αλληλεπικάλυψη των π-τροχιακών σε γειτονικά άτομα άνθρακα

Αντίδραση Bingel

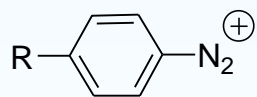
SWNTs
or
MWNTs



Διαζωνιακά άλατα

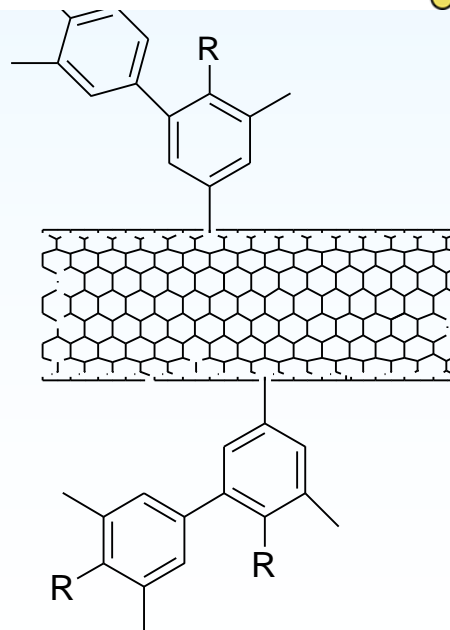
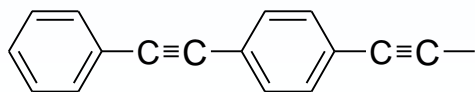


SWNTs



R = halogen, *t*-Bu, NO_2 , COOMe,

$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{MeO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$,

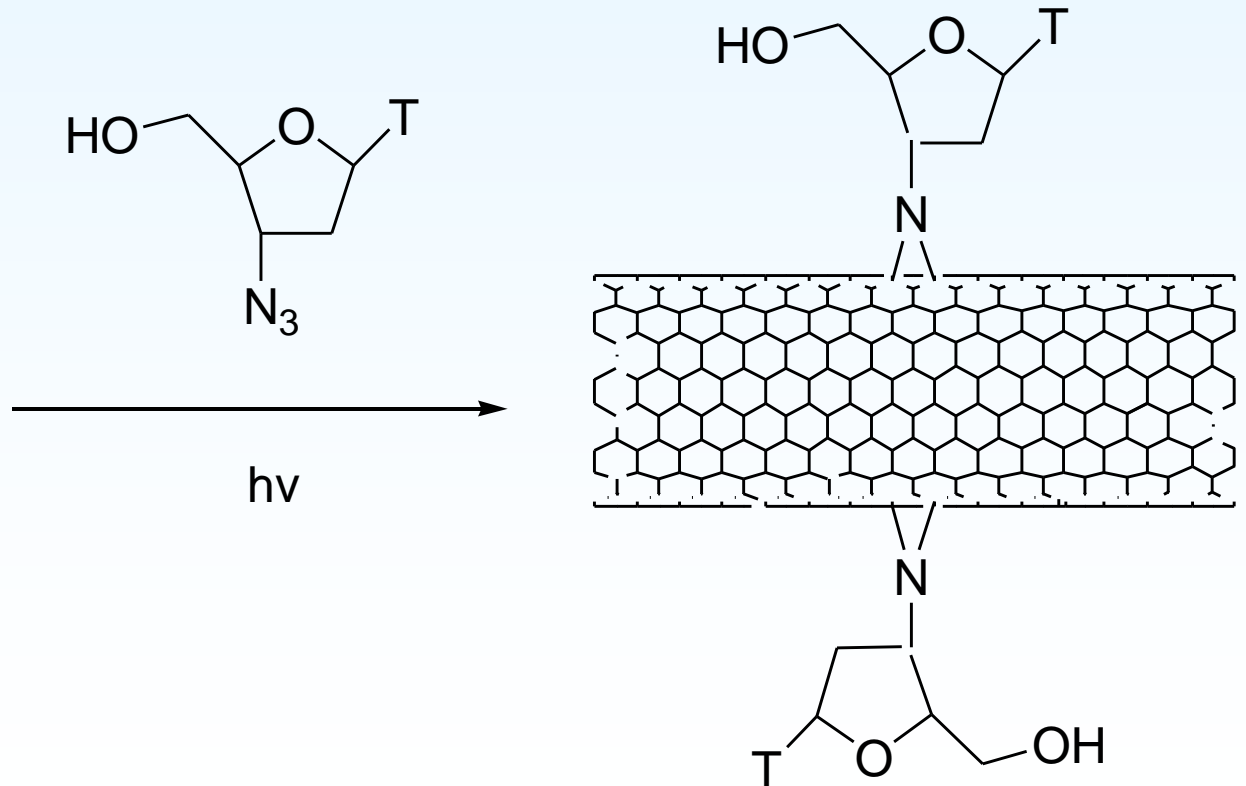


Δημήτριος Τάσης

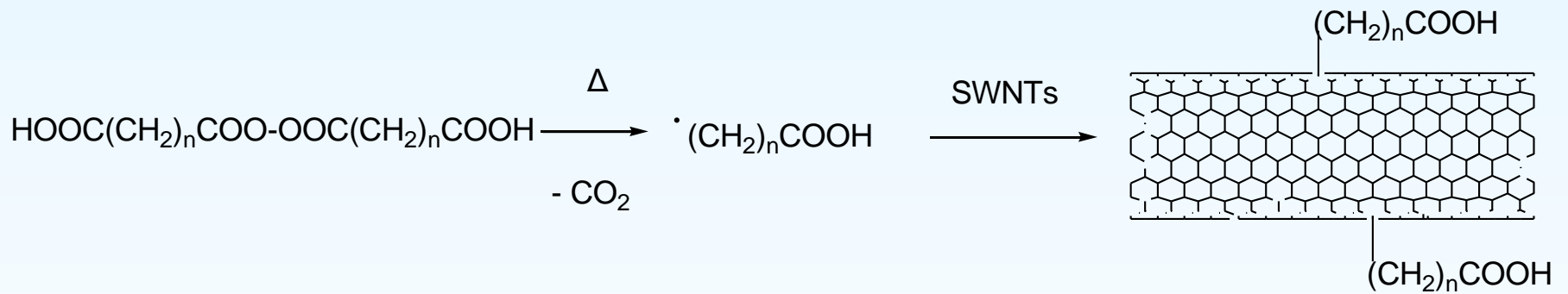
Αντίδραση με αζίδια

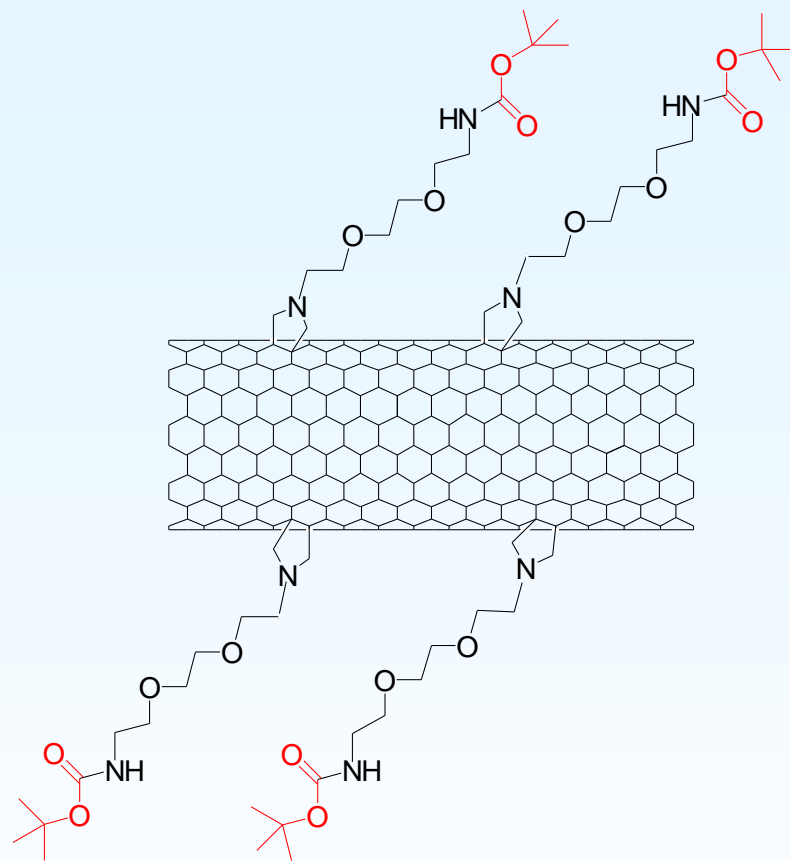


SWNTs
or
MWNTs



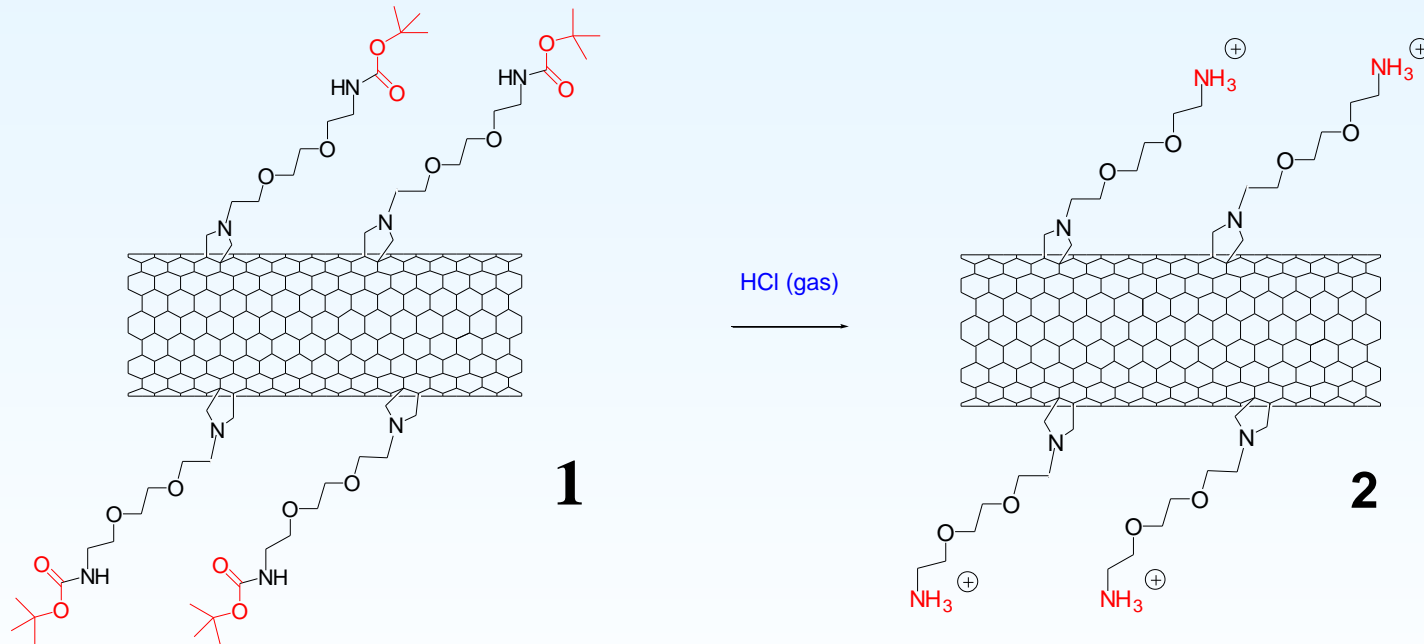
Αντίδραση με υπεροξείδια

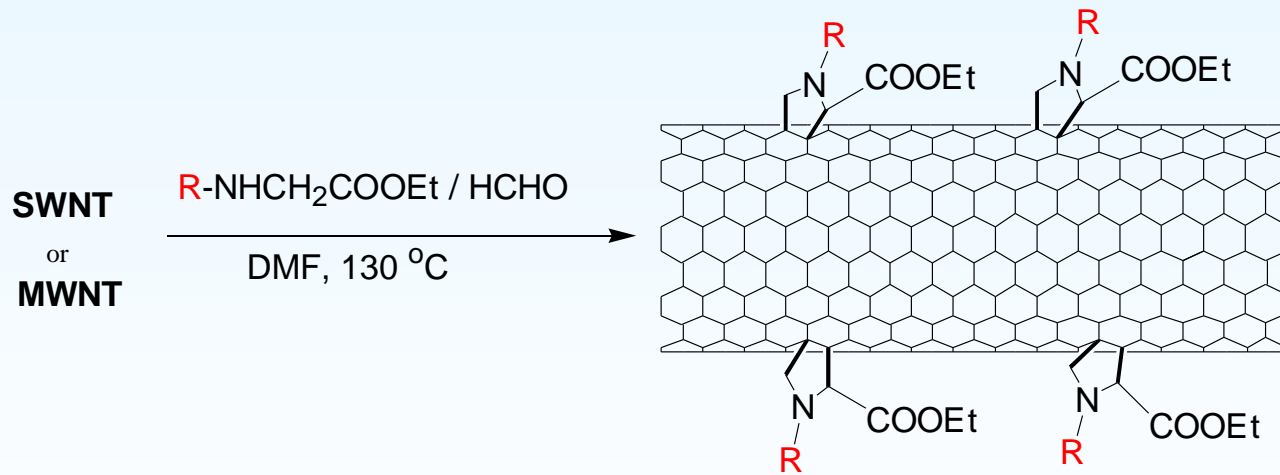


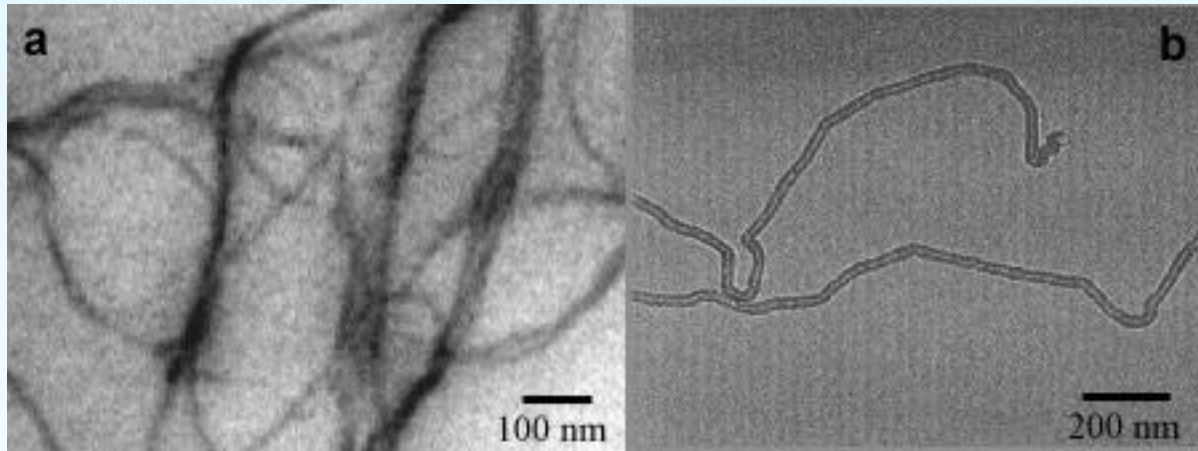


1

Σύνθεση υδατοδιαλυτών νανοδομών







TEM εικόνες SWNTs (αριστερά) and MWNTs (δεξιά)

Γενικές εφαρμογές

- Μηχανική ενίσχυση πολυμερικών μητρών
- Αύξηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε μονωτές μέσω ένθεσης
- Φωτοβολταϊκά συστήματα
- Βιο-αισθητήρες
- Βιο-ιατρική



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Modify the surface of carbon nanostructures in order to generate the appropriate chemical anchors for integration into composite materials.

Enhance the interfacial interaction with polymer matrices

Ομοιοπολικού τύπου χημική τροποποίηση του γραφιτικού δικτύου

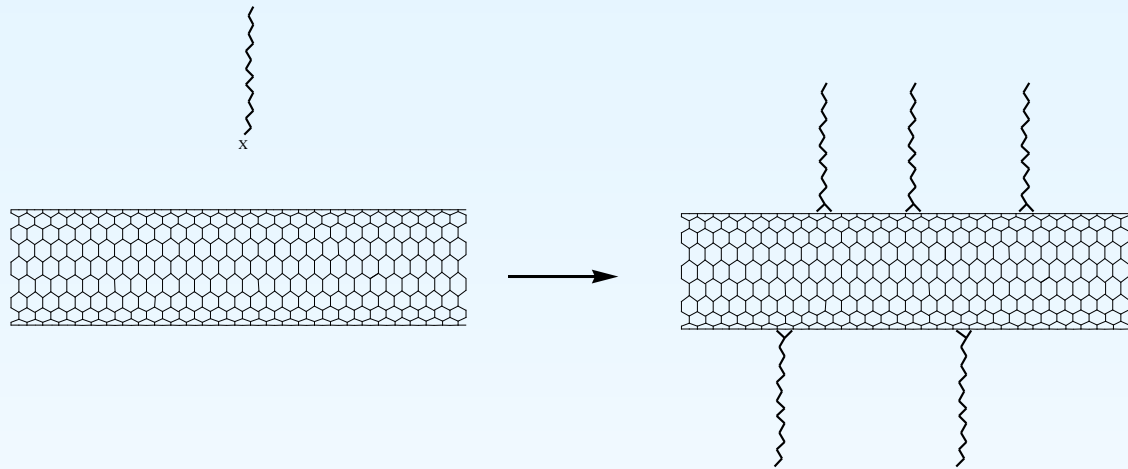
Με την προσέγγιση αυτή, επέρχεται μερική αποδιοργάνωση του συζυγιακού δικτύου οπότε και οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωλήνων μειώνονται και λαμβάνει χώρα διαχωρισμός μεταξύ τους

Η τροποποίηση νανοσωλήνων με πολυμερή μπορεί να συμβεί με 2 τρόπους :

A. προσάρτηση στην επιφάνεια (grafting to) και

B. *In situ* πολυμερισμός (grafting from)

i. Προσάρτηση στην επιφάνεια

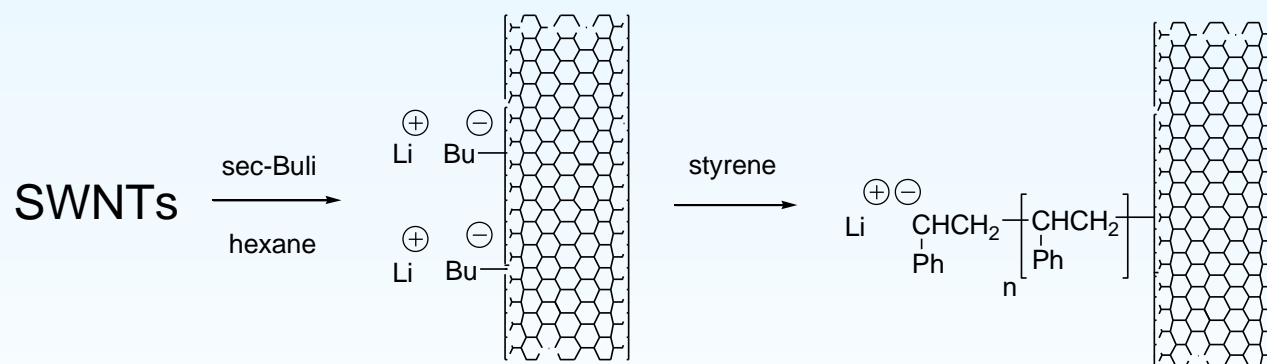


ii. *in situ* πολυμερισμός

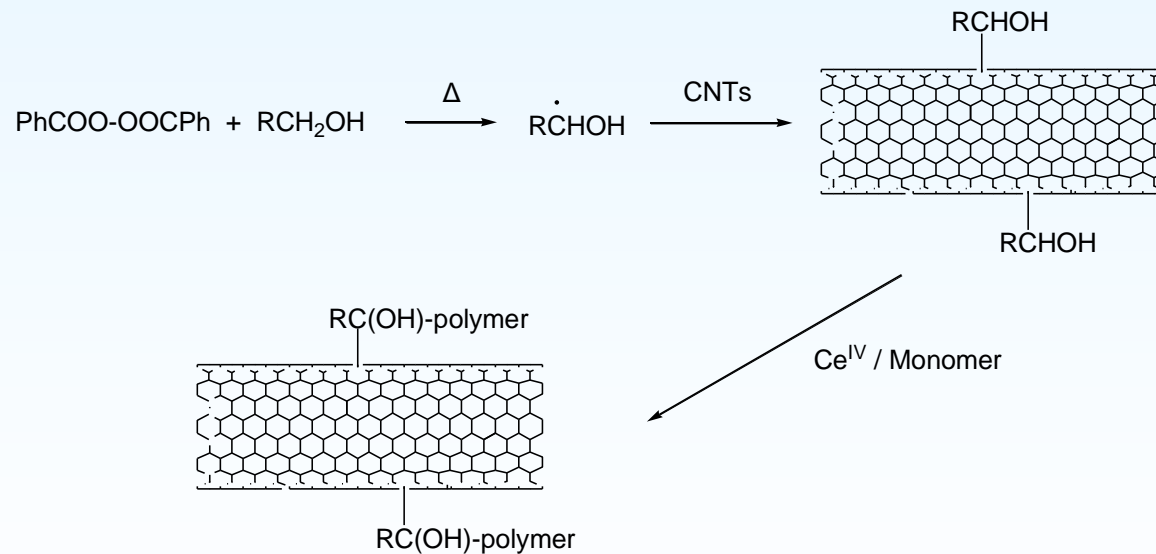
Στάδιο A : προσάρτηση του εκκινητή στη γραφιτική επιφάνεια

Στάδιο B : διάδοση του πολυμερισμού παρουσία του μονομερούς

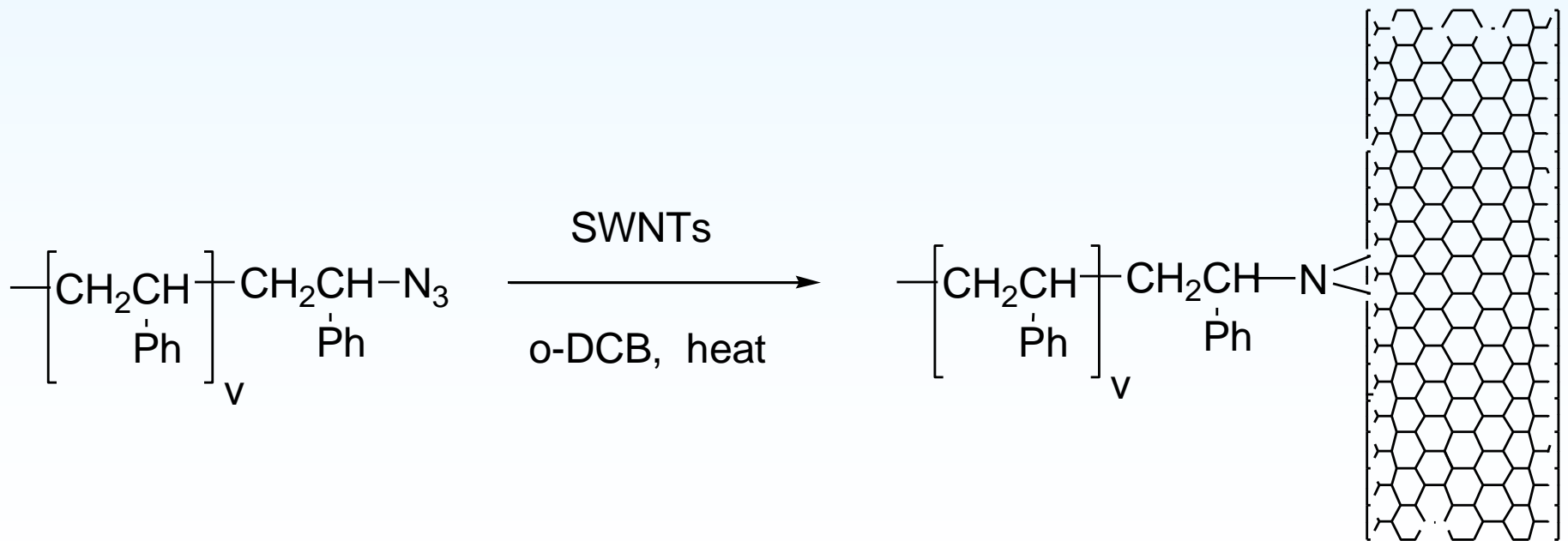
Προσάρτηση πολυμερικών αλυσίδων



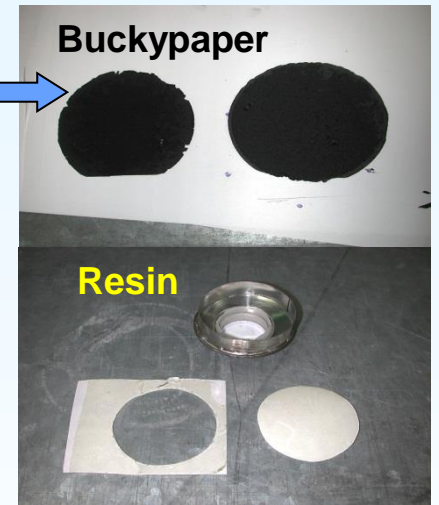
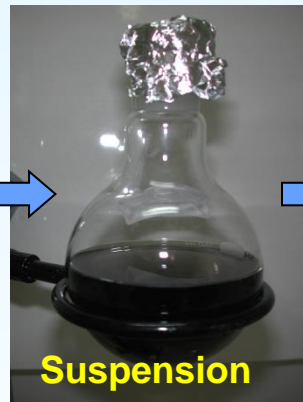
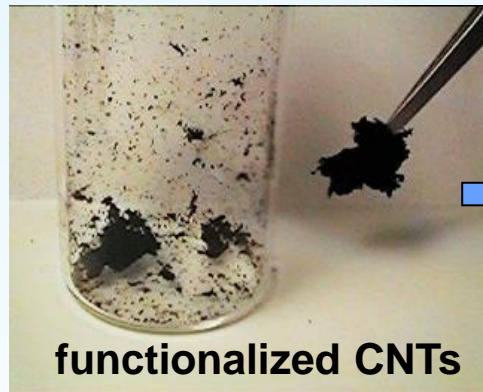
Polymer grafting onto CNTs by in situ redox radical process



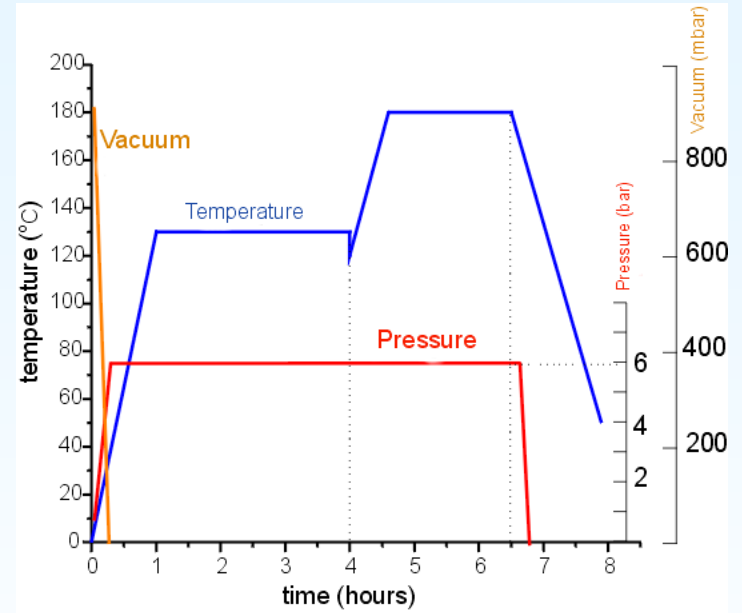
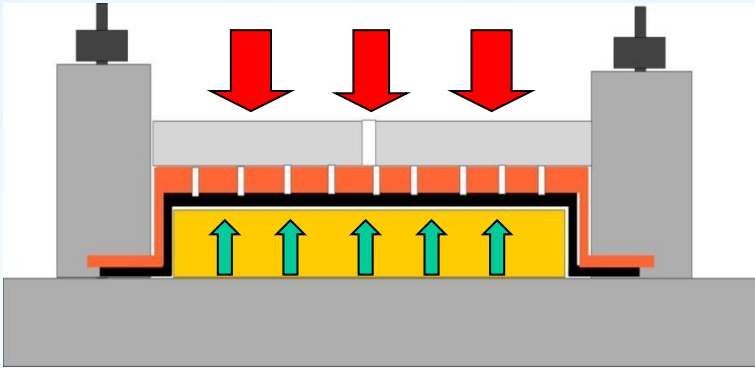
“Grafting to” approach...



Παραγωγή υπερδομών από νανοσωλήνες άνθρακα



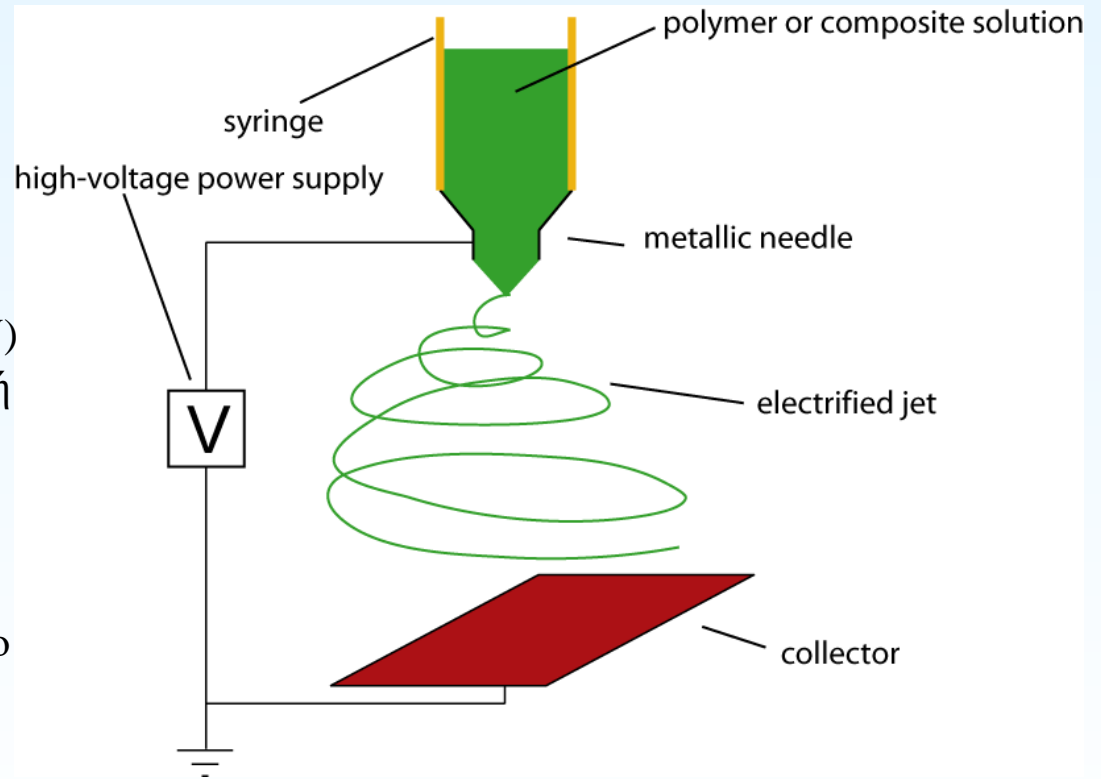
Διεργασία σε αυτόκλειστο φούρνο

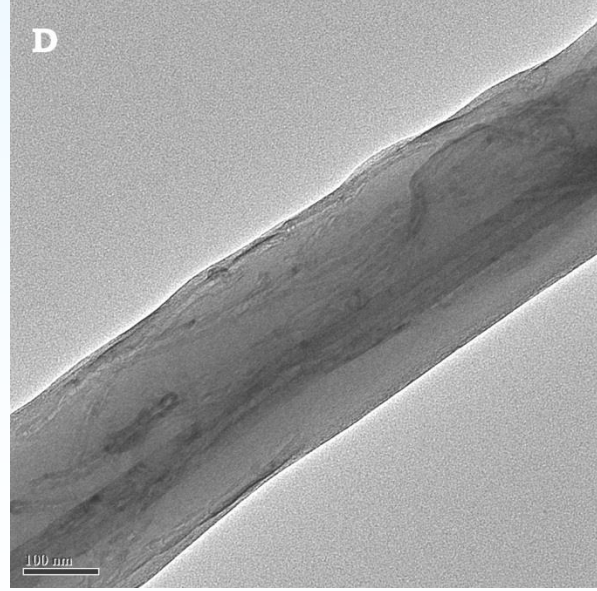
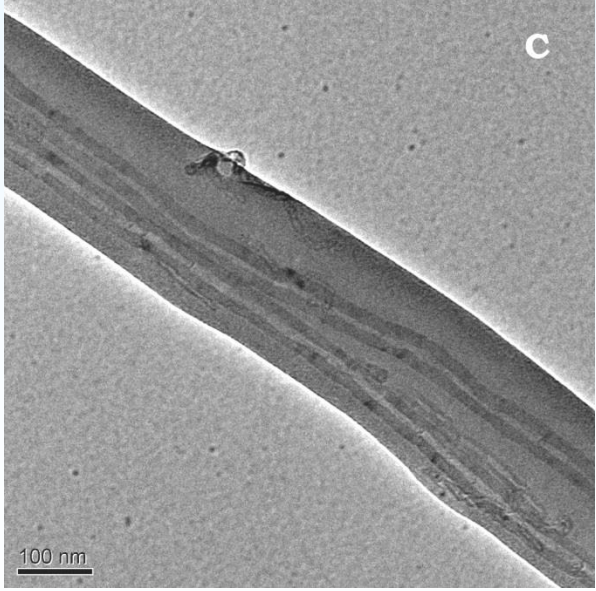
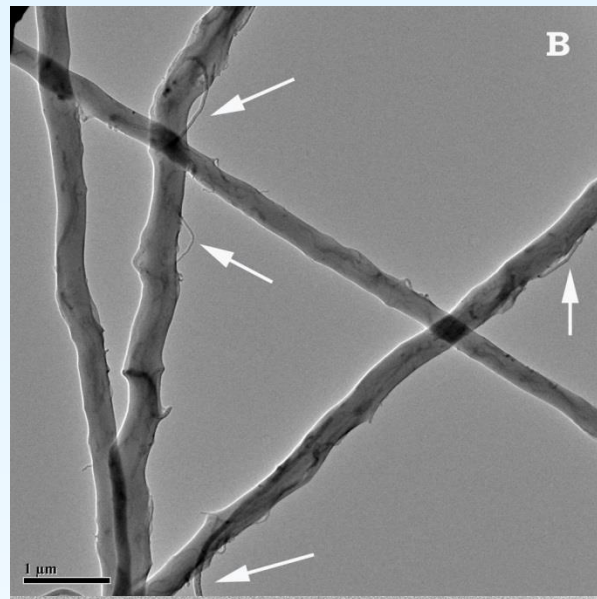
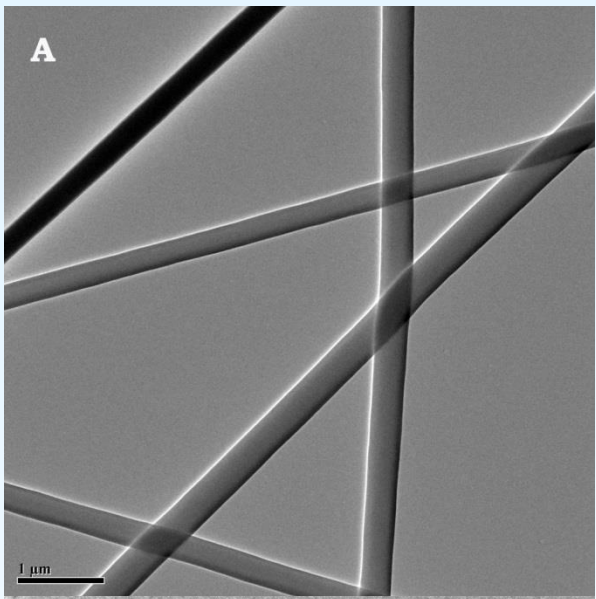


Παρασκευή σύνθετων υλικών σε μορφή νανοϊνών με την τεχνική electrospinning

Όταν ένα υψηλό δυναμικό (5 έως 50 kV) εφαρμόζεται σε μία υγρή σταγόνα, αυτή φορτίζεται.

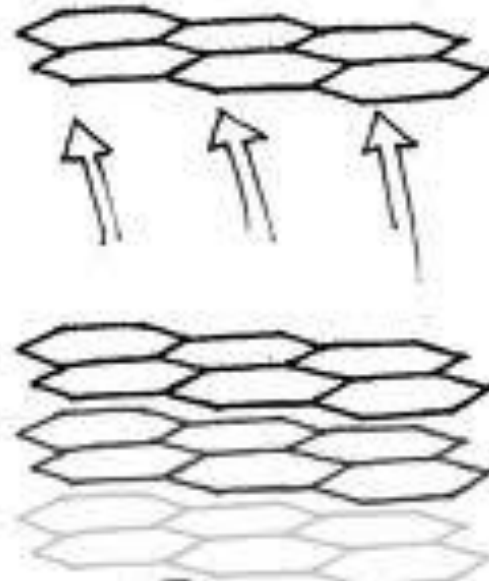
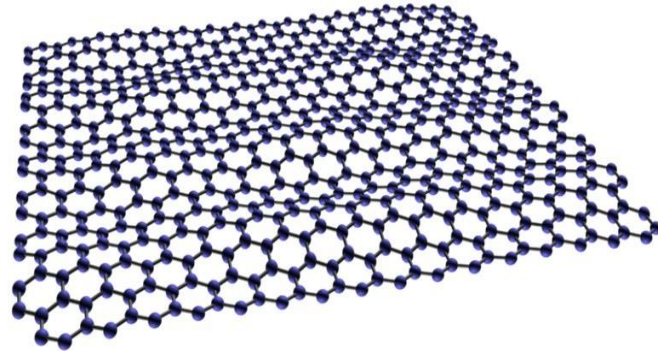
Λόγω ηλεκτροστατικών αποθηκτικών δυνάμεων, η σταγόνα επιμηκύνεται και σε ένα κρίσιμο σημείο εκτοξεύεται από την επιφάνεια.





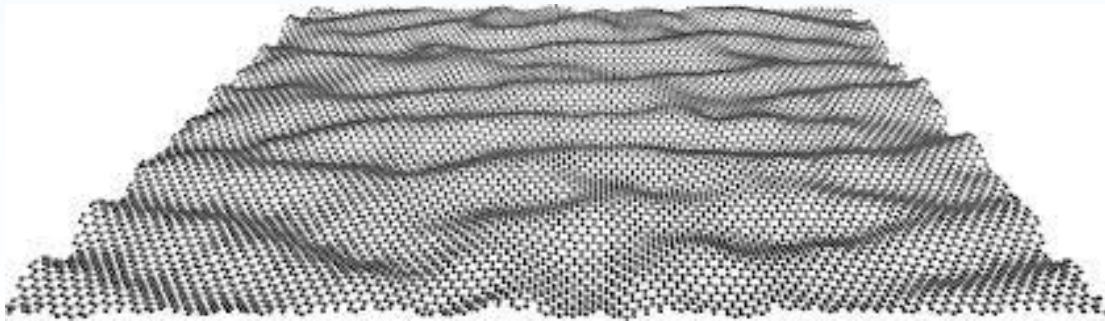
Δημήτριος Τάσης

Graphene (nanoscale)

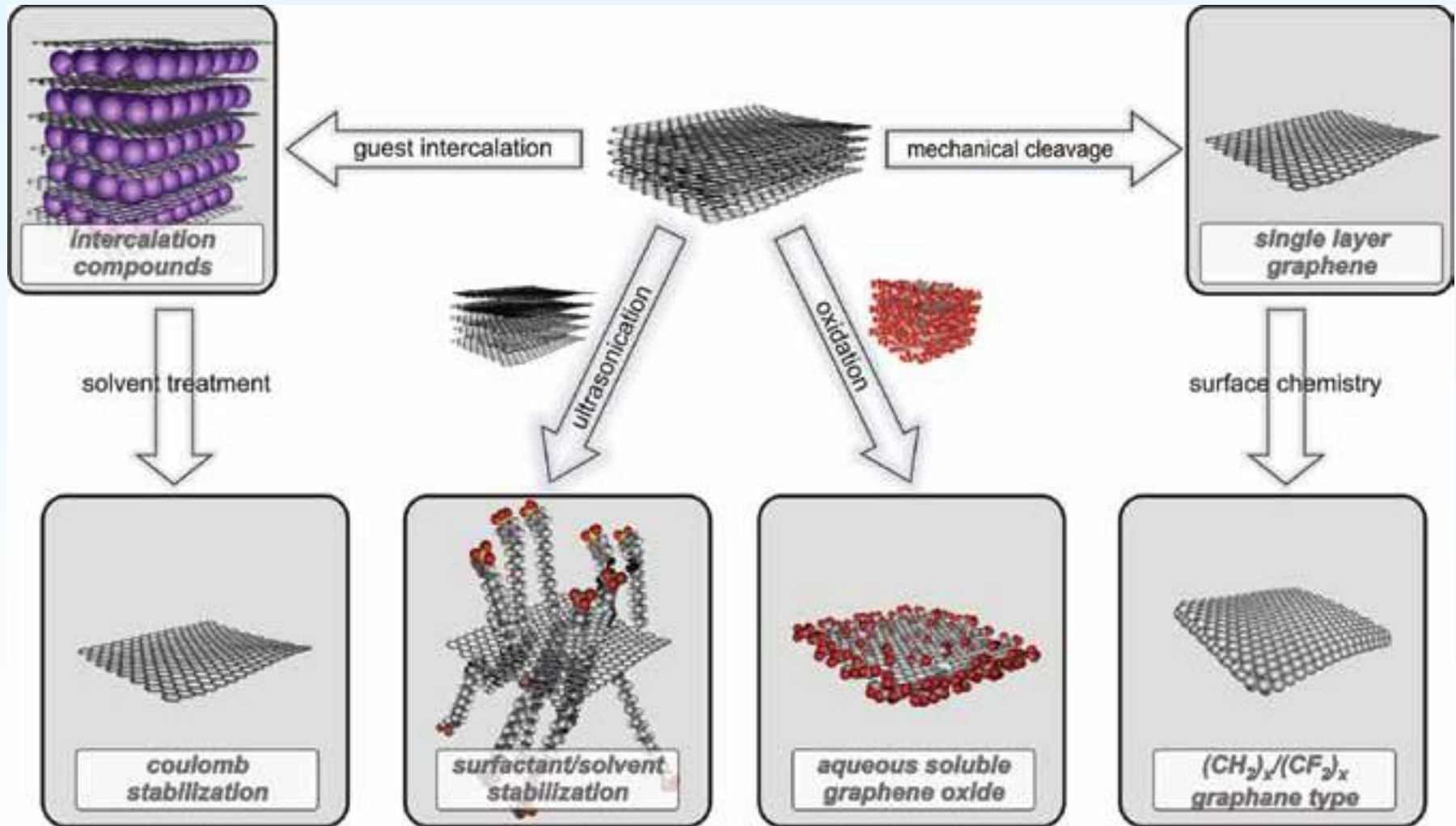


Σημαντικά στοιχεία για το αμιγές γραφένιο

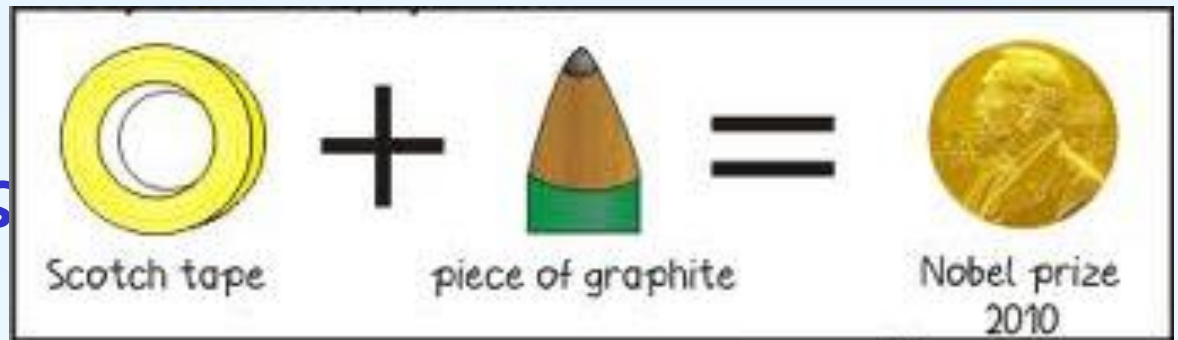
- Μη διασπαρτό σε διάφορα μέσα
- Οι ιδιότητες της επιφάνειας αίρονται μέσω χημικής τροποποίησης
 - Το γραφένιο δύναται να τροποποιηθεί σε δύο περιοχές...



Γραφένιο: Προσεγγίσεις σύνθεσης



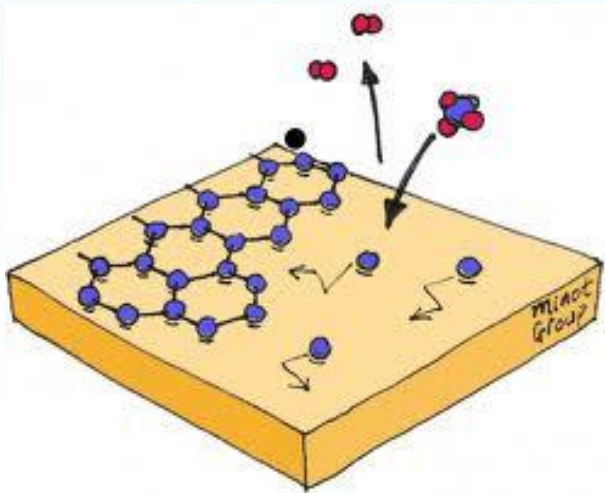
- **Scotch-tape μέθοδος**



Geim / Novoselov equation !!!!!

- **Επιταξιακή ανάπτυξη σε SiC**

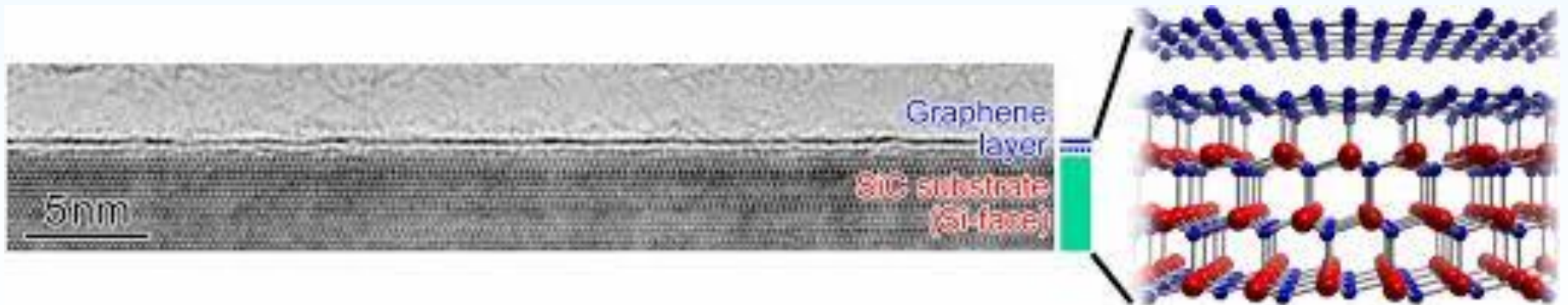
- **Υγρή αποφλοίωση**



Δημήτριος Τάσης

Επιταξιακή ανάπτυξη

Διαφορά στην τάση ατμών...



Graphene production

I. Μηχανική αποφλοίωση (Scotch tape method)

-Ενέργεια αλληλεπίδρασης van der Waals energy:

$$2 \text{ eV/nm}^2$$

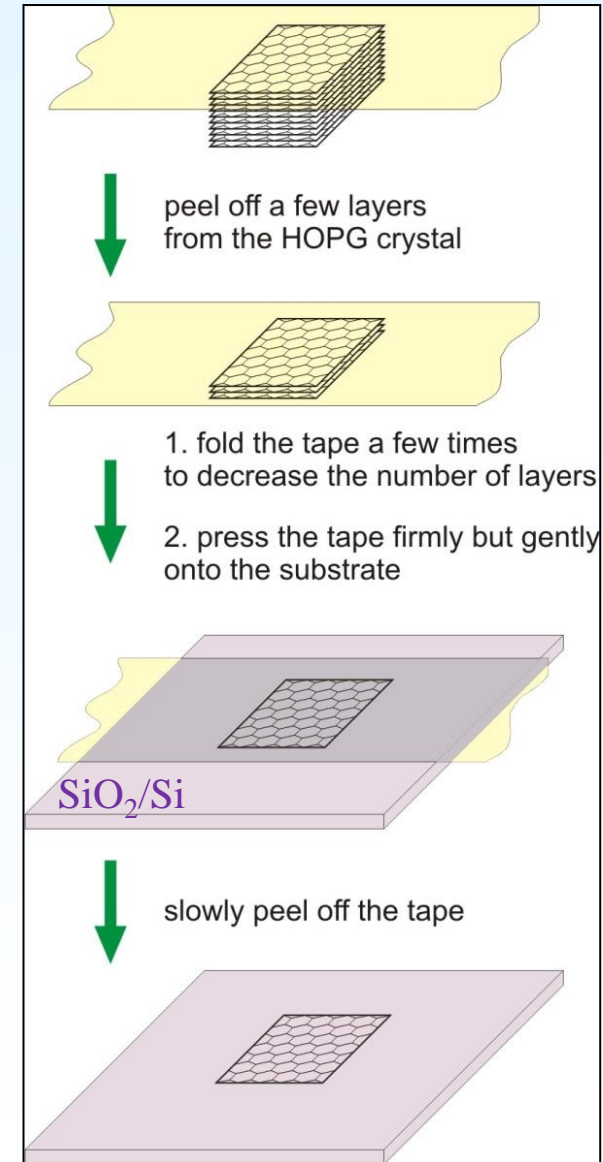
-Απαιτούμενη δύναμη αποφλοίωσης ~ 300 nN/mm^2

-Επαρκεί η κοινή κολλητική ταινία

- Κατάλληλο υπόστρωμα για δημιουργία αντίθεσης (δηλ. $\text{SiO}_2(300\text{nm})/\text{Si}$ or $\text{SU8}/\text{PMMA}$)

- Παραγωγή γραφενίου χωρίς ατέλειες με επιφάνεια

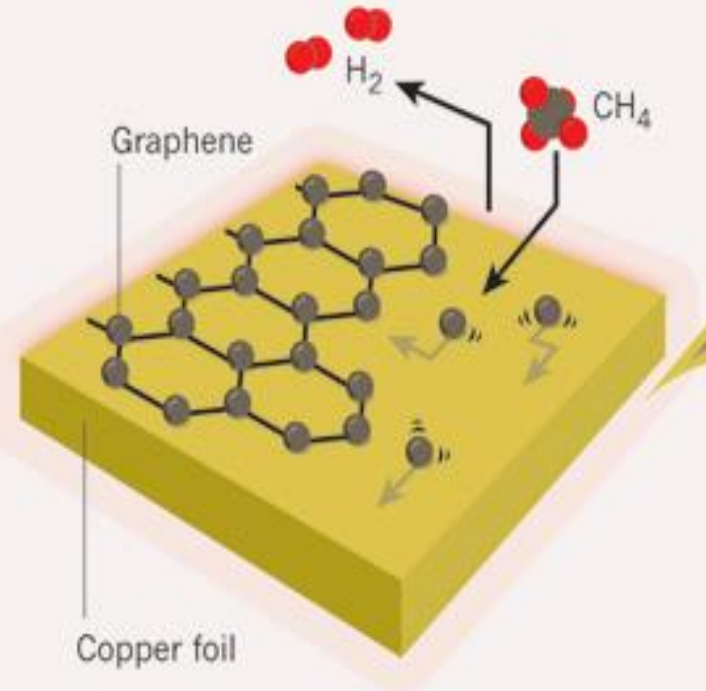
- μερικές εκατοντάδες μm^2



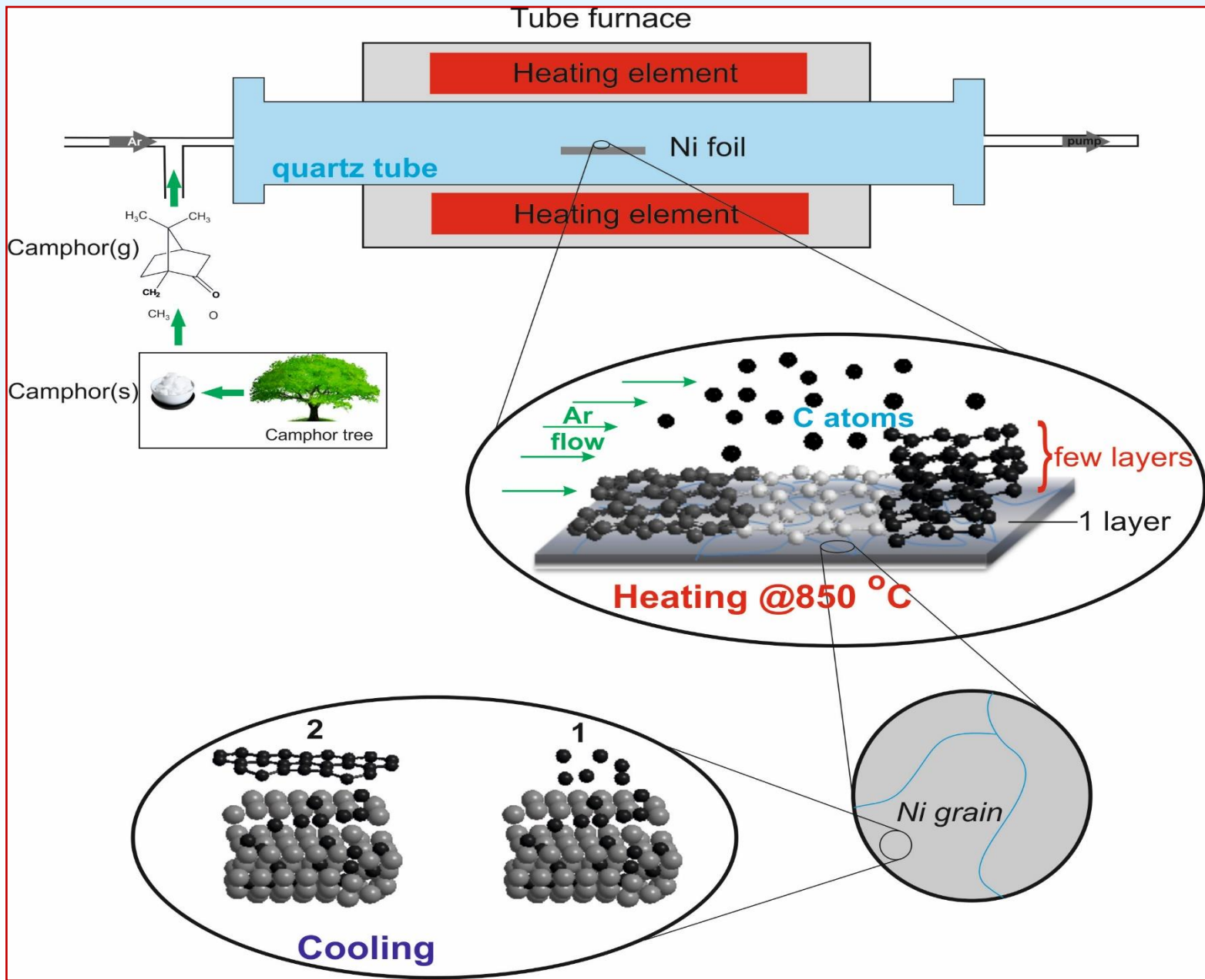
Carefully scan SiO_2 surface with optical microscope

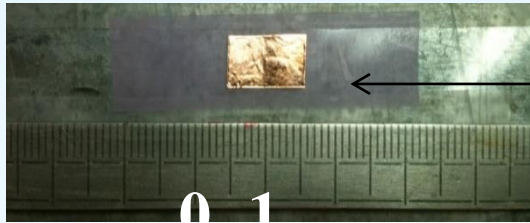
GROWING GRAPHENE FILMS

Researchers make large (centimetre-scale) graphene by heating copper foil in a furnace. The furnace processing then transfers the graphene film from the copper foil to a substrate.



Copper foil is heated to 800-1000°C in a furnace, where hydrogen (H_2) and methane gas (CH_4) are piped through. Carbon atoms grow as graphene film on top of the copper.





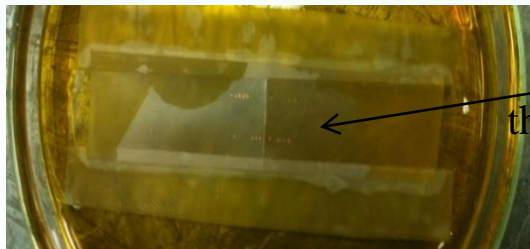
Thermal release tape

0 1

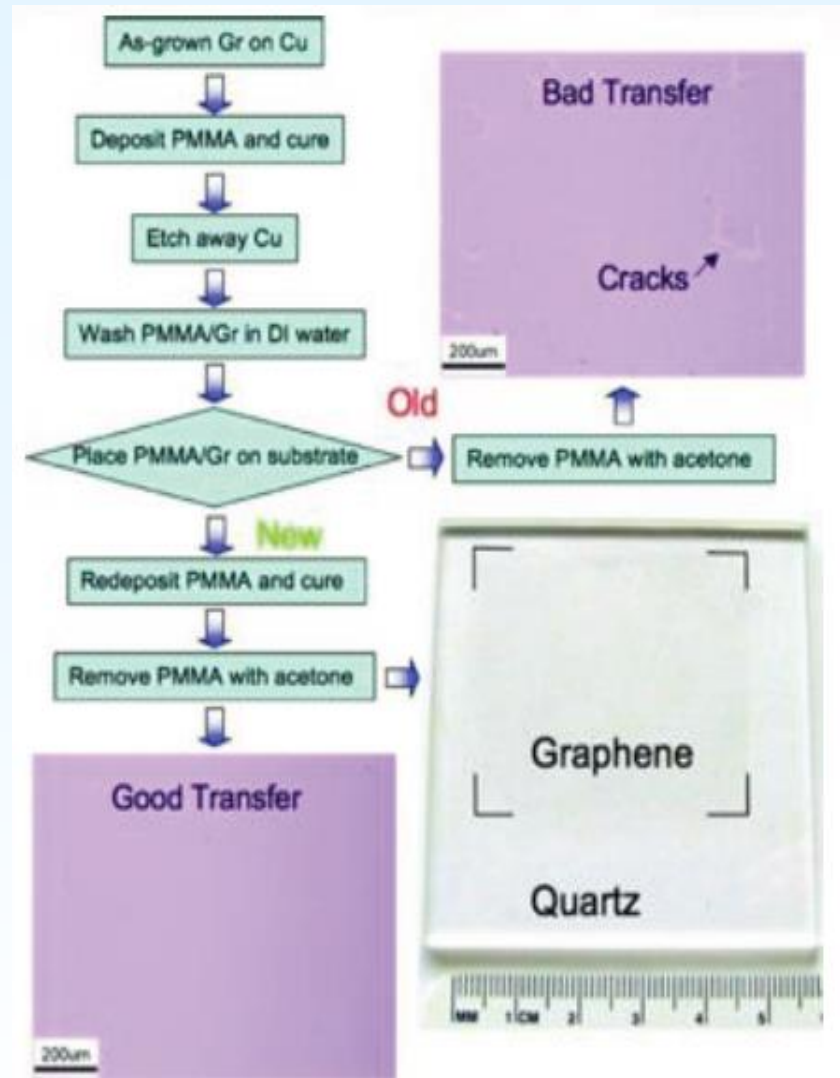


Cu etchant

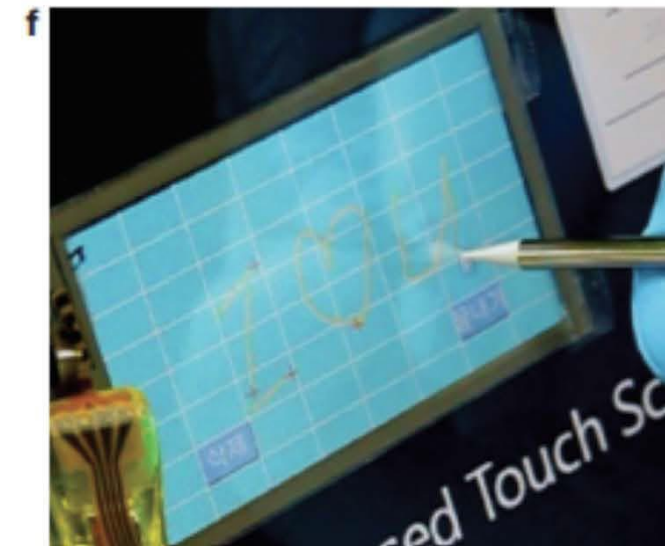
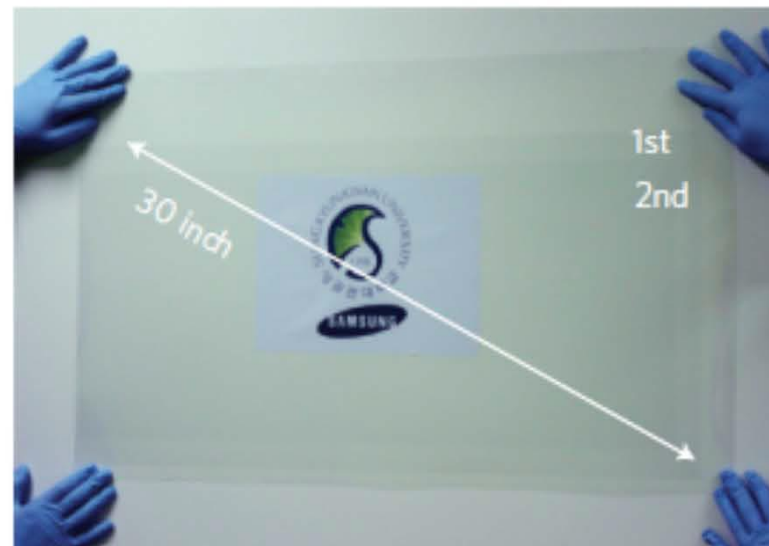
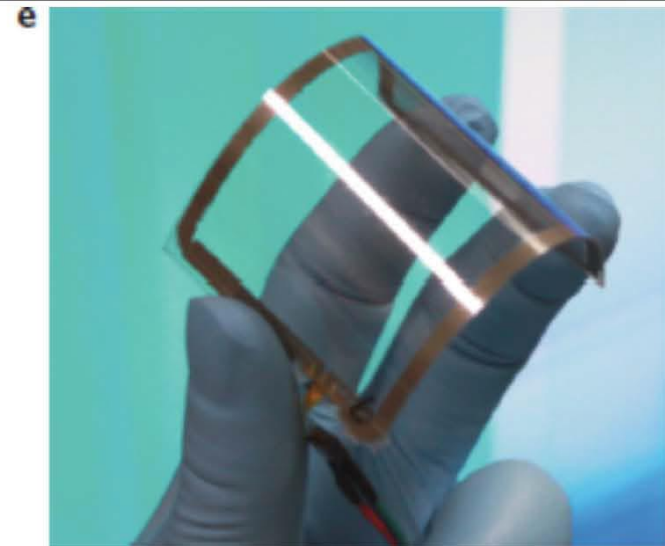
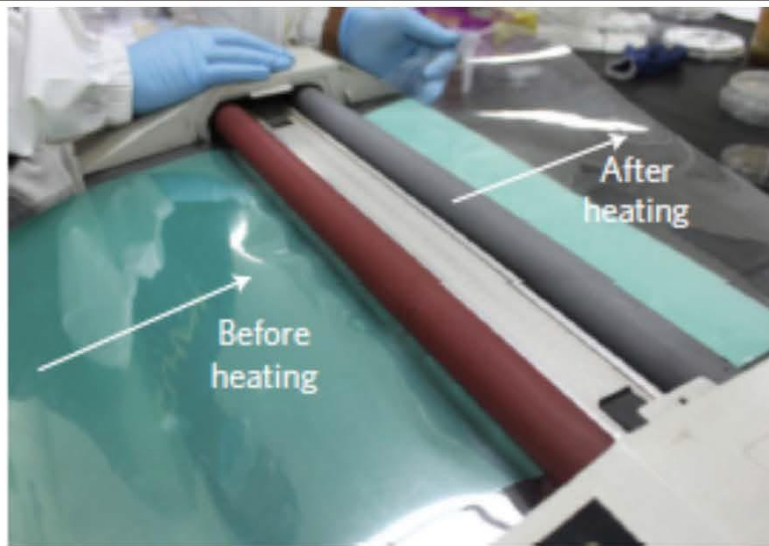
Partly etched Cu sheet



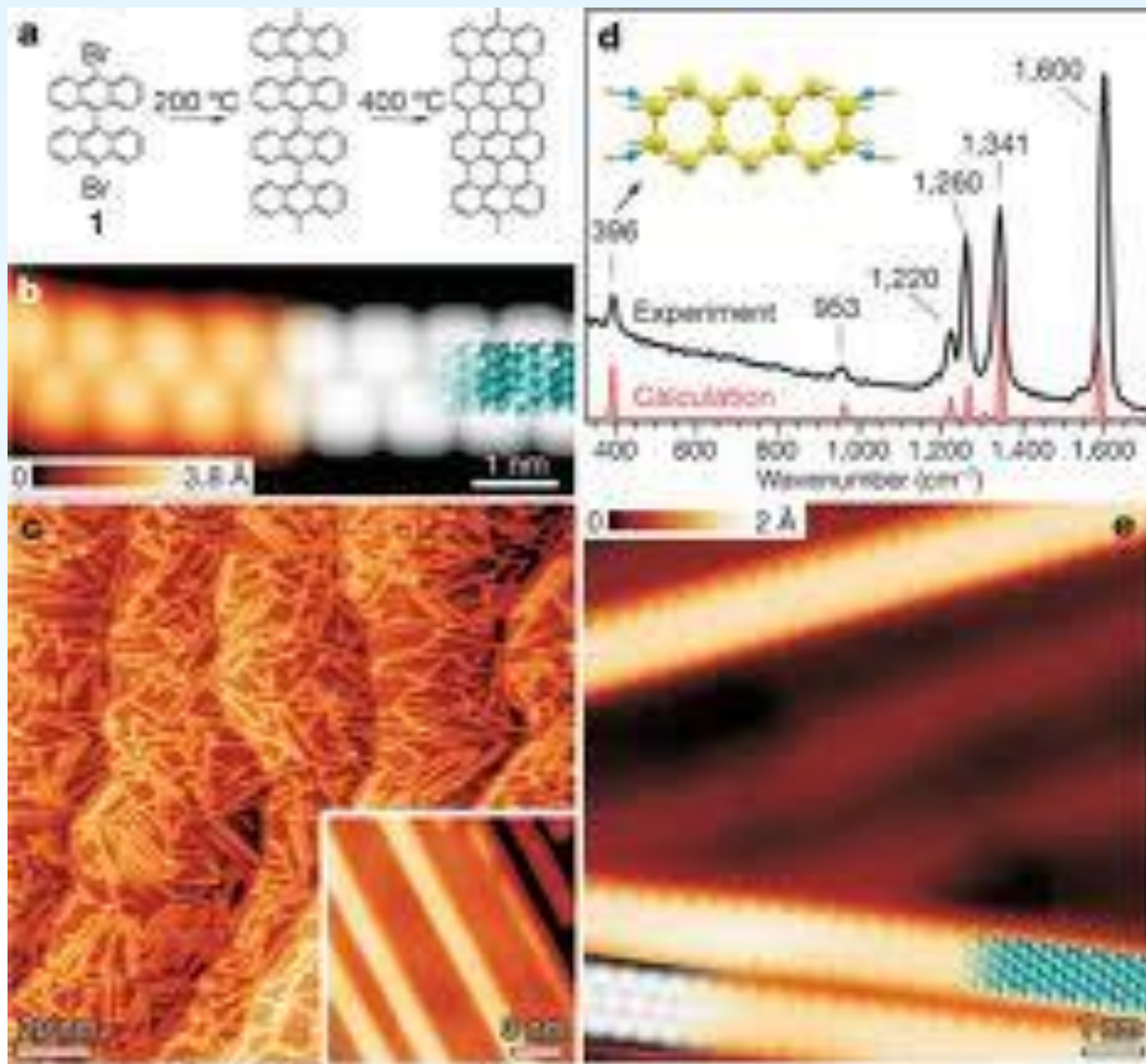
Graphene on thermal release tape



X. Li, Y. W. Zhu, W. W. Cai, M. Borysiak, B. Y. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2009, 9, 4359–4363.

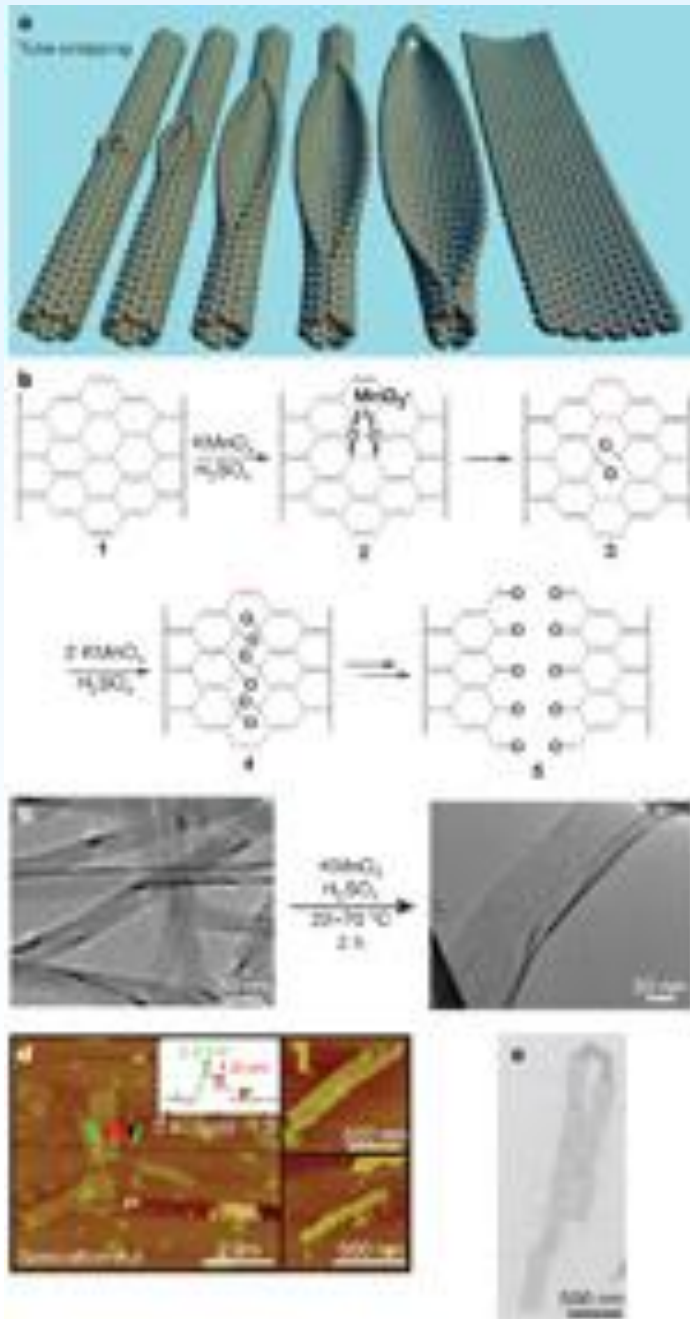


Byung Hee Hong et al., Nature Nanotechnology, 2010



Δημήτριος Τάσης

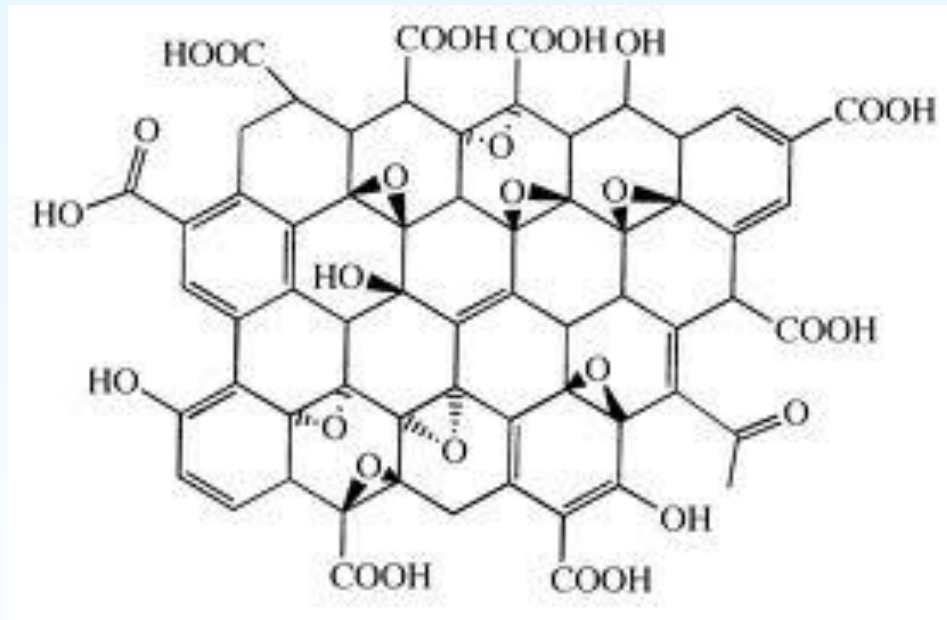
Oxidative unzipping of carbon nanotubes

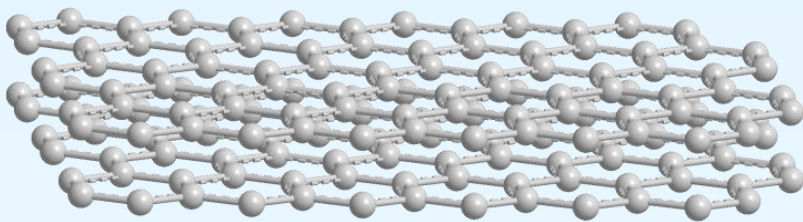


D. Kosynkin et al. Nature 2009

The proposed first step in the process is manganate ester formation as the rate determining step, and further oxidation is possible to afford the diones

Αποφλοίωση γραφίτη μέσω παραγωγής του οξειδίου του γραφενίου



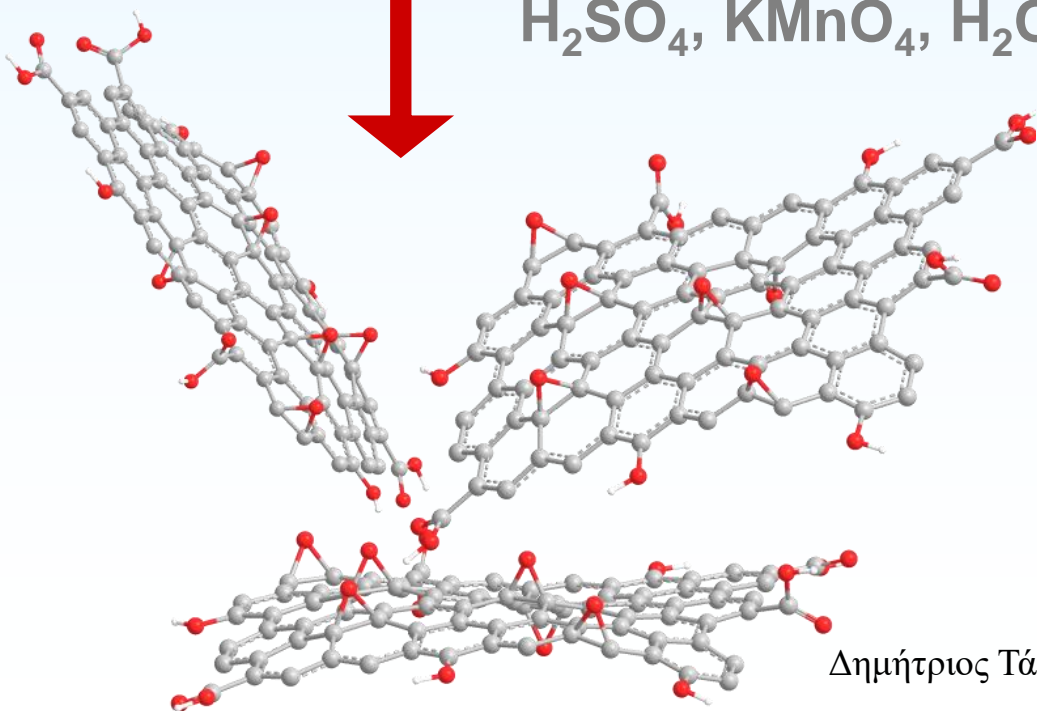
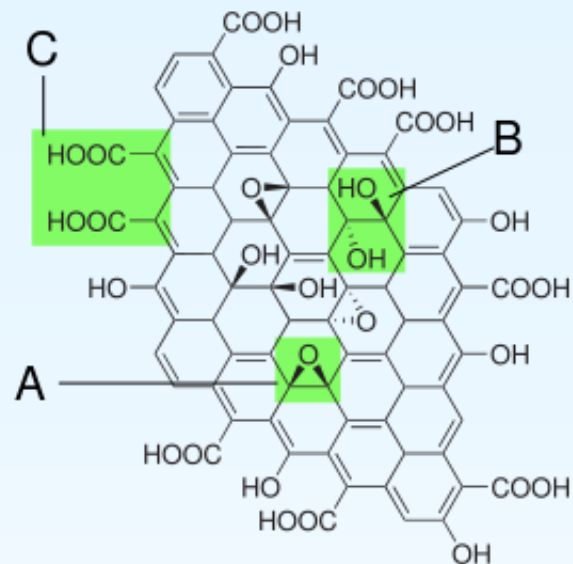


1. step (preoxidation)

H_2SO_4 , P_2O_5 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, hT

2. step (main)

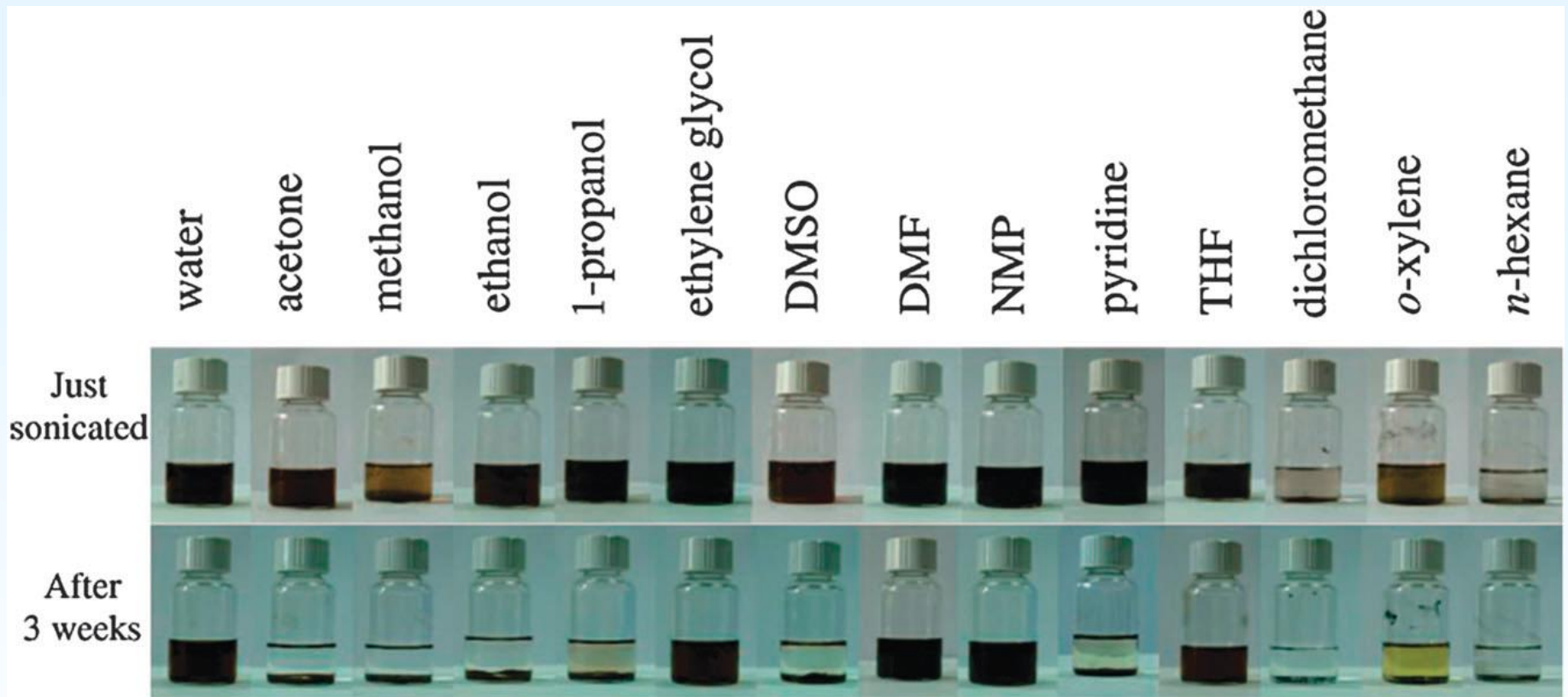
H_2SO_4 , KMnO_4 , H_2O_2



Oxidation of graphite by $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ system



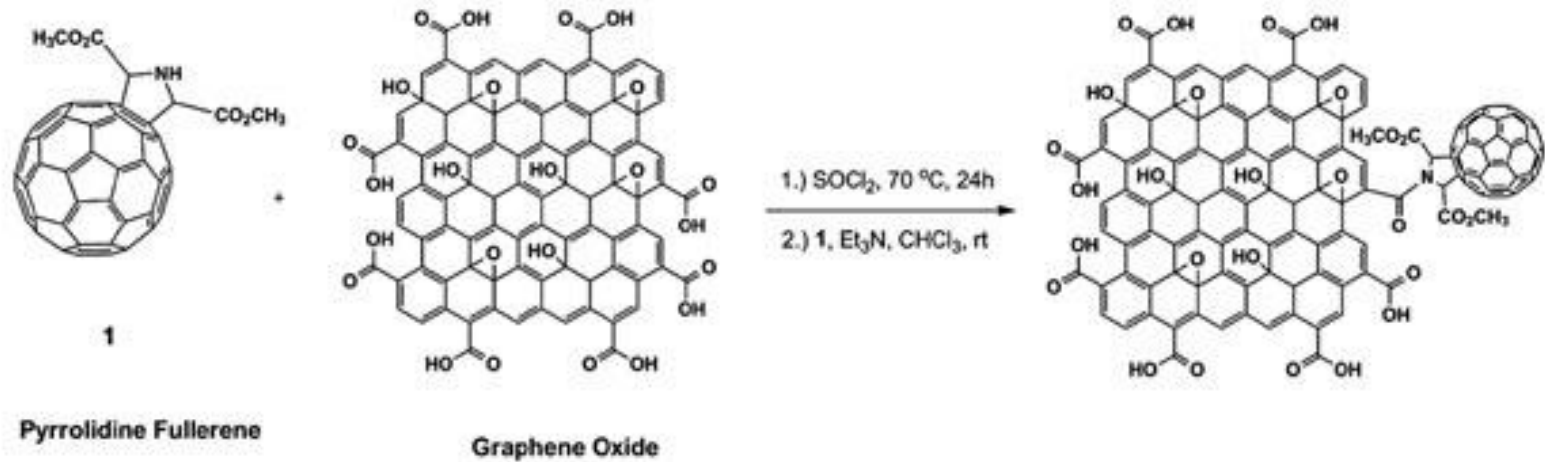
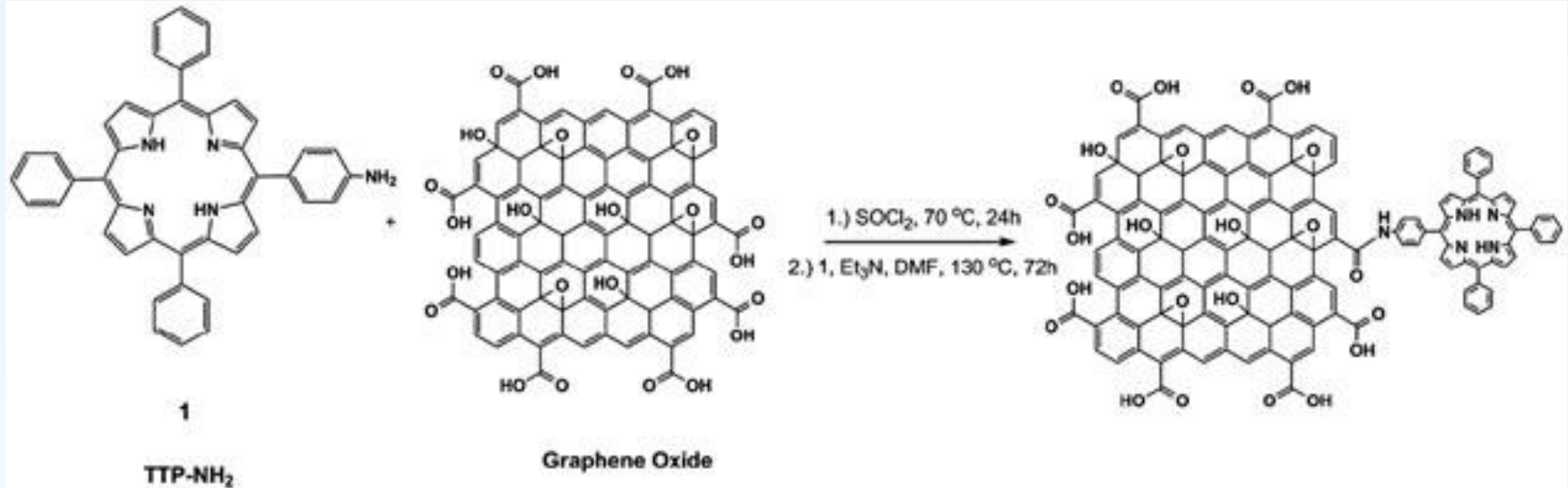
By-product of oxidation reaction is MnO_2 ...



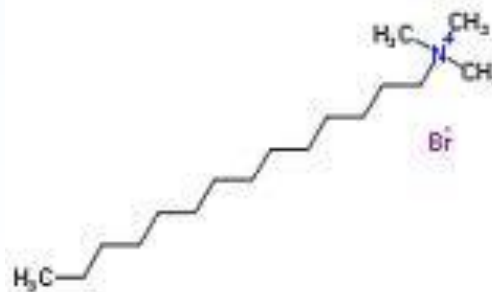
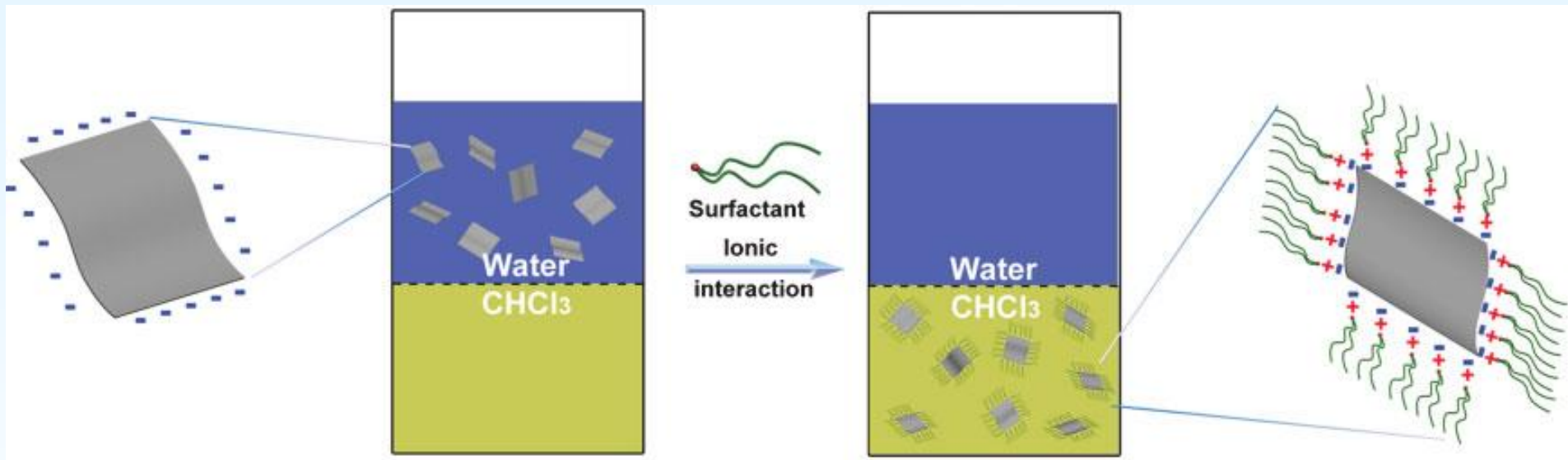
Water, ethyleneglycol, DMF, NMP, THF most appropriate media

Colloidal stability of GO suspensions

Functionalization at the carboxylic groups of graphene oxide

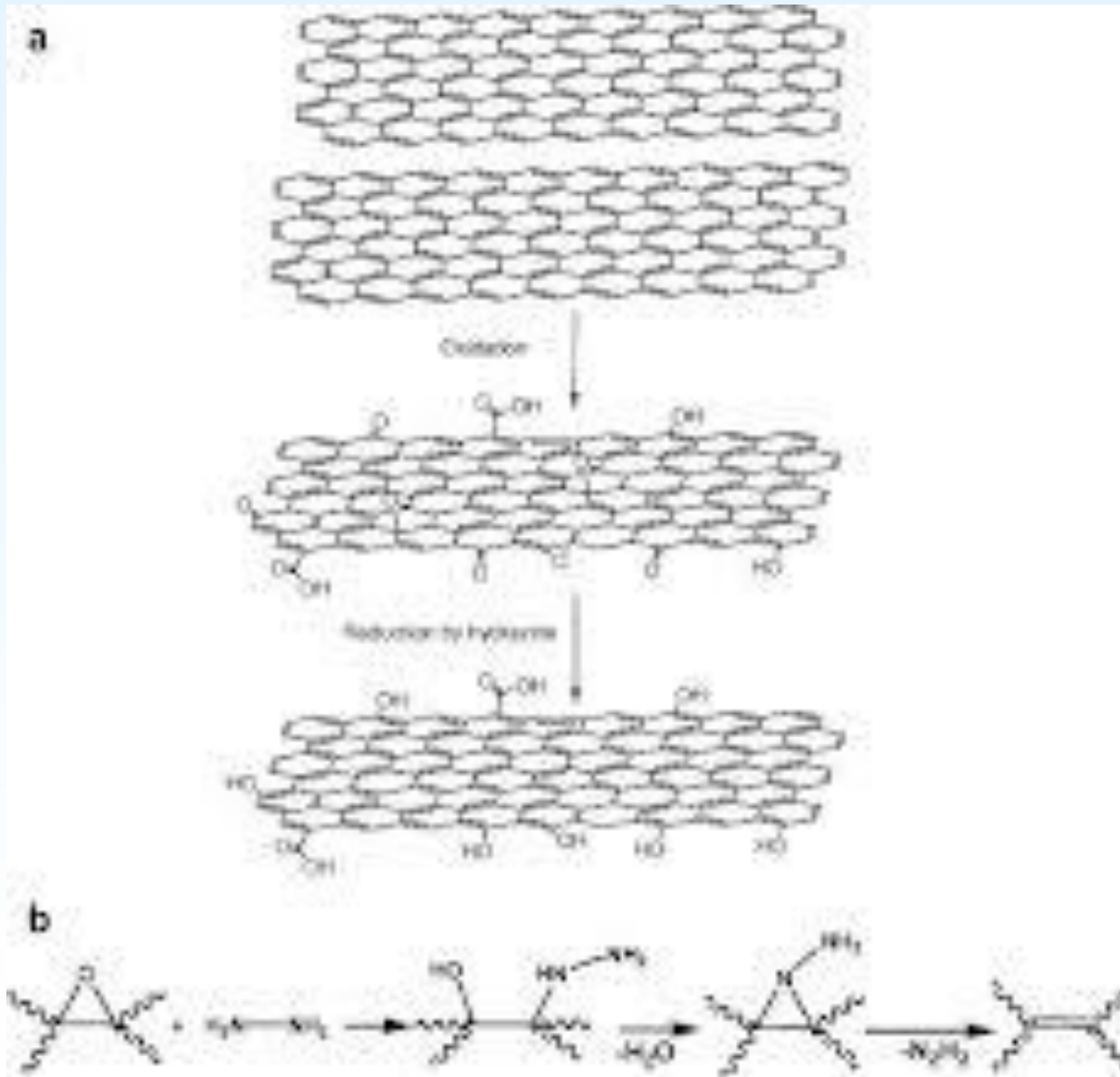


Dispersion of GO by ionic interactions



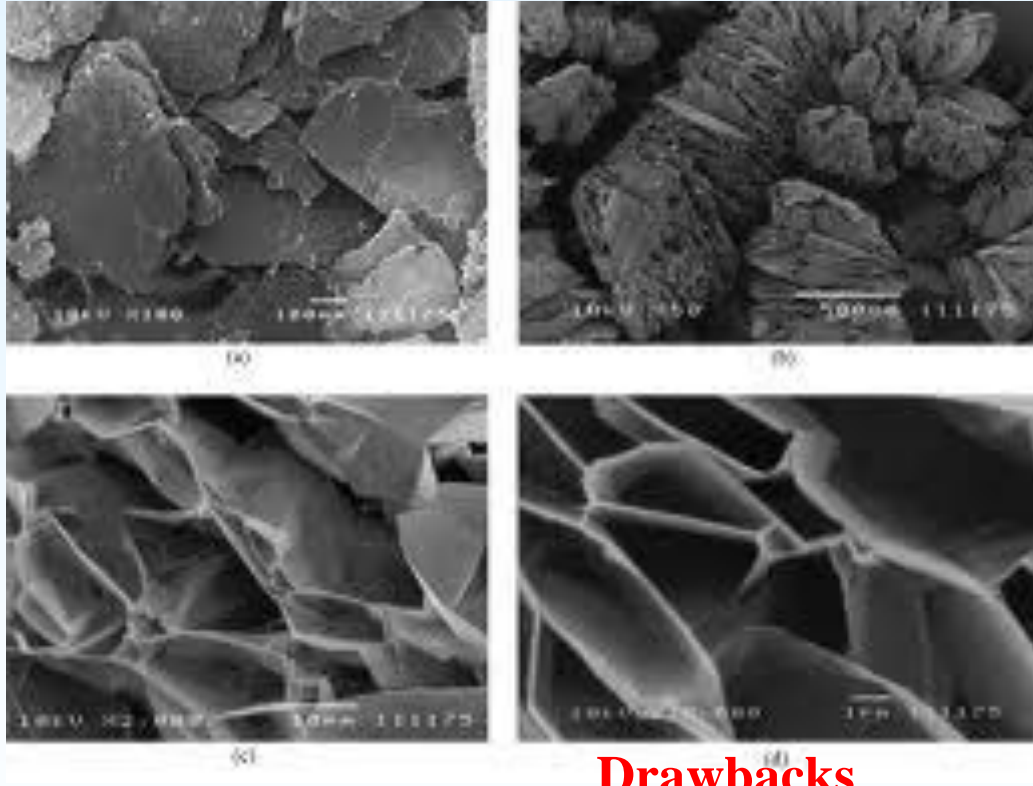
Δημήτριος Τάσης

GO reduction approaches



Other reduction/deoxygenation approaches

Thermal reduction



Rapid heating of GO towards expanded graphite

This procedure is found only to produce small size and wrinkled graphene sheets

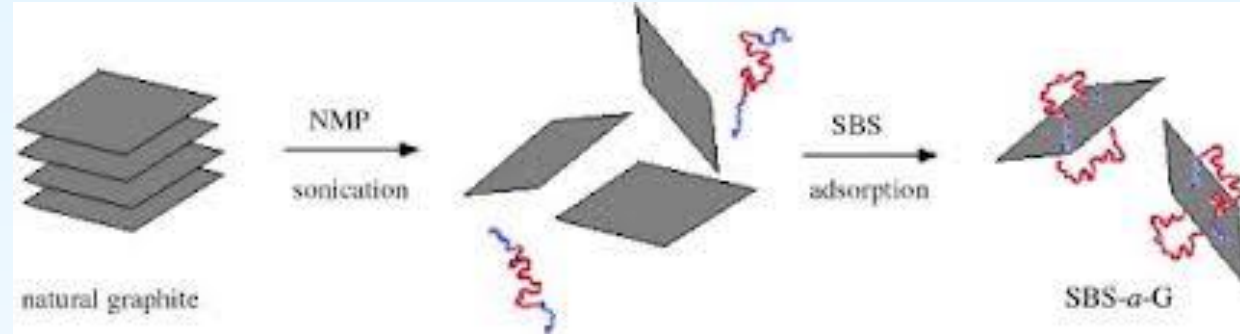
Decomposition of oxygen-containing groups also removes carbon atoms from the carbon plane, which results in defect formation on the carbon plane

Drawbacks

- large energy consumption
- cannot be used for GO films on substrates with a low melting-point

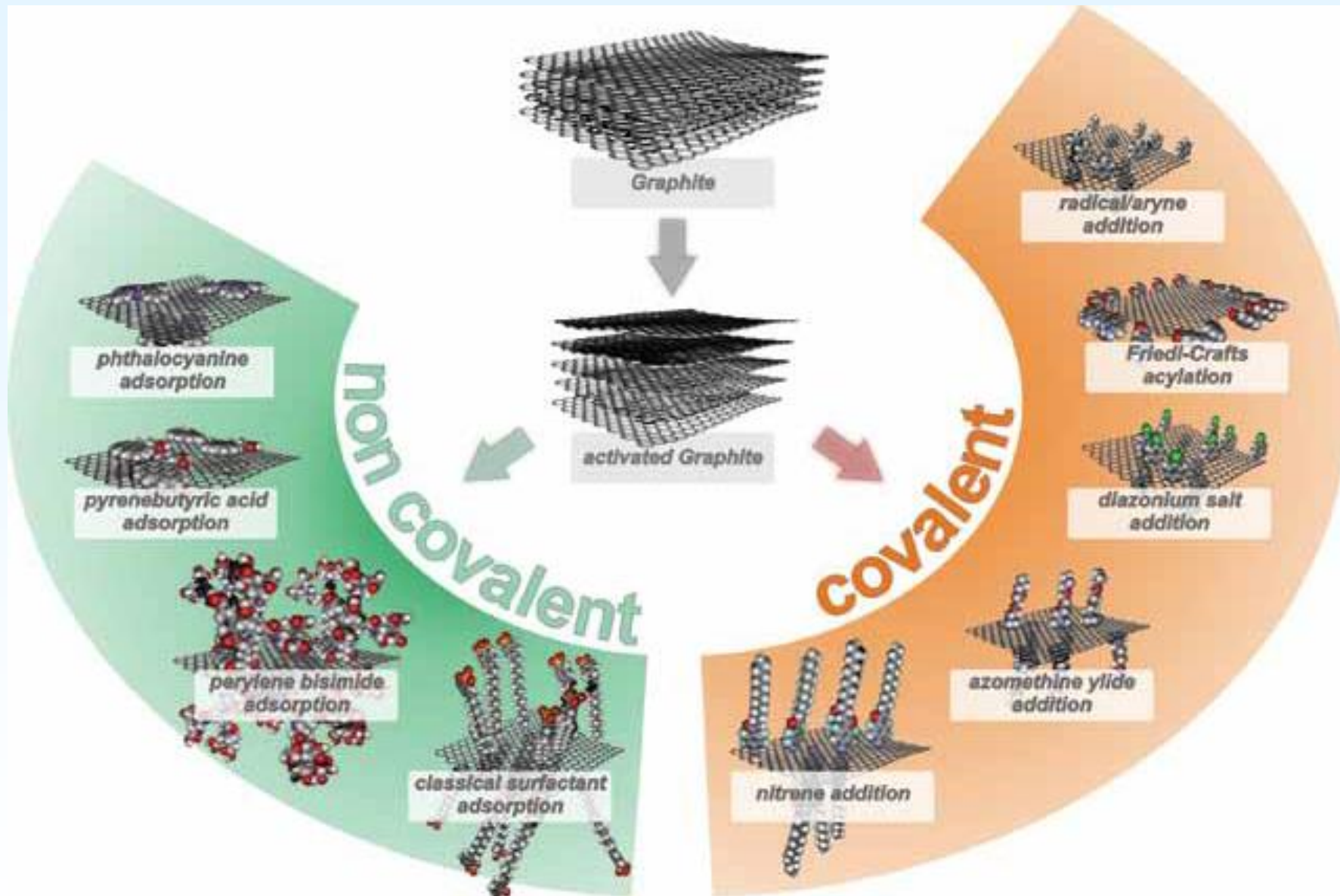
- Sonication-assisted exfoliation of graphite in various liquid systems

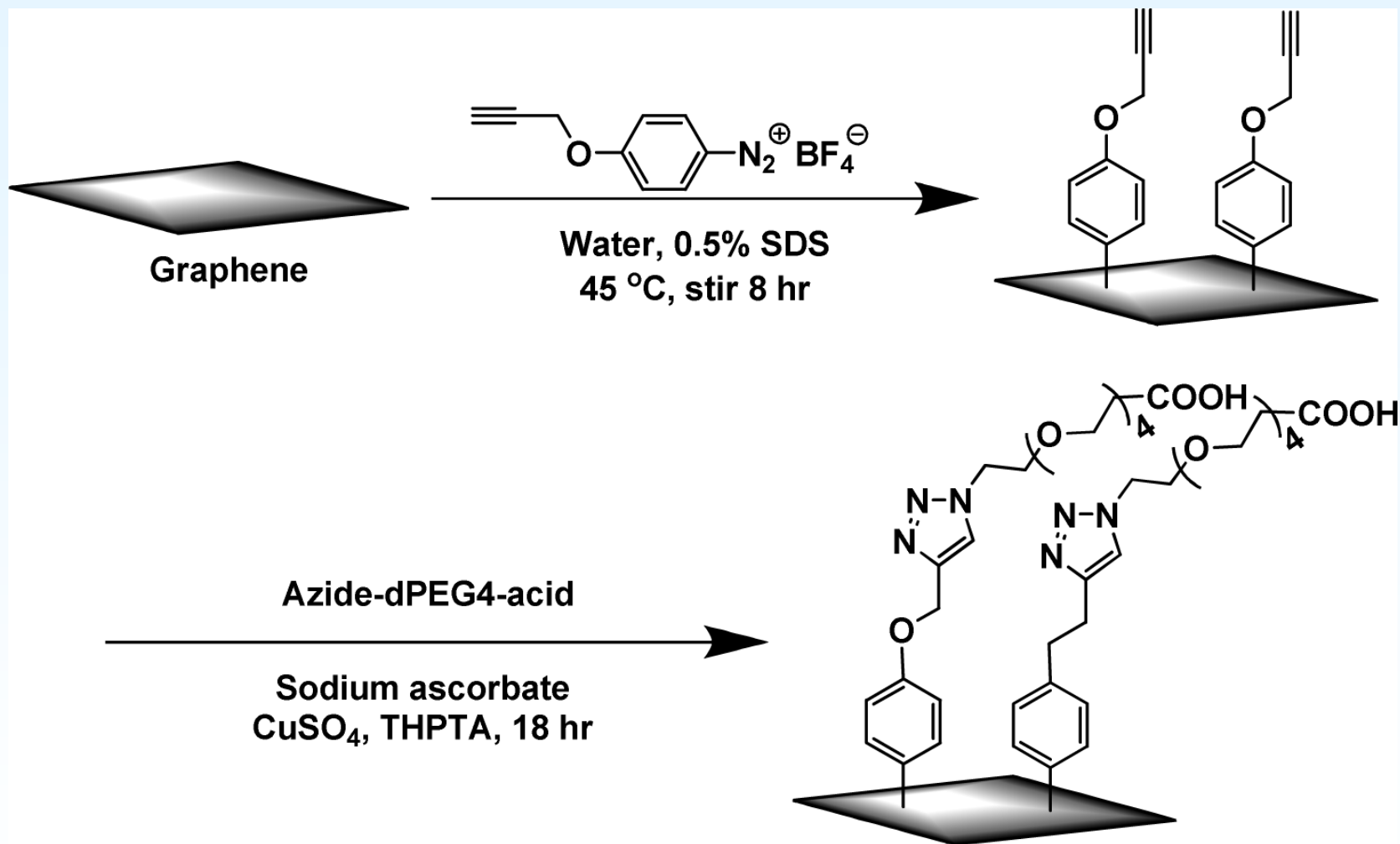
- neat solvents
- polymer solutions
- surfactant/water systems
- superacids
- ionic intercalants



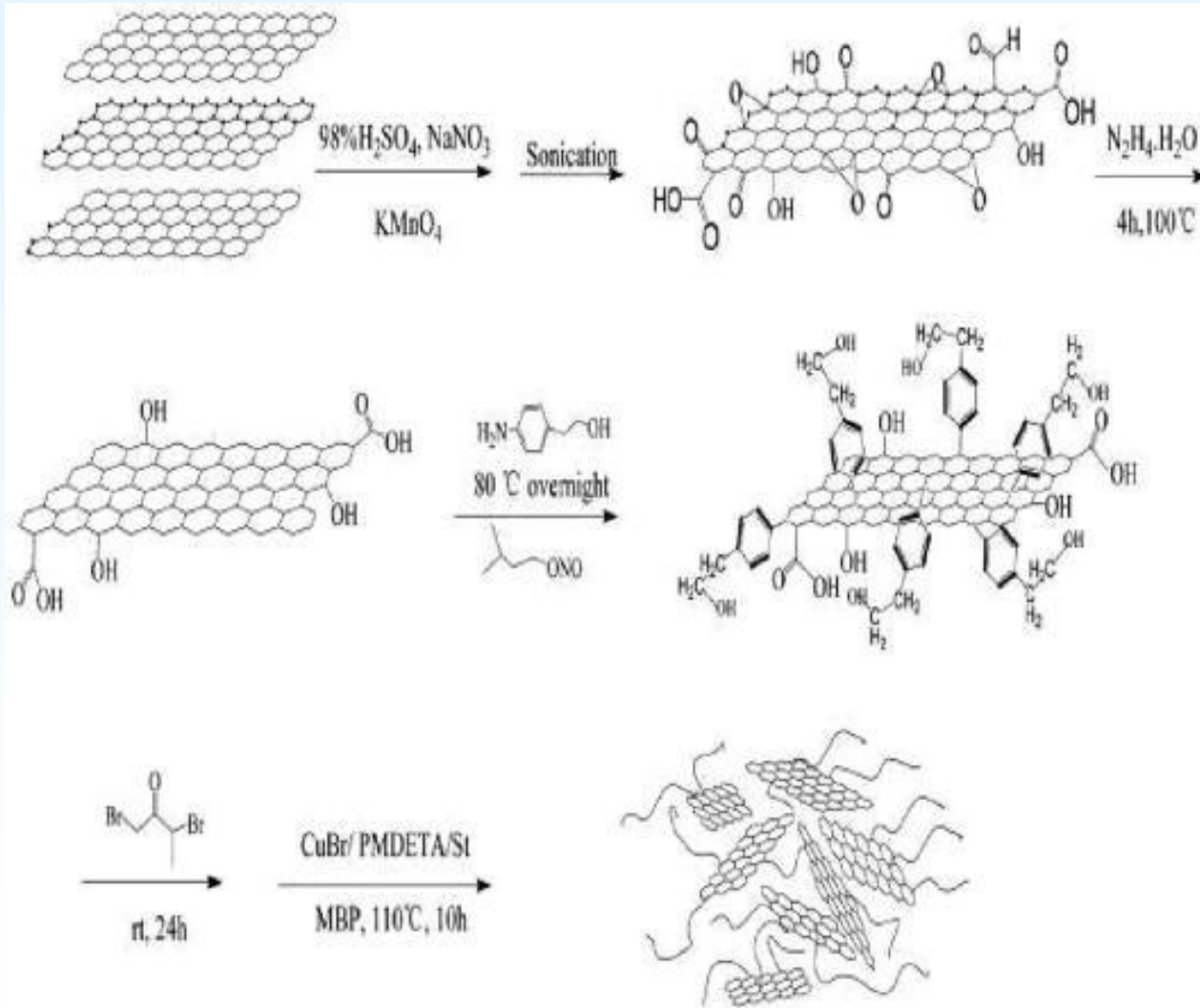
Main advantage: graphitic structure intact

Drawbacks: extensive sonication times
solvent incompatibility with most composite applications
difficulty in removing solid residues

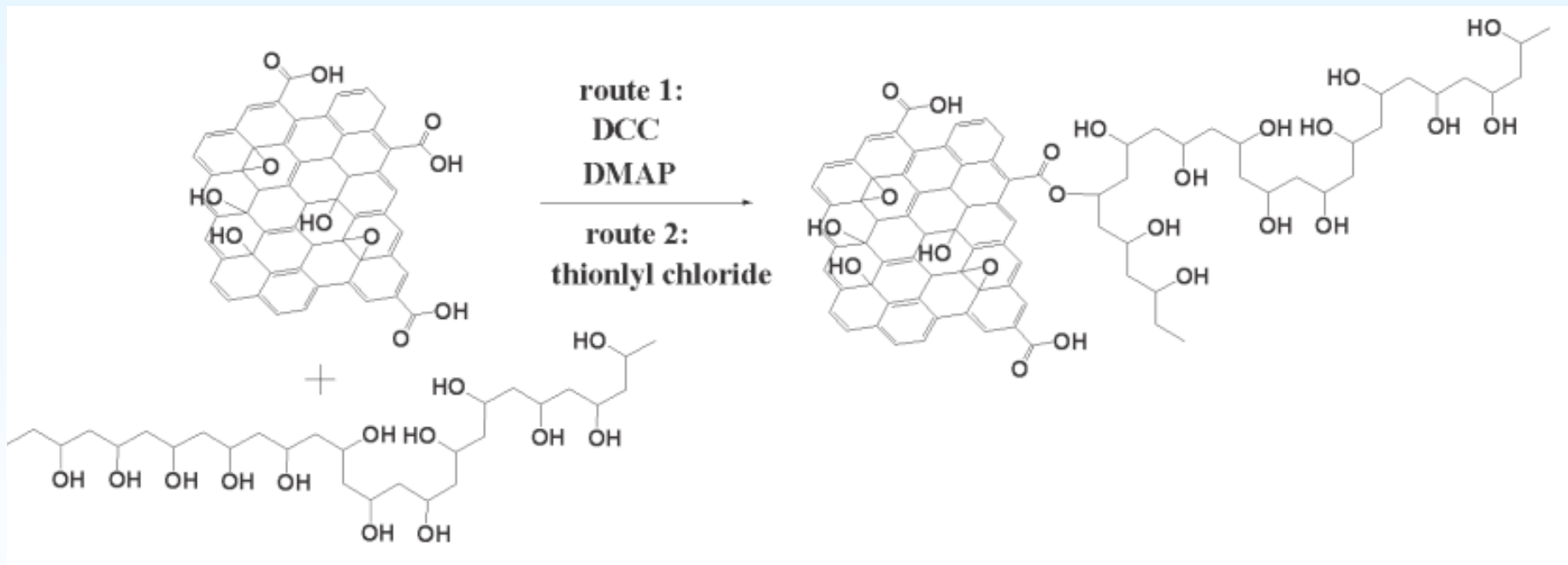




Grafting with polymer chains

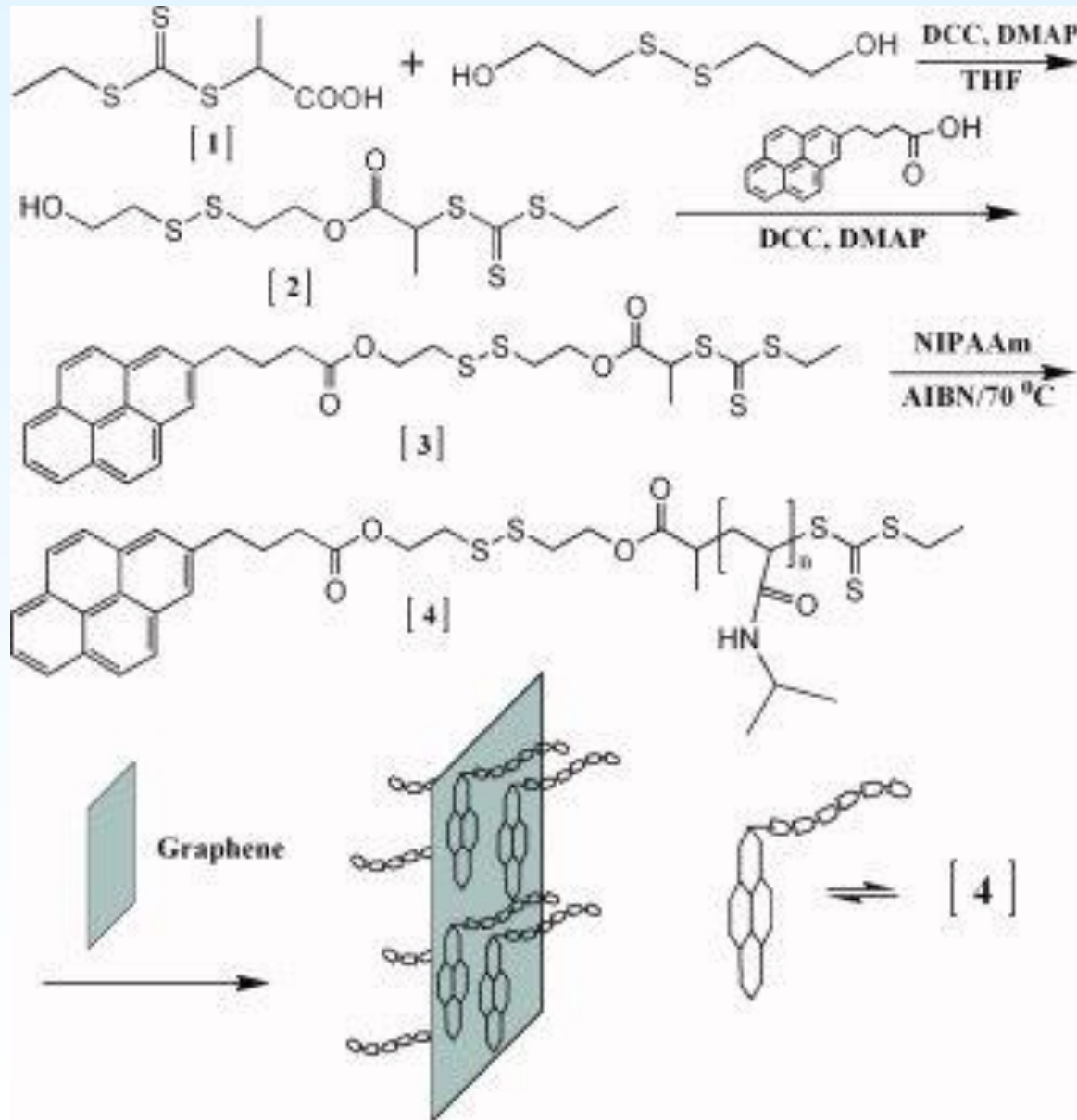


*“Grafting-from”
approach*

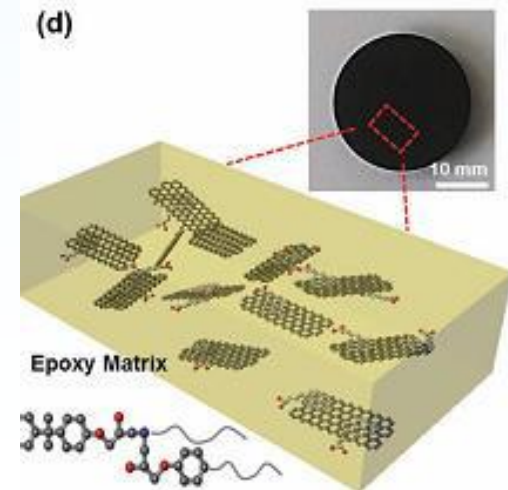
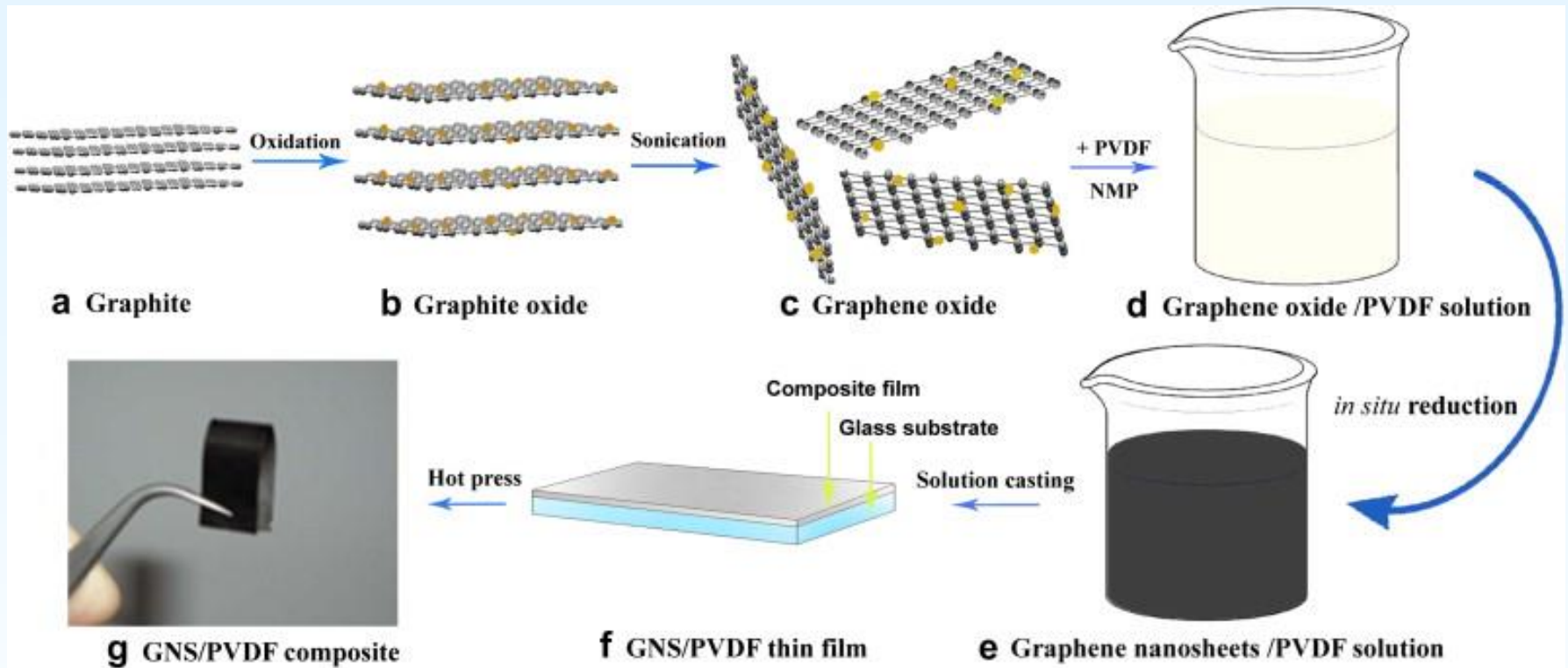


“Grafting-to” approach

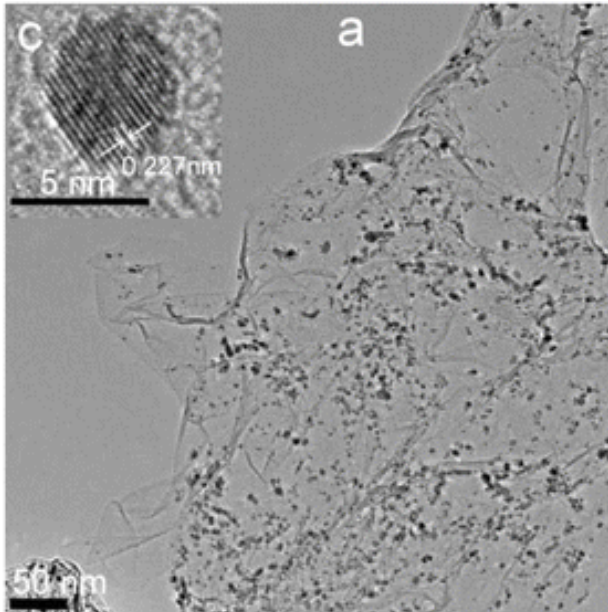
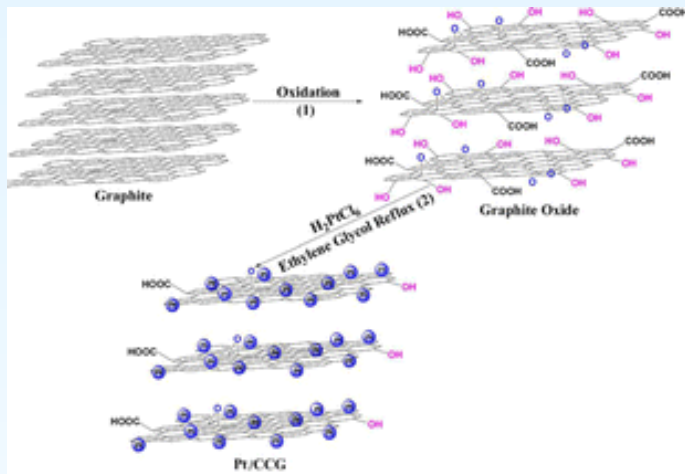
Non-covalent adsorption of polymers by π - π stacking interactions



Solution mixing combined with casting



Deposition of inorganic nanoparticles – Catalyst supports

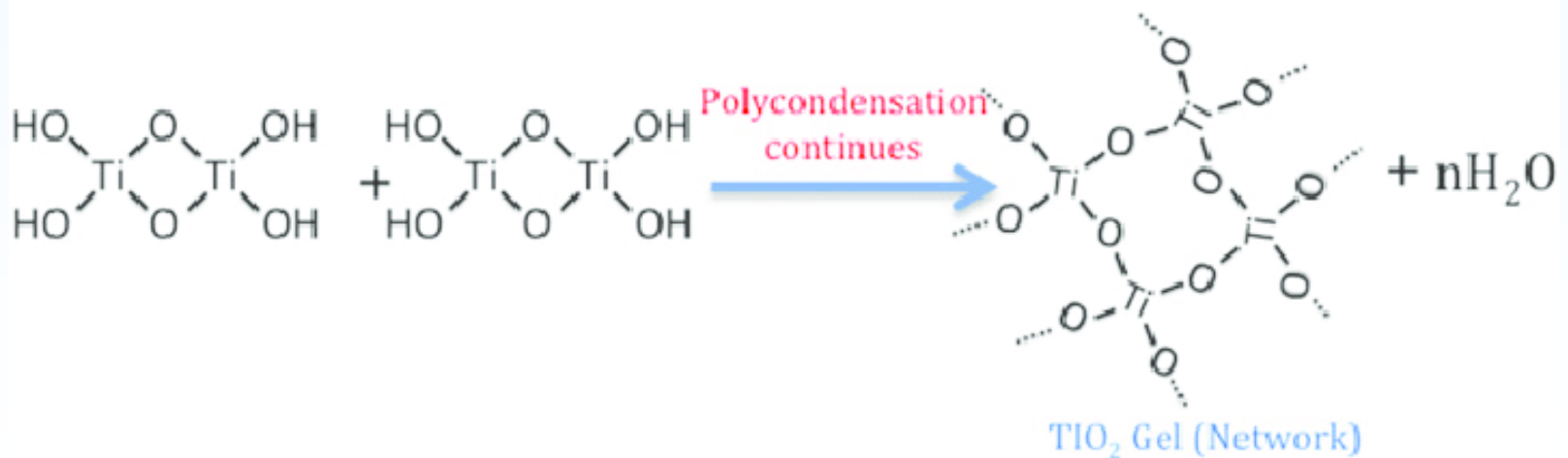
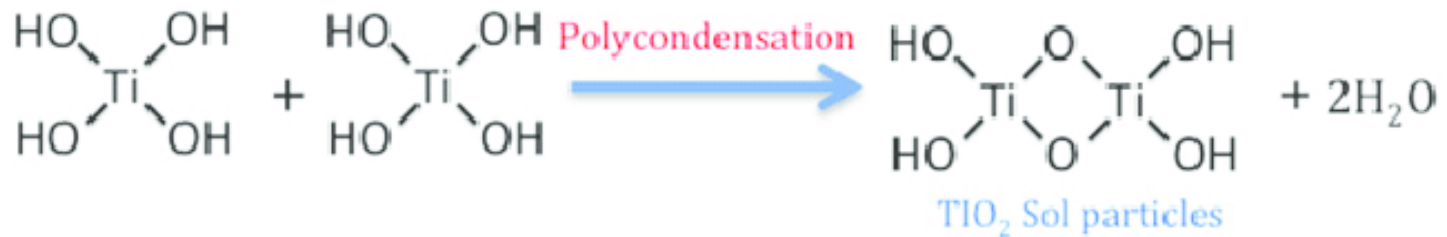
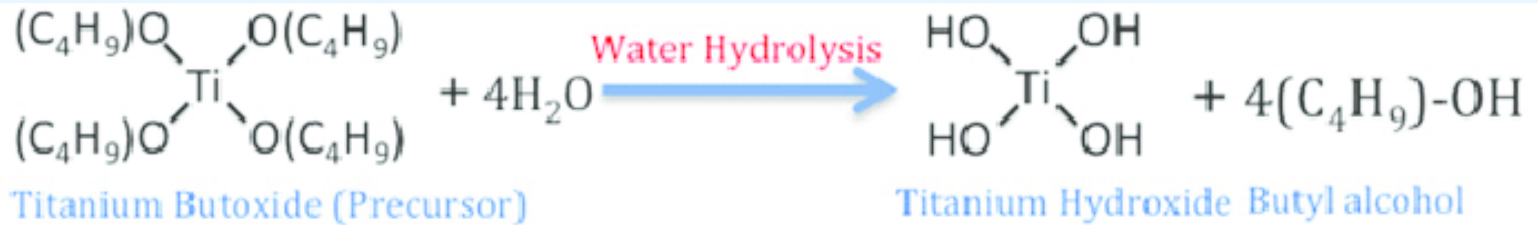


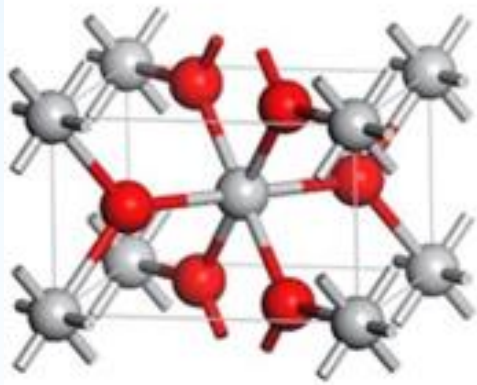
Oxidation of graphite flakes towards GO production

In situ reduction of platinum salt and deposition of metal (Pt) nanoparticles

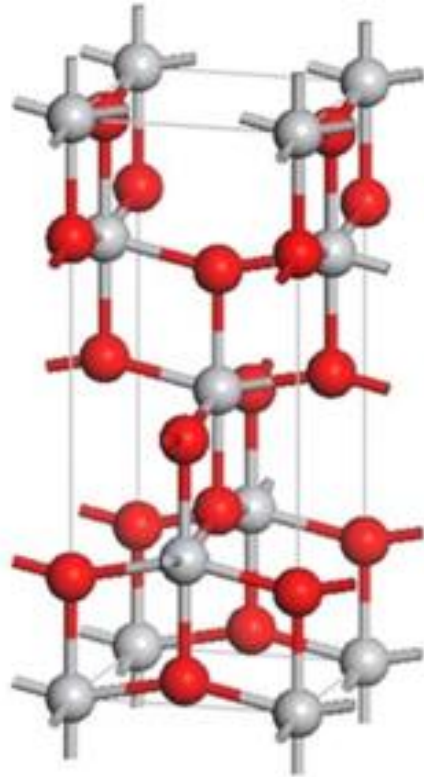
Catalytic activity of graphene/metal hybrid due to enhanced specific area of the graphitic support

Σύνθεση sol-gel της τιτανίας TiO_2

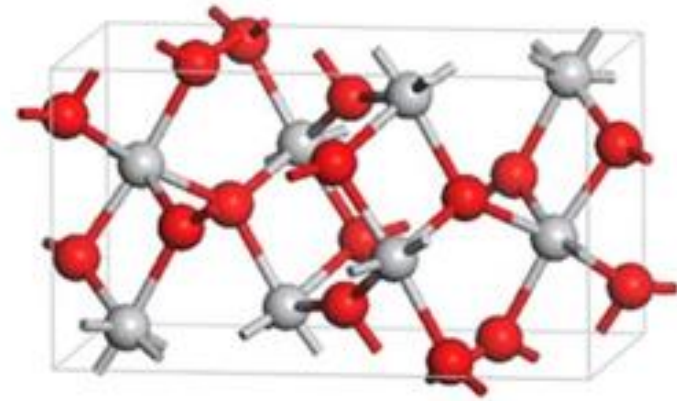




rutile

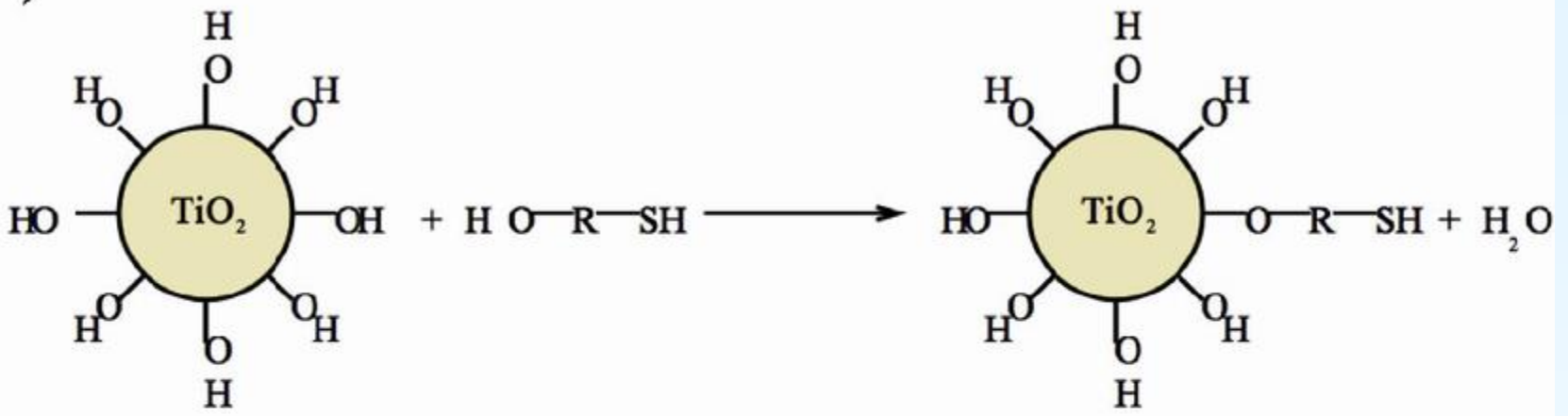


anatase

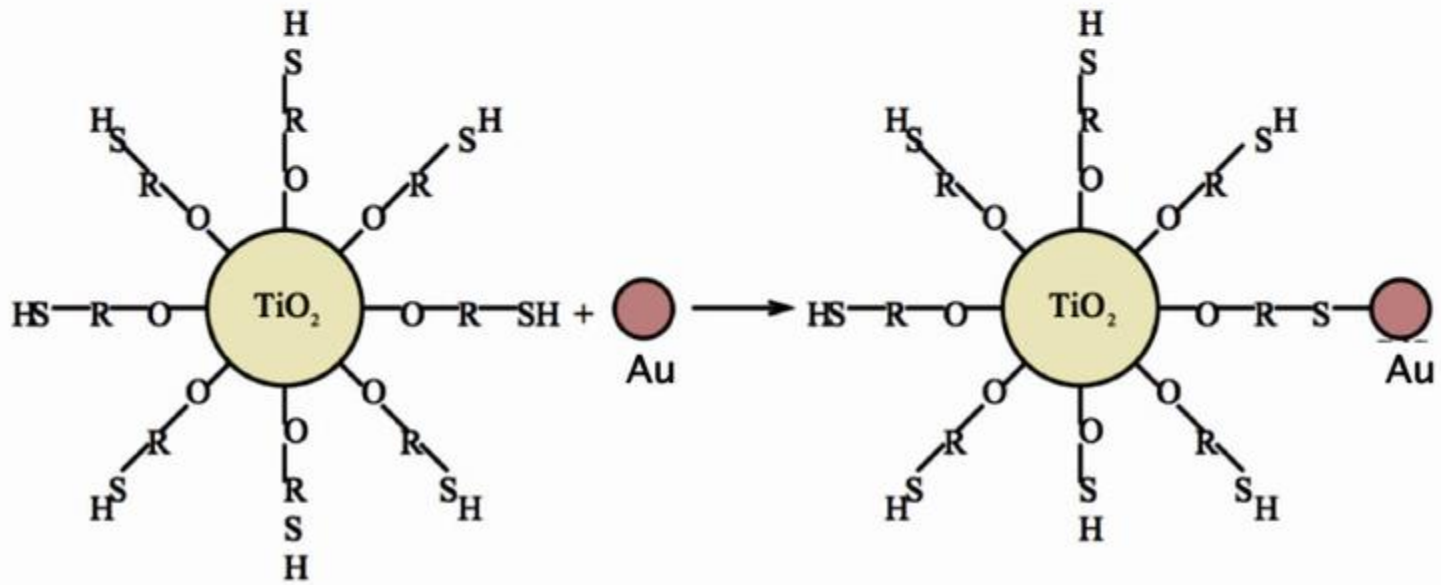


brookite

a)

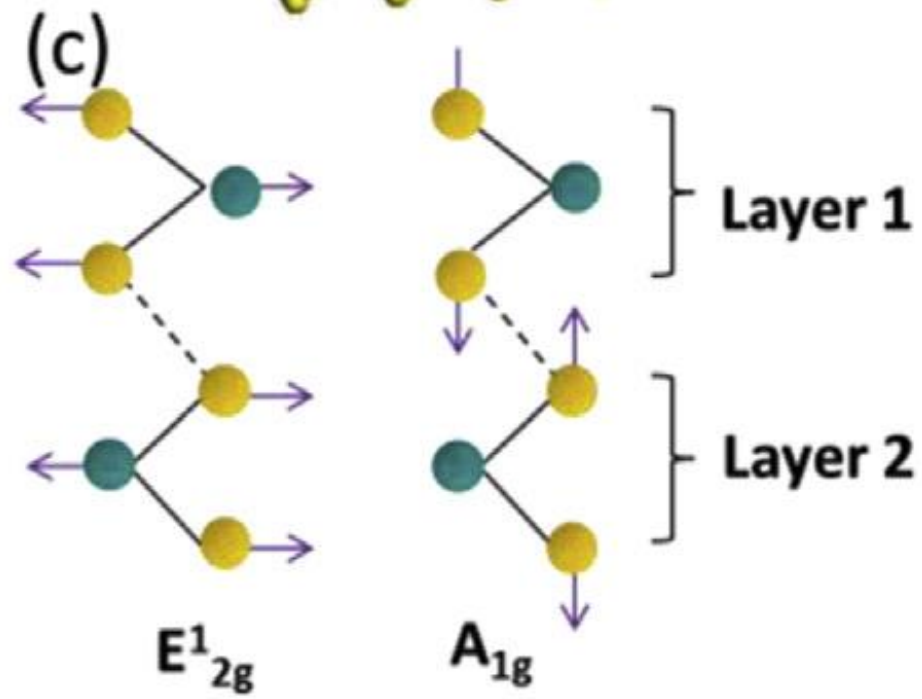
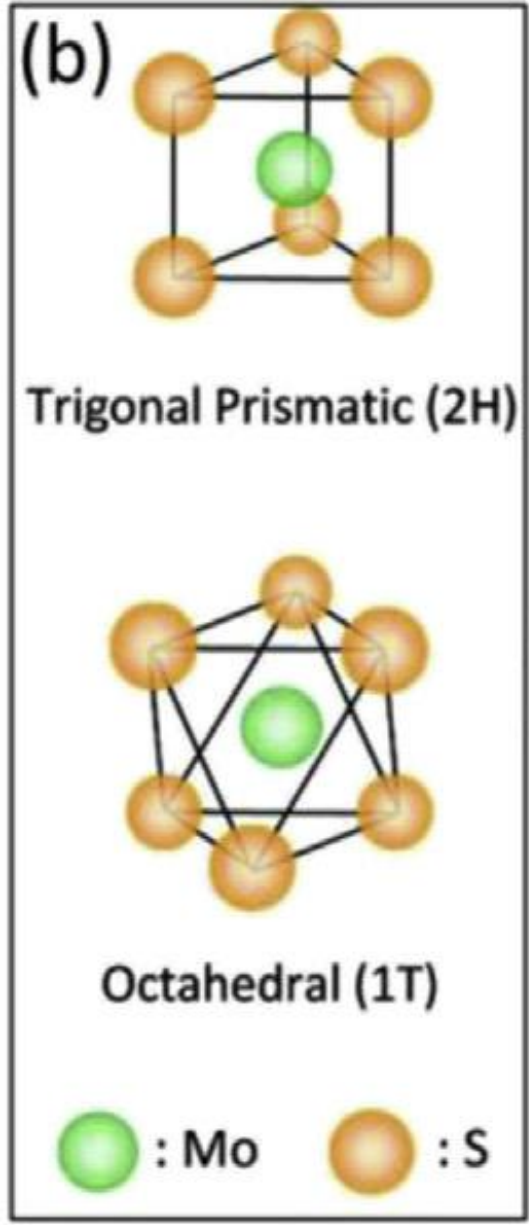
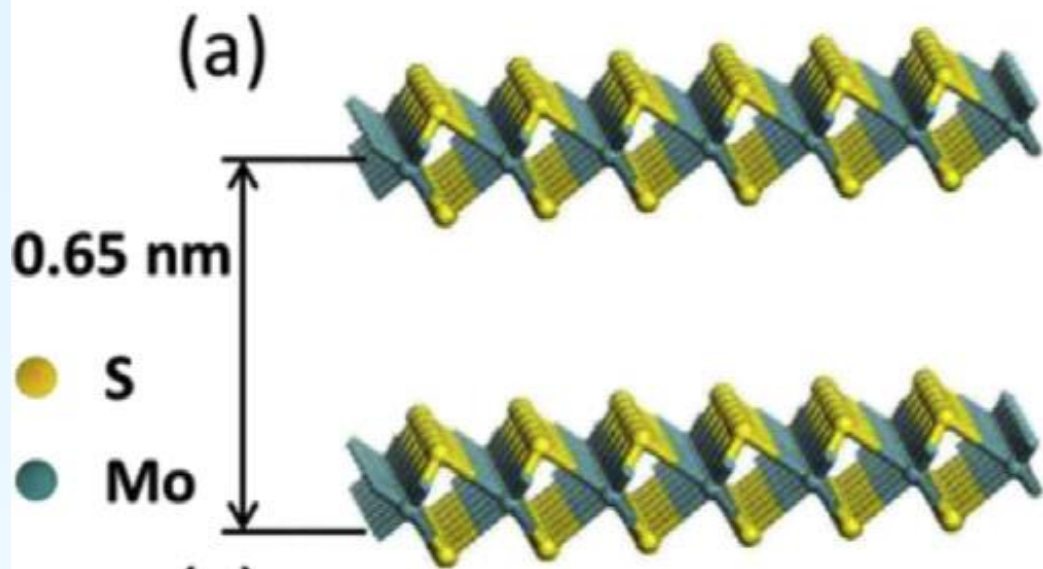


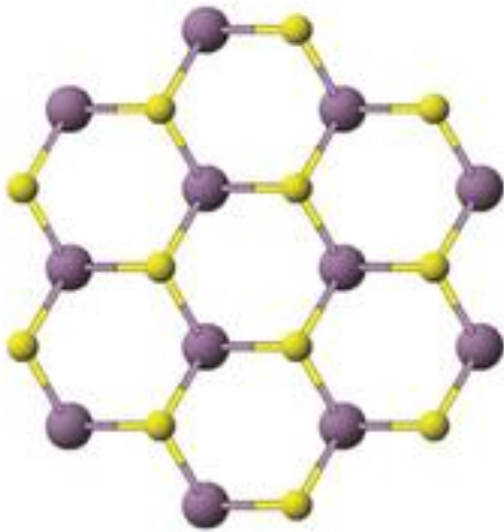
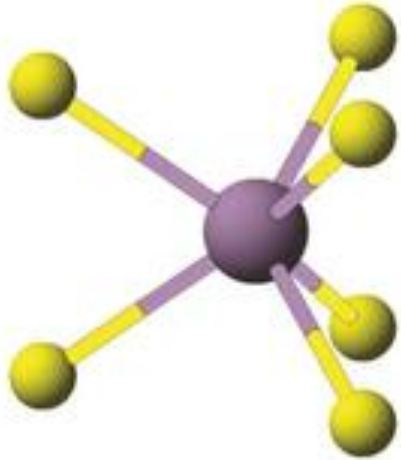
b)



Διχαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης:

Έχουν το γενικό τύπο MX_2 (M = μέταλλο μετάπτωσης (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt), X = χαλκογόνο (S, Se, Te))



a**b**