ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ

ΖΩΗΣ Μ. ΣΑΡΑΝΤΗ

ΤΕΧΝΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΚΛΙΜΑΚΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2019

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στα συστήματα που αφορούν την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα και στο κόστος που προκύπτει από τα συστήματα αυτά. Αρχικά, παρουσιάζονται οι βασικές εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και οι πιο δημοφιλείς διεργασίες και διατάξεις μεθόδων ανάπτυξης νανοσωλήνων. Οι μέθοδοι που έχουν προοπτική για μεταφορά σε βιομηχανική κλίμακα είναι η χημική εναπόθεση ατμών και η μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό χαμηλή πίεση. Στη συνέχεια, γίνεται μία παρουσίαση των αντιδραστήρων της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών που υπάρχουν στο εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών. Αναλύεται η γεωμετρία τόσο της οριζόντιας διάταξης όσο και της κατακόρυφης. Επιπρόσθετα, γίνεται μία ανάλυση της αγοράς των νανοσωλήνων άνθρακα και παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες εταιρίες παραγωγής σε παγκόσμια κλίμακα καθώς και ενδεικτικές τιμές πώλησης των νανοσωλήνων μονού και πολλαπλού τοιχώματος. Επιπλέον, γίνεται μία προσέγγιση κόστους ανάπτυξης πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα με διάταξη χημικής εναπόθεσης ατμών διαλλείποντος και συνεχούς έργου αντίστοιχα. Στο εργαστήριο το κόστος καταλήγει να είναι 9,94 €/g ενώ στην βιομηχανία 0,11 €/g με μεγαλύτερη επιβάρυνση κόστους και για τις δύο προσεγγίσεις αυτό των πρώτων υλών και αντιδραστηρίων. Κατόπιν, γίνεται μια σύγκριση των μεθόδων παραγωγής SWCNTs καταλήγοντας ανάμεσα στις μεθόδους εκκένωσης τόξου, χημικής εναπόθεσης ατμών και μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση να επιλεγεί ως πιο ανταγωνιστική και βιώσιμη η τελευταία. Η μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση δίνει ρυθμό παραγωγής 0,45 g/h με 9 γραμμές παραγωγής και τελικό κόστος προϊόντος 485 €/g.

Abstract

This thesis has focused on the systems involved in the development of carbon nanotubes and the costs resulting from these systems. Initially, the basic applications of carbon nanotubes and the most popular processes and provisions of nanotube development methods are mentioned. The methods that have a potential for industrial scale transfer are CVD and HiPco. Next, there is a presentation of the chemical vapor deposition reactors in the laboratory of the Chemical Engineering School in Athens. The geometry of both the horizontal and the vertical layout is being analyzed. In addition, an analysis of the carbon nanotubes market and the world's largest production companies are presented as well as indicative sales prices of SWCNTs and MWCNTs. Furthermore, a MWCNT development approach is made on both laboratory and industrial scale with a CVD method. The industrial uses a continuous reactor and the laboratory a batch one. The cost ends up at the laboratory at 9.94 €/g, while in the industry 0.11 €/g with a higher cost burden for both approaches the cost of raw materials and reagents. Next, a comparison of SWCNTs production methods is made between the methods of arc discharge, chemical vapor deposition and high pressure carbon monoxide conversion to be selected as more competitive and lasting. HiPco gives a production rate of 0.45 g/h with 9 production lines and a final product cost of 485 €/g.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ **2**

ABSTRACT **3**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ **8**

1.1 Νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα, εφαρμογές και μέθοδοι σύνθεσης **8**
1.1.1 Νανοϋλικά 8
1.1.2 Εφαρμογές των νανοσωλήνων και ανάγκες αυξημένης παραγωγικότητας 9
1.1.3 Μέθοδοι σύνθεσης 11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ **15**

2.1 Γεωμετρία αντιδραστήρων της σχολής **15**
2.1.1 Οριζόντιος αντιδραστήρας 15
2.1.2 Κατακόρυφος αντιδραστήρας 16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η ΑΓΟΡΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ **19**

3.1 Εισαγωγή στην αγορά **19**

3.2 Ζήτηση αγοράς νανοσωλήνων **20**

3.3 Τιμές της αγοράς νανοσωλήνων **21**

3.4 Εταιρίες παραγωγής SWCNTs **23**

3.5 Δυναμικότητα παραγωγής **24**
3.5.1 Παραγωγικότητα MWCNTs 24
3.5.2 Παραγωγικότητα SWCNTs 26

3.6 Η αγορά νανοσωλήνων στην Ελλάδα **27**

3.7 SWOT Analysis **27**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ **30**

4.1 Εξοπλισμός και τεχνικά χαρακτηριστικά **30**

4.2 Ερευνα αγοράς για τα κόστη του βασικού εξοπλισμού **31**

4.3 Κοστολόγηση της διεργασίας **31**
4.3.1 Σταθερό κόστος 32
4.3.2 Μεταβλητό κόστος 33

4.4 Κοστολόγηση καθαρισμού των CNTs **35**
4.4.1 Θερμική επεξεργασία καθαρισμού 36
4.4.2 Επεξεργασία καθαρισμού με βάση 36
4.4.3 Επεξεργασία καθαρισμού με οξύ 37

4.5 Συνολικό κόστος νανοσωλήνων που παράχθηκαν **38**

4.6 Χαρακτηριστικά νανοσωλήνων **39**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ **40**

5.1 Ανάπτυξη νανοσωλήνων στην βιομηχανία **40**

5.2 Περιγραφή διεργασίας **40**
5.2.1 Χημική εναπόθεση ατμών στη βιομηχανία 40
5.2.2 Η καμφορά ως πηγή άνθρακα στη βιομηχανία 41

5.3 Παραγωγή βιομηχανικής κλίμακας **43**
5.3.1 Γεωμετρία CVD αντιδραστήρα συνεχούς έργου 43
5.3.2 Προετοιμασία ζεόλιθου 45
5.3.3 Προετοιμασία καμφοράς 45
5.3.4 Πειραματική διαδικασία 45

5.4 Βασικός εξοπισμός της διεργασίας **46**
5.4.1 Βασικός εξοπλισμός- Τεχνικά χαρακτηριστικά 46
5.4.2 Κοστος βασικού εξοπλισμού 47

5.5 Κοστολόγηση της διεργασίας **48**
5.5.1 Σταθερό κόστος 48
5.5.2 Μεταβλητό κόστος 49

5.6 Συνολικό κόστος MWCNTs στην βιομηχανία **50**

5.7 Σύγκριση μεθόδων ανάπτυξης SWCNTs **51**
5.7.1 Συνθήκες αντίδρασης 52

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ **57**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ **58**

Λίστα πινάκων

Πίνακας 1 - Ποσοστιαία κατανομή διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας στη νανοτεχνολογία [10] 10

Πίνακας 2 - Ζήτηση νανοσωλήνων συντηρητικό και αισιόδοξο σενάριο [23] 20

Πίνακας 3 - Τιμές των MWCNTs ανά εταιρεία και μέγεθος [23] 22

Πίνακας 4 – Εταιρίες παραγωγής SWCNTs [12] 23

Πίνακας 5 - Δυναμικότητα παραγωγής MWCNTs ανά εταιρεία [23] 25

Πίνακας 6 - Δυναμικότητα παραγωγής των εταιρειών σε SWCNTs [23] 26

Πίνακας 7 - Οι ελληνικές εταιρείες με αντικείμενο τους νανοσωλήνες άνθρακα 27

Πίνακας 8 - SWOT Analysis 28

Πίνακας 9 - Κόστη βασικού εξοπλισμού 31

Πίνακας 10 - Αποσβέσεις βασικού εξοπλισμού 33

Πίνακας 11 - Παραδοχές για τον υπολογισμό κόστους 33

Πίνακας 12 - Κόστος αντιδραστηρίων 34

Πίνακας 13 - Κόστος λειτουργίας της διεργασίας 35

Πίνακας 14 – Κόστος ανάπτυξης MWCNTs στο εργαστήριο και ποσοστιαία επιβάρυνση ανά κατηγορία 38

Πίνακας 15 - Κόστος βασικού εξοπλισμού 48

Πίνακας 16 - Αποσβέσεις μηχανολογικού εξοπλισμού 49

Πίνακας 17 – Λειτουργικό κόστος βασικού εξοπλισμού 49

Πίνακας 18 – Κόστος πρώτων υλών 49

Πίνακας 19 - Κόστος ανάπτυξης MWCNTs στη βιομηχανία και ποσοστιαία επιβάρυνση ανά κατηγορία 50

Πίνακας 20 - Ρυθμοί σύνθεσης SWCNTs και απαίτηση παραγωγής ανά διεργασία 52

Πίνακας 21 - Ποσοστά επιβάρυνσης ανά κατηγορία κόστους 52

Πίνακας 22 - Ποσοστά επιβάρυνσης ανά κατηγορία για την κάθε διεργασία 53

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1 - Σχηματική απεικόνιση νανοσωλήνων μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων [4] [5] [6] 9

Εικόνα 2 - Πειραματική διάταξη οριζόντιου αντιδραστήρα CVD του εργαστηρίου 16

Εικόνα 3 - Πειραματική διάταξη κατακόρυφου αντιδραστήρα CVD του εργαστηρίου 18

Εικόνα 4 - Βασικός εξολισμός του οριζόντιου αντιδραστήρα CVD 30

Εικόνα 5 - Κλίβανος για καθαρισμό [25] 36

Εικόνα 6 – Τρισδιάστατη απεικόνιση της τομής του σωλήνα χαλαζία 44

Εικόνα 7 - Προτεινόμενος αντιδραστήρας CVD 46

Λίστα διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 - Σχηματική απεικόνιση έκδοσης διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας με νανοσωλήνες ανά βιομηχανία [10] 11

Διάγραμμα 2 - Πρόβλεψη ζήτησης αγοράς νανοσωλήνων μέχρι το 2024 [23] 21

Διάγραμμα 3 - Σύγκριση τιμών MWCNTs σε σχέση με το μέγεθος ανά εταιρεία [23] 23

Διάγραμμα 4 - Απεικόνιση της δυναμικότητας παραγωγής των εταιρειών [23] 26

Διάγραμμα 5 – Απεικόνιση παραγωγικότητας [23] 27

Διάγραμμα 6 – Κόστος ανάπτυξης MWCNTs με ποσοστά επιβάρυνσης 51

Διάγραμμα 6 - Σύγκριση των ποσοστών επιβάρυνσης της κάθε διεργασίας [12] 55

Διάγραμμα 7 - Σύγκριση των ποσοστών επιβάρυνσης του λειτουργικού κόστους [12] 56

Λίστα διαγραμμάτων ροής

Διάγραμμα ροής 1 – Απεικόνηση της τεχνικής εκκένωσης τόξου [6] 12

Διάγραμμα ροής 2 - Απεικόνιση της τεχνικής εξάχνωσης με laser [6] 12

Διάγραμμα ροής 3 - Απεικόνιση της μεθόδου μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση [15] 13

Διάγραμμα ροής 4 - Απεικόνιση της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών [17] 14

Διάγραμμα ροής 5 – Απεικόνιση οριζόντιου αντιδραστήρα CVD [18] 16

Διάγραμμα ροής 6 – Απεικόνιση κατακόρυφου αντιδραστήρα CVD [18] 17

Διάγραμμα ροής 7 - Περιστροφικός CVD αντιδραστήρας συνεχούς έργου 44

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα, εφαρμογές και μέθοδοι σύνθεσης

1.1.1 Νανοϋλικά

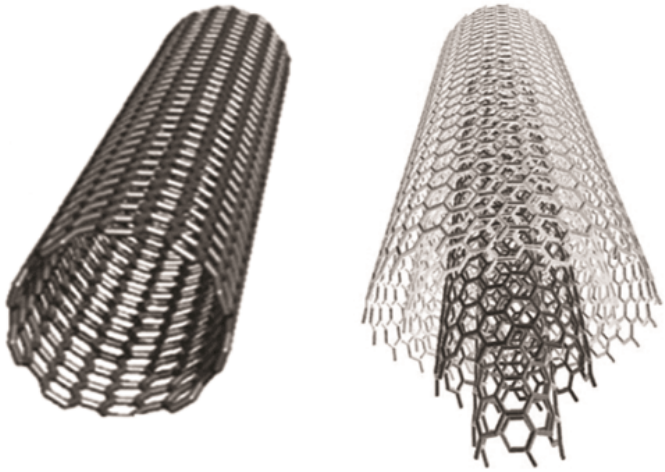
Τα υλικά που έχουν μία τουλάχιστον από τις χαρακτηριστικές τους διαστάσεις στην τάξη των νανομέτρων ($1nm=10^{-9}m$) είναι αυτά που εξετάζονται από την επιστήμη των νανοϋλικών. Τα νανοϋλικά, σε αντίθεση με τα μακροσκοπικά υλικά, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες ανάλογα με τη δομή, το μέγεθος και το σχήμα τους, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα. Ακόμη, τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα μπορούν να σχηματιστούν με πολλές διαφορετικές δομές αποκτώντας ξεχωριστές ιδιότητες για ποικίλες εφαρμογές. Σε ότι αφορά τις κατηγορίες των νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα, οι βασικότερες διακρίνονται σε νανοσωλήνες, νανοΐνες και νανοσφαίρες άνθρακα.

Οι νανοΐνες άνθρακα (carbon nanofibres, CNFs) αποτελούνται από στρώματα γραφίτη τοποθετημένα με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον άξονα της ίνας. Συγκεκριμένα, σχηματίζονται από "νανοκώνους γραφενίου" δηλαδή κώνοι γραφενίου που στοιβάζονται ο ένας πάνω στον άλλο και έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 70-500 nm. [**1**]

Οι νανοσφαίρες άνθρακα (carbon nanospheres, CNSs) σχηματίζονται λόγω της ικανότητας των ατόμων άνθρακα να σχηματίζουν σύνθετα δίκτυα και δομές που συντίθονται από εξαγωνικά καμπυλωμένα και κλειστά δίκτυα άνθρακα. [**2**]

Τόσο οι νανοσφαίρες όσο και οι νανοΐνες έχει παρατηρηθεί ότι συνδέονται με τους νανοσωλήνες όσον αφορά στην δομή και τις ιδιότητες τους.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes, CNTs) διακρίνονται σε δύο είδη, τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWCNTs) και τους νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs). Τα SWCNTs έχουν διάμετρο περίπου 1 nm και το μήκος του σωλήνα τους είναι πολλές φορές μεγαλύτερο. Η δομή των SWCNTs μπορεί να παρουσιαστεί ως μια μονοατομική στρώση από γραφίτη, που λέγεται γραφένιο, τυλιγμένη σε έναν αδιάλειπτο κύλινδρο. Ο τρόπος που το γραφένιο τυλίγεται αναπαρίσταται με 2 ακέραιους, τους δείκτες Hamada (n,m). Τα MWCNTs αποτελούνται από πολλαπλές στρώσεις γραφενίου και έχουν συνήθως μήκος μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες μm. [**3**]



Εικόνα 1 - Σχηματική απεικόνιση νανοσωλήνων μονού και πολλαπλού τοιχώματος [5]

1.1.2 Εφαρμογές των νανοσωλήνων και ανάγκες αυξημένης παραγωγικότητας

Οι ποικίλες και διαφορετικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα καθιστούν τα υλικά αυτά δυνητικά εφαρμόσιμα σε πάρα πολλούς τομείς της τεχνολογίας.

Το 41% των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας που έχουν δοθεί σε εφευρέσεις πάνω στη νανοτεχνολογία αφορούν στη σύνθεση και στην επεξεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ παρατηρείται πως ως προς τις εφαρμογές τους χρησιμοποιούνται κυρίως σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια και οθόνες (25%), ως σύνθετα υλικών (9%), σε μπαταρίες και συσκευές αποθήκευσης ενέργειας (7%), σε αισθητήρες (3%), για αποθήκευση υδρογόνου (6%) και ένα ακόμα ποσοστό (3%) σε πρόσθετες εφαρμογές στις οποίες πιθανότατα ανήκουν τα νανοϋλικά πληρώσεως, οι επιβραδυντές καύσης των πλαστικών κ.ά.. Λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, οι νανοσωλήνες μελετώνται με σκοπό την χρήση τους σε εφαρμογές όπως σε οθόνες εκπομπής πεδίου (Field Emission Displays-FEDs). Αυτές οι ιδιαίτερες ιδιότητες τους καθιστούν πιθανούς υποψήφιους για την επόμενη γενιά συσκευών εκπομπής. Οι οθόνες εκπομπής πεδίου βασίζονται στη δημιουργία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου για την παραγωγή ηλεκτρονίων. Η αποδοτικότητα της συσκευής εξαρτάται ευθέως από την ισχύ του πεδίου και αντιστρόφως από τη διάμετρο του «καλωδίου», με αποτέλεσμα οι νανοσωλήνες να αποτελούν ελκυστική επιλογή. [**5**]

Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μοριακών transistors επίδρασης πεδίου (field-effect transistors -FETs) αλλά και μονοηλεκτρονικών transistors (single electron transistors) αντίστοιχα[**6**]. Μια άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή είναι η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα για αποθήκευση υδρογόνου. Οι νανοσωλήνες έχουν τη δυνατότητα γρήγορης απορρόφησης ποσοτήτων υδρογόνου υψηλής πυκνότητας σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Έχει αναφερθεί πως οι μονού τοιχώματος νανοσωλήνες έχουν την δυνατότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε πυκνότητα μεγαλύτερη από 363kg/m[**7**]. Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμεύσουν και ως αισθητήρες αερίων[**5**]. Η ηλεκτρική αντίσταση των ημιαγώγιμων νανοσωλήνων απλού τοιχώματος μεταβάλλεται δραματικά όταν εκτίθενται σε αέρια. Πρόσφατα οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ως ακίδα στη μικροσκοπία σάρωσης [**8**]. Τέλος, οι

νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικά υλικά σε πολυμερικές μήτρες. [**9**]
Συνοπτικά οι εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι ακόλουθες:
• Μικροηλεκτρονική/ημιαγωγοί
• Ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων
• Τεχνητοί μύες
• Υπερ-πυκνωτές
• Μπαταρίες
• Νανο-ηλεκτρονική
• Νανο-λαβίδες
• Αποθήκευση δεδομένων
• Νανο-τροχοί
• Ενεργοποιητής νανοσωλήνας
• Αποθήκευση υδρογόνου
• Αποθήκευση ηλιακής ενέργειας
• Μοριακά κβαντικά καλώδια
• Φίλτρα διάλυσης
• Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση
• Υλικά προστασίας από σύγκρουση
• Αεροναυτική ηλεκτρονική
• Θερμική προστασία
• Ενιαίες κρυσταλλολυχνίες ηλεκτρονίων
• Ενισχυμένα σύνθετα με νανοσωλήνες
• Ενίσχυση τεθωρακισμένων
• Ενίσχυση πολυμερών

Η βασική ανάγκη για αυξημένη παραγωγικότητα αποτυπώνεται στο χρονικό διάστημα από το 1985 έως το 2001, κατά το οποίο εκδόθηκαν συνολικά 3996 πατέντες νανοτεχνολογίας στις ΗΠΑ, η πλειονότητα των οποίων αφορούν τη σύνθεση και την επεξεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

Πίνακας 1 - Ποσοστιαία κατανομή διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας στη νανοτεχνολογία [10]

Σύνθεση και επεξεργασία	41%
Εκπομπή ηλεκτρονίων	25%
Συνθετικά υλικά	9%
Μπαταρίες και πυκνωτές	7%
Αποθήκευση υδρογόνου	6%
Ηλεκτρονικά	6%
Σύνθεση και επεξεργασία	3%
Εκπομπή ηλεκτρονίων	3%

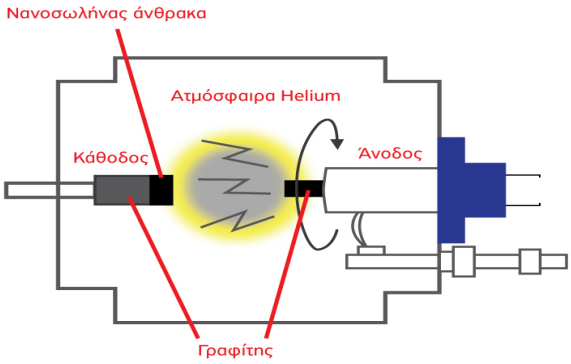
Διάγραμμα 1 - Σχηματική απεικόνιση έκδοσης διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας με νανοσωλήνες ανά βιομηχανία [10]

1.1.3 Μέθοδοι σύνθεσης

Η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα επιτυγχάνεται παρέχοντας την απαιτούμενη ενέργεια σε μια πηγή άνθρακα σε συνδυασμό με νανοσωματίδια καταλύτη. Οι πιο συνήθεις μέθοδοι σύνθεσης όπως αυτές αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι η τεχνική εκκένωσης τόξου (arc-discharge), η τεχνική εξάχνωσης με λέιζερ (laser-ablation), η μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPCo) και η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών (chemical vapor deposition, CVD).

1.1.3.1 Μέθοδος εκκένωσης τόξου

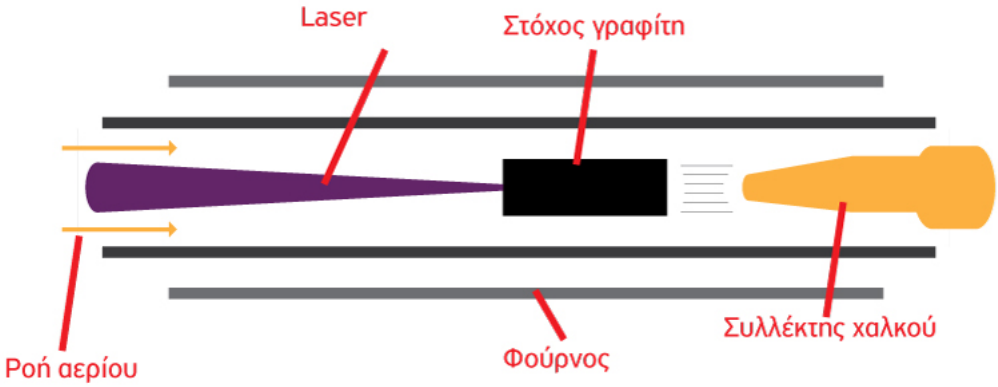
Η μέθοδος εκκένωσης τόξου επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μεγάλης τάσης μεταξύ δύο ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από γραφίτη (άνοδος- κάθοδος) δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό τόξο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διάβρωση της ανόδου και την εναπόθεση νανοδομών άνθρακα στην κάθοδο. Επειδή η πηγή άνθρακα είναι γραφίτης, πρόκειται για μέθοδο υψηλών θερμοκρασιών λόγω της εξάχνωσης του γραφίτη, που γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 3200°C καθιστώντας τον έλεγχο παραγωγής δύσκολο και κατ΄επέκταση οδηγώντας στην παραγωγή σωματιδίων με μεγάλη διάμετρο λόγω υψηλής περιεκτικότητας άνθρακα στο φέρον αέριο. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από μέτρια παραγωγικότητα πολύ μικρών ποσοτήτων νανοδομών [**10**].



Διάγραμμα ροής 1 – Απεικόνηση της τεχνικής εκκένωσης τόξου [6]

1.1.3.2 Μέθοδος εξάχνωσης με laser

Η τεχνική εξάχνωσης με λέιζερ επιτυγχάνεται με μία δέσμη λέιζερ υψηλής ισχύος που εστιάζεται στην επιφάνεια του στόχου της συσκευής τροφοδοσίας. Το εξαχνόμενο υλικό το οποίο προκύπτει (γνωστό ως νέφος) εκτοξεύεται κάθετα προς την επιφάνεια του στόχου και με την βοήθεια του φέροντος αερίου τα σωματίδια μεταφέρονται στον συλλέκτη του προϊόντος. Αν ο στόχος εμπλουτιστεί με μέταλλα και μεταλλικά οξείδια (καταλύτες) παρέχεται η δυνατότητα παραγωγής νανοδομών με μικρότερη διάμετρο. Πρόκειται για μία μέθοδο που έχει ως σημαντικό πλεονέκτημα την παραγωγή νανοδομών υψηλής κρυσταλλικότητας, αλλά ενέχει τον κίνδυνο σχηματισμού συσσωματωμάτων. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλή απόδοση και υψηλό λειτουργικό κόστος, γεγονός που δεν καθιστά την εφαρμογή της εμπορικά βιώσιμη [**11**].

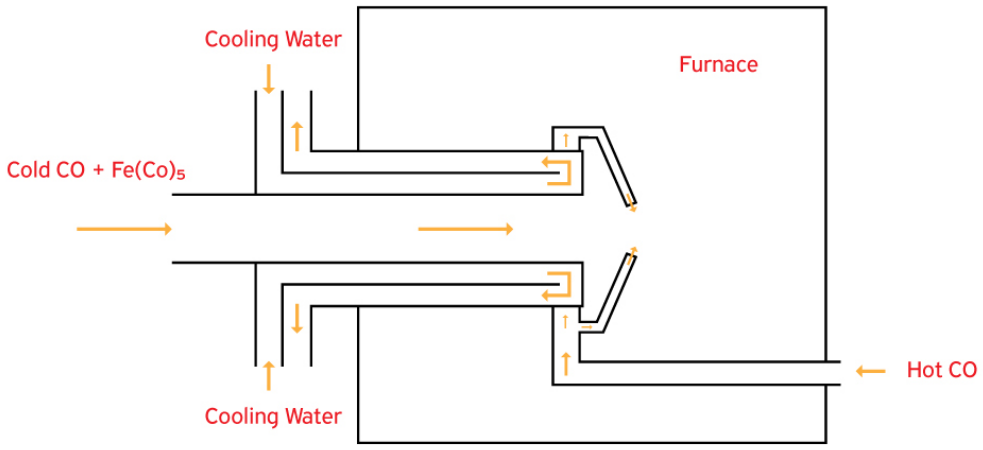


Διάγραμμα ροής 2 - Απεικόνιση της τεχνικής εξάχνωσης με laser [6]

1.1.3.3 Μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση

Η μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (High-Pressure CO Conversion, HiPCo) περιλαμβάνει τη θερμική αποικοδόμηση του $Fe(CO)_5$ που οδηγεί σε συσσωματώματα σιδήρου στην αέρια φάση. Τα συσσωματώματα που δημιουργούνται δρουν ως πυρήνες στους οποίους αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες. Ο στερεός άνθρακας προέρχεται από την αντίδραση δύο μορίων μονοξειδίου προς διοξείδιο και άνθρακα. Η μέθοδος HiPCO χρησιμοποιεί CO ως πηγή άνθρακα και $Fe(CO)_5$ ως καταλύτη. Η

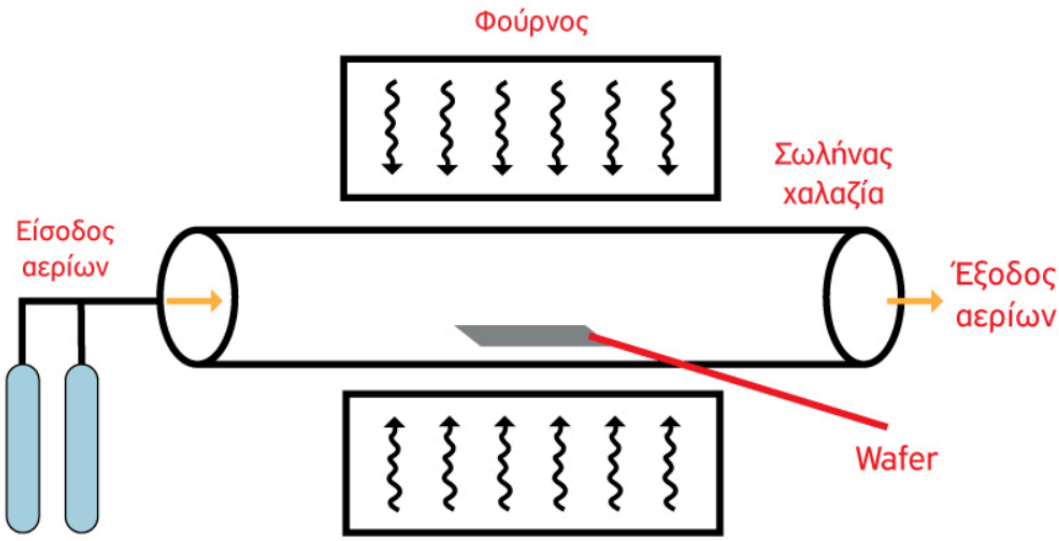
διεργασία λαμβάνει μέρος σε πίεση 1-10 atm και θερμοκρασία 800-1200 ^{o}C. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα καταλυτικά στην επιφάνεια των σωματιδίων σιδήρου τα οποία προάγουν το σχηματισμό των νανοσωλήνων. Ο σωλήνας quartz όπου ρέουν τα αντιδρώντα αέρια έχει παχύ τοίχωμα και βρίσκεται μέσα σε φούρνο. Ο βαθμός στον οποίο τα αντιδρώντα αέρια θερμαίνονται καθορίζει το ποσό και την ποιότητα των νανοσωλήνων που παράγονται. Η μέθοδος αυτή δίνει την δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων νανοσωλήνων γεγονός που την καθιστά εν δυνάμει ικανή για τη μαζική παραγωγή απλού τοιχώματος σωλήνων [**12**].



Διάγραμμα ροής 3 - Απεικόνιση της μεθόδου μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση [15**]**

1.1.3.4 Χημική εναπόθεση ατμών

Η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition) επιτυγχάνεται με την θερμική αποσύνθεση μίας πηγής άνθρακα που βρίσκεται στην στερεή, υγρή ή αέρια φάση οδηγώντας στην εναπόθεση ατόμων άνθρακα επάνω σε ένα υπόστρωμα παρουσία ενός μεταλλικού καταλύτη. Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η δυνατότητα χρήσης μεγάλου εύρους πηγών άνθρακα αλλά και υποστρωμάτων ανάπτυξης CNTs. Μία τυπική CVD διεργασία περιλαμβάνει την ροή ατμών της πηγής άνθρακα (συνήθως για 15 – 60 min), εντός ενός κυλινδρικού αντιδραστήρα παρουσία καταλύτη (Fe, Co, Ni) σε υψηλές θερμοκρασίες (650–1200°C) και την αποικοδόμηση με διάσπαση του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου προς καθαρό άνθρακα, οδηγώντας στο σχηματισμό νανοσωλήνων. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος εγκατάστασης, υψηλή παραγωγικότητα και εύκολη μεταφορά της σε βιομηχανική κλίμακα [**13**].



Διάγραμμα ροής 4 - Απεικόνιση της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών [17]

Κεφάλαιο 2: Χημική εναπόθεση ατμών

2.1 Γεωμετρία αντιδραστήρων

Η πειραματική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο εργαστήριο της σχολής για την σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται είτε σε οριζόντιο είτε σε κατακόρυφο αντιδραστήρα CVD με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών. Η οριζόντια διάταξη αποτελεί την βάση που στηρίζεται τόσο η πρόταση για την αυξημένη παραγωγή νανοσωλήνων όσο και η κοστολόγηση του παραγόμενου προϊόντος.

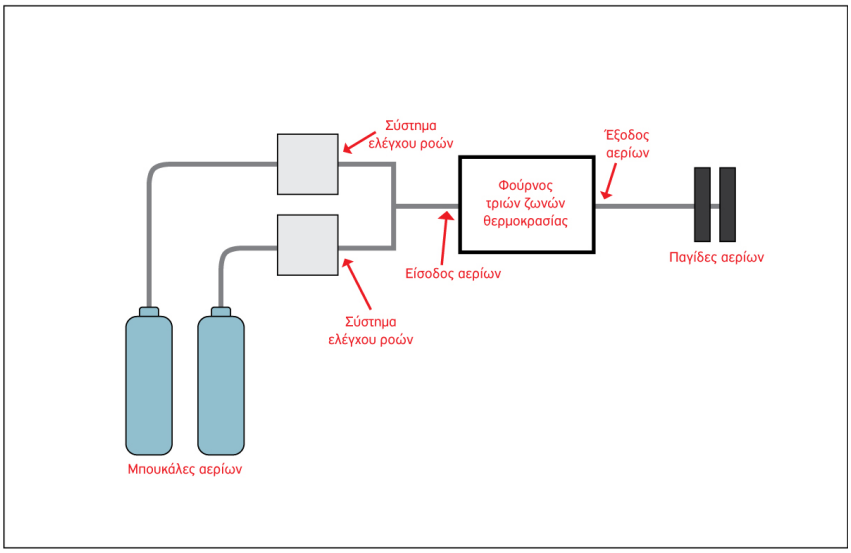
2.1.1 Οριζόντιος αντιδραστήρας

Βασικό τμήμα της διάταξης είναι ο φούρνος κυλινδρικού τύπου, ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Αποτελείται από τρεις θερμοκρασιακές ζώνες καθεμία από τις οποίες έχει δυνατότητα ρύθμισης συγκεκριμένης τιμής θερμοκρασίας. Η τιμή κάθε ζώνης επιλέγεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται είτε ίδια είτε διαφορετική θερμοκρασία μεταξύ εισόδου και εξόδου, ενώ βασικό κριτήριο αποτελεί και η θερμοκρασία αντίδρασης που βελτιστοποιεί την ανάπτυξη των CNTs.

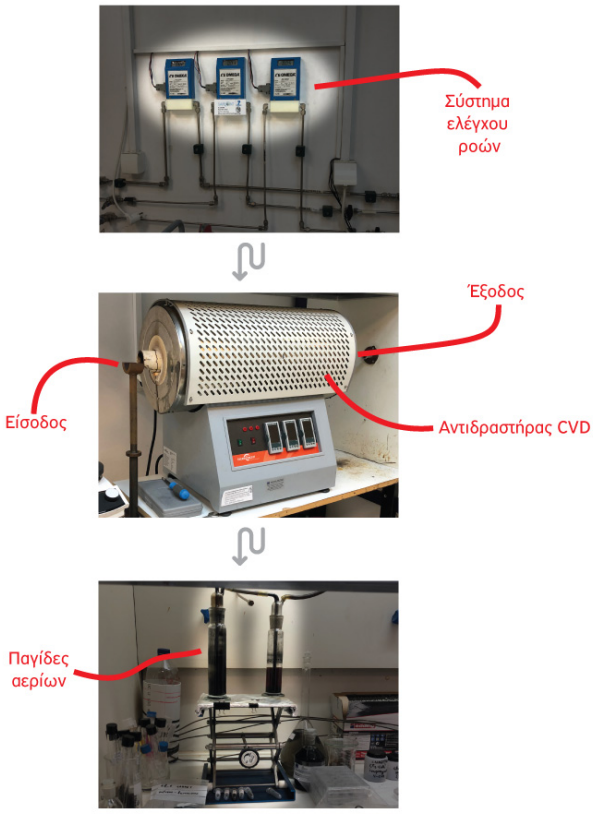
Συνέχεια του τμήματος ρύθμισης θερμοκρασίας αποτελεί η σύνδεση των παροχών. Συγκεκριμένα, μία παροχή αδρανούς, το οποίο συνήθως είναι άζωτο, που θα αποτελέσει φορέα των παραγόμενων ατμών ώστε να διατηρούνται αδρανείς οι συνθήκες του συστήματος. Η δεύτερη παροχή αποτελεί την πηγή άνθρακα, ο οποίος μετά τη διάσπασή της αρχικής ένωσης που τον περιέχει θα μετατραπεί στους νανοσωλήνες. Και οι δύο πηγές των παροχών είναι φιάλες υπό πίεση, ενώ τα αέρια οδηγούνται στον αντιδραστήρα μέσω συστήματος ελεγχόμενης ροής. Το σύστημα αυτό αποτελείται από δύο ροόμετρα, ένα για την κάθε ροή και από δύο ειδών βάνες. Αρχικά διοχετεύεται στο σύστημα το αδρανές αέριο και όταν ο αντιδραστήρας φτάσει στη θερμοκρασία λειτουργίας που έχει επιλεχθεί, αρχίζει η ροή της πηγής άνθρακα. Η ελεγχόμενη ροή και των δύο αυτών παροχών διασφαλίζει τη ρύθμιση αφενός της συνολικής ογκομετρικής παροχής και αφετέρου της αναλογίας όγκων των δύο αερίων που θα καταλήξουν στον αντιδραστήρα.

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπάρχει τοίχωμα από γυάλινο σωλήνα χαλαζία (quartz tube) μέσα στον οποίο τοποθετείται ο καταλύτης πάνω σε υπόστρωμα από silicon wafer. Η θέση των wafers είναι σημαντικό να είναι παράλληλη προς το έδαφος ώστε να συγκρατείται ο καταλύτης και να μην διαφεύγει στα τοιχώματα. Αφού ολοκληρωθεί η τοποθέτησή τους, ακολουθεί η ένωση του σωλήνα με το υπόλοιπο σύστημα στα σημεία εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα. Μετά την έξοδο, βρίσκονται πλυντρίδες από αιθανόλη με σκοπό την εκκαθάριση των αερίων εξόδου από σωματίδια και αέριους ρύπους.

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας τοποθέτησης του σωλήνα χαλαζία στον αντιδραστήρα αρχίζει να διοχετεύεται το αδρανές αέριο μέχρι απομάκρυνσης όλης της ποσότητας οξυγόνου που περιέχεται στο σύστημα. Ακολουθούν οι ροές των δύο παροχών όπως περιγράφηκαν παραπάνω και μετά το πέρας της αντίδρασης, διακόπτεται μόνο η παροχή της πηγής άνθρακα ενώ εξακολουθεί αυτή του αδρανούς με στόχο την μείωση της θερμοκρασίας του συστήματος [**17**].



Διάγραμμα ροής 5 – Απεικόνιση οριζόντιου αντιδραστήρα CVD [18]



Εικόνα 2 - Πειραματική διάταξη οριζόντιου αντιδραστήρα CVD του εργαστηρίου

1.1.2 Κατακόρυφος αντιδραστήρας

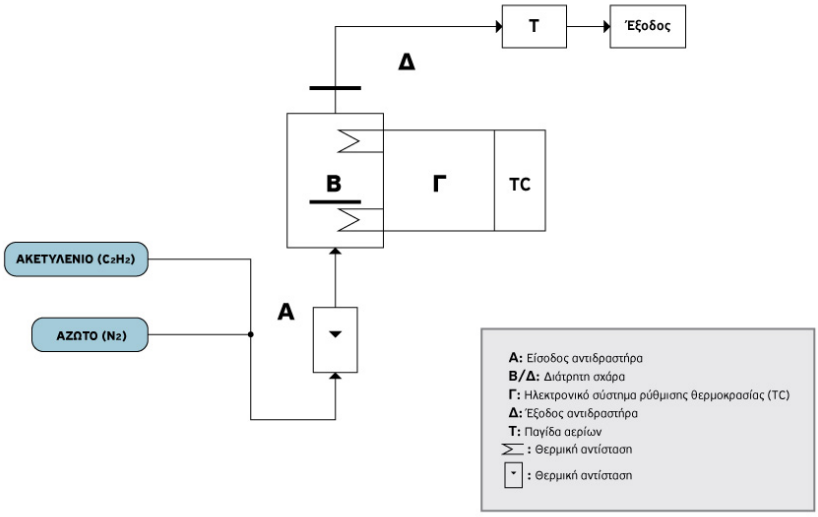
Το κύριο τμήμα του κατακόρυφου αντιδραστήρα είναι ο θάλαμος αντίδρασης. Ως υλικό κατασκευής του επιλέγεται μεταλλική ή κεραμική ουσία λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται. Ακόμη, γίνεται επιλογή ενός αδρανούς φέροντος αερίου, κατάλληλου καταλύτη και του υποστρώματός του. Σκοπός των παραπάνω επιλογών είναι να διευκολύνεται κατά το βέλτιστο η αιώρηση του καταλύτη. Στον εργαστηριακό χώρο υπάρχουν δύο διαθέσιμες και εν λειτουργία διατάξεις, καθεμία από τις οποίες αποσκοπεί σε διαφορετικό τύπο πειράματος. Η πρώτη διάταξη αποτελείται

από σωλήνα χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3,4 cm και μήκους 100 cm με καταλύτη από ζεόλιθο. Η δεύτερη διάταξη αποτελείται από μεταλλικό σωλήνα ίδιων διαστάσεων με αυτών του χαλαζία. Σε αυτόν ενσωματώνεται διάτρητος μεταλλικός φορέας (σχάρα) (Εικόνα 3 , σημείο Β) με σκοπό την διατήρηση των κόκκων καταλύτη σε σημείο εντός της ενεργού ζώνης του φούρνου. Συγκεκριμένα, η σχάρα βρίσκεται σε ύψος περί το 1/3 του ύψους του αντιδραστήρα από την είσοδό του. Με αυτόν τον τρόπο παρέχεται ο απαραίτητος χώρος αιώρησης του καταλύτη χωρίς να απομακρύνεται από την θερμή ζώνη του φούρνου.

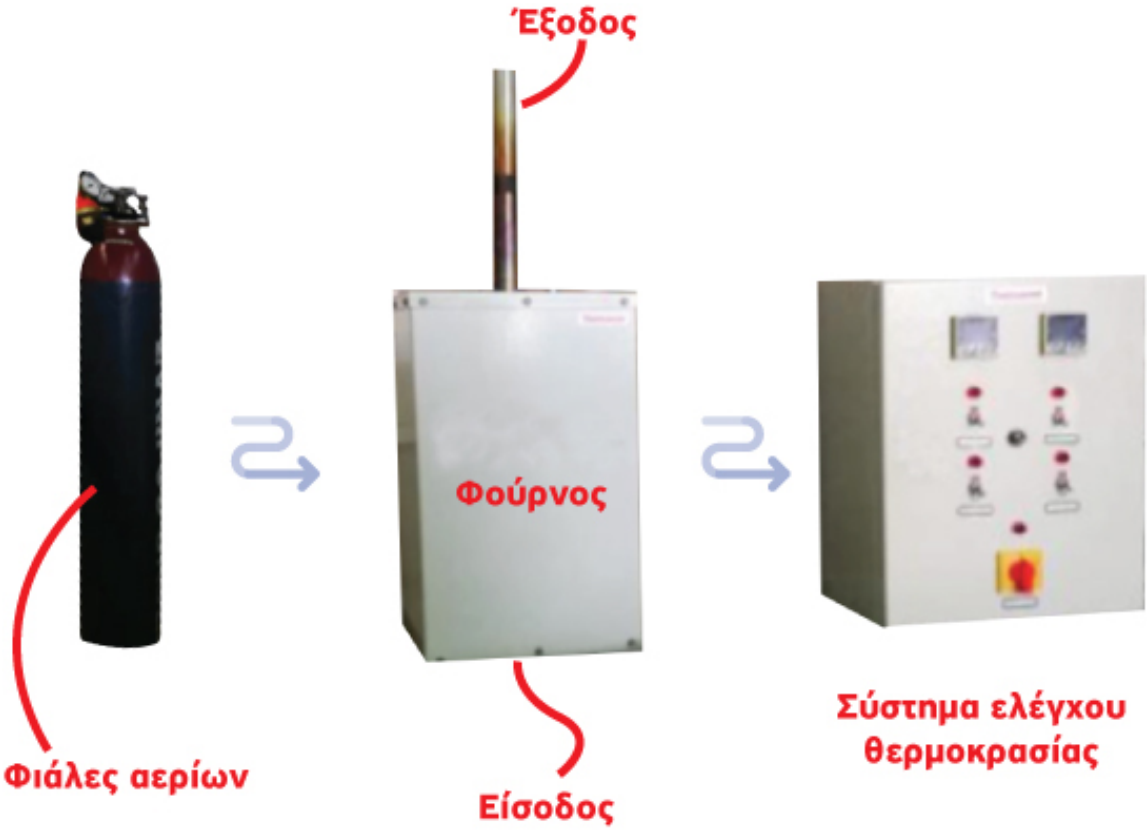
Ο θάλαμος, σε οποιαδήποτε περίπτωση, τοποθετείται μέσα στον φούρνο όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Η είσοδος των αντιδραστηρίων στον σωλήνα επιλέγεται να γίνει από το κατώτερο σημείο του αντιδραστήρα (Εικόνα 3 , σημείο Α). Εναλλακτικά, θα μπορούσε να γίνει και από το ανώτερο. Πριν την είσοδο, τοποθετείται ροόμετρο ελέγχου της συνολικής παροχής αερίων. Η μεταφορά των αερίων στον αντιδραστήρα γίνεται από τις δύο φιάλες με εύκαμπτους μεταλλικούς σωλήνες. Σημαντικός για την ασφαλή διεξαγωγή των διεργασιών είναι ο ενδελεχής έλεγχος όλων των συνδέσεων των σωληνώσεων πριν από κάθε χρήση της διάταξης, ώστε να αποφεύγονται διαρροές που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε έκρηξη.

Για τον θερμικό προγραμματισμό του φούρνου υπάρχει ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης (Εικόνα 3, Σημείο Γ). Επιλέγοντας την διακοπή της θέρμανσης του φούρνου με το πέρας της αντίδρασης, η επαναφορά του συστήματος στη θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν ξεπερνάει το διάστημα μερικών ωρών, πράγμα που επιτρέπει τη διεξαγωγή ολοκληρωμένου κύκλου πειράματος εντός μίας μέρας, άρα και αυξημένη παραγωγικότητα.

Τέλος, μετά την έξοδο από τον σωλήνα τοποθετείται μία ακόμη διάτρητη σχάρα με σκοπό την συγκράτηση των σωματιδίων του καταλύτη και των παραγόμενων νανοσωλήνων. Εν συνεχεία, γίνεται η ένωση της εξόδου με μεταλλικό σωλήνα (σημείο Δ) ο οποίος οδηγεί τα αέρια παραπροϊόντα σε μία παγίδα που περιέχει συνθετικό έλαιο η οποία βρίσκεται σε απαγωγό. Εκεί συγκρατούνται οι οργανικοί ρύποι και πιθανά σωματίδια με σκοπό την προστασία της ατμόσφαιρας [**17**].



Διάγραμμα ροής 6 – Απεικόνιση κατακόρυφου αντιδραστήρα CVD [18]



Εικόνα 3 - Πειραματική διάταξη κατακόρυφου αντιδραστήρα CVD του εργαστηρίου

Κεφάλαιο 3: Η αγορά των νανοσωλήνων άνθρακα

3.1 Εισαγωγή στην αγορά

Η παγκόσμια αγορά νανοσωλήνων άνθρακα έφτασε το ποσό των 4,55 δισεκατομμυρίων δολαρίων το 2018 σε σχέση με τα 2,44 δισεκατομμύρια που ήταν η πρόβλεψη και αναμένεται να φτάσει τα 9,84 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2023, με εκτιμώμενο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 16,7 % κατά τη διάρκεια του 2018-2023.

Οι νανοσωλήνες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην τεχνολογική εξέλιξη της ιατρικής, της ηλεκτρονικής, της μηχανικής και των διαφόρων άλλων εφαρμογών. Ωστόσο, η μαζική παραγωγή νανοσωλήνων με οικονομικά αποδοτικό τρόπο ήταν πάντα μια πρόκληση. Οι καινοτομίες στην ανάπτυξη ισχυρών και αξιόπιστων μεθόδων παραγωγής, με σωστό έλεγχο και μέτρηση εμφανίστηκαν επανειλημμένα. Η ζήτηση σε παγκόσμιο επίπεδο καθορίζεται από την όλο και μεγαλύτερη υιοθέτηση καινοτόμων τεχνικών παραγωγής αλλά και από την συνεχή αύξηση των εφαρμογών με νανοσωλήνες, ειδικά στις ανεπτυγμένες οικονομίες [**15**] .

Η ζήτηση νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται ραγδαία σε εφαρμογές όπως αυτές αναφέρθηκαν. Οι τάσεις στην αγορά νανοσωλήνων άνθρακα περιλαμβάνουν την αύξηση της εμπορευσιμότητας, τη βελτίωση των εγκαταστάσεων με αύξηση της παραγωγικότητας και τις συνεχώς εξελισσόμενες τεχνολογίες με σκοπό να μειωθούν οι τιμές, να βελτιωθεί η ποιότητα και να αναπτυχθούν πιο προηγμένα προϊόντα. Επί του παρόντος, διεξάγεται έρευνα και ανάπτυξη για τη συλλογή νέων εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένου του τομέα των τροφίμων, του κεραμικού υαλοπίνακα, του δομικού χάλυβα, της γεωργίας και του χρώματος των μαλλιών. Η συνεχής αύξηση της σκοπιμότητας πιθανών εφαρμογών για νανοσωλήνες άνθρακα προβλέπεται να διατηρήσει τη ζήτηση προς τα πάνω[**16**].

Βασικοί κατασκευαστές στην αγορά νανοσωλήνων άνθρακα αποτελούν οι Arkema SA, Nanocyl SA, Continental Carbon Nanotechnologies, Nanothinx SA, Hyperion Catalysis International Inc., Klean Commodities, Future Carbon GmbH, Arry International Group LTD, Carbon Solutions Inc, Cheap Tubes Inc, CNT Co, Ocsial Llc, Hanwha Chemical Corp, Nano-C Inc, Cnano Technology Ltd, Toray International Group Limited, Showa Denko K.K και Continental Carbon Company. Οι ηγέτες της βιομηχανίας νανοσωλήνων άνθρακα έχουν παγκόσμια αποτυπώματα με διαφορετικά κατασκευαστικά δίκτυα σε όλο τον κόσμο. Οι παραγωγοί συμμετέχουν σε συμφωνίες συγχωνεύσεων και εξαγορών για να ενισχύσουν το χαρτοφυλάκιο των προϊόντων τους και να ενισχύσουν τη θέση τους στην αγορά. Για παράδειγμα, τον Μάρτιο του 2014, η Future Carbon GmbH η οποία είχε μόνο ως τομέα παραγωγής τα υπερ-σύνθετα υλικά άνθρακα, απέκτησε την πνευματική ιδιοκτησία που σχετίζεται με νανοσωλήνες άνθρακα από την Bayer Material Science. Η Bayer είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στην αγορά πολυμερικών σύνθετων υλικών παγκοσμίως, καθώς προσφέρει σύνθετα πολυμερή υψηλής τεχνολογίας [**21**].

Η πρώτη παγκόσμια έρευνα για τον όγκο παραγωγής CNTs πραγματοποιήθηκε το 2004 και διεξήχθει έχοντας ως δείγμα 54 παραγωγούς με συνολική ετήσια παραγωγή 65 τόνων CNT και νανοΐνων άνθρακα. Μεταξύ 2004 και 2008, ο ετήσιος ρυθμός αύξησης ήταν 30%, αλλά στη συνέχεια μειώθηκε για τα έτη 2009 και 2010 λόγω της παγκόσμιας κρίσης της αγοράς. Έχοντας ως βάση τους 65 τόνους CNT αυτών των παραγωγών καθώς και τους ρυθμούς ανάπτυξης που παρατηρήθηκαν από την Future Markets Inc.

έγινε πρόβλεψη από την Cientifica το 2004 για παγκόσμια παραγωγή περίπου 250 τόνων CNT το 2010[**17**].

Οι παραγωγικές ικανότητες για CNTs έχουν αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια και επί του παρόντος υπερβαίνουν τις ποσότητες αρκετών χιλιάδων τόνων ετησίως. Εταιρείες όπως η CNano, η Showa Denko και η Arkema μπορούν να παράγουν ετησίως τόνους από νανοσωλήνες. Η σημερινή παραγωγική ικανότητα MWCNTs υπερβαίνει κατά πολύ αυτή των SWCNTs, γεγονός που αρχίζει να δημιουργεί μια υπερπροσφορά στην τρέχουσα αγορά των MWCNTs. Τα SWCNTs είναι πολύ πιο ακριβά και πιο δύσκολο να κατασκευαστούν σε σχέση με τα MWCNTs. Ωστόσο, δεν έχει δημιουργηθεί ακόμα συγκεκριμένη αγορά με μεγάλη ζήτηση για τα SWCNTs, η οποια θα οδηγούσε σε μείωση του κόστους παραγωγής.

Η πρόβλεψη του ετήσιου όγκου παραγωγής SWCNTs για το 2014 ήταν περίπου 500kg-1tn. Ωστόσο, αυτή η πρόβλεψη αυξήθηκε μετά την ανακοίνωση του Μαΐου 2014 από την OCSiAl ότι έχουν αναπτύξει μια τεχνολογία για μεγάλης κλίμακας παραγωγής SWCNT, με χωρητικότητα 10 τόνων ετησίως. Η τιμή ήταν 2000$ ανά κιλό που αποτέλεσε σημαντική μείωση στις ευρέως διαθέσιμες τιμές.

Ακόμη, υπάρχουν προϊόντα αντικατάστασης των CNT όπως το οξείδιο του ινδίου-κασσίτερου. Το πλεονέκτημα των SWCNTs είναι ότι μπορούν να συντίθενται από άφθονες πρώτες ύλες, ενώ η προσφορά ινδίου είναι περιορισμένη και αποτελεί στόχο επιθετικών εμπορικών πολιτικών, αυξάνοντας έτσι τον κινδύνο για έλλειψη προσφοράς και αστάθεια των τιμών. Ακόμη, τα SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευελιξία όταν συγκρίνονται προς τα τρέχοντα βιομηχανικά διαφανή αγώγιμα φιλμ, ένα παράδειγμα του οποίου είναι και το οξείδιο του ινδίου- κασσίτερου.

Η σύγκριση των CNTs σε σχέση με τα υποκατάστατά του σε κάθε έφαρμογη καταλήγει να καταδεικνύει ότι οι ιδιότητες των CNTs ειναι πιο ταιριαστές στις ανάγκες της κάθε εφαρμογής. Το γεγονός αυτό, οδηγεί στην ανάγκη για αυξημένη παραγωγή νανοσωλήνων, ενώ ταυτόχρονα απαιτεί καλύτερο έλεγχο της παραγωγικής διαδικασίας με σκοπό την ακρίβεια της διαμέτρου και της αγωγιμότητας του CNT, κάτι που απέχει αρκετά από την εμπορική υλοποίηση. Όταν το κόστος των νανοσωλήνων και περισσότερο των SWCNTs μειωθεί σημαντικά, αναμένεται περαιτέρω ανάπτυξη εφαρμογών ηλεκτρομαγνητικής και ηλεκτροστατικής αγωγιμότητας[**18**].

3.2 Ζήτηση αγοράς νανοσωλήνων

Η ετήσια ζήτηση νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται συνεχώς χρόνο με το χρόνο, καθώς όλο και περισσότερες έρευνες από βιομηχανίες βρίσκουν νέες εφαρμογές ή βελτιστοποιούν ήδη υπάρχουσες μέσω των πολλαπλών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι προβλέψεις ζήτησης σε τόνους νανοσωλήνων κάθε χρόνο ξεκινόντας από το 2010 και φτάνοντας στο 2024 [**18**].

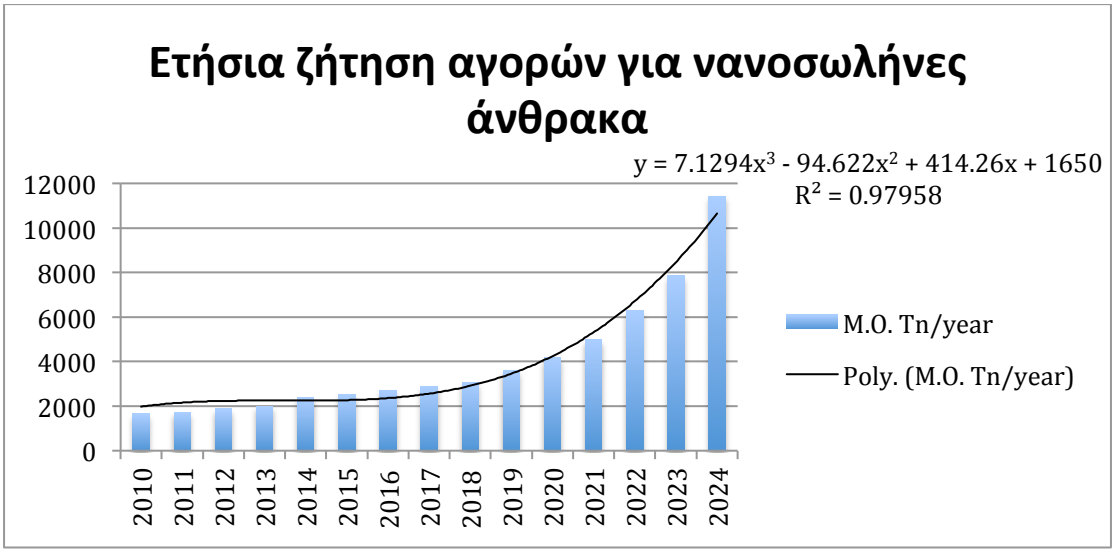
Πίνακας 2 - Ζήτηση νανοσωλήνων συντηρητικό και αισιόδοξο σενάριο [23]

Έτος	Συντηρητική προβλεψη tn/y	Αισιόδοξη προβλεψη tn/y
2010	1,400 - 1,700	1,450 - 1,900
2011	1,400 - 1,700	1,559 - 2,050
2012	1,500 - 2,000	1,676 - 2,250

2013	1,550 - 2,200	1,801 - 2,450
2014	1,750 - 2,500	1,950 - 3,000
2015	1,838 - 2,750	2,120 - 3,250
2016	1,929 - 2,850	2,407 - 3,500
2017	2,026 - 3,150	2,804 - 3,700
2018	2,127 - 3,300	3,322 - 4,000
2019	2,233 - 3,500	4,070 - 5,000
2020	2,345 - 3,750	5,108 - 6,000
2021	2,462 - 4,000	6,666 - 7,500
2022	2,586 - 4,300	8,699 - 10,000
2023	2,715 - 5,700	11,787 - 13,000
2024	2,851 - 6,100	16,207 - 20,000

Με τον μέσο όρο των δεδομένων του πίνακα καταστρώνεται το διάγραμμα ζήτησης και εφαρμόζεται η γραμμή τάσης μέσω της οποίας φαίνεται μια πολυωνυμική αύξηση.

Παρατηρείται διακύμανση R^2=0,98 που σημαίνει ότι 98% των δεδομένων αυξάνονται με βάση την εξίσωση σε σχέση με το χρόνο.



Διάγραμμα 2 - Πρόβλεψη ζήτησης αγοράς νανοσωλήνων μέχρι το 2024 [23]

3.3 Τιμές της αγοράς νανοσωλήνων

Οι τιμές των CNTs μειώθηκαν σημαντικά κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων εξαιτίας της κλιμάκωσης της παραγωγής, της χρήσης χαμηλού κόστους πρώτων υλών, της αύξησης της απόδοσης των διεργασιών και της μείωσης της κατανάλωσης ενέργειας και παραγωγής αποβλήτων. Τα μαζικά MWCNTs μικρής καθαρότητας πωλούνται για λιγότερο από 100$ ανά κιλό. Κύριοι παίκτες για την παραγωγή MWCNTs είναι οι Arkema, CNano, Hyperion, Nanocyl και Showa Denko. Οι ανταγωνιστές διαφοροποιούνται είτε με εξειδίκευση σε ορισμένους τομείς είτε με εξειδικευμένο φάσμα προϊόντων.

Οι τιμές των MWCNTs για κάθε εταιρία που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα συγκρίνονται με βάση το μέγεθος των νανοσωλήνων. Η μεγάλη διαφορά στις τιμές οφείλεται είτε στην διεργασία που ακολουθείται για την παραγωγή τους είτε στην επεξεργασία καθαρισμού που λαμβάνει χώρα σε δεύτερο στάδιο. Οπως θα δειχθεί στη συνέχεια μέσω της βιβλιογραφίας, στην σύγκριση των διεργασιών εκκένωσης τόξου , χημικής εναπόθεσης ατμών και μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στο κόστος παραγωγής ανάλογα την διεργασία καθώς και στην μετέπειτα επεξεργασία των νανοσωλήνων που επηρεάζουν το κόστος άρα και την τιμή πώλησης των νανοσωλήνων.

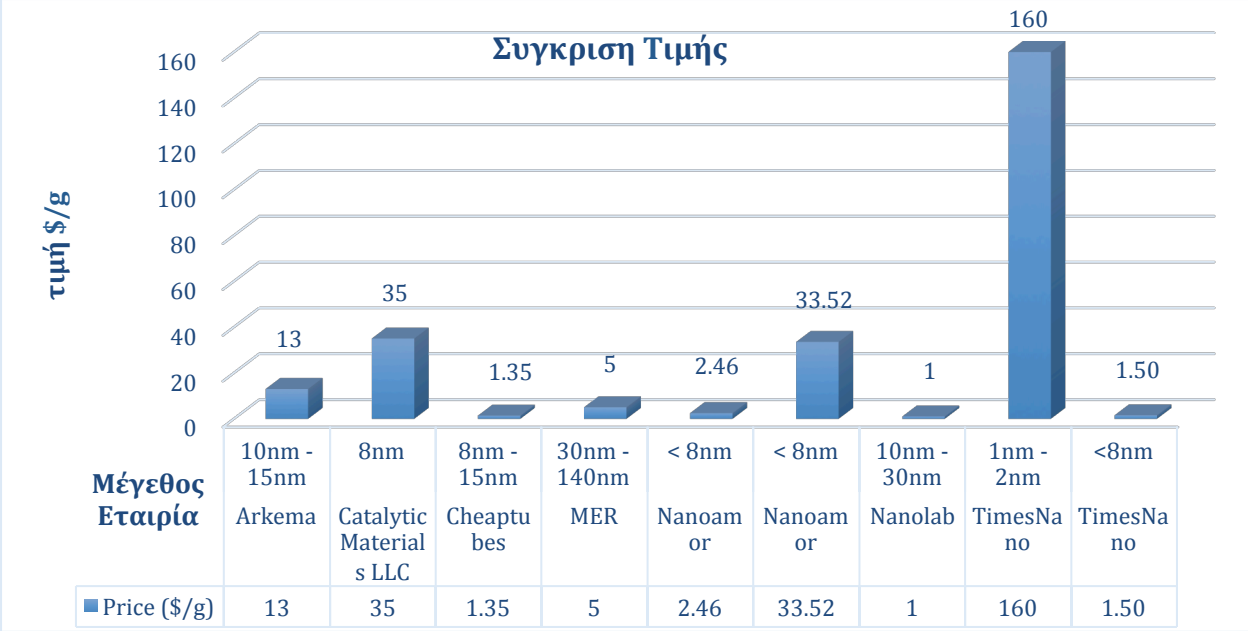
Ανάλογα με των χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων, αλλάζουν οι εφαρμογές που αυτοί χρησιμοποιούνται και αυτό από μόνο του μπορεί να αλλάζει την τιμολογιακή πολιτική μιας εταιρίας καθώς απευθύνεται σε άλλο αγοραστικό κοινό.

Πίνακας 3 - Τιμές των MWCNTs ανά εταιρεία και μέγεθος [23]

Εταιρία	Μέγεθος	Τιμή
Arkema	10nm-15nm	13$/g
Catalytic Materials LLC	8nm	35$/g
Cheaptubes	8nm-15nm	1.35$/g
MER	30nm-140nm	5$/g
Nanoarmor	<8nm	2.46$/g
	<8nm	33.52$/g
Nanolab	10nm-30nm	1$/g
TimesNano	1nm-2nm	160$/g
	<8nm	1.5$/g

Για να είναι πιο ξεκάθαρες οι διαφορές καταστρώθηκε το παρακάτω διάγραμμα στο οποίο φαίνεται η μεγάλη διαφορά της TimesNano με 160 $/g γεγονός που δικαιολογείται από το πολύ μικρό μέγεθος των παραγόμενων νανοσωλήνων. Η ίδια εταιρία παράγει ωστόσο νανοσωλήνες με μεγαλύτερη διάμετρο με σκοπό να προσφέρει περισσότερες επιλογές στην αγορά με ένα πιο μαζικό προϊόν με τιμή 1,50 $/g, την τρίτη χαμηλότερη του διαγράμματος. Αντίστοιχα, με την TimesNano αλλά με μικρότερο εύρος τιμής λειτουργεί η Nanoamor με τιμές πώλησεις 33,52 και 2,46 $/g αντίστοιχα.

Τέλος, σε ένα μέτριο εύρος τιμών βρίσκονται οι Catalytic Material LLC και η Arkema με 35 και 13$/g με την διαφορά να οφείλεται στο μέγεθος των νανοσωλήνων [**18**].



Διάγραμμα 3 - Σύγκριση τιμών MWCNTs σε σχέση με το μέγεθος ανά εταιρεία [23]

3.4 Εταιρίες παραγωγής SWCNTs

Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τις βασικές εταιρίες παραγωγής SWCNTs σε κάθε χώρα με βάση την καθαρότητα και την διεργασία που ακολουθείται σε κάθε μία ξεχωριστά δηλώνοντας ταυτόχρονα και την τιμολογιακή πολιτική της κάθε εταιρίας.

Οπως φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα από τις 23 εταιρίες παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων SWCNTs οι 15, δηλαδή το 62%, εδρεύουν στις ΗΠΑ, με ένα 70% ποσοστό που εδρεύει στην ήπειρο της Αμερικής, το 13% έχει έδρα στην Ασία και ένα 17% στην Ευρώπη.

Το 43,5% αυτών των εταιριών χρησιμοποιούν αποκλειστικά ή μερικώς την μέθοδο CVD έχοντας πολύ ανταγωνιστικές τιμές σε σχέση πάντα με την καθαρότητα του προϊόντος. Οσο μεγαλύτερη επεξεργασία δέχεται το προϊόν με σκοπό τον καθαρισμό του, τόσο αυξάνεται η τιμή του ανεξαρτήτως μεθόδου παραγωγής.

Το 34% των επιχειρήσεων έχουν τουλάχιστον 2 διαφορετικούς κωδικούς νανοσωλήνων που μέσω της διαφοράς στον καθαρισμό έχουν άλλες εφαρμογές και τελικά διαφορετική τιμή πώλησης με μεγάλο εύρος τιμών.

Τέλος, οι νανοσωλήνες που παράγει το 74% των επιχειρήσεων περιλαμβάνουν έναν τουλάχιστον κωδικό με καθαρότητα μεγαλυτερη του 60% ενώ αυτό το ποσοστό πέφτει στο 48% για καθαρότητα ίση ή μεγαλύτερη του 90%.

Πίνακας 4 – Εταιρίες παραγωγής SWCNTs [12]

Εταιρία	Χώρα	Διεργασία	Καθαρότητα	Τιμή
Materials and Electrochemical Research Corporation,	USA	Arc	12%	$60
BuckyUsa	USA	άγνωστο	άγνωστο	$250
Heji, Inc	Hong Kong	CVD	>60%	$190

			>90%	$275
Carbolex	USA	Arc	50-70%	$100
			70-90%	$800
Carbon Solutions Inc.	USA	Arc	40-60%	$50
			70-90%	$400
Unidym Inc.	USA	HiPco	>65%	$375
			>85%	$500
			>95%	$2,000
Hanwha Nanotech	Korea	Arc	60-70%	άγνωστο
Nanolab, Inc.	USA	Arc	>50%	$900
			>90%	$1,175
Nanoamor	USA	CVD	>50%	$210
			>90%	$395
Nanocarblab	Russia	Arc	40-50%	$60
			80%	$380
Nanocs Inc.	USA	CVD, Arc	άγνωστο	$160
Shenzhen Nanotech Port Co., Ltd.	China	CVD	50-80%	άγνωστο
SouthWest NanoTechnologies, Inc.	UK	Catalytic Method	>90%	$500
MicrotechNano	USA	Uknown	>92%	$132
Nanocyl	Belgium	CVD	>80%	$510
Apex Nanomaterials	USA	Arc	>50-80%	$28
Helix Material Solutions	USA	CVD	50-70%	$83
			>90%	$210
NanoCraft, Inc.	USA	CVD	>60%	$35
Raymor Industries Inc.	Canada	Hybrid or CVD	άγνωστο	άγνωστο
Cheap Tubes, Inc.	USA	CVD	>50%	$40
			>90%	$150
Sun Nano	USA	CVD	>95%	$250
Nano Integris, Inc.	USA	Uknown	>99%	$7,000
Carbon Nanotube & Fiber21	Austria	Uknown	>90%	$105

3.5 Δυναμικότητα παραγωγής

3.5.1 Παραγωγικότητα MWCNTs

Η συνεχής αύξηση της ζήτησης για μεγάλες ποσότητες νανοσωλήνων έχουν αναγκάσει τόσο τις εταιρίες όσο και τα πανεπιστημιακά ιδρύματα να εντείνουν την έρευνα νέων διεργασιών παραγωγής και πατεντών αλλά και την βελτίωση των ήδη υπάρχοντων με σκοπό την μεταφορά τους σε βιομηχανική κλίμακα και κατ'επέκταση την αύξηση της παραγωγικής δυναμικότητας των επιχειρήσεων.

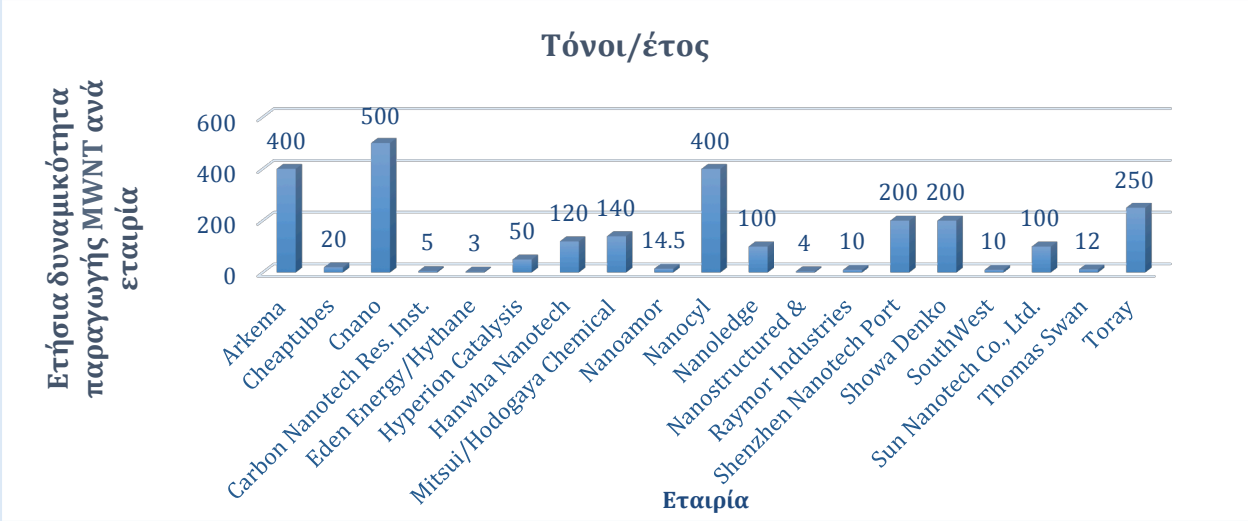
Οι ετήσιες δυναμικότητες παραγωγής MWCNTs ανά εταιρία όπως βρέθηκαν στην βιβλιογραφία φαίνονται στον παρακάτω πίκανα.

Πίνακας 5 - Δυναμικότητα παραγωγής MWCNTs ανά εταιρεία [23]

Εταιρία	Τόνοι/έτος
Arkema	400
Cheaptubes	20
Cnano	500
Carbon Nanotech Res. Inst. Inc	5
Catalytic Materials	0.438
Eden Energy/Hythane Company LLC	3
Hyperion Catalysis	50
Hanwha Nanotech Corporation	120
Mitsui/Hodogaya Chemical	140
Nanoamor	14.5
Nanocarblab	0.01
Nanocyl	400
NanoLab	0.05
Nanoledge	100
Nanostructured & Amorphous Materials	4
Nanothinx	0.03
Raymor Industries	10
Rosseter	0.05
Shenzhen Nanotech Port	200
Showa Denko	200
SouthWest NanoTechonologies, Inc.	10
Sun Nanotech Co., Ltd.	100
Thomas Swan	12
Toray	250

Οι τρεις μεγαλύτερες εταιρίες παραγωγής όπως φαίνεται στο διάγραμμα που καταστρώθηκε είναι η Cnano, η Arkema και η Nanocyl με παραγωγή 500 tn/y, 400 tn/y και 400 tn/y αντίστοιχα.

Μέτριας δυναμικότητας θεωρούνται οι Toray, Shenzhen Nanotech Port, Showa Denko, Nanoledge, Mitsui/Hodogaya Chemical kai Hanwha Nanotech Corporation με παραγωγή που κυμαίνεται από 100 εώς 250 tn/y.



Διάγραμμα 4 - Απεικόνιση της δυναμικότητας παραγωγής των εταιρειών [23]

3.5.2 Παραγωγικότητα SWCNTs

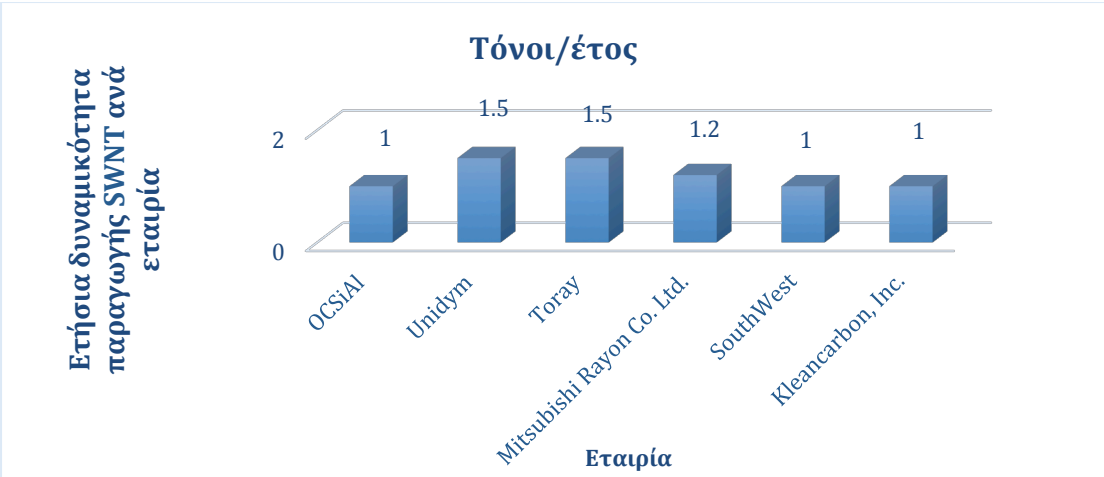
Σε ότι αφορά την δυναμικότητα παραγωγής SWCNTs είναι επιτακτική η ανάγκη για έρευνα και ανάπτυξη καθώς η διαδικασία σύνθεσής τους είναι πιο απαιτητική και διακρίνεται από μεγάλο κόστος παραγωγής.

Στη συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με κάποιες από τις εταιρίες παραγωγής SWCNTs και την ετήσια δυναμικότητα παραγωγής ανά εταιρία.

Πίνακας 6 - Δυναμικότητα παραγωγής των εταιρειών σε SWCNTs [23]

Εταιρία	Τόνοι/έτος
Carbolex	250g/wk
OCSiAl	1
Unidym	1.5
Toray	1.5
Mitsubishi Rayon Co. Ltd.	1.2
SouthWest Nanothechnologies, Inc	1
Kleancarbon, Inc.	1

Οπως φαίνεται στο διάγραμμα που παρατίθεται η Toray και η Unidym έχουν την μεγαλύτερη παραγωγή ετησίως με 1,5 τόνους τον χρόνο. Επιπλέον, η Toray και η SouthWest δραστηριοποιούνται και στην παραγωγή MWCNTs με την ιαπωνική TORAY να διατηρεί σημαντική παραγωγική δύναμη και στα δύο είδη νανοσωλήνων.



Διάγραμμα 5 – Απεικόνιση παραγωγικότητας [23]

3.6 Η αγορά νανοσωλήνων στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα υπάρχουν τέσσερις εταιρίες που παράγουν ή κανουν χρήση νανοσωλήνων άνθρακα και ειδικεύονται στον χαρακτηρισμό τους όπως αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα μαζί με την ειδίκευση τους.

Πίνακας 7 - Οι ελληνικές εταιρείες με αντικείμενο τους νανοσωλήνες άνθρακα

Εταιρία	Ποϊόντα
GloNaTech SA	Παράγει υλικά για σύνθετες εφαρμογές και CNTs
Fibermax Composites	Παράγει νανοϊνες άνθρακα
PLIN Nanotechnology	Ειδικεύεται στην κατασκευή και τον χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων μετάλλων και οξειδίων
NanoPhos SA	Εστιάζει στην ανάπτυξη καινοτόμων προϊόντων που προστατεύουν και στεγανοποιούν κοινές επιφάνειες με τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα

3.7 SWOT Analysis

Η Ανάλυση SWOT εξετάζει τα Δυνατά (Strengths) και Αδύνατα σημεία (Weaknesses) μιας βιομηχανίας, τις Ευκαιρίες (Opportunities) και Απειλές (Threats) από το περιβάλλον που δραστηριοποιείται. Χρησιμοποιείται προκειμένου να αξιολογηθεί η κατάσταση που βρίσκεται σήμερα με σκοπό να ληφθούν αποφάσεις και να διαμορφωφούν έτσι τα μελλοντικά βήματα της και η στρατηγική που θα ακολουθηθεί (τομείς έρευνας, εφαρμογές κ.α.).

Τα δυνατά και αδύνατα σημεία αφορούν το εσωτερικό περιβάλλον της εκάστοτε βιομηχανίας καθώς προκύπτουν από τους εσωτερικούς πόρους που αυτή κατέχει. Εντοπίζονται από την ανάλυση των λειτουργιών και των συστημάτων της (π.χ. τεχνογνωσία, ικανότητες προσωπικού, ιδιότητες και χαρακτηριστικά κλπ.).

Αντιθέτως οι ευκαιρίες και οι απειλές αντανακλούν μεταβλητές του εξωτερικού περιβάλλοντος της βιομηχανίας οι οποίες θα πρέπει να εντοπιστούν, έτσι ώστε να προσαρμοστεί σε αυτές ή ακόμα και να τις προσαρμόσει στα μέτρα της, όπου κάτι

τέτοιο είναι εφικτό (π.χ. ρυθμίσεις στο νομικό περιβάλλον, δημιουργία ή/και εμφάνιση νέων αγορών, περιβαλλοντικοί φραγμοί κλπ) [**24**].

Πίνακας 8 - SWOT Analysis

Στον τομέα της ιατρικής, γίνεται χρήση νανοσωλήνων σε σπασμένα οστά προκειμένου να παρέχουν τη βάση επαναδόμησης του νέου οστεϊκού. Εταιρείες καλλυντικών κατασκευάζουν μικροκάψουλες ενσωμάτωσης ενυδατικών και άλλων συστατικών που μπορούν να διεισδύσουν βαθιά στο δέρμα. Χρήση νανοσωλήνων άνθρακα για αποθήκευση υδρογόνου. Έχουν τη δυνατότητα γρήγορης απορρόφησης ποσοτήτων υδρογόνου υψηλής πυκνότητας σε θερμοκρασία δωματίου και ατμ οσφαιρική πίεση. Έχει αναφερθεί πως οι μονού τοιχώματος νανοσωλήνες έχουν την δυνατότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε πυκνότητα μεγαλύτερη από 363kg/m Χρησιμεύσουν και ως αισθητήρες αερίων. Η ηλεκτρική αντίσταση των ημιαγώγιμων νανοσωλήνων απλού τοιχώματος μεταβάλλεται δραμ ατικά όταν εκτίθενται σε αέρια. Πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί ως ακίδα στη μ ικροσκοπία σάρωσης Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικά υλικά σε πολυμερικές μήτρες Χάρη στις σημαντικές μηχανικές τους ιδιότητες μ πορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα άλλων υλικών βελτιώνοντας αξιοσημείωτα την αντοχή τους, μειώνοντας ταυτόχρονα το βάρος τους. Τα τρανζίστορς από νανοσωλήνες άνθρακα μ πορούν να κάνουν δυνατή την παραγωγή μιας νέας τάξης, μικρότερων (500 φορές), ταχύτερων και μικρότερης ενεργειακής κατανάλωσης μ ικροτσίπς από τα ήδη υπάρχοντα μικροτσίπς πυριτίου. Στη βιομηχανία ενδυμάτων χρησιμοποιούνται νανο- ινίδια τα οποία ενσωματώνονται στο ύφασ μα του ρούχου όταν τα κομμάτια του πατρόν του εμβαπτισθούν σε ένα ειδικό χημικό διάλυμα που τα κάνει αλέκιαστα	Έλλειψη εξειδικευμένου προσωπικού. Δυσανάλογα μικρός ρυθμός ανάπτυξης τεχνολογιών συγκριτικά με το ερευνητικό υπόβαθρο. Έλλειψη δημοσιονομικών κινήτρων για χρήση και ανάπτυξη τεχνικών φιλικών προς το περιβάλλον. Συχνή υστέρηση ακαδημαϊκών ερευνών συγκριτικά με την βιομηχανία. Έλλειψη ταχύτητας χρηματοδοτήσεων και παρακώλησή τους για γραφειοκρατικούς λόγους. Διχασμένες ερευνητικές υποδομές Έλλειψη δικτύων μετάδοσης καινοτομιών στις λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες.
S	W

O	T
Στον τομέα της υγείας, η νανοτεχνολογία υπόσχεται να θεραπεύσει τις ανίατες ασθένειες και να κάνει το ιατρικό έργο ευκολότερο. Αόρατα στο ανθρώπινο μάτι νανορομπότ θα εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό (μέσω ενός χαπιού λ.χ.) και θα δίνουν αναλυτική διάγνωση για την κατάσταση του οργανισμού. Κατόπιν, άλλα νανορομπότ θα αναλαμβάνουν τη θεραπεία. Στον τομέα της οικονομίας, η νανοτεχνολογία θα παράσχει τα μέσα για την προοδευτική αντικατάσταση των συμβατικών τεχνολογιών, με καινούργιες, που θα εξοικονομούν πόρους. Διαρκής αύξηση των ερευνητικών δραστηριοτήτων αναφορικά τόσο στην βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής τους τόσο σε εταιρικό όσο και σε πανεπιστημιακό επίπεδο ανά τα έτη. Σταθερά επαυξημένος ο ετήσιος αριθμός καταχώρησης ευρεσιτεχνιών. Συνεχής αύξηση των νεοφυών επιχειρήσεων με αντικείμενο την παρασκευή ή χρήση υλικών από νανοσωλήνες άνθρακα. Συνεχής αύξηση των επιστημονικών δημοσιεύσεων γύρω από το αντικείμενο.	Ακόμα δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως η τοξικότητα ή μη των νανοσωλήνων άνθρακα. Προκατάληψη της κοινής γνώμης απέναντι στις νανοτεχνολογίες εν γένει. Οι ουσιαστικά καινοτόμες και χρήσιμες τεχνολογίες του τομέα αναπτύσσονται με αργό ρυθμό και σε μικρό αριθμό

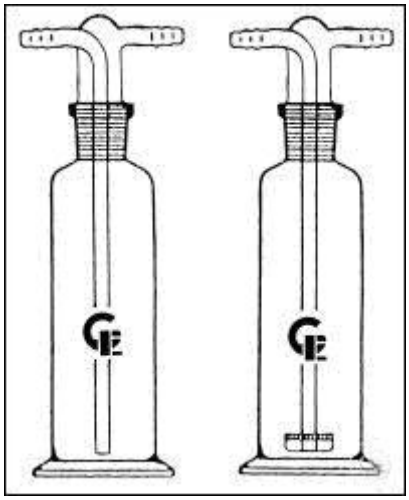
Κεφάλαιο 4: Προσέγγιση κόστους ανάπτυξης νανοσωλήνων σε εργαστηριακή κλίμακα

4.1 Εξοπλισμός και τεχνικά χαρακτηριστικά

Ο βασικός εξοπλισμός της χημικής εναπόθεσης ατμών που ακολουθείται στο εργαστήριο περιλαμβάνει το σύστημα ελέγχου ροών, τον φούρνο, τις πλυντρίδες αερίων, την συνδεσμολογία και τις περιστροφικές βαλβίδες καθώς και το λουτρό υπερήχων. Σε αυτά προστίθεται και η ντουλάπα αποθήκευσης αερίων Asecos G line που αποτελεί μέρος της ασφάλειας του βιομηχανικού εξοπλισμού.

Ροόμετρο [25]

Φούρνος [25]



Πλυντρίδες αερίων [25]

Λουτρό υπερήχων [25]

Εικόνα 4 - Βασικός εξολισμός του οριζόντιου αντιδραστήρα CVD

Συγκεκριμένα, για το σύστημα ελέγχου ροών έχουν εγκατασταθεί 3 Omega Mass flow meters με ακρίβεια ±1%, ρυθμό ροής μέχρι 75 L/min και δυνατότητα καταγραφής δεδομένων θερμοκρασίας. Ακόμη, ο φούρνος που λειτουργεί είναι ο Thermconcept Tube Furnace 3-zone design ROS 50/500/12-3 με δυναμικότητα μέχρι 1200 ^{o}C, ισχύ 2,2 kw, εσωτερική διάμετρο 50 mm, μήκος 800 mm εκ των οποίων θερμαινόμενα τα 500mm

και βάρος 26 κιλά. Οι δύο γυάλινες πλυντρίδες αερίων έχουν χωρητικότητα 250 ml, ύψος 220mm και εξωτερική διάμετρο 58mm. Στον βασικό εξοπλισμό συμπεριλαμβάνονται και έξι περιστροφικές βαλβίδες NORHA SOLENOID VALVE από ανοξείδωτο χάλυβα καθώς και οχτώ κομμάτια σωληνώσεων επίσης από ανοξείδωτο χάλυβα. Τέλος, το λουτρό υπερήχων έχει χωρητικότητα 1,2 L, ισχύ 140 w, δυνατότητα θέρμανσης μέχρι 65°C και συχνότητα υπερήχων 28 kHz [**20**] [**21**].

4.2 Ερευνα αγοράς για τα κόστη του βασικού εξοπλισμού

Το κόστος της αγοράς του βασικού εξοπλισμού της διεργασίας διαμορφώνεται στον παρακάτω πίνακα με δεδομένα του έτους 2019, συμπεριλαμβανομένων των μεταφορικών και του ΦΠΑ (+24%).

Πίνακας 9 - Κόστη βασικού εξοπλισμού

Κόστος φούρνου	4.731 €
Ροόμετρα Omega Mass flow meter	2.162 €
Πλυντρίδες αερίων	46 €
Συνδεσμολογία- Βαλβίδες	44,5 €
Λουτρό υπερήχων	230 €
Ντουλάπα αποθήκευσης αερίων Asecos G line	2.521 €
Σύνολο	**9735 €**

4.3 Κοστολόγηση της διεργασίας

Η ακριβής κοστολόγηση των βιομηχανικών προϊόντων είναι μια προϋπόθεση για το σωστό σχεδιασμό της εμπορικής πολιτικής και κατ'επέκταση της βιωσιμότητας της βιομηχανίας και του εγχειρήματος. Αν ένα προϊόν δεν κοστολογείται με ακρίβεια, είναι προφανές οτι αυτό μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στα οικονομικά αποτελέσματα εάν το πραγματικό κόστος είναι μεγαλύτερο ή να χαθούν ευκαιρίες πώλησης αν το κόστος ειναι στην πραγματικότητα μικρότερο.

Κόστος είναι το σύνολο των πάσης φύσεως και μορφής οικονομικών θυσιών οι οποίες απαιτούνται για να παραχθεί ένα προϊόν ή μια υπηρεσία- κάτω από τις δεδομένες τεχνικοοικονομικές συνθήκες- και να πάρει ορισμένη μορφή ή ιδιότητες καθώς και θέση στο χώρο ή στο χρόνο».

Για να γίνει αναφορά στο κόστος, πρέπει να υπάρχουν προϊόντα ή εμπορεύματα ή υπηρεσίες που πρέπει να κοστολογηθούν. Αυτά (προϊόντα, εμπορεύματα, υπηρεσίες) ονομάζονται φορείς κόστους. Στην συγκεκριμένη διπλωματική φορέας κόστους είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος [**27**].

Ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας και τον τρόπο που επιλέγεται να γίνει κοστολόγηση, δημιουργούνται και παρακολουθούνται οι κατηγορίες κόστους (σταθερό, μεταβλητό). Στην συγκεκριμένη αναφορά λαμβάνεται παραδοχή ότι η βιομηχανία έχει δυο κέντρα κόστους. Το πάγιο που αφορά όλα εκείνα τα μηχανήματα που αγοράζονται εφάπαξ και αποσβένονται με το χρόνο και το λειτουργικά που αφορούν την διαδικασία παραγωγής των νανοσωλήνων [**28**].

Το πείραμα που κοστολογείται έχει λάβει χώρα στο εργαστήριο της σχολής και τα αποτελέσματα που λαμβάνονται ως δεδομένα αποτελούν μέρος πειραμάτων μιας μεταπτυχιακής εργασίας.

4.3.1 Σταθερό κόστος

Σταθερό είναι το κόστος που δεν επηρεάζεται από τις μεταβολές του επιπέδου δραστηριότητας της λειτουργικής μονάδας ή ολόκληρης της οικονομικής μονάδας, στην οποία αναφέρεται [**28**].

Στην συγκεκριμένη περίπτωση σταθερά κόστη θεωρούνται το κόστος προσωπικού, το κόστος συντήρησης των μηχανημάτων και οι αποσβέσεις των μηχανημάτων.

4.3.1.1 Μέθοδοι υπολογισμού σταθερού κόστους

<u>4.3.1.1.1 Υπολογισμός κόστους προσωπικού</u>

Το κόστος εργασίας υπολογίζεται με βάση τις ανάγκες της παραγωγής και σχετίζεται με τις αμοιβές και έξοδα προσωπικού που ασχολούνται άμεσα με την παραγωγή των προϊόντων.

Οι αμοιβές του προσωπικού και οι παροχές προς αυτό τίθενται στην διακριτική ευχέρεια της εργοδοσίας με τα ανεπτυγμένα κράτη ορίζουν θεσμικά πλαίσια για τον κατώτατο μισθό. Αφού ορισθεί μισθός στο προσωπικό, τα έξοδα εργασίας προστίθεται στο κόστος παραγωγής επιβαρύνοντας το τελικό προϊόν.

Για την διεργασία που λαμβάνει χώρα στο εργαστήριο είναι αναγκαία η εργασία 1 ατόμου, το οποίο θεωρείται εξειδικευμένο.

Το κόστος υπολογίζεται στα 9.000 €/έτος με 750 €/μήνα και θεωρώντας ότι γίνεται μία διεργασία την ημέρα με τον χρόνο να έχει 255 εργάσιμες υπολογίζεται το κόστος προσωπικού 35,29 €/διεργασία.

<u>4.3.1.1.2 Υπολογισμός κόστους συντήρησης</u>

Όσο τεχνολογικά εξελιγμένα και να είναι τα μηχανήματα παραγωγής, είναι αδύνατο να λειτουργούν και να αποδίδουν, τουλάχιστον στο επίπεδο που είναι σχεδιασμένα να το κάνουν, χωρίς την απαραίτητη επίβλεψη και συντήρηση. Ανάλογα με την βιομηχανία στην οποία αναφέρεται η συντήρηση των μηχανημάτων γίνεται προληπτικά και υπολογίζεται με ένα ποσοστό επί των συνολικού κόστους των μηχανημάτων.

Για την συντήρηση του αντιδραστήρα, των ροόμετρων και του λουτρού υπερήχων θεωρήθηκε ότι το ποσοστό του κόστους συντήρησης είναι 5% της αγοραστικής αξίας τους, δηλαδή ότι επιβαρύνουν το εργαστήριο με 356,15 €/έτος, δηλαδή κάνοντας την παραδοχή ότι λαμβάνει χώρα μία διεργασία την ημέρα και ότι οι εργάσιμες μέρες είναι 255 ανά έτος το κόστος φτάνει στα 1,4 €/διεργασία.

<u>4.3.1.1.3 Υπολογισμός κόστους αποσβέσεων</u>

Η απόσβεση στη λογιστική είναι η διαδικασία σύμφωνα με την οποία επιμερίζονται και κατανέμονται κόστη τα οποία προκύπτουν κατά την διάρκεια της χρήσης ενός παγίου περιουσιακού στοιχείου μέσα στον χρόνο. Τέτοια κόστη μπορεί να είναι η φυσική φθορά ενός μηχανήματος ή ακόμα και η απαξίωση του λόγω προόδου της τεχνολογίας.

Ο φούρνος υπολογίζεται ότι αποσβένεται σε 5 χρόνια με 20% επί του αρχικού κόστους για κάθε χρόνο ενώ ο υπόλοιπος εξοπλισμός σε 10 χρόνια με 10% κάνοντας αναγωγή στην ημερίσια διεργασία. Αυτή η διαφοροποίηση καταγράφεται γιατί η έρευνα στην

βιομηχανία παραγωγής νανοσωλήνων είναι συνεχής και είναι πιθανή η αντικατάστασή του από νέες μεθόδους και διεργασίες.

Πίνακας 10 - Αποσβέσεις βασικού εξοπλισμού

Αποσβέσεις	€/ διεργασία
Απόσβεση φούρνου	3,7
Απόσβεση λοιπών παγίων	0,97
Σύνολο	4,67

4.3.2 Μεταβλητό κόστος

4.3.2.1 Συνθήκες διεργασίας και παραδοχές

Για την σύνθεση του καταλύτη Fe/zeolite, χρησιμοποιήθηκαν 9g άλατος σιδήρου ($Fe(NO_3)_3$) μέσα σε 50 mL διαλύματος ακετόνης με τη βοήθεια υπερήχων για 10 λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθενται 5 g zeolite Y.

Η θερμοκρασία αντίδρασης στον φούρνο ορίστηκε στους 700 ^{o}C γιατί όπως προέκυψε είναι η κατάλληλη για την ανάπτυξη των CNTs.

Το φέρον αέριο που εξασφαλίζει αδρανείς συνθήκες μέσα στο σύστημα είναι το άζωτο και ως η πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη νανοσωλήνων ορίστηκε το ακετυλένιο. Η συνολική ροή των αερίων που βρίσκονται σε φιάλες υπό πίεση είναι 350 ml/min, με το άζωτο να ρέει από την εκκίνηση μέχρι ο αντιδραστήρας να φτάσει τους 700 ^{o}C και στη συνέχεια προστίθεται και το ακετυλένιο σε αναλογία 20% v/v της συνολικής ροής.

Στον αντιδραστήρα τοποθετείται ένας γυάλινος σωλήνας από χαλαζία (quartz tube) και μέσα σε αυτόν τοποθετείται ο καταλύτης ζεόλιθου πάνω σε silicon wafer. Στην συνέχεια, ενώνεται ο σωλήνας με το υπόλοιπο σύστημα στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα. Το σύστημα μετά την έξοδο περιλαμβάνει πλυντρίδες με αιθανόλη 150ml και νερό 150ml με σκοπό να απομακρύνθούν σωματίδια και αέριους ρύπους από την έξοδο.

Ξεκινώντας με την παροχή του αζώτου εξασφαλίζεται η αδράνεια του συστήματος για 35 λεπτά περίπου μέχρι ο φούρνος να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία, οπότε και ξεκινά η ροή του ακετυλενίου και αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες με αντίδραση 1 h[**18**].

Η μία ώρα όπως σχολιάστηκε στα αποτέσματα των πειραμάτων είναι η βέλτιστη διάρκεια καθώς από εκεί και πέρα δεν αυξάνεται σημαντικά η απόδοση της αντίδρασης. Μετά το τέλος της αντίδρασης η ροή του αζώτου παραμένει μέχρι να κρυώσει ο αντιδραστήρας για περίπου 35 λεπτά.

Πίνακας 11 - Παραδοχές για τον υπολογισμό κόστους

Η τιμή του ρεύματος στους υπολογισμούς είναι Ke=0,85 €/kwh
Ο σωλήνας χαλαζία καθαρίζεται με 25 ml WD40 αντισκοριακό κάθε μέρα διεργασίας
Το wafer αλλάζει κάθε εβδομάδα και κάθε μέρα μετά την διεργασία καθαρίζεται

στο λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά με 25 ml αιθανόλης
Η τιμή του νερού στους υπολογισμούς είναι Pw=0,52€/m³
Η μέση ποσότητα ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα στο εργαστήριο δίνει 10 g ανά διεργασία

4.3.2.1 Μεθοδοι υπολογισμού λειτουργικού κόστους

4.3.2.1.1 Υπολογισμός κόστους κατανάλωσης ενέργειας ηλεκτρικών μηχανημάτων
Για τον υπολογισμό του κόστους κατανάλωσης ενέργειας των μηχανημάτων σε €/kwh υπολογίζεται πρώτα η κατανάλωση ενέργειας σε kwh.

E(kWh) = P(W) × t(hr) / 1000

όπου E: η καταναλισκόμενη ενέργεια, P:ισχύς, t:ώρα λειτουργίας μηχανήματος

Εν συνεχεία, το κόστος προκύπτει από την παρακάτω εξίσωση

Κμηχ= E(kWh) × Ke (€/kwh)

όπου Κμηχ: κοστος κατανάλωσης ενέργειας του κάθε μηχανήματος

4.3.2.1.2 Υπολογισμός κόστους αντιδραστηρίων
Για τα αντιδραστήρια το κόστος υπολογίζεται ως εξής

- Για τα αέρια:

K (€) = P(€/L) × V (L)

όπου K= το κόστος του εκάστοτε αερίου, P= τιμή αερίου, V= ο καταναλισκόμενος όγκος αερίου

- Για τα στερεά:

K (€) = P(€/g) × m (g)

όπου K= το κόστος του εκάστοτε στερεού, P= τιμή στερεού, m= καταναλισκόμενη μάζα στερεού

- Για τα υγρά:

K (€) = P(€/ml) × V (ml)

όπου K= το κόστος του εκάστοτε υγρού, P= τιμή υγρού, m= καταναλισκόμενος όγκος υγρού

4.3.2.2 Ανάλυση μεταβλητού κόστους ανά διεργασία

Τα λειτουργικά κόστη της κύριας διεργασίας αφορούν τα αέρια, υγρά και στερεά αντιδρώντα μαζί με τα μεταφορικά τους, την κατανάλωση ενέργειας των μηχανημάτων καθώς και αναλώσιμα του εργαστηρίου.

Πίνακας 12 - Κόστος αντιδραστηρίων

Υλικά	Κόστος	Κόστος Διεργασίας (€/h)

Αζωτο /1L /200 bar	0,009 €/L	0,41 €/διεργασία
Ακετυλένιο 1L	6,82 €/L	28,64 €/διεργασία
Νιτρικός σίδηρος	0,39 €/g	3,51 €/διεργασία
Ζεόλιθος 100g	0,94 €/g	0,21 €/διεργασία
Ακετόνη 1L	18,5 €/L	0,93 €/διεργασία
WD 40 1L	16 €/L	0,4 €/διεργασία
Αιθανόλη 1L	60 €/L	2,4 €/διεργασία
Μεταφορά αερίων Evripos	30 €	0,47 €/διεργασία
Μεταφορά καταλυτών SIGMA-ALDRICH	15 €	0,23 €/διεργασία
Σύνολο		**37,2€ ανά διεργασία**

Για τα μεταφορικά των αναλώσιμων γίνεται η παραδοχή ότι καταχωρούνται τέσσερις μαζικές παραγγελίες τον χρόνο στην Evripos για τις μπουκάλες αερίων και στην SIGMA-ALDRICH για τα υπόλοιπα αντιδραστήρια.

Τελικά υπολογίζονται τα κόστη από την λειτουργία του βασικού εξοπλισμού και τα αναλώσιμα του εργαστηρίου.

Πίνακας 13 - Κόστος λειτουργίας της διεργασίας

Κόστος λειτουργίας κατά την διεργασία		**Κόστος ανά διεργασία**
Κοστος λειτουργίας φούρνου	1,87 € /h με κατανάλωση 2,2kwh	2,96 €/διεργασία
Κόστος λειτουργίας λουτρό υπερήχων	0,12 € /h με κατανάλωση 140wh	0,02 €/διεργασία
Αναλώσιμα (πχ γαντια, wafer, κύλινδρος χαλαζία, φιάλες, τεφλον)	75 € /μήνα	6,25 €/διεργασία
Σύνολο		**9,23€ ανά διεργασία**

Τελικά, για την μια μέση ανάπτυξη 10g νανοσωλήνων με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών το εργαστήριο πιστώνεται 99,4 € ανά διεργασία, δηλαδή οι νανοσωλήνες έχουν κόστος σύνθεσης 9,94 €/g

4.4 Κοστολόγηση καθαρισμού των CNTs

Ο καθαρισμός νανοσωλήνων περιλαμβάνει τρία στάδια, τη θερμική επεξεργασία, την επεξεργασία με μια ισχυρή βάση και την επεξεργασία με ένα ισχυρό οξύ. Κάθε στάδιο απομακρύνει ακαθαρσίες που έχουν παραχθεί μαζί με τους νανοσωλήνες που κατά τη σύνθεσή τους με τη μέθοδο της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών περιέχουν και ανθρακικές προσμίξεις καθώς και σωματίδια καταλύτη.

4.4.1 Θερμική επεξεργασία καθαρισμού

4.4.1.1 Εξοπλισμός, τεχνικά χαρακτηριστικά και έρευνα αγοράς για το κόστος του εξοπλισμού

Ο κλίβανος που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι ο Thermconcept High Temperature Oven KU 40/04/A, ο οποίος έχει δυνατότητα μέγιστης θερμοκρασίας 450 ^{o}C και ισχύ 3,2 kw.

Εικόνα 5 - Κλίβανος για καθαρισμό [25**]**

Το κόστος αγοράς μαζί με το ΦΠΑ 19% και τα μεταφορικά είναι 5.629,89 € [**20**].

4.4.1.2 Κοστολόγηση θερμικής επεξεργασίας

Για τον υπολογισμό του πάγιου κόστους απόσβεσης θεωρείται ότι ο κλίβανος αποσβένεται σε 10 χρόνια με ποσοστό 10% τον κάθε χρόνο, κάνοντας αναγωγή στην μία ημέρα από τις 255 εργάσιμες υπολογίζεται η επιβάρυνση 2,21 € ανά διεργασία.

Για τον υπολογισμό του μεταβλητού κόστους λειτουργίας εξετάζεται η διαδικασία που ακολουθείται. Οι νανοσωλήνες τοποθετούνται σε κλίβανο στους 400°C για περίπου μία ώρα με σκοπό να απομακρυνθεί ο άμορφος άνθρακας, οι σφαίρες άνθρακα και το κάρβουνο που παράγεται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, χωρίς να οξειδωθούν οι νανοσωλήνες. Όσον αφορά τους νανοσωλήνες που παράχθηκαν με τον καταλύτη ζεόλιθου, η μάζα που χάθηκε μετά την καύση ήταν περίπου 20% το οποίο και ήταν άμορφος άνθρακας.

Το μεταβλητό κόστος της θερμικής επεξεργασίας περιλαμβάνει το κόστος κατανάλωσης ρεύματος και ακολουθεί την μέθοδο υπολογισμού κόστους κατανάλωσης ενέργειας ηλεκτρικών μηχανημάτων που προαναφέρθηκε.

Με την ίδια παραδοχή κόστους ηλεκτρικής ενέργειας 0,85 €/kwh και λειτουργία 1h είναι 2,72 € ανά διεργασία.

Συνολικά δηλαδή η θερμική επεξεργασία των νανοσωλήνων με σκοπό την απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα κοστίζει 4,93 € ανά διεργασία.

4.4.2 Επεξεργασία καθαρισμού με βάση

Μετά τη θερμική επεξεργασία, ξεκινά η επεξεργασία με μια ισχυρή βάση, συγκεκριμένα υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), συγκέντρωσης 1M για 2 ώρες στους 80oC. Με αυτό τον

τρόπο απομακρύνεται το υπόστρωμα του καταλύτη, δηλαδή ο ζεόλιθος στον καταλύτη του σιδήρου

Έπειτα οι νανοσωλήνες διηθούνται σε διάταξη Buchner με φίλτρο, με διάμετρο πόρων 18nm, μέχρι το διήθημα να φτάσει σε ουδέτερο pH. Η διάταξη Buchner περιλαμβάνει τον ηθμό Buchner, ένα ειδικό γυάλινο σκεύος, το οποίο χρησιμεύει για τη συλλογή του διηθήματος και την σύνδεση με σωλήνα και ένα εξάρτημα σε σχήμα ταυ το οποίο συνδέει το λάστιχο με τη βρύση, όπου με τη ροή του νερού δημιουργείται κενό.

Η επεξεργασία με NaOH δεν πραγματοποιείται κάθε φορά καθώς είναι αμελητέα η ποσότητα ζεόλιθου που απομακρύνεται και έτσι κρίνεται ασύμφορη και δεν κοστολογείται.

4.4.3 Επεξεργασία καθαρισμού με οξύ

4.4.3.1 Εξοπλισμός, τεχνικά χαρακτηριστικά και έρευνα αγοράς για το κόστος του εξοπλισμού

Τα βασικά στοιχεία του εξοπλισμού είναι δύο διατάξεις Soxhlet με τρίλαιμη φιάλη 250ml και δύο μαγνητικοί αναδευτήρες θερμής πλάκας το κόστος των οποίων μαζί με τα μεταφορικά είναι 298€ και 100€ αντίστοιχα. Συνολικά το κόστος εξοπλισμού είναι 398 €.

4.4.3.2 Κοστολόγηση επεξεργασίας καθαρισμού με οξύ

Η επεξεργασία με οξύ HCl συγκέντρωσης 5M γίνεται για την απομάκρυνση μεταλλικών νανοσωματιδίων του καταλύτη με σκοπό να μείνουν νανοσωλήνες άνθρακα με μεγάλη καθαρότητα. Η διεργασία γίνεται με αναρροή σε διάταξη Soxhlet, η οποία αποτελείται από μια τρίλαιμη φιάλη με το προιόν και 150 ml HCl/g προιόντος, ένα δοχείο Soxhlet και έναν ψυκτήρα. Το προϊόν τοποθετείται σε μια χαρτούσα, ένα δοχείο φτιαγμένο απο κυταρρίνη. Η θέρμανση επιτυγχάνεται με ένα μαγνητικό αναδευτήρα θερμής πλάκας. Η διεργασία εικοσιτετράωρη και για εξοικονόμηση ενέργειας και ψυκτικού μέσου χρησιμοποιούνται δύο διατάξεις Soxhlet σε σειρά, με τους ψυκτήρες συνδεδεμένους σε σειρά, σε αντιρροή με σκοπό να γίνει δωδεκάωρη. Με βάση την διεργασία υπολογίζονται τα κόστη του καθαρισμού των νανοσωλήνων με οξύ.

- Το κόστος του νερού υπολογίζεται παρακάτω παίρνοντας ως παραδοχές ότι Pw=0,52€/m^3, t= 720 min και Q= 0,0075 m^3/min

$$Kw(€)= Q(m^3/min) \times t\ (min) \times Pw\ (€/m^3)$$

όπου Kw: κόστος νερού, Q: παροχή νερού της βρύσης, t: ο χρόνος της διεργασίας, Pw: το κόστος του νερού

Έτσι τελικά το κόστος του νερού που χρησιμοποιείται είναι Kw= 2,81 € ανά διεργασία

- Το κόστος του HCl συγκέντρωσης 5M υπολογίζεται με βάση την ανάλυση κόστους αντιδραστηρίων όπως προαναφέρθηκε με V= 150ml HCl και P= 22,25 €/L.

Τελικά, το κόστος του οξέος είναι P= 3,34 € ανά διεργασία

- Τέλος, η χαρτούσα από κυτταρίνη κοστίζει 0,50 € ανά διεργασία.

Η σύνθεση των νανοσωλήνων όσο αποδοτική και να είναι τείνει να δημιουργεί συσσωματώματα στην δομή τους και να συγκρατεί ακαθαρσίες που μειώνουν την καθαρότητα των νανοσωλήνων χάνοντας έτσι την ποιοτική υπεροχή του προϊόντος.

Τελικώς, ο καθαρισμός των νανοσωλήνων κόστισε συνολικά 11,58 € σε ένα δείγμα 10g και έχασε το 20% του βάρους του, 17% στην θερμική επεξεργασία και 3% στην επεξεργασία με οξύ. Τελική, μάζα των νανοσωλήνων είναι 80% της αρχικής μάζας, δηλαδή 8g.

Κάνοντας αναγωγή στο ένα γραμμάριο, οι διεργασίες του καθαρισμού επιβάρυναν το κοστολόγιο του εργαστηρίου κατά 1,158€/ g προϊόντος.

4.5 Συνολικό κόστος νανοσωλήνων που παράχθηκαν

Το συνολικό κόστος των νανοσωλήνων που παράχθηκαν είναι το άθροισμα των πάγιων και λειτουργικών επιβαρύνσεων τόσο στην διεργασία της σύνθεσης όσο και στην διεργασία του καθαρισμού. Προσθέτοντας τα δύο κόστη προκύπτει ότι για κάθε παραγόμενο γραμμάριο νανοσωλήνων το εργαστήριο πιστώνεται 13,45 €. Ετσι, η τιμολόγηση αν το παραγόμενο προιόν αποφασιζόταν να πουληθεί θα ξεκινούσε έχοντας ως κατώτατη τιμή νανοσωλήνων το κόστος παραγωγής καθώς δεν είναι βιώσιμο να πουληθεί κάτω του κόστους.

Στη συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με τις επιμέρους επιβαρύνσεις και το τελικό κόστος ανά γραμμάριο ανάπτυξης νανοσωλήνων με την μέθοδο CVD.

Πίνακας 14 – Κόστος ανάπτυξης MWCNTs στο εργαστήριο και ποσοστιαία επιβάρυνση ανά κατηγορία

Κατηγορία κόστους	Κόστος €/g	Ποσοστό επιβάρυνσης %
Πάγια		
Προσωπικό	3,53	35,51%
Συντήρηση	0,14	1,41%
Αποσβέσεις	0,47	4,73%
Λειτουργικά		
Αντιδραστήρια	3,72	37,42%
Λειτουργία μηχανημάτων	0,92	9,26%
Καθαρισμός		
Θερμική επεξεργασία	0,49	4,93%
Επεξεργασία με οξύ	0,67	6,74%
Σύνολο	9,94	100%

4.6 Χαρακτηριστικά νανοσωλήνων

Οι νανοσωλήνες για τους οποίους γίνεται λόγος στην παρούσα διπλωματική και κοστολογούνται είναι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Έχουν διάμετρο από 40-60 nm κατά μέσο όρο και μήκος πάνω από 10 μm. Επιπλέον, μετά τις επεξεργασίες καθαρισμού στις οποίες υπόκεινται φτάνουν σε καθαρότητα μεγάλυτερη ή ίση του 98%.

Κεφάλαιο 5: Προσέγγιση κόστους ανάπτυξης νανοσωλήνων στη βιομηχανία

5.1 Ανάπτυξη νανοσωλήνων στην βιομηχανία

Η πρόταση που παρουσιάζεται και κοστολογείται αφορά μια διεργασία η οποία έχει κλιμακωθεί με επιτυχία στη βιομηχανική παραγωγή MWCNTs στο Meijo Nano Carbon Co. Ltd στην Ιαπωνία.

Πρόκειται για μια παραγωγή με τη μέθοδο CVD που έχει ως πηγή άνθρακα την καμφορά με χαμηλό κόστος και μεγάλη παραγωγικότητα. Πολυάριθμες αναφορές κάνουν λόγο για το μικρό κόστος λειτουργίας της μεθόδου CVD σε σχέση με τις υπόλοιπες διαδεδομένες μεθόδους, όπως αυτήν της εκκένωσης τόξου ή αυτήν της εξάχνωσης με laser. Ωστόσο, ένα από τα μειονεκτήματα της αποτελεί ο αντιδραστήρας της, ο οποίος συνήθως περιγράφεται ως διαλείποντος έργου, οπότε συνεπάγεται όρια στην διαδικασία παραγωγής με μικρές παραγόμενες ποσότητες. Τέλος, μεγάλη είναι η συζήτηση γύρω από τις πιο αποδοτικές πηγές άνθρακα με την CVD μέθοδο, με την καμφορά να αποτελεί μία από τις πιο αποτελεσματικές και βιώσιμες μεθόδους για την παραγωγή CNTs.

Εν κατακλείδι, με τα παραπάνω ως βασικούς πυλώνες, η πρόταση για κλιμάκωση της παραγωγής CNTs αφορά μια διεργασία με βασική αρχή λειτουργίας αυτή της μεθόδου CVD, αντιδραστήρα συνεχούς έργου και πηγή άνθρακα την καμφορά.

5.2 Περιγραφή διεργασίας

5.2.1 Χημική εναπόθεση ατμών στη βιομηχανία

Ένα πλεονέκτημα της CVD είναι ότι εφαρμόζεται απο πολλές νέες εταιρίες που αναδύονται στην βιομηχανία ανάπτυξης CNTs και εξελίσσεται συνεχώς τεχνολογικά. Ωστόσο, ένα κοινό πρόβλημα των CNTs που παράγονται μαζικά είναι ότι η καθαρότητά τους μειώνεται όσο αυξάνεται η απόδοση της διεργασίας. Οι ιδιότητες CNT είναι εύκολο να ελέγχονται σε μικρούς αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται σε ακαδημαϊκά εργαστήρια. Όταν η ίδια τεχνική μεταφέρεται σε μεγάλους αντιδραστήρες, η καθαρότητα μειώνεται και η διάμετρος των νανοσωλήνων διευρύνεται. Αυτό το πρόβλημα καταδεικνύει ότι πρέπει να βρεθεί μια πιο απλή και εκλεπτυσμένη τεχνική η οποία θα μπορέσει να συνδυάσει τη μεγάλη κλίμακα με την ίδια δυνατότητα ελέγχου διεργασίας.

Επιπλέον, λόγω της αυξανόμενης περιβαλλοντικής ανησυχίας και της αυξανόμενης ζήτησης CNT, πρέπει να καταβληθούν προσπάθειες για την ανάπτυξη μιας βιώσιμης τεχνολογίας. Η ταχεία μείωση των ορυκτών καυσίμων, προειδοποιεί ότι η τεχνολογία CNT με βάση το μεθάνιο, το ακετυλένιο και το βενζόλιο δεν θα ήταν βιώσιμη. Ως εκ τούτου, πρέπει να διερευνηθούν τα ανανεώσιμα υλικά για μαζική παραγωγή CNT.

Στη διεργασία CVD που διερευνάται ένας σωλήνας χαλαζία μήκους 2m και διαμέτρου 0,25m είναι εγκατεστημένος σε έναν ειδικά σχεδιασμένο περιστροφικό κλίβανο (Takasago Co. Ltd., Japan) που χρησιμοποιείται ως αντιδραστήρας CVD. Η καμφορά και η σκόνη ζεόλιθου φορτωμένη με καταλύτη τροφοδοτούνται ταυτόχρονα στον αντιδραστήρα από το αριστερό προς το δεξί άκρο μέσω δύο τροφοδοτικών με ελεγχόμενη παροχή. Ο σωλήνας χαλαζία είναι ελαφρώς κεκλιμένος και περιστρέφεται

γύρω από τον άξονά του έτσι ώστε η σκόνη ζεολίθου που πέφτει στο δεξί άκρο της θερμής ζώνη να ολισθαίνει. Τη στιγμή που θα φτάσει στο αριστερό άκρο της θερμής ζώνης, τα CNTs θα έχουν αναπτυχθεί αποτελεσματικά πάνω στον ζεόλιθο. Τα αναπτυγμένα CNTs πέφτουν με ασφάλεια σε μια δεξαμενή στο αριστερό άκρο. Το σύστημα μπορεί να λειτουργεί συνεχώς για ώρες [**29**].

5.2.2 Η καμφορά ως πηγή άνθρακα στη βιομηχανία

Οι ερευνητές στο πανεπιστήμιο Meijo, το οποίο συνεργάζεται με την Meijo Nano Carbon Co. Ltd στον τομέα της έρευνας και ανάπτυξης, ανέφεραν την αύξηση παραγωγικότητας των CNTs σε διεργασίες με χρήση καμφοράς. Συγκεκριμένα, με 12 g καμφοράς και 0,6 g Fe-Co-εμποτισμένη σκόνη ζεόλιθου στα 650 °C παραλαμβάνονται 6,6 g CNTs με καθαρότητα μεγαλύτερη από 91%. Ο όγκος του wafer ζεολίθου πριν από την CVD είναι 1,5 mm, ο οποίος καταλήγει σε 150 mm λόγω της μεγάλης αύξησης του CNT (αύξηση 10.000% σε όγκο), μία τάξη αύξησης που ονομάζεται "gigas growth". Σε αυτή τη διαδικασία, η απόδοση μετατροπής καμφοράς σε CNT είναι μεγαλύτερη από 50%, η οποία είναι πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με οτιδήποτε παράγεται από οποιοδήποτε άλλη πηγή άνθρακα για παραγωγή CNT σε ακαδημαϊκές έρευνες. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε άνθρακα της καμφοράς είναι περίπου 79% κατά βάρος. Συνεπώς, όσον αφορά την περιεκτικότητα σε άνθρακα στην τροφοδοσία, η καθαρή απόδοση μετατροπής άνθρακα-CNT ανέρχεται σε 61% κατά βάρος.

Υπάρχουν πολλές αναφορές σύνθεσης CNT μεγάλης κλίμακας αλλά οι περισσότερες από αυτές εκφράζουν την απόδοση είτε με βάση την παρατήρηση της TEM, είτε με βάση τα γραμμάρια που συντέθηκαν σε σχέση με τα γραμμάρια καταλύτη που χρησιμοποιήθηκαν (όπως και η διπλωματική στην οποία στηρίζεται η οικονομική ανάλυση των πειραμάτων CVD του εργαστηρίου). Από βιομηχανικής άποψης, η απόδοση του προϊόντος πρέπει να υπολογίζεται σε σχέση με την χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη και η βιβλιογραφία της CNT στερείται σε μεγάλο βαθμό τέτοιων ερευνών. Για να συγκριθεί η αποτελεσματικότητα της καμφοράς με εκείνη άλλων πηγών άνθρακα, πραγματοποιήθηκαν διεργασίες CVD μερικών υγρών πηγών στην ίδια διάταξη, υπό τις ίδιες συνθήκες.

Η διεργασία CVD με 12 g αιθανόλης και βενζολίου απέδωσαν περίπου 2g και 3g CNTs αντίστοιχα που είναι πολύ χαμηλότερες από τα πειράματα καμφοράς (6g) που προαναφέρθηκαν. Αυτό, βέβαια, είναι αμφισβητήσιμο γιατί κάθε πηγή έχει το δικό της σύνολο βέλτιστων συνθηκών καθώς η αιθανόλη ή το βενζόλιο δεν μπορούν να δώσουν τις καλύτερες αποδόσεις τους στις συνθήκες που προτιμώνται για την καμφορά.

Οι Montoro et al. διεξήγαγε μια συγκριτική μελέτη αρκετών αλκοολών και κετονών ως πηγές άνθρακα σε διεργασίες CNT με wafer ζεόλιθου εμποτισμένο με Mn σε 600 ° C. Η ακετόνη έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από την αιθανόλη. Αυτή η αναφορά είναι σύμφωνη με τα μέχρι τώρα αποτελέσματα ότι η καμφορά (μέλος της οικογένειας κετονών) είναι καλύτερη επιλογή.

Επιπλέον, οι Musso et al διερεύνησαν θερμικές αποσυνθέσεις καμφοράς, κυκλοεξανόλης και αιθανόλης στους 900 ° C χρησιμοποιώντας καταλύτη φεροκένιο και διαπίστωσαν ότι η καμφορά έδωσε την υψηλότερη απόδοση CNT με την καλύτερη κρυσταλλικότητα. Από την άλλη πλευρά, οι Das et al. μελέτησαν την επίδραση της πρώτης ύλης και των συνθηκών διεργασίας στη σύνθεση CNT από διάφορους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, χωρίς όμως να περιλαμβάνεται η καμφορά. Υπολόγισαν συστηματικά την απόδοση CNT σε σχέση με την πρώτη ύλη και διαπίστωσαν ότι η

απόδοση μετατροπής άνθρακα σε CNT κυμαινόταν εντός 20-39%. Σε αυτή την κλίμακα, η καμφορά βαθμολογείται πολύ ψηλά (61%).

Η υψηλή απόδοση παραγωγής CNT της καμφοράς ($C_{10}H_{16}O$) μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους παράγοντες.

(i) Ο τρόπος που είναι δομημένο το μορίο της καμφοράς προσφέρει ευκολία για το σχηματισμό CNTs.
(ii) Η διαδικασία ανάπτυξης CNT σε κάθε δακτύλιο οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης.
(iii) Οι πλούσιες σε άνθρακα πηγές έχουν δείξει υψηλότερες αποδόσεις CNT.
(iv) Η αφθονία του υδρογόνου και η παρουσία οξυγόνου στην καμφορά αποτελεί ένα συνδυασμό που εμποδίζει τον σχηματισμό οξειδίων του μετάλλου και άμορφου άνθρακα.

Πιο συγκεκριμένα, σε σύγκριση με τις συμβατικές πηγές για παραγωγή CNT όπως τα CH4, C2H4, C2H2, C6H6, η καμφορά ($C_{10}H_{16}O$) είναι πλούσια σε άνθρακα, πλούσια σε υδρογόνο και οξυγόνο. Θεωρείται ότι η δικυκλική δομή κλωβού παίζει σημαντικό ρόλο σε μια αποτελεσματική ανάπτυξη CNT. Η καμφορά που χρησιμοποιείται για την παραγωγή CNTs έχει ως δομικό στοιχείο εξαγωνικούς και πενταγωνικούς δακτυλίους άνθρακα.

Συχνά αναμειγνύεται μια μικρή ποσότητα αερίου υδρογόνου στο φέρον αέριο με σκοπό τη μείωση του μεταλλικού οξειδίου σε καταλύτη καθαρού μετάλλου. Η αφθονία του υδρογόνου στην καμφορά εξυπηρετεί σε μεγάλο βαθμό αυτόν τον σκοπό και εξαλείφει την ανάγκη για πρόσθετη ανάμιξη υδρογόνου στο φέρον αέριο. Επιπλέον, το άτομο οξυγόνου που υπάρχει στο μόριο καμφοράς βοηθάει στην οξείδωση του άμορφου άνθρακα επί τόπου, όπως προτείνεται από τους Maruyama et al.

Έτσι, κάθε άτομο καμφοράς έχει θετικό ρόλο στη σύνθεση του CNT. Ένας πιθανός μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs από την καμφορά αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 2003. Αργότερα, μια κινεζική ομάδα πραγματοποίησε φασματοσκοπία μάζας σε CVD βενζολίου και υποστήριξε την υπόθεση της ανάπτυξης CNT με βάση το σχήμα του δαχτυλιδιού.

Συγκεκριμένα, η διεργασία CVD με πηγή την καμφορά σε χαμηλή θερμοκρασία (650°C) αποκλείει την πιθανότητα αυθόρμητης (μη καταλυόμενης) αποσύνθεσης των ατμών καμφοράς στον αντιδραστήρα και καταλήγει σε CNT χωρίς άμορφο άνθρακα. Δεν υπάρχει ίχνος απόθεσης άνθρακα σε κανένα τμήμα του σωλήνα χαλαζία εκτός από την επιφάνια του ζεολίθου, όπως αυτό περιγράφεται στον έλεγχο των επιμέρους τμημάτων μετά την διεργασία.

5.2.2.1 Περιβαλλοντικά οφέλη από την καμφορά

Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών έχει διατυπώσει 12 αρχές που εξηγούν τι σημαίνει «πράσινη χημεία» σε πρακτική εφαρμογή. Η μείωση των αποβλήτων, η οικονομία χημικών στοιχείων και ατόμων, η ενεργειακή απόδοση και οι ανανεώσιμες πηγές είναι τα ζωτικά σημεία για μια βιομηχανική διαδικασία φιλική προς το περιβάλλον. Χρησιμοποιώντας αυτές τις αρχές ως πρωτόκολλο, γίνεται αξιολόγηση του κατά πόσο αυτή η χρήση καμφοράς είναι φιλική προς το περιβάλλον.

Είναι αδιαμφισβήτητο ότι όσο υψηλότερη είναι η απόδοση, τόσο λιγότερα είναι τα απόβλητα. Με την υψηλότερη απόδοση παραγωγής CNT, η καμφορά συμμορφώνεται σημαντικά με τον κανόνα μείωσης των αποβλήτων.

Επιπλέον, όπως εξηγήθηκε παραπάνω, κάθε άτομο καμφοράς παίζει θετικό ρόλο στη σύνθεση CNT, γεγονός που καταδεικνύει τη μέγιστη απόδοση μετατροπής άνθρακα-CNT. Αυτό είναι ένα καλό παράδειγμα της οικονομίας ατόμων.

Επιπλέον, λόγω της διαδικασίας CVD χαμηλής θερμοκρασίας και ατμοσφαιρικής πίεσης, η ενεργειακή απαίτηση αυτής της τεχνικής είναι πολύ χαμηλή (σε σύγκριση με τις διαδικασίες χαμηλής πίεσης ή υψηλής θερμοκρασίας), καθιστώντας την μια ενεργειακά αποδοτική μέθοδο.

Τέλος, η κύρια πρώτη ύλη (καμφορά) που είναι ένα αγροτικό προϊόν, είναι απολύτως ανανεώσιμη, οπότε δεν υπάρχει κίνδυνος να εξαντληθεί σαν φυσικός πόρος.

Συμπερασματικά, η τεχνική σύνθεσης CNT με βάση καμφορά βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στις αρχές της πράσινης χημείας προσελκύοντας την προσοχή των "πράσινων βιομηχανιών".

5.3 Παραγωγή βιομηχανικής κλίμακας

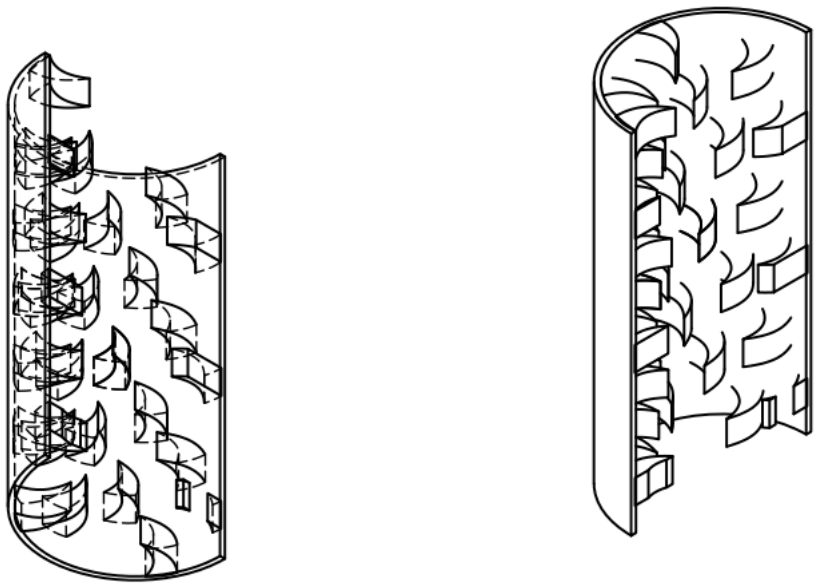
5.3.1 Γεωμετρία CVD αντιδραστήρα συνεχούς έργου

Ο φούρνος περιστρεφόμενου σωλήνα είναι τοποθετημένος με μια ελαφριά κλίση και θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία στόχο. Ταυτόχρονα, στο σύστημα τροφοδοτείται αδρανές αέριο από τις δύο παροχές φέροντος αερίου (άνω και κάτω άκρο του σωλήνα) για να εξασφαλίζεται η αδράνεια στο σύστημα. Για να διατηρηθεί η πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου χονδρικά σε επίπεδα ατμοσφαιρικής, υπάρχει τοποθετημένη μια θύρα εξαερισμού στο κάτω άκρο του σωλήνα χαλαζία. Την στιγμή που ξεκινάει η παροχή άνθρακα ξεκινά και η παροχή του καταλύτη στον αντιδραστήρα από την ειδικά διαμορφωμένη προεξοχή στο άνω άκρο σε ατμοσφαιρική πίεση.

Συγκεκριμένα, η πηγή άνθρακα τροφοδοτεί συνεχώς το άνω άκρο του σωλήνα χαλαζία μέσω της παροχής του αζώτου. Η διαλυτοποιημένη πηγή άνθρακα ατμοποιείται και συνδέεται με την παροχή του αζώτου, κοντά στην είσοδό του στο σύστημα, με ένα σωλήνα κατά μήκος του οποίου η θερμοκρασία παραμένει σταθερά στους 300°C με τη λειτουργία ενός θερμαντήρα τοποθετημένου γύρω από την εξωτερική περιφέρεια του σωλήνα. Αυτό γίνεται για να παρεμποδιστεί το φράξιμο του σωλήνα εισαγωγής της πηγής άνθρακα που προκαλείται από την υγροποίηση ή στερεοποίηση των ατμών στον σωλήνα και θα είχε ως αποτέλεσμα απώλειες στην παροχή άνθρακα. Επιπλέον, αυτή η διάταξη διευκολύνει τη συνεχή λειτουργία της συσκευής.

Μετά το πέρας της διεργασίας ο εμπλουτισμένος με CNTs καταλύτης αφού περνάει μέσα από τη θερμαινόμενη περιοχή του περιστρεφόμενου σωλήνα χαλαζία, συλλέγεται εξερχόμενος από το σωλήνα από την ειδικά διαμορφωμένη οπή. Ο ιδανικός χρόνος θερμικής επεξεργασίας υπολογίζεται με βάση τις παραμέτρους του συστήματος. Συγκεκριμένα αυτοί οι παράμετροι αφορούν τη γωνία κλίσης, την ταχύτητα περιστροφής και το μήκος του σωλήνα εργασίας, καθώς και από τις ιδιότητες ροής του υλικού που παρέχεται.

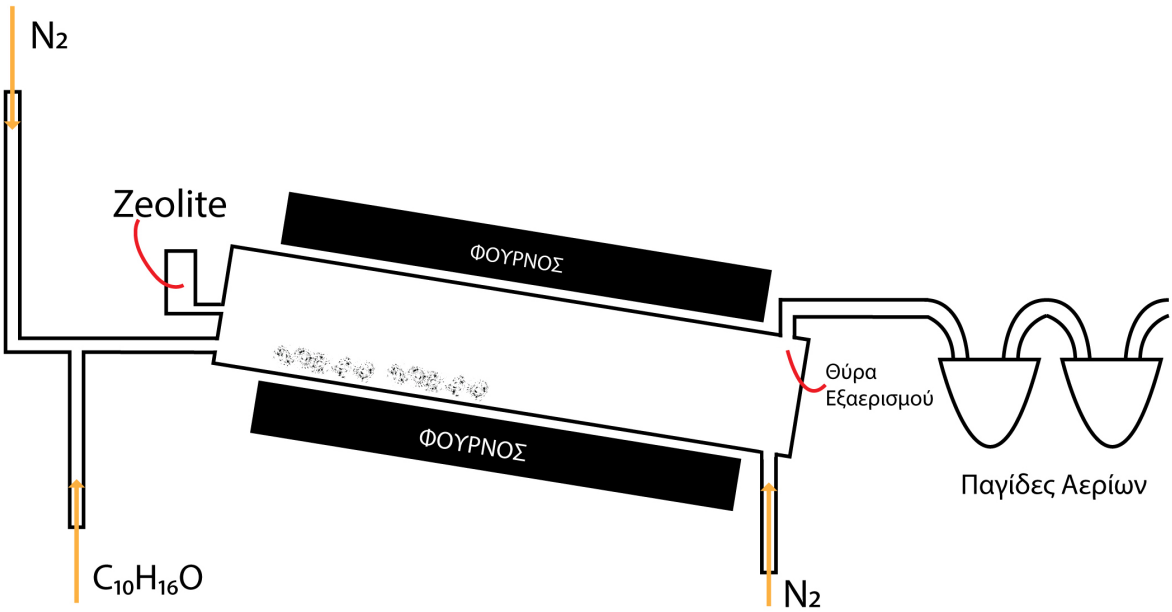
Επιπρόσθετα, το εσωτερικό του σωλήνα χαλαζία περιλαμβάνει μικρές προεξοχές κατά μήκος του θερμαινόμενου μέρους του έτσι ώστε κατά την περιστροφή να παρασύρει το υπόστρωμα και να το απελευθερώνει από ύψος μέσα στον σωλήνα, επιτυγχάνοντας συνεχή επαφή όλης της ποσότητάς του με την πηγή άνθρακα, αυξάνοντας έτσι την επιφάνεια αντίδρασης κάθε χρονική στιγμή άρα και την απόδοση της διεργασίας.



Εικόνα 6 – Τρισδιάστατη απεικόνιση της τομής του σωλήνα χαλαζία

Ανάλογα με τη διεργασία, το παρεχόμενο υλικό και την απαιτούμενη μέγιστη θερμοκρασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σωλήνες από υλικά όπως κεραμικά ή μέταλλα. Αυτός ο φούρνος περιστρεφόμενου σωλήνα είναι εξαιρετικά προσαρμόσιμος σε διαφορετικές διεργασίες.

[**30**] [**29**]



Διάγραμμα ροής 7 - Περιστροφικός CVD αντιδραστήρας συνεχούς έργου

5.3.2 Προετοιμασία ζεόλιθου

Για την προετοιμασία του υποστρώματος ζεολίθου, χρησιμοποιούνται 13,5 g νιτρικού σιδήρου (IN) και 6 g τετραένυδρου οξικού κοβαλτίου (CA) τα οποία διαλύονται σε 0,3L νερού. Ως ανόργανο υλικό βάσης χρησιμοποιούνται 5 g σκόνης ζεολίθου (ζεόλιθος τύπου Y, 1 μm έως 2 μm) τα οποία προστίθενται στο υδατικό διάλυμα. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρεται σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά και κατόπιν θερμαίνεται με σκοπό να απομακρυνθεί μέσω εξάτμισης το νερό, τέλος, ολοκληρώνεται με λεπτή κονιοποίηση.

Το Co είναι απαραίτητο για το σχηματισμό MWCNTs καλής ποιότητας, ενώ το Fe είναι υπεύθυνο για το πάχος των σωλήνων.

Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται 8 φορές (8 παρτίδες) για την παρασκευή 196 g Fe-Co-zeolite [**30**].

5.3.3 Προετοιμασία καμφοράς

Η καμφορά που χρησιμοποιείται έχει τη μορφή σκόνης με καθαρότητα 96%, διάμετρο 1 μm έως 100 μm και αποτελεί την πηγή άνθρακα. Στην πειραματική διαδικασία που μελετάται χρησιμοποιήθηκαν 1568 g καμφοράς.

Η καμφορά τοποθετείται με αλκοόλη σε διάλυμα 1:1 σε σφαιρική φιάλη και θερμαίνεται σε εναν μανδύα θέρμανσης σχηματίζοντας τον επιθυμητό ατμό που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα. Παρέχοντας την καμφορά διαλυμένη σε αλκοόλη, μπορεί να πραγματοποιηθεί μια πιο σταθερή παροχή ατμών στον θάλαμο. Ετσι, με αναλογία 1:1 διαλυτοποιούνται στα 1568g καμφοράς σε 1568ml αιθανόλης [**30**].

5.3.4 Πειραματική διαδικασία

Ο περιστροφικός αντιδραστήρας CVD συνεχούς έργου επιλέγεται να λειτουργεί σε θερμοκρασία 650°C έχοντας την παροχή του αζώτου ανοιχτή για να υπάρχει αδράνεια στο σύστημα. Η γωνία κλίσης του φούρνου ρυθμίζεται στις 5° και θέρμανση της καμφοράς στο θάλαμο εξάτμισης στους 230 °C. Αφού ρυθμιστεί η θερμοκρασία εντός του φούρνου, ξεκινάει η τροφοδοσία φέροντος αερίου N_2 σε συνολική παροχή 8,6 L/min και από τις δύο βαλβίδες. Στο εσωτερικό του θαλάμου για να διατηρείται η ατμοσφαιρική πίεση γίνεται άνοιγμα της θύρας εξαερισμού, η οποία στη συνέχεια συνδέεται με 2 πλυντρίδες αιθανόλης. Επιπλέον, ο σωλήνας παροχής καμφοράς διατηρείται σε θερμοκρασία 300 °C ή υψηλότερη καθ'όλο το μήκος του με τη λειτουργία ενός θερμαντήρα τοποθετημένου περιφερειακά γύρω από την εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα.

Ο σωλήνας χαλαζία περιστρέφεται με 0,25 rpm για τη διάρκεια 1 ώρας, ενώ η ατμοποιημένη καμφορά 252 gr τροφοδοτείται συνεχώς απο τη θύρα παροχής της πηγής άνθρακα μαζί με το φέρον αέριο και ταυτόχρονα ξεκινά και η παροχή του ζεόλιθου στο σύστημα.

Μετά από διάστημα 5 min από την είσοδό του, ο ζεόλιθος όντας πλέον εμπλουτισμένος με CNTs φτάνει στο κάτω άκρο του σωλήνα και αρχίζει να πέφτει στην μονάδα ανάκτησης από την ειδικά σχεδιασμένη οπή [**30**].

5.4 Βασικός εξοπισμός της διεργασίας

5.4.1 Βασικός εξοπλισμός- Τεχνικά χαρακτηριστικά

Ο βασικός εξοπλισμός της χημικής εναπόθεσης ατμών που επιλέχθηκε περιλαμβάνει τον εξοπλισμό για την σύνθεση του καταλύτη, την εξάτμιση της πηγής άνθρακα και την λειτουργία του CVD. Για την σύνθεση του καταλύτη απαιτείται ένα λουτρό υπερήχων και ένας μαγνητικός αναδευτήρας θερμής πλάκας. Για την εξάτμιση της πηγής άνθρακα χρησιμοποιείται μια θήκη θέρμανσης για σφαιρική φιάλη και μια ταινία θέρμανσης για την κάλυψη του σωλήνα μεταφοράς του ατμού στον αντιδραστήρα. Για την λειτουργία του φούρνου απαιτείται η ύπαρξη δύο ροομέτρων με ένδειξη της πίεσης, δύο παγίδες αερίων καθώς και μια ντουλάπα αποθήκευσης αερίων.

Μετά από έρευνα αγοράς το λουτρό υπερήχων που επιλέχθηκε είναι το Elma Elmasonic S Ultrasonic cleaner S40 με χωρητικότητα 4,25 L και ισχύ 140 w και ο μαγνητικός αναδευτήρας είναι ο Witeg Wisd Magnetic Stirrer MS-MP με ισχύ 20w.

Η ταινία θέρμανσης είναι της εταιρίας SAF το μοντέλο KM-HT-G που είναι 1m με ισχύ 200w και η θήκη θέρμανσης το μοντέλο KM-G της ίδιας εταιρίας με ικανότητα θέρμανσης 2L και ισχύ 600w.

Τα ροόμετρα που επιλέχθηκαν είναι της εταιρίας HONGQI με δυνατότητα ελέγχου ροής, οι παγίδες αερίων της εταιρίας Woulff με τρείς λαιμούς και 1L χωρητικότητα και η ντουλάπα αποθήκευσης αερίων είναι η Asecos G line.

Το βασικότερο στοιχείο του εξοπλισμού είναι ο φούρνος καθώς είναι αυτός που με την ιδιαίτερη διάταξή του προσφέρει συνεχή λειτουργία και αύξηση παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα. Ο φούρνος που επιλέχθηκε για την βιομηχανική παραγωγή MWCNTs ειναι το μοντέλο Rotary Tube Furnace for Continuous Processes 1100°C RSRC 120-1000/11/P470 της εταιρίας Nabertherm. Οι φούρνοι περιστροφικών σωλήνων RSRC είναι κατάλληλοι για διεργασίες όπου το υλικό που παρέχεται στο σύστημα θερμαίνεται για μικρό χρονικό διάστημα.

Σε ότι αφορά τα τεχνικά του χαρακτηριστικά η ισχύς του αντιδραστήρα είναι 9,3 kw και η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει είναι 1100 ^{o}C. Ο σωλήνας χαλαζία έχει συνολικό μήκος 2,04m και διάμετρο 0,11m με το θερμαινόμενο μήκος του σωλήνα να φτάνει το 1m. Τόσο το περίβλημα όσο και οι συνδέσεις είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα.

Εικόνα 7 - Προτεινόμενος αντιδραστήρας CVD

Ο αντιδραστήρας ακόμη περιλαμβάνει:

- Έλεγχο τριών ζωνών για τη βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας
- Μονάδα ένδειξης θερμοκρασίας στον σωλήνα με μέτρηση μέσω πρόσθετου θερμοστοιχείου
- Διαφορετικά συστήματα αερίων με δυνατότητα παροχής σε αντιρροή (σε συνδυασμό με το σύστημα τροφοδοσίας)
- Βαλβίδα ελέγχου στην έξοδο αερίου που αποκλείει τη διείσδυση ψευδούς αέρα
- Σχεδιασμός κενού, μέχρι 0,01 mbar ανάλογα με την εφαρμοζόμενη αντλία
- Σύστημα συνεχούς τροφοδοσίας, με δυνατότητα λειτουργίας σε ατμόσφαιρα αερίου ή κενό, αποτελούμενο από:
  1)Χωνί από ανοξείδωτο ατσάλι με ηλεκτρική γεννήτρια κραδασμών για τη βελτιστοποίηση της τροφοδοσίας του υλικού στον σωλήνα.
  2)Ηλεκτρικό κοχλία μεταφοράς στην είσοδο του σωλήνα με βήμα 10,20 ή 40 mm και ρυθμιζόμενη ταχύτητα μεταξύ 0,28 και 6 περιστροφών ανά λεπτό.
  3)Φιάλη συλλογής από εργαστηριακό γυαλί στην έξοδο του σωλήνα εργασίας
- Μονάδα ψηφιακής ένδειξης για τη γωνία κλίσης του φούρνου
- Ηλεκτρικό ρυθμιστή της γωνίας κλίσης
- Χειριστήρια για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και τον έλεγχο συνδέσεων όπως και η ταχύτητα του κοχλία, η ταχύτητα του σωλήνα και της γεννήτριας κραδασμών κα.

Ο συγκεκριμένος φούρνος επιλέχθηκε γιατί είναι ο πλησιέστερος που βρέθηκε στην αγορά από άποψη σχεδιασμού και λειτουργίας με τον φούρνο που προτείνεται για την βιομηχανία. Οι αλλαγές που απαιτούνται αφορούν το μέγεθός του σωλήνα άρα και του φούρνου. Η εταιρία αυτή παρέχει την δυνατότητα στους πελάτες της να αγοράσουν διατάξεις οι οποίες θα έχουν τα τεχνικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται για την κάλυψη των αναγκών της δικής τους παραγωγής. Με δεδομένο ότι ο φούρνος χρειάζεται 3 διαφοροποιήσεις για να προσομοιώσει την λειτουργία του αντιδραστήρα της Meijo, η διαφορά στην τιμή θα υπολογιστεί προσθέτοντας ένα ποσοστό της τάξης του 3-4% επί της αρχικής τιμής για κάθε διαφοροποίηση. Το επιπλέον ποσό προβλέπεται να καλύψει τόσο το κόστος κατασκευής όσο και την απαραίτητη τεχνική μελέτη. Η παραπάνω τεχνική πρόβλεψης κόστους δεν προκύπτει από ακριβή δεδομένα της αγοράς, όμως χρησιμοποιήθηκε επειδή αποτελεί συνήθη τακτική της βιομηχανίας. Οι αλλαγές αφορούν την διάμετρο του σωλήνα χαλαζία από 0,11 σε 0,25m, την πρόβλεψη για μία οπή στο κάτω άκρο του σωλήνα στο οποίο θα παραλαμβάνεται το προιόν καθώς και την δημιουργία μιας βαλβίδας εκτόνωσης στο κάτω άκρο του αντιδραστήρα.

5.4.2 Κοστος βασικού εξοπλισμού

Το κόστος της αγοράς του βασικού εξοπλισμού για την παραγωγή νανοσωλήνων σε βιομηχανική κλίμακα παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα με δεδομένα του έτους 2019, στα οποία συμπεριλαμβάνονται το κόστος των μεταφορικών και του ΦΠΑ (+24% ή +19% ανάλογα με την αγορά)

Πίνακας 15 - Κόστος βασικού εξοπλισμού

Εξοπλισμός	Κόστος (€)
Φούρνος Nabertherm	21.373,86
Λουτρό υπερήχων Elma	833
Μαγνητικός αναδευτήρας Witeg	438,75
Ταινία θέρμανσης SAF	125,40
Θήκη θέρμανσης SAF	409,36
Σύστημα ελέγχου ροών HONGQI	400
Πλυντρίδες Woulff	19,76
Ντουλάπα Asecos G line	2.521
Σύνολο	26.121,13

5.5 Κοστολόγηση της διεργασίας

Η κοστολόγηση της διεργασίας που παρουσιάζεται βασίζεται στην δομή και την ανάλυση κόστους που έχει παρουσιαστεί στο κεφάλαιο 3 με σκοπό το τελικό κόστος να είναι συγκρίσιμο. Αρχικά, ο φορέας κόστους είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, οι παραδοχές είναι οι ίδιες και η διεργασία που κοστολογείται αφορά την βιομηχανική παραγωγή της εταιρίας Meijo Nano Carbon Co. Ltd.

5.5.1 Σταθερό κόστος

Τα στοιχεία της διεργασίας που δίνονται αφορούν 1 ώρα παραγωγής, δηλαδή τα κόστη θα υπολογιστούν τελικά σε €/h και σε €/g. Με τις εργάσιμες ημέρες να έχουν 8 ώρες και τις παραδοχές που έγιναν για το κόστος του ρεύματος και του νερού συνεχίζουν να ισχύουν.

5.5.1.1 Υπολογισμός κόστους προσωπικού

Οι ανάγκες της συγκεκριμένης παραγωγής απαιτεί την παρουσία 2 τουλάχιστον ατόμων εκ των οποίων το ένα ειδικευμένο.

Με κόστος ανά άτομο 750 €/μήνα, το συνολικό κόστος προσωπικού φτάνει στα 21.000 €/y. Με την παραδοχή ότι οι εργάσιμες είναι 255 ημέρες, το κόστος του προσωπικού καταλήγει να είναι 82,35€/day, δηλαδή 10,29 €/h.

5.5.1.2 Υπολογισμός κόστους συντήρησης

Με την ίδια παραδοχή όπως στο κεφάλαιο 4, ότι το ποσοστό του κόστους συντήρησης είναι 5% της αγοραστικής αξίας του μηχανολογικού εξοπλισμού κάθε χρόνο, για τη συντήρηση προκύπτει ένα κόστος της τάξεως των 1.179 €/y, δηλαδή 4,62 €/day ή ή 0,58 €/h.

5.5.1.3 Υπολογισμός κόστους αποσβέσεων

Θεωρείται ότι ο φούρνος αποσβένεται σε 5 χρόνια και ο υπόλοιπος εξοπλισμός σε 10 χρόνια με ποσοστά επιβάρυνσης 20% και 10% ανά χρόνο αντίστοιχα.

Πίνακας 16 - Αποσβέσεις μηχανολογικού εξοπλισμού

Αποσβέσεις	€/(30min)
Φούρνος	2,1
Λοιπά πάγια	0,12
Σύνολο	**2,22**

5.5.2 Μεταβλητό κόστος

5.5.2.1 Κόστος λειτουργίας βασικού εξοπλισμού

Ο εξοπλισμός του CVD κατά την παραγωγή των νανοσωλήνων καθώς και οι διαδικασίες προετοιμασίας των αντιδραστηρίων έχουν ένα κόστος λειτουργίας από την καταναλισκόμενη ενέργεια ανάλογα με την ισχύ του κάθε μηχανήματος καθώς και κάποια αναλώσιμα όπως σφαιρικές φιάλες, ποτήρια ζέσεως, γάντια, ογκομετρικές φιάλες κ.α. τα οποία κοστολογούνται στον παρακάτω πίνακα. Το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας παραμένει 0,85 €/kwh και ο φούρνος ξεκινά να θερμαίνεται 20min πριν την αρχή της παραγωγής.

Πίνακας 17 – Λειτουργικό κόστος βασικού εξοπλισμού

Κόστος λειτουργίας	Ισχύς (kw)	Χρόνος λειτουργίας (h)	Κόστος (€/h)
Φούρνος	9,3	1,33	10,51
Λουτρό υπερήχων	0,14	0,17	0,02
Μαγνητικός αναδευτήρας	0,02	0,5	0,01
Ταινία θέρμανσης	0,2	1	0,17
Θήκη θέρμανσης	0,6	1,33	0,68
Αναλώσιμα			0,49
Σύνολο			11,88

5.5.2.2 Κόστος πρώτων υλών

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ποσότητες των πρώτων υλών που καταναλώνονται ανά ώρα παραγωγής CNTs, οι τιμές αυτών στην αγορά καθώς και το τελικό κόστος που επιβαρύνει την παραγόμενη ποσότητα με βάση την χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη.

Πίνακας 18 – Κόστος πρώτων υλών

Πρώτη ύλη	Ποσότητα (g ή ml / h)	Τιμή πρώτης ύλης (€/g ή ml)	Κόστος (€/h)
Ζεόλιθος	40	0,68	27,2
Fe	108	0,09	9,72
Co	48	0,24	11,52

Καμφορά	1.568	0,01	15,68
Αιθανόλη	2.168	0,02	43,36
Αζωτο	0,69	0,00086	0,0006
Σύνολο			**107,48**

5.6 Συνολικό κόστος MWCNTs στην βιομηχανία

Το συνολικό κόστος ανά γραμμάριο MWCNTs υπολογίζεται προσθέτοντας όλα τα επιμέρους κόστη της διεργασίας και διαιρώντας τα με την παραγόμενη ποσότητα.

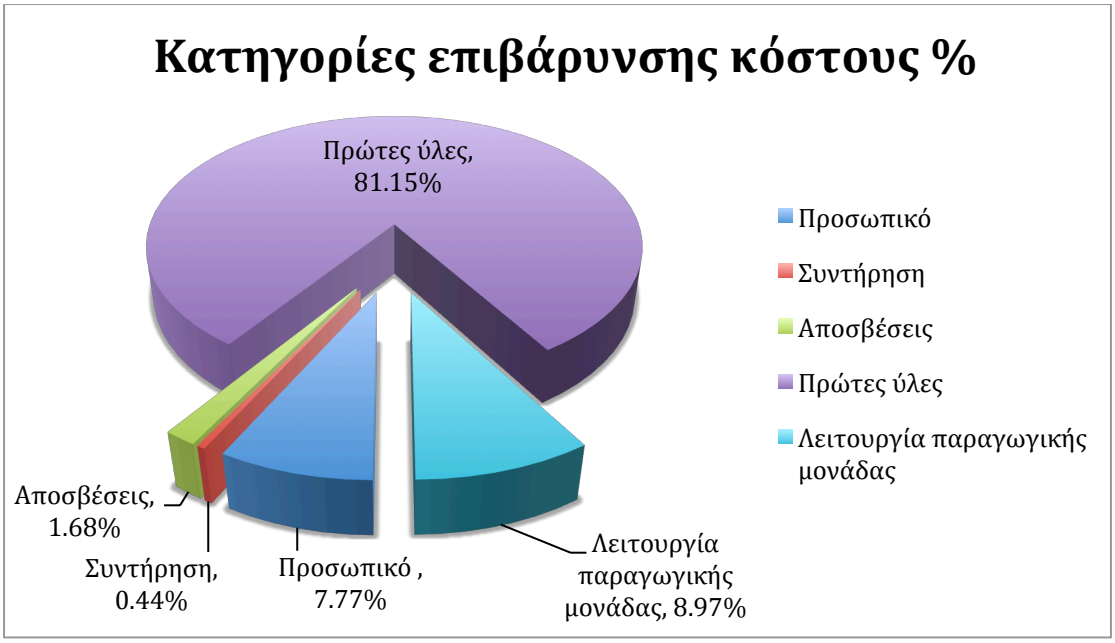
Κόστος(€/g) = (πάγιο+μεταβαλλόμενο)(€) /παραγόμενη ποσότητα (g)

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε μία ώρα διεργασίας παράχθηκαν 1.200g MWCNTs και το άθροισμα του κόστους όπως υπολογίστηκε είναι 132,45€. Το κόστος καθαρισμού δεν συμπεριλαμβάνεται καθώς οι νανοσωλήνες ανθρακα που αναπτύχθηκαν έχουν καθαρότητα μεγαλύτερη από 90% και συνεπώς είναι εμπορεύσιμοι ως έχουν.

Τότε το συνολικό κόστος ανά γραμμάριο προκύπτει στα 0,11€/g δηλαδή 110€/kg, πολύ κοντά και στην βιβλιογραφία που υποθέτει την τιμή των MWCNTs μετά από αυτή τη παραγωγική διαδικασία να είναι κοντά στα 100$/kg [**16**].

Πίνακας 19 - Κόστος ανάπτυξης MWCNTs στη βιομηχανία και ποσοστιαία επιβάρυνση ανά κατηγορία

Κατηγορία κόστους	Κόστος ×(10^{-2})€/g	Ποσοστό επιβάρυνσης %
Πάγια		
Προσωπικό	0,86	7,77%
Συντήρηση	0,05	0,44%
Αποσβέσεις	0,19	1,68%
Λειτουργικά		
Αντιδραστήρια	8,96	81,15%
Λειτουργία μηχανημάτων	0,99	8,97%
Σύνολο	11,05	100%



Διάγραμμα 6 – Κόστος ανάπτυξης MWCNTs με ποσοστά επιβάρυνσης

Το κόστος της καμφοράς θεωρήθηκε ότι είναι περίπου 10 €/kg όπως ορίζει η βιβλιογραφία. Μετά από έρευνα αγοράς όμως όπως έγινε και στα υπόλοιπα αντιδραστήρια, η χαμηλότερη τιμή που βρέθηκε είναι 29,28 €/kg. Αυτό θα επιβάρυνε το τελικό προϊόν περίπου 30€ δηλαδή στα 1.200g που παράγονται την ώρα, θα υπήρχε μια επιβάρυνση 2,96 €/kg νανοσωλήνων.

5.7 Σύγκριση μεθόδων ανάπτυξης SWCNTs

Οπως η ανάπτυξη των MWCNTs έχει διαφοροποιήσεις ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής που ακολουθείται, έτσι διαφέρει και η ανάπτυξη SWCNTs στην βιομηχανία ανάλογα με την μέθοδο.

Ανάλογα με την διεργασία που ακολουθείται στη βιομηχανική παραγωγή επιτρέπεται η σύγκριση των μεθόδων με βάση το τελικό κόστος του προϊόντος. Οι μέθοδοι που συγκρίνονται είναι η τεχνική εκκένωσης τόξου (Arc), η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) και η μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPCo).

Για όλες τις διεργασίες που διερευνώνται, υπάρχουν τέσσερα βήματα επεξεργασίας: σύνθεση, καθαρισμός, επιθεώρηση και συσκευασία.

Για να γίνει η σύγκριση μεταξύ των τριών μεθόδων έπρεπε να υπάρξει ένας κοινός στόχος παραγωγής. Αυτός ορίστηκε από τους αναλυτές στα 10 kg/year.

Παίρνοντας ως παραδοχή ότι οι εργάσιμες ημέρες είναι 365 με 8 ώρες κάθε μέρα και ο ρυθμός παραγωγής είναι 0,81 g/h, 0,0098 g/h και 0,45g/h αντίστοιχα, απαιτούνται 101 γραμμές παραγωγής Arc, 433 γραμμές παραγωγής CVD και μόλις 9 γραμμές παραγωγής HiPco για να επιτευχθεί ο τελικός στόχος. Το πλήθος των παραγωγικών γραμμών των μεθόδων Arc και CVD είναι απαγορευτικό για πρόταση κλιμάκωσης των διαδικασιών. Έτσι, αν ένα σχήμα θα μπορούσε να προταθεί σαν λύση της κλιμάκωσης της βιομηχανίας θα ήταν αυτό της HiPco.

Αρχικά, ο ρυθμός ανάπτυξης SWCNTs της κάθε τεχνικής παρουσιάζεται στον παρακάτω πίκανα δηλώνοντας τις γραμμές παραγωγής που χρειάζεται για να επιτευχθεί.

Πίνακας 20 - Ρυθμοί σύνθεσης SWCNTs και απαίτηση παραγωγής ανά διεργασία

Τεχνική	Ρυθμός	Γραμμές παραγωγής
Arc	0,081 g/h	101
CVD	0,0098 g/h	433
HiPCo	0,45 g/h	9

Φαίνεται έτσι ξεκάθαρα η υπεροχή της HiPCo στην ποσότητα παραγόμενων νανοσωλήνων που δείχνει και το πλεονέκτημα της συνεχούς παραγωγής σε σχέση με τους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

5.7.1 Συνθήκες αντίδρασης

Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε είναι αντίστοιχα 1)0,8g , 2)0,08 g και 3) 3,763 g/h.

Η απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης αντιπροσωπεύει την ποσότητα του προϊόντος άνθρακα διαιρούμενη με τη συνολική ποσότητα άνθρακα που εισέρχεται στο σύστημα σε κάθε διεργασία και είναι 1)4,5% , 2)2,95% και 3)0,08%. Από την απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης παρατηρείται ότι υπερέχει η Arc, ακολουθεί CVD και τελευταία έρχεται η HiPCo.

Η απόδοση του προϊόντος σύνθεσης αντιπροσωπεύει τη σχετική ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα που αναμένεται να παραχθεί από τον μετατρεπόμενο άνθρακα και είναι 60%, 70% και 97% αντίστοιχα, με την HiPCo πιο αποδοτική σε σχέση με την CVD και οι δύο πρώτες σε σχέση με την Arc.

Η απόδοση καθαρισμού υποδεικνύει το ποσοστό των SWCNTs απομένουν μετά τον καθαρισμό από το παραχθέν προϊόν που δημιουργήθηκε στο βήμα της σύνθεσης. Οι αποδόσεις καθαρισμού είναι 70%, 90% και 90% αντιστοίχως, με τις μεγαλύτερες απώλειες να επιβαρύνουν την Arc, η οποία χάνει στον καθαρισμό το 30% του παραγόμενου προϊόντος. Η απόδοση καθαρισμού εξαρτάται από την ποιότητα του υλικού εισροής και των συνθέσεων καταλύτη για κάθε μέθοδο σύνθεσης.

Στη συνέχεια παρατείθεται αναλυτικά το κόστος με την μορφή ποσοστών επιβάρυνσης στην τελική τιμή των SWCNTs για κάθε μία από τις διεργασίες.

Πίνακας 21 - Ποσοστά επιβάρυνσης ανά κατηγορία κόστους

	Arc $1906/g SWCNTs	CVD $1706/g SWCNTs	HiPco $485/g
Σύνθεση	67.20%	79.60%	30.20%
Φίλτρανση	24.60%	14.30%	49.60%
Επεξεργασία με οξύ	4.40%	2.60%	8.70%
Επιθεώρηση	2.40%	2.70%	8.90%

Λουτρό υπερήχων	1.20%	0.70%	2.40%
Συσκευασία	0.10%	0.10%	0.20%

Πίνακας 22 - Ποσοστά επιβάρυνσης ανά κατηγορία για την κάθε διεργασία

	Arc $1906/g SWCNTs	**CVD $1706/g SWCNTs**	**HiPco $485/g**
Εργατικό κόστος	45.60%	38.40%	30.90%
Πάγια κόστη	18.20%	15.40%	12.40%
Απόσβεση εξοπλισμού	14.60%	27%	23.30%
Πρώτη ύλη	12%	4.20%	15.20%
Εργαλεία	4%	7.10%	7.10%
Βοηθητικός εξοπλισμός	1.60%	2.90%	2.90%
Λειτουργικός εξοπλισμός	1.30%	1.50%	5.20%
Κόστη κτιριακών εγκαταστάσεων	1%	0.10%	0.20%
Κόστος συντήρησης	0.80%	1.40%	1.40%
Ενέργεια	0.50%	1.40%	0.80%
Κόστος εγκατάστασης	0.30%	0.60%	0.60%

Υπάρχει η δυνατότητα να εντοπιστούν και να αναλυθούν όσο είναι δυνατόν, οι βασικοί πυλώνες κόστους που επιβαρύνουν την παραγωγή SWCNTs, υπολογίζοντας το ακριβές ποσό σε €/g ή ακόμη και κάποια βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά του κάθε συστήματος.

Για παράδειγμα, με βάση τον πίνακα 16, μπορεί να υπολογισθεί ο μέσος όρος της ισχύος του βασικού εξοπλισμού ανά γραμμή με την παραδοχή ότι το κόστος κατανάλωσης ρεύματος είναι 0,1$/kWh.

Γίνεται η υπόθεση ότι η ηλεκτρική ενέργεια στις ΗΠΑ για τη βιομηχανία αποτελείται από ένα μείγμα ενέργειας από άνθρακα (49,0%), φυσικό αέριο (20,0%), πυρηνική ενέργεια (19,4%) και υδροηλεκτρική ενέργεια (7,0%).

Τότε η κατανάλωση της κάθε μίας γραμμής HiPCo ορίζεται ως εξής:

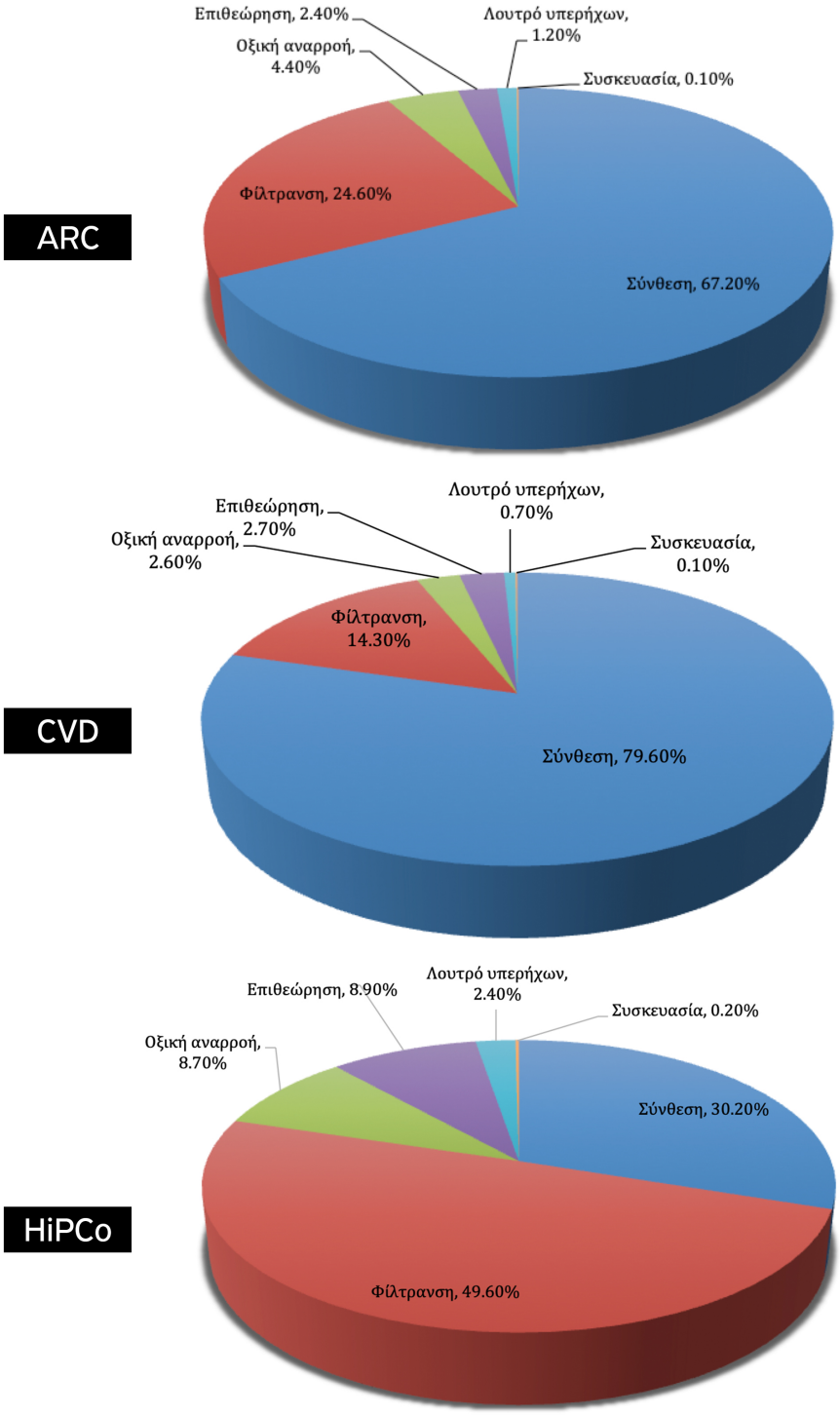
- Κκατ(kWh)= 0,8*Price($/g)/[Ke($/kWh)*9]

όπου Κκατ: κατανάλωση ανά μονάδα παραγωγής, Price: κόστος των SWCNTs, Κe: κόστος ηλεκτρικής ενέργειας με αναγωγή σε μία μονάδα από τις 9 και συντελεστή ενεργειακής επιβάρυνσης 0,8.

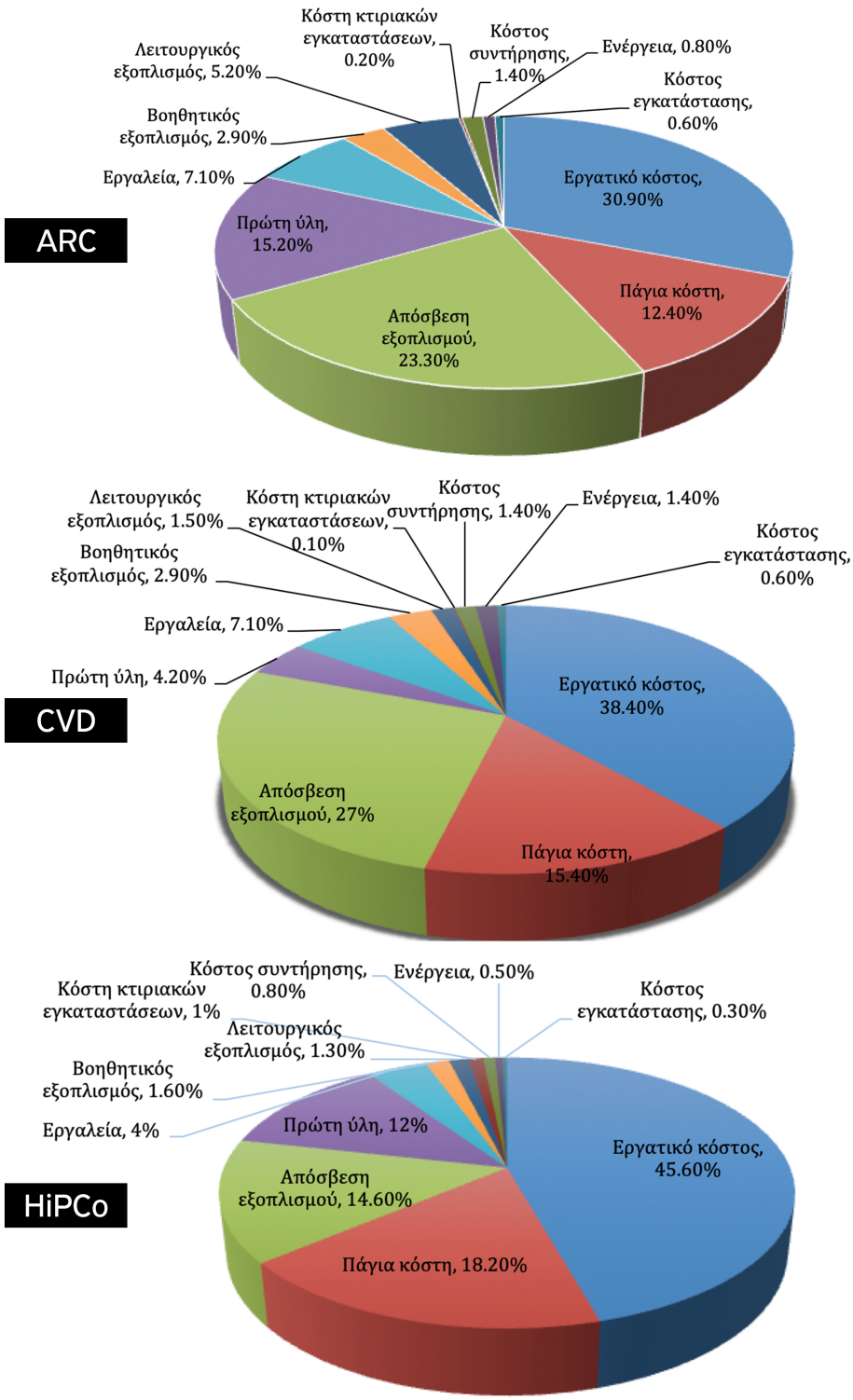
Δηλαδή σε κάθε γραμμή παραγωγής HiPco γίνεται κατανάλωση ενέργειας 431,1 kWh για την παραγωγή 1g SWCNTs και με 8 ώρες λειτουργία η ισχύς των μηχανημάτων υπολογίζεται στα 53kw/g.

Παρά το γεγονός ότι οι δύο από τις τρεις μεθόδους που κοστολογούνται είναι απίθανο να πραγματοποιηθούν, η σύγκριση του κόστους παραγωγής γίνεται σε θεωρητικό επίπεδο με βάση την βιβλιογραφία, όπως παρουσιάζεται στα διαγράμμα τύπου πίτα στη συνέχεια και προκύπτει ότι για την παραγωγή ενός γραμμαρίου μονού τοιχώματος νανοσωλήνων η πιο οικονομική μέθοδος είναι αυτή της μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPCo) με κόστος 485 €/g. Ακολουθεί η παραγωγή με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) με κόστος 1.706 €/g και τελευταία έρχεται η μέθοδος εκκένωσης τόξου (Arc) με 1906 €/g [**12**].

Ακολουθούν, τα συγκριτικά διαγράμματα για το κόστος ανά τομέα κάθε μεθόδου.



Διάγραμμα 7 - Σύγκριση των ποσοστών επιβάρυνσης της κάθε διεργασίας [12]



Διάγραμμα 8 - Σύγκριση των ποσοστών επιβάρυνσης του λειτουργικού κόστους [12]

Συμπεράσματα

Κατά τη διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας κατέστη σαφές ότι η ολοένα και αυξανόμενη ζήτηση σε νανοσωλήνες άνθρακα οδηγεί τις μεγάλες βιομηχανίες στην ανάγκη να βρουν νέες λύσεις για την αύξηση της παραγωγικότητας και τη μείωση των τιμών τους. Αυτό επιτυγχάνεται με πολλούς τρόπους. Αρχικά, αυτό καθίσταται εφικτό με την έρευνα νέων μεθόδων παραγωγής και την ανάπτυξη των ήδη υπαρχόντων με σκοπό την αύξηση της δυναμικότητας της παραγωγής για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα υψηλής καθαρότητας. Επιπλέον, η μείωση των τιμών μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση πηγών άνθρακα και καταλυτών, ο συνδυασμός των οποίων έχει μεγάλη απόδοση κατά τη διεργασία ενώ ταυτόχρονα έχουν χαμηλό κόστος απόκτησης.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσέγγιση κόστους παραγωγής των νανοσωλήνων άνθρακα που έγινε για τη βιομηχανία έδειξε ένα πολύ χαμηλό κοστολόγιο σε σχέση με αυτό του εργαστήριου.

Αυτό οφείλεται αρχικά στους διαφορετικούς αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν. Μπορεί η αρχή λειτουργίας των αντιδραστήρων CVD να ήταν η ίδια αλλά ο αντιδραστήρας συνεχούς έργου μπορούσε να παράγει πολύ περισσότερο προϊόν ανά ώρα διεργασίας, χωρίς να χρειάζεται να σταματάει από παραγωγή σε παραγωγή. Αυτό αυτομάτως δίνει ένα συγκριτικό πλεονέκτημα στη βιομηχανία της οποίας η παραγωγή μπορεί να συνεχίζεται για ώρες χωρίς να χρειάζεται να επανατροφοδοτείται ή να καθαρίζεται.

Επιπλέον, στη βιομηχανία θεωρώντας ως πηγή άνθρακα την καμφορά προέκυψε μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής σε σχέση με το φουλερένιο καθιστώντας την ιδανική πηγή άνθρακα για την παραγωγή νανοσωλήνων. Ταυτόχρονα, η χαμηλή τιμή της καμφοράς σε σχέση με το φουλερένιο δεν επηρέασε απλά την παραγωγικότητα του συστήματος αλλά ταυτόχρονα μείωσε σημαντικά το κόστος των πρώτων υλών που χρειάζονται για την παραγωγή.

Επιπρόσθετα, στην εργαστηριακή μελέτη κοστολόγησης υπάρχει απαίτηση να γίνεται καθαρισμός των νανοσωλήνων που παράγονται. Αντιθέτως, η μέθοδος που επιλέχθηκε να κοστολογηθεί δίνει πολύ μεγάλη καθαρότητα κατά την διεργασία της σύνθεσης των νανοσωλήνων αποφεύγοντας έτσι τα έξοδα που οφείλονται στον καθαρισμό, συμπεριλαμβανομένων των αντιδραστηρίων, του ενεργειακού κόστους, του κόστους εξοπλισμού άρα και των αποσβέσεων και της συντήρησης καθώς και της διάθεσης χρόνου από το προσωπικό. Επιπλέον, η έλλειψη του στάδιου καθαρισμού αποτρέπει το προϊόν της βιομηχανίας να χάσει πέρα από άμορφο άνθρακα ή υπολείμματα καταλύτη και μέρος των νανοσωλήνων που συντέθηκαν, διατηρώντας έτσι την αρχική του ποσότητα, άρα και απόδοση.

Η κατηγορία κόστους που εμφανίστηκε να είναι η πιο ακριβή τόσο στη προσέγγιση κόστους του εργαστηρίου όσο και της βιομηχανίας είναι η κατηγορία των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη MWCNTs και τον καθαρισμό όπου αυτός εφαρμόζεται. Μετά το κόστος των πρώτων υλών, το προσωπικό φάνηκε να επιβαρύνει περισσότερο το εργαστήριο σε σχέση με τη λειτουργία των μηχανημάτων που αντίστοιχα επιβάρυναν περισσότερο τη βιομηχανία. Αυτό το γεγονός είναι λογικό και αναμενόμενο αφού στο εργαστήριο απαιτούνται πολλές ώρες εργασίας του προσωπικού, το οποίο εμπλέκεται συνεχώς στα στάδια της παραγωγής κατά την οποία παράγεται μικρή ποσότητα προϊόντος ενώ στη βιομηχανία απαιτείται σημαντική κατανάλωσης ενέργειας για τη συνεχή παραγωγή μεγάλης ποσότητας προϊόντος.

Βιβλιογραφία

[1] T. Hayashi, M. Endo και M. S. Dresselhaus Y. A. Kim, «Carbon nanofibers» σε Handbook of Nanomaterials. : Springer, 2011.

[2] G. C. M. S. R., L. Arceo, V. L. και M. Flores J. Hernandez, Synthesis and characterization of carbon nanospheresobtained by microwave radiation,» Carbon., 2013, vol. τομ 54.

[3] M. Picher και V. Jourdain C. Journet, Carbon nanotube synthesis: from large scale production to atom-by-atom growth, .Nanotechnology., 2012.

[4] Dong Wook Chang In-Yup Jeon, Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites.: edited by Siva Yellampalli, 2015.

[5] Nanoscience and nanotechnology. [Online]. https://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT/syncnt/cvd

[6] ΜΑΛΑΜΑΤΕΝΙΑΣ Α. ΚΟΚΛΙΩΤΗ, "ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΚΡΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟ ΔΟΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ," ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, Αθήνα, Μεταπτυχιακή εργασία 2014.

[7] N. Taniguchi, On the Basic Concept of 'Nano-Technology - Part II.: British Society of Precision Engineering.

[8] "Περιοδικό Science, τεύχος 5517," 2001.

[9] H.L.Usrey, M.S.Strano W.J.Kim, "Chem.Mater 19," pp. 1571-1576, 2002.

[10] M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhadov, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu & Y. T. ZhuL. X. X. Zheng, Nature Materials 3., 2004.

[11] C.Galiotis, Compos. Sci. Technol. 42.

[12] Jacqueline A Isaacs, "Economic_assessment_of_single-walled_carbon_nanotube," Journal of Nanoparticle Research , 2009.

[13] «Helical microtubules of graphitic carbon» S. Iijima,.: Nature , 1991.

[14] A. Singhal και G. Skandan, Nanomaterials Handbook.: Taylor & Francis Group , 2006.

[15] M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley P. Nikolaev, Chem. Phys. Lett., 1999.

[16] A. Yoshinori και K. Muku, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production," Journal of Nanoscience and Nanotechnology , pp. . 3739–3758 , 2010.

[17] L. Wei, and Y. Zhang Li. Zijiong, Appl. Surf. Sci., 2008.

[18] Αγγελος Γ Γκιωνάκης, ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΠΙΛΟΤΙΚΗ

ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΡΕΥΣΤΟΣΤΕΡΕΑΣ ΚΛΙΝΗΣ. Αθήνα, 2018.

[19] "Carbon Nanotubes Market - Segmented by Type, End-User Industry and Geography - Growth, Trends and Forecasts," 2018.

[20] "1. Carbon Nanotubes Market by Type, Method Application - Global Forecast to 2023,".

[21] Hemant Pandey Kiran Pulidindi, "Carbon Nanotubes Market," Global Market Insights, 2018.

[22] Petra Jackson, Jesper Bøgelund, Nicklas Raun Jacobsen Keld Alstrup Jensen, Carbon nanotubes : Types, products, market and provisional assessment of the associated risks to man and the environment.: Ministry of enviromental and food of Denmark, 2015.

[23] The global market of nanotubes.: Future markets, 2014.

[24] Dolcera , The carbon nanotubes.: Dolcera , 2008.

[25] Profillab. [Online]. https://profilab24.com/en/laboratory/laboratory-furnaces-ovens/thermconcept-tube-furnaces-1-zone-and-3-zone-design-ros

[26] Omegaeng. [Online]. https://www.omegaeng.cz/prodinfo/flowmeters.html

[27] AQS - Advanced Quality Services Ltd. (2019) [Online]. https://www.aqs.gr

[28] DAVID BEGG - S. FISCHER - R. DORNBUSCH, Εισαγωγή στην Οικονομική., vol. A.

[29] Mukul Kumar and Yoshinori Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production," Department of Materials Science and Engineering, Meijo University, Japan, 2010.

[30] Mukul Kumar (Nagoya), Takeshi Hashimoto (Nagoya), Norio Kurauchi (Nagoya), Hirotaka Masuoka (Seto), Akira Kagohashi (Toki) Yoshinori Ando (Nagoya), "Process and apparatus for producing composite material that includes carbon nanotubes," Grant 8709539, Feb. 2, 2010.