



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΝΗΣ – ΠΑΓΩΝΑΣ Γ. ΤΥΠΑ

Πτυχιούχου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΝΗΣ – ΠΑΓΩΝΑΣ Γ. ΤΥΠΑ

Πτυχιούχου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο «Εργαστήριο Προηγμένων, Συνθέτων, Νανο-υλικών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab)» στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών».

Ολοκληρώνοντας την μεταπτυχιακή εργασία θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνησή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, Καθηγητή, κο. Κωνσταντίνο Χαριτίδη, για την ανάθεση του θέματος αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Τόσο η καθοδήγηση όσο και οι συμβουλές του έπαιξαν καταλυτικό ρόλο στην επιτυχή διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Δρ. Αικατερίνη – Φλώρα Τρομπέτα και την υποψήφια διδάκτορα κα. Στεφανία Τέρμινε για την επιστημονική στήριξη και τις υποδείξεις τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσαν σε κάθε δυσκολία. Δεν θα παραλείψω να ευχαριστήσω και την υποψήφια διδάκτορα Χριστίνα Ποδάρα για τις συμβουλές και τη βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας. Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω τη συνάδελφό μου, μεταπτυχιακή φοιτήτρια του ΔΠΜΣ, Λίνα Μανασή για τη στήριξη της αλλά και όλους τους συναδέλφους από το εργαστήριο RNanoLab για το ευχάριστο κλίμα και την άψογη συνεργασία που είχαμε αυτό τον ένα χρόνο.



Η παρούσα διπλωματική χρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ερευνητικό Πρόγραμμα του Ορίζοντα 2020 «Fast-Smart: FAST and Nano-Enabled SMART Materials, Structures and Systems for Energy Harvesting» με αριθμό συμβολαίου No. 862289. Οι καταλύτες που εξετάστηκαν προσφέρθηκαν από την εταιρεία MBN nanomaterialia SPA, εταίρο του έργου.

Περίληψη

Ο άνθρακας, ως ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στο σύμπαν, μπορεί να υπάρξει με πολλές αλλοτροπικές μορφές, ανάλογα με τον τρόπο που διατάσσονται τα άτομα άνθρακα και τους τύπους των δεσμών που κάνουν, όπως π.χ. ο γραφίτης και το διαμάντι. Ωστόσο, ο άνθρακας μπορεί επίσης να συντεθεί σε εργαστηριακό περιβάλλον κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες παράγοντας νανοϋλικά άνθρακα με αξιοσημείωτες ιδιότητες.

Τα τελευταία χρόνια, η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) έχει αποδειχθεί μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους παραγωγής νανοϋλικών άνθρακα. Σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως εύκολη λειτουργία, χαμηλό κόστος παραγωγής, υψηλή απόδοση των συντιθέμενων υλικών και δυνατότητα κλιμάκωσης παραγωγής. Παράμετροι όπως διαφορετικοί τύποι καταλυτών, υποστρώματα, πρόδρομοι υδρογονάνθρακες καθώς και ο χρόνος αντίδρασης και η εφαρμοσμένη θερμοκρασία μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικές μορφολογίες των νανοϋλικών άνθρακα.

Σκοπός αυτής της μελέτης είναι η διερεύνηση ανάπτυξης υβριδικών νανοϋλικών, που θα παρουσιάζουν θερμοηλεκτρικές ιδιότητες, ακολουθώντας δύο προσεγγίσεις. Στην πρώτη περίπτωση συντέθηκαν μέσω της μεθόδου CVD, νανοϋλικά που συνδυάζουν κράματα half-Heusler, τα οποία λειτουργούν καταλυτικά, και ιώδεις νανοδομές άνθρακα, πάνω σε διαφορετικά αδρανή υποστρώματα, που διαφέρουν ως προς τη γεωμετρία τους. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι αυτή του υποστηριζόμενου καταλύτη, κατά την οποία ο καταλύτης τοποθετούνταν στα υποστρώματα για να εισαχθεί στον αντιδραστήρα. Τα νανοϋλικά άνθρακα αναπτύχθηκαν επιτυχώς πάνω στα σωματίδια half-Heusler και παράμετροι όπως η επίδραση του υδρογόνου, ο χρόνος αντίδρασης και η γεωμετρία του υποστρώματος, ελήφθησαν υπόψη για αυτή τη μελέτη.

Κατά τη δεύτερη προσέγγιση, έγινε προσπάθεια επικάλυψης νανοσωλήνων άνθρακα με Mg_2Si , μιας πολλά υποσχόμενης θερμοηλεκτρικής ένωσης, μέσω αντιδράσεων πολλαπλών σταδίων, που περιλαμβάνουν τη μέθοδο λύματος – πηκτής (sol-gel), τη μαγνησιοθερμική αναγωγή και την αντίδραση υγρής – στερεάς φάσης.

Οι ληφθείσες δομές και των δύο προσεγγίσεων χαρακτηρίστηκαν με μια σειρά από μεθόδους. Πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός με την παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και στο Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM), ενώ προσδιορίστηκε η χημική δομή της επιφάνειάς τους με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR) και η κρυσταλλογραφική δομή τους με φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών X (XRD). Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία Raman προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα των δειγμάτων.

Abstract

Carbon, as one of the most abundant elements in the universe, can exist as in many allotropic forms, depending on the atomic arrangements and types of bonding, resulting to totally different materials, such as graphite and diamond. However, carbon can also be synthesized in a controlled lab environment producing carbon nanomaterials with remarkable properties.

In the past few years, chemical vapor deposition (CVD) has proven to be one of the most prominent methods for producing carbon nanomaterials. Compared to other techniques, it exhibits advantages such as easy operation, low production costs, high yielding of the synthesized materials, and potential scalability for mass production. Parameters such as different types of catalysts, substrates, hydrocarbon precursors as well as reaction time and applied temperature can lead to different morphologies of carbon nanomaterials.

The purpose of this study is to investigate the development of hybrid nanomaterials, which are keen to display thermoelectric properties, following two approaches. In the first case, carbon nanomaterials combining half-Heusler alloys, which were used as catalysts, and fibrous carbon nanostructures were synthesized through the CVD method, on different inert substrates, which differ in terms of their geometry. The supported catalyst method was used, according to which, the catalyst was placed on the substrates before being inserted into the reactor. Carbon nanomaterials were successfully grown on the half-Heusler nanoparticles and parameters such as the hydrogen effect, reaction time and substrates' geometry were considered for this study.

In the second approach, an attempt was made to coat carbon nanotubes with Mg_2Si , a promising thermoelectric compound, through multiple step reactions, including sol-gel method, magnesiothermic reduction and liquid-solid phase reaction.

The obtained structures of both approaches were characterized by a number of methods. Morphological characterization was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), while their chemical and crystallographic structures were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD), respectively. Furthermore, Raman spectroscopy was used in order to assess the quality of the samples.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract.....	2
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	6
ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ	7
Εισαγωγή	8
Θεωρητικό Μέρος.....	9
Κεφάλαιο 1: Νανοσωλήνες άνθρακα	9
1.1 Δομή.....	9
1.2 Ιδιότητες CNTs.....	11
1.2.1 Μηχανικές ιδιότητες	11
1.2.2 Θερμικές ιδιότητες.....	12
1.2.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	13
1.2.4 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες	14
1.3 Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα	14
1.3.1 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)	15
1.3.1.1 Αρχή λειτουργίας	15
1.3.1.2 Παράμετροι που επηρεάζουν τη μορφολογία των CNTs.....	16
1.3.1.2.1 Πρόδρομη ένωση.....	16
1.3.1.2.2 Καταλύτης.....	17
1.3.1.2.3 Υπόστρωμα	18
Κεφάλαιο 2: Heusler / Half Heusler κράματα	20
2.1 Εισαγωγή.....	20
2.2 Κρυσταλλική δομή	21
2.3 Ιδιότητες.....	22
2.3.1 Ημιαγωγοί.....	22
2.3.2 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες	23
2.4 Heusler ενώσεις ως καταλύτες	24

Πειραματικό μέρος.....	26
Πειραματική πορεία-Σχεδιασμός.....	26
Κεφάλαιο 3: Ανάπτυξη 1D Νανοδομών Άνθρακα μέσω CVD	28
3.1 Πειραματική διάταξη / Συνδεσμολογία	28
3.2 Πειραματική πορεία.....	29
Κεφάλαιο 4: Επιφανειακή τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα	31
4.1 Σύνθεση CNTs – COOH.....	31
4.1.1 Σύνθεση CNTs.....	31
4.1.2 Απομάκρυνση Fe	31
4.1.3 Τροποποίηση CNTs με οξέα	32
4.2 Επικάλυψη CNTs – COOH με SiO ₂ με την τεχνική sol – gel	33
4.3 Σύνθεση Mg ₂ Si με αντίδραση υγρής – στερεάς φάσης	36
4.3.1 Σε δύο στάδια.....	36
4.3.2 Σε ένα στάδιο	37
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα – Συζήτηση	38
5.1 Ανάπτυξη 1D νανοδομών μέσω CVD	38
5.2 Επιφανειακή τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα.....	44
5.2.1 Σύνθεση CNTs – COOH	44
5.2.1.1 Σύνθεση CNTs	44
5.2.1.2 Απομάκρυνση Fe.....	44
5.2.1.3 Τροποποίηση CNTs με οξέα.....	45
5.2.2 Επικάλυψη CNTs – COOH με SiO ₂	46
5.2.3 Σύνθεση Mg ₂ Si	51
Συμπεράσματα & Μελλοντικές Προτάσεις.....	55
Αναφορές.....	57
Βιογραφικό Σημείωμα.....	65
Ανακοινώσεις σε συνέδρια	68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων των διαφόρων δομών CNTs με άλλα υλικά [5].	11
Πίνακας 2: Αναλυτικός πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων των πειραμάτων ανάπτυξης CNTs χρησιμοποιώντας ως το κράμα $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$	30
Πίνακας 3: Αναλυτικός πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων των πειραμάτων ανάπτυξης CNTs χρησιμοποιώντας ως καταλύτη κράμα $(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.33}Ti_{0.33}Sb_{0.33}$	30
Πίνακας 4: Αναλυτικός πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων των πειραμάτων επικάλυψης των CNTs με SiO_2	35
Πίνακας 5: Αναλυτικός πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων του πειράματος αναγωγής της επικαλυμμένης πυριτίας σε πυρίτιο.....	37
Πίνακας 6: Εικόνες SEM των νανοδομών που αναπτύχθηκαν με τη χρήση της half – Heusler σκόνης $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$ ως καταλύτη.....	39
Πίνακας 7: Εικόνες SEM των δομών που προέκυψαν μετά την επικάλυψη των CNTs με SiO_2 σε αντιστοιχία με τα πειράματα του Πίνακα 3.	47

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνα άνθρακα (CNT) [7], Δεξιά: Εικόνα TEM διαφορετικών CNTs [2].	9
Εικόνα 2: Γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων a και b [6].	10
Εικόνα 3: Νανοσωλήνας τύπου armchair (a), τύπου zigzag (b), τύπος chiral (c) [8].	10
Εικόνα 4: Διάταξη CVD για παραγωγή CNTs [31].	15
Εικόνα 5: Περιοδικός πίνακας στοιχείων με τα τυπικά συστατικά στοιχεία X, Y και Z των Heusler ενώσεων [58].	20
Εικόνα 6: (a) Δομή NaCl, (b) Δομή ZnS, (c) Δομή half Heusler ενώσεων, η οποία προκύπτει από συνδυασμό του πλέγματος του άλατος και του ZnS, d) Δομή Heusler ενώσεων [58].	21
Εικόνα 7: (a) Δομή CsCl και (b) Δομή Heusler ενώσεων μετατοπισμένη κατά $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ σε σχέση με την τυπική κυψελίδα για να γίνει ορατή η υπερδομή CsCl [58].	22
Εικόνα 8: Αντιδραστήρας – φούρνος CVD.	28
Εικόνα 9: Πειραματική διάταξη απομάκρυνσης καταλύτη με συσκευή Soxhlet.	32
Εικόνα 10: Πειραματική διάταξη τροποποίησης CNTs με οξέα.	32
Εικόνα 11: (α) Διάταξη αντίδρασης sol – gel, (β) Καταβύθιση προϊόντος μετά από διήθηση υπό κενό, (γ) Σκόνη CNTs επικαλυμμένων με SiO_2	34
Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας της αντίδρασης (από αριστερά προς τα δεξιά): εικόνα SEM του καταλύτη $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$, προϊόν αμέσως μετά την παραλαβή του από το CVD, εικόνα SEM του προϊόντος. Error! Bookmark not defined.	

Εικόνα 13: Εικόνες TEM από τις νανοδομές που αναπτύχθηκαν σε 60 λεπτά αντίδρασης, χρησιμοποιώντας wafer Si ως υποστήριξη του καταλύτη και με ροή αερίου H ₂	41
Εικόνα 14: Εικόνες SEM των νανοδομών που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας ως καταλύτη τη half - Heusler σκόνη (Fe _{0,3} Ni _{0,7}) _{0,33} Ti _{0,33} Sb _{0,33} σε αντιστοιχία με τα πειράματα του Πίνακα 3.....	43
Εικόνα 15: Εικόνες SEM των νανοδομών που αναπτύχθηκαν μέσω CVD με καταλύτη Fe/ζεόλιθο.....	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Διάγραμμα του μέτρου Young διαφόρων υλικών συναρτήσει της αντοχής σε εφελκυσμό [1].....	12
Σχήμα 2: Τιμές του συντελεστή ZT για διάφορες ενώσεις half Heusler [58].....	24
Σχήμα 3: Φάσμα Raman του καταλύτη (Zr _{0,4} Ti _{0,6}) _{0,33} Ni _{0,33} (Sn _{0,98} Sb _{0,02}) _{0,33} και των νανοδομών που αναπτύχθηκαν σε 60 λεπτά αντίδρασης, χρησιμοποιώντας Si wafer ως υποστήριξη του καταλύτη και με ροή αερίου H ₂	40
Σχήμα 4: Φάσμα Raman των νανοδομών που αναπτύχθηκαν με τη χρήση του καταλύτη (Zr _{0,4} Ti _{0,6}) _{0,33} Ni _{0,33} (Sn _{0,98} Sb _{0,02}) _{0,33} σε 30 min αντίδρασης και υποστήριξη: πάνω αριστερά: wafer Si, πάνω δεξιά: κεραμικό σκαφίδιο, κάτω αριστερά: wafer Si με χρήση H ₂ και κάτω δεξιά: κεραμικό σκαφίδιο με χρήση H ₂	42
Σχήμα 5: Φάσματα EDS πριν και μετά τον καθαρισμό με NaOH.....	45
Σχήμα 6: Φάσμα FTIR των τροποποιημένων με οξεία CNTs.....	46
Σχήμα 7: Φάσμα XRD των εμπορικών CNTs και των CNTs επικαλυμμένων με πυριτία του πειράματος 2.....	49
Σχήμα 8: Φάσμα FTIR των επικαλυμμένων με πυριτία CNTs του πειράματος 2.....	50
Σχήμα 9: Φάσμα XRD των CNTs επικαλυμμένων με πυριτία του πειράματος 10.....	50
Σχήμα 10: Φάσμα FTIR των CNTs επικαλυμμένων με πυριτία του πειράματος 10.....	51
Σχήμα 11: Φάσμα XRD των νανοσωλήνων άνθρακα μετά την μαγνησιοθερμική αναγωγή.....	52
Σχήμα 12: Φάσμα XRD των επικαλυμμένων με Mg ₂ Si CNTs (δεύτερο στάδιο).....	53
Σχήμα 13: Φάσμα XRD των επικαλυμμένων με Mg ₂ Si CNTs (σε ένα στάδιο).....	54

ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

- CNTs: Carbon Nanotubes
- CTAB: Cetrimonium bromide
- CVD: Chemical Vapor Deposition
- DCC: N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide
- EtOH: Ethanol
- MWCNTs: Multi Wall Carbon Nanotubes
- NH₃: Ammonia
- SWCNTs: Single Wall Carbon Nanotubes
- NH₄NO₃: Ammonium nitrate
- TEOS: Tetraethyl orthosilicate
- TE: Thermoelectric
- ZT: Figure of merit

Εισαγωγή

Τα θερμοηλεκτρικά (TE) υλικά λαμβάνουν αυξανόμενη προσοχή λόγω της ικανότητας τους να πραγματοποιούν άμεση μετατροπή θερμότητας σε ηλεκτρική ενέργεια, διαθέτοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε τομείς όπως παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ψύξη, κλιματισμός, βιοϊατρικές συσκευές κτλ.

Υλικά όπως το Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 και το PbTe έχουν επιδείξει ιδιαίτερα υψηλές θερμοηλεκτρικές επιδόσεις. Ωστόσο, αποτελούνται κυρίως από δαπανηρά, τοξικά και σπάνια στοιχεία. Με βάση τα δεδομένα αυτά, συνοδευόμενα και με τις αυξανόμενες περιβαλλοντικές ανησυχίες, οι οποίες επιφέρουν πρόσθετους περιορισμούς, συνεχίζεται η αναζήτηση για νέα, καινοτόμα υλικά, τα οποία θα είναι απαλλαγμένα από τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα.

Τα υλικά άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), έχουν γνωρίσει ταχεία ανάπτυξη ως υλικά TE. Λόγω της χημικής σταθερότητας, της ευελιξίας, των ηλεκτρικών και των ισχυρών μηχανικών ιδιοτήτων τους ανοίγουν το δρόμο για την ανάπτυξη ελαφριών και εύκαμπτων συσκευών TE.

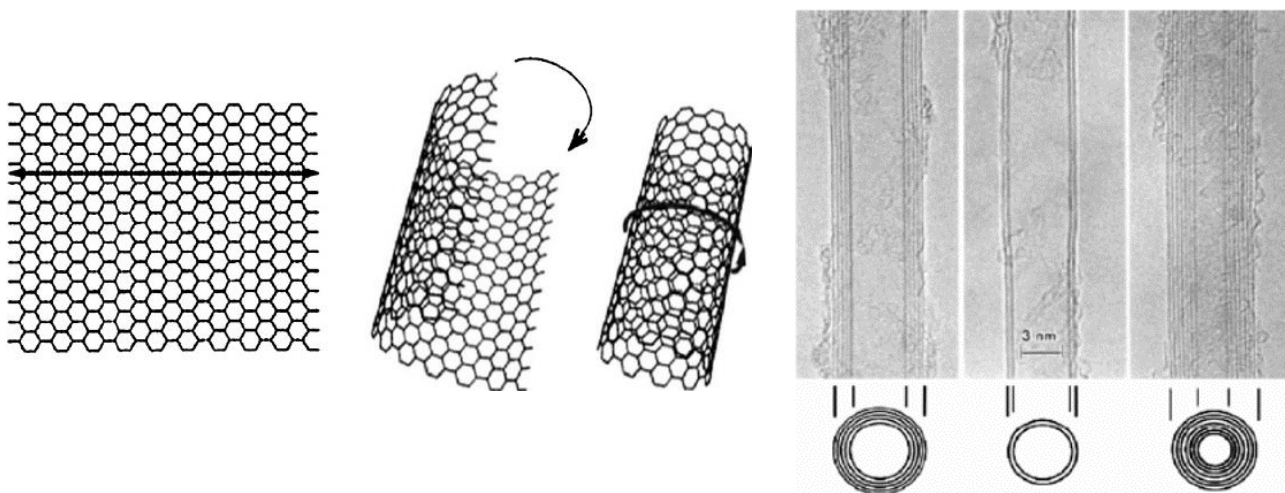
Δεδομένης της ανάγκης που προαναφέρθηκε, ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η διερεύνηση της ανάπτυξης υβριδικών νανοϋλικών, που θα αποτελούνται από νανοδομές άνθρακα, συγκεκριμένα νανοσωλήνες ή/και νανοϊνες άνθρακα, και θερμοηλεκτρικά σωματίδια. Οι δομές αυτές δυνητικά θα παρουσιάζουν βελτιωμένες θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Η προσέγγιση αυτή πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους. Στην πρώτη αναπτύχθηκαν 1D νανοδομές άνθρακα χρησιμοποιώντας ως καταλύτη half-Heusler (TE) κραματικές δομές, που δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί βιβλιογραφικά, μέσω CVD, ενώ στη δεύτερη, CNTs τροποποιήθηκαν χημικά μέσω μιας σειράς αντιδράσεων και επικαλύφθηκαν με Mg_2Si , ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για μετατροπή θερμοηλεκτρικής ενέργειας.

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Νανοςωλήνες άνθρακα

1.1 Δομή

Οι νανοςωλήνες άνθρακα (Carbon Nano Tubes ή CNTs) αποτελούν μία μορφή αλλοτροπικού άνθρακα που ανακαλύφθηκε το 1991 από τον Dr Sumio Iijima [1-3]. Η δομή ενός νανοςωλήνα άνθρακα αποτελείται από ένα στρώμα γραφενίου, το οποίο έχει περιελιχθεί προς σχηματισμό ενός κυλίνδρου στη νανοκλίμακα. Υπάρχουν δύο ειδών νανοςωλήνων άνθρακα: μονού τοιχώματος (Single-Wall Nano Tubes ή SWCNTs), οι οποίοι έχουν ένα κυλινδρικό κέλυφος με πάχος όσο ένα άτομο, και πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-Wall Nano Tubes ή MWCNTs), οι οποίοι αποτελούνται από δύο ή περισσότερους ομοαξονικούς κυλίνδρους γραφενίου [4]. Όταν νανοςωλήνες μονού τοιχώματος ομαδοποιούνται δημιουργούνται οι λεγόμενες συστοιχίες νανοςωλήνων. Η διάμετρος των SWCNTs κυμαίνεται από 0.4 – 4 nm, ενώ η διάμετρος των MWCNTs κυμαίνεται από 1nm και σπανίως θα ξεπεράσει τα 100 nm (μετά τα 100 nm γίνεται αναφορά σε νανοϊνες άνθρακα) [1], [5-6]. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων κυμαίνεται στα 0.34 nm, απόσταση ίση με την απόσταση μεταξύ δύο παράλληλων φύλλων γραφενίου στο γραφίτη.

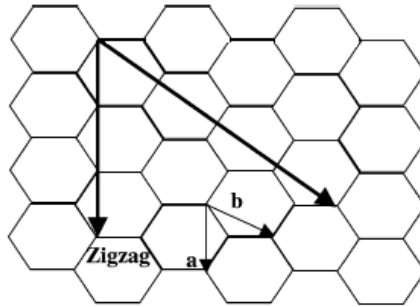


Εικόνα 1: Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση νανοςωλήνα άνθρακα (CNT) [7], Δεξιά: Εικόνα TEM διαφορετικών CNTs [2].

Ο τρόπος με τον οποίο τυλίγεται το φύλλο γραφενίου καθορίζεται από το διάνυσμα \mathbf{r} , το οποίο μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων βάσης \mathbf{a} και \mathbf{b} .

Δηλαδή:

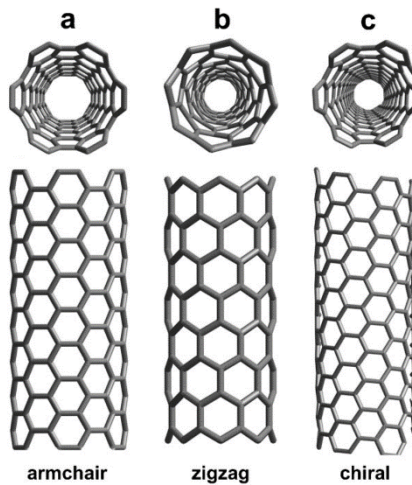
$$r = na + mb, \quad (\text{Εξ. 1}) \quad \text{όπου } n, m \text{ ακέραιοι}$$



Εικόνα 2: Γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων a και b [6].

Ανάλογα τα ζεύγη (n,m) , οι νανοσωλήνες άνθρακα κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες [6-7]:

- Όταν $m = 0$, καλούνται τύπου “Zigzag”
- Όταν $n = m$, καλούνται τύπου “Armchair”
- Σε κάθε άλλη περίπτωση, καλούνται τύπου “Chiral”



Εικόνα 3: Νανοσωλήνας τύπου armchair (a), τύπου zigzag (b), τύπος chiral (c) [8].

Το χειρόμορφο διάνυσμα r καθορίζει επίσης και τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Αυτή υπολογίζεται ως εξής:

$$d = \frac{a\sqrt{m^2+mn+n^2}}{\pi} \quad (\text{Εξ. 2})$$

όπου $a = 1.42 \times \sqrt{3\text{Å}}$ και αντιστοιχεί στη σταθερά πλέγματος του γραφίτη [6-8].

1.2 Ιδιότητες CNTs

Οι CNTs, λόγω των εξαιρετικών μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, προσφέρουν πολλές δυνατότητες για εφαρμογές σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, όπως τα δομικά υλικά, η βιοϊατρική και η αεροναυπηγική [6].

1.2.1 Μηχανικές ιδιότητες

Λόγω των ισχυρών sp^2 δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα που επικρατούν στα γραφιτικά φύλλα, οι CNTs αποτελούν ένα από τα πιο σκληρά και ανθεκτικά υλικά που έχουν συντεθεί ως τώρα [5-6]. Θεωρητικοί υπολογισμοί και πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι CNTs είναι πιο άκαμπτοι από το διαμάντι (σε αξονική διεύθυνση) και επιδεικνύουν υψηλότερο μέτρο Young, καθώς και μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό. Δεδομένου ότι τα τοιχώματα τους είναι περιελιγμένα φύλλα γραφενίου, μία πρώτη προσέγγιση για το μέτρο ελαστικότητάς τους είναι αυτό του γραφενίου, το οποίο είναι περίπου 1000 GPa (πέντε φορές αυτό του χάλυβα) [1]. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό που έχουν υπολογιστεί θεωρητικά για τα είδη των νανოსωλήνων άνθρακα συγκριτικά με άλλα υλικά. Οι πειραματικές μετρήσεις, ωστόσο, μπορεί να παρουσιάζουν αποκλίσεις από τις τιμές αυτές, κυρίως στην περίπτωση των MWCNTs λόγω π.χ. ατελειών που μπορεί να υπάρχουν στη δομή τους και σχετίζονται με τη μέθοδο παρασκευής τους [5].

Πίνακας 1: Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων των διαφόρων δομών CNTs με άλλα υλικά [5].

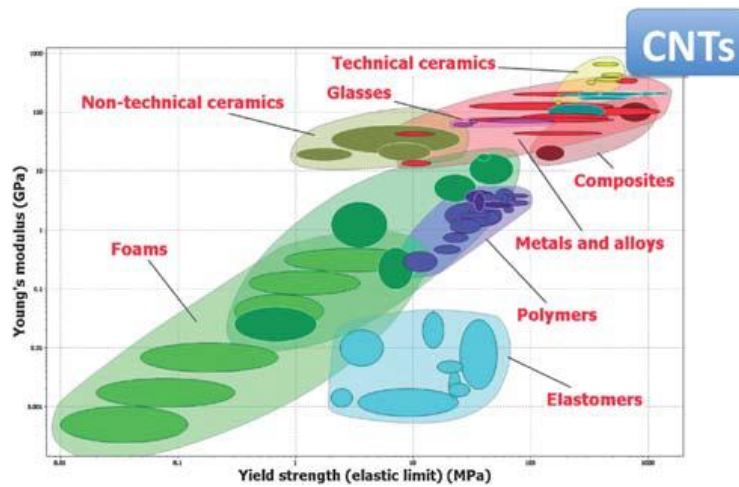
Υλικό	Μέτρο Young (GPa)	Αντοχή σε εφελκυσμό (GPa)*	Πυκνότητα (g/cm ³)
MWCNT	1200	~150	2.6
SWCNT	1054	75	1.3
Συστοιχία SWCNT	536	~150	1.3
Γραφίτης	350	2.5	2.6
Χάλυβας	208	0.4	7.8

*ο εφελκυσμός έγινε παράλληλα στο μήκος του νανοςωλήνα (αξονικά)

Τις θεωρητικές προβλέψεις έχουν επιβεβαιώσει αρκετά πειράματα όπως για παράδειγμα, οι Yu et al. [9], οι οποίοι μέτρησαν το φορτίο εφελκυσμού των CNTs με τη χρήση

μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) και βρήκαν ότι η μέση τιμή του συντελεστή Young (μ.ο. 1002 GPa), είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την τιμή που εκτιμήθηκε από τους Krishnan et al. [10]. Οι Zhou et al. [11], για τους SWCNTs, υπολόγισαν το μέτρο ελαστικότητας στα 760 GPa και την αντοχή σε εφελκυσμό στα 6,2 GPa, ενώ, με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), οι Demezyk et al. [12] μέτρησαν έναν συντελεστή Young στα 0,9 TPa και μία αντοχή σε εφελκυσμό 150 GPa, τιμές συγκρίσιμες με εκείνες των φύλλων γραφενίου.

Τα δεδομένα του Πίνακας 1 και το Σχήμα 1 δείχνουν ότι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ένα σημαντικό μηχανικό πλεονέκτημα συγκριτικά με άλλα υλικά όσον αφορά το μέτρο Young και αντοχή σε εφελκυσμό, γεγονός που τους καθιστά ένα πολλά υποσχόμενο υλικό σε μηχανικές εφαρμογές όπως τα πολυμερικά σύνθετα. Φυσικά, όμως, η παρουσία των δομικών ατελειών τείνει να ελαττώσει τις μηχανικές τους ιδιότητες [1].



Σχήμα 1: Διάγραμμα του μέτρου Young διαφόρων υλικών συναρτήσει της αντοχής σε εφελκυσμό [1].

1.2.2 Θερμικές ιδιότητες

Καθώς και το διαμάντι και ο γραφίτης εμφανίζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα, 2400-2500 W/mK και 2000 W/mK αντίστοιχα, αναμένεται ότι και οι νανοσωλήνες άνθρακα θα εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες [1], [13]. Γενικά, η θερμική αγωγιμότητα των CNTs εξαρτάται από την ατομική διάταξη (πως «τυλίγονται» δηλαδή τα φύλλα γραφίτη), τη διάμετρο και το μήκος των σωλήνων, τον αριθμό δομικών ελαττωμάτων καθώς και από την παρουσία προσμίξεων. Από μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας που έχουν πραγματοποιηθεί, προέκυψαν τιμές γύρω στα 3000 W/mK για τους MWCNTs και πάνω από 2000 W/mK για τους SWCNTs. Ωστόσο, η άμεση και ποσοτική μέτρηση των θερμικών ιδιοτήτων ενός νανοσωλήνα παραμένει μία πρόκληση λόγω δυσκολιών που

σχετίζονται με τις πειραματικές μετρήσεις στη νανοκλίμακα. Για το λόγο αυτό οι προκύπτουσες τιμές βασίζονται κυρίως σε θεωρητικούς υπολογισμούς και προσομοιώσεις, τα οποία παρέχουν αποτελέσματα στην περιοχή 2000 – 6000 W/mK [14]. Οι Yu et al. [15], αναπτύσσοντας έναν μεμονωμένο SWCNT με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης από ατμό, και παρά την κάποια αβεβαιότητα σχετικά με την πραγματική διάμετρο του, εκτίμησαν ότι η αγωγιμότητά του είναι υψηλότερη από 2000 W/mK, η οποία μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Οι Hone et al. [16] εκτίμησαν ότι σε θερμοκρασία δωματίου η τιμή αγωγιμότητας για SWCNT κυμαίνεται μεταξύ 1750 και 5800 W/mK μετά από μέτρηση πεπλεγμένων δεσμίδων νανοσωλήνων. Οι Kim et al. [17] κατέγραψαν τη θερμική αγωγιμότητα ενός MWCNT σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία ξεπερνούσε τους 3000 W/m K, ενώ οι Yang et al. [18] αναφέρθηκαν σε περιοχή τιμών από 200 – 3000 W/mK. Οι Liu et al. [19], χρησιμοποιώντας μία μέθοδο Raman, μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα ενός μεμονωμένου SWCNT (2400 W/m K) και ενός MWCNT (1400 W/m K), αποδίδοντας τη διαφορά αυτή στην υπόθεση ότι η μεταφορά θερμότητας γίνεται κυρίως από το εξωτερικό τοίχωμα. Εξάλλου, οι SWCNT, λόγω του μεγάλου αριθμού δονήσεων φωνονίων και της χαμηλής πυκνότητας ελαττωμάτων συγκριτικά με τους MWCNTs, εμφανίζουν υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα [14].

1.2.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, οι δείκτες n και m που χαρακτηρίζουν τη δομή ενός SWCNT έχουν άμεση επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες του. Όταν η διαφορά $n - m$ είναι πολλαπλάσιο του 3, τότε ο νανοσωλήνας χαρακτηρίζεται ως «μεταλλικός» ή υψηλής αγωγιμότητας. Σε διαφορετική περίπτωση χαρακτηρίζεται ημιμεταλλικός ή ημιαγωγός. Σε κάθε περίπτωση, οι νανοσωλήνες τύπου “Armchair” είναι μεταλλικοί [5]. Η μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεμονωμένων CNTs είναι αρκετά δύσκολη. Με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης έχει αποδειχθεί ότι η αντίσταση ενός μεταλλικού νανοσωλήνα είναι της τάξης του 1 – 10 kΩ. Εκτός από τη χειραλικότητα, η αγωγιμότητα εξαρτάται και από τα δομικά ελαττώματα και την παρουσία χαρακτηριστικών ομάδων (-OH, -C=O). Ακόμη, είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στον βαθμό κάμψης των νανοσωλήνων. Παραδείγματος χάρη, η αγωγιμότητα ενός ευθύγραμμου τμήματος ενός SWCNT, ο οποίος δεν υφίσταται εξωτερικό φορτίο, σε θερμοκρασία δωματίου, είναι ~100 μ S και αντιστοιχεί σε αντίσταση 10 kΩ. Κάμπτοντας έναν CNT κατά γωνία 105°, η αγωγιμότητά του μειώνεται κατά 100, φτάνοντας στην τιμή ~1 μ S [20].

1.2.4 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες

Η απόδοση των υλικών TE γενικά αξιολογείται από μια αδιάστατη τιμή ZT , η οποία ορίζεται ως:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (\text{Εξ. 3})$$

όπου S , σ , T και κ είναι ο συντελεστής Seebeck (ή θερμοδύναμη), η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η απόλυτη θερμοκρασία και η θερμική αγωγιμότητα, αντίστοιχα. Σε περιπτώσεις συστημάτων με χαμηλή ή παρόμοια θερμική αγωγιμότητα, υιοθετείται η απλοποιημένη τιμή του συντελεστή ισχύος (Power factor, $PF = S^2\sigma$) για την εκτίμηση της απόδοσης. Μεγάλος συντελεστής Seebeck, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα είναι επιθυμητά για υψηλή απόδοση TE. Ωστόσο, πρακτικά, είναι πάντα δύσκολο να απομονωθούν οι τρεις παράμετροι TE λόγω της ισχυρής αλληλεξαρτώμενης σχέσης τους, με αποτέλεσμα τη μεγάλη δυσκολία επίτευξης της μεγιστοποίησης της απόδοσης TE [21].

Οι Nakai et al. [22] σε έρευνα τους έδειξαν ότι ένα μεμονωμένο ημιαγώγιμο SWCNT έχει συντελεστή Seebeck περίπου $160 \mu\text{V}/\text{K}$ σε θερμοκρασία δωματίου και η τιμή του ZT είναι περίπου 0.2. Στην περίπτωση μεμονωμένου MWCNT, η αντίστοιχη τιμή Seebeck είναι περίπου $80 \mu\text{V}/\text{K}$ στους 300K [23]. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι στην περίπτωση των δικτύων CNT, αυτές οι τιμές είναι συχνά χαμηλότερες κυρίως λόγω της αντίστασης επαφής που επηρεάζει πολύ την ηλεκτρική αγωγιμότητα [24]. Γενικά, καλά TE υλικά θεωρούνται εκείνα για τα οποία ο συντελεστής Seebeck ξεπερνά τα $150 \mu\text{V}/\text{K}$ με “λογική” ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα για την επίτευξη σωστής απόδοσης. Προκειμένου να βελτιωθεί η θερμοηλεκτρική απόδοση των CNTs υπάρχουν αναφορές για συνδυασμό τους με αγώγιμα πολυμερή με στόχο να μειωθεί η θερμική αγωγιμότητά τους σε $0,3-1 \text{ W}/\text{mK}$. Ωστόσο, δεν επετεύχθη μεγάλη βελτίωση του συντελεστή Seebeck. Αν και θεωρητικά προβλέφθηκε ότι ο συντελεστής Seebeck μπορεί να ξεπεράσει τα $500 \mu\text{V}/\text{K}$, η υψηλότερη αναφερόμενη τιμή, με βάση πειραματικά δεδομένα, είναι μόνο $\sim 80 \mu\text{V}/\text{K}$ [25-29].

Λαμβάνοντας υπόψη, ωστόσο, ένα φάσμα πλεονεκτημάτων των θερμοηλεκτρικών συσκευών με βάση τον άνθρακα σε σχέση με τις ανόργανες λύσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω (ευέλικτες, αποτελούμενες από ευρέως διαθέσιμο άνθρακα κ.λπ.), αυτές οι τιμές μπορούν να θεωρηθούν ενθαρρυντικές [24].

1.3 Παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή CNTs, οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως αντιδράσεις στην αέρια φάση. Οι τρεις πιο χαρακτηριστικές είναι: η εξάχνωση γραφίτη με χρήση λέιζερ (laser ablation) [30], η εκκένωση ηλεκτρικού τόξου

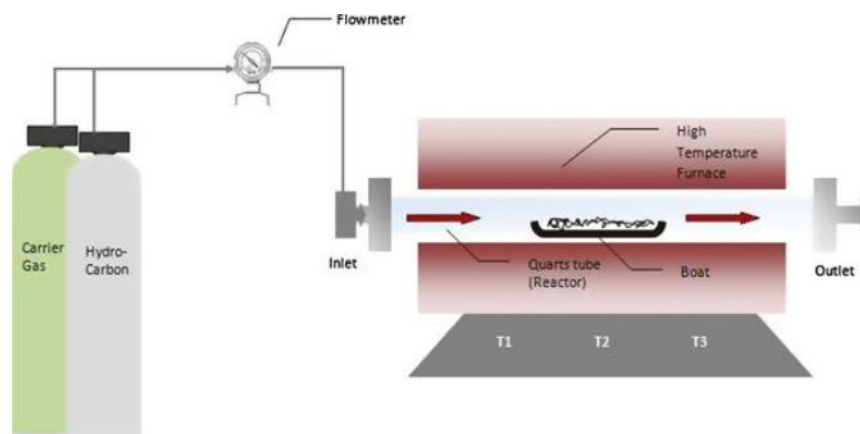
μεταξύ ηλεκτροδίων άνθρακα (arc – discharge) και η χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη υβριδικών δομών με τη μέθοδο CVD [1] [6], η οποία αναπτύσσεται ακολούθως.

1.3.1 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

1.3.1.1 Αρχή λειτουργίας

Η μέθοδος CVD αποτελεί από τις πιο ελκυστικές μεθόδους παραγωγής CNTs, λόγω του ότι αποτελεί μία απλή, οικονομική διαδικασία που μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα. Είναι ίσως η πιο ευέλικτη τεχνική, καθώς είναι δυνατόν να παραληφθούν διαφορετικές μορφολογίες δομών, αλλάζοντας της παραμέτρους λειτουργίας της όπως είναι ο χρόνος και η θερμοκρασία αντίδρασης, καθώς επίσης και το είδος του καταλύτη, των υποστρωμάτων και η πηγή υδρογονανθράκων [31].

Η διαδικασία ανάπτυξης CNTs μέσω της μεθόδου CVD περιλαμβάνει τη διάσπαση μίας πηγής άνθρακα (πρόδρομη ένωση) παρουσία καταλυτών. Πιο συγκεκριμένα, η πρόδρομη ένωση διασπάται σε μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεις, λόγω παρουσίας θερμότητας ή πλάσματος, οι οποίες στη συνέχεια προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, δίνοντας δομές ανάλογες του σχήματος και του μεγέθους του καταλύτη [31]. Μία τυπική διάταξη CVD φαίνεται στην Εικόνα 4, που διακρίνονται η αέρια πηγή υδρογονάνθρακα, το φέρον αέριο και ο αντιδραστήρας εντός του φούρνου. Ο καταλύτης συνήθως τοποθετείται πάνω σε ένα αδρανές υπόστρωμα (συνήθως κεραμικό σκαφίδιο ή μονοκρυσταλλο πυριτίου) και εισάγεται στο σωλήνα πριν την έναρξη της αντίδρασης.



Εικόνα 4: Διάταξη CVD για παραγωγή CNTs [30].

1.3.1.2 Παράμετροι που επηρεάζουν τη μορφολογία των CNTs

1.3.1.2.1 Πρόδρομη ένωση

Η πρόδρομη ένωση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο τόσο στην ποιότητα και την ποσότητα, όσο και στις ιδιότητες των παραγόμενων νανοϋλικών, λόγω των δραστικών ομάδων και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που έχει. Η μοριακή δομή της επηρεάζει τη μορφολογία των παραγόμενων νανοδομών και με την κατάλληλη επιλογή αυτής είναι δυνατόν να αυξηθεί ο ρυθμός ανάπτυξης του υλικού και η διάρκεια ζωής του καταλύτη. Οι πηγές άνθρακα μπορούν να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια μορφή [31-32]. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η πρόδρομη ένωση βρίσκεται σε αέρια κατάσταση υπό ορισμένη και σταθερή θερμοκρασία. Για να αποφευχθεί η οξειδωση του άνθρακα, ο αντιδραστήρας διατηρείται σε αδρανές περιβάλλον μέσω συνεχής ροής αδρανούς αερίου, το οποίο παράλληλα λειτουργεί ως φορέας της πρόδρομης αέριας ένωσης. Ακόμη, σε ορισμένες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται επιπλέον των προαναφερθέντων αερίων, αέριο υδρογόνο ώστε να επιτευχθεί αναγωγή του μεταλλικού καταλύτη [6].

Για την ανάπτυξη CNTs, συνήθεις ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι γραμμικοί υδρογονάνθρακες (ευθείας αλυσίδας) όπως το μεθάνιο, το αιθυλένιο και ακετυλένιο, αλλά και κυκλικοί υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο, το ξυλένιο και το κυκλοεξένιο, οι οποίοι καθώς διασπώνται σε ατομικό άνθρακα ή γραμμικά διμερή και τριμερή, παράγουν σχετικά κεκαμμένες δομές [31]. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τους περισσότερους υδρογονάνθρακες παράγονται MWCNTs, ενώ οι μονού τοιχώματος αναπτύσσονται όταν ως πρόδρομη ένωση χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες που είναι ιδιαίτερα σταθεροί σε υψηλές θερμοκρασίες όπως το μεθάνιο. Αυτό συμβαίνει επειδή η παραγωγή MWCNTs γίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με τους SWCNTs, οι οποίοι έχουν μεγάλη ενέργεια σχηματισμού [32]. Εκτός από τους υδρογονάνθρακες, νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις μονοξειδίου του άνθρακα και αλκοόλες αλλά και “πράσινες” πηγές όπως καμφορά, καστορέλαιο, λάδι καρύδας και ευκαλύπτου [31-32]. Οι Maruyama et al. [33] συνέθεσαν υψηλής καθαρότητας SWCNTs σε χαμηλή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας ως καταλύτη ζεόλιθο εμποτισμένο με Fe – Co και με πρόδρομη ένωση αιθανόλη. Έκτοτε, η αιθανόλη έγινε η πιο δημοφιλής πρόδρομη ένωση για ανάπτυξη νανοσωλήνων παγκόσμια, καθώς τα τελικά προϊόντα είναι σχεδόν απαλλαγμένα από άμορφο άνθρακα. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι η ταυτόχρονη αλλά διακοπτόμενη παροχή ακετυλενίου μαζί με αιθανόλη βοηθά σημαντικά την διατήρηση της καταλυτικής δραστηριότητας και έτσι οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού παραγωγής του προϊόντος [32]. Εκτός από τους υδρογονάνθρακες που αναφέρθηκαν παραπάνω, έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή CNTs και οργανικές ενώσεις, ειδικότερα πολυμερή. Οι Sankaran et al. [34] συνέθεσαν N – doped MWCNTs από ενανθράκωση πολυτυρρόλης μέσα σε μεμβράνη αλούμινας και ζεολίθου, οι οποίοι παρουσιάζουν καλύτερη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου από τα καθαρά MWCNTs,

που έχουν παραχθεί από πολυφαινυλ – ακετυλένιο στις ίδιες συνθήκες. Εξάλλου, οργανομεταλλικές ενώσεις (φερροκένιο, κοβαλτοκένιο, σιδηροκένιο) και η φθαλοκυανίνη του νικελίου έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγές άνθρακα και καταλύτη, ωστόσο, η απόδοση ήταν ιδιαίτερα χαμηλή και οι CNTs που παράχθηκαν είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλο [35-36]. Βιβλιογραφικά, ακόμη, πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν αναφερθεί στη χρήση συνδυαστικών υλικών ώστε να παράγουν νανοσωλήνες. Οι Zhou et al. [37] συνέθεσαν καλώς ευθυγραμμισμένους, N – doped CNTs πάνω σε υποστρώματα χαλαζία χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα ακετονιτρίλιο και φερροκένιο ως καταλύτη ενώ οι Feng et al. [38] κατάφεραν να συνθέσουν νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος χρησιμοποιώντας ακετόνη ως πηγή άνθρακα και φερροκένιο ως πηγή σιδήρου. Τέλος, CNTs μπορούν να συντεθούν από καύσιμα, όπως η κηροζίνη, το υγροποιημένο αέριο πετρελαίου, φυσικό αέριο, απόβλητα πλαστικού και πράσινο γρασίδι [32].

1.3.1.2.2 Καταλύτης

Η παρουσία καταλύτη είναι απαραίτητη στη μέθοδο CVD, καθώς επηρεάζει τη μορφολογία και την ποιότητα τόσο των MWCNTs όσο και SWCNTs [31]. Η λειτουργία του έγκειται στην αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης σε θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη που θα χρειαζόταν η ένωση ώστε να διασπαστεί αυθόρμητα σε ατομικό άνθρακα παρουσία θερμότητας και στο γεγονός ότι αποτελεί θέση πυρήνωσης για να σχηματιστούν οι CNTs. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης [32]. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μέταλλα είναι ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), και ο συνδυασμός αυτών [6], [32], [39]. Και αυτό γιατί σε αυτά τα μέταλλα ο άνθρακας, πρώτον, έχει μεγάλη διαλυτότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και δεύτερον έχει υψηλό ρυθμό διάχυσης. Ακόμη, το υψηλό σημείο τήξης και η χαμηλή πίεση ατμών αυτών των μετάλλων προσφέρουν ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, στο οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί η CVD καθώς και ένα ευρύ φάσμα πηγών άνθρακα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν [32]. Σε συνδυασμό με τα παραπάνω μέταλλα, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη επιλεκτικότητα του προϊόντος, χρησιμοποιείται και το μολυβδαίνιο (Pb), ο λευκόχρυσος (Pt) και ο χαλκός (Cu) [6], [39]. Ακόμη, βιβλιογραφικά αναφέρεται και η ανάπτυξη CNTs χρησιμοποιώντας ως καταλύτες διαμάντι, ζαφείρι και ημιαγώγιμα νανοσωματίδια πυριτίου και γερμανίου [31-32]. Οι Nagaraju et al. [40] ερεύνησαν την καταλυτική δραστηριότητα του Fe, Co και Fe/Co υποστηριζόμενων σε αλούμινα ή σίλικα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καλύτερη απόδοση σε MWCNTs υπήρχε στην περίπτωση του μίγματος Fe/Co πάνω σε ενυδατωμένη αλούμινα. Η ομάδα του Seo [41] μελέτησε τη δραστηριότητα των Fe, Co και Ni χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα πλάκες βαναδίου επεξεργασμένες με λείζερ σε μία αντίδραση αποσύνθεσης ακετυλενίου στους 720° C. Νανοσωλήνες άνθρακα παρελήφθησαν στην περίπτωση του Fe ως καταλύτη ενώ με το νικέλιο και το κοβάλτιο επικράτησε κυρίως άμορφος άνθρακας ή ινώδεις δομές. Από την άλλη μεριά, οι Yokomichi et al. [42] μελέτησαν την απόδοση

σχηματισμού νανοσωλήνων χρησιμοποιώντας ως καταλύτη $M(\text{NO}_3)_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ όπου $M = \text{Al, Mg, Mn, Cu, Zn, Fe, Co}$ και Ni . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό των παραγόμενων CNTs εξαρτάται σημαντικά από το M και μπορεί να εξηγηθεί με όρους μειωμένης δραστηριότητας των καταλυτών καθώς επίσης και του μεγέθους τους. Οι C. Du και N. Pan [43] διερεύνησαν την απευθείας ανάπτυξη CNTs πάνω σε υπόστρωμα Ni . Μελέτησαν τόσο την πυρήνωση όσο και τη συμπεριφορά ανάπτυξης των νανοσωλήνων σε σχέση με τις θέσεις ανάπτυξης και τη θερμοκρασία αντίδρασης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σύνθεσης, τα νανοσωματίδια νικελίου χρησίμευαν ως θέσεις πυρήνωσης, ωστόσο, σε υψηλές θερμοκρασίες, οι θέσεις πυρήνωσης ήταν τα όρια των κόκκων και οι ελαττωματικές θέσεις. Επίσης, η ύπαρξη μικρών ποσοτήτων νανοσωματιδίων Fe στο υπόστρωμα νικελίου οδήγησαν σε βελτίωση της πυκνότητας των νανοσωλήνων άνθρακα. Βιβλιογραφικά, ακόμη, αναφέρονται μελέτες για την απόδοση μη συμβατικών μεταλλικών καταλυτών. Ενδεικτικά, οι Cho et al. [44] συνέθεσαν CNTs χρησιμοποιώντας ως καταλύτη διασκορπισμένα μαγνητικά ρευστά αντί για τα συμβατικά μεταλλικά καταλυτικά σωματίδια. Η εφαρμογή μαγνητικού ρευστού νανοσωματιδίων μαγνητίτη επικαλυμμένα με επιφανειοδραστική ουσία πάνω σε υπόστρωμα Si είχε σαν αποτέλεσμα την επιτυχή ανάπτυξη πυκνών και ευθύγραμμων CNTs.

Το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου υποδεικνύει τη διάμετρο του νανοσωλήνα, όπου στην περίπτωση μερικών νανομέτρων (nm) σχηματίζονται SWCNTs, ενώ στην περίπτωση μερικών δεκάδων nm εννοείται ο σχηματισμός MWCNTs [32], [45]. Οι Ding et al. [46] συνέθεσαν CNTs με καταλύτη φιλμ $\text{Ni} - \text{Ni}_3\text{P}$. Τα προϊόντα που προέκυψαν ήταν 90% νανοϊνες άνθρακα κοίλες ή ευθύγραμμες. Το 10% των προϊόντων ήταν CNTs με πολύ μικρές διαμέτρους περίπου 10 nm. Στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε νανοκρυσταλλικό $\text{Ni} - \text{Ni}_3\text{P}$, το 95% των προϊόντων ήταν CNTs με διάμετρο < 100 nm. Παρ' όλα αυτά, λόγω της δυσκολίας κατανόησης του ρόλου του καταλύτη στην πυρήνωση και ανάπτυξη των CNTs, η διάμετρος αλλά και το μήκος και η χειραλικότητα τους δεν μπορεί να ελεγχθεί επαρκώς.

Οι τρόποι με τους οποίους ο καταλύτης εισέρχεται στο σύστημα είναι δύο: είτε μπορεί να εναποτεθεί πάνω σε ένα υπόστρωμα πριν εισαχθεί στο φούρνο (μέθοδος υποστηριζόμενου καταλύτη) είτε να παρέχεται στο σύστημα μέσω φέροντος αερίου (μέθοδος αιωρούμενου καταλύτη). Κατά τη μέθοδο του αιωρούμενου καταλύτη, ο καταλύτης εισέρχεται στο φούρνο μαζί με την πρόδρομη ένωση υπό μορφή αερίου και η ανάπτυξη των CNTs γίνεται πάνω σε υπόστρωμα που βρίσκεται ήδη μέσα στον αντιδραστήρα [31].

1.3.1.2.3 Υπόστρωμα

Για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα, οι καταλύτες χρειάζονται ένα κατάλληλο υπόστρωμα. Το υλικό του υποστρώματος και η επιφανειακή μορφολογία του επηρεάζουν

την απόδοση και την ποιότητα των παραγόμενων νανοϋλικών. Το υπόστρωμα, εκτός από μέσο στήριξης, αλληλεπιδρά με τον καταλύτη και το περιβάλλον ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα. Ανάμεσα σε αυτό και στον καταλύτη μπορούν να συμβούν είτε φυσικές είτε χημικές αλληλεπιδράσεις. Οι φυσικές αλληλεπιδράσεις π.χ. Van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις, εμποδίζουν την κίνηση των σωματιδίων του καταλύτη στο υπόστρωμα και μειώνουν τη διάχυση και την μεταξύ τους πυροσυσσωμάτωση, που προκαλείται λόγω θερμότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να σταθεροποιείται η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη. Όσον αφορά τις χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη και των επιφανειακών ομάδων του υποστρώματος μπορούν και αυτές να βοηθήσουν στη διατήρηση της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη κατά την ανάπτυξη των CNTs. Συνήθη υποστρώματα που χρησιμοποιούνται είναι το πυρίτιο (Si), το καρβίδιο του πυριτίου (SiC), ο γραφίτης, ο χαλαζίας, το οξείδιο του πυριτίου ή silica (SiO₂), το οξείδιο του αργιλίου ή alumina (Al₂O₃), το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), ο ζεόλιθος, κ.λπ. [32]. Μία προϋπόθεση για να μπορεί ένα υλικό να αποτελέσει υπόστρωμα είναι να διαθέτει θερμική και χημική σταθερότητα κατά τη διαδικασία ανάπτυξης. Ορισμένες έρευνες αναφέρουν ότι η ανάπτυξη απευθείας πάνω σε Si ή άλλο μεταλλικό υπόστρωμα είναι δύσκολη λόγω της διάχυσης του καταλυτικού υλικού μέσα στο υπόστρωμα και του σχηματισμού πυριτιδίων ή κραμάτων σε αυτές τις θερμοκρασίες [47-49]. Παραδείγματος χάρη, βιβλιογραφικά [50], έχει σημειωθεί ανησυχία σχετικά με την εναπόθεση Ni (καταλύτης) κατευθείαν πάνω σε πυριτικά υποστρώματα καθώς υπάρχουν ισχυρισμοί ότι ο σχηματισμός πυριτικού νικελίου εμποδίζει το καταλύτη να δράσει ως θέση πυρήνωσης σχηματίζοντας μία λεπτή μεμβράνη και επομένως επηρεάζει/αναστέλλει την ανάπτυξη [51]. Από την άλλη μεριά, οι Kawabata et al. [52], επιβεβαίωσαν το ακριβώς αντίθετο δείχνοντας την απευθείας ανάπτυξη CNTs πάνω σε πυριτικό νικέλιο. Ακόμη, υπάρχουν ερευνητές που υποστηρίζουν ότι οι CNTs αναπτύσσονται επιλεκτικά πάνω σε Si παρά στο SiO₂, ενώ άλλοι επιβεβαιώνουν το αντίθετο [53-54]. Λόγω αυτών των αντιφατικών αποτελεσμάτων γύρω από τα υποστρώματα, τόσο με τους καταλύτες όσο και με τις συνθήκες ανάπτυξης, έχει προταθεί η χρήση υλικών ως under-layers (π.χ. MgO, Al₂O₃), η οποία ουσιαστικά θα βοηθήσει στην “ένωση” του υποστρώματος με τον καταλύτη και θα λειτουργήσει σαν ένα στρώμα πρόσφυσης για την ανάπτυξη βάσης (base – growth method) [32].

Κεφάλαιο 2: Heusler / Half Heusler κράματα

2.1 Εισαγωγή

Η ιστορία αυτών των υλικών ξεκίνησε το 1903 όταν ο Fritz Heusler ανακάλυψε ότι το κράμα Cu_2MnAl συμπεριφέρεται σιδηρομαγνητικά, παρά το γεγονός ότι κανένα από τα συστατικά του στοιχεία δεν είναι μαγνητικό από μόνο του [55-57]. Ωστόσο, στις δεκαετίες που ακολούθησαν, του '70 και του '80, λίγες μόνο αναφορές για τη σύνθεση και τις ιδιότητες νέων ενώσεων Heusler δημοσιεύτηκαν. Σήμερα περισσότερες από 1500 ενώσεις είναι γνωστές ως Heusler ενώσεις, καθώς οι δυνατότητές τους κυμαίνονται από σπιντρονική τεχνολογία, κράματα μνήμης σχήματος και ημιαγωγούς με ρυθμιζόμενα κενά ζώνης σε τοπολογικούς μονωτές [55]. Ακόμη, αποτελούν πιθανά υποψήφια υλικά σε εφαρμογές ηλιακών κυψελών και σε θερμοηλεκτρικές εφαρμογές [57]. Πιο συγκεκριμένα, είναι τριμερή ημιαγώγιμα ή μεταλλικά υλικά με στοιχειομετρία 2:1:1 και γενικό τύπο X_2YZ (Heusler) ή στοιχειομετρία 1:1:1 και γενικό τύπο XYZ (γνωστές ως half Heusler ενώσεις). Αποτελούνται συνήθως από μέταλλα μετάπτωσης που ανήκουν στις ομάδες 8-12 για το X και 3-8 για το Y, και από στοιχεία των ομάδων 13-15 για το Z, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5. Σε ορισμένες περιπτώσεις το Y μπορεί να αντικατασταθεί από στοιχεία σπάνιων γαιών ή από αλκαλικές γαίες [55], [58].

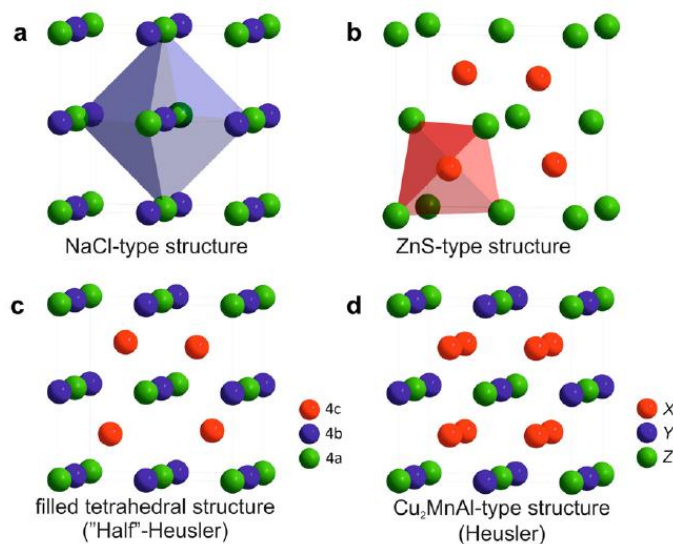
X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Εικόνα 5: Περιοδικός πίνακας στοιχείων με τα τυπικά συστατικά στοιχεία X, Y και Z των Heusler ενώσεων [57].

2.2 Κρυσταλλική δομή

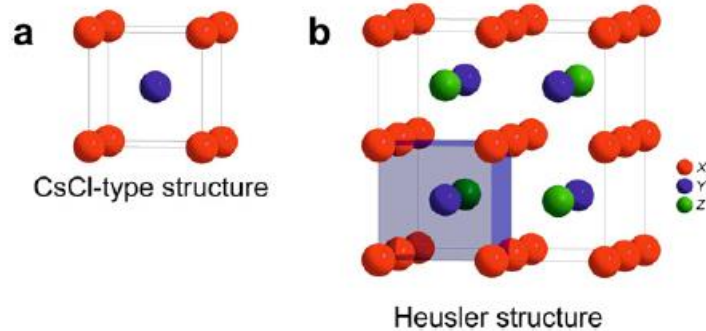
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, υπάρχουν δύο ειδών κρυστάλλων: αυτά με στοιχειομετρία 1:1:1 και αυτά με 2:1:1. Οι ενώσεις της πρώτης κατηγορίας κρυσταλλώνονται σε μία παραλλαγή της δομής φθοριδίου του ασβεστίου (CaF_2), η οποία μπορεί να προέλθει από τον τετραεδρικό τύπο της δομής σουλφιδίου του ψευδαργύρου (ZnS) με την πλήρωση των οκταεδρικών θέσεων του πλέγματος [57]. Χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτού του τύπου δομής είναι τρία αλληλοδιεισδυτικά υποπλέγματα fcc, καθένα από τα οποία καταλαμβάνεται από τα άτομα Z, Y και X. Η διάταξη αυτή οδηγεί αυτόματα σε σχηματισμό ενός υποπλέγματος που μοιάζει με αυτό του χλωριδίου του νατρίου (NaCl) και χαρακτηρίζεται από αλληλεπίδραση ιοντικού δεσμού (Εικόνα 6) [56].



Εικόνα 6: (a) Δομή NaCl , (b) Δομή ZnS , (c) Δομή half Heusler ενώσεων, η οποία προκύπτει από συνδυασμό του πλέγματος του άλατος και του ZnS , d) Δομή Heusler ενώσεων [57].

Η κρυσταλλική δομή των Heusler ενώσεων (X_2YZ) μπορεί να γίνει κατανοητή ως ένα υποπλέγμα τύπου ZnS , που δημιουργείται από ένα X και ένα Z, με το δεύτερο X να καταλαμβάνει τις υπόλοιπες τετραεδρικές οπές, ενώ το Y βρίσκεται στις οκταεδρικές. Παρομοίως, λοιπόν, οι δομές half Heusler, αποτελούνται από τέσσερα αλληλοδιεισδυτικά υποπλέγματα fcc, δύο από τα οποία καταλαμβάνονται εξίσου από το X. Βιβλιογραφικά, μάλιστα, περιγράφονται ως μία υπερδομή του χλωριδίου του καισίου (CsCl) με την υπόθεση της διατάραξης των θέσεων Y και Z και της μετατόπισης των ακμών της κυψελίδας της μονάδας Heusler κατά $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ σε σχέση με την $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ κυψελίδα. Ο συνδυασμός και των δύο πλεγμάτων fcc των X οδηγεί σε ένα απλό κυβικό πλέγμα. Τα

άτομα Y και Z καταλαμβάνουν τα κέντρα του απλού κυβικού πλέγματος, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την υπερδομή που μοιάζει με CsCl [55], [57].



Εικόνα 7: (a) Δομή CsCl και (b) Δομή Heusler ενώσεων μετατοπισμένη κατά $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ σε σχέση με την τυπική κυψελίδα για να γίνει ορατή η υπερδομή CsCl [57].

2.3 Ιδιότητες

Παραδόξως, οι ιδιότητες πολλών ενώσεων Heusler μπορούν να προβλεφθούν μετρώντας απλώς τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους τους. Ως παράδειγμα φέρονται οι μη μαγνητικές ενώσεις με περίπου 27 ηλεκτρόνια σθένους, οι οποίες είναι υπεραγώγιμες. Από την άλλη μεριά, ημιαγώγιμη συμπεριφορά παρουσιάζουν περισσότερες από 250 ενώσεις Heusler και θεωρούνται καινοτόμα υλικά για ενεργειακές τεχνολογίες, όπως θερμοηλεκτρικές εφαρμογές [55-58].

2.3.1 Ημιαγωγοί

Οι Heusler ενώσεις αποτελούν μία αντισυμβατική ομάδα ημιαγωγών καθώς αποτελούνται από μέταλλα και περιέχουν τουλάχιστον ένα μέταλλο μετάπτωσης στη δομή τους [55], [57]. Ειδικά για τις half Heusler ενώσεις, το TiNiSn και το TiCoSb με 18 ηλεκτρόνια, ανήκουν στην ομάδα των μη μαγνητικών και ημιαγώγιμων υλικών, το MnNiSb, ωστόσο, είναι ένας ημιμεταλλικός σιδηρομαγνήτης. Οι Pierre et al. και οι Jung et al. αναγνωρίζοντας τη σημασία των ηλεκτρονίων σθένους για την κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών, διατύπωσαν ένα μοντέλο το οποίο εξηγεί τη σταθερότητα των half-Heusler με 18 ηλεκτρόνια σθένους, ενώ η αλλαγή του αριθμού αυτών προκαλεί τη μετατροπή των κραμάτων σε παραμαγνητικά ή φερρομαγνητικά υλικά ή την κρυστάλωσή τους σε διαφορετική δομή [56].

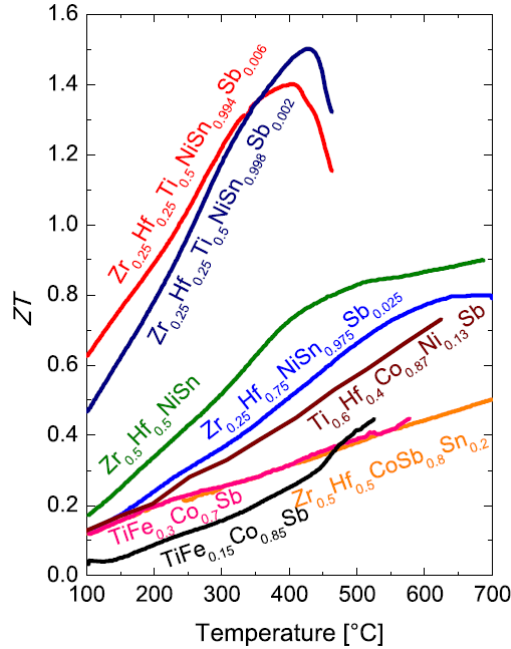
2.3.2 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες

Οι θερμοηλεκτρικοί μετατροπείς (TE) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έχουν ως στόχο τη μετατροπή μέρους της θερμότητας που παράγεται από κινητήρες, βιομηχανικούς κλιβάνους, σωλήνες αερίου κτλ. σε ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, οι μετατροπείς τελευταίες τεχνολογίας είναι αναποτελεσματικοί λόγω του συνδυασμού χαμηλών τιμών απόδοσης (5-10 %) και ακριβών συστατικών (Te, Ge κτλ).

Η μεγαλύτερη απώλεια στην απόδοση οφείλεται σε όλες τις κρίσιμες ηλεκτρικές και θερμικές επαφές που εμπλέκονται. Η γνώση, λοιπόν, των διαδικασιών διάχυσης και διαχωρισμού φάσεων στα χρησιμοποιούμενα θερμοηλεκτρικά υλικά είναι απαραίτητη προκειμένου να μπορούν να υλοποιηθούν πιο αποτελεσματικές μονάδες TE [56].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι half Heusler ενώσεις έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον σε αυτόν τον τομέα καθώς ενώσεις με 18 ηλεκτρόνια σθένους έχουν ημιαγωγικές ιδιότητες. Έρευνες στη δομή των ζωνών αποκάλυψαν στενές ζώνες, που οδηγούν σε μεγάλη θερμική ισχύ. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των ενώσεων αυτών είναι η δυνατότητα παρεμβολής (doping) στα τρία κατειλημμένα υποπλέγματα fcc προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Παραδείγματος χάρη, με την αλλαγή του αριθμού των φορέων φορτίου στη θέση Z και με την ταυτόχρονη εισαγωγή διαταραχής στη θέση X και Y θα υπάρξουν διακυμάνσεις στη μάζα, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες, ωστόσο, των half Heusler ενώσεων είναι ο υψηλός συντελεστής Seebeck, S, με τιμές που φθάνουν περίπου τα $300 \mu\text{V K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου και η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους ($1000 - 10000 \text{ S cm}^{-1}$). Το μόνο μειονέκτημα τους είναι η σχετικά υψηλή θερμική αγωγιμότητα, η οποία μπορεί να φτάσει και τα $10 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [57].

Αρκετές βιβλιογραφικές μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε ενώσεις βασισμένες στο n – type NiTiSn αλλά και στο p – type CoTiSb, οι οποίες μάλιστα έχουν δυνατές προοπτικές αύξησης του συντελεστή ZT παρά τον υψηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας [56], [57]. Ειδικότερα τα υλικά με βάση το MNiSn (όπου M = μέταλλο) είναι από τα πιο υποσχόμενα για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές τύπου n, καθώς αποτελούνται από μη τοξικά στοιχεία, είναι εύκολο να παραχθούν και να επεξεργαστούν. Στο Σχήμα 2 έχουν καταγραφεί τιμές του συντελεστή ZT για διάφορες ενώσεις half – Heusler. Η πλειοψηφία των ενώσεων που απεικονίζονται είναι n – type, καθώς είναι οι p – type ενώσεις επιδεικνύουν 2-3 φορές μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από τις n. Μία από τις μεγαλύτερες τιμές ZT (1.5 στους 700K) έχει καταγραφεί από τους Sakurada και Shutoh [59] για την ένωση Sb-doped $\text{NiTi}_{0.50}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Sn}$. Εξ' άλλου, η αυτοκινητοβιομηχανία Toyota το 2008 συνέθεσε επιτυχώς ένα Y – Sb co – doped $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ υλικό με συντελεστή ZT 0.96 στους 773K, ενώ έχει κατοχυρώσει πατέντα με υλικό βασισμένο σε TiNiSn με διάφορες πιθανές αντικαταστάσεις στις τρεις θέσεις πλέγματος καθώς και τη μέθοδο παρασκευής του [60].



Σχήμα 2: Τιμές του συντελεστή ZT για διάφορες ενώσεις half Heusler [57].

Ένας τρόπος για να καταστεί δυνατή η αύξηση του ZT είναι η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας και αυτό γιατί μία μείωση του συντελεστή κ, π.χ. στην ένωση $ZrCoSb_{0.9}Sn_{0.1}$ κατά ένα παράγοντα 3, χωρίς να αλλάξουν άλλες ιδιότητες, θα οδηγήσει σε τιμή $ZT_{max} = 1.2$ [57]. Για να επιτευχθεί αυτή η μείωση έχουν εφαρμοστεί αρκετές μέθοδοι, με την πιο υποσχόμενη να είναι η εισαγωγή νανοδομών μέσα στο υλικό. Άλλες είναι η ένσφαιρη λειοτρίβηση (ball milling) ακολουθούμενη από πυροσυσσωμάτωση με σπινθήρα πλάσματος και η διαδικασία ινοποίησης τήγματος (melt spinning). Οι Gelbstein et al. [61] ανέφεραν αύξηση του ZT για το $TiNiSn$, το οποίο υποβλήθηκε σε επεξεργασία ένσφαιρης λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας, ακολουθούμενη από πυροσυσσωμάτωση και ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αύξηση του ZT αποδόθηκε στη μικροδομή, που οδηγεί σε μειωμένη θερμική αγωγιμότητα και στη μείωση των δευτερογενών φάσεων, με αποτέλεσμα βελτιωμένες ηλεκτρονικές ιδιότητες.

2.4 Heusler ενώσεις ως καταλύτες

Οι Heusler ενώσεις, λόγω της μορφής της δομής τους, μπορούν να θεωρηθούν διαμεταλλικές ενώσεις (καλώς διατεταγμένα κράματα). Γενικά, τα μέταλλα μετάπτωσης παρουσιάζουν διαφορετικές καταλυτικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται από τις ηλεκτρονικές δομές τους και την ύπαρξη ελαττωμάτων σε αυτές και ελέγχονται από την επιφάνειά τους. Σε μία κραματική δομή τροποποιείται η ατομική διαμόρφωση τόσο στην

επιφάνεια όσο και στην ηλεκτρονική δομή οποιουδήποτε στοιχείου με αποτέλεσμα τη διακύμανση των καταλυτικών ιδιοτήτων του. Οι διαμεταλλικές ενώσεις, λοιπόν, είναι δομές που εμφανίζουν ειδική διάταξη στην επιφάνεια τους και μία εντελώς διαφορετική δομή από αυτή των συστατικών τους και ως εκ τούτου έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον ερευνητών ως νέοι καταλύτες. Τα κράματα Heusler, επομένως, αποτελούν δυνητικούς καταλύτες καθώς υπάρχουν περίπου 10^5 πιθανά σύνολα στοιχείων [62]. Ωστόσο, βιβλιογραφικά, η χρήση τους ως καταλύτες είναι περιορισμένη. Οι Kojima et al. [58] ερεύνησαν τη χρήση Heusler ενώσεων για την καταλυτική υδρογόνωση του προπινίου και την οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα καταλήγοντας στο γεγονός ότι το X είναι το κύριο ενεργό συστατικό ενώ το Y και Z επιδρούν στην δραστικότητα, την επιλεκτικότητα και την ανθεκτικότητα του υλικού. Οι Suntivich et al. [63] διερεύνησαν κατά πόσο τα κράματα Co_2MnZ (όπου $Z = \text{Ti, Al, V, Ga}$) και Co_2VZ (όπου $Z = \text{Sn, Ga}$) μπορούν να σχεδιαστούν ώστε π.χ. να επιτευχθεί η βέλτιστη τροχιακή πλήρωση, η οποία είναι απαραίτητη για την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR). Αναμένεται, λοιπόν, ότι οι καταλυτικές ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν με ακρίβεια για συγκεκριμένες αντιδράσεις – στόχους μέσω διαφόρων στοιχειακών υποκαταστάσεων στα κράματα.

Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν δύο half – Heusler κράματα ως καταλύτες, προκειμένου να διερευνηθεί εάν είναι δυνατή η ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα με τη χρήση τους. Αυτά είναι το $(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})_{0,33}\text{Ni}_{0,33}(\text{Sn}_{0,98}\text{Sb}_{0,02})_{0,33}$ και το $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Sb}_{0,33}$.

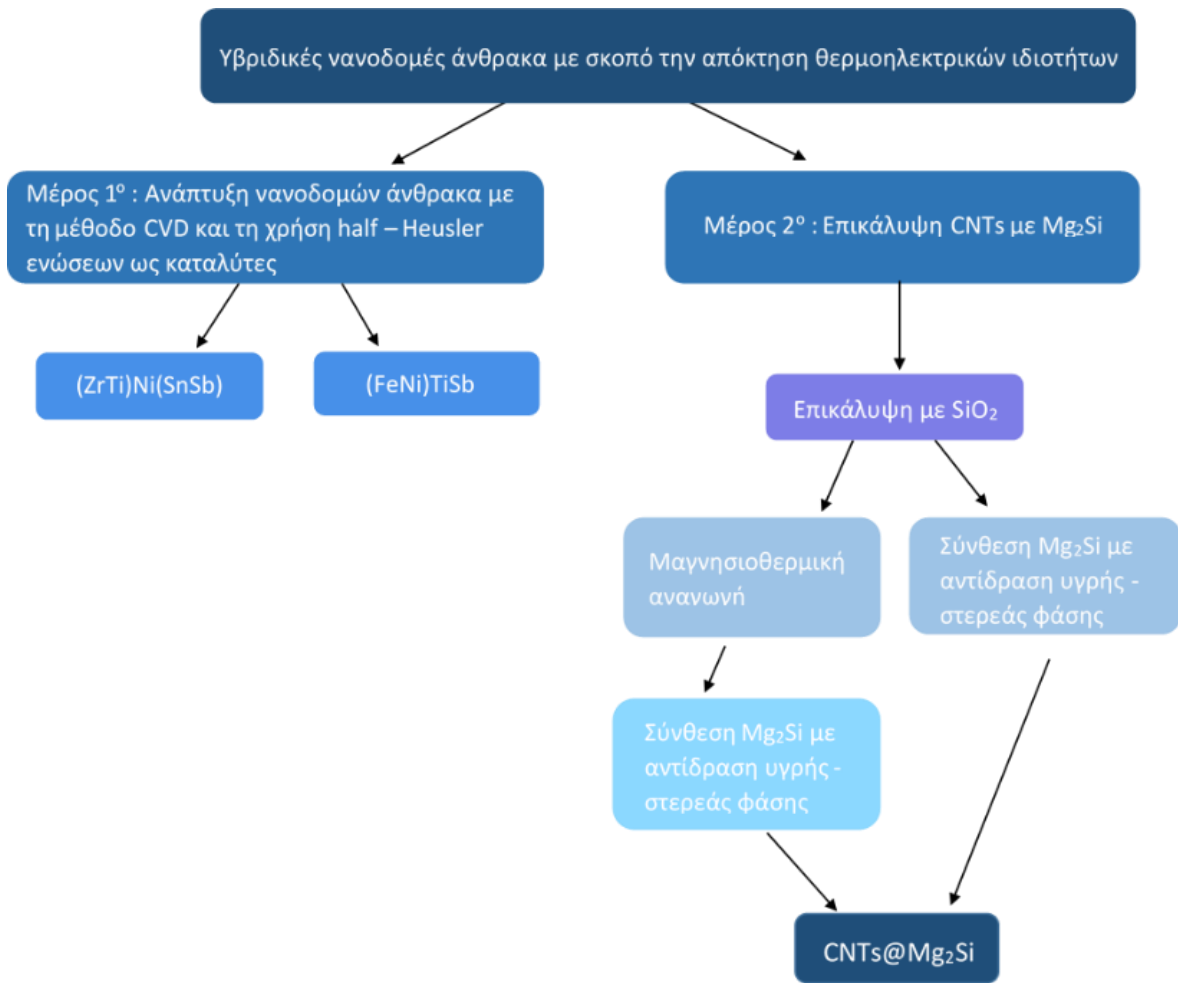
Πειραματικό μέρος

Πειραματική πορεία-Σχεδιασμός

Το πειραματικό μέρος επικεντρώνεται στη διερεύνηση της ανάπτυξης CNTs ή/και CNFs μέσω CVD, χρησιμοποιώντας καταλυτικές κραματικές δομές που δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για ανάπτυξη υβριδικών νανοδομών άνθρακα και η επιφανειακή τροποποίηση CNTs με υγρές χημικές τεχνικές (π.χ. Sol gel), ώστε οι τελικές δομές που θα προκύψουν να δύναται να εμφανίζουν θερμοηλεκτρικές ιδιότητες.

Στο πρώτο σκέλος της εργασίας έγινε προσπάθεια ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα με τη χρήση δύο καταλυτών half-Heusler (σε μορφή σκόνης), τους $(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})_{0.33}\text{Ni}_{0.33}(\text{Sn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02})_{0.33}$ και $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}$, που παρουσιάζουν θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τον καταλύτη $(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})_{0.33}\text{Ni}_{0.33}(\text{Sn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02})_{0.33}$ που χρησιμοποιήθηκε η τιμή του συντελεστή Seebeck είναι ίση με $170 \mu\text{V/K}$ (500°C) και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα φτάνει τα 1600 S/cm (500°C), ενώ για τον καταλύτη $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}$, οι αντίστοιχες τιμές είναι $150 \mu\text{V/K}$ και 680 S/cm .

Στο δεύτερο σκέλος της εργασίας έγινε προσπάθεια επικάλυψης εμπορικών καρβοξυλιωμένων νανοσωλήνων άνθρακα με Mg_2Si , μία πολλά υποσχόμενη θερμοηλεκτρική ένωση. Το πρώτο βήμα της σύνθεσης αυτής ήταν η επικάλυψη των CNTs – COOH με στρώμα πυριτίας (CNTs@SiO₂). Στη συνέχεια, ακολουθήθηκαν δύο προσεγγίσεις. Στην πρώτη, η επικάλυψη Mg_2Si έγινε σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο ήταν η μαγνησιοθερμική αναγωγή του στρώματος SiO₂ σε πυρίτιο (CNTs@Si) και το δεύτερο στάδιο η σύνθεση Mg_2Si αντίδρασης υγρής – στερεάς φάσης των CNTs@Si με σκόνη μαγνησίου. Κατά τη δεύτερη προσέγγιση, η σύνθεση του Mg_2Si έγινε απευθείας με αντίδραση των CNTs@SiO₂ με σκόνη μαγνησίου.



Διάγραμμα ροής πειραματικού μέρους

Κεφάλαιο 3: Ανάπτυξη 1D Νανοδομών Άνθρακα μέσω CVD

Παρακάτω περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη 1D νανοδομών άνθρακα μέσω CVD, και συγκεκριμένα MWCNTs, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς καταλύτες, υποστηριζόμενους είτε σε μονοκρύσταλλο πυριτίου (Si wafer) είτε σε κεραμικό αδρανές σκαφίδιο. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι half-Heusler κράματα σε μορφή σκόνης, με δομή $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$ και $(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.33}Ti_{0.33}Sb_{0.33}$. Ως πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε ακετυλένιο σε όλες τις περιπτώσεις και ως αδρανές αέριο, N_2 .

3.1 Πειραματική διάταξη / Συνδεσμολογία

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι οριζόντιου τύπου και η θέρμανση επιτυγχάνεται μέσω κυλινδρικού φούρνου της Thermoconcept με δυνατότητα ανεξάρτητης θέρμανσης σε 3 ζώνες (Εικόνα 8). Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας είναι $1200^{\circ}C$ και ο θάλαμος αντίδρασης συνδέεται με σταθερή παροχή αερίων (αδρανούς, αντιδρώντος, αναγωγικού, κτλ.), η ροή των οποίων μετράται μέσω ψηφιακών ροομέτρων. Η έξοδος του θαλάμου καταλήγει σε “παγίδες” (πλυντρίδες), οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο πιθανών διαρροών και για την παγίδευση στερεών παραπροϊόντων της αντίδρασης ώστε να μην ελευθερωθούν στο περιβάλλον.



Εικόνα 8: Αντιδραστήρας – φούρνος CVD.

3.2 Πειραματική πορεία

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μέσω της προσέγγισης του υποστηριζόμενου καταλύτη. Η διαδικασία προετοιμασίας της διάταξης CVD παρέμεινε όμοια για κάθε διαφορετικό σύστημα. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν είναι τα παρακάτω:

1. Καθαρισμός του χαλαζιακού σωλήνα με αιθανόλη και εισαγωγή του στο φούρνο αντίδρασης.
2. Ζύγιση του εκάστοτε καταλύτη και τοποθέτηση του είτε πάνω σε Si wafer ή μέσα σε κεραμικό σκαφίδιο.
3. Εισαγωγή του υποστηριγμένου καταλύτη εντός του σωλήνα σε κατάλληλη απόσταση, ώστε να βρίσκεται στην ενεργή ζώνη του φούρνου.
4. Συναρμολόγηση των υπόλοιπων συνδέσμων ώστε να στεγανωθεί το σύστημα.
5. Επίτευξη αδρανούς ατμόσφαιρας με την έναρξη ροής αδρανούς αερίου (N_2) για 20 min και έλεγχος για τυχόν διαρροές στη διάταξη.
6. Ρύθμιση της θερμοκρασίας του φούρνου στους $700^\circ C$ που αποτελεί τη θερμοκρασία αντίδρασης και στις τρεις ζώνες θέρμανσης.
7. Έναρξη ροής ακετυλενίου και διατήρησή του καθ' όλη την εκάστοτε διάρκεια της αντίδρασης.
8. Ψύξη του φούρνου έως τη θερμοκρασία δωματίου υπό αδρανή ατμόσφαιρα
9. Παραλαβή προϊόντος.

Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις, το πείραμα πραγματοποιήθηκε παρουσία αερίου H_2 προκειμένου να διερευνηθεί αν η αναγωγή πιθανών οξειδίων στην επιφάνεια του καταλύτη ευνοεί το σχηματισμό των ανθρακούχων νανοδομών. Η εισαγωγή του έγινε στους $400^\circ C$ και διατηρήθηκε μέχρι το πέρας της αντίδρασης. Αναλυτικά οι συνθήκες και οι ποσότητες των αντιδραστηρίων με τη χρήση των δύο καταλυτών φαίνονται στον Πίνακα 2 και στον Πίνακα 3.

Πίνακας 2: Αναλυτικός πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων των πειραμάτων ανάπτυξης CNTs χρησιμοποιώντας ως το κράμα $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$

A/A	Υπόστρωμα	Ποσότητα καταλύτη (g)	Ροή φέροντος αερίου (N ₂) (ml/min)	Ροή ακετυλενίου (ml/min)	Χρόνος αντίδρασης (min)	Εισαγωγή αέριου H ₂ (80.8 ml/min από τους 400° C)
1	Si Wafer	0.8896	160	69,6	30	Όχι
2	Si Wafer	0.2028		46,4	30	Ναι
3	Κεραμικό σκαφίδιο	0.5688			30	Όχι
4	Κεραμικό σκαφίδιο	0.618			30	Ναι
5	Si Wafer	0.2584			15	Όχι
6	Si Wafer	0.3802			15	Ναι
7	Si Wafer	0.194			60	Ναι
8	Si Wafer	0.9395			60	Ναι

Πίνακας 3: Αναλυτικός πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων των πειραμάτων ανάπτυξης CNTs χρησιμοποιώντας ως καταλύτη κράμα $(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.33}Ti_{0.33}Sb_{0.33}$

A/A	Υποστήριξη	Ποσότητα καταλύτη (g)	Ροή φέροντος αερίου (ml/min)	Ροή ακετυλενίου (ml/min)	Χρόνος αντίδρασης (min)	Εισαγωγή αέριου H ₂ (80.8 ml/min από τους 400° C)
1	Si Wafer	0.5453	160	46.4	15	Όχι
2	Si Wafer	0.2446	160	46.4	30	Ναι
3	Κεραμικό σκαφίδιο	0.5194	160	46,4	30	Όχι
4	Κεραμικό σκαφίδιο	0.4298	160	46.4	30	Ναι

Κεφάλαιο 4: Επιφανειακή τροποποίηση νανοςωλήνων άνθρακα

Η επιφανειακή τροποποίηση των CNTs με στόχο την ενίσχυση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων, είναι μία διαδικασία που αποτελείται από τρία στάδια και περιλαμβάνει: το σχηματισμό επικάλυψης πυριτίας (SiO_2) στα CNTs – COOH με τη μέθοδο sol-gel (CNTs@ SiO_2), τη μαγνησιοθερμική αναγωγή της επίστρωσης πυριτίας σε επίστρωση πυριτίου (Si) και τη σύνθεση επικάλυψης Mg_2Si με αντίδραση υγρής-στερεάς φάσης της στιβάδας πυριτίου με σκόνη καθαρού μαγνησίου. Για τη διερεύνηση των συνθηκών μιας επιτυχημένης τροποποίησης χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά CNTs διαμέτρου 50 nm, τα οποία έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία προσδίδοντας στη δομή τους καρβοξυλικές ομάδες.

4.1 Σύνθεση CNTs – COOH

Η σύνθεση των CNTs – COOH πραγματοποιήθηκε με τα εξής βήματα: σύνθεση CNTs μέσω CVD, καθαρισμός τους από τον καταλύτη και στη συνέχεια τροποποίηση με μίγμα $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

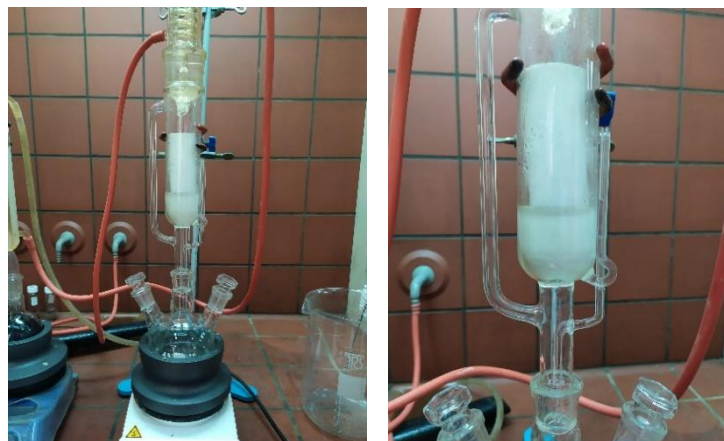
4.1.1 Σύνθεση CNTs

Για τη σύνθεση των CNTs χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα Si wafer και ως καταλύτης Fe υποστηριζόμενος σε ζεόλιθο. Τα σωματίδια καταλύτη επιστρώθηκαν πάνω στο υπόστρωμα, το οποίο έπειτα τοποθετείται στο σωλήνα από χαλαζία, στο μέσο της ισοθερμικής ζώνης του αντιδραστήρα. Αρχικά, μέσα στο σωλήνα χαλαζία διέρχεται μία σταθερού ρυθμού ροή αζώτου (N_2) (130 ml/min) ώστε να απομακρύνει τον αέρα από το σύστημα. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας θερμαίνεται στους 700°C υπό ροή N_2 . Ακολούθως, το N_2 αντικαθίσταται από ροή μίγματος ακετυλενίου/ N_2 (200 ml/min) και η αντίδραση διεξάγεται στην ίδια θερμοκρασία για δύο ώρες. Όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί, το ακατέργαστο προϊόν ψύχεται σε ατμόσφαιρα αζώτου μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου

4.1.2 Απομάκρυνση Fe

Το ακατέργαστο προϊόν καθαρίστηκε με κατάλληλη κατεργασία που σχετίζεται με τη φύση του καταλύτη. Μετά τη σύνθεση, το προϊόν επεξεργάστηκε σε διάλυμα NaOH 1 M στους 100°C για 1 ώρα ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Στη συνέχεια, ακολούθησαν εκπλύσεις με απιονισμένο H_2O και εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ (5 M) σε συσκευή Soxhlet, για την απομάκρυνση των υπόλοιπων σωματιδίων μετάλλου Fe που είναι

ενσωματωμένα στην κοιλότητα τους των CNTs. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, μέχρι την ουδετεροποίηση και ξήρανση.



Εικόνα 9: Πειραματική διάταξη απομάκρυνσης καταλύτη με συσκευή Soxhlet.

4.1.3 Τροποποίηση CNTs με οξέα

Η προσάρτηση καρβοξυλικών ομάδων πραγματοποιήθηκε με την αντίδραση των CNTs με μίγμα $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 3:1 συγκέντρωσης 9M. Αρχικά, το μίγμα οξέων – CNTs τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων προκειμένου να επιτευχθεί σταθερή διασπορά και στη συνέχεια το σύστημα τοποθετήθηκε για περίπου 4 ώρες για μαγνητική ανάδευση στους 100°C . ακολούθησε διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με απιονισμένο H_2O μέχρι να επιτευχθεί ουδετεροποίηση.



Εικόνα 10: Πειραματική διάταξη τροποποίησης CNTs με οξέα.

4.2 Επικάλυψη CNTs – COOH με SiO₂ με την τεχνική sol – gel

Η μέθοδος sol gel είναι μία υγρή χημική τεχνική, η οποία στηρίζεται στη μετατροπή ενός συστήματος από μία κολλοειδή υγρή μορφή διεσπαρμένων σωματιδίων (sol) σε στερεή μορφή (gel) μέσω αντιδράσεων πολυμερισμού [64]. Θεωρείται η καταλληλότερη τεχνική για τη σύνθεση υλικών στη νανοκλίμακα, καθώς περιλαμβάνει τη δημιουργία σωματιδίων από πολύ μικρά μόρια. Στα πλεονεκτήματα της περιλαμβάνονται η σύνθεση υλικών υψηλής καθαρότητας και ομοιογένειας, η χρήση διαλυμάτων οργανικών ενώσεων για την παραγωγή οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών, ο σχηματισμός νέων κρυσταλλικών φάσεων από μη κρυσταλλικά στερεά, η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών (<100° C) και η δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους, της μορφής και των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος μέσω της κατάλληλης επιλογής της πρόδρομης ένωσης [65-66].

Τα βήματα για την παρασκευή των υλικών είναι τα εξής [66]:

1. Παρασκευή του gel από ανόργανη ή/και οργανική πρόδρομη ένωση
2. Γήρανση gel (ξήρανση υπό αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες)
3. Θερμική επεξεργασία του αποξηραμένου gel

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται μετατροπή ενός μονομερούς σε ένα κολλοειδές διάλυμα (sol) το οποίο αποτελεί την πρόδρομη ένωση για τη δημιουργία ενός διασπαστικού συστήματος (gel) που περιέχει μία υγρή φάση εγκλωβισμένη μέσα σε μία στερεή φάση. Η γέλη αυτή αποτελείται είτε από διακριτά σωματίδια ή από πολυμερικά δίκτυα [64], [66].

Τυπικές πρόδρομες ενώσεις για τη χρήση τους στη μέθοδο είναι τα οξείδια και τα χλωρίδια μετάλλων. Ένα μεταλλικό αλκοξείδιο είναι της μορφής M-O-R, όπου M είναι το μέταλλο, O το οξυγόνο και R μία αλκυλική ομάδα. Η πόλωση που συμβαίνει στο δεσμό M-O είναι αυτή που καθιστά την ένωση ευαίσθητη σε μία πυρηνόφιλη προσβολή.

Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη διαδικασία sol gel είναι τρεις: υδρόλυση, συμπύκνωση ύδατος και συμπύκνωση αλκοόλης. Παρουσία νερού, οι αλκόξυ ομάδες (OR) αντικαθίστανται από τις ομάδες υδροξυλίου (OH) μέσω μίας αντίδρασης υποκατάστασης. Στη συνέχεια, ακολουθεί συμπύκνωση προς παραγωγή ομάδων M-O-M. Στις περισσότερες πειραματικές συνθήκες, η συμπύκνωση ξεκινά προτού η υδρόλυση να είναι πλήρης [64-66]. Παράμετροι όπως το pH, η μοριακή αναλογία H₂O/M (R) και ο καταλύτης μπορούν να αναγκάσουν την ολοκλήρωση της υδρόλυσης πριν αρχίσει η συμπύκνωση. Ακόμη, λόγω της δυσκολίας ανάμειξης του νερού και του αλκοξειδίου, χρησιμοποιείται ένας κοινός διαλύτης, συνήθως μία αλκοόλη, για να διευκολυνθεί η διαδικασία. Η αντίδραση συμπύκνωσης ακολουθείται από μία διαδικασία ανόργανου πολυμερισμού, ισχυρά εξαρτώμενη από το pH. Σε όξινες συνθήκες λαμβάνονται πυκνά μικροπορώδη δίκτυα (μέγεθος πόρων < 2 nm), ενώ σε αλκαλικές λαμβάνονται μεσοπορώδη με μέγεθος πόρων > 2 nm και < 50 nm [66].

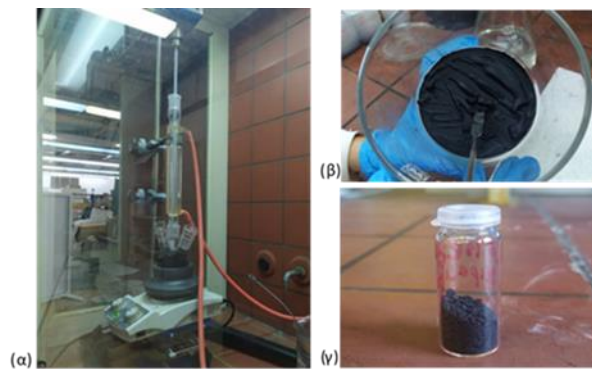
Όσον αφορά την επικάλυψη με πυριτία, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες, χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά CNTs – COOH.

Τα αντιδραστήρια είναι τα εξής:

- Καρβοξυλιωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs – COOH)
- Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)
- Βρωμιούχο δεκαεξυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB)
- Άνυδρη αιθανόλη (EtOH)
- Αμμωνία (NH₃)
- Ορθοπυριτικός τετρααιθυλεστέρας (TEOS)
- Νιτρικό αμμώνιο (NH₄NO₃)

Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε βασίζεται στις δημοσιεύσεις των Kikuchi et al. [67] και Zhang et al [68], οι οποίες τροποποιήθηκαν καταλλήλως. Σε τρίλαιμη φιάλη των 250 ml προστέθηκε η ποσότητα των MWCNTs, της επιφανειοδραστικής ένωσης CTAB και του απιονισμένου H₂O και ύστερα το μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων. Στη συνέχεια, προστέθηκε στη φιάλη άνυδρη EtOH και το μίγμα τοποθετήθηκε ξανά στο λουτρό υπερήχων προκειμένου να δημιουργηθεί μία σταθερή διασπορά. Αμέσως μετά, στη φιάλη προσαρμόστηκε ένας ψυκτήρας και όλο το σύστημα τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα (Εικόνα 11). Ακολούθησε η προσθήκη της NH₃ και το pH ρυθμίστηκε κοντά στο 11. Τέλος, παρασκευάστηκε διάλυμα TEOS με προσθήκη 1 ml TEOS σε 40 ml EtOH και το διάλυμα προστέθηκε στάγδην στο μίγμα των MWCNTs υπό μηχανική ανάδευση. Η αντίδραση διήρκεσε 12 h υπό ανάδευση στους 80° C. Το προϊόν διηθήθηκε υπό κενό και ξεπλύθηκε, αρχικά, με 2% w/v NH₄NO₃ σε EtOH για την απομάκρυνση της επιφανειοδραστικής ένωσης και, στη συνέχεια, με αιθανόλη. Το προϊόν τοποθετήθηκε σε τρυβλίο προς ξήρανση. Οι ποσότητες των αντιδρώντων και οι ακριβείς συνθήκες φαίνονται στον Πίνακα 4.



Εικόνα 11: (α) Διάταξη αντίδρασης sol – gel, (β) Καταβύθιση προϊόντος μετά από διήθηση υπό κενό, (γ) Σκόνη CNTs επικαλυμμένων με SiO₂

Πίνακας 4: Αναλυτικός πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων των πειραμάτων επικάλυψης των CNTs με SiO₂.

A/A	MWCNTs-COOH (mg)	CTAB (g)	Απ. H ₂ O (ml)	EtOH (ml)	NH ₃ (ml)	TEOS (ml)	Παρατηρήσεις
1	400	-	20	160	3	2	Χρόνος αντίδρασης = 1h, Προσθήκη TEOS χωρίς τη διάλυση του σε EtOH
2	100	1	30	80	2	1	
3	100	1	30	110	2	1	
4	100	(TritonX100) 1	30	80	2	1	Χρήση διαφορετικής επιφανειοδραστικής ένωσης
5	100	3	90	240	4	1	
6	100	1	30	80	2	1	Χρήση μη καρβοξυλιωμένων CNTs, Θερμοκρασία αντίδρασης = 20° C
7	100	1	30	80	2	1	Προσθήκη DCC στο μίγμα αντίδρασης για την διερεύνηση καλύτερης εναπόθεσης της πυριτίας
8	100	1	30	80	2	1	
9	100	1	30	80	2	1	Ανάδευση του μίγματος CNTs/διαλυτών για 1 h, διήθηση υπό κενό για την απομάκρυνσή τους και στη συνέχεια προσθήκη ίδιων ποσοτήτων των διαλυτών και NH ₃
10	100	1	30	80	2	1	Ανάδευση του μίγματος CNTs / διαλυτών για 1,5 h πριν την προσθήκη αμμωνίας
11	100	1	30	80	2	1	Χρήση των εμπορικών CNTs-COOH, οι οποίοι καρβοξυλιώθηκαν περαιτέρω. Ανάδευση του μίγματος CNTs/διαλυτών για 12 h και στη συνέχεια προσθήκη NH ₃ . Διάρκεια αντίδρασης = 1 h

Για την πραγματοποίηση του πειράματος μελετήθηκαν μία σειρά από παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης και τη δομή του σχηματιζόμενου προϊόντος. Αυτές αφορούν την ποσότητα του καταλύτη, την ποσότητα του TEOS, την επιφανειοδραστική ένωση και τη διάρκεια της αντίδρασης [67-68].

4.3 Σύνθεση Mg_2Si με αντίδραση υγρής – στερεάς φάσης

Η ένωση Mg_2Si με αντιφθοριτική δομή είναι ένας ημιαγωγός στενής ζώνης με ένα έμμεσο διάκενο ζώνης 0,77 eV και έχει αναγνωριστεί ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για μετατροπή θερμοηλεκτρικής ενέργειας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 500 έως 900 K. Σε σύγκριση με άλλα θερμοηλεκτρικά υλικά που λειτουργούν στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών, όπως το PbTe και το $CoSb_3$, το Mg_2Si έχει αναγνωριστεί ως φιλικό προς το περιβάλλον (μη τοξικό) καθώς επίσης τα συστατικά του είναι άφθονα στον φλοιό της γης [69] [70].

Για την σύνθεση του Mg_2Si μελετήθηκαν δύο πειραματικές πορείες: κατά την πρώτη πορεία η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια (μαγνησιοθερμική αναγωγή της πυριτίας σε στοιχειακό πυρίτιο και μετατροπή του σε Mg_2Si μέσω αντίδρασης υγρής/στερεάς φάσης με ενδιάμεσο καθαρισμό του προϊόντος) και κατά την δεύτερη με την απευθείας αντίδραση σε ένα στάδιο.

4.3.1 Σε δύο στάδια

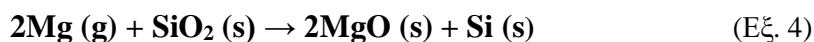
- **1^ο Στάδιο: Μαγνησιοθερμική αναγωγή της επικάλυψης πυριτίας σε επικάλυψη πυριτίου**

Οι επικαλυμμένοι με σίλικα πλέον CNTs ($CNTs@SiO_2$) υποβλήθηκαν σε περαιτέρω επεξεργασία με σκόνη μαγνησίου (μέγεθος σωματιδίων 200 ± 100 mesh), προκειμένου να επιτευχθεί η αναγωγή της πυριτίας σε πυρίτιο. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στο φούρνο του αντιδραστήρα CVD (Εικόνα 4) με τη χρήση χαλύβδινου σωλήνα.

Πειραματική πορεία

Οι επικαλυμμένοι με διοξείδιο του πυριτίου νανοσωλήνες άνθρακα τοποθετήθηκαν σε κεραμικό σκαφίδιο μαζί με σκόνη μαγνησίου. Το κεραμικό σκαφίδιο στη συνέχεια εισήχθη σε ένα χαλύβδινο σωλήνα, ο οποίος είχε τοποθετηθεί πρότινος μέσα στο φούρνο. Στη συνέχεια, έγινε απαέρωση του συστήματος με N_2 προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η περιεκτικότητα του αέρα μέσα στο σωλήνα και ακολούθησε η ενεργοποίηση του φούρνου στην επιθυμητή θερμοκρασία με τη διατήρηση της ροής του αδρανούς αερίου. Κατά τη διάρκεια αυτής της θερμικής επεξεργασίας, η επιστροφή πυριτίας στα CNTs ανάγεται σε

επικάλυση Si σύμφωνα με την αντίδραση που φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση. Στον Πίνακα 5 αναγράφονται αναλυτικά οι ποσότητες και οι συνθήκες αντίδρασης.



Πίνακας 5: Αναλυτικός πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων του πειράματος αναγωγής της επικαλυμμένης πυριτίας σε πυρίτιο.

CNTs@SiO ₂ (mg)	Mg (mg)	Ροή φέροντος αερίου (N ₂) (ml/min)	Θερμοκρασία αντίδρασης (° C)	Χρόνος αντίδρασης (h)	Παρατηρήσεις
20	50	130	720	2,5	Οι δύο σκόνες αναμίχθηκαν μεταξύ τους μέσα στο σκαφίδιο

- **2^ο Στάδιο: Μετατροπή επικάλυψης Si σε Mg₂Si με σκόνη μαγνησίου**

Το προϊόν του προηγούμενου σταδίου (CNTs@Si) χρησιμοποιήθηκε σε μία αντίδραση υγρής – στερεάς φάσης έτσι ώστε, σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί της να σχηματιστεί η επιθυμητή επικάλυψη.



4.3.2 Σε ένα στάδιο (σύνθεση CNTs@Mg₂Si από CNTs@SiO₂)

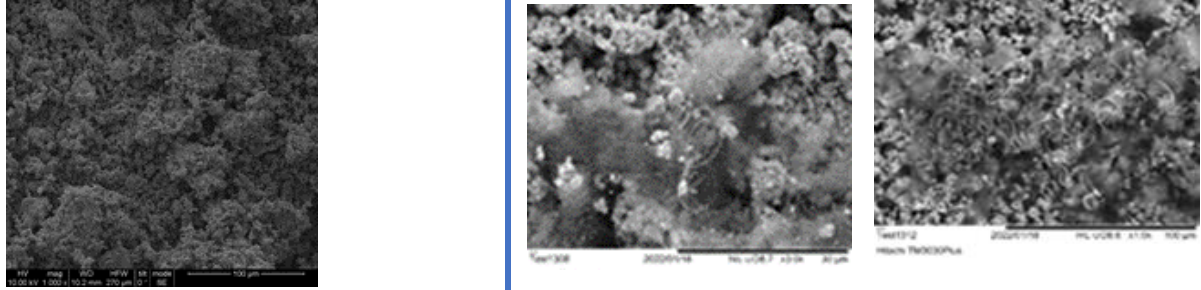
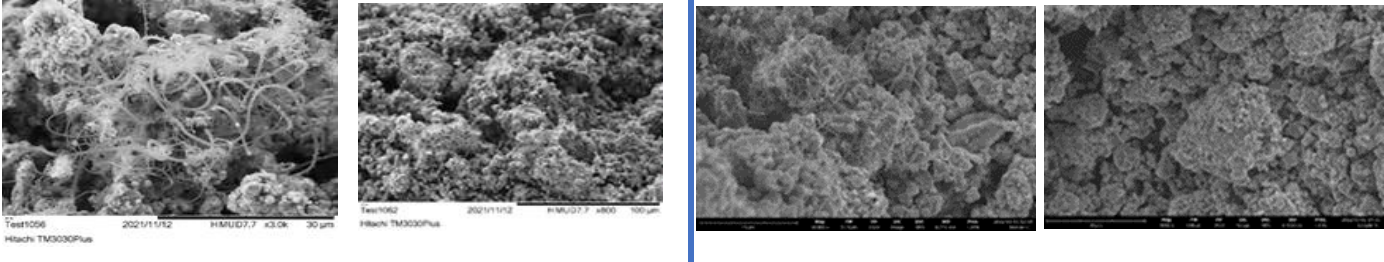
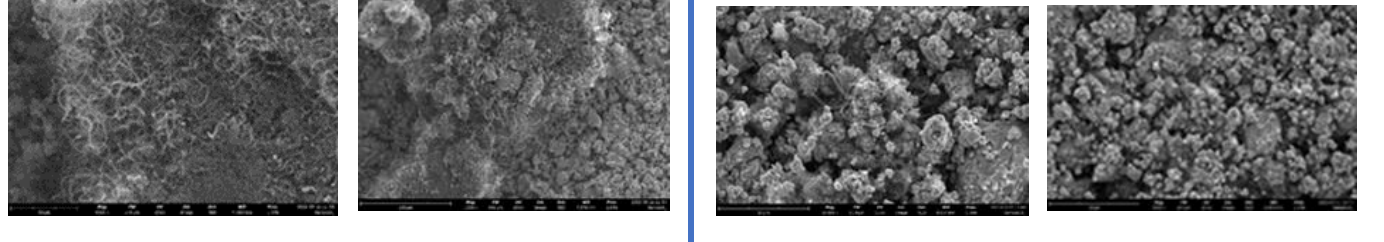
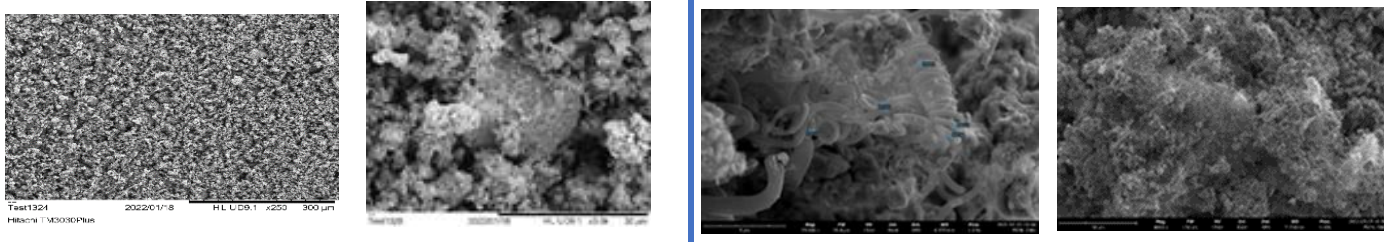
Οι επικαλυμμένοι με σύλικα CNTs (10 mg) αναμίχθηκαν με 25 mg σκόνης μαγνησίου σε μικρό μεταλλικό δίσκο διαμέτρου 3 cm ο οποίος, στη συνέχεια, τοποθετήθηκε μέσα σε χαλύβδινο σωλήνα που βρισκόταν ήδη μέσα στο φούρνο. Ακολούθησε απαέρωση του συστήματος με άζωτο για μία ώρα και στην συνέχεια ενεργοποιήθηκε ο φούρνος. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 720° C για δύο ώρες [71]. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το προϊόν παρέμεινε μέσα στο φούρνο μέχρι να πέσει η θερμοκρασία με τη διατήρηση της ροής αζώτου.

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.1 Ανάπτυξη 1D νανοδομών μέσω CVD

Στον Πίνακα 6 φαίνονται κατ' αντιστοιχία οι εικόνες SEM των πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης η half-Heusler ένωση $(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})_{0.33}\text{Ni}_{0.33}(\text{Sn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02})_{0.33}$ (Πίνακας 2). Παρατηρείται ότι έχουν αναπτυχθεί επιτυχώς ινώδεις δομές, συγκεκριμένα διακρίνεται μίγμα CNTs και CNFs, με εξαίρεση την περίπτωση του πειράματος 3, όπου πιθανόν λόγω του χρόνου αντίδρασης δεν πρόλαβε να ξεκινήσει η ανάπτυξη τους. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε κεραμικό σκαφίδιο ως υποστηρικτικό μέσο του καταλύτη, η ανάπτυξη ήταν επιτυχής μόνο στην περίπτωση όπου στην αντίδραση προστέθηκε αέριο H_2 . Από την άλλη μεριά, στην περίπτωση του Si wafer, η ανάπτυξη δομών είναι εμφανής σε όλες τις περιπτώσεις, λόγω της γεωμετρίας του (επίπεδη), που επιτρέπει την πιο ομαλή ροή των αερίων εντός του θαλάμου αντίδρασης. Ιδιαίτερα, στα πειράματα όπου έγινε χρήση υδρογόνου, οι δομές εμφανίζονται πυκνότερες και διακρίνονται σημεία με σπυρωτή μορφολογία. Συγκρίνοντας, λοιπόν, τις εικόνες μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι το Si wafer ευνοεί, λόγω γεωμετρίας, την ανάπτυξη των νανοδομών και η χρήση υδρογόνου βοηθά στον περιορισμό άμορφου άνθρακα.

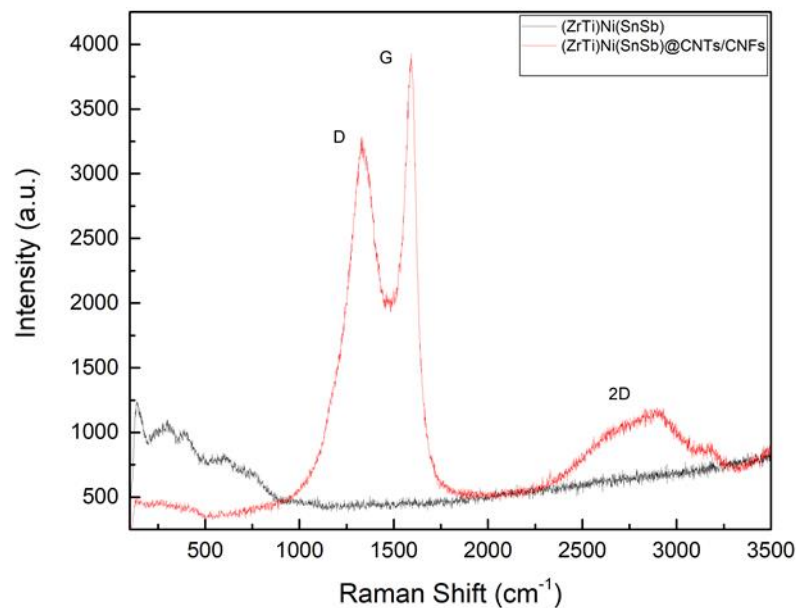
Πίνακας 6: Εικόνες SEM των νανοδομών που αναπτύχθηκαν με τη χρήση της half – Heusler σκόνης $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$ ως καταλύτη

Συνθήκες	SEM				Συνθήκες
<p>Εικόνα αναφοράς – Καταλύτης</p>					<p>Κεραμικό σκαφίδιο $t_R = 30 \text{ min}$ ροή H_2</p>
<p>Si wafer $t_R = 30 \text{ min}$</p>					<p>Si wafer $t_R = 15 \text{ min}$</p>
<p>Si wafer $t_R = 30 \text{ min}$ ροή H_2</p>					<p>Si wafer $t_R = 15 \text{ min}$ ροή H_2</p>
<p>Κεραμικό σκαφίδιο $t_R = 30 \text{ min}$</p>					<p>Si wafer $t_R = 60 \text{ min}$ ροή H_2</p>

Λαμβάνοντας υπ' όψη τις προαναφερθείσες παραμέτρους, τα πιο υποσχόμενα αποτελέσματα εμφανίζονται στην περίπτωση αντίδρασης με διάρκεια 60 λεπτών, πάνω σε wafer Si και με ροή H₂. Προκειμένου να αξιολογηθεί η ποιότητα των παραγόμενων αυτών δομών πραγματοποιήθηκε ανάλυση με φασματοσκοπία Raman και με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission electron microscopy – TEM).

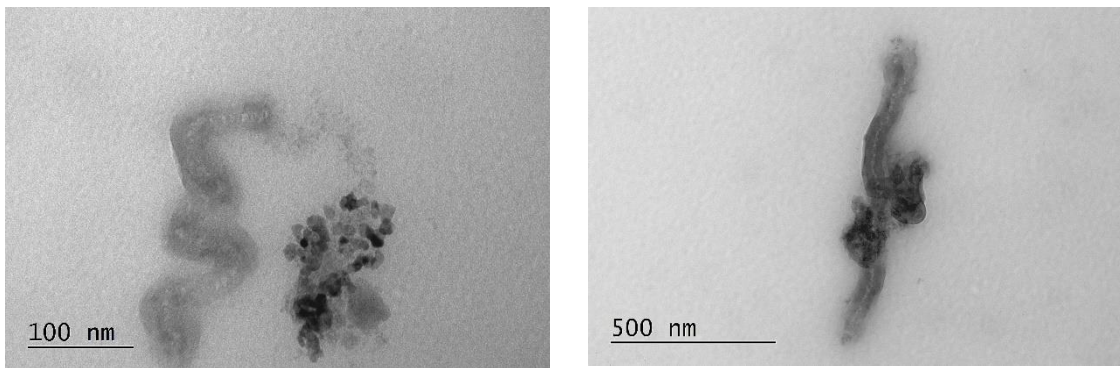


Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας της αντίδρασης (από αριστερά προς τα δεξιά): εικόνα SEM του καταλύτη $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$, προϊόν αμέσως μετά την παραλαβή του από το CVD, εικόνα SEM του προϊόντος.



Σχήμα 3: Φάσμα Raman του καταλύτη $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$ και των νανοδομών που αναπτύχθηκαν σε 60 λεπτά αντίδρασης, χρησιμοποιώντας Si wafer ως υποστήριξη του καταλύτη και με ροή αέριου H₂.

Από το φάσμα Raman επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών. Η κορυφή D περίπου στους 1340 cm^{-1} οφείλεται σε διαταραγμένες δομές άνθρακα και ύπαρξη άμορφου άνθρακα, ενώ η κορυφή G κοντά στους 1593 cm^{-1} αντιστοιχεί σε εφαιπτομενικές δονήσεις του γραφιτικού άνθρακα. Η κορυφή 2D στους 2900 cm^{-1} περίπου αποδίδεται στη διαδικασία ελαστικής σκέδασης δύο φωτονίων. Εξ' άλλου, δεν παρατηρείται παρουσία κορυφής RBM (Radial Breathing Mode) ($< 200\text{ cm}^{-1}$), γεγονός που επιβεβαιώνει την απουσία CNTs μονού τοιχώματος. Ο λόγος της έντασης της κορυφής D προς την κορυφή G (I_D/I_G) χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση του βαθμού γραφιτοποίησης των CNTs. Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του λόγου (ιδανικά < 1), τόσο λιγότερα ελαττώματα εντοπίζονται στις νανοδομές. Σε αυτή την περίπτωση, ο λόγος είναι ίσος με 2,70 υποδεικνύοντας την ύπαρξη ατελειών στις παραγόμενες δομές. Ωστόσο, πολλές φορές η τιμή δεν αντιπροσωπεύει επαρκώς την καθαρότητα του δείγματος λόγω της ύπαρξης άλλων ανθρακούχων προσμίξεων [6], [72-74].

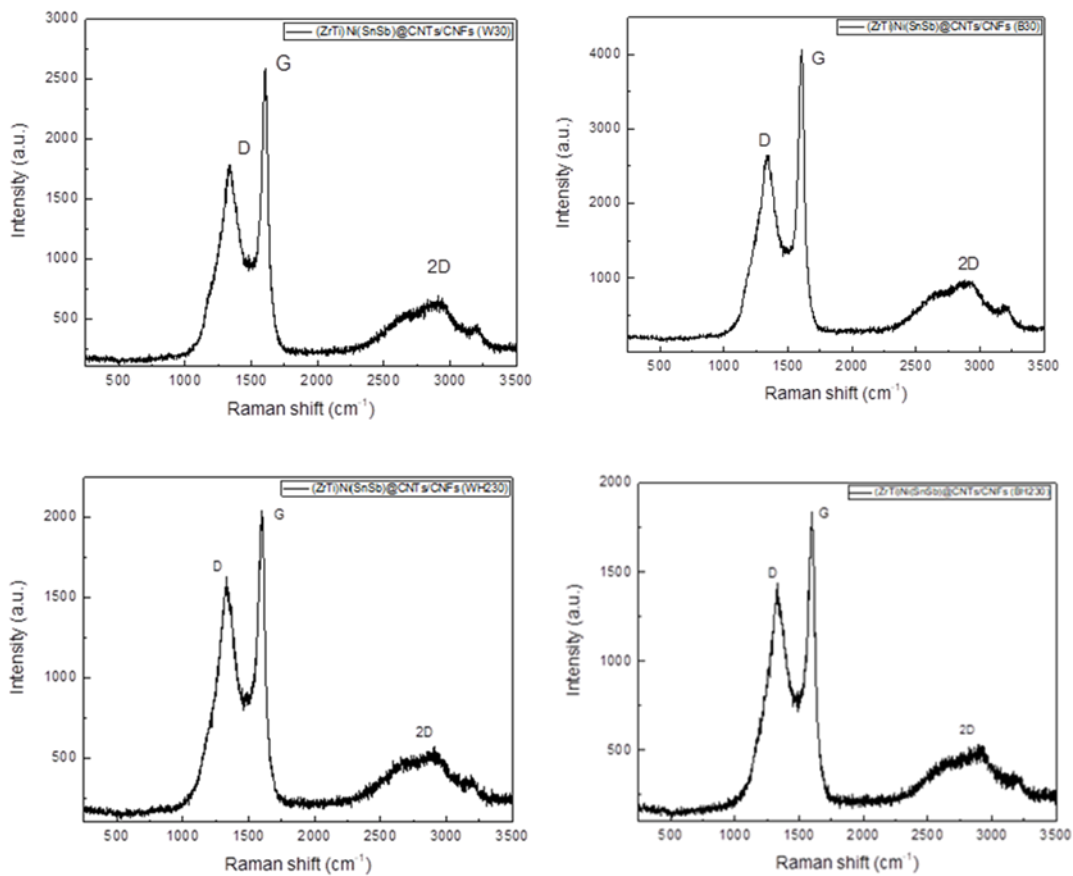


Εικόνα 13: Εικόνες TEM από τις νανοδομές που αναπτύχθηκαν σε 60 λεπτά αντίδρασης, χρησιμοποιώντας wafer Si ως υποστήριξη του καταλύτη και με ροή αερίου H_2 .

Όπως φαίνεται στις εικόνες TEM (Εικόνα 13), έχουν αναπτυχθεί δομές “ψαροκόκκαλου” (fishbone). Αυτές αντιστοιχούν σε νανοϊνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Επιπλέον, έχουν επιτευχθεί σπυρωτές δομές (coiled structures), που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πιθανές εφαρμογές ως αγωγίμα πηνία, σε μελλοντική έρευνα. Στο δείγμα, ακόμη, εμφανίζεται άμορφος άνθρακας, ο οποίος μπορεί να απομακρυνθεί από το δείγμα με μια ήπια θερμική επεξεργασία. Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι εφόσον ο καταλύτης δεν διακρίνεται στο εσωτερικό των αναπτυγμένων δομών, εικάζεται ότι έλαβε χώρα μηχανισμός ανάπτυξης βάσης.

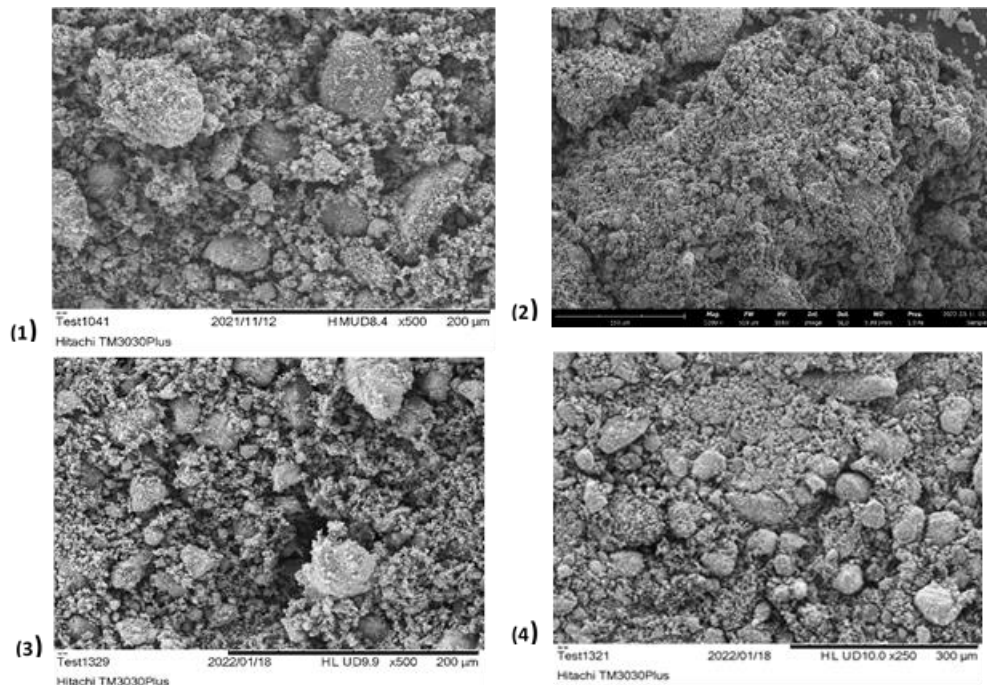
Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται για σύγκριση τα φάσματα Raman των δειγμάτων 1 και 2 (Πίνακας 2), τα οποία αντιστοιχούν στη χρήση wafer Si ως υποστήριξη του καταλύτη, σε 30 min αντίδρασης και χωρίς και με την προσθήκη αερίου H_2 , αλλά και τα δείγματα 3 και 4 (Πίνακας 2), τα οποία αντιστοιχούν στη χρήση κεραμικού σκαφιδίου ως υποστήριξη του καταλύτη, σε 30 min αντίδρασης και χωρίς και με την προσθήκη αερίου H_2 . Και στις 4 περιπτώσεις διακρίνεται η κορυφή D κοντά στους 1350 cm^{-1} , αντίστοιχη των διαταραχών

στα γραφίτικα υλικά και η κορυφή G στην περιοχή 1600 cm^{-1} , αντίστοιχη των εφαιτομενικών δονήσεων του γραφίτικού άνθρακα. Ακόμη, εμφανίζεται η κορυφή 2D της σκέδασης δύο φωνονίων στην περιοχή 2800 cm^{-1} και απουσιάζει η RBM κορυφή στην περιοχή $< 200\text{ cm}^{-1}$, δακτυλικό αποτύπωμα ενός SWCNT [6], [72-74]. Όσον αφορά την ποιότητα των δομών που παρελήφθησαν, ο λόγος I_D/I_G ισούται με 3,12 και 2,34 στην περίπτωση της χρήσης wafer Si και κεραμικού σκαφιδίου αντίστοιχα, ενώ στις αντίστοιχες περιπτώσεις, με την επιπλέον παροχή αερίου H_2 , ισούται με 2,44 και 3,81. Από τις τιμές παρατηρείται ότι στην περίπτωση χρήσης του wafer, η εισαγωγή H_2 βοηθά στην ανάπτυξη ποιοτικότερων δομών, ενώ όταν γίνεται χρήση κεραμικού σκαφιδίου συμβαίνει το αντίθετο.



Σχήμα 4: Φάσμα Raman των νανοδομών που αναπτύχθηκαν με τη χρήση του καταλύτη $(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})_{0.33}\text{Ni}_{0.33}(\text{Sn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02})_{0.33}$ σε 30 min αντίδρασης και υποστήριξη: **πάνω αριστερά:** wafer Si, **πάνω δεξιά:** κεραμικό σκαφίδιο, **κάτω αριστερά:** wafer Si με χρήση H_2 και **κάτω δεξιά:** κεραμικό σκαφίδιο με χρήση H_2 .

Στην Εικόνα 14 απεικονίζονται οι εικόνες SEM των προϊόντων που παραλήφθηκαν στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{0,33}\text{TiO}_{3,33}\text{Sb}_{0,33}$. Παρατηρώντας τη δομή του καταλύτη θα περίμενε κανείς ότι εφόσον συνυπάρχουν ο Fe και το Ni, μέταλλα τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως για την ανάπτυξη νανοδομών, η ανάπτυξη θα ήταν επιτυχημένη. Ωστόσο, όπως φαίνεται, σε καμία από τις τέσσερις περιπτώσεις δεν διακρίνεται κάποια δομή. Απαιτείται, λοιπόν, περαιτέρω διερεύνηση των τόσο των συνθηκών ανάπτυξης (χρόνος αντίδρασης, θερμοκρασία) όσο και των αντιδραστηρίων ανάπτυξης (πχ πρόδρομη ένωση).



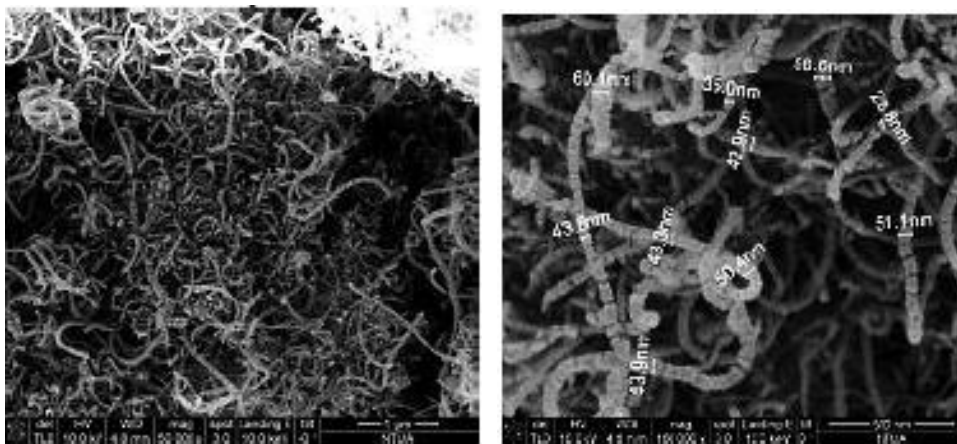
Εικόνα 14: Εικόνες SEM των νανοδομών που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας ως καταλύτη τη half - Heusler σκόνη $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{0,33}\text{TiO}_{3,33}\text{Sb}_{0,33}$ σε αντιστοιχία με τα πειράματα του Πίνακας 3

5.2 Επιφανειακή τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα

5.2.1 Σύνθεση CNTs – COOH

5.2.1.1 Σύνθεση CNTs

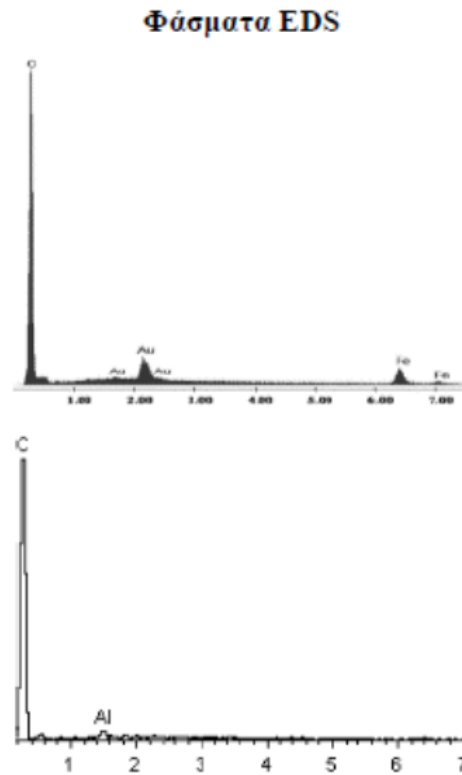
Η επιτυχής σύνθεση των νανοδομών επιβεβαιώθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Στην εικόνα διακρίνονται ινώδεις δομές πεπλεγμένες μεταξύ τους, χαρακτηριστικές των CNTs, με διαμέτρους που κυμαίνονται από 28-60 nm.



Εικόνα 15: Εικόνες SEM των νανοδομών που αναπτύχθηκαν μέσω CVD με καταλύτη Fe/ζεόλιθο.

5.2.1.2 Απομάκρυνση Fe

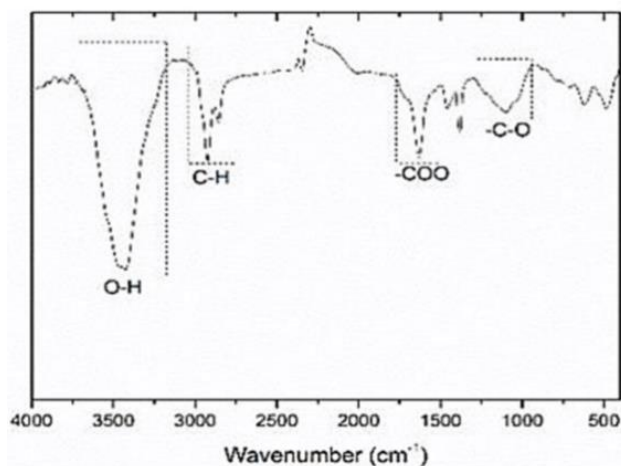
Η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού αποδεικνύεται από τις εικόνες SEM και της στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS). Όπως φαίνεται από το EDS, τα υπολείμματα Fe από τον καταλύτη έχουν απομακρυνθεί μετά τον καθαρισμό.



Σχήμα 5: Φάσματα EDS πριν και μετά τον καθαρισμό με NaOH

5.2.1.3 Τροποποίηση CNTs με οξέα

Η ταυτοποίηση των οξυγονούχων ομάδων στα τροποποιημένα CNTs πραγματοποιήθηκε με FTIR (Σχήμα 6). Η ευρεία κορυφή στα $1000 - 1218 \text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με την έκταση των ομάδων C–O, ενώ η κορυφή στα 1600 cm^{-1} αντιστοιχεί στην ασύμμετρη έκταση των ομάδων O–C–O. Ο ώμος στα 1715 cm^{-1} αντιστοιχεί στην έκταση των ομάδων C=O. Οι κορυφές στα 2860 και 2930 cm^{-1} αποδίδονται στην ασύμμετρη και συμμετρική έκταση των ομάδων C–H, ενώ η κορυφή στα 3450 cm^{-1} σχετίζεται με την έκταση των ομάδων O–H.

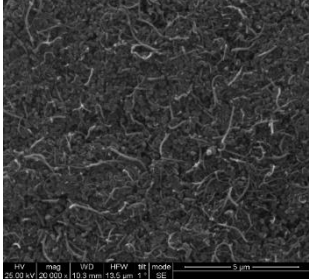
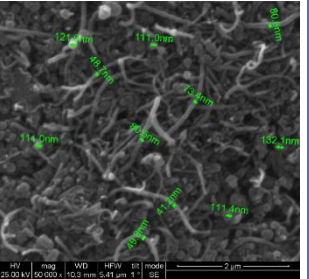
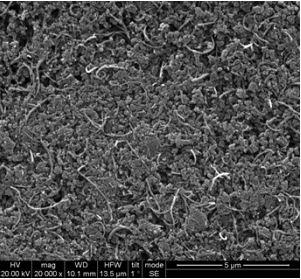
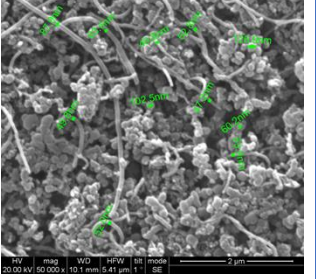
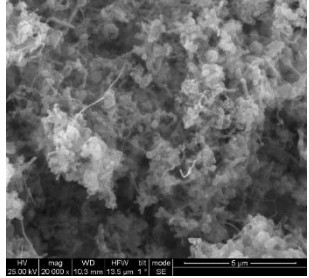
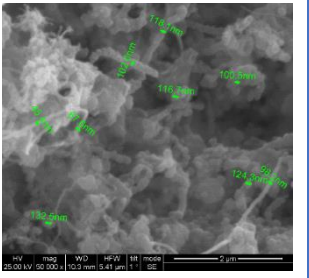
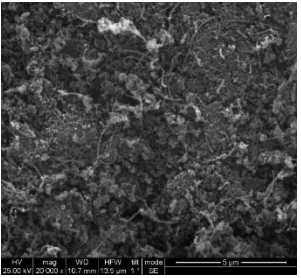
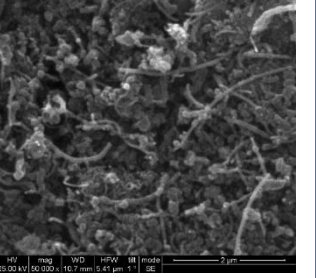
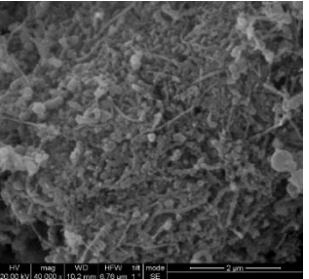
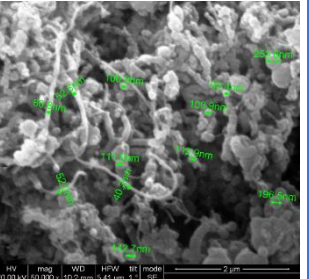
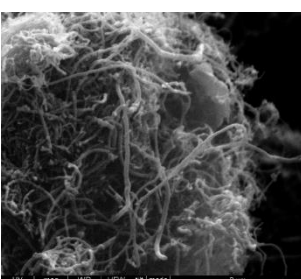
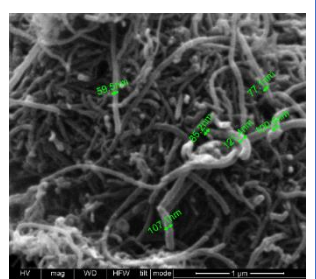


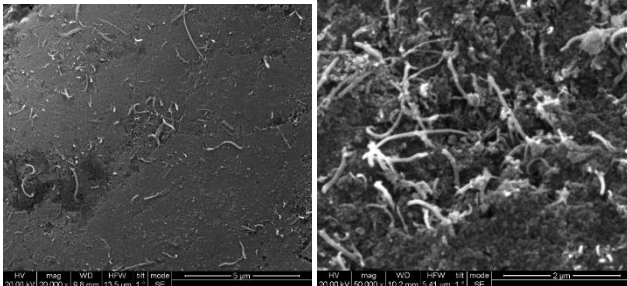
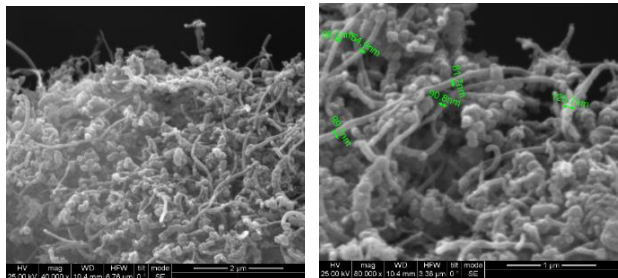
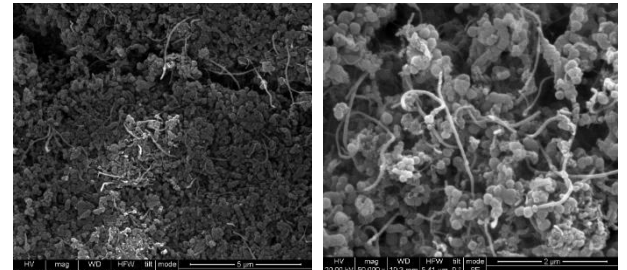
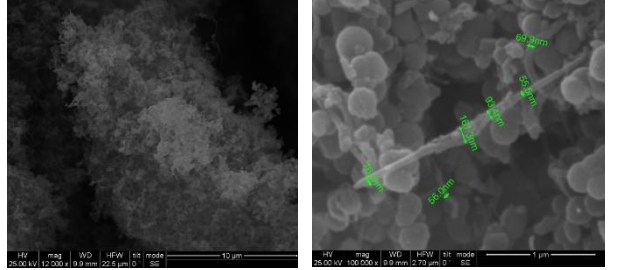
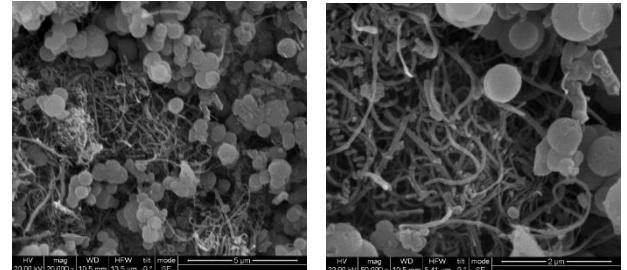
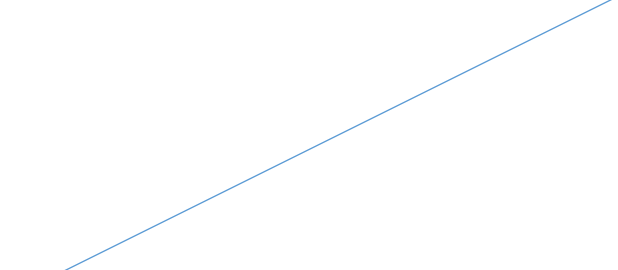
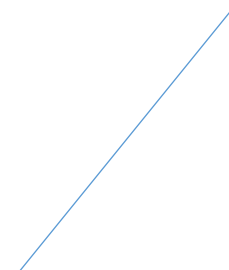
Σχήμα 6: Φάσμα FTIR των τροποποιημένων με οξέα CNTs

5.2.2 Επικάλυψη CNTs – COOH με SiO₂

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των επικαλυμμένων με πυριτία MWCNTs διεξήχθη χρησιμοποιώντας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) (Πίνακας 7). Όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες, η σύνθεση των επικαλυμμένων με πυριτία CNTs ήταν επιτυχής σε μικρό ποσοστό ιδιαίτερα στις περιπτώσεις 2, 9 και 10. Η μέση διάμετρος των εμπορικών CNTs κυμαίνεται στα 50 nm ενώ μετά τη σύνθεση της επικάλυψης SiO₂ αυξάνεται με εύρος 9-50 nm. Ακόμη, σε όλα τα δείγματα είναι διακριτή η ύπαρξη σφαιρών πυριτίας, η οποία δεν έχει δεσμευτεί πάνω στους νανოსωλήνες με εξαίρεση την περίπτωση 9. Εκεί παρατηρείται αύξηση της διαμέτρου κάποιων CNTs χωρίς την παρουσία τέτοιων σφαιρών, πιθανόν λόγω της διήθησης που πραγματοποιήθηκε πριν την προσθήκη αμμωνίας. Στην περίπτωση 10 παρατηρείται η επικάλυψη ορισμένων CNTs, αλλά και πάλι είναι ενδεικτική η ύπαρξη σφαιρών πυριτίας. Απαραίτητη είναι, λοιπόν, η περαιτέρω βελτιστοποίηση των επικαλύψεων, προκειμένου να επιτευχθεί τόσο σταθερή και ομοιογενής επίστρωση κάθε μεμονωμένου CNT αλλά και η μείωση των σφαιρών πυριτίας

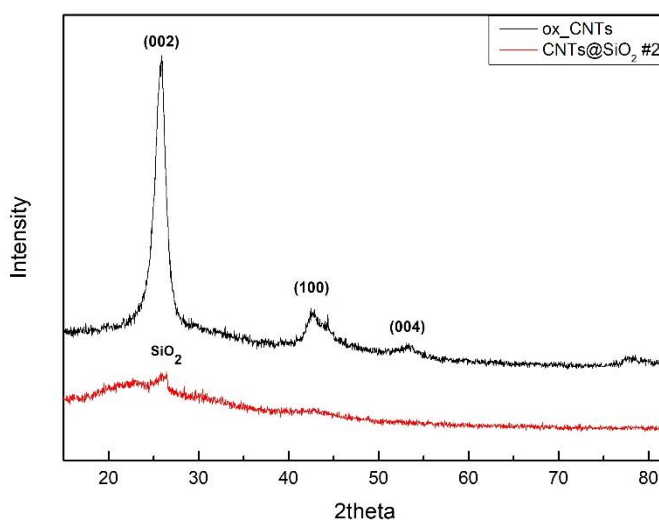
Πίνακας 7: Εικόνες SEM των δομών που προέκυψαν μετά την επικάλυψη των CNTs με SiO₂ σε αντιστοιχία με τα πειράματα του Πίνακα 4.

Συνθήκες	SEM				Συνθήκες
<p>MWCNTs = 0.4 g Ap. H₂O = 20 ml EtOH = 160 ml NH₃ = 3 ml TEOS = 2ml</p> <p>Χρόνος αντίδρασης = 1h, Προσθήκη TEOS χωρίς τη διάλυση του σε EtOH</p>					<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 80 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p> <p>Προσθήκη DCC στο μίγμα αντίδρασης για την διερεύνηση καλύτερης εναπόθεσης της πυριτίας</p>
<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 80 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p>					<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 80 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p>
<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 110 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p>					<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 80 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p> <p>Ανάδευση του μίγματος CNTs/διαλυτών για 1 h, διήθηση υπό κενό για την απομάκρυνσή τους και στη συνέχεια προσθήκη ίδιων ποσοτήτων των διαλυτών και NH₃</p>

<p>MWCNTs = 0.1 g TritonX100 = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 80 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p>			<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 80 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p> <p>Ανάδευση του μίγματος CNTs / διαλυτών για 1,5 h πριν την προσθήκη αμμωνίας</p>
<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 3 g Ap. H₂O = 90 ml EtOH = 2400 ml NH₃ = 4 ml TEOS = 1 ml</p>			<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 80 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p> <p>Χρήση των εμπορικών CNTs-COOH, οι οποίοι καρβοξυλιώθηκαν περαιτέρω. Ανάδευση του μίγματος CNTs/διαλυτών για 12 h και στη συνέχεια προσθήκη NH₃. Διάρκεια αντίδρασης = 1 h</p>
<p>MWCNTs = 0.1 g CTAB = 1 g Ap. H₂O = 30 ml EtOH = 80 ml NH₃ = 2 ml TEOS = 1 ml</p> <p>Χρήση μη καρβοξυλιωμένων CNTs, θερμοκρασία αντίδρασης = 20° C</p>			

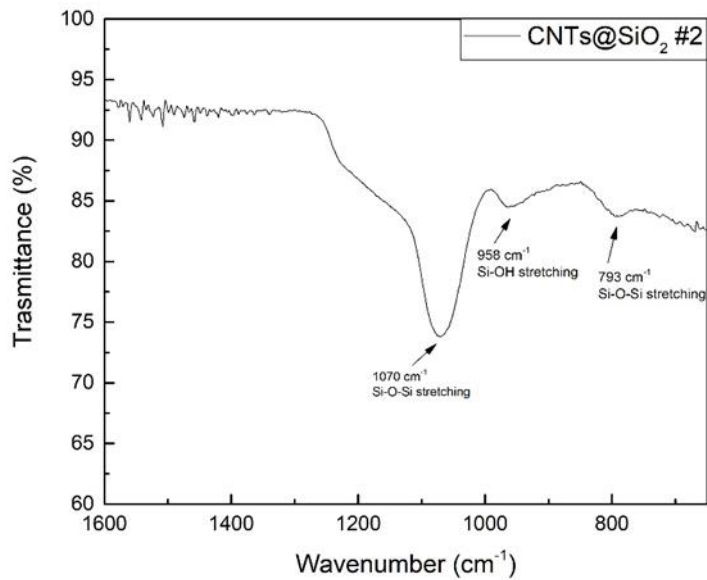
Από τις εικόνες SEM, θεωρώντας ως πιο επιτυχημένες επικαλύψεις αυτές των περιπτώσεων 2 και 10, τα δείγματα αναλύθηκαν περαιτέρω μέσω Περίθλασης Ακτίνων Χ (X-ray Diffraction – XRD) και Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy – FTIR).

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ των CNTs με επικάλυψη πυριτίας του πειράματος 2 και των εμπορικών CNTs. Όσον αφορά τους εμπορικούς νανοσωλήνες, η ισχυρή και αιχμηρή κορυφή περίθλασης στο $2\theta=25,8$ αντιστοιχίζεται στην ανάκλαση (002) του γραφίτη. Η σχετική ευκρίνεια της κορυφής μετά την επεξεργασία με οξύ υποδηλώνει ότι η γραφιτική δομή διατηρήθηκε. Οι άλλες δύο κορυφές στις $2\theta=42,6^\circ$ και $53,4^\circ$ αντιστοιχούν στα (100) και (004) επίπεδα ανάκλασης αντίστοιχα [75]. Όσον αφορά το φάσμα των επικαλυμμένων με πυριτία CNTs, εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή γύρω στο $2\theta=22^\circ$, η οποία είναι χαρακτηριστική για το μη κρυσταλλικό SiO_2 υποδηλώνοντας την άμορφη δομή του [76].



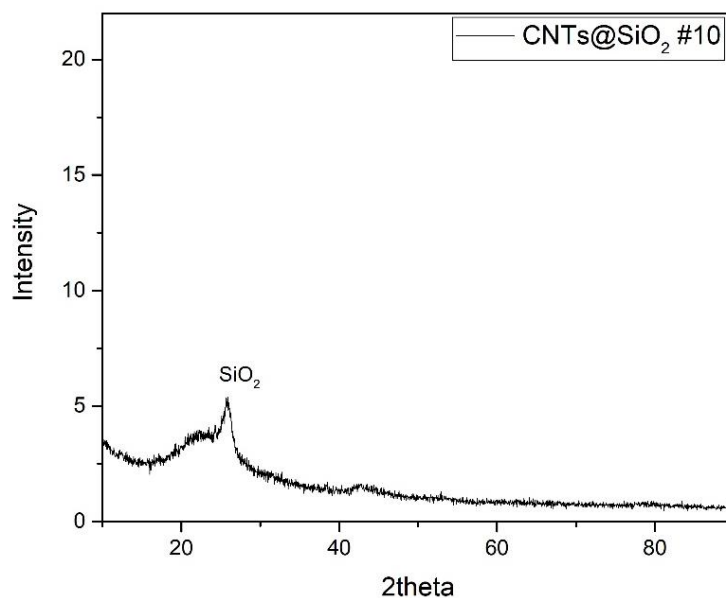
Σχήμα 7: Φάσμα XRD των εμπορικών CNTs και των CNTs επικαλυμμένων με πυριτία του πειράματος 2.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της επικάλυψης λαμβάνοντας το φάσμα FTIR (Σχήμα 8). Η σύνθεση του SiO_2 μπορεί να επιβεβαιωθεί από τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 793 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνησης τάσης του Si-O-Si, στα 958 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης της ομάδας της σιλανόλης (Si-OH) και στα 1070 cm^{-1} όπου αναφέρεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του Si-O-Si [77].

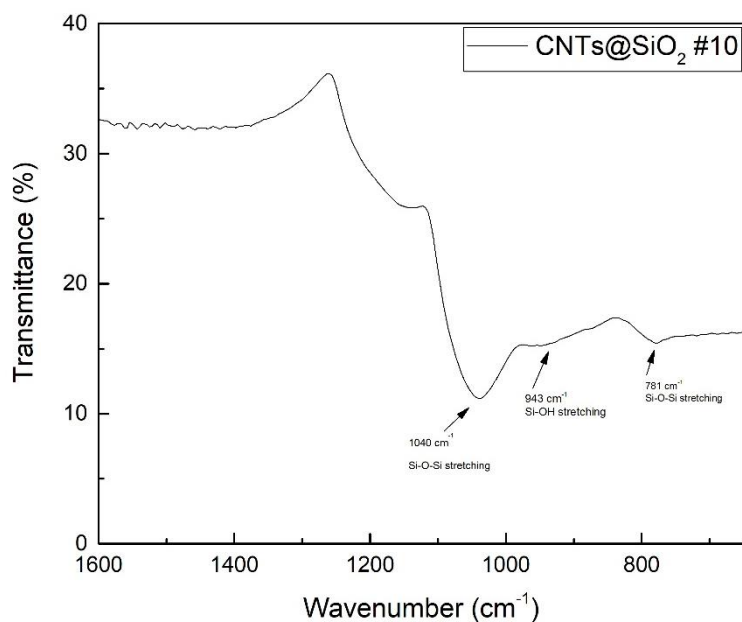


Σχήμα 8: Φάσμα FTIR των επικαλυμμένων με πυριτία CNTs του πειράματος 2.

Όσον αφορά το προϊόν του πειράματος 10, στο Σχήμα 9 και στο Σχήμα 10 παρουσιάζονται το φάσμα XRD και το φάσμα FTIR αντίστοιχα. Συγκριτικά με το φάσμα XRD του πειράματος 2 διακρίνεται και εδώ η χαρακτηριστική ευρεία κορυφή της άμορφης πυριτίας στη γωνία $2\theta = 23^\circ$. Στο FTIR φάσμα επιβεβαιώνεται η σύνθεση της síλικας από τις χαρακτηριστικές κορυφές στους 781 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνησης τάσης του Si-O-Si, στους 943 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης της ομάδας της σιλανόλης (Si-OH) και στους 1040 cm^{-1} , κορυφή που αναφέρεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του Si-O-Si [77].



Σχήμα 9: Φάσμα XRD των CNTs επικαλυμμένων με πυριτία του πειράματος 10.



Σχήμα 10: Φάσμα FTIR των CNTs επικαλυμμένων με πυριτία του πειράματος 10.

5.2.3 Σύνθεση Mg₂Si

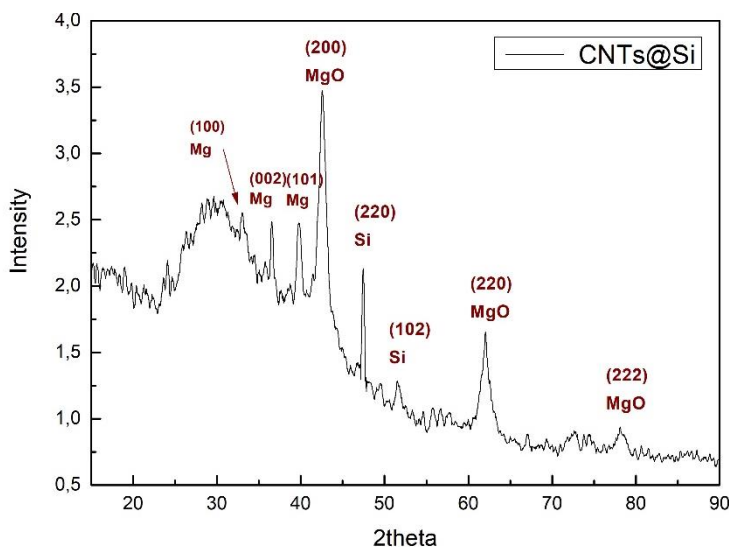
Οι επικαλυμμένοι με πυριτία CNTs που χρησιμοποιήθηκαν για να πραγματοποιηθεί η σύνθεση του Mg₂Si ήταν εκείνοι που προέκυψαν από την επικάλυψη του πειράματος 2.

I. Σε δύο στάδια

- **Στάδιο μαγνησιοθερμικής αναγωγής της επικάλυψης πυριτίας σε επικάλυψη πυριτίου**

Το ληφθέν προϊόν του πειράματος 2 του Πίνακα 5 αξιολογήθηκε με τη βοήθεια της περίθλασης ακτίνων X. Στο Σχήμα 11/Σχήμα 11 παρουσιάζεται το φάσμα XRD των νανοσωλήνων άνθρακα μετά τη μαγνησιοθερμική αναγωγή (CNTs@Si). Το φάσμα υποδεικνύει κορυφές περίθλασης του Si καθώς και κορυφές που υποδηλώνουν την ύπαρξη υπολειμμάτων αντιδραστηρίων που δεν αντέδρασαν όπως Mg, καθώς και παραπροϊόντων όπως οξείδιο του μαγνησίου (MgO). Οι κορυφές περίθλασης στις 33,0°, 36,6° και 39,7° αντιστοιχούν στα επίπεδα Mg (100), (002) και (101) [78]. Επιπλέον, οι κορυφές περίθλασης στις 42,5°, 61,9° και 78,1° αντιστοιχίζονται στα επίπεδα περίθλασης (200), (220) και (222) του MgO [79]. Τέλος, οι κορυφές στις 47,4° και 51,6° αντιστοιχίζονται στα επίπεδα του Si (220) και (311) [80]. Τα αποτελέσματα

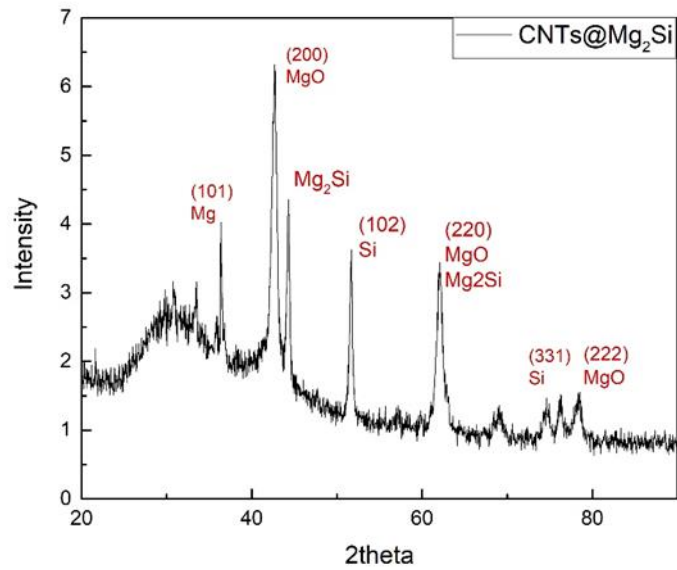
αυτά υποδηλώνουν την επιτυχή μαγνησιοθερμική αναγωγή. Εξ' άλλου, με βάση τη βιβλιογραφία, η (111) κορυφή του Si, που θα έπρεπε να εμφανίζεται στις 26° - 31°, πιθανόν επικαλύπτεται από την ευρεία κορυφή του μη κρυσταλλικού SiO₂ [81].



Σχήμα 11: Φάσμα XRD των νανοσωλήνων άνθρακα μετά την μαγνησιοθερμική αναγωγή.

- **Στάδιο αντίδρασης Si με Mg προς σχηματισμό Mg₂Si**

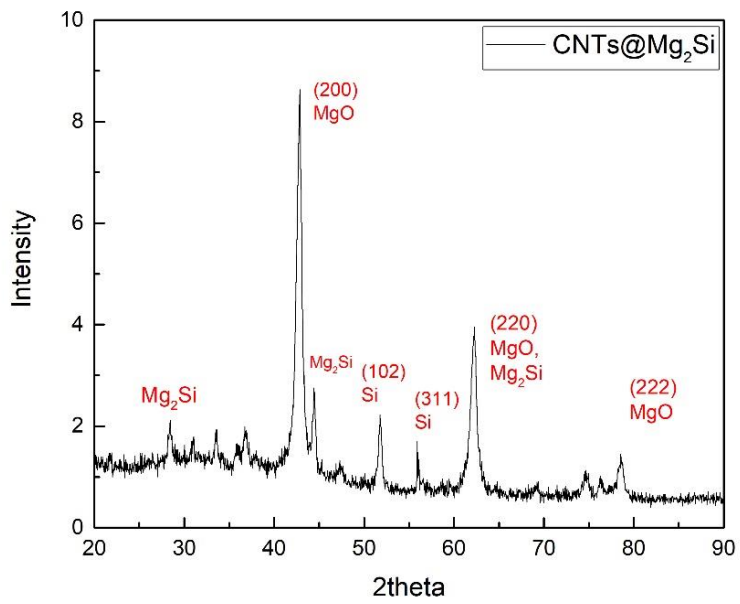
Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται το φάσμα XRD των CNTs@Si του αμέσως προηγούμενου σταδίου αμέσως μετά την αντίδραση με Mg προς σχηματισμό επικάλυψης Mg₂Si. Οι κορυφές στα 2θ = 44,3° και 61,8° αντιστοιχίζονται στο Mg₂Si, με βάση τη βιβλιογραφία, υποδεικνύοντας την επιτυχή σύνθεση του. Ωστόσο, πιθανή είναι και η αλληλοεπικάλυψη με τη κορυφή του MgO, παραπροϊόντος που παράχθηκε στο προηγούμενο στάδιο της σύνθεσης. Άλλες κορυφές του οξειδίου εμφανίζονται στα 2θ = 42,5° και 78,8°. Εμφανείς είναι και οι κορυφές στα 2θ = 51,9° και 74,7° του Si αντίστοιχες των επιπέδων (102) και (331) [80-81].



Σχήμα 12: Φάσμα XRD των επικαλυμμένων με Mg_2Si CNTs (δεύτερο στάδιο)

II. Σε ένα στάδιο

Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται το φάσμα XRD της απευθείας σύνθεσης Mg_2Si πάνω στους $CNTs@SiO_2$ που παραλήφθηκαν κατά το 2^ο πείραμα του Πίνακα 4. Οι κορυφές στις $2\theta = 28,4^\circ$ και $2\theta = 62,2^\circ$ αντιστοιχούν σε επίπεδα περίθλασης του Mg_2Si , επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση του. Εξ' άλλου, στο φάσμα εμφανίζονται κορυφές στις $2\theta = 42,8^\circ$ και $2\theta = 78,5^\circ$, ενδεικτικές του MgO , το οποίο αποτελεί παραπροϊόν της αναγωγής της πυριτίας που βρίσκεται πάνω στους CNTs, αλλά και κορυφές πυριτίου στα $2\theta = 51,7^\circ$ αντιπροσωπευτική του επιπέδου (311) [67], [79-82].



Σχήμα 13: Φάσμα XRD των επικαλυμμένων με Mg₂Si CNTs (σε ένα στάδιο).

Συμπεράσματα & Μελλοντικές Προτάσεις

Στο πρώτο σκέλος της παρούσας εργασίας διερευνήθηκε η ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιώντας ως καταλύτες δύο half – Heusler κράματα, $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$ και $(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.33}Ti_{0.33}Sb_{0.33}$ και ως υπόστρωμα είτε Si wafer είτε κεραμικό σκαφίδιο. Μελετήθηκε, ακόμη, η επίδραση της χρήσης αέριου υδρογόνου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στο δεύτερο σκέλος της εργασίας πραγματοποιήθηκε επιφανειακή τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα με Mg_2Si με μία σειρά αντιδράσεων. Στόχος και των δύο προσεγγίσεων είναι οι τελικές δομές που θα προκύψουν να εμφανίζουν θερμοηλεκτρικές ιδιότητες, για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας.

Όσον αφορά το πρώτο μέρος της εργασίας επιτεύχθηκε ανάπτυξη CNTs και CNFs πάνω μέσω του καταλύτη $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{0.33}Ni_{0.33}(Sn_{0.98}Sb_{0.02})_{0.33}$ σε όλες τις εκάστοτε συνθήκες αντίδρασης. Τα πιο υποσχόμενα αποτελέσματα δόθηκαν στις περιπτώσεις των 30 και 60 λεπτών αντίδρασης με τη χρήση wafer Si ως υποστρώματος, όπου παρατηρήθηκε αυξημένη πυκνότητα νανοδομών. Η γεωμετρία αυτού του υποστρώματος σε αντίθεση με το κεραμικό σκαφίδιο πιθανόν αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα αυτής της ανάπτυξης. Μορφολογικά, παρατηρήθηκε και η ύπαρξη σπειρωειδών δομών (coiled structures), ενώ η χρήση H_2 με σκοπό την αναγωγή τυχόν οξειδίων στην επιφάνεια του καταλύτη δείχνει να έχει ευνοϊκό ρόλο. Αναφορικά με τη χρήση του κράματος $(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.33}Ti_{0.33}Sb_{0.33}$ ως καταλύτη, η ανάπτυξη ήταν ανεπιτυχής κάτω από τις επιλεγμένες συνθήκες αντίδρασης.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, επιτεύχθηκε στην πλειοψηφία των επιλεγμένων συνθηκών η εν μέρει επικάλυψη των CNTs με πυριτία. Στα δείγματα παρατηρείται αύξηση της διαμέτρου των νανοσωλήνων άνθρακα σε ορισμένα σημεία κατά μήκος τους, ενώ διακριτή είναι και η ύπαρξη διασκορπισμένων σφαιρών SiO_2 , που δεν έχουν προσαρτηθεί πάνω στο εξωτερικό τοίχωμά τους. Όπως διακρίνεται και από τις εικόνες SEM, η χρήση επιφανειοδραστικής ένωσης βοηθά στην επικάλυψη, με το CTAB να δίνει καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με το TritonX100. Ακόμη, η ανάδευση του μίγματος CNTs/διαλυτών πριν την προσθήκη αμμωνίας, η διήθηση τους και η επαναπροσθήκη ίσων ποσοτήτων τους φαίνεται να απαλλάσσει το δείγμα από τις σφαίρες πυριτίας. Αναφορικά με την τελική επικάλυψη με Mg_2Si , και στην περίπτωση όπου ακολουθήθηκαν δύο στάδια αλλά και στην περίπτωση του ενός σταδίου, στο φάσμα XRD εμφανίζονται οι απαιτούμενες κορυφές, οι οποίες, με βάση τη βιβλιογραφία, επιβεβαιώνουν τη σύνθεση της επικάλυψης.

Ως προτάσεις για μελλοντική έρευνα, προτείνεται, καταρχάς, η μέτρηση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων των δομών που αναπτύχθηκαν τόσο στην περίπτωση χρήσης της μεθόδου CVD, όσο και στην περίπτωση επικάλυψης με Mg_2Si , προκειμένου να διερευνηθεί εάν έχουν προσδοθεί οι ιδιότητες αυτές.

Όσον αφορά το κράμα $(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.33}Ti_{0.33}Sb_{0.33}$, προτείνεται να γίνει περαιτέρω διερεύνηση της χρήσης του ως καταλύτης για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών.

Πιο συγκεκριμένα, μπορούν να εφαρμοστούν διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης αλλά και να γίνει παραμετρική μελέτη, η οποία θα αφορά τόσο τις ροές των ήδη χρησιμοποιημένων αντιδραστηρίων όσο και τη χρήση διαφορετικών.

Ακόμη, αναφορικά με την επικάλυψη των CNTs – COOH με SiO₂, η ύπαρξη πιθανού ανόργανου υλικού μέσα στα CNTs (πχ. Ζεολίθου, που εμπεριέχει Si) μπορεί να επηρεάζει τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Προτείνεται επιπλέον καθαρισμός των CNTs με NaOH ώστε να βελτιστοποιηθεί η αντίδραση sol gel, και να επιτευχθεί μείωση ή και απουσία της περίσσειας πυριτίας στο τελικό προϊόν αλλά και ομοιόμορφη επικάλυψη καθ' όλο το μήκος των CNTs.

Αυτό μπορεί να συμβεί λ.χ. με την προσθήκη λιγότερης ποσότητας TEOS στο μίγμα της αντίδρασης ή ίσως με διαφορετική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα ώστε να επιτευχθεί καλύτερη “σύνδεση” με το TEOS.

Τέλος, για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας αλλά και αντιδραστηρίων, προτείνεται η σύνθεση της επιθυμητής τελικής επικάλυψης Mg₂Si, να γίνεται απευθείας σε ένα στάδιο. Σε δεύτερο χρόνο μπορεί ακόμη να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία π.χ. με τη μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης και της απαιτούμενης ποσότητας μαγνησίου.

Αναφορές

- [1] G. Nessim, «Properties, Synthesis, and Growth Mechanism of Carbon Nanotubes with Special Focus on Thermal Chemical Vapor Deposition,» *Nanoscale*, τόμ. 2, pp. 1306-1323, 2010.
- [2] M. Peng-Cheng, A. S. Naveed, M. Gad και K. Jang-Kyo, «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review’,» *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, τόμ. 41, αρ. 10, pp. 1345-1367.
- [3] S. Iijima, «Helical Microtubules of Graphitic Carbon,» *Nature*, τόμ. 354, pp. 56-58, 1991.
- [4] N. Rao, R. Singh και L. Bashambu, «Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications,» *Materials Today: Proceedings*, τόμ. 44, αρ. 1, pp. 608-614, 2021.
- [5] K. Kordatos, *Τεχνολογία Προηγμένων Κεραμικών*, 2017.
- [6] A. Trompeta, Βελτιστοποίηση της ανάπτυξης και Τροποποίησης Μονοδιάστατων Νανοδομών Άνθρακα για Ενίσχυση Προηγμένων Νανοσύνθετων Υλικών, 2021.
- [7] S. Sheshmani, A. Ashori και M. Fashapoyeh, «Wood plastic composite using graphene nanoplatelets,» *International Journal of Biological Macromolecules*, τόμ. 58, pp. 1-6, 2013.
- [8] A. Gorkina, «Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films,» 2015.
- [9] M. Yu, B. Files, S. Aprelli και R. Ruoff, «Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties.,» *Physical Review Letters*, τόμ. 84, αρ. 24, pp. 5552-5555, 2000.
- [10] A. Krishnan, E. Dujardin, T. Ebbesen, P. Yianilos και M. Treacy, «Young’s modulus of single-walled nanotubes,» *Physical Review B*, τόμ. 5820, pp. 14013-14019, 1998.
- [11] G. Zhou, W. Duan και B. Gu, «First-principles study on morphology and mechanical properties of single-walled carbon nanotube,» *Chemical Physical Letters*, τόμ. 333, αρ. 5, pp. 344-349, 2001.

- [12] B. Demczyk, Y. Wang, J. Cumings, Hetman και M., «Direct Mechanical Measurement of the Tensile Strength and Elastic Modulus of Multiwalled Carbon Nanotubes,» *Microscopy and Microanalysis*, τόμ. 334, αρ. 1-2, pp. 173-178.
- [13] J. Hone, M. Llaguno, M. Biercuk, A. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes και J. Fisher, «Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials,» *Applied Physics A*, τόμ. 74, pp. 339-343, 2002.
- [14] Z. Han και A. Fina, «Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review,» *Progress in Polymer Science*, τόμ. 36, αρ. 7, pp. 914-944, 2011.
- [15] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li και A. Majumbar, «Thermal Conductance and Thermopower,» *Nano Letters*, τόμ. 5, αρ. 9, pp. 1842-1846, 2005.
- [16] J. Hone, M. Whitney, C. Piscoti και A. Zettl, «Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotube,» *Physical Review B*, τόμ. 59, αρ. 4, pp. R2514 - R2516, 1999.
- [17] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar και P. McEuen, «Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes,» *Physical Review Letters*, τόμ. 87, αρ. 21, 2001.
- [18] D. Yang, S. Wang, Q. Zhang, P. Sellin και G. Chen, «Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes,» *Physics Letter A*, τόμ. 329, αρ. 3, pp. 207-213, 2004.
- [19] Q. Li, C. Liu, X. Wang και S. Fan, «Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method,» *Nanotechnology*, τόμ. 20, αρ. 14, 2009.
- [20] A. Ghaffoori και W. Abdul-Adheem, «A Review of Carbon Nanotubes Electrical Properties for Future Nanotechnology Applications,» *Journal of Al Rafidain University College*, αρ. 45, 2020.
- [21] Y. Zhang, Q. Zhang και G. Chen, «Carbon and carbon composites for thermoelectric applications,» *Carbon Energy*, τόμ. 2, αρ. 3, pp. 408-436, 2020.
- [22] Y. Nakai, K. Honda, K. Yanagi, H. Kataura, T. Kato, T. Yamamoto και Y. Maniwa, «Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film,» *Applied Physics Express*, τόμ. 7, αρ. 2, 2014.

- [23] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar και P. McEuen, «Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes,» *Physical Review Letters*, τόμ. 87, αρ. 21, 2001.
- [24] B. Kumanek, G. Stando, P. Wrobel, M. Krzywiecki και D. Janas, «Thermoelectric properties of composite films from multi-walled carbon nanotubes and ethyl cellulose doped with heteroatoms,» *Synthetic Metals*, τόμ. 257, 2019.
- [25] C. Yu, Y. Kim, D. Kim και J. Grunian, «Thermoelectric Behavior of Segregated-Network Polymer Nanocomposites,» *Nano Letters*, τόμ. 9, αρ. 3, pp. 1283-1283, 2009.
- [26] C. Meng, C. Liu και S. Fan, «A Promising Approach to Enhanced Thermoelectric Properties Using Carbon Nanotube Networks,» *Advanced Materials*, τόμ. 22, αρ. 4, pp. 535-539, 2010.
- [27] D. Kim, Y. Kim, K. Choi και J. Grunlan, «Improved Thermoelectric Behavior of with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate),» *ACS Nano*, τόμ. 4, αρ. 1, pp. 513-523, 2009.
- [28] K. Esfarjani, M. Zebarjadi και Y. Kawazoc, «Thermoelectric properties of a nanocontact made of two-capped single-wall carbon nanotubes calculated within the tight-binding approximation,» *Physical Review B*, τόμ. 73, αρ. 8, 2006.
- [29] G. Sumanasekera, B. Pradhan, H. Romero, K. Adu και P. Eklund, «Giant Thermopower Effects from Molecular Physisorption on Carbon Nanotubes,» *Physical Review Letters*, τόμ. 89, αρ. 16, 2002.
- [30] Z. Lu, R. Raad, F. Safaei, J. Xi, Z. Liu και J. Foroughi, «Carbon Nanotube Based Fiber Supercapacitor as Wearable Energy Storage,» *Frontiers in Materials*, τόμ. 6, 2019.
- [31] F. Ghaemi, M. Ali, R. Yunus και R. Othman, «Synthesis of Carbon Nanomaterials Using Catalytic Chemical Vapor Technique,» σε *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*, 2019, pp. 1-27.
- [32] A. Khurshed και A. Bilal, «Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, τόμ. 41, pp. 67-82, 2016.
- [33] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi και M. Kohno, «Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol,» *Chemical Physics Letters*, τόμ. 360, αρ. 3-4, pp. 229-234, 2002.

- [34] M. Sankaran και B. Viswanathan, «Hydriding of nitrogen containing Carbon nanotubes,» *Bulletin of the Catalysts Society in India*, τόμ. 2, pp. 9-11, 2003.
- [35] R. Sen, A. Govindaraj και C. Rao, «Carbon nanotubes by the metallocene route,» *Chemical Physics Letters*, τόμ. 267, αρ. 3-4, pp. 276-280, 1997.
- [36] M. Yudasaka, R. O. Y. Kikuchi και S. Yoshimura, «Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition,» *Carbon*, τόμ. 35, αρ. 2, pp. 195-201, 1997.
- [37] K. Zhou, J.-Q. Huang και Q. Zhang, «Multi-Directional Growth of Aligned Carbon Nanotubes Over Catalyst Film Prepared by Atomic Layer Deposition,» *Nanoscale Research Letters*, τόμ. 5, αρ. 10, pp. 1555-1560, 2010.
- [38] J.-M. Feng, R. Wang, Y.-L. Li, X.-H. Zhong, L. Cui, Q.-J. Guo και F. Hou, «One-step fabrication of high quality double-walled carbon nanotube thin films by a chemical vapor deposition process,» *Carbon*, τόμ. 48, αρ. 13, pp. 3817-3824, 2010.
- [39] S. Xu, L. Zhang, B. Wang και R. Ruoff, «Chemical vapor deposition of graphene on thin- metal films,» *Cell Reports Physical Science*, τόμ. 2, αρ. 3, 2021.
- [40] N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya και J. Nagy, «Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, τόμ. 181, αρ. 1-2, pp. 57-62, 2002.
- [41] J. Seo, K. Hernadi, C. Miko και L. Forro, «Behaviour of transition metals catalysts over laser-treated vanadium support surfaces in the decomposition of acetylene,» *Applied Catalysis A: General*, τόμ. 260, αρ. 1, pp. 87-91, 2004.
- [42] H. Yokomichi, F. Sakai, M. Ichihara και N. Kishimoto, «Carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition using $M(NO_3)_n \cdot nH_2O$ as catalyst,» *Physica B: Condensed Matter*, τόμ. 323, αρ. 1-4, pp. 311-313, 2002.
- [43] C. Du και N. Pan, «CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate,» *Materials Letters*, τόμ. 59, αρ. 13, pp. 1678-1682, 2005.
- [44] Y.-S. Cho, G.-S. Choi, S.-Y. Hong και D. Kim, «Carbon nanotube synthesis using a magnetic fluid via thermal chemical vapor deposition,» *Journal of Crystal Growth*, τόμ. 243, αρ. 1, pp. 224-229, 2002.
- [45] R. Vander Wal, «Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes,» *Physics Letters*, τόμ. 324, αρ. 1-3, pp. 217-223, 2000.

- [46] D. Ding, J. Wang, Z. Cao, J. Dai και F. Yu, «Ni–Ni₃P alloy catalyst for carbon nanostructures,» *Chemical Physics Letters*, τόμ. 371, αρ. 3-4, pp. 333-336, 2003.
- [47] T. de los Arcos, F. Vonau, M. Garnier, V. Thommen, H.-G. Boyen, P. Oelhafen και R. Guggenheim, «Influence of iron–silicon interaction on the growth of carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition,» *Applied Physics Letters*, τόμ. 80, αρ. 13, pp. 2383-2385, 2002.
- [48] S. Talapatra, S. Kar, S. Pal, R. Vajtai, L. Ci, P. Victor, M. Shaijumon, S. Kaur και O. Nalamasu, «Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals,» *Nat. Nanotechnology*, τόμ. 1, αρ. 2, pp. 112-116, 2006.
- [49] G. Nessim, M. Seita, K. O'Brien, J. Hart, R. Bonaparte, R. Mitchell και C. Thompson, «Low Temperature Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Electrical Contact to Metallic Substrates Enabled by Thermal Decomposition of the Carbon Feedstock,» *Nano Letters*, τόμ. 9, αρ. 10, pp. 3398-3405, 2009.
- [50] M. Chhowalla, K. Teo, C. Ducati, N. Rupesinghe και G. Amaratunga, «Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 90, αρ. 10, pp. 5308-5317, 2001.
- [51] A. Melechko, V. Merkulov, T. McKnight, M. Guillom και K. Klein, «Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 4, 2005.
- [52] A. Kawabata, T. Murakami, M. Nihei, K. Yamabe και N. Yokoyama, «Evaluation of hermal resistance of carbon nanotube film fabricated using an improved slope control of temperature profile growth,» *Japanese Journal of Applied Physics*, τόμ. 54, αρ. 4, 2015.
- [53] E. Snow, J. Novak, P. Campbell και D. Park, «Random networks of carbon nanotubes as an electronic material,» *Applied Physics Letters*, τόμ. 82, αρ. 13, pp. 2145-2147, 2003.
- [54] C. Lee, S. Lyu, Y. Cho, J. Lee και K. Cho, «Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition,» *Cheamical Physics Letters*, τόμ. 341, αρ. 3-4, pp. 245-249, 2001.
- [55] T. Graf, J. Winterlik, L. Muchler, G. Fecher, C. Felser και S. Parkin, «Magnetic Heusler Compounds,» σε *Handbook of Magnetic Materials*, 2013, pp. 1-75.

- [56] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke και C. Felser, «Half-Heusler compounds: Novel materials for energy and spintronic applications,» *Semiconductors Science and Technology*, τόμ. 26, αρ. 7, 2012.
- [57] T. Graf, C. Felser, Parkin και S.S., «Simple rules for the understanding of Heusler compounds,» *Progress in Solid State Chemistry*, τόμ. 39, αρ. 1, pp. 1-50, 2011.
- [58] T. Kojima, S. Kameoka και A.-P. Tsai, «The emerge of Heusler Alloy Catalysts,» *Science Technology of Advanced Materials*, τόμ. 20, αρ. 1, pp. 445-455, 2019.
- [59] S. Sakurada και N. Shutoh, «Effect of Ti Substitution on the Thermoelectric Properties of (Zr, Hf) NiSn Half-Heusler Compounds,» *Applied Physics Letters*, τόμ. 86, αρ. 8, 2005.
- [60] R. Asahi, T. Morikawa, H. Hazana και M. Maturaba, «Materials design and development of functional materials for industry,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, τόμ. 20, αρ. 6, 2008.
- [61] Y. Gelbstein, N. Tal, A. Yarmek, Y. Rosenberg, M. Dariel, S. Quardi και M. Kohne, «Thermoelectric properties of spark plasma sintered composites based on TiNiSn half-Heusler alloys,» *Journal of Materials Research*, τόμ. 26, αρ. 15, pp. 1919-1924, 2011.
- [62] T. Jin και Y. Jung, «Classifying Intermetallic Tetragonal Phase of All-d-Metal Heusler Alloys for Catalysis Applications.,» *Top Catalyst*, τόμ. 65, pp. 208-214, 2022.
- [63] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. Goodenough και Y. Shao-Horn, «Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries,» *Nature Chemistry*, τόμ. 3, αρ. 7, pp. 546-550, 2011.
- [64] S. Sakka, «Sol Gel Process and Applications,» σε *Handbook of Advanced Ceramics*, 2013, pp. 893-910.
- [65] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa και S. Zinya, «Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review,» σε *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, 2018.
- [66] C. Milea, C. Bogatu και A. Duta, «The influence of parameters in silica sol-gel process,» *Bulletin of the Transilvania University of Brasov series IQ Eng. Sci.*, τόμ. 4, 2011.

- [67] K. Kikuchi, K. Yamamoto, N. Nomura και A. Kawasaki, «Synthesis of n-type Mg₂Si/CNT Thermoelectric Nanofibers,» *Nanoscale Research Letters*, τόμ. 12, 2017.
- [68] M. Zhang, Y. Wu, X. Feng, X. He, L. Chen και L. Zhang, «Fabrication of mesoporous silica-coated CNTs and application in size-selective protein separation,» *Journal of Materials Chemistry*, αρ. 28, 2010.
- [69] J. Jung και I. Kim, «Synthesis and Thermoelectric Properties of n - Type Mg₂Si,» *Electronic Materials Letters*, τόμ. 6, αρ. 4, pp. 187-191, 2010.
- [70] H. Wang, W. Chu και H. Jin, «Theoretical study on thermoelectric properties of Mg₂Si and comparison to experiments,» *Computational Materials Science*, τόμ. 60, pp. 224-230, 2012.
- [71] X. Zhu, B. Xia, M. Guo, Q. Zhang και J. Li, «Synthesis of carbon nanotube composites with size-controlled silicon nanoparticles,» *Carbon*, τόμ. 48, αρ. 11, pp. 3296-3299, 2010.
- [72] I. Bruzaite, J. Rozene, I. Morkvenaite-Vilkonciene και A. Ramanavicius, «Towards Microorganism-Based Biofuel Cells: The Viability of *Saccharomyces cerevisiae* Modified by Multiwalled Carbon Nanotubes,» *Nanomaterials*, τόμ. 10, αρ. 5, 2020.
- [73] W. Li, L. W. Q. Zhang, Y. Yu, Z. Chen, C.-Y. Cao και W.-G. Song, «Low-cost synthesis of graphitic carbon nanofibers as excellent room temperature sensors for explosive gases,» *Journal of Materials Chemistry*, τόμ. 22, αρ. 30, 2012.
- [74] A. Dobrzanska, W. Wolany, D. Kukowiec, D. Cichocki και M. Burda, «Various forms of platinum deposited on carbon nanotubes,» *Archives of Materials Science and Engineering*, τόμ. 75, αρ. 2, pp. 53-62, 2015.
- [75] N. Ramoraswi και P. Ndungu, «Photo-Catalytic Properties of TiO₂ Supported on MWCNTs, SBA-15 and Silica-Coated MWCNTs Nanocomposites,» *Nanoscale Research Letters*, τόμ. 10, 2015.
- [76] Z. Wu, Y. Jia, J. Wang, Y. Guo και J. Gao, «Core-shell SiO₂/Ag composite spheres: synthesis, characterization and photocatalytic properties,» *Materials Science - Poland*, τόμ. 34, αρ. 4, pp. 806-810, 2016.
- [77] I. Ramalla, R. Gupta και K. Bansal, «Effect on superhydrophobic surfaces on electrical porcelain insulator, improved technique at polluted areas for longer life and reliability,» *International Journal of Engineering & Technology*, τόμ. 4, αρ. 4, 2015.

- [78] M. Rashad, F. Pan, A. Tang, Y. Lu, M. Asif, S. Hussain, J. She, J. Gou και J. Mao, «Effect of graphene nanoplatelets (GNPs) addition on strength and ductility of magnesium-titanium alloys,» *Journal of Magnesium and Alloys*, τόμ. 1, αρ. 3, pp. 242-248, 2013.
- [79] G. Dercz, K. Prusik, L. Pajak, R. Pielaszek, J. Malinowski και W. Pudlo, «Structure studies on nanocrystalline powder of MgO xerogel prepared by the sol-gel method,» *Materials Science-Poland*, τόμ. 29, αρ. 1, 2009.
- [80] J. Westra, V. Vavrunikova, P. Sutta, R. van Swaaij και M. Zeman, «Formation of thin-film crystalline silicon on glass observed by in-situ XRD,» *Energy Procedia*, τόμ. 2, αρ. 1, pp. 235-241, 2010.
- [81] T. Husler, S. Schnurre, H. Wiggers και C. Schulz, «Gas-phase synthesis of highly-specific nanoparticles on the pilot-plant scale,» 2010.
- [82] W. Wunderlich, Y. Suzuki, N. Gibo, T. Ohkuma, M. Al-Abandi, M. Sato, A. Khan και T. Mori, «Thermoelectric Properties of Mg₂Si Produced by New Chemical Route and SPS,» *Inorganics*, τόμ. 2, αρ. 2, pp. 351-362, 2014.

Βιογραφικό Σημείωμα

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Τύπα Ελένη-Παγώνα

📍 Γεωργίου Παπανδρέου 11, Ζωγράφου Αθήνα 15771

📞 (+30) 6940904655

✉ tyra.elen@gmail.com

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2011–2019 Υπάλληλος εστίασης
Εξυπηρέτηση πελατών-Σερβις
- 2017–2018 Καθηγήτρια χημείας δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης
Εθελόντρια καθηγήτρια χημείας στο Λαϊκό Φροντιστήριο
Αλληλεγγύης του Δήμου Πατρών

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- 2020 – 2022 Φοίτηση στο ΔΠΜΣ “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών”
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών
Μεταπτυχιακής διπλωματική εργασίας με τίτλο:
« Ανάπτυξη υβριδικών νανοδομών με βάση τον άνθρακα »
- 2015-2020 Πτυχίο Χημείας
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
Βαθμός: 7,54, «Λίαν Καλώς»
Πτυχιακή Εργασία με τίτλο:
«Σχεδιασμός και ανάπτυξη κατιονικών πολυμερών για την επιφανειακή τροποποίηση
κυτταρινικών υποστρωμάτων για εφαρμογές ελεγχόμενης βαφής»

2015 Απολυτήριο Λυκείου
1^ο Γενικό Λύκειο Ναυπάκτου
Βαθμός αποφοίτησης: 18,3/20

ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

- 2022 Παρακολούθηση Workshop (by FAST - SMART Project) (διαδικτυακή επιμόρφωση)
Τίτλος:
«Fundamental of energy harvesting with smart – materials/structure/system»
- 2022 Παρακολούθηση Workshop (by IRES) (διαδικτυακή επιμόρφωση)
Τίτλος:
«Nanosafety & Safety in Additive Manufacturing: The repurposing lines cases»
- 2020 Παρακολούθηση σεμιναρίου (EEX ΠΤΠΔΕ) (διαδικτυακή επιμόρφωση)
Τίτλος σεμιναρίου:
ISO IEC 17025: η μετάβαση στη νέα έκδοση του 2017 - Αλλαγές και κύρια ζητήματα που ανακύπτουν
- 2019 Πιστοποίηση Παιδαγωγικής και Διδακτικής Επάρκειας
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών
Παρακολούθηση σεμιναρίων με σκοπό την απόκτηση πιστοποίησης Παιδαγωγικής και Διδακτικής Επάρκειας

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ / ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

2022 Τυρα P. E., Termine S., Trompeta F.A., Charitidis A.C. “Growth of hybrid carbon-based nanostructures via chemical vapor deposition”. 13th Pan- Hellenic Scientific Chemical Engineering Conference (13th PESXM), Patras, 2nd – 4th June, 2022 (poster presentation)

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Μητρική γλώσσα Ελληνικά

Ξένες Γλώσσες

	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
Αγγλικά	C2	C2	C2	C2	C2
EDEXCEL/PTE Level 5					
Γερμανικά	B2	B2	B2	B2	
Goethe-Zertifikat B2, Goethe-Institut e.V.					

Επίπεδα: A1 και A2: Βασικός χρήστης - B1 και B2: Ανεξάρτητος χρήστης - C1 και C2: Έμπειρος χρήστης
Κοινό Ευρωπαϊκό Πλαίσιο Αναφοράς για Γλώσσες

Ψηφιακές δεξιότητες Microsoft Office (Word, Powerpoint, Excel, Internet Explorer), Origin, Chemdraw

- Επιτυχής παρακολούθηση στο Προπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών τεσσάρων εξαμηνιαίων μαθημάτων, τα οποία εμπίπτουν στην περιοχή της πληροφορικής και του χειρισμού Η/Υ

Δίπλωμα Οδήγησης B

Ανακοινώσεις σε συνέδρια

1. Typa P.E., Termine S., Trompeta F.A., Charitidis A.C. “Growth of hybrid carbon-based nanostructures via chemical vapor deposition”. 13th Pan- Hellenic Scientific Chemical Engineering Conference (13th PESXM), Patras, 2nd – 4th June, 2022 (poster presentation).
2. Typa P. E., Termine S., Alexandratou, A., Trompeta F.A., Ntziouni, A., Simone Maset, S., Bianchin, A., Charitidis C.A. “Growth of carbon nanomaterials on half – Heusler alloys”. 5th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering, Bucharest, Romania, 27-28 October, 2022 (oral presentation) **(ACCEPTED)**