

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΞΑ ΙΦΙΓΕΝΕΙΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ, Α. Π. Θ

***ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ
ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ***

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2006

Στην οικογένειά μου

και

*Σε όσους στήριξαν
αυτήν την προσπάθεια*

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων



Διδακτορική Διατριβή

Θερμική Αγωγιμότητα Νανορευστών

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή συνεδρίασε στις 12/7/2006 και μετά από την εξέταση της υποψηφίας, αποφάσισε ομόφωνα να προτείνει στη Γενική Συνέλευση Ειδικής Σύγκλησης του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, την ανακήρυξη της κας Ι. Μεταξά ως Διδάκτορα με το βαθμό "Άριστα".

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Μ. Ασσαέλ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Καθηγητής Κ. Παναγιώτου, Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Καθηγητής Γ. Σακελλαρόπουλος, Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Αναπληρωτής Καθηγητής Ι. Μαρκόπουλος, Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Αναπληρωτής Καθηγητής Μ. Σταματούδης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Επίκουρος Καθηγητής Χρ. Λιούτας, Τμήμα Φυσικής
Λέκτορας Δ. Χριστόφιλος, Γενικό Τμήμα

Τριμελής Επιτροπή

Καθηγητής Μ.Ι. Ασσαέλ (Επιβλέπων)
Καθηγητής Κ. Παναγιώτου
Αναπληρωτής Καθηγητής Μ. Σταματούδης

Περιεχόμενα

	Σελίδα
Περίληψη	VI
Πρόλογος	IX

Μέρος Α' Εισαγωγικά

1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

1.1 Η Αναγκαιότητα και η Φύση των Νανορευστών	1
1.2 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοσφαιριδίων και Νανοσωλήνων Άνθρακα	3
1.2.1 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοσφαιριδίων	3
1.2.2 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοσωλήνων Άνθρακα	5
1.3 Μέθοδοι Παρασκευής Νανορευστών	6
1.4 Φαινομενική Θερμική Αγωγιμότητα Νανορευστών	7
1.5 Ανασκόπηση Μεθόδων Μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας	9
1.5.1 Μέθοδος Παραλλήλων Πλακών σε Μόνιμη Κατάσταση	9
1.5.2 Μέθοδος Θερμαντικών Πλακών σε Περίπου Μόνιμη Κατάσταση	11
1.5.3 Μέθοδος Διακύμανσης Θερμοκρασίας	12
1.5.4 Μέθοδος Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση	13
1.5.5 Σύγκριση Μεθόδων Μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας Νανορευστών	16

2. ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

2.1 Βασικές Θεωρητικές Αρχές της Μεθόδου	19
2.2 Η Ιδανική και η Πραγματική Πειραματική Διάταξη	20
2.2.1 Το Ιδανικό Μοντέλο	20
2.2.2 Η Αναλυτική Λύση – Αποκλίσεις από το Ιδανικό Μοντέλο	22
2.2.3 Η Αριθμητική Λύση	23

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

3.1 Πειραματική Διάταξη Μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας	34
3.1.1 Διάταξη των Συρμάτων και Δοχείο Πίεσης	35
3.1.1.1 Η Διάταξη των Συρμάτων	37
3.1.1.2 Το Δοχείο Πίεσης	41
3.1.2 Σύστημα Ρύθμισης Θερμοκρασίας και Πίεσης	43
3.2 Ηλεκτρονική Διάταξη και Εξισώσεις της Γέφυρας	45
3.2.1 Ηλεκτρονική Διάταξη και Γέφυρα των Αντιστάσεων	45
3.2.2 Εξισώσεις της Γέφυρας των Αντιστάσεων	48
3.3 Εξισώσεις Λειτουργίας της Πειραματικής Διάταξης	51
3.3.1 Υπολογισμός της Θερμοκρασιακής Αύξησης	51
3.3.2 Υπολογισμός του Σταθερού Ποσού Θερμότητας ανά Μονάδα Μήκους	53
3.4 Ακρίβεια των Μετρήσεων Θερμικής Αγωγιμότητας Νανορευστών	54
3.5 Μεθοδολογία Υπολογισμού Θερμικής Αγωγιμότητας Νανορευστών	57

**Μέρος Β.
Παρασκευή και Χαρακτηρισμός**

4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Νανοσφαιριδίων	60
4.1.1 Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων Cu	61
4.1.2 Χαρακτηρισμός Νανοδιαμαντιών	63
4.1.3 Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων SiC	64
4.2 Παρασκευή Νανορευστών με Αιωρούμενα Νανοσφαιρίδια	65
4.2.1 Παρασκευή Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων Χωρίς Επιφανειοδραστικό	66
4.2.1.1 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu Χωρίς Επιφανειοδραστικό	67
4.2.1.2 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών Χωρίς Επιφανειοδραστικό	67

4.2.2 Παρασκευή Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων Με Επιφανειοδραστικό	68
4.2.2.1 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu με Θειογλυκολικό Οξύ	69
4.2.2.2 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu με εμπορικό επιφανειοδραστικό	69
4.2.2.3 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών με Δωδεκυλο-θειικό Νάτριο (SDS)	69
4.2.2.4 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων SiC με Δωδεκυλο-θειικό Νάτριο (SDS)	70
4.2.2.5 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών με Nanospense AQ	70
4.3 Χαρακτηρισμός Νανορευστών με Αιωρούμενα Νανοσφαιρίδια	71
4.3.1 Χαρακτηρισμός Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων Cu	72
4.3.1.1 SEM για Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu	72
4.3.1.2 Φασματοσκοπία UV-Vis για Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu	73
4.3.2 Χαρακτηρισμός Αιωρημάτων Νανοδιαμαντιών	75
4.3.3 Χαρακτηρισμός Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων SiC	76
4.4 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 4^{ου} κεφαλαίου	77

5. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

5.1 Χαρακτηρισμός Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα	82
5.1.1 TEM για Πολυστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	82
5.1.2 SEM για Πολυστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	86
5.1.3 Φασματοσκοπική μελέτη Raman Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα	88
5.2 Χαρακτηρισμός Ολιγοστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα	89
5.2.1 TEM για Ολιγοστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	90
5.2.2 SEM για Ολιγοστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	93
5.2.3 Φασματοσκοπική μελέτη Raman Ολιγοστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα	95
5.3 Παρασκευή Νανορευστών με Πολυστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	97
5.3.1 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα Χωρίς Επιφανειοδραστικά	97
5.3.2 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με SDS	98
5.3.2.1 Παρασκευή Διασπορών σε Αιθυλενογλυκόλη	99
5.3.2.2 Παρασκευή Διασπορών σε Νερό	99
5.3.2.3 Παρασκευή Διασπορών σε TKO19-Ultra	101
5.3.3 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με CTAB	101
5.3.3.1 Παρασκευή Διασπορών Χωρίς Σταθεροποιητή	102
5.3.3.2 Παρασκευή Διασπορών Με Σταθεροποιητή	102
5.3.4 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με TritonX-100	103
5.3.5 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με Nanospense AQ	104

5.4 Παρασκευή Νανορευστών με Ολιγοστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	105
5.4.1 Αιωρήματα Ολιγοστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με CTAB	105
5.5 Χαρακτηρισμός Νανορευστών με Πολυστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	106
5.5.1 SEM για Υδατικά Αιωρήματα C-MWNT	108
5.5.1.1 SEM για Υδατικά Αιωρήματα με SDS	108
5.5.1.2 SEM για Υδατικά Αιωρήματα με CTAB	116
5.5.1.3 SEM για Υδατικά Αιωρήματα με Triton X-100	118
5.5.1.4 SEM για Υδατικά Αιωρήματα με Nanospense AQ	119
5.5.2 Φασματοσκοπική μελέτη Raman Υδατικών Αιωρημάτων C-MWNT	121
5.5.2.1 RAMAN για Υδατικά Αιωρήματα C-MWNT με SDS	122
5.5.2.2 RAMAN για Υδατικά Αιωρήματα C-MWNT με CTAB	124
5.6 Χαρακτηρισμός Νανορευστών με Ολιγοστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	126
5.6.1 SEM για Υδατικά Αιωρήματα C-OWNT με CTAB	126
5.6.2 Φασματοσκοπική μελέτη Raman Υδατικών Αιωρημάτων C-OWNT	130
5.7 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 5^ο κεφαλαίου	132

Μέρος Γ. Μετρήσεις Θερμικής Αγωγιμότητας

6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

6.1 Μέτρηση Πρότυπων Ρευστών	138
6.1.1 Μετρήσεις Τολουολίου	139
6.1.2 Μετρήσεις Νερού	141
6.2 Μετρήσεις Νανορευστών με Νανοςωματίδια	144
6.2.1 Μετρήσεις Αιωρημάτων Νανοςφαιριδίων Χωρίς Επιφανειοδραστικό	145
6.2.1.1 Αιωρήματα Νανοςφαιριδίων Cu Χωρίς Επιφανειοδραστικό	145
6.2.1.2 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών Χωρίς Επιφανειοδραστικό	148
6.2.2 Μετρήσεις Αιωρημάτων Νανοςφαιριδίων Με Επιφανειοδραστικό	149
6.2.2.1 Αιωρήματα Νανοςφαιριδίων Cu με Θειογλυκολικό Οξύ	149
6.2.2.2 Αιωρήματα Νανοςφαιριδίων Cu με εμπορικό επιφανειοδραστικό	151
6.2.2.3 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών με Δωδεκυλο-θειικό Νάτριο (SDS)	151
6.2.2.4 Αιωρήματα Νανοςφαιριδίων SiC με Δωδεκυλο-θειικό Νάτριο(SDS)	152
6.2.2.5 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών με Nanospense AQ	153
6.3 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 6^ο κεφαλαίου	153

7. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

7.1 Μετρήσεις Νανορευστών με Πολυστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	156
7.1.1 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με SDS	156
7.1.1.1 Μετρήσεις Διασπορών σε Αιθυλενογλυκόλη	157
7.1.1.2 Μετρήσεις Διασπορών σε Νερό	160
7.1.1.3 Μετρήσεις Διασπορών σε TKO19-Ultra	165
7.1.1.4 Σύγκριση Μετρήσεων Αιωρημάτων σε Διαφορετικά Συνεχή Μέσα	165
7.1.2 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με CTAB	167
7.1.2.1 Μετρήσεις Διασπορών Χωρίς Σταθεροποιητή	168
7.1.2.2 Μετρήσεις Διασπορών Με Σταθεροποιητή	170
7.1.3 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με TritonX-100	172
7.1.4 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με Nanospense AQ	173
7.1.5 Σύγκριση Μετρήσεων Αιωρημάτων με Διαφορετικά Επιφανειοδραστικά	175
7.2 Μετρήσεις Νανορευστών με Ολιγοστρωματικούς Νανοςωλήνες Άνθρακα	179
7.2.1 Αιωρήματα Ολιγοστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με CTAB	180
7.3 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 7^ο κεφαλαίου	182

8. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ

8.1 Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Μεταφορά Θερμότητας στα Νανορευστά	188
8.2 Μοντέλα Πρόβλεψης της Θερμικής Αγωγιμότητας των Νανορευστών	193
8.3 Μοντέλα Συσχέτισης της Θερμικής Αγωγιμότητας των Νανορευστών	196
8.4 Μοντέλα Προσομοίωσης της Θερμικής Αγωγιμότητας των Νανορευστών	197
8.4.1 Μοντέλα Προσομοίωσης Άλλων Ερευνητών	198
8.4.2 Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων σε Δύο Διαστάσεις	199
8.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 8^ο κεφαλαίου	203

Καινοτομία – Προτάσεις για Μελλοντική Μελέτη	207
---	-----

Βιβλιογραφία	211
---------------------	-----

Τίτλοι Δημοσιεύσεων	217
----------------------------	-----

Περίληψη

Η παρούσα διατριβή αναφέρεται στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, τα οποία είναι αιωρήματα νανοσωματιδίων σε διαφορά ρευστά. Η μέτρηση γίνεται με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση με διαμόρφωση της διάταξης που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Απαραίτητα στάδια πριν από τη μέτρηση είναι ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών, η παρασκευή των αιωρημάτων νανοσφαιριδίων ή νανοσωλήνων άνθρακα και ο χαρακτηρισμός των νανορευστών που προκύπτουν.

Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η νέα κατηγορία ρευστών που μελετήθηκε, τα “νανορευστά”. Δίνονται πληροφορίες για τη φύση τους και τους τρόπους παρασκευής τους. Επιπλέον, επισημαίνονται οι λόγοι που οδήγησαν στη μελέτη των συστημάτων αυτών, καθώς παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών. Ακόμη, γίνεται ανασκόπηση των μεθόδων που εφαρμόζονται σήμερα για τη μέτρηση της φαινομενικής θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα κύρια σημεία της θεωρίας της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση, η οποία χρησιμοποιήθηκε εδώ. Παρουσιάζονται οι βασικές θεωρητικές αρχές του μοντέλου, καθώς και οι αποκλίσεις από αυτό. Ακόμη, περιγράφεται η αναλυτική και η αριθμητική λύση που εφαρμόστηκαν για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Στο επόμενο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της νέας διαμόρφωσης της πειραματικής διάταξης που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας τόσο απλών ρευστών, όσο και νανορευστών. Η νέα διάταξη έχει το πλεονέκτημα ότι με την ίδια συσκευή μπορούν να μετρηθούν υγρά, αλλά και τα αιωρήματα των νανοδομών σε υγρά. Παράλληλα, παρουσιάζεται η ηλεκτρονική διάταξη με δυνατότητα αυτόματης δειγματοληψίας των πειραματικών σημείων, η οποία χρησιμοποιείται για πρώτη φορά για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών. Επιπλέον, παρατίθενται οι εξισώσεις λειτουργίας της πειραματικής διάταξης, συζητείται η μεθοδολογία υπολογισμού της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, καθώς και η ακρίβεια των πειραματικών μετρήσεων.

Στη συνέχεια, στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η διαδικασία χαρακτηρισμού των πρώτων υλών (νανοσφαιριδίων) που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανορευστών και ακόλουθα παρατίθεται η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των αιωρημάτων των νανοσωματιδίων. Σημειώνεται ότι στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν ως διασπαρμένη φάση νανοσωματίδια Cu, SiC και νανοδιαμάντια. Ακόμη, παρατίθεται η διαδικασία χαρακτηρισμού των κolloειδών συστημάτων των νανορευστών που παρασκευάστηκαν. Αξίζει να αναφερθεί ότι για το χαρακτηρισμό των νανοσφαιριδίων και των αιωρημάτων χρησιμοποιήθηκαν τόσο μικροσκοπικές, όσο και φασματοσκοπικές μέθοδοι.

Σε αντιστοιχία με την προηγούμενη ενότητα, στο πέμπτο κεφάλαιο παρατίθεται ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών (πολυστρωματικών και ολιγοστρωματικών σωλήνων άνθρακα), όπως επίσης και ο τρόπος προετοιμασίας των αιωρημάτων των νανοσωλήνων άνθρακα. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η διαδικασία χαρακτηρισμού των νανορευστών που παρασκευάστηκαν. Σημειώνεται ότι για το χαρακτηρισμό τόσο των νανοσωλήνων, όσο και των αιωρημάτων τους, χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτήν την περίπτωση μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι.

Το έκτο κεφάλαιο περιέχει τις μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών με αιωρούμενα σφαιρικά νανοσωματίδια. Ως διασπαρμένη φάση χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια Cu, SiC και νανοδιαμάντια, ενώ το συνεχές μέσο ήταν νερό, αιθυλενογλυκόλη ή προπανοδιόλη-1,2. Γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις υπάρχουσες μετρήσεις άλλων ερευνητικών ομάδων. Επισημαίνεται ότι, για τον έλεγχο της καλής λειτουργίας της συσκευής, πριν από την έναρξη της μελέτης των νανορευστών αλλά και σε τακτά χρονικά διαστήματα μεταξύ των ομάδων πειραμάτων, μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα του τολουολίου, το οποίο έχει προταθεί από τη Διεθνή Ένωση Απλής και

Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) ως πρότυπο ρευστό. Επιπλέον, μετρήθηκε σε τακτά διαστήματα και η θερμική αγωγιμότητα του νερού, το οποίο επίσης προτάθηκε ως πρότυπο ρευστό από την πρώην Υποεπιτροπή Ιδιοτήτων Μεταφοράς της IUPAC.

Το έβδομο κεφάλαιο περιλαμβάνει τις μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας για τα αιωρήματα νανοσωλήνων άνθρακα, πολυστρωματικών και ολιγοστρωματικών. Ως συνεχές μέσο χρησιμοποιήθηκαν το νερό, η αιθυλενογλυκόλη και το TKO-19 Ultra, ενώ ως επιφανειοδραστικά τα SDS, CTAB, Triton X-100, Nanospense AQ. Επιπλέον, έγιναν δοκιμές με το CTAB και το σταθεροποιητή PSS. Στην ενότητα αυτή γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα πειράματα άλλων ερευνητών που δραστηριοποιούνται στην περιοχή. Σημειώνεται ότι ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία ελέγχου της καλής λειτουργίας της συσκευής, όπως και για τις μετρήσεις με νανοσφαιρίδια, με μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του τολουολίου και του νερού σε τακτά διαστήματα, πριν και μετά από κάθε σειρά πειραμάτων.

Το τελευταίο κεφάλαιο αναφέρεται στις επικρατούσες απόψεις για τον τρόπο μετάδοσης της θερμότητας στα νανορευστά. Ακόμη, συζητούνται τα συμπεράσματα που προκύπτουν για την παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, από την αξιολόγηση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, γίνεται αναφορά σε υπάρχοντα μοντέλα πρόβλεψης και συσχέτισης για τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών, καθώς και σύγκρισή τους με τη χρήση μίας αντιπροσωπευτικής ομάδας νανορευστών. Σχολιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τα νανορευστά που διενεργήθηκαν από άλλες ερευνητικές ομάδες και αξιολογούνται τα συμπεράσματά τους. Τέλος, περιγράφεται η προσπάθεια προκαταρκτικών προσομοιώσεων της μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά με νανοσωλήνες άνθρακα, η οποία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων σε δύο διαστάσεις. Η διατριβή ολοκληρώνεται με τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

Πρόλογος

Στις περισσότερες παραγωγικές διαδικασίες περιλαμβάνονται διεργασίες όπου λαμβάνει χώρα μεταφορά θερμότητας με τη χρήση ρευστών. Τα ρευστά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα σε αυτές τις διεργασίες έχουν σχετικά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Ωστόσο, η αλματώδης τεχνολογική ανάπτυξη συνοδεύεται από την ανάγκη για επίτευξη υψηλότερων ρυθμών μεταφοράς θερμότητας. Ειδικότερα σε τομείς που συνδέονται με την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων ή σε εξειδικευμένες εφαρμογές της βιοτεχνολογίας, των νανοαντιδραστήρων, της νανοηλεκτρονικής, αλλά και γενικότερα σε ευρύτερες εφαρμογές ψύξης και θέρμανσης, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των παραδοσιακών ρευστών δρα ως τροχοπέδη. Είναι αναγκαίο, λοιπόν, να βρεθούν νέα ρευστά με βελτιωμένες ιδιότητες, που να επιτρέπουν την εξέλιξη των αντίστοιχων συσκευών, ώστε να ικανοποιούνται οι ανάγκες των νέων τεχνολογιών.

Μία προσέγγιση αντιμετώπισης του προβλήματος περιλαμβάνει τη διασπορά στερεών σωματιδίων σε υγρά, για την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του προκύπτοντος μίγματος. Η θεώρηση αυτή δεν είναι νέα, αφού εμφανίστηκε στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, αλλά μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούνταν μόνο σωματίδια διαστάσεων της τάξης των χιλιοστών ή των μικρομέτρων. Η καινοτομία των μελετών που ξεκίνησαν την τελευταία δεκαετία έγκειται στην αιωρηματοποίηση σωματιδίων με διαστάσεις νανομέτρων (νανοσωματιδίων). Τα μίγματα μικρής ποσότητας νανοσωματιδίων με κοινά ρευστά, με τη χρήση ή μη επιφανειοδραστικών ουσιών για τη σταθεροποίησή τους, καλούνται **νανορευστά**.

Πρόσφατα ξεκίνησε η παρασκευή νανορευστών για τη μελέτη τους με σκοπό τη χρήση τους σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Είναι εντυπωσιακό ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας νανοδομών (<1% κ.ό.) προκαλεί **μεγάλη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας** σε σχέση με αυτή του αρχικού υγρού μέσου. Οι ελάχιστες εργασίες στο συγκεκριμένο αντικείμενο έδωσαν το έναυσμα για τη διεξαγωγή της έρευνας αυτής.

Όπως έγινε αντιληπτό, τα νανορευστά είναι συστήματα που αποτελούνται από μία συνεχή και μία διασπαρμένη φάση. Η ασυνεχής φάση μπορεί να είναι σχεδόν σφαιρικά ή κυλινδρικά σωματίδια, ή ακόμη και νανοσωλήνες, με μία τουλάχιστον διάσταση να είναι της τάξης μεγέθους νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής παρασκευάστηκαν νανορευστά με μεταλλικά ή μη νανοσφαιρίδια, καθώς και με πολυστρωματικούς και ολιγοστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα. Ως συνεχή μέσα χρησιμοποιήθηκαν το νερό, η αιθυλενογλυκόλη και το λάδι TKO-19 Ultra, καθώς είναι από τα πλέον αντιπροσωπευτικά ρευστά που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Για τη διευκόλυνση της αιωρηματοποίησης έγινε προσθήκη διαφόρων ειδών επιφανειοδραστικής ουσίας: ανιονικής, κατιοντικής, μη ιονικής και του εμπορίου.

Αξίζει να σημειωθεί η ιδιαιτερότητα των νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν διαμέτρους της τάξης των νανομέτρων και μήκη της τάξης των μικρομέτρων. Αυτά τα υλικά ανακαλύφθηκαν το 1991 και από τότε μελετάται ο μηχανισμός και η βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής τους, καθώς και οι μοναδικές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητές τους. Έχει προταθεί η χρήση τους ως λιπαντικά, ως νανοθερμόμετρα, ως μέσα για αποθήκευση υδρογόνου, ως εξαρτήματα σε επεξεργαστές υπολογιστών και αλλού. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται για την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας των ρευστών που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Το ζητούμενο είναι να βρεθούν νανορευστά είτε με νανοσφαιρίδια είτε με νανοσωλήνες, τα οποία να είναι σταθερά, ομοιογενή, χημικά αδρανή και να παρουσιάζουν τα επιθυμητά θερμικά και ρεολογικά χαρακτηριστικά, ώστε να μπορούν να βρουν ευρύτερες εφαρμογές. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έγιναν δοκιμές για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών αιωρηματοποίησης των νανοδομών. Η μικρή ποσότητα νανοσωματιδίων που απαιτείται να αιωρηθεί, σε συνδυασμό με το ολοένα και μικρότερο κόστος τους, κάνει τα καινοτόμα αυτά υλικά πολύ ελκυστικά για ποικίλες χρήσεις.

Ακόμη, η ίδια η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών αποτελεί πρόκληση, γιατί πρόκειται για πολυφασικά συστήματα, τα οποία εμφανίζονται ως ομοιόμορφα δείγματα και ουσιαστικά απαιτείται η μέτρηση της φαινομενικής θερμικής αγωγιμότητάς τους. Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν όχι μόνο η παρασκευή και ο

χαρακτηρισμός των νανορευστών με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές, που συνοδεύταν από το χαρακτηρισμό των πρώτων υλών τους, αλλά κυρίως η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των συστημάτων των νανορευστών. Για το λόγο αυτό κατασκευάστηκε μία νέα διαμόρφωση της πειραματικής διάταξης μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση για τη μέτρηση τόσο απλών ρευστών, όσο και νανορευστών. Η μέθοδος περιγράφεται πλήρως από τη θεωρία και δεν υπεισέρχονται παράγοντες βαθμονόμησης. Η νέα διάταξη έχει μικρό μέγεθος και καθιστά δυνατή τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών με ακρίβεια 2 %.

Επιπρόσθετα, αποτελεί πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα η ερμηνεία των μηχανισμών που ενυπάρχουν στο φαινόμενο του αυξημένου ρυθμού μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά. Η ανάγκη αυτή έδωσε το έναυσμα για τη διεξαγωγή προκαταρκτικών προσομοιώσεων των νανορευστών με πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα με τη Μέθοδο των Πεπερασμένων Στοιχείων σε Δύο Διαστάσεις.

Η ολοκλήρωση της διατριβής αυτής θα ήταν αδύνατη χωρίς τη βοήθεια ορισμένων ατόμων, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω. Πρωτεύοντα ρόλο στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας διαδραμάτισε ο επιβλέπων της διατριβής, Καθηγητής του Τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Α.Π.Θ., Δρ. Μ. Ι. Ασσαέλ. Η συνεισφορά του στην επίλυση προβλημάτων που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής ήταν καθοριστική. Η εμπειρία του, καθώς και οι επεμβάσεις σε διάφορα επιστημονικά αλλά και τεχνικά ζητήματα που προέκυψαν, συνέβαλαν σημαντικά στην ολοκλήρωση της έρευνας αυτής.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην θετική έκβαση της παρούσας εργασίας:

- Τον καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Α.Π.Θ., Δρ. Κ. Παναγιώτου και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Μ. Σταματούδη του ίδιου τμήματος, για τη συνεισφορά τους με πολύτιμες συμβουλές κατά τη διάρκεια της διατριβής.
- Τον Vice Chancellor του University of Southampton, U.K., Καθηγητή Dr. W.A. Wakeham, για τη βοήθειά του και τις συμβουλές του κατά τη διάρκεια της έρευνας, μέσα από γόνιμες συζητήσεις.
- Τον Dr. C.-F. Chen, της εταιρίας MER Corporation, U.S.A., για την προμήθεια των πρώτων υλών και την ευκαιρία για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης έρευνας.

- Τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ., Δρ. Χ. Λιούτα για τη διεξαγωγή και την αξιολόγηση των μετρήσεων μικροσκοπίας SEM και TEM και τις πολύτιμες συμβουλές του.
- Τη Λέκτορα του Τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ., Δρ. Ε. Παυλίδου για τη μέτρηση της διαμέτρου των συρμάτων τανταλίου με τη μέθοδο SEM.
- Τις Φυσικούς κ. Ε. Τσιλίκα και κ. Θ. Βαβαλέσκου για τη λήψη των εικόνων των νανορευστών με τη μέθοδο SEM στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Τεχνικής των Χημικών Διεργασιών (Ε.Ι.Τ.ΧΗ.Δ.).
- Τον Λέκτορα του Γενικού Τμήματος της Πολυτεχνικής Σχολής Α.Π.Θ. Δρ. Δ. Χριστόφιλο, καθώς και τους Δρ. Ι. Αρβανιτίδη και Δρ. Σ. Ασημακόπουλο για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με τη φασματοσκοπία Raman και τις πολύτιμες συζητήσεις για την ανάλυση των μετρήσεων.
- Τη Χημικό κ. Ε. Καμπασακάλη, για τη βοήθειά της στις μετρήσεις με τη φασματοσκοπία Raman και τη φασματοσκοπία UV-Vis.
- Τη Δρ. Ο. Καμμόνα για την προσπάθεια μέτρησης των δειγμάτων νανορευστών με τη φασματοσκοπία FTIR.

Επιπλέον ευχαριστίες απευθύνονται:

- Στις Χημικούς Μηχανικούς Δρ. Ν. Νταλαούτη και Δρ. Αικ. Γιαλού για τις πολύτιμες συζητήσεις και προτάσεις σε θέματα μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας, καθώς και για την άψογη συνεργασία κατά την εκπόνηση της διατριβής.
- Στους Χημικούς Μηχανικούς κ. Κ. Κακοσίμο και κ. Κ. Αντωνιάδη, για τη συμβολή τους στην προσπάθεια προσομοίωσης των νανορευστών, για τις γόνιμες συζητήσεις κατά τη διάρκεια της έρευνας και για την άψογη συνεργασία.
- Στον κ. Γ. Γεωργιάδη, μέλος Ε.Τ.Ε.Π. του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Α.Π.Θ., για την κατασκευή της νέας πειραματικής διάταξης και τις συμβολές του σε κατασκευαστικά θέματα. Η εμπειρία του σε τεχνικά θέματα και η ικανότητά του, είχαν ως αποτέλεσμα την κατασκευή μίας άψογης διάταξης, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη λεπτομέρεια.
- Στον κ. Β. Γούτσιο, μέλος Ε.Τ.Ε.Π του τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Α.Π.Θ. για την πολύτιμη βοήθειά του σε διάφορα κατασκευαστικά θέματα.
- Στον κ. Μ. Μπριντάκη, μέλος Ε.Τ.Ε.Π του τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Α.Π.Θ., για τη βοήθειά του σε θέματα ηλεκτρονικής.

ΜΕΡΟΣ Α΄

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

1

Εισαγωγικά για τη Θερμική Αγωγιμότητα Νανορευστών

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η νέα κατηγορία ρευστών που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, τα “νανορευστά”. Πιο συγκεκριμένα συζητείται η φύση τους και οι τρόποι παρασκευής τους. Επιπλέον, επισημαίνονται οι λόγοι που οδήγησαν στη μελέτη των συστημάτων αυτών, οι μοναδικές ιδιότητες που παρουσιάζουν και οι πιθανές εφαρμογές τους. Ακόμη, γίνεται μία ανασκόπηση των μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για τη μέτρηση της φαινομενικής θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

1.1 Η Αναγκαιότητα και η Φύση των Νανορευστών

Η ιδέα της διασποράς στερεών σωματιδίων σε υγρά, για την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του μίγματος που προκύπτει, δεν είναι νέα. Αξίζει να σημειωθεί ότι αιωρήματα σωματιδίων με διαστάσεις χιλιοστών ($1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$) και μικρομέτρων ($1 \text{ }\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) έχουν βρει εφαρμογές μέχρι σήμερα, με μειονεκτήματα που σχετίζονται με τις διαστάσεις των στερεών σωματιδίων. Τα σωματίδια τείνουν να καθιζάνουν γρήγορα, προκαλώντας προβλήματα, φράσσοντας σωληνώσεις και κανάλια. Από την εποχή του Maxwell ακόμη [Maxwell Garnett J.C. (1904)] άρχισε να αναπτύσσεται ενδιαφέρον για αιωρήματα στερεών σε υγρά για ποικίλες χρήσεις. Σκοπός είναι η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των

στερεών και η εξασφάλιση επιθυμητών ιδιοτήτων και ρεολογικών χαρακτηριστικών για το μίγμα της ασυνεχούς φάσης με το συνεχές μέσο που προκύπτει. Ωστόσο, η διασπορά σωματιδίων που έχουν τουλάχιστον μία διάσταση τάξης μεγέθους μερικών νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) είναι σχετικά νέα. Τα νέα αυτά ρευστά, τα οποία στο εξής θα καλούνται **νανορευστά**, αποτελούν μία νέα κατηγορία.

Στο σημείο αυτό είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι η εξέλιξη των διεργασιών μεταφοράς θερμότητας και των αντίστοιχων συσκευών εμποδίζεται μέχρι σήμερα από τη χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των ρευστών που χρησιμοποιούνται. Είναι απαραίτητο, λοιπόν, να επιτευχθούν υψηλότεροι ρυθμοί μεταφοράς ενέργειας, ώστε να αναπτυχθούν εφαρμογές σε τομείς όπως η μικροηλεκτρονική, η νανοηλεκτρονική, η ψύξη και η θέρμανση. Επιπλέον, συστήματα στερεών σε ρευστά με κατάλληλες ιδιότητες μπορούν να βρουν χρήσεις σε νέες περιοχές όπως η βιοτεχνολογία, η βιοϊατρική, οι νανοαντιδραστήρες, η μεταφορά και απελευθέρωση φαρμάκων μέσα στον οργανισμό και αλλού.

Μόνο την τελευταία δεκαετία άρχισαν να παρασκευάζονται νανορευστά (αιωρήματα στερεών νανοσωματιδίων σε ρευστά), για να χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας και αλλού [Assael M.J. *et al.* (2004a), Assael M.J. *et al.* (2004b), Choi S.U.S. *et al.* (2001), Das S.K. *et al.* (2003a), Das S.K. *et al.* (2003b), Eastman J.A. *et al.* (1997), Eastman J.A. *et al.* (2001), Goldstein R.J. *et al.* (2000), Hong T.K. *et al.* (2005), Lee S. *et al.* (1999), Masuda H. *et al.* (1993), Patel H.E. *et al.* (2003), Putra N. *et al.* (2003), Qiang L. and Yimin X. (2002), Takeuchi Y. *et al.* (1997), Wang B.X. *et al.* (2003), Wang X. *et al.* (1999), Xie H. *et al.* (2002a), Xie H. *et al.* (2002b), Xie H. *et al.* (2003), Xuan Y., Li Q. (2000), You S.M. *et al.* (2003)]. Το εντυπωσιακό είναι ότι η προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας νανοδομών (<1 % κ.ό.) προκαλεί δυσανάλογα μεγάλη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του αρχικού υγρού μέσου. Η μικρή ποσότητα νανοδομών που απαιτείται σε συνδυασμό με το ολοένα και μικρότερο κόστος τους, κάνει τα καινοτόμα αυτά υλικά πολύ ελκυστικά για ποικίλες χρήσεις.

Τα νανορευστά είναι συστήματα τα οποία αποτελούνται από μία συνεχή και μία διασπαρμένη φάση. Η ασυνεχής φάση μπορεί να είναι σχεδόν σφαιρικά ή κυλινδρικά σωματίδια, αλλά μία τουλάχιστον διάσταση είναι της τάξης μεγέθους μερικών νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Πρόκειται, συνεπώς, για κolloειδή συστήματα. Τα στερεά σωματίδια είναι συνήθως νανοσφαιρίδια μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων και νανοσωλήνες άνθρακα. Έχουν μελετηθεί συστήματα με Cu, CuO, Al₂O₃, Au, Ag, Fe, SiC, νανοδιαμάντια και πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα (C-MWNT). Στην παρούσα διατριβή εξετάσθηκαν ως διασπαρμένη φάση νανοσωματίδια Cu, SiC, νανοδιαμάντια και

νανοσωλήνες άνθρακα: διστρωματικοί (C-DWNT) και πολυστρωματικοί (C-MWNT). Η ασυνεχής φάση διασπείρεται σε ένα συνεχές υγρό μέσο, το οποίο μπορεί να είναι ένα οποιοδήποτε ρευστό που χρησιμοποιείται σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Έχουν παρασκευαστεί νανορευστά με συνεχή φάση το νερό, την αιθυλενογλυκόλη, τη γλυκερόλη, καθώς και διάφορα συνθετικά λάδια. Στην εργασία αυτή ως συνεχή μέσα επιλέχθηκαν το νερό, η αιθυλενογλυκόλη και ένα συνθετικό λάδι το οποίο χρησιμοποιείται σε αντλίες κενού. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ασυνεχείς και συνεχείς φάσεις που μελετήθηκαν επιλέχθηκαν με σκοπό να καλυφθούν οι πλέον αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις δειγμάτων.

1.2 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοςφαιριδίων και Νανοσωλήνων Άνθρακα

Όπως αναφέρθηκε, τα νανορευστά αποτελούνται από συνεχή και ασυνεχή φάση. Μέσα στο “διαλύτη” διασπείρονται νανοςφαιρίδια ή νανοσωλήνες άνθρακα με ή χωρίς κατάλληλη επιφανειοδραστική ουσία. Κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν οι τρόποι με τους οποίους παρασκευάζονται τα νανοςφαιρίδια και οι νανοσωλήνες άνθρακα, αν και η παραγωγή τους δεν αποτελεί αντικείμενο της εργασίας αυτής.

1.2.1 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοςφαιριδίων

Η παραγωγή σφαιρικών νανοςωματιδίων έχει τις ρίζες της σε τεχνικές που αναπτύχθηκαν από το 1930 ακόμη [Burger H.C. and van Cittert P.H. (1930), Harris L. *et al.* (1948a), Harris L. *et al.* (1948b), Harris L. *et al.* (1950), Harris L. *et al.* (1952), Pfund A.H. (1930a), Pfund A.H. (1930b), Pfund A.H. (1933)] και άρχισαν να εμφανίζονται πιο συχνές μελέτες μετά το 1975 [Akoḥ H. (1978), Granqvist C.G. and Buhrman R.A. (1976)]. Από το 1995 οι εφαρμογές εξειδικεύονται για νανοςωματίδια που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανορευστών. Ουσιαστικά, υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι για την παραγωγή των σφαιρικών και ελλειψοειδών σωματιδίων με διατάσεις νανομέτρων. Η πρώτη περιλαμβάνει τεχνικές διάσπασης της πρώτης ύλης σε μικρότερα κομμάτια με μηχανική, χημική ή άλλου είδους ενέργεια. Η δεύτερη αφορά στη σύνθεση των νανοςωματιδίων με χημικές μεθόδους. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές των τελευταίων τεχνικών όπως:

1. Συμπύκνωση (gas-phase condensation, physical vapor synthesis), όπου το πρωτεύον υλικό θερμαίνεται υπό κενό, μέρος του εξατμίζεται και ο προκύπτων ατμός οδηγείται σε

θάλαμο αδρανούς ή μη αερίου και ακολουθεί η απότομη ψύξη και συμπύκνωση των μορίων του αερίου σε νανοσωματίδια. Υπάρχει η δυνατότητα να ληφθούν τα στερεά σωματίδια και μετά να γίνει η αιωρηματοποίησή τους ή να γίνει η απ' ευθείας συμπύκνωση των νανοσωματιδίων καθώς έρχονται σε επαφή με υγρό χαμηλής τάσης ατμών και παρασκευή των νανορευστών με την τεχνική ενός βήματος. Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθούν υπερκρίσιμα ρευστά στο τελευταίο στάδιο [Akoh H. *et al.* (1978), Das S.K. *et al.* (2003a), Das S. K. *et al.* (2003b), Eastman J.A. *et al.* (2001), Granqvist C.G. and Buhrman R.A. (1976), Lee S. *et al.* (1999), Putra N. *et al.* (2003), Takeuchi Y. *et al.* (1997)].

2. Διάσπαση των πρώτων υλών στα νανοσωματίδια με δυνατότητα δημιουργίας στιβάδας (π.χ. πολυμερούς ή θειόλης) γύρω από αυτά, για τη διευκόλυνση της αιωρηματοποίησης [Patel H.E. *et al.* (2003)]. Μία παραλλαγή της μεθόδου, που μετρά μόλις δύο χρόνια, αφορά στη διάσπαση του $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε αιθυλενογλυκόλη με τη χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων, για την παραγωγή νανορευστών με Cu με την τεχνική του ενός βήματος [Zhu H.T. *et al.* (2004a)].

3. Σύστημα ηλεκτροϋδροδυναμικού ψεκασμού ή ανάφλεξης με ηλεκτρική περιδίνηση (Electrohydrodynamic Spraying System (ESS), Electrospinning Combustion (EC)) [Goldstein R.J. *et al.* (2000)]. Μία αντλία χρησιμοποιείται για να οδηγήσει ένα αιώρημα σε τριχοειδή σωλήνα. Το υγρό εξέρχεται και εκτίθεται σε ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο που αναγκάζει το μνηίσκο να πάρει κωνικό σχήμα. Στη συνέχεια δημιουργείται πίδακας υγρού σε διαστάσεις νανομέτρων, ο οποίος διασπάται. Τα ομώνυμα φορτία απωθούνται και παράγονται φορτισμένες πολυμερικές ίνες, από όπου προκύπτουν τα νανοσωματίδια που αποφορτίζονται και συλλέγονται ή αναμιγνύονται απ' ευθείας με τη συνεχή φάση του νανορευστού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των νανοσωματιδίων χαλκού από τη MER Corporation U.S.A. που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, τα οποία είχαν μέση διάμετρο 25 nm. Η πρώτη ύλη ήταν ένυδρος ακετυλακετονικός χαλκός (II) [copper (II) hexafluoroacetylacetonate hydrate].

4. Σπινθηρισμός ηλεκτρικού τόξου (Arc Spark). Η παρασκευάστρια εταιρία, MER Corporation U.S.A., χρησιμοποιεί κάθοδο από βολφράμιο που ψύχεται με νερό και άνοδο από χαλκό. Αναπτύσσεται το τόξο και εξατμίζεται χαλκός υψηλής καθαρότητας, ενώ το βολφράμιο δε λιώνει σε αυτή τη θερμοκρασία και δεν εμφανίζεται ως πρόσμιξη στο τελικό

προϊόν. Το εξατμισμένο μέταλλο συμπυκνώνεται σε κατάλληλο ρευστό υπόστρωμα [Granqvist C.G. and Buhrman R.A. (1976)]. Τα νανοσωματίδια που παράχθηκαν με αυτή τη μέθοδο είχαν μέση διάμετρο 10 nm, αν και ήταν παρόντα συσσωματώματα της τάξης των 50 nm.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στη διατριβή αυτή μελετήθηκαν νανορευστά όχι μόνο με νανοσωματίδια χαλκού, τα οποία παρασκευάστηκαν από τη MER Corporation U.S.A., αλλά και με νανοσωματίδια SiC, με νανοδιαμάντια και με νανοσωματίδια Cu από άλλον κατασκευαστή. Η μέθοδος παρασκευής των νανοσωματιδίων SiC και των νανοδιαμαντιών δεν έγινε γνωστή. Το ίδιο ισχύει και για το έτοιμο αιώρημα νανοσωματιδίων Cu που παρασκευάστηκε και διατέθηκε από την εταιρία Meliorum Technologies.

1.2.2 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοςωλήνων Άνθρακα

Αν και ο μηχανισμός της παραγωγής και της ανάπτυξης των νανοςωλήνων άνθρακα δεν έχει ακόμη αποσαφηνιστεί, υπάρχουν τρεις κύριες μέθοδοι για την παραγωγή τους. Τα τελευταία χρόνια βελτιώνονται συνεχώς τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων προϊόντων, καθώς οι διάφορες δοκιμές δίνουν στους επιστήμονες πληροφορίες για τις βέλτιστες συνθήκες παραγωγής. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι παρακάτω:

1. Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (Electric Arc Discharge). Εφαρμόζεται τάση στο τόξο για ορισμένο μικρό χρονικό διάστημα (λίγα min) και γίνεται εξάχνωση των γραφιτικών ηλεκτροδίων. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή νανοςωλήνων άνθρακα, οι οποίοι περιέχουν προσμίξεις και είναι αναγκαίο να ακολουθήσει διαδικασία καθαρισμού. Σημειώνεται ότι υπάρχει ποικιλία ως προς την εφαρμογή της μεθόδου, σε ότι αφορά στην απόσταση των γραφιτικών ηλεκτροδίων και τις διαστάσεις τους, την ένταση και τη διάρκεια της επιβαλλόμενης τάσης στο τόξο. Επιπλέον, είναι δυνατές παραλλαγές των συνθηκών παραγωγής: με κενό, με υγρό άζωτο, χωρίς κενό αλλά με σύστημα ψύξης κτλ. Ακόμη, είναι δυνατό να απαιτείται χρήση καταλύτη για τη διευκόλυνση της παραγωγής που μπορεί να είναι Ni-Co, Co-Y, Ni-Y κ.ά. [Zhu H.W. *et al.* (2002), Jung S.H. *et al.* (2003), Journet C. *et al.* (1997)].

2. Φωτοδιάσπαση γραφίτη με ακτινοβολία laser (Laser Ablation ή Laser Evaporation). Στην τεχνική αυτή εφαρμόζεται ακτινοβολία laser σε κομμάτι υλικού που περιέχει

άνθρακα (π.χ. C-Ni-Co) και αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως περίπου 1200 °C) σε αδρανή ατμόσφαιρα. Ακολουθεί εξάτμιση και ο σχηματισμός των νανοσωλήνων. Η μέθοδος αυτή έχει το μειονέκτημα των “δύσκολων” πειραματικών συνθηκών, αλλά έχει το πλεονέκτημα ότι οι παραγόμενοι νανοσωλήνες χαρακτηρίζονται από στενή κατανομή διαμέτρων [Thess A. *et al.* (1996)].

3. Καταλυτική χημική απόθεση από ατμό (Catalytical Chemical Vapor Deposition, CCVD ή CVD). Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα καταλυτική αποσύνθεση ενώσεων του άνθρακα (π.χ. υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα, μεθυλακετυλενίου) με χρήση καταλυτών. Οι καταλύτες (π.χ. Fe, Mg, Ni, Co) συγκρατούνται συνήθως σε υποστρώματα των οξειδίων των αντίστοιχων μετάλλων. Μία παραλλαγή αυτής της πολλά υποσχόμενης μεθόδου εφαρμόστηκε από τη MER Corporation για την παραγωγή των νανοσωλήνων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανορευστών της παρούσας εργασίας. Γίνεται καταλυτική αποσύνθεση μίγματος φεροκενίου-ξυλολίου [ferrocene-xylene], χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση υποστρώματος. Η ιδιαιτερότητα έγκειται στο γεγονός ότι η μέθοδος εφαρμόζεται σε ατμοσφαιρική πίεση και σε όχι πολύ ψηλές θερμοκρασίες (700 °C). Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από υψηλή εκλεκτικότητα σε πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα και είναι σχετικά απλή και οικονομικά συμφέρουσα. Μία τέτοια τεχνική θα μπορούσε να βρει εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα σε συνεχείς και ημι-συνεχείς διαδικασίες παραγωγής C-MWNT. [Campbell P.M. *et al.* (2002), Chen C.F. (2001), Coquay P. *et al.* (2002a), Coquay P. *et al.* (2002b), Endo M. *et al.* (1995), Hernadi K. (2002), Resasco D.E. *et al.* (2002)].

1.3 Μέθοδοι Παρασκευής Νανορευστών

Η στερεή φάση πρέπει να διαμεριστεί, να διασπαρθεί μέσα στο υγρό μέσο και να διατηρηθεί σε διασπορά. Για την παρασκευή και τη σταθεροποίηση των νανορευστών υπάρχουν διάφορες τεχνικές, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω.

Ένας πολλά υποσχόμενος τρόπος παρασκευής και σταθεροποίησης, για τον οποίο δεν υπάρχουν διαθέσιμες αρκετές πληροφορίες ακόμη, είναι η μέθοδος ενός βήματος. Χρησιμοποιείται στο Argonne National Laboratory των ΗΠΑ [Choi S.U.S. and Eastman J.A. (2001)] και με αυτήν προκύπτουν ιδιαίτερα σταθερά συστήματα [Eastman J.A. *et al.* (2001)]. Πρόκειται για απευθείας συμπύκνωση των ατμών του μετάλλου σε σφαιρικά νανοσωματίδια με την επαφή με ένα ρέον υγρό χαμηλής τάσης ατμών. Μία παρόμοια

μέθοδος παρουσιάστηκε πρόσφατα για την παρασκευή νανορευστών χαλκού σε ένα βήμα [Zhu H.T. *et al.* (2004a), Zhu H.T. *et al.* (2004b)] Ωστόσο, οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στην περιοχή εφαρμόζουν τη μέθοδο δύο βημάτων [Assael M.J. *et al.* (2004a), Assael M.J. *et al.* (2004b), Choi S.U.S. *et al.* (2001), Das S.K. *et al.* (2003a), Das S.K. *et al.* (2003b), Eastman J.A. *et al.* (1997), Eastman J.A. *et al.* (2001), Goldstein R.J. *et al.* (2000), Lee S. *et al.* (1999), Masuda H. *et al.* (1993), Patel H.E. *et al.* (2003), Putra N. *et al.* (2003), Qiang L. and Yimin X. (2002), Takeuchi Y. *et al.* (1997), Wang B.X. *et al.* (2003), Wang X. *et al.* (1999), Xie H. *et al.* (2000a), Xie H. *et al.* (2000b), Xie H. *et al.* (2003), Xuan Y. and Li Q. (2000), You S.M. *et al.* (2003)]. Σε αυτήν την περίπτωση πρώτα παράγονται οι νανοδομές (νανοσφαιρίδια ή νανοσωλήνες) και στη συνέχεια διασπείρονται στο συνεχές μέσο με διάφορες τεχνικές ή συνδυασμό τεχνικών.

Υπάρχει ποικιλία μεθόδων με τις οποίες μπορούν να διαμεριστούν και να σταθεροποιηθούν κολλοειδή συστήματα [Παναγιώτου Κ. (1998)]. Στην περίπτωση των νανορευστών, τρεις είναι οι δημοφιλέστεροι τρόποι που χρησιμοποιούνται. Ο πρώτος τρόπος είναι η προσθήκη μικρής ποσότητας επιφανειοδραστικής ουσίας, συνήθως κάποιου ηλεκτρολύτη. Μία δεύτερη προσέγγιση είναι η υπερηχητική ανάδευση, κατά την οποία διασπώνται τα συσσωματώματα και διασπείρονται στο συνεχές μέσο. Άλλη εναλλακτική λύση είναι η σταθεροποίηση με ρύθμιση του pH. Στην παρούσα εργασία, τα συστήματα που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν με χρήση μόνο της δεύτερης τεχνικής ή με συνδυασμό της πρώτης με τη δεύτερη. Το αποτέλεσμα είναι η παρασκευή νανορευστών που παραμένουν σταθερά για όσο χρόνο απαιτούν οι πειραματικές μετρήσεις της φαινομενικής θερμικής αγωγιμότητας, οι οποίες περιγράφονται σε επόμενα κεφάλαια.

Σημειώνεται ότι έγιναν αρκετές δοκιμές, για να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες διαμερισμού των νανοδομών και σταθερότητας των συστημάτων. Η παρασκευή των νανορευστών που μελετήθηκαν παρουσιάζεται με περισσότερες λεπτομέρειες στο τέταρτο κεφάλαιο.

1.4 Φαινομενική Θερμική Αγωγιμότητα Νανορευστών

Στο σημείο αυτό πρέπει να διασαφηνιστεί τι είναι η θερμική αγωγιμότητα, καθώς και το γιατί μπαίνει μπροστά ο όρος “φαινομενική” στην περίπτωση των συστημάτων που μελετήθηκαν.

Είναι γνωστό ότι η θερμότητα μεταφέρεται σε ένα σώμα με αγωγή, συναγωγή και ακτινοβολία [Brodkey R.S. and Hersey H.C. (2001)]. Όταν αυτή μεταδίδεται με αγωγή,

λαμβάνουν χώρα μόνο μηχανισμοί μοριακής μεταφοράς. Στην περίπτωση της συναγωγής υπάρχει μεταφορά θερμότητας μέσω μίας ποσότητας μάζας ρευστού (υγρού ή αερίου), η οποία κινείται μέσα σε ένα πεδίο ταχύτητας. Ακόμη, θερμική ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί μέσα από ένα διαφανές ρευστό με απορρόφηση, εκπομπή και σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η θερμική αγωγιμότητα λ , η οποία είναι η θερμική διαχυτότητα για την περίπτωση που η θερμότητα μεταφέρεται μόνο με αγωγή, όπως αυτή ορίζεται από το νόμο του Fourier για ένα ισότροπο υλικό:

$$q_x = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1.1)$$

όπου q_x είναι το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται κατά μήκος της διεύθυνσης x .

Επισημαίνεται ότι, για να μετρηθεί η θερμική αγωγιμότητα, πρέπει η μεταφορά θερμότητας να γίνεται μόνο με μοριακά μέσα. Συνεπώς, οποιαδήποτε πειραματική διάταξη χρησιμοποιείται, είναι αναγκαίο να είναι σχεδιασμένη κατάλληλα, ώστε να ικανοποιεί αυτήν την απαίτηση. Δεδομένου ότι η μεταφορά με ακτινοβολία είναι αμελητέα για τα μελετούμενα συστήματα, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στον αποκλεισμό της μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή.

Είναι απαραίτητο στο σημείο αυτό να ληφθεί υπόψη η φύση των νανορευστών που προετοιμάστηκαν και μετρήθηκαν. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από παραπάνω από μια φάση. Είναι διφασικά όταν δεν προστίθεται επιφανειοδραστική ουσία για τη σταθεροποίησή τους. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται επιφανειοδραστικό είναι πολυφασικά (τριφασικά) συστήματα. Από θερμοδυναμικής άποψης, είναι δυνατό να γίνεται αναφορά σε μία ιδιότητα μεταφοράς μόνο για συστήματα μίας φάσης. Επομένως, δεν είναι απόλυτα σωστό να χρησιμοποιείται ο όρος θερμική αγωγιμότητα για τα νανορευστά. Ωστόσο, η μετρούμενη ιδιότητα μπορεί να χαρακτηριστεί ως φαινομενική θερμική αγωγιμότητα, λ_{eff} , λαμβάνοντας έτσι υπόψη τον πολυφασικό χαρακτήρα των πολύπλοκων αυτών κολλοειδών συστημάτων. Σημειώνεται ότι σε ορισμένες από τις μελέτες που έχουν γίνει εμφανίζεται ο όρος θερμική αγωγιμότητα. Πρακτικά, δεν υπάρχει διαφορά και είναι δυνατό να γίνει η παραδοχή χρήσης αυτού του όρου για την ιδιότητα του πολυφασικού συστήματος. Αυτή η λογική ακολουθείται στη συνέχεια. Συνεπώς, όταν γίνεται αναφορά στη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών, ουσιαστικά πρόκειται για τη φαινομενική θερμική αγωγιμότητα.

1.5 Ανασκόπηση Μεθόδων Μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας

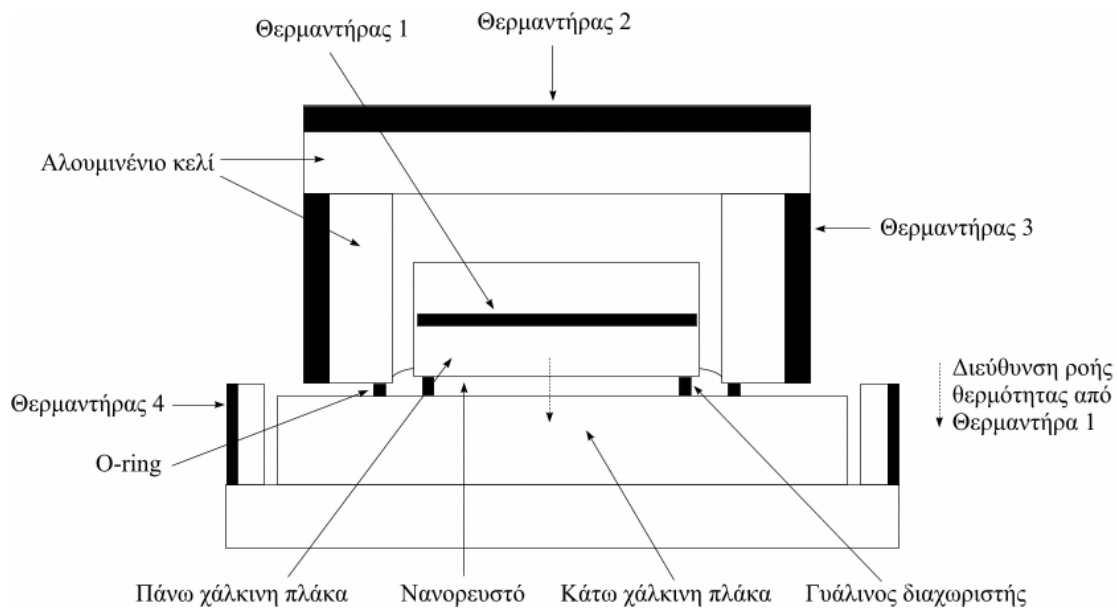
Κρίνεται απαραίτητο να γίνει μία ανασκόπηση των μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών από τις ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στην περιοχή. Η μελέτη των αιωρημάτων νανοσφαιριδίων έχει ξεκινήσει εδώ και μία δεκαετία, ενώ αντίστοιχα για τα αιωρήματα νανοσωλήνων άνθρακα υπάρχουν αναφορές τα τέσσερα τελευταία έτη. Πρόκειται, λοιπόν, για νέα κατηγορία συστημάτων, όπου εφαρμόζονται μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν με επιτυχία για απλούστερα συστήματα. Οι τεχνικές είναι δυνατό να διαχωριστούν σε Μόνιμης Κατάστασης (Steady-State Methods) και σε Μη-Μόνιμης Κατάστασης (Transient Methods).

Στην πρώτη κατηγορία ανήκει η μέθοδος παραλλήλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση (steady-state parallel-plate) ή του θερμαινόμενου δίσκου (hot-disk) και αυτή της θερμαινόμενης πλάκας σε περίπου μόνιμη κατάσταση (quasi-steady-state heating plate). Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται μετρήσεις που έγιναν με τις τεχνικές διακύμανσης θερμοκρασίας (temperature oscillation) και παραλλαγών της μεθόδου θερμαινόμενου σύρματος σε μη-μόνιμη κατάσταση (transient hot-wire). Είναι αναγκαίο να γίνει αναφορά στις βασικές αρχές κάθε μεθόδου και να γίνει σύγκριση αυτών. Αξίζει να σημειωθεί ότι περισσότερο δημοφιλής είναι η τελευταία μέθοδος και ότι στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε μία παραλλαγή της, για λόγους που συζητούνται παρακάτω.

1.5.1 Μέθοδος Παραλλήλων Πλακών σε Μόνιμη Κατάσταση

Η μέθοδος των Παραλλήλων Πλακών σε Μόνιμη Κατάσταση (Steady-State Parallel-Plate) είναι απόλυτη μέθοδος και για τη μέτρηση απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος, κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα νανορευστά, δεδομένου ότι το κόστος τους δεν είναι αρκετά χαμηλό ακόμη. Η ακρίβεια των μετρήσεων είναι 3 % [Wang X. *et al.* (1999)].

Μία τυπική πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Το νανορευστό τοποθετείται στο χώρο μεταξύ δύο παραλλήλων κυλινδρικών πλακών από χαλκό, έτσι ώστε η επιφάνεια του ρευστού να βρίσκεται λίγο ψηλότερα από την κάτω επιφάνεια της πάνω χάλκινης πλάκας. Η επιφάνεια του ρευστού μπορεί να κινείται ελεύθερα, ανάλογα με τη θερμική διαστολή που παρατηρείται. Κατά την πλήρωση της διάταξης, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή για την αποφυγή ύπαρξης φυσαλίδων αερίου. Οι δύο πλάκες χαλκού συγκρατούνται με γυάλινους διαχωριστές.



Σχήμα 1.1: Σχηματικό διάγραμμα συσκευής παραλλήλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση

Για τον καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας, το κελί τοποθετείται μέσα σε ένα μεγαλύτερο από αλουμίνιο, έτσι ώστε η πάνω χάλκινη πλάκα να βρίσκεται στο κέντρο και να μην ακουμπά στο εσωτερικό τοίχωμα του αλουμινένιου κελιού. Μέσα σε κατάλληλα διαμορφωμένες οπές εισάγονται θερμοστοιχεία που μετρούν τη θερμοκρασία στις επιφάνειες των πλακών. Για την εκτίμηση της απόλυτης τιμής της θερμικής αγωγιμότητας είναι απαραίτητο να μετρηθεί με ακρίβεια η αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε θερμοστοιχείο.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος ο θερμαντήρας 1 παρέχει ροή θερμότητας από την πάνω στην κάτω χάλκινη πλάκα. Ο θερμαντήρας 4 εξασφαλίζει ομοιόμορφη θερμοκρασία στην κάτω πλάκα χαλκού. Οι θερμαντήρες 2 και 3 αυξάνουν τη θερμοκρασία του αλουμινένιου κελιού σε αυτήν της πάνω χάλκινης πλάκας, ώστε να αποφευχθούν απώλειες από την τελευταία λόγω συναγωγής και ακτινοβολίας. Η συνολική θερμική αγωγιμότητα, λ , υπολογίζεται από το νόμο του Fourier (1.1) και αυτή του νανορευστού, λ_{nf} , από την παρακάτω εξίσωση:

$$\lambda_{nf} = \frac{\lambda \cdot S - \lambda_g \cdot S_g}{S - S_g} \quad (1.2)$$

όπου λ_g και S_g είναι η θερμική αγωγιμότητα και η επιφάνεια διατομής των γυάλινων διαχωριστών και όπου S είναι η επιφάνεια διατομής της πάνω χάλκινης πλάκας.

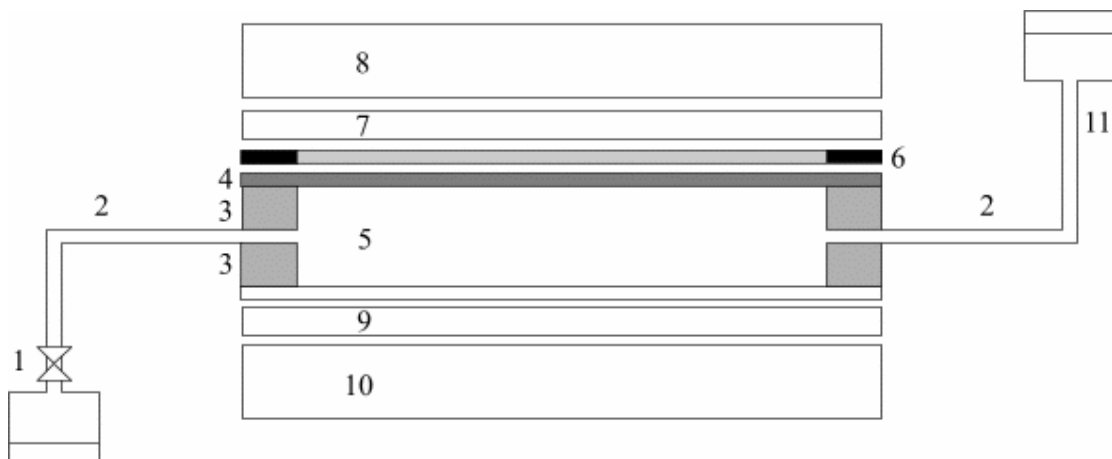
1.5.2 Μέθοδος Θερμαντικών Πλακών σε Περίπου Μόνιμη Κατάσταση

Η μέθοδος αυτή είναι σε Περίπου Μόνιμη Κατάσταση (Quasi Steady-State Heating-Plate) και αποτελεί παραλλαγή της τεχνικής που χρησιμοποιείται συνήθως για τη μέτρηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων στερεών [Wang B.X. *et al.* (2003)]. Η τελευταία είναι γνωστή ως μέθοδος της Θερμαινόμενης Επιφάνειας (Guarded Hot Plate Method) και τροποποιήθηκε, ώστε να αποφευχθεί η επίδραση της συναγωγής και να γίνει κατάλληλη για τα νανορευστά, με ακρίβεια 3 %. Η πειραματική διάταξη της προσαρμοσμένης συσκευής φαίνεται στο Σχήμα 1.2.

Η παρακάτω διάταξη είναι σχεδιασμένη ώστε να πληρείται η συνθήκη ότι το μέσο διατηρείται σε αρχική ομοιόμορφη θερμοκρασία T_0 . Στη συνέχεια το μέσο θερμαίνεται και η αναλυτική λύση για τη θερμική αγωγιμότητα, λ , δίνεται από τους Carslaw και Jaeger [Carslaw H.S. and Jaeger J.C. (1959)]:

$$\lambda = \frac{q \cdot \delta}{2 \cdot \Delta T} \quad (1.3)$$

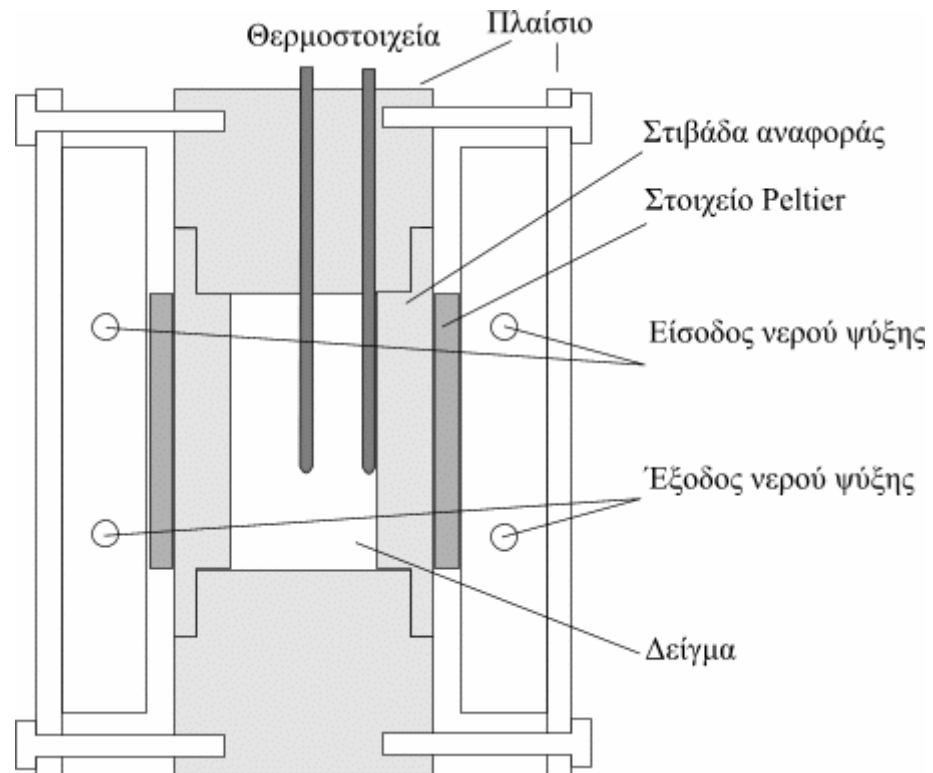
όπου q είναι η σταθερή ροή θερμότητας από τη θερμαντική επιφάνεια, δ το πάχος του δείγματος, $\Delta T = (T_3 - T_4)$ η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της θερμαντικής επιφάνειας και της μονωτικής κάτω επιφάνειας σε περίπου μόνιμη κατάσταση.



Σχήμα 1.2: Σχηματικό διάγραμμα συσκευής θερμαντικών πλακών σε περίπου μόνιμη κατάσταση: (1) Βάνα, (2) σωλήνας, (3) μονωτικό στήριγμα, (4) φύλλο αλουμινίου, (5) δείγμα, (6) θερμαντήρας (7,9) στιβάδα μέτρησης απώλειας θερμότητας, (8,10) μονωτής, (11) δεξαμενή.

1.5.3 Μέθοδος Διακύμανσης Θερμοκρασίας

Η τεχνική της Διακύμανσης Θερμοκρασίας (Temperature Oscillation) πρόκυψε από τροποποίηση αυτής των Czarnetzky και Roetzel [Czarnetzky W. and Roetzel W. (1995)]. Στη διάταξη είναι αναγκαίο να υπάρχει ειδικά κατασκευασμένο δοκιμαστικό κελί που ψύχεται με νερό. Με μετασχηματιστή παρέχεται συνεχές ρεύμα σε στοιχείο Peltier. Η θερμοκρασία μετριέται σε διαφορετικά σημεία της συσκευής με θερμοστοιχεία. Οι μετρήσεις συλλέγονται με κατάλληλο σύστημα και η διάταξη συνδέεται με υπολογιστή, όπου υπάρχει εγκατεστημένο το απαραίτητο λογισμικό [Das S.K. *et al.* (2003a)]. Η συσκευή φαίνεται στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Σχηματικό διάγραμμα συσκευής διακύμανσης θερμοκρασίας.

Το οριζόντιο κυλινδρικό εξωτερικό κελί είναι από μονωτικό υλικό και δρα ως η πρώτη μονωτική στιβάδα. Στις δύο κατακόρυφες πλευρές του κελιού τοποθετούνται δίσκοι υλικού αναφοράς και έτσι σχηματίζεται η κοιλότητα μέσα στην οποία περιορίζεται το νανορευστό. Η θερμοκρασία μετράται με θερμοστοιχεία στη διεπιφάνεια του στοιχείου Peltier και της στιβάδας αναφοράς, στη διεπιφάνεια της στιβάδας αναφοράς και του

νανορευστού, καθώς και στον κεντρικό άξονα του νανορευστού. Δύο στοιχεία Peltier χρησιμοποιούνται για να δώσουν περιοδική διακύμανση θερμοκρασίας στο υλικό αναφοράς. Η διακύμανση ελέγχεται έτσι, ώστε το εύρος της στο μετρούμενο ρευστό να είναι μικρό, αλλά ικανοποιητικού μεγέθους. Κατά αυτόν τον τρόπο οι ιδιότητες του νανορευστού παραμένουν σταθερές, αποφεύγεται η φυσική συναγωγή και δεν επηρεάζεται η ακρίβεια της μέτρησης, η οποία είναι μεγαλύτερη του 5 %.

Σύμφωνα με τις θεωρητικές αρχές της μεθόδου, είναι δυνατή η εκτίμηση της θερμικής διαχυτότητας του ρευστού με μεγάλη ακρίβεια [Das S.K. *et al.* (2003a)]. Για την απ' ευθείας μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας πρέπει να ληφθούν υπ' όψη και άλλοι παράγοντες που σχετίζονται με το υλικό αναφοράς. Για το λόγο αυτό, μετράται η θερμική διαχυτότητα, α , η πυκνότητα, ρ , και υπολογίζεται η ειδική θερμοχωρητικότητα, C_p , για το νανορευστό. Τελικά, η θερμική αγωγιμότητα λ υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (1.4)$$

1.5.4 Μέθοδος Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση

Η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση (Transient Hot-Wire) έχει εφαρμοστεί μέχρι σήμερα με επιτυχία για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας αερίων, υγρών και στερεών [Γιαλού Αικ. (2004), Καραγιαννίδης Ε. (1997), Νταλαούτη Ν. (2001), Χαριτίδου Ε. (1990)]. Τα τελευταία χρόνια βρίσκει εφαρμογή και για την περίπτωση των νανορευστών. Υπάρχουν παραλλαγές της μεθόδου, ανάλογα με το υλικό κατασκευής και την πειραματική διάταξη. Μία από αυτές επιλέχθηκε για την παρούσα διατριβή και περιγράφεται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο. Σύμφωνα με την αρχή της μεθόδου, ένα λεπτό μεταλλικό σύρμα είναι βυθισμένο στο υπό εξέταση υλικό. Το σύρμα διαρρέεται από συνεχές ρεύμα για σύντομο χρονικό διάστημα και θερμαίνεται. Το μέσο βρίσκεται αρχικά σε θερμική ισορροπία και με την επιβολή βηματικής τάσης στο σύρμα επιτυγχάνεται κατάλληλη αύξηση της θερμοκρασίας [Assael M.J. *et al.* (2004a), Hong T.K. *et al.* (2005), Lee S. *et al.* (1999), Xuan Y. and Li Q. (2000)].

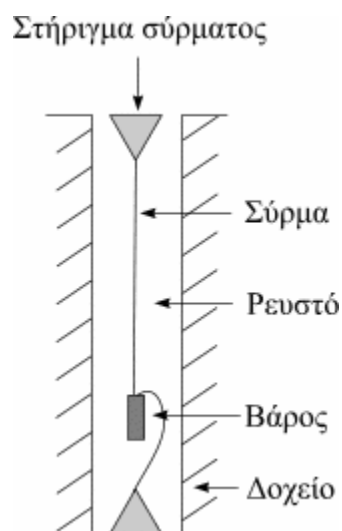
Η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση έχει χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ρευστών σε μεγάλες περιοχές πίεσης και θερμοκρασίας και στερεών σε μεγάλο εύρος θερμοκρασίας. Εφαρμόζεται από τις περισσότερες ερευνητικές ομάδες για τα νανορευστά, επειδή είναι εύχρηστη και

παρέχει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

1. Έχει θεωρητικό υπόβαθρο και είναι δυνατό να προσομοιωθεί με ακρίβεια η πειραματική διάταξη, τροποποιώντας κατάλληλα τις αρχικές και οριακές συνθήκες στις χρησιμοποιούμενες εξισώσεις.
2. Πρόκειται για απόλυτη μέθοδο μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας. Δεν υπεισέρχονται εμπειρικοί παράγοντες και σταθερές, ούτε απαιτείται βαθμονόμηση με κάποιο υλικό αναφοράς.
3. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι μεγάλη και δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή των πειραματικών συνθηκών.

Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται μία τυπική πειραματική διάταξη της μεθόδου για την περίπτωση των ρευστών, στην οποία ικανοποιούνται οι παρακάτω συνθήκες:

1. Η θερμότητα μεταφέρεται μόνο με αγωγή.
2. Το χρησιμοποιούμενο σύρμα είναι θερμική πηγή απείρου μήκους, συνεχής, γραμμική, από το οποίο παράγεται σταθερό ποσό θερμότητας ανά μονάδα μήκους του, q .
3. Το ρευστό είναι ασυμπίεστο και διατηρεί σταθερές την πυκνότητα, ρ , την ειδική θερμοχωρητικότητα, C_p , και τη θερμική αγωγιμότητά του, λ . Επιπλέον, εκτείνεται στο άπειρο κατά την ακτινική διεύθυνση.



Σχήμα 1.4: Σχηματικό διάγραμμα συσκευής θερμινόμενου σύρματος σε μη-μόνιμη κατάσταση.

Κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά στις παραλλαγές της μεθόδου που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Δεδομένου ότι τροποποίηση της τεχνικής επιλέχθηκε για τις μετρήσεις που έγιναν, οι βασικές αρχές και οι εξισώσεις της μεθόδου περιγράφονται σε επόμενο κεφάλαιο με περισσότερες λεπτομέρειες. Μέχρι σήμερα έχουν γίνει τροποποιήσεις στη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση [Γιαλού Αικ. (2004), Νταλαούτη Ν. (2001)].

Για τα νανορευστά η πρώτη αναφορά έγινε το 1993 [Masuda H. *et al.* (1993)]. Σήμερα ισχύουν τα εξής:

1. Στο Argonne National Laboratory των Η.Π.Α. [Lee S. *et al.* (1999)] εφαρμόζεται η τεχνική στα νανορευστά, με ένα σύρμα Pt, διαμέτρου 76.2 μm , κολλημένο σε χάλκινα στηρίγματα. Το ένα από τα στηρίγματα μπορεί να κινείται ώστε να διατηρεί το σύρμα τεντωμένο. Το σύρμα έχει μονωτική επίστρωση με εποξύ, για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση των ηλεκτρικά αγωγίων ρευστών, όπως αυτά που μελετήθηκαν. Το μήκος του σύρματος είναι 180 mm και τοποθετείται σε κυλινδρικό κελί με διάμετρο 50 mm και ύψος 340 mm. Για να ληφθεί υπ' όψη η μεταβολή της αντίστασης του σύρματος Pt με τη θερμοκρασία χρησιμοποιείται ένας θερμικός συντελεστής. Η συσκευή βαθμονομείται με απιονισμένο νερό και αιθυλενογλυκόλη με ακρίβεια 1.5 %. Η μέτρηση διαρκεί 10 s και για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας θεωρούνται 30 πειραματικά σημεία μεταξύ 3 και 6 s.
2. Στο Nanyang Technological University της Σιγκαπούρης χρησιμοποιείται επίσης ένα σύρμα Pt, διαμέτρου 76.2 μm σε κελί με όγκο 80 ml. Γίνεται ψεκασμός με σπρέι Teflon[®] για τη μόνωση του σύρματος. Γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου και η ακρίβεια είναι 2 % [Murshed S. M.S. *et al.* (2005)].
3. Στο Nanjing University της Κίνας [Xuan Y. and Li Q. (2000)] η διάταξη περιλαμβάνει δύο σύρματα Pt ονομαστικής διαμέτρου 50 μm με μήκη 153 mm και 63 mm που τοποθετούνται σε δύο κελιά με διάμετρο 30 mm. Η μέτρηση διαρκεί 5 s, διότι σε μεγαλύτερους χρόνους εμφανίζεται το φαινόμενο της συναγωγής. Η συσκευή βαθμονομείται με υγρό γνωστής θερμικής αγωγιμότητας.
4. Στο Pusan National University της Κορέας η χρησιμοποιούμενη διάταξη περιλαμβάνει ένα σύρμα Pt, το οποίο φέρει μονωτικό περίβλημα από Teflon[®] [Hong T.K. *et al.* (2005)].

5. Στο South Dakota School of Mines and Technology χρησιμοποιείται μία διάταξη που βασίζεται στη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη κατάσταση, η οποία διατίθεται από τη thermal Haake [Marquis F.D.S and Chibante L.P.F. (2005)].
6. Στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων [Assael M.J. *et al.* (2004a)] κατασκευάστηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πειραματική διάταξη με δύο σύρματα Τα ονομαστικής διαμέτρου 25 μm και με μήκη 70 mm και 30 mm. Τα σύρματα μονώνονται εξωτερικά με στιβάδα Ta_2O_5 και τοποθετούνται σε κελί διαμέτρου 15 mm. Η μέτρηση διαρκεί 1 s και η καλή λειτουργία της συσκευής ελέγχεται με νερό κατάλληλο για αέρια χρωματογραφία και τολουόλιο. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι καλύτερη του 0.5 %. Για την εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιείται η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Method, FEM). Η ακρίβεια για τα μετρούμενα συστήματα είναι καλύτερη του 2 %.

1.5.5 Σύγκριση Μεθόδων Μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας Νανορευστών

Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω μπορεί να γίνει μία σύγκριση μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Η μέθοδος των Παραλλήλων Πλακών σε Μόνιμη Κατάσταση έχει αρκετά καλά χαρακτηριστικά, όπως το ότι απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος και το ότι δεν παρεμβάλλονται σταθερές ή βαθμονόμηση για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Η ακρίβειά της κρίνεται ικανοποιητική, αν και δεν είναι η καλύτερη δυνατή. Η δυσκολία εφαρμογής της έγκειται στην καλή κατασκευή της πειραματικής διάταξης, ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη σύσταση, εύκολος καθαρισμός του δοχείου μεταξύ δοκιμών και η αποφυγή φαινομένων συναγωγής και ακτινοβολίας.

Η μέθοδος των Παραλλήλων Πλακών σε Περίπου Μόνιμη Κατάσταση είναι μία παραλλαγή της μεθόδου της Θερμαινόμενης Επιφάνειας, με την οποία μετράται η θερμική αγωγιμότητα με ακρίβεια 3 %. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε περίπου μόνιμη κατάσταση, κάτι που δεν είναι η καλύτερη επιλογή, γιατί είναι δυνατό να μεταβάλλονται οι πειραματικές συνθήκες. Γενικά είναι καλύτερο να αποφεύγονται οι “ενδιάμεσες” μέθοδοι και να προτιμώνται είτε η μόνιμη είτε η μη-μόνιμη κατάσταση. Στην τεχνική της Διακύμανσης Θερμοκρασίας χρησιμοποιείται μία ενδιαφέρουσα θεώρηση, αλλά η ακρίβεια των μετρήσεων (> 5 %) που επιτυγχάνεται με τη διάταξη δεν είναι αρκετά ικανοποιητική.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ιδιαίτερα δημοφιλής και εφαρμόζεται και από άλλες ερευνητικές ομάδες. Ιστορικά, αναφέρεται ότι η συγκεκριμένη τεχνική περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1888, από τον Schieirmacher [Schieirmacher A. L. (1888)], αλλά εφαρμόστηκε για πρώτη φορά για τη μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας ρευστών το 1949 από τους van der Held και van Drunen [van der Held E. F. M. and van Drunen F. G. (1949)]. Ο τρόπος που εφαρμόζεται η τεχνική στα διάφορα εργαστήρια διαφέρει σε λεπτομέρειες, οι οποίες μπορεί να έχουν σημαντική επίπτωση στην ακρίβεια και την ορθότητα των μετρήσεων.

Το πρώτο σημείο στο οποίο αξίζει να δοθεί προσοχή είναι ότι στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων έγινε χρήση δύο συρμάτων, για την απαλοιφή της επίδρασης των άκρων. Κάτι τέτοιο δε γίνεται στις διατάξεις που χρησιμοποιούνται στο Argonne National Laboratory, στο Nanyang Technological University και στο Pushan National University. Το αποτέλεσμα είναι να υπεισέρχεται ένα μικρό πειραματικό σφάλμα σε αυτές τις μετρήσεις, λόγω της επίδρασης των άκρων. Επιπλέον, προτιμάται διάμετρος σύρματος μικρότερη των 50 μm , διότι, σύμφωνα με τη θεωρία της μεθόδου, η πηγή θερμότητας είναι σημειακή.

Το επόμενο σημείο είναι ότι κατά τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας πρέπει να μην εμφανίζεται το φαινόμενο της συναγωγής, το οποίο οδηγεί σε υπερεκτίμηση της ιδιότητας μεταφοράς. Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις διαρκούσαν 1 s, αν και έγιναν δοκιμές μέχρι τα 3 s. Διατηρούνται επιφυλάξεις για τις μετρήσεις οι οποίες λήφθηκαν με εφαρμογή της μεθόδου σε μεγαλύτερους πειραματικούς χρόνους (Argonne National Laboratory, Nanjing University).

Συνεχίζοντας, η μέθοδος συνοδεύεται από ένα πλήρες θεωρητικό μοντέλο με τον τρόπο που εφαρμόστηκε στη μελέτη αυτή και δεν απαιτείται βαθμονόμηση της συσκευής. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει για τις διατάξεις που χρησιμοποιούνται στο Argonne National Laboratory, στο Nanyang Technological University και στο Nanjing University. Ακόμη, σημειώνεται ότι στο South Dakota School of Mines and Technology χρησιμοποιείται μία εμπορικά διατιθέμενη διάταξη για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας, όπου συνήθως απαιτείται κάποιου είδους βαθμονόμηση.

Επιπρόσθετα, ιδιαίτερης σημασίας είναι το θέμα της ηλεκτρικής μόνωσης των συρμάτων με Teflon[®], Ta₂O₅ ή άλλο μέσο. Είναι απαραίτητο να γίνεται περιοδικός έλεγχος της καλής μόνωσης σε διάφορα στάδια των μετρήσεων, για τη διασφάλιση της δυνατότητας μέτρησης των ηλεκτρικά αγώγιμων νανορευστών. Η χρήση σύρματος Pt δεν

είναι η πλέον ενδεδειγμένη, δεδομένου ότι απαιτείται συγκράτησή του με χάλκινα στηρίγματα και επικάλυψή του με Teflon[®]. Είναι γνωστό πως είναι καλύτερο να αποφεύγεται ο συνδυασμός πολλών υλικών και στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι προτιμότερο να μην αυξάνουν πολύ οι διαστάσεις του σύρματος με την επικάλυψη. Η πλέον ενδεδειγμένη λύση είναι η χρήση σύρματος τανταλίου, το οποίο μονώνεται ηλεκτρικά με λεπτό στρώμα πεντοξειδίου του τανταλίου, με οξείδωση του ίδιου του υλικού. Επιπλέον, η διαμόρφωση της συσκευής πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να μην παρεμβάλλονται άλλα υλικά για τη συγκράτηση του αισθητήρα, παρά μόνο το ταντάλιο.

Λαμβάνοντας υπ' όψη τα παραπάνω, συνάγεται ότι η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση αποτελεί ενδεδειγμένη τεχνική για τη μέτρηση στις θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Είναι προτιμότερο να εφαρμόζεται χωρίς την ανάγκη βαθμονόμησης, ως απόλυτη μέθοδος, και οι εξισώσεις να περιγράφουν πλήρως την πραγματική πειραματική διάταξη. Συνυπολογίζοντας τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μέθοδος εφαρμόστηκε με ορθό τρόπο στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

2

Μέθοδος Μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα νανορευστά, δηλαδή το τι είναι, από τι αποτελούνται και πώς παρασκευάζονται. Ακόμη, συζητήθηκαν οι ιδιότητες αυτών των κολλοειδών συστημάτων και οι λόγοι που οδήγησαν στη μελέτη τους. Τέλος, έγινε μία ανασκόπηση των μεθόδων που εφαρμόζονται στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητάς τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται περιληπτικά η θεωρία της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Παρουσιάζονται οι βασικές θεωρητικές αρχές του μοντέλου, καθώς και οι αποκλίσεις από αυτό. Ακόμη, περιγράφεται η αναλυτική και η αριθμητική λύση που εφαρμόστηκαν για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

2.1 Βασικές Θεωρητικές Αρχές της Μεθόδου

Η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδος σήμερα για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ποικίλων ουσιών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι πρόκειται για απόλυτη μέθοδο μέτρησης, για την οποία υπάρχει μία πολύ καλά θεμελιωμένη θεωρία που προκύπτει από

τη λεπτομερή μαθηματική προσομοίωση της πραγματικής διάταξης. Σημειώνεται ότι το πλεονέκτημα χρήσης μίας απόλυτης μεθόδου έγκειται στο ότι δεν απαιτείται προσδιορισμός κάποιας πειραματικής μεταβλητής ή η βαθμονόμησή της με βάση την τιμή θερμικής αγωγιμότητας κάποιου πρότυπου υλικού.

Το Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων του Τμήματος Χημικών Μηχανικών έχει μεγάλη παράδοση στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας με τη συγκεκριμένη τεχνική. Για πρώτη φορά εφαρμόστηκε η μέθοδος για τη μέτρηση διαφόρων υγρών, όπως υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και γλυκόλες, καθώς και για τη μέτρηση υδατικών μιγμάτων αλκοολών και γλυκολών, σε ατμοσφαιρική πίεση [Χαριτίδου Ε. (1990)]. Στη συνέχεια σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν νέες συσκευές για τη μελέτη ψυκτικών στην υγρή και την αέρια φάση. [Καραγιαννίδης Ε. (1997)]. Οι διατάξεις αυτές τροποποιήθηκαν για να γίνει δυνατή η χρήση τους σε ευρύτερη περιοχή θερμοκρασιών, από $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ως $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Νταλαούτη Ν. (2001)]. Αργότερα κατασκευάστηκε νέα διάταξη για την επέκταση της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση σε στερεά υλικά, αγωγή και μη, από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 600 K [Γιαλού Αικ. (2004)].

2.2 Η Ιδανική και η Πραγματική Πειραματική Διάταξη

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται το ιδανικό μοντέλο της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση, η αναλυτική λύση και οι αποκλίσεις από το ιδανικό μοντέλο. Επιπλέον, παρατίθεται η αριθμητική λύση με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων για την περίπτωση των νανορευστών.

2.2.1 Το Ιδανικό Μοντέλο

Η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση βασίζεται στη βύθιση ενός πολύ λεπτού μεταλλικού σύρματος στο υπό μέτρηση υλικό. Το σύρμα διαρρέεται για σύντομο χρονικό διάστημα από συνεχές ρεύμα και θερμαίνεται. Αυτό το σταθερό ποσό θερμότητας q ανά μονάδα μήκους σύρματος μεταφέρεται από το σύρμα στο υπό εξέταση υλικό κατά την ακτινική διεύθυνση. Συνεπώς, θεωρούνται κυλινδρικές συντεταγμένες. Ο τρόπος που αυξάνεται η θερμοκρασία του σύρματος και που απορροφάται η θερμότητα από το περιβάλλον μέσο, εξαρτώνται από τη θερμική αγωγιμότητα του ρευστού. Επιπλέον, για την ιδανική περίπτωση, θεωρείται ότι:

1. Το σύρμα είναι άπειρου μήκους, κατακόρυφο, συνεχές και είναι βυθισμένο στο κέντρο του μέσου, το οποίο εκτείνεται άπειρα κατά την ακτινική διεύθυνση.
2. Η θερμότητα μεταφέρεται μόνο με μοριακά μέσα, με το μηχανισμό της αγωγής.
3. Το ρευστό που περιβάλλει το σύρμα είναι ασυμπίεστο, με σταθερή πυκνότητα, ρ , ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p , και θερμική αγωγιμότητα, λ .

Για το ιδανικό μοντέλο που συζητήθηκε παραπάνω, η μεταφορά θερμότητας περιγράφεται από τη μερική διαφορική εξίσωση ενέργειας του Fourier.

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \quad (2.1)$$

Η παραπάνω εξίσωση έχει επιλυθεί αναλυτικά από τους Carslaw και Jaeger [Carslaw H.S. and Jaeger J.C. (1959)], λαμβάνοντας υπόψη τις εξής αρχικές και οριακές συνθήκες:

$$\text{Για } t \leq 0 \text{ και για κάθε } r \quad \Delta T(r, t) = 0 \quad (2.2)$$

$$\text{Για } t \geq 0 \text{ και για } r = 0 \quad \lim_{r \rightarrow 0} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\frac{q}{2\pi\lambda} \quad (2.3)$$

$$\text{Για } t \geq 0 \text{ και για } r \rightarrow \infty \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \Delta T(r, t) = 0 \quad (2.4)$$

Προκύπτει ότι

$$\Delta T(r, t) = \frac{q}{2\pi\lambda} E_1 \left(\frac{r^2}{4\kappa t} \right) \quad (2.5)$$

Το εκθετικό ολοκλήρωμα $E_1(x)$ είναι ίσο με:

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx = -\gamma - \ln x + \left(\frac{x}{1} \frac{1}{1!} - \frac{x^2}{2} \frac{1}{2!} + \dots \right) \quad (2.6)$$

όπου $x = r^2 / 4\kappa t$, $\kappa = \lambda / \rho C_p$ η σταθερή θερμική διαχυτότητα του ρευστού, ενώ η σταθερά του Euler είναι $\gamma = 0.5772157$. Για μικρές τιμές του x και στην επιφάνεια του λεπτού θερμαινόμενου σύρματος, όπου $r = \alpha$, η αύξηση της θερμοκρασίας δίνεται από τη σχέση

$$\Delta T(\alpha, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[\ln \left(\frac{4\kappa t}{\alpha^2 C} \right) + \left(\frac{\alpha^2}{4\kappa t} \right) + \dots \right] \quad (2.7)$$

όπου $C = e^{-\gamma}$. Στην παραπάνω εξίσωση ο λογαριθμικός όρος έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά και οι άλλοι μπορούν να θεωρηθούν αμελητέοι και να παραληφθούν. Επομένως, η θερμική αγωγιμότητα οποιουδήποτε υλικού μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση $q / 4\pi\lambda$ της ευθείας η οποία προκύπτει από το διάγραμμα της αύξησης της θερμοκρασίας $\Delta T(\alpha, t)$ έναντι του λογαρίθμου του χρόνου $\ln t$.

$$\Delta T(\alpha, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[\ln \left(\frac{4\kappa t}{\alpha^2 C} \right) \right] \quad (2.8)$$

2.2.2 Η Αναλυτική Λύση – Αποκλίσεις από το Ιδανικό Μοντέλο

Η πραγματική πειραματική διάταξη σχεδιάζεται έτσι, ώστε να πλησιάζει όσο γίνεται περισσότερο στο ιδανικό μοντέλο. Όμως, πρέπει να υπολογιστούν μία σειρά από διορθώσεις $\sum_i \delta T_i$, ώστε η πειραματική αύξηση της θερμοκρασίας του σύρματος της πραγματικής διάταξης $\Delta T_{\text{πειρ.}}$, να πλησιάζει αυτήν της ιδανικής διάταξης $\Delta T_{\text{ιδαν.}}$ με τον καλύτερο τρόπο. Μία εκτεταμένη ανάλυση των διορθώσεων που προσαρμόζονται στο ιδανικό μοντέλο για την αναλυτική λύση του προβλήματος, γίνεται από τον Καραγιαννίδη [Καραγιαννίδης Ε. (1997)] και έχει εφαρμοστεί από τις Νταλαούτη και Γιαλού [Νταλαούτη Ν. (2001), Γιαλού Αικ. (2004)].

$$\Delta T_{\text{ιδαν.}} = \Delta T_{\text{πειρ.}} + \sum_i \delta T_i = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[\ln \left(\frac{4\kappa t}{\alpha^2 C} \right) \right] \quad (2.9)$$

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να γίνει μία αναφορά στις διορθώσεις που εφαρμόζονται, οι οποίες διακρίνονται σε αμελητέες και μη, ανάλογα με το πόσο σημαντική είναι η επίδρασή τους (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1 Διορθώσεις του ιδανικού μοντέλου

Διόρθωση	Επίδραση
Ιδιοτήτων σύρματος	Μη αμελητέα
Εξωτερικού ορίου	Μη αμελητέα
Ιδιοτήτων σύρματος	Μη αμελητέα
Έργου συμπίεσης	Αμελητέα
Μόνωσης σύρματος	Αμελητέα
Ακτινοβολίας	Αμελητέα
Συναγωγής	Αμελητέα

Για τον υπολογισμό των διορθώσεων χρησιμοποιούνται κατάλληλες εξισώσεις, ενώ για τον αποκλεισμό της επίδρασης της συναγωγής η διάρκεια της μέτρησης περιορίζεται στο 1 s.

Επισημαίνεται ότι η αναλυτική λύση που παρουσιάστηκε υστερεί σε ορισμένα σημεία, τα οποία έχουν συζητηθεί από τον Καραγιαννίδη [Καραγιαννίδης Ε. (1998)] και τη Γιαλού [Γιαλού Αικ. (2004)]. Συνοψίζονται οι ατέλειες για την περίπτωση των νανορευστών ως εξής:

1. Η μαθηματική αδυναμία προσομοίωσης της ολοκληρωμένης πειραματικής διάταξης. Απαιτείται η επίλυση συστήματος διαφορικών εξισώσεων, που περιγράφουν τη μεταφορά θερμότητας από την πηγή θέρμανσης στο υλικό.
2. Η αδυναμία επέκτασης της αναλυτικής μεθόδου σε μικρούς πειραματικούς χρόνους, $t < 0.1$ s. Με την εφαρμογή μίας αριθμητικής μεθόδου είναι δυνατό να επιλύεται το πλήρες σύστημα των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν το φαινόμενο καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε μία ολοκληρωμένη μελέτη που περιλαμβάνει την αναλυτική και την αριθμητική επίλυση, με αποτέλεσμα την ακριβή αριθμητική επίλυση του συστήματος των εξισώσεων, για όλο το χρονικό διάστημα της πειραματικής δειγματοληψίας.

2.2.3 Η Αριθμητική Λύση

Για την επίλυση του συστήματος διαφορικών εξισώσεων χρησιμοποιήθηκε η αριθμητική μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Method). Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα να υπάρχουν στοιχεία με διαφορετική τάξη μεγέθους, γεγονός που επιτρέπει τον λεπτομερέστερο σχεδιασμό του γεωμετρικού πλέγματος. Μπορεί, δηλαδή, να δημιουργηθεί ένα πλέγμα με μεγαλύτερη διακριτοποίηση σε κάποιες περιοχές, ώστε να είναι πιο αντιπροσωπευτικό της πραγματικής διάταξης στις διεπιφάνειες και σε σημεία που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος βρίσκει συχνά εφαρμογές σε προβλήματα μεταφοράς θερμότητας. Ειδικά για την τεχνική του Θερμινόμενου Σύρματος σε Μη – Μόνιμη Κατάσταση, τα πεπερασμένα στοιχεία έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία από τον Καραγιαννίδη [Καραγιαννίδης Ε. (1997)] και τη Γιαλού [Γιαλού Αικ. (2004)]. Ακόμη, η αριθμητική λύση διαφέρει από αυτή των πεπερασμένων στοιχείων στο ότι το σύρμα και το περιβάλλον υλικό έχουν πεπερασμένες ιδιότητες και διαστάσεις αντίστοιχα. Η θερμική αγωγιμότητα του περιβάλλοντος ρευστού υπολογίζεται συγκρίνοντας τις καμπύλες αύξησης της θερμοκρασίας της αναλυτικής και της αριθμητικής μεθόδου.

Το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων επιλύεται στη μία διάσταση για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, θεωρώντας ότι το μίγμα είναι ένα ομοιογενές ισότροπο υλικό. Το ίδιο πρόβλημα αντιμετωπίζεται σε δύο διαστάσεις κατά την προσπάθεια προσομοίωσης των συνθηκών του διαφασικού συστήματος (νανοδομή-ρευστό) στο Κεφάλαιο 8.

Κρίνεται σκόπιμο να σημειωθεί ότι, για την επίλυση του συστήματος σε μία διάσταση, χρησιμοποιήθηκε κώδικας σε γλώσσα Fortran. Ο κώδικας αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων και τροποποιήθηκε κατάλληλα στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, ώστε να περιγράφει την πειραματική διάταξη με τις αρχικές και τις οριακές της συνθήκες. Προτιμήθηκε αυτός ο τρόπος επίλυσης έναντι της χρήσης κάποιου υπάρχοντος εμπορικού πακέτου, διότι ήταν πολύ πιο απλός και εύκολος. Τα πακέτα λογισμικού που διατίθενται στην αγορά είναι σχεδιασμένα για να αντιμετωπίζουν πιο πολύπλοκες καταστάσεις και προβλήματα, με τη δυνατότητα ορισμού αρκετών παραμέτρων και μεταβλητών, κάνοντας προσεγγίσεις, παραδοχές και τη χρήση προεπιλεγμένων (by default) ρυθμίσεων. Ωστόσο, δεν είναι ανάγκη να χρησιμοποιηθεί ένα απαιτητικό πακέτο για την αντιμετώπιση της απλής πειραματικής διάταξης της εργασίας αυτής.

Το πλεονέκτημα του κώδικα σε Fortran είναι ότι πρόκειται για ένα σαφώς μικρότερο και απλούστερο πρόγραμμα, το οποίο περιγράφει με ακρίβεια το χρησιμοποιούμενο μοντέλο και τη διάταξη. Επιπλέον, δεν υπάρχουν προεπιλεγμένες μεταβλητές και ρυθμίσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις τελικές τιμές. Συνεπώς τα αποτελέσματα εξάγονται πιο εύκολα και πιο γρήγορα και για αυτό προτιμήθηκε αυτός ο τρόπος επίλυσης.

Η Μέθοδος των Πεπερασμένων Στοιχείων σε Μία Διάσταση

Το σύστημα εξισώσεων που περιγράφει τη διεργασία περιλαμβάνει τις βασικές εξισώσεις για το σύρμα και το νανορευστό, αλλά και αρχικές, οριακές και συνθήκες συνέχειας. Η διαδικασία αυτή έχει συζητηθεί από τη Γιαλού [Γιαλού Αικ. (2004)] για την περίπτωση της μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας στερεών υλικών. Αναλυτικότερα, για τα μελετούμενα συστήματα ισχύουν τα παρακάτω.

Για το σύρμα τανταλίου ($t \geq 0$ και $0 \leq r \leq \alpha$) είναι:

$$\rho_w C p_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \lambda_w \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T_w}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_w}{\partial r^2} \right) - \frac{q}{\pi \alpha^2} \quad (2.10)$$

όπου ο δείκτης w αναφέρεται στο σύρμα Ta.

Για την περίπτωση ενός ρευστού ή, ειδικότερα, του νανορευστού ($t \geq 0$ και $r \geq \alpha$), έχουμε:

$$\rho_f C p_f \frac{\partial T_f}{\partial t} = \lambda \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T_f}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_f}{\partial r^2} \right) \quad (2.11)$$

όπου ο δείκτης f αναφέρεται στο ρευστό που περιβάλλει το σύρμα. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση του μετρούμενου νανορευστού, αυτό αποτελείται από το παραδοσιακά χρησιμοποιούμενο ρευστό μεταφοράς θερμότητας και τη νανοδομή (νανοσωματίδια ή νανοσωλήνες). Εναλλακτικά, υπάρχει επιφανειοδραστική ουσία που βοηθά στη διατήρηση των νανοδομών σε αιώρηση μέσα στο μίγμα, η οποία θεωρείται αμελητέα.

Επομένως, χρησιμοποιώντας απλούς κανόνες ανάμιξης, η πυκνότητα ρ_f του νανορευστού υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη το κατά βάρος κλάσμα των νανοδομών w_{nano} και του ρευστού w_{fluid} , καθώς και την πυκνότητά τους αντίστοιχα ρ_{nano} και ρ_{fluid} με τη βοήθεια της σχέσης

$$\rho_f = w_{nano} \cdot \rho_{nano} + w_{fluid} \cdot \rho_{fluid} \quad (2.12)$$

Αντίστοιχα, η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του νανορευστού, $C p_f$, υπολογίζεται ως

$$C p_f = w_{nano} \cdot C p_{nano} + w_{fluid} \cdot C p_{fluid} \quad (2.13)$$

Στη διεπιφάνεια σύρματος-ρευστού, για $r = \alpha$ (εξισώσεις (2.10) και (2.11)), ισχύουν η συνθήκη συνέχειας του ρυθμού μεταφοράς θερμότητας .

$$\lambda_w \left(\frac{\partial T_w}{\partial r} \right)_{r=\alpha} = \lambda_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial r} \right)_{r=\alpha} \quad (2.14)$$

και η συνθήκη θερμοκρασιακής ισορροπίας

$$T_w(a, t) = T_f(a, t) \quad (2.15)$$

Για την επίλυση του συστήματος των μερικών διαφορικών εξισώσεων εφαρμόζονται οι εξής αρχικές και οριακές συνθήκες:

- Αρχική συνθήκη

$$\text{Για } t = 0 \quad T_w = T = 0 \quad (2.16)$$

- Οριακές συνθήκες

Στο κέντρο του σύρματος ($r = 0$), λόγω συμμετρίας, ισχύει για $t > 0$:

$$\frac{\partial T_w}{\partial r} = 0 \quad (2.17)$$

$$\text{Για } r \rightarrow \infty \text{ και } t > 0 \text{ έχουμε:} \quad \Delta T = 0 \quad (2.18)$$

Για την ευκολότερη επίλυση, οι παραπάνω εξισώσεις ανάγονται σε αδιάστατη μορφή με τις κατάλληλες αδιάστατες ομάδες χρησιμοποιώντας ως χαρακτηριστικό μήκος την ακτίνα του σύρματος a .

- Αδιάστατες ομάδες

$$\text{Μήκος (ακτινική διεύθυνση)} \quad r^* = \frac{r}{a} \quad (2.19)$$

$$\text{Χρόνος} \quad t^* = \frac{\kappa_w t}{a^2} \quad (2.20)$$

$$\text{όπου, } \kappa_w \text{ η θερμική διαχυτότητα του σύρματος} \quad \kappa_w = \frac{\lambda_w}{\rho_w C p_w} \quad (2.21)$$

$$\text{Αύξηση θερμοκρασίας στο θερμαινόμενο σύρμα} \quad T_w^* = \frac{\lambda_w T_w}{q} \quad (2.22)$$

$$\text{Αύξηση θερμοκρασίας στο ρευστό} \quad T_f^* = \frac{\lambda_f T_f}{q} \quad (2.23)$$

Εφαρμόζοντας τις αδιάστατες ομάδες στις βασικές εξισώσεις, προκύπτει το αδιάστατο σύστημα εξισώσεων:

Για το μεταλλικό σύρμα τανταλίου ($t \geq 0$ και $0 \leq r^* \leq 1$) ισχύει

$$\frac{\partial T_w^*}{\partial t^*} = \left[\frac{1}{r^*} \left(\frac{\partial T_w^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 T_w^*}{\partial r^{*2}} \right] - \frac{1}{\pi} \quad (2.24)$$

Για το νανορευστό ($r^* \geq 1$) είναι

$$\left[\frac{\rho_f C p_f}{\rho_w C p_w} \right] \frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} = \frac{\lambda}{\lambda_w} \left[\frac{1}{r^*} \left(\frac{\partial T_f^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 T_f^*}{\partial r^{*2}} \right] \quad (2.25)$$

Στη διεπιφάνεια σύρματος–ρευστού ($r^* = 1$) οι σχέσεις (2.14) και (2.15) παίρνουν τη μορφή:

$$\left(\frac{\partial T_w^*}{\partial r^*} \right)_{r^*=1} = \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_w} \right) \left(\frac{\partial T_f^*}{\partial r^*} \right)_{r^*=1} \quad (2.26)$$

$$T_w^*(a, t) = T_f^*(a, t) \quad (2.27)$$

• Αρχική συνθήκη

$$\text{Για } t^* = 0 \text{ και για κάθε } r^* \quad T_w^* = T_f^* = 0 \quad (2.28)$$

• Οριακές συνθήκες

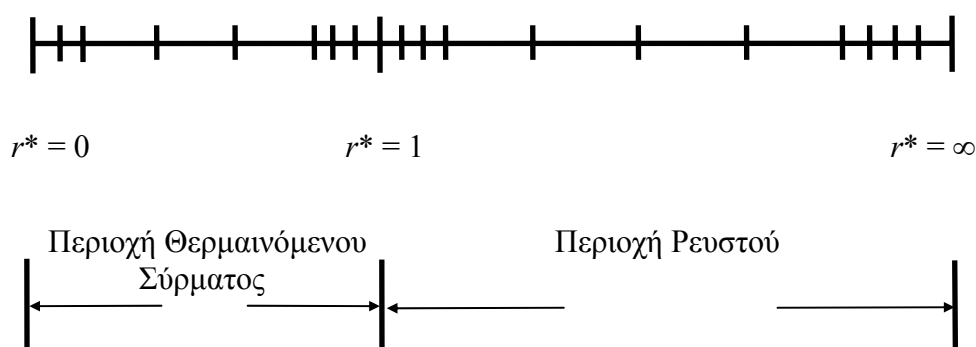
$$\text{Για } t^* > 0 \text{ και } r^* = 0 \text{ είναι} \quad \frac{\partial T_w^*}{\partial r^*} = 0 \quad (2.29)$$

$$\text{Για } t^* > 0 \text{ και } r^* \rightarrow \infty \text{ έχουμε} \quad T_f^* = 0 \quad (2.30)$$

Θεωρώντας το παραπάνω σύστημα αδιάστατων εξισώσεων (2.24)-(2.30), το πρόβλημα είναι μονοδιάστατο και επιλύεται ως προς την ακτινική διεύθυνση r^* . Κατά αυτή τη διεύθυνση, μπορούν να διακριθούν η περιοχή του θερμαινόμενου σύρματος και του υπό μέτρηση ρευστού. Κάθε περιοχή διαιρείται σε ένα μικρότερο αριθμό ευθυγράμμων τμημάτων, τα οποία καλούνται πεπερασμένα στοιχεία. Τα άκρα των στοιχείων ονομάζονται κόμβοι. Στα σημεία αυτά γίνεται η επίλυση των παραπάνω εξισώσεων, καθώς και η επιβολή των αρχικών, οριακών συνθηκών και των συνθηκών συνέχειας. Κοντά στη διεπιφάνεια σύρματος-ρευστού παρατηρείται η μετάβαση από το ένα υλικό στο άλλο. Επειδή οι ιδιότητες των υλικών διαφέρουν σημαντικά, είναι απαραίτητο να υπολογιστούν με μεγάλη ακρίβεια τα διαφορικά θερμοκρασίας στις διεπιφάνειες. Επομένως, το πλέγμα σχεδιάζεται πυκνότερο στην περιοχή αυτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.

Το γραμμικό σύστημα των μερικών διαφορικών εξισώσεων, μαζί με τις αρχικές, οριακές συνθήκες και τις συνθήκες συνέχειας, μετατρέπεται σε ένα γραμμικό σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων, χρησιμοποιώντας την αριθμητική μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Για την προσομοίωση των διαφορικών του χρόνου εφαρμόζεται η μέθοδος των “προς τα πίσω διαφορών” (Backward-Difference Method). Το γραμμικό αλγεβρικό σύστημα που προκύπτει επιλύεται με τη μέθοδο Crout (LU Decomposition) [Gerald F.G. and Wheatley P.O. (1989)]. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, αναπτύχθηκε αλγόριθμος επίλυσης σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran PowerStation 4.0.

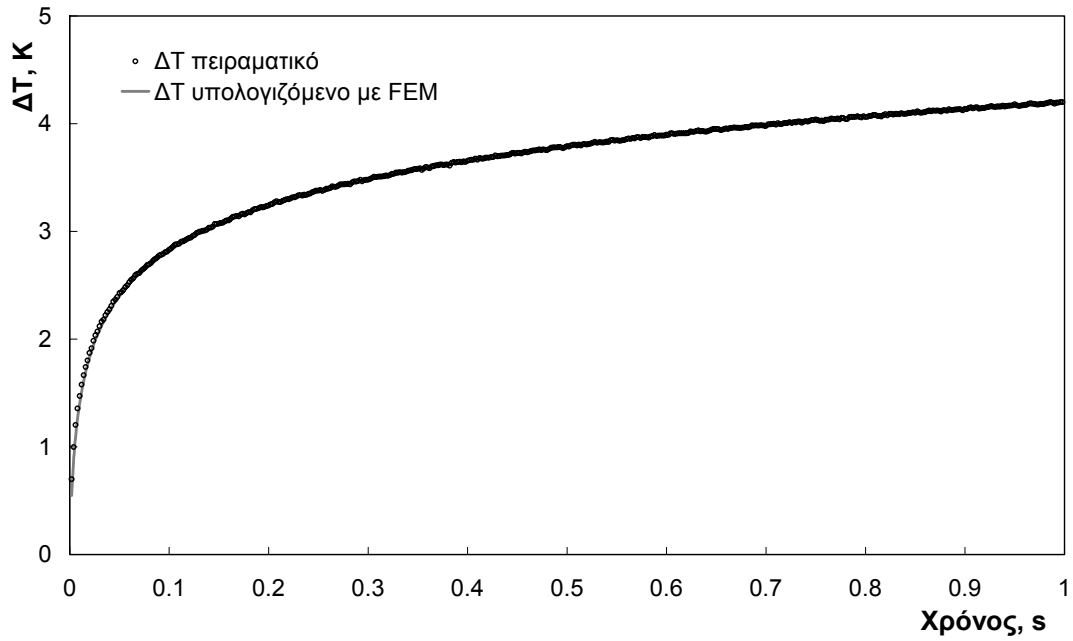
Στη συνέχεια, κρίθηκε απαραίτητο να προσομοιωθεί μία πραγματική μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη κατάσταση. Επιλέχθηκε μία μέτρηση τολουολίου σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 295.15 K. Η θερμοκρασία ρυθμιζόταν με κατάλληλο ρυθμιστή – εξωτερικό κυκλοφορητή τύπου F81-MV της Julabo. Η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας που προέκυψε από την αριθμητική λύση συμφωνεί με ακρίβεια καλύτερη του $\pm 0.1\%$, με την αντίστοιχη τιμή που υπολογίζεται από την πρότυπη εξίσωση τολουολίου, η οποία προτείνεται από τη Διεθνή Ένωση Απλής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry) [Ramires M.L.V. *et. al.* (2000)].



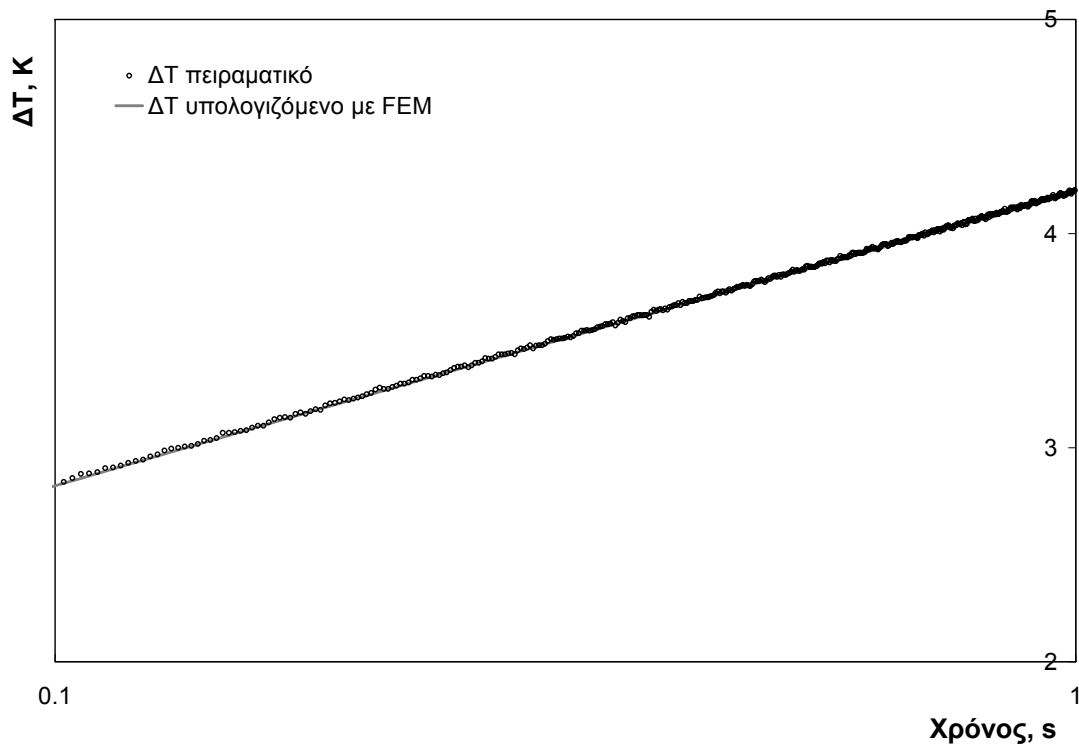
Σχήμα 2.1 Παράδειγμα διακριτοποίησης και γεωμετρικό πλέγμα κατά την ακτινική διεύθυνση r^* , του συστήματος εξισώσεων (2.24)-(2.30)

Στο Σχήμα 2.2 παρατίθεται η καμπύλη της πειραματικής αύξησης της θερμοκρασίας (ΔT πειραματικό) και η καμπύλη αύξησης της θερμοκρασίας (ΔT υπολογιζόμενο με FEM), όπως αυτή υπολογίζεται με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (FEM). Οι καμπύλες αντιστοιχούν στην προαναφερόμενη μέτρηση τολουολίου και, όπως φαίνεται από το σχήμα, (για $t > 0.1$ s) ταυτίζονται πλήρως.

Στο Σχήμα 2.3 παρατίθεται η καμπύλη της πειραματικής αύξησης της θερμοκρασίας (ΔT πειραματικό) και η καμπύλη αύξησης της θερμοκρασίας (ΔT υπολογιζόμενο με FEM), όπως αυτή υπολογίζεται με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (FEM) ως προς τη λογαριθμική κλίμακα του χρόνου. Οι καμπύλες αντιστοιχούν στην προαναφερόμενη μέτρηση τολουολίου και, όπως φαίνεται από το σχήμα, για $t > 0.1$ s, ταυτίζονται πλήρως. Η μικρή διαφορά για τους μικρούς χρόνους οφείλεται στο πόσο καλή είναι η ισορροπία της γέφυρας που επιτυγχάνεται κατά τη λήψη της μέτρησης.



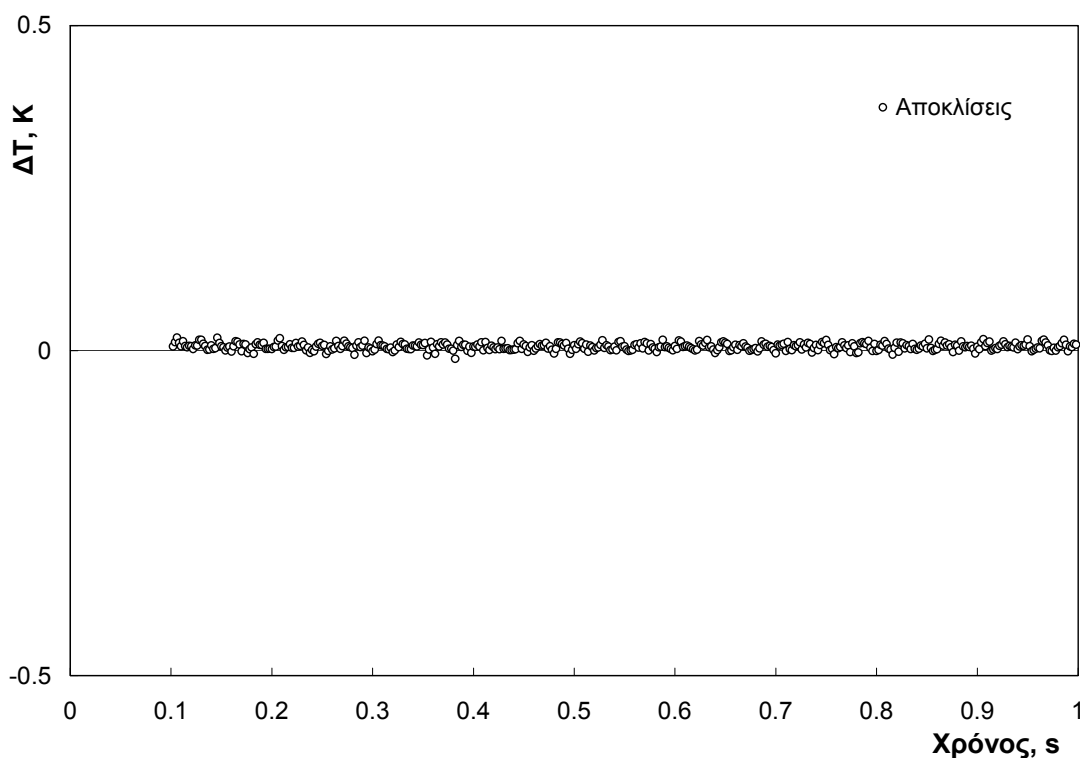
Σχήμα 2.2 Πλήρης ταύτιση της καμπύλης πειραματικής αύξησης της θερμοκρασίας και της προβλεπόμενης με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων σε τολουόλιο.



Σχήμα 2.3 Πλήρης ταύτιση της καμπύλης πειραματικής αύξησης της θερμοκρασίας και της προβλεπόμενης με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων σε τολουόλιο,

Επιπλέον, στο Σχήμα 2.4, δίνονται οι αποκλίσεις της πειραματικής αύξησης της θερμοκρασίας του θερμαινόμενου σύρματος από την αντίστοιχη αύξηση που υπολογίζεται αριθμητικά με το ολοκληρωμένο σύστημα εξισώσεων.

Συνεπώς, με το πρόγραμμα που αναπτύχθηκε, μπορεί να προσδιοριστεί η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας, λ , για κάθε περίπτωση από την παραλληλία των καμπυλών. Ακόμη, είναι δυνατός ο υπολογισμός του γινομένου των θερμοφυσικών ιδιοτήτων (ρC_p) με πολύ μεγάλη ακρίβεια για ισότροπα μη πολικά ρευστά, όπως είναι το τολουόλιο. Ο υπολογισμός γίνεται συγκρίνοντας τα πειραματικά δεδομένα αύξησης της θερμοκρασίας με αυτά που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων.



Σχήμα 2.4 Αποκλίσεις μεταξύ των δύο καμπυλών του Σχήματος 2.1.

Τονίζεται ότι έγιναν κατάλληλες δοκιμές κατά τη διαδικασία ελέγχου της καλής λειτουργίας της συσκευής, ώστε να επιβεβαιωθεί ότι η θερμότητα που παράγεται από το θερμαινόμενο σύρμα δεν ξεφεύγει από τα όρια του ρευστού προς το μεταλλικό κέλυφος. Για να γίνει αυτό, προστέθηκε στον κώδικα ακόμη μία περιοχή μετά το ρευστό, η οποία είναι το μεταλλικό κέλυφος του δοχείου πίεσης της συσκευής. Οι δοκιμές έδειξαν ότι η θερμότητα που παράγεται με τις χρησιμοποιούμενες πειραματικές συνθήκες δε φτάνει στη

διεπιφάνεια ρευστού – δοχείου πίεσης. Η ακριβής πειραματική διάταξη περιγράφεται με σχεδιαστικές λεπτομέρειες σε παρακάτω κεφάλαιο.

3

Πειραματική Διάταξη – Μεθοδολογία Υπολογισμού Θερμικής Αγωγιμότητας

Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκαν γενικά στοιχεία για τα νανορευστά και στις ιδιότητές τους. Συζητήθηκε η αναγκαιότητα μελέτης τους και έγινε μία ανασκόπηση των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμικής τους αγωγιμότητας. Ακόμη, περιγράφηκε η θεωρία της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση. Τέλος, παρουσιάστηκαν η αναλυτική και η αριθμητική λύση, οι οποίες εφαρμόστηκαν για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά γίνεται περιγραφή της νέας πειραματικής διάταξης που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας τόσο απλών ρευστών, όσο και νανορευστών. Η νέα διάταξη έχει το πλεονέκτημα ότι με την ίδια συσκευή μπορούν να μετρηθούν υγρά, αλλά και τα αιωρήματα των νανοδομών σε υγρά. Παράλληλα, γίνεται παρουσίαση της ηλεκτρονικής διάταξης που έχει δυνατότητα αυτόματης δειγματοληψίας των πειραματικών σημείων, η οποία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών. Επιπλέον, παρατίθενται οι εξισώσεις λειτουργίας της πειραματικής διάταξης, αναπτύσσεται η μεθοδολογία υπολογισμού της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, καθώς και η ακρίβεια των πειραματικών μετρήσεων.

3.1 Πειραματική Διάταξη Μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Για το σκοπό αυτό σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε μία νέα διαμόρφωση της πειραματικής διάταξης.

Σημειώνεται ότι το αρκετά υψηλό κόστος των νανορευστών είχε ως συνέπεια την αναγκαιότητα ελάττωσης του όγκου του δείγματος που απαιτείται για τη μέτρηση. Επιπλέον, κατά τη φάση του σχεδιασμού, σκοπός ήταν η απλοποίηση της πειραματικής διάταξης. Το αποτέλεσμα είναι ότι η νέα συσκευή είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή που είχε χρησιμοποιηθεί στο παλιότερα [Καραγιαννίδης Ε. (1997), Νταλαούτη Ν. (2001)]. Η διαμόρφωση περιλαμβάνει δύο λεπτά σύρματα τανταλίου, τα οποία είναι συνδεδεμένα σε σειρά. Αυτή η διάταξη των συρμάτων χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τη Γιαλού [Γιαλού Αικ. (2004)] για την περίπτωση των στερεών. Στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών για πρώτη φορά.

Όπως συζητήθηκε, ο ρόλος του λεπτού σύρματος τανταλίου είναι διττός, διότι λειτουργεί ταυτόχρονα ως πηγή που θερμαίνει το υπό μελέτη υλικό, αλλά και ως καταγραφέας της θερμοκρασιακής αύξησης του υλικού, μέσω της μεταβολής της αντίστασής του. Το ταντάλιο που χρησιμοποιήθηκε είναι υψηλής καθαρότητας, 99.9 % και αγοράστηκε από την GoodFellow Metals Ltd, U.K. Το υλικό αυτό επιλέχθηκε για την κατασκευή των συρμάτων, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει και τα οποία έχουν αναπτυχθεί από τη Χαριτίδου [Χαριτίδου Ε. (1990)]. Σημειώνεται ότι η ακτίνα των συρμάτων επιλέχθηκε να είναι η κατά το δυνατόν μικρότερη, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι διορθώσεις που αναπτύσσονται παρακάτω. Η ονομαστική ακτίνα είναι 12.5 μm, σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρία. Ωστόσο, κρίθηκε απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί η σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (Scanning Electron Microscopy, SEM), για να μετρηθεί η πραγματική ακτίνα, η οποία βρέθηκε ίση με 12.65 μm.

Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι, κατά την θέρμανση των συρμάτων, μεταβάλλεται η αντίσταση του τανταλίου με τη θερμοκρασία. Για τον ακριβέστερο υπολογισμό αυτής της μεταβολής αυτής έγινε βαθμονόμηση του υλικού ως προς ένα πρότυπο θερμόμετρο πλατίνας, (Platinum Resistance Thermometer, No 250293, Tinsley and Co. Ltd, U.K.), από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 573 K. Η εξίσωση που προέκυψε είναι:

$$\frac{R(T)}{R(T_0)} = 1 + 3.366 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_0) - 1.64757 \cdot 10^{-7} \cdot (T - T_0)^2 \quad (3.1)$$

όπου T_0 η θερμοκρασία αναφοράς (273.15 K), T η θερμοκρασία [K], $R(T_0)$ η αντίσταση στη θερμοκρασία αναφοράς (17.749077 Ohm) και όπου $R(T)$ η αντίσταση [Ohm] στη θερμοκρασία T .

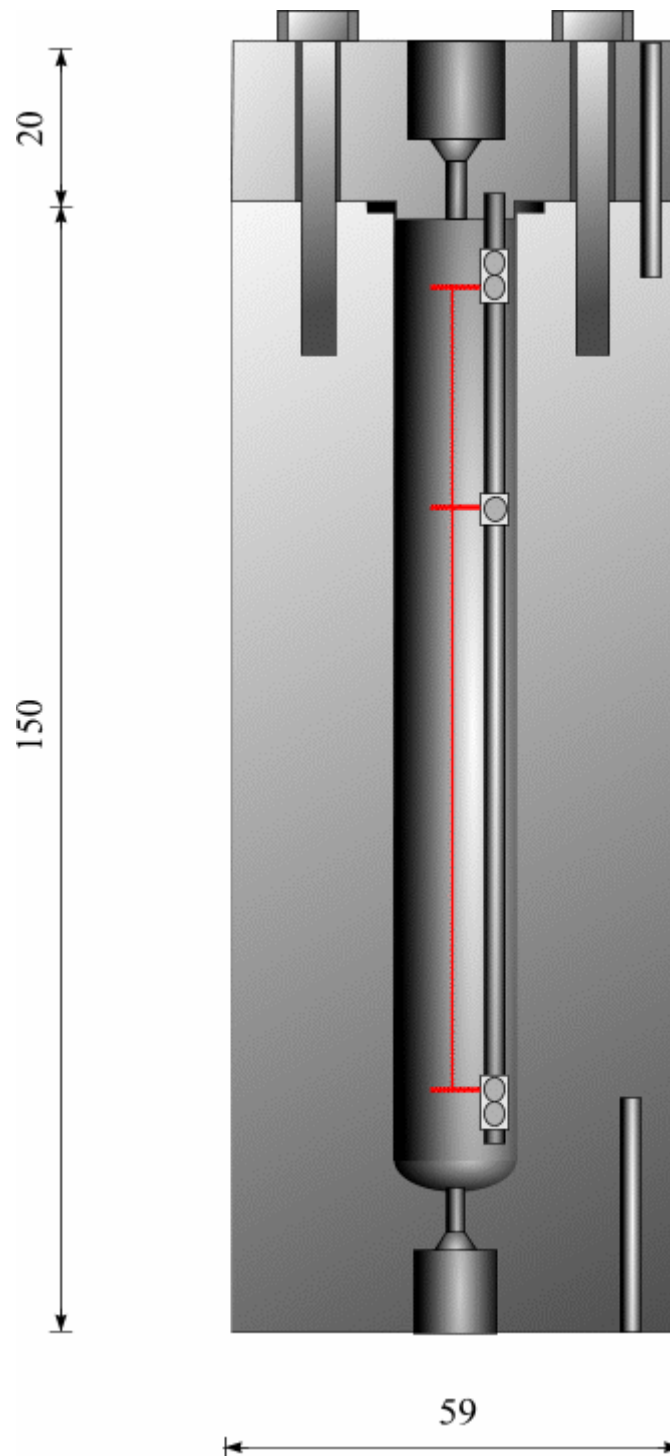
Η αντίσταση των συρμάτων μετρήθηκε κατά τη βαθμονόμηση με ακρίβεια $\pm 0.01\%$, ενώ η θερμοκρασία με ακρίβεια ± 1 mK. Η αύξηση της θερμοκρασίας υπολογίζεται με την εξίσωση (3.1) με ακρίβεια καλύτερη ± 20 mK.

3.1.1 Διάταξη των Συρμάτων και Δοχείο Πίεσης

Το σημαντικότερο τμήμα της συσκευής είναι το εσωτερικό του κυλινδρικού κελύφους, όπου βρίσκονται τα σύρματα. Κατά το σχεδιασμό της διάταξης ήταν αναγκαίο να προσδιοριστούν το κατασκευαστικό υλικό, η ακτίνα των συρμάτων (όπως αναφέρθηκε πιο πάνω βρέθηκε ίση με 12.65 μm) και η ακτίνα του κελύφους. Η συσκευή μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών παρουσιάζεται τοποθετημένη στο δοχείο πίεσης στο Σχήμα 3.1, περίπου σε πραγματικό μέγεθος.

Αν και στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε ατμοσφαιρική πίεση, ο σχεδιασμός έγινε για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (από - 80 °C μέχρι 200 °C) και για πιέσεις ως 35 MPa. Βρέθηκε ότι το καταλληλότερο υλικό είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας AISI 310S, ο οποίος χρησιμοποιείται για κατασκευές που πρόκειται να λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Σκοπός ήταν να είναι δυνατή η λειτουργία της διάταξης στα επόμενα στάδια της μελέτης, τα οποία προτείνεται να περιλάβουν τη μελέτη της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών σε ευρύ φάσμα πιέσεων και θερμοκρασιών. Επιπλέον, στόχος ήταν να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η συσκευή για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας υγρών στο αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων.

Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αποδείχθηκε ότι, για ακτίνα κελιών ίση με 75 mm και για συνολικό πειραματικό χρόνο μικρότερο των 4 s, το εκλυόμενο ποσό θερμότητας δεν προλαβαίνει να φτάσει στην επιφάνεια του εξωτερικού κελύφους, για ρευστά με θερμική αγωγιμότητα παραπλήσια των νανορευστών.



Σχήμα 3.1 Η συσκευή μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών
(Οι σημειωμένες διαστάσεις είναι σε mm).

Στις μετρήσεις που έγιναν ο συνολικός χρόνος των πειραμάτων ήταν 1 s, ωστόσο οι υπολογισμοί έγιναν με 4 s για να αποφευχθεί η περίπτωση υποσχεδιασμού, αλλά και για να είναι δυνατή η λειτουργία της συσκευής σε μεγαλύτερους χρόνους. Σημειώνεται ότι, για να αποκλειστεί το ενδεχόμενο εμφάνισης φαινομένων συναγωγής, αρχικά έγιναν

δοκιμές με πειραματικούς χρόνους μεγαλύτερους του 1 s, όπου διαπιστώθηκε ότι δεν εμφανίζεται το συγκεκριμένο φαινόμενο. Επομένως, η επιλογή αυτή της ακτίνας κελιού, 75 mm, εξυπηρετεί τις ανάγκες της παρούσας διατριβής, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει άπειρο μέσο γύρω από τα σύρματα.

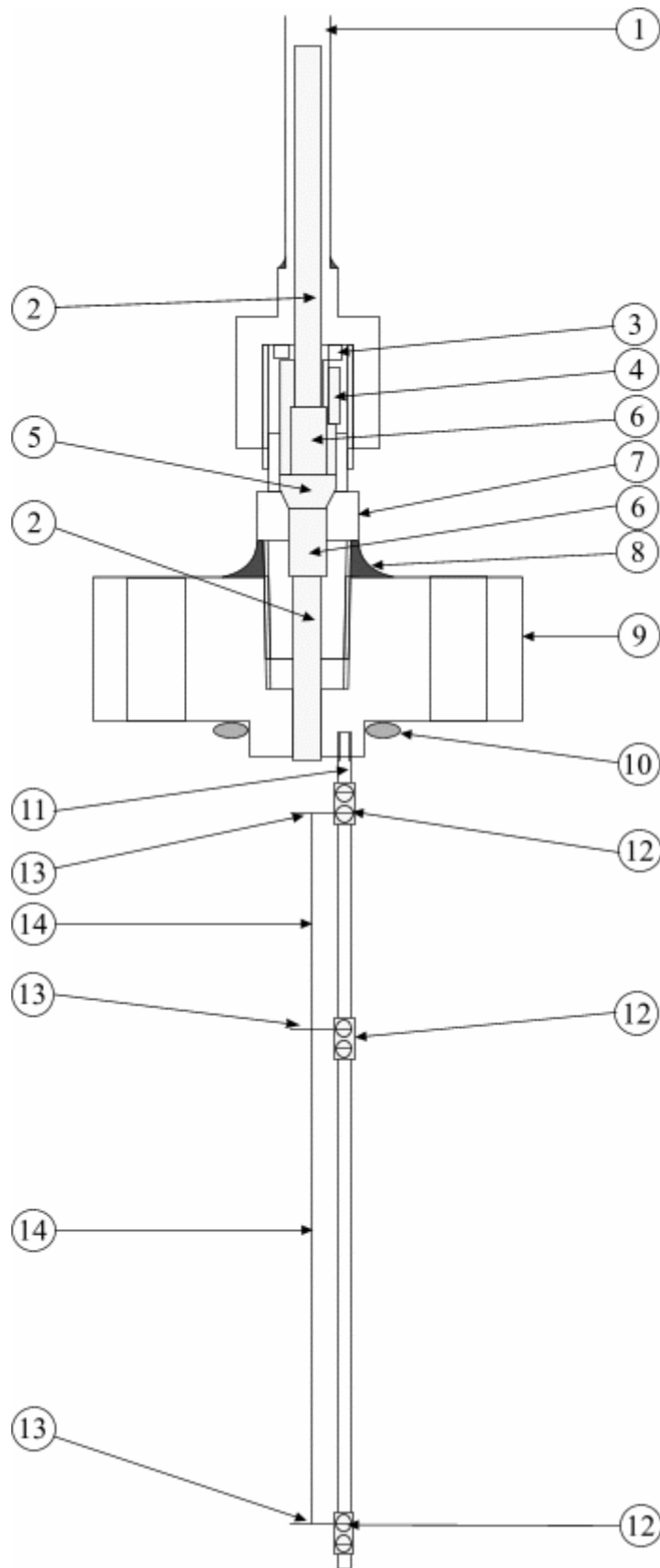
Ένα ακόμη στοιχείο που λήφθηκε υπόψη στο σχεδιασμό είναι ότι στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα νανορευστά, τα οποία είναι ηλεκτρικά αγωγά αιωρήματα. Τα περισσότερα από τα μίγματα που μετρήθηκαν ήταν διασπορές σε νερό, που είναι πολικό, ενώ μερικά ήταν διασπορές του ηλεκτρικά αγωγίου χαλκού. Επιπλέον, τονίζεται ότι σχεδόν όλα τα δείγματα περιείχαν πολική επιφανειοδραστική ουσία. Ήταν, επομένως, απαραίτητο να μονωθεί ηλεκτρικά το σύρμα. Το ταντάλιο επιλέχθηκε για την κατασκευή των συρμάτων γιατί, μεταξύ των άλλων ευνοϊκών ιδιοτήτων του, παρουσιάζει ένα ιδιαίτερα χρήσιμο χαρακτηριστικό. Είναι δυνατό να οξειδωθεί με κατάλληλη διεργασία και να σχηματίσει στην εξωτερική του επιφάνεια μονωτικό στρώμα οξειδίου, Ta_2O_5 . Η διαδικασία αυτή υιοθετήθηκε στην παρούσα διατριβή, ακολουθώντας το παράδειγμα ερευνητών που την εφάρμοσαν στο παρελθόν με επιτυχία [Zalaf and Wakeham (1986), Καραγιαννίδης Ε. (1997), Χαριτίδου Ε. (1990)]. Για να ελεγχθεί η παρουσία του προστατευτικού μονωτικού στρώματος του πεντοξειδίου, μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα του νερού, το οποίο είναι πολικό ρευστό.

3.1.1.1. Η Διάταξη των Συρμάτων

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται οι σχεδιαστικές λεπτομέρειες της διάταξης των συρμάτων τανταλίου της συσκευής μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας. Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται με ακρίβεια, σε πραγματικό μέγεθος, ο τρόπος της σύνδεσης των συρμάτων, καθώς και ο τρόπος εξαγωγής τους από το δοχείο πίεσης.

Το βασικότερο πρόβλημα ήταν να στερεωθούν τα δύο λεπτά σύρματα τανταλίου κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι και να παραμένουν τεντωμένα με τις αλλαγές θερμοκρασίας. Ακόμη, έπρεπε να βρεθεί τρόπος εξαγωγής των συρμάτων από τη συσκευή, ώστε να συνδεθούν στο ηλεκτρονικό τμήμα της διάταξης. Έτσι, τα σύρματα Ta με ακτίνα 12.65 μm (14) ηλεκτροκολλήθηκαν σε τρία σύρματα τανταλίου (13) με διάμετρο 0.5 mm. Το μήκος των λεπτών συρμάτων μετρήθηκε με ακρίβεια με ένα καθετόμετρο. Ακόμη, μετρήθηκε το μήκος των τριών συρμάτων τανταλίου με διάμετρο 0.5 mm, τα οποία ακολουθούν μία διαδρομή μέσα από το καπάκι του δοχείου πίεσης (9), για να καταλήξουν με τη βοήθεια

του μεταλλικού σωλήνα (1) στο ηλεκτρονικό μέρος της διάταξης (δε φαίνονται για λόγους απλότητας του σχήματος).



Σχήμα 3.2 Η διάταξη των συρμάτων.

Τα σύρματα διαμέτρου 0.5 mm στηρίζονται με τη βοήθεια προσαρμογέων (6 x 6 x 3 cm) από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 310S (12). Οι προσαρμογείς μπορούν να μετακινούνται στην κατακόρυφη διεύθυνση, ώστε τα λεπτά σύρματα να παραμένουν τεντωμένα. Σταθεροποιούνται στην επιθυμητή θέση με τη βοήθεια ανοξείδωτης βίδας 2M (διαμέτρου 2 mm) και μήκους 1 mm. Για να μην υπάρχει επαφή μεταξύ των προσαρμογέων και των συρμάτων τανταλίου 0.5 mm, τα τελευταία περιβλήθηκαν με κομμάτι από Teflon[®] (διαμέτρου 1 mm και μήκους 3 mm), στο σημείο που περνούν μέσα από τους προσαρμογείς. Το όλο σύστημα σταθεροποιείται με μία δεύτερη ανοξείδωτη βίδα 2M (διαμέτρου 2mm) και μήκους 1 mm. Σημειώνεται ότι έγινε οξείδωση και του τμήματος των συρμάτων διαμέτρου 0.5 mm, το οποίο βυθίζεται στο προς μέτρηση νανορευστό, ώστε να μονωθούν ηλεκτρικά από αυτό.

Ένα ακόμη θέμα που ανέκυψε κατά το σχεδιασμό είναι ότι, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται, αλλάζει και το μήκος των λεπτών συρμάτων λόγω του φαινομένου της συστολής και της διαστολής. Για το λόγο αυτό, ο συνδυασμός των συρμάτων τανταλίου (13) και (14) στερεώθηκε με τους προσαρμογείς (12) πάνω σε μία ράβδο τανταλίου, με διάμετρο 2 mm και μήκος 12 cm (11). Έτσι, όσο μεταβάλλεται το μήκος των λεπτών συρμάτων με τη θερμοκρασία, τόσο αλλάζει και το μήκος της ράβδου. Επομένως, τα λεπτά σύρματα παραμένουν πάντα τεντωμένα μέσα στο προς μέτρηση υλικό. Στη συνέχεια, η ράβδος στερεώθηκε με σπείρωμα πάνω στο καπάκι της συσκευής (9) σε κατάλληλη έκκεντρη θέση, ώστε τα λεπτά σύρματα να βρίσκονται πάντα στο κέντρο του κελύφους του δοχείου πίεσης και να περιβάλλονται ομοιόμορφα από το ρευστό. Το καπάκι έχει διάμετρο 59 mm και ύψος 20 mm.

Όπως αναφέρθηκε, η συσκευή κατασκευάστηκε έτσι, ώστε να μπορεί να λειτουργήσει σε πιέσεις μέχρι 35 MPa σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος. Για να καταστεί αυτό δυνατό, ήταν αναγκαίο να σφραγιστεί το περιεχόμενο του δοχείου πίεσης με κατάλληλο εξάρτημα (10) της εταιρίας Balseal [U-S14HB-(25-2.5)-GC-316]. Το σφραγιστικό είναι κατασκευασμένο από graphite carbon filled PTFE με μεταλλικό εξάρτημα στο εσωτερικό του από ανοξείδωτο χάλυβα SS316, ώστε να αντέχει υψηλά φορτία σε μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών. Στερεώθηκε στο χώρο ανάμεσα στο καπάκι (9) και στο δοχείο πίεσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2.

Επόμενο βήμα ήταν να σφραγιστεί το σημείο εξόδου των συρμάτων από τη διάταξη. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί εξάρτημα (7) της εταιρίας Conax (MTG-24-A4-L), στο οποίο έγιναν ορισμένες τροποποιήσεις και προσθήκες. Το εξάρτημα ηλεκτροκολλήθηκε (8) στο καπάκι. Για να αποφευχθεί η ηλεκτρική επαφή των συρμάτων

με το καπάκι του δοχείου πίεσης (9) και τον ανοξειδωτο σωλήνα (1), τοποθετήθηκαν κυλινδρικά κομμάτια κεραμικού υλικού (2), τα οποία φέρουν κατάλληλα διαμορφωμένες οπές σε όλο τους το μήκος. Μέσα από τις οπές οδηγούνται τα σύρματα τανταλίου διαμέτρου 0.5 mm.

Στο εσωτερικό του σφραγιστικού εξαρτήματος (7) τοποθετήθηκαν δύο παχύτεροι κεραμικοί κύλινδροι (6) με κατάλληλες οπές, οι οποίοι είναι μέρος της διάταξης, όπως παραδόθηκε από την κατασκευάστρια εταιρία. Μεταξύ τους στερεώθηκε ειδικά διαμορφωμένο κωνικό εξάρτημα από φυσικό πορώδες $MgSiO_3$. Επιλέχθηκε η προμήθεια αυτού του υλικού, επειδή αντέχει σε πολύ ψηλότερες θερμοκρασίες, μέχρι 870 °C, αντί του Teflon[®] που χρησιμοποιήθηκε σε παλαιότερες διατάξεις μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας και το οποίο μπορεί να αντέξει μέχρι 232 °C. Ο συνδυασμός των εξαρτημάτων διατηρείται σε σταθερή θέση με τη βοήθεια μεταλλικού πύρου (4). Στη συνέχεια βιδώνεται το καπάκι του σφραγιστικού, το οποίο κατασκευάστηκε στα πλαίσια της διατριβής αυτής από ανοξειδωτο χάλυβα SS316 (1), ώστε να μπορεί να προσαρτηθεί στην άκρη του ο ανοξειδωτος σωλήνας που αναφέρθηκε προηγουμένως. Το καπάκι μορφοποιήθηκε σύμφωνα με τις οδηγίες της εταιρίας από την οποία έγινε η προμήθεια του σφραγιστικού εξαρτήματος και ο ανοξειδωτος σωλήνας ασημοκολλήθηκε στο πάνω μέρος του. Για να στερεωθεί και να βιδωθεί το τμήμα (1), τοποθετήθηκε μεταλλικός δακτύλιος (3), επίσης από ανοξειδωτο χάλυβα SS316.

Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι έγινε βαθμονόμηση των αντιστάσεων του σύρματος τανταλίου 0.5 mm, όπως και στην περίπτωση των λεπτών συρμάτων, επειδή η διάταξη σχεδιάστηκε για να λειτουργεί σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο πρότυπο θερμόμετρο αντίστασης πλατίνας (Tinsley, U.K.) και η εξίσωση που προέκυψε είναι:

$$\frac{R(T)}{R(T_0)} = 1 + 3.435 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_0) - 4.88444 \cdot 10^{-7} \cdot (T - T_0)^2 \quad (3.2)$$

όπου, $R(T_0)$ η αντίσταση στη θερμοκρασία αναφοράς 273.15 K, η οποία δίνεται από τη σχέση,

$$R(T_0) = \rho_{Ta} \frac{L}{S} \quad (3.3)$$

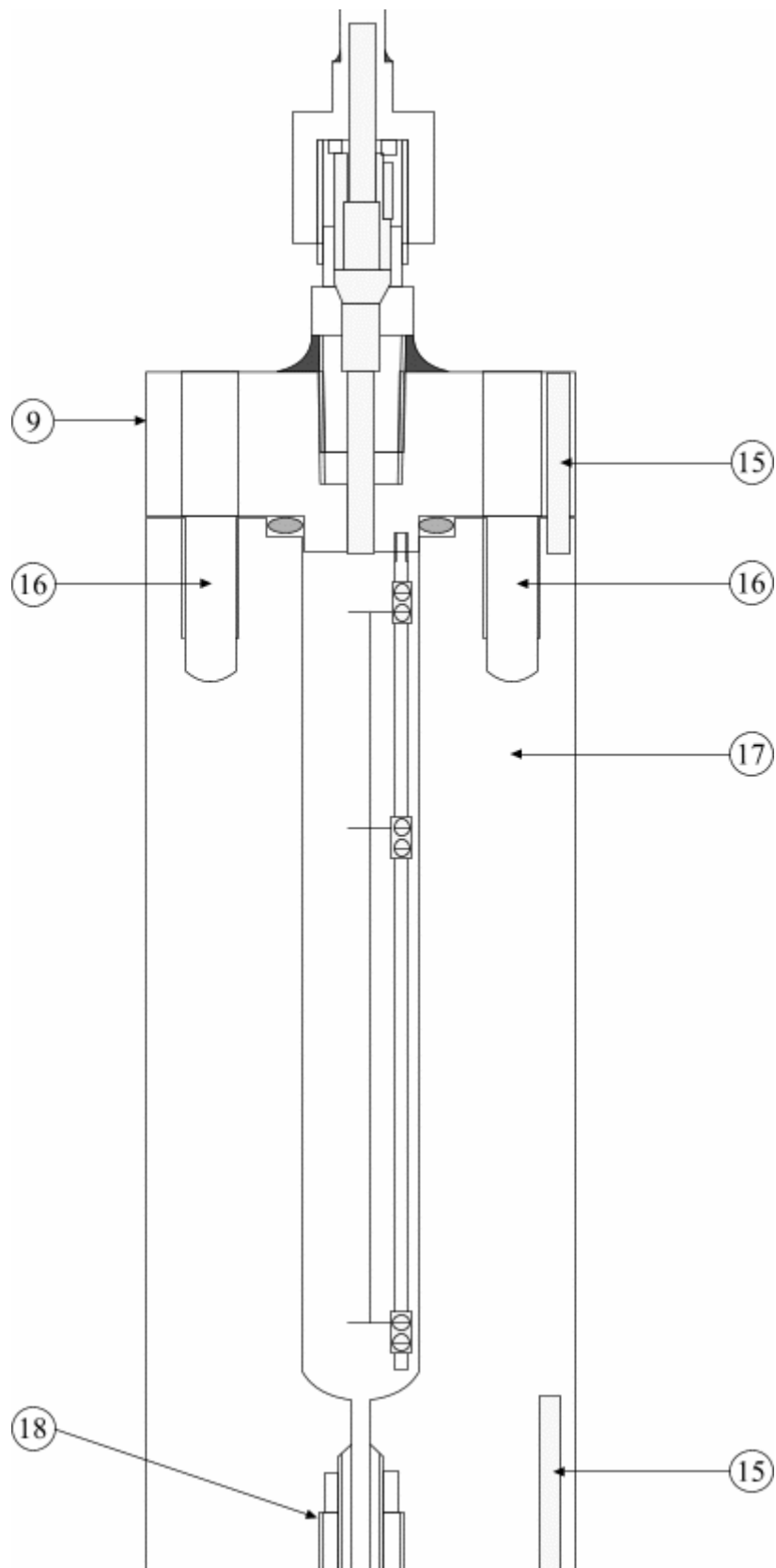
όπου, ρ_{Ta} η ειδική αντίσταση του τανταλίου (13.65 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$), L το μήκος του σύρματος και S το εμβαδόν της κάθετης διατομής του. Η τιμή της ειδικής αντίστασης τανταλίου που προέκυψε από τη βαθμονόμηση, είναι σύμφωνη με την προτεινόμενη τιμή της κατασκευάστριας εταιρίας (GoodFellow Metals Ltd, U.K), $\rho_{Ta} = 13.5 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$. Οι τιμές των θερμικών συντελεστών της αντίστασης του λεπτού (25 μm) και του χοντρού (0.5 mm) σύρματος τανταλίου διαφέρουν πολύ λίγο, ενδεχομένως λόγω της διαφορετικής παρτίδας κατασκευής και της καθαρότητας των υλικών. Κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν οι τιμές που μετρήθηκαν σε κάθε περίπτωση.

3.1.1.2 Το Δοχείο Πίεσης

Όπως αναφέρθηκε, το δοχείο πίεσης (Σχήμα 3.3) κατασκευάστηκε από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 310S, για να μπορεί να λειτουργήσει σε ευρεία περιοχή πιέσεων και θερμοκρασιών. Αποτελείται από το κυρίως κυλινδρικό σώμα (17) και το καπάκι (9). Το κάτω μέρος του έχει διαμορφωθεί κατάλληλα, ώστε να προσαρμόζεται σωλήνας $\frac{1}{4}$ ", από όπου πληρώνεται το εσωτερικό του.

Ο σχεδιασμός του έγινε με βάση τη θεωρία χονδρών τοιχωμάτων [Young W.C. (1989)], με συντελεστή ασφαλείας 2. Συνεπώς, η μέγιστη πίεση σχεδιασμού ήταν 70 MPa. Το συνολικό πάχος των τοιχωμάτων κατασκευάστηκε ίσο με 22 mm. Η εξωτερική διάμετρος είναι 59 mm, η εσωτερική 15 mm και το ύψος του 150 mm (17).

Για να βιδωθεί το καπάκι και να κλείσει το δοχείο πίεσης χρησιμοποιήθηκαν έξι ανοξείδωτοι κοχλίες με σπείρωμα M8 (16). Τονίζεται ότι η δύναμη που ασκεί το συμπιεσμένο ρευστό στο καπάκι, ουσιαστικά μεταφέρεται ως δύναμη διάτμησης στα σπειρώματα των κοχλιών. Επομένως, πολύ σημαντικές σχεδιαστικές παράμετροι είναι ο αριθμός των κοχλιών, το μήκος τους και η διάμετρος τους. Υπολογίστηκε η δύναμη που ασκείται στη διάμετρο και τον κορμό των κοχλιών, συμπεριλαμβανομένου και του βάρους του δοχείου. Χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος συντελεστής ασφαλείας 1.7 και βρέθηκε ότι απαιτούνται 6 κοχλίες M8 (διαμέτρου 8 mm) για την ασφαλή λειτουργία της διάταξης.



Σχήμα 3.3 Το δοχείο πίεσης με τη διάταξη των συρμάτων.

Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας της διάταξης τοποθετήθηκαν δύο θερμόμετρα πλατίνας τύπου PT-100 σε ειδικά διαμορφωμένες οπές (15) σε διαφορετικά σημεία του δοχείου πίεσης. Η θέση τους επιλέχθηκε έτσι, ώστε να ελέγχεται η κατανομή της θερμοκρασίας σε όλο το μήκος της συσκευής, με ακρίβεια καλύτερη από ± 20 mK. Η βαθμονόμησή τους έγινε έναντι του πρότυπου θερμομέτρου αντίστασης πλατίνας (Tinsley, U.K.), που είναι πιστοποιημένο από το National Physical Laboratory της Αγγλίας και το οποίο μετρά τη θερμοκρασία με ακρίβεια ± 1 mK. Οι θερμοκρασίες αναφέρονται στην Πρότυπη Διεθνή Κλίμακα θερμοκρασίας ITS-90. Τα θερμόμετρα πλατίνας ήταν συνδεδεμένα με ένα ψηφιακό ενδεικτικό (Tempmaster 100, Labfacility, U.K.), το οποίο χρησιμοποιούνταν για τη μέτρηση και ανάγνωση της αντίστασης των θερμομέτρων.

3.1.2 Σύστημα Ρύθμισης Θερμοκρασίας και Πίεσης

Η συσκευή τοποθετήθηκε σε θερμοκρασιακό λουτρό, το οποίο κατασκευάστηκε στα πλαίσια της διατριβής, για να χρησιμοποιηθεί σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή για την οποία σχεδιάστηκε. Πρόκειται για κυλινδρικό δοχείο (Φωτογραφία 3.1) που αποτελείται από δύο φύλλα ανοξείδωτου χάλυβα, τα οποία απέχουν 15 mm. Μεταξύ των τοιχωμάτων υπάρχει ειδικό μονωτικό στρώμα, ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται στα επιθυμητά επίπεδα μέσα στο λουτρό. Το πάνω μέρος του κλείνει με καπάκι από πολυαιθυλένιο, που φέρει κατάλληλα διαμορφωμένες οπές για να περνούν τα στηρίγματα του δοχείου πίεσης, ο σωλήνας πλήρωσης και τα θερμόμετρα της συσκευής. Η εξωτερική διάμετρός του είναι 21 cm και το ύψος του 39 mm.

Το λουτρό φέρει στο εσωτερικό του σωλήνα εξωτερικής διαμέτρου 12 mm, ο οποίος τυλίγεται σε σπείρες, τα κέντρα των οποίων απέχουν 20 mm στην κατακόρυφη διεύθυνση και 120 mm στην οριζόντια διεύθυνση. Οι δεκαπέντε κυκλικές σπείρες που σχηματίζονται καλύπτουν όλο το ύψος του δοχείου έτσι, ώστε η θερμοκρασία να κατανέμεται ομοιόμορφα. Μέσα στο λουτρό υπάρχει υγρό, το οποίο για θερμοκρασίες κάτω από τους 0°C επιλέχθηκε να είναι η προπανάλη, ενώ για τις υψηλότερες θερμοκρασίες είναι μίγμα αιθυλενογλυκόλης-νερού (60-40% κ.β.). Μέσα στις σπείρες υπήρχε αιθανόλη στις χαμηλές θερμοκρασίες ($< 0^{\circ}\text{C}$) και μίγμα αιθυλενογλυκόλης-νερού (60-40% κ.β.) στις υψηλότερες. Η θερμοκρασία του υγρού που κυκλοφορούσε στις σπείρες ρυθμιζόταν από έναν εξωτερικό κυκλοφορητή (Julabo F81-MV, Germany), ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή με το χρόνο (± 10 mK) και να μεταβάλλεται πολύ λίγο κατά μήκος του μπάνιου (< 100 mK). Σημειώνεται ότι, τόσο ο κυκλοφορητής, όσο και το ενδεικτικό για την

ανάγνωση των αντιστάσεων των θερμομέτρων πλατίνας έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν με επιτυχία [Νταλαούτη (2001)] και προσαρμόστηκαν στην παρούσα διάταξη. Αν και οι μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών πραγματοποιήθηκαν σε ελεγχόμενη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο σχεδιασμός της διάταξης έγινε για μεγαλύτερο εύρος. Το λουτρό μπορεί να λειτουργήσει από $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ως $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπάρχει η δυνατότητα χρήσης κατακόρυφου κυλινδρικού φούρνου τριών ζωνών (Carbolite, TVS 12). Ο φούρνος μπορεί να λειτουργήσει μέχρι τους $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ και είναι δυνατή η ρύθμιση της θερμοκρασίας σε κάθε ζώνη του.



Φωτογραφία 3.1 Το λουτρό διατήρησης σταθερής θερμοκρασίας.

Στο σημείο αυτό υπενθυμίζεται ότι ο αρχικός σχεδιασμός της συσκευής ήταν για μεγάλο εύρος θερμοκρασίας και πίεσης. Επομένως, μελετήθηκε η συνδεσμολογία, ώστε να μπορεί να λειτουργήσει σε μεγάλες πιέσεις. Για να ληφθούν μετρήσεις σε οποιαδήποτε πίεση, πρέπει πληρωθεί το δοχείο με υγρό. Για το σκοπό αυτό προηγήθηκε η δημιουργία κενού με κατάλληλη αντλία (E2M1.5 Edwards, U.K.). Η διαδικασία παραγωγής κενού στις σωληνώσεις και το δοχείο πίεσης γινόταν σε σταθερή θερμοκρασία 298.15 K και

διαρκούσε 6 ώρες. Για τη μέτρηση του κενού που δημιουργούνταν χρησιμοποιήθηκε ενδεικτικό (Pirani 502 Pre 10K, Edwards High Vacuum, U.K.). Το μέγιστο κενό που σημειώθηκε ήταν $2 \cdot 10^{-6}$ MPa. Για την πλήρωση του δοχείου σε ατμοσφαιρική πίεση ακολουθήθηκε η μέθοδος με υπερχειλίση. Στη συνδεσμολογία για την πλήρωση του δοχείου τοποθετήθηκε ασφαλιστική βάνα (Nupro SS-4R3A, U.S.A.), η οποία ανοίγει αν η πίεση ξεπεράσει τα 35 MPa, για την περίπτωση λήψης μετρήσεων σε υψηλές πιέσεις. Η μέτρηση της πίεσης γίνεται με μετρητικό (PTX520 Druck, U.K.) με ακρίβεια 0.1 MPa.

3.2 Ηλεκτρονική Διάταξη και Εξισώσεις της Γέφυρας

Η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών βασίζεται, όπως συζητήθηκε, στη θέρμανση δύο μεταλλικών συρμάτων, που βρίσκονται βυθισμένα μέσα στο υπό μέτρηση ρευστό. Η θέρμανση των συρμάτων επιτυγχάνεται με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από αυτά. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή θερμότητας στο σύρμα, η οποία μεταδίδεται στο νανορευστό, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του. Για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας του προς μέτρηση υλικού απαιτούνται τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα:

- η αύξηση της θερμοκρασίας του υπό μελέτη υλικού, $\Delta T(a,t)$,
- ο πειραματικός χρόνος, t , κατά τον οποίο σημειώνεται η παραπάνω αύξηση,
- το ποσό θερμότητας, q , που μεταδίδεται από το θερμαινόμενο σύρμα στο νανορευστό ανά μονάδα μήκους σύρματος.

Η αύξηση της θερμοκρασίας του νανορευστού υπολογίζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας των συρμάτων τανταλίου που βρίσκονται βυθισμένα μέσα σε αυτό. Η μεταβολή της θερμοκρασίας των συρμάτων υπολογίζεται μετρώντας τη μεταβολή της αντίστασής τους. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μία αυτοματοποιημένη γέφυρα Wheatstone. Συνεπώς, η ηλεκτρονική διάταξη έχει σκοπό να καταγράφει τη μεταβολή της αντίστασης των δύο συρμάτων με το χρόνο.

3.2.1 Ηλεκτρονική Διάταξη και Γέφυρα των Αντιστάσεων

Το ηλεκτρονικό κύκλωμα που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών περιλαμβάνει δύο σύρματα ίδιου υλικού και ίδιας ακτίνας, αλλά διαφορετικού μήκους. Το μεγαλύτερο σύρμα έχει αντίσταση R_L και το

μικρότερο R_S . Τα σύρματα τοποθετούνται στα δύο σκέλη μιας πλήρως αυτοματοποιημένης γέφυρας Wheatstone. Έτσι καταγράφεται κάθε στιγμή η διαφορά των αντιστάσεων των δύο συρμάτων, ώστε η τελική τιμή να αναφέρεται σε ένα σύρμα χωρίς άκρα. Στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες διατάξεις μέχρι σήμερα. Μία πρώτη διαμόρφωση προτάθηκε από τον Assael και τους συνεργάτες του το 1980 [Assael M.J. (1980)]. Αρκετές βελτιώσεις έγιναν στη γέφυρα των αντιστάσεων από τη Χαριτίδου [Χαριτίδου Ε. (1990)]. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις στην παρούσα διατριβή προτάθηκε για πρώτη φορά από τη Γιαλού για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας στερεών υλικών [Γιαλού Αικ. (2004)].

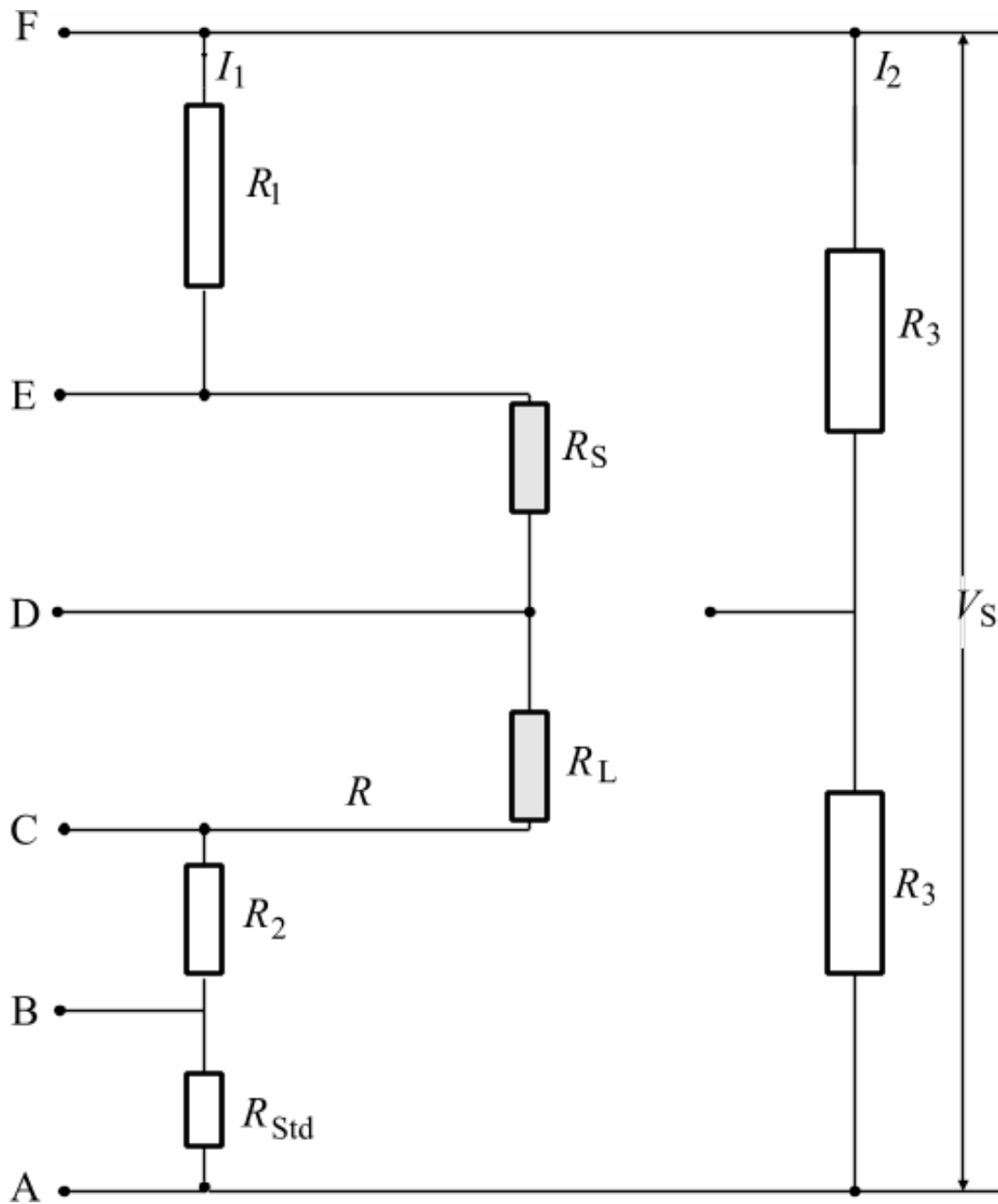
Η νέα διάταξη (Σχήμα 3.4) παρουσιάζει διαφορές στον τρόπο λειτουργίας της σε σχέση με τις παλαιότερες. Ειδικότερα, η χρονική μεταβολή των αντιστάσεων των συρμάτων μετράται με τη βοήθεια μίας σταθερής αντίστασης, η οποία τοποθετείται στο σκέλος της γέφυρας όπου βρίσκονται οι αντιστάσεις R_L και R_S . Ακόμη, η μέτρηση ξεκινά από πραγματικό χρόνο $t = 0$ και υπάρχει δυνατότητα να λαμβάνονται μετρήσεις από $t = 20$ μs . Επιπρόσθετα, η τάση μπορεί να μετρηθεί άμεσα σε συνθήκες μη ισορροπίας της γέφυρας και το σήμα του θορύβου που παρατηρείται είναι χαμηλό. Τέλος, γίνεται ανάλυση της θερμοκρασιακής αύξησης των θερμαινόμενων συρμάτων.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ότι στα ίδια σκέλη με τα σύρματα τανταλίου τοποθετούνται οι μεταβλητές αντιστάσεις R_1 και R_2 (Resistance Box RBC5A, Crompton Ltd., UK), ενώ στα απέναντι σκέλη της γέφυρας, συνδέονται δύο όμοιες αντιστάσεις R_3 , υψηλής ακρίβειας. Για καλύτερη ακρίβεια στην εξισορρόπηση των σκελών της γέφυρας, έχει τοποθετηθεί μια άλλη μεταβλητή αντίσταση R_{11} , υψηλής ακριβείας, (Resistance Box RBB6B, Crompton Ltd., UK) σε παράλληλη σύνδεση με την R_1 , η οποία δε φαίνεται στο σχήμα, για λόγους απλότητας. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας λαμβάνεται η μέτρηση σε μη-μόνιμη κατάσταση, επιβάλλοντας εξωτερικά ορισμένη τάση με τη βοήθεια τροφοδοτικού υψηλής ακρίβειας (TSP3222, Thurbly Thandar Ltd., UK).

Η συνολική τάση της γέφυρας μετράται με ένα ψηφιακό βολτόμετρο, επίσης υψηλής ακρίβειας (HP 34401A, Multimeter Quick Reference, Hewlett Packard). Σημειώνεται ότι οι αντιστάσεις της γέφυρας είναι απαραίτητα υψηλής ακρίβειας, διότι η ακρίβεια στη μέτρηση της θερμοκρασίας των συρμάτων συνδέεται με την ακρίβεια που μετρώνται οι αντιστάσεις των συρμάτων. Οι μετρήσεις των νανορευστών περιελάμβαναν 500 πειραματικά σημεία σε διάρκεια ενός 1 s, με ρυθμό δειγματοληψίας 2 ms.

Στην παρακάτω φωτογραφία φαίνεται το πλαίσιο στήριξης της ηλεκτρονικής διάταξης και της γέφυρας των αντιστάσεων που χρησιμοποιούνται για την πειραματική

δειγματοληψία (Φωτογραφία 3.2).



Σχήμα 3.4 Κύκλωμα αυτοματοποιημένης γέφυρας Wheatstone.



Φωτογραφία 3.2 Πλαίσιο της ηλεκτρονικής διάταξης και της γέφυρας των αντιστάσεων.

3.2.2 Εξισώσεις της Γέφυρας των Αντιστάσεων

Σε αυτό το σημείο, κρίνεται σκόπιμο να δοθούν οι βασικές εξισώσεις που απαιτούνται για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών με την πειραματική διάταξη. Τα μεγέθη που χρειάζονται στους υπολογισμούς έχει ήδη συζητηθεί ότι είναι: η αύξηση της θερμοκρασίας του νανορευστού, $\Delta T(a,t)$, ο συνολικός πειραματικός χρόνος, t , κατά τον οποίο παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή αύξηση και το ποσό θερμότητας, q , που μεταδίδεται από το θερμαινόμενο σύρμα στο περιβάλλον υλικό ανά μονάδα μήκους σύρματος. Επιπλέον, στους υπολογισμούς υπεισέρχονται ως μεταβλητές η ακτίνα του

σύρματος τανταλίου και οι ιδιότητές του. Ακόμη, στην επίλυση με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων μίας διάστασης που χρησιμοποιήθηκε για τον τελικό υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, λαμβάνεται υπόψη η ακτίνα του κυλινδρικού κελιού του δοχείου πίεσης και οι ιδιότητές του.

Σημειώνεται ότι τα άκρα των δύο συρμάτων επηρεάζουν την ακτινική μετάδοση της θερμότητας. Για την απαλοιφή της επίδρασης των άκρων θεωρείται ένα πεπερασμένο στοιχείο μη πεπερασμένου αγωγού, με “λειτουργική” αντίσταση $R_W(0)$, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$R_W(0) = R_L(0) - R_S(0) \quad (3.4)$$

όπου $R_L(0)$, $R_S(0)$ και $R_W(0)$ είναι οι αντιστάσεις του μεγάλου, του μικρού και του “λειτουργικού” στοιχείου μη πεπερασμένου αγωγού σε χρονική στιγμή $t = 0$. Ισχύει αντίστοιχη σχέση για κάθε χρονική στιγμή t .

Θεωρείται ότι στα άκρα AF εφαρμόζεται δυναμικό V_s σε χρόνο $t = 0$. Τότε, η μεταβολή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των σημείων A και D κάθε στιγμή $\delta V_{AD}(t)$, είναι:

$$\frac{\delta V_{AD}(t)}{V_s} = \frac{(R_F(t) + \delta R_W(t) + \delta R_S(t))}{\Sigma R(0) + \delta R_W(t) + 2\delta R_S(t)} - \frac{R_F(0)}{\Sigma R(0)} \quad (3.5)$$

όπου $\delta R_S(t)$ και $\delta R_W(t)$ οι μεταβολές των αντιστάσεων του μικρού και του “λειτουργικού” στοιχείου μη πεπερασμένου αγωγού κάθε στιγμή t . Ακόμη, όπου $\Sigma R(0)$ είναι το ολικό άθροισμα των αντιστάσεων του αριστερού σκέλους της γέφυρας Wheatstone (μεταξύ των σημείων A και F) σε χρονική στιγμή $t = 0$. Τέλος, όπου $R_F(t)$ και $R_F(0)$ είναι το άθροισμα των αντιστάσεων του αριστερού κάτω σκέλους της γέφυρας (μεταξύ των σημείων A και D) κάθε στιγμή t και τη στιγμή $t = 0$ αντίστοιχα.

Ακόλουθα, η μεταβολή της αντίστασης του μικρού σύρματος ισούται με:

$$\delta R_S(t) = \delta R_W(t) \cdot \frac{R_S(0)}{R_W(0)} \quad (3.6)$$

όπου $R_S(0)$ και $R_W(0)$ είναι, αντίστοιχα, η αντίσταση του μικρού και του “λειτουργικού” στοιχείου μη πεπερασμένου αγωγού τη στιγμή $t = 0$.

Αντικαθιστώντας τη σχέση εξίσωση (3.6) στην εξίσωση (3.5) και αναδιατάσσοντας τους όρους προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$\delta R_w(t) = \frac{\frac{\delta V_{AD}(t)}{V_S} \Sigma R(0)^2}{\left[\Sigma R(0) \left(1 + \frac{R_S(0)}{R_w(0)} \right) - R_F(0) \left(1 + 2 \frac{R_S(0)}{R_w(0)} \right) - \frac{\delta V_{AD}(t)}{V_S} \Sigma R(0) \left(1 + 2 \frac{R_S(0)}{R_w(0)} \right) \right]} \quad (3.7)$$

Από την εξίσωση (3.7) γίνεται φανερό ότι, με τη διάταξη που χρησιμοποιείται, μπορεί να υπολογιστεί η αντίσταση ενός πεπερασμένου στοιχείου μη πεπερασμένου αγωγού, ελαχιστοποιώντας την επίδραση των άκρων των συρμάτων. Σημειώνεται ότι κατά την ανάλυση, η οποία γίνεται με λεπτομέρεια από τη Γιαλού [Γιαλού Αικ. (2004)], γίνεται η παραδοχή ότι ο λόγος των αντιστάσεων $[R_L(0)/R_S(0)]$ παραμένει σταθερός κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης.

Στη συνέχεια εξετάζεται η απαίτηση μετάδοσης ορισμένου, σταθερού πόσου θερμότητας από τα δύο σύρματα στο υπό μέτρηση υλικό, η οποία συνεπάγεται τη διέλευση σταθερού συνεχούς ρεύματος, έστω I_1 , σε αυτά. Ουσιαστικά, το ρεύμα μεταβάλλεται με το χρόνο, αφού μεταβάλλονται χρονικά και οι αντιστάσεις των συρμάτων.

Σε χρονική στιγμή t το ρεύμα I_1 αποδεικνύεται ότι είναι:

$$I_1(t) = \frac{V_S}{\Sigma R(0) + \delta R_w(t) \cdot \left(1 + 2 \frac{R_S(0)}{R_w(0)} \right)} \quad (3.8)$$

Ακόλουθα, το ποσό θερμότητας ανά μονάδα μήκους του μεσαίου τμήματος του μεγάλου σύρματος, σε μια δεδομένη χρονική στιγμή t ισούται με:

$$q(t) = \left[\frac{V_S}{\Sigma R(0) + \delta R_w(t) \cdot \left(1 + 2 \frac{R_S(0)}{R_w(0)} \right)} \right]^2 \cdot \frac{R_L(0) + R_S(0)}{L_L + L_S} \quad (3.9)$$

3.3 Εξισώσεις Λειτουργίας της Πειραματικής Διάταξης

Υπενθυμίζεται ότι τα δύο σύρματα ίδιου υλικού και ακτίνας, αλλά διαφορετικού μήκους, χρησιμοποιήθηκαν, για να εξαλειφθεί η επίδραση των άκρων και για να υπολογιστεί η θερμοκρασιακή αύξηση του μεσαίου τμήματος του μεγάλου θερμαινόμενου σύρματος (σύρμα χωρίς άκρα). Στη συνέχεια γίνεται αναφορά των εξισώσεων που εφαρμόζονται για τον υπολογισμό της αύξησης της θερμοκρασίας και του σταθερού ποσού θερμότητας ανά μονάδα μήκους.

3.3.1 Υπολογισμός της Θερμοκρασιακής Αύξησης

Οι εξισώσεις για τον υπολογισμό της θερμοκρασιακής αύξησης στο σύρμα χωρίς άκρα έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων [Νταλαούτη Ν. (2001), Γιαλού Αικ. (2004)] και εφαρμόζονται για πρώτη φορά στα νανορευστά, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

Η πειραματική αύξηση της θερμοκρασίας για τα δύο θερμαινόμενα σύρματα είναι:

$$\Delta T_L = \frac{R_L - R_{L0}}{\alpha_L(T, T_0) R_{L0}} \quad \Delta T_S = \frac{R_S - R_{S0}}{\alpha_L(T, T_0) R_{S0}} \quad (3.10)$$

όπου $\alpha_L(T, T_0)$, είναι ο συντελεστής θερμοκρασίας που δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_L(T, T_0) = \frac{\alpha + \beta[2(T - 273.15) - (T - T_0)]}{1 + \alpha(T_0 - 273.15) + \beta(T_0 - 273.15)^2} \quad (3.11)$$

Σημειώνεται ότι R_{L0} και R_{S0} είναι οι αντιστάσεις του μεγάλου και του μικρού σύρματος αντίστοιχα, στην αρχική πειραματική θερμοκρασία T_0 , ενώ α και β είναι οι συντελεστές της εξίσωσης (3.1).

Αντίστοιχα, η πειραματική αύξηση της θερμοκρασίας που προκύπτει από την αφαίρεση των αντιστάσεων των δύο συρμάτων δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta T^* = \frac{R_w(t) - R_w(0)}{\alpha_L(T, T_0) R_w(0)} \quad (3.12)$$

Ιδανικά, τα δύο θερμαινόμενα σύρματα διαφέρουν μόνο στο μήκος. Στην πραγματικότητα υπάρχουν ανομοιογένειες, λόγω του τρόπου κατασκευής τους και της σύνδεσής τους στη διάταξη. Συνεπώς, για κάθε σύρμα μπορεί να γραφεί μια εξίσωση για την αύξηση της θερμοκρασίας, σε σχέση με το ιδανικό μοντέλο, ως εξής:

$$\Delta T_S = \frac{q_S}{4\pi\lambda} \left[\ln \left(\frac{4\kappa t}{a_S^2 C} \right) \right] \quad (3.13)$$

και

$$\Delta T_L = \frac{q_L}{4\pi\lambda} \left[\ln \left(\frac{4\kappa t}{a_L^2 C} \right) \right] \quad (3.14)$$

όπου a_S , a_L , q_S , και q_L , οι ακτίνες και τα ποσά θερμότητας που εκλύονται από το μικρό και το μεγάλο σύρμα αντίστοιχα.

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (3.10) στην (3.12) και λύνοντας ως προς ΔT_L προκύπτει:

$$\Delta T_L = \frac{\Delta T^*}{1 + E_5} \quad (3.15)$$

Η παράμετρος E_5 δίνεται από τη σχέση:

$$E_5 = \left[\frac{R_{S0}}{(R_{L0} - R_{S0})} \left(1 - \frac{\Delta T_S}{\Delta T_L} \right) \right] \quad (3.16)$$

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο λόγος της αύξησης της θερμοκρασίας στο μικρό προς την αύξηση της θερμοκρασίας στο μεγάλο σύρμα προσεγγιστικά από την εξίσωση:

$$\frac{\Delta T_S}{\Delta T_L} \approx \frac{q_S / q_L}{1 + \frac{[1 - (q_S / q_L)]}{\ln(4\kappa t / a_S^2 C)}} \quad (3.17)$$

Αντικαθιστώντας την παραπάνω εξίσωση στην εξίσωση (3.16) προκύπτει:

$$E_5 = \left[\left(\frac{R_{S0}}{R_{L0} - R_{S0}} \right) \left(1 - \frac{q_S}{q_L} \right) \left[\frac{1 + \ln(4\kappa t / \alpha_S^2 C)}{\ln(4\kappa t / \alpha_S^2 C)} \right] \right] = \frac{R_{S0}}{R_{L0} - R_{S0}} \cdot E \cdot E_4 \quad (3.18)$$

όπου

$$E = \left(1 - \frac{q_S}{q_L} \right) = \left(1 - \frac{R_S / l_S}{R_L / l_L} \right) \quad \text{και} \quad E_4 = \left[\frac{1 + \ln(4\kappa t / \alpha_S^2 C)}{\ln(4\kappa t / \alpha_S^2 C)} \right] \quad (3.19)$$

Στην (3.19), όπου R_S και R_L οι αντιστάσεις του μικρού και του μεγάλου σύρματος σε συνθήκες ισορροπίας σε θερμοκρασία T_F και όπου l_S και l_L τα μήκη του μικρού και μεγάλου σύρματος αντίστοιχα

3.3.2 Υπολογισμός του Σταθερού Ποσού Θερμότητας ανά Μονάδα Μήκους

Για τον προσδιορισμό όλων των παραμέτρων που περιγράφουν πλήρως την πειραματική διάταξη, είναι απαραίτητο να υπολογιστεί και το σταθερό ποσό θερμότητας q^* ανά μονάδα μήκους του θερμαινόμενου σύρματος που μεταδίδεται από το μεσαίο τμήμα του μεγάλου σύρματος στο υπό μέτρηση υλικό. Η ανάλυση έχει γίνει από τους Kestin και Wakeham [Kestin and Wakeham (1978)] και περιγράφεται με τις ακόλουθες εξισώσεις που περιλαμβάνουν τα γνωστά μεγέθη:

$$q^* = \frac{q_{avg}}{(1 - E_2)^2 (1 + E_3)} \quad (3.20)$$

όπου οι παράμετροι q_{avg} , E_2 και E_3 δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$q_{avg} = \frac{V_S^2}{\left[R_1 + R_A + R_B + R_C + R_D + R_2 + R_{Std} + \frac{R_W(L_L + L_S)}{L_L - L_S} \right]^2} \cdot \frac{R_W(t)}{L_L - L_S} \quad (3.21)$$

$$E_2 = \frac{2 \frac{R_L(0)}{L_L} E L_L L_S}{(L_L - L_S)(R_I + R_A + R_B + R_C + R_D + R_2 + R_{std}) + R_W(t)(L_L + L_S)} \quad (3.22)$$

$$E_3 = \frac{E L_S}{(L_L - L_S)} \quad (3.23)$$

3.4 Ακρίβεια των Μετρήσεων Θερμικής Αγωγιμότητας Νανορευστών

Ο προσδιορισμός της πειραματικής μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας, αλλά και οποιοδήποτε μετρούμενου μεγέθους δεν έχει αξία, αν δε συνοδεύεται από την ακρίβεια με την οποία είναι γνωστό το μέγεθος αυτό. Ο όρος ακρίβεια είναι γενικός και συχνά αναφέρεται στη βιβλιογραφία με διαφορετική σημασία. Μέσα στον όρο αυτό περιλαμβάνεται η **σχετική ακρίβεια** (precision), που σχετίζεται με την ακρίβεια μέτρησης των επιμέρους μεταβλητών, οι οποίες απαιτούνται για τον τελικό προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας του μετρούμενου υλικού. Επιπλέον, στο γενικό όρο ακρίβεια εμπεριέχεται η έννοια της **ακρίβειας επανάληψης** (reproducibility), που περιγράφει τη δυνατότητα αναπαραγωγής των πειραματικών αποτελεσμάτων, σύμφωνα με τα όρια της σχετικής ακρίβειας. Τέλος, στο γενικό όρο συγκαταλέγεται και η **απόλυτη ακρίβεια** (absolute accuracy), η οποία αναφέρεται στην τιμή της θερμικής αγωγιμότητας που προκύπτει από τους τελικούς υπολογισμούς και στην απόκλιση της τιμής αυτής από κάποια προτεινόμενη τιμή.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να συζητηθεί το σφάλμα υπολογισμού των επιμέρους μεταβλητών και πώς αυτό επηρεάζει τη σχετική ακρίβεια μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας του μετρούμενου υλικού. Υπενθυμίζεται ότι, για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών απαιτείται η γνώση της χρονικής εξέλιξης της θερμοκρασιακής αύξησης της διαφοράς της αντίστασης των δύο συρμάτων. Επομένως, οι μεταβλητές που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι οι εξής:

- Το σφάλμα της επιβαλλόμενης τάσης V

Κατά τη διάρκεια του πειράματος επιβάλλεται τάση στα άκρα της αυτοματοποιημένης γέφυρας, η οποία καταγράφεται κάθε στιγμή με τη βοήθεια ενός ψηφιακού βολτομέτρου (Digital Volt-Meter, DVM), με ακρίβεια καλύτερη του 1 μV . Η εξέλιξη της

επιβαλλόμενης τάσης μετατρέπεται σε μεταβολή της διαφοράς των αντιστάσεων των δύο συρμάτων με το χρόνο και χρησιμοποιείται στους μετέπειτα υπολογισμούς, οι οποίοι καταλήγουν στη θερμική αγωγιμότητα του μελετούμενου υλικού. Συνεπώς, όπως έχει παρατηρηθεί και από τη Γιαλού [Γιαλού Αικ. (2004)], το σφάλμα που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας είναι της τάξης του $1 \cdot 10^{-6}$ %.

- Το σφάλμα βαθμονόμησης των συρμάτων

Στη σειρά των υπολογισμών που οδηγούν στην αύξηση της θερμοκρασίας των συρμάτων υπεισέρχεται η αντίσταση του λεπτού σύρματος τανταλίου (ονομαστικής ακτίνας 12.65 μm), όπως αυτή μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τη βαθμονόμηση που έγινε. Η αντίσταση των συρμάτων κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης μετρήθηκε με ακρίβεια ± 0.01 %, ενώ η θερμοκρασία με ακρίβεια ± 1 mK. Η αύξηση της θερμοκρασίας του λεπτού σύρματος υπολογίζεται με ακρίβεια καλύτερη από 20 mK και η τελική επίδραση στον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας είναι μικρότερη του $\pm 0.05\%$.

- Η μέτρηση του πειραματικού χρόνου

Ο πειραματικός χρόνος μετράται και καταγράφεται κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης με διαχωριστική ικανότητα 16bit, που μεταφράζεται σε ακρίβεια ± 1 μs ή $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ %. Σημειώνεται ότι στον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας υπεισέρχεται ο λογάριθμος του πειραματικού χρόνου. Συνεπώς, το σφάλμα στη μέτρηση του χρόνου, προκαλεί στον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας σφάλμα της τάξης του 0.001 %.

- Η πυκνότητα και η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση των νανορευστών

Στον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας υπεισέρχονται οι ιδιότητες του μετρούμενου υλικού, που στην παρούσα διατριβή είναι τα νανορευστά. Επομένως, πρέπει να ληφθεί υπόψη η επίδραση της πυκνότητας, ρ , και της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, C_p , στον υπολογισμό αυτό. Το γινόμενο των ιδιοτήτων αυτών χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της θερμοδιαχυτότητας, τόσο στην αναλυτική, όσο και στην αριθμητική λύση, όπως συζητήθηκε. Υπολογίστηκε ότι, σφάλμα 1 % στο γινόμενο των ιδιοτήτων, προκαλεί σφάλμα στον τελικό προσδιορισμό της θερμικής

αγωγιμότητας της τάξης του 0.002%.

- Άλλοι παράγοντες

Στον τελικό υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες που σχετίζονται με τη χρησιμοποιούμενη διάταξη, οι οποίοι επιφέρουν αντίστοιχα σφάλματα. Τέτοιος παράγοντες είναι η μέτρηση της θερμοκρασίας της διάταξης που βρίσκεται στο ισοθερμοκρασιακό λουτρό, η οποία γίνεται με χρήση θερμομέτρων αντίστασης πλατίνας με σφάλμα ± 20 mK. Επιπλέον, παραλείπονται μικροί όροι και γίνεται η παραδοχή ότι μπορούν να αγνοηθούν ορισμένες διορθώσεις (όγκος ανάμιξης με επιφανειοδραστικό, συνεισφορά επιφανειοδραστικού στο γινόμενο $\rho \cdot C_p$ κ.ά). Ακόμη, σημειώνεται ότι η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων που χρησιμοποιήθηκε εμπεριέχει αριθμητικό σφάλμα μικρότερο του ± 1 %.

Συνδυάζοντας τους παραπάνω παράγοντες που αναλύθηκαν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η σχετική ακρίβεια της μεθόδου Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση είναι καλύτερη του 2 % στον υπολογισμό θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Επισημαίνεται ότι η απόλυτη ακρίβεια της νέας συσκευής διαπιστώθηκε με τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας τολουολίου σε εύρος θερμοκρασιών. Τονίζεται ότι η θερμική αγωγιμότητα του τολουολίου έχει προταθεί από την I.U.P.A.C [Ramires *et al.* (2000)] ως “πρότυπη τιμή με απόλυτη ακρίβεια $\pm 1\%$ ” και είναι δυνατό να χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της απόλυτης ακρίβειας συσκευών μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας υγρών. Επομένως, πριν από την έναρξη σειράς μετρήσεων γινόταν έλεγχος της συνεχιζόμενης καλής λειτουργίας της συσκευής με τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας τολουολίου (Riedel de Haën, καθαρότητας 99.7 %). Η απόκλιση των μετρήσεων από την πρότυπη εξίσωση ήταν πάντα μικρότερη του $\pm 0.5\%$. Υπενθυμίζεται ότι η μέθοδος βασίζεται σε ολοκληρωμένη θεωρία και ότι στους υπολογισμούς που παρατέθηκαν δεν συμπεριλαμβάνεται κάποια “σταθερά οργάνου”. Συνεπώς, η θερμική αγωγιμότητα υπολογίζεται με απόλυτο τρόπο.

3.5 Μεθοδολογία Υπολογισμού Θερμικής Αγωγιμότητας Νανορευστών

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται με συντομία η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Ανάλογος τρόπος έχει χρησιμοποιηθεί στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας στερεών υλικών [Γιαλού Αικ. (2004)]. Όπως αναφέρθηκε, για την επιβεβαίωση της καλής λειτουργίας της συσκευής, γινόταν έλεγχος με τολουόλιο πριν την εκκίνηση κάθε νέας σειράς μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών.

Η διαδικασία ξεκινά με την εκτέλεση του πειράματος, η οποία περιλαμβάνει τρεις φάσεις. Αρχικά, γίνεται μία μέτρηση σε μόνιμη κατάσταση με την επιβολή μίας τάσης 0.5V, που σκοπό έχει την εξισορρόπηση των δύο σκελών της αυτοματοποιημένης γέφυρας Wheatstone (Steady State Run), μέσω της ρύθμισης των αντιστάσεων R_1 και R_2 . Στη συνέχεια, λαμβάνεται η μέτρηση σε μη μόνιμη κατάσταση (Transient Run), με χαρακτηριστικά μεγέθη (διάρκεια μέτρησης, ρυθμός δειγματοληψίας, πλήθος πειραματικών σημείων, επιβαλλόμενη τάση στα άκρα της γέφυρας) που επιλέγονται από τον ερευνητή ανάλογα με το προς μέτρηση υλικό. Εφαρμόζοντας τάση V_s , τα σύρματα διαρρέονται από ρεύμα και θερμαίνονται. Επομένως, η αντίσταση τους αυξάνεται και καταγράφεται η μεταβολή της διαφοράς των αντιστάσεων των δύο συρμάτων με το χρόνο. Τέλος, όλες οι αντιστάσεις του κυκλώματος μετρώνται σε τάσεις 0.5, 1 και 1.5 V, για να γίνει αναγωγή των τιμών αυτών σε χρόνο $t = 0$, όπου θεωρητικά η τάση είναι $V = 0$.

Με την ολοκλήρωση της μέτρησης δημιουργούνται δύο αρχεία, ένα .dat και ένα .res. Το αρχείο .dat περιέχει όλες τις πληροφορίες που απαιτούνται για τον υπολογισμό της αύξησης της θερμοκρασίας του σύρματος και της θερμότητας που μεταδίδεται από τα σύρματα στο μετρούμενο υλικό. Το αρχείο .res περιλαμβάνει την εξέλιξη της μεταβολής των δύο αντιστάσεων με το χρόνο.

Το επόμενο βήμα είναι η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της μέτρησης για την εξαγωγή της πειραματικής αύξησης της θερμοκρασίας του σύρματος χωρίς άκρα, καθώς και του σταθερού ποσού θερμότητας ανά μονάδα μήκους θερμαινόμενου σύρματος, το οποίο μεταδίδεται στο νανορευστό. Για το σκοπό αυτό, εκτελείται ένα πρόγραμμα που κάνει χρήση της αναλυτικής λύσης. Ακόλουθα, τα πειραματικά αποτελέσματα εισάγονται στο πρόγραμμα της αριθμητικής λύσης (μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων σε μία διάσταση), για να υπολογιστεί η τελική θερμική αγωγιμότητα του υπό μελέτη υλικού. Υπενθυμίζεται ότι για την εκτέλεση του προγράμματος, τόσο της αναλυτικής, όσο και της αριθμητικής λύσης, είναι απαραίτητο να είναι γνωστές και άλλες παράμετροι. Τέτοιες

είναι η πυκνότητα και η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση των συρμάτων τανταλίου και του μετρούμενου υλικού, το μήκος των συρμάτων και η μεταβολή των αντιστάσεων των συρμάτων τανταλίου με τη θερμοκρασία (θερμικοί συντελεστές αντίστασης).

Μετά από την εκτέλεση των προγραμμάτων της αναλυτικής και της αριθμητικής λύσης, έχουν εξαχθεί η πειραματική αύξηση της θερμοκρασίας $\Delta T_{\text{πειρ.}} = f(t)$ (αναλυτική λύση) και η αντίστοιχη αριθμητικά υπολογιζόμενη $\Delta T_{\text{FEM}} = g(t)$ (αριθμητική λύση με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων σε μία διάσταση). Στόχος είναι ο υπολογισμός της θερμικής αγωγιμότητας λ του νανορευστού. Η ζητούμενη τιμή εξάγεται συγκρίνοντας τις δύο καμπύλες αύξησης της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας μία διαδικασία δοκιμής και σφάλματος.

Κρίνεται σκόπιμο να περιγραφεί η διαδικασία που ακολουθείται κατά τη σύγκριση της $\Delta T_{\text{πειρ.}} = f(t)$ και της $\Delta T_{\text{FEM}} = g(t)$. Αρχικά, υπολογίζεται η διαφορά των δύο θερμοκρασιακών αυξήσεων για κάθε στιγμή t και δημιουργείται ένα διάγραμμα που απεικονίζει τις διαφορές αυτές σε συνάρτηση με το χρόνο, για τη διάρκεια του πειράματος. Αν η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας είναι σωστή, τότε στο διάγραμμα των διαφορών δεν εμφανίζεται κάποια συστηματική τάση, αλλά οι διαφορές ανήκουν σε μία ευθεία παράλληλη με τον άξονα των χρόνων. Στην περίπτωση που δεν έχει βρεθεί ακόμη η τελική τιμή της θερμικής αγωγιμότητας, παρατηρείται συστηματική κλίση και οι διαφορές ανήκουν σε μία ευθεία που τέμνει τον άξονα των χρόνων (πολυώνυμο πρώτου βαθμού). Τότε πρέπει να εκτελεστεί ξανά το πρόγραμμα της αριθμητικής λύσης με τη διορθωμένη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας, μέχρις ότου οι διαφορές να γίνουν παράλληλες με τον άξονα των χρόνων.

Σημειώνεται ότι ήταν εύκολο να εντοπιστεί αν κατά τη διάρκεια μίας μέτρησης εμφανιζόταν το φαινόμενο της συναγωγής, ώστε αυτή να απορριφθεί. Στην περίπτωση αυτή οι διαφορές ήταν πολυωνυμική συνάρτηση του χρόνου (τρίτου ή ανώτερου βαθμού).

ΜΕΡΟΣ Β΄

*ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ*

4

Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Νανορευστών με Νανοσωματίδια

Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκαν γενικά στοιχεία για τα νανορευστά και στις ιδιότητές τους. Συζητήθηκε η αναγκαιότητα μελέτης τους και έγινε μία ανασκόπηση των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμικής τους αγωγιμότητας. Στη συνέχεια παρουσιάστηκε η θεωρία της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση, με την αναλυτική και την αριθμητική της λύση. Ακόμη, περιγράφηκε η νέα πειραματική διάταξη που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας απλών ρευστών και νανορευστών. Έγινε αναφορά στο ηλεκτρονικό τμήμα της πειραματικής διάταξης και στις εξισώσεις λειτουργίας που εφαρμόστηκαν. Τέλος, παρατέθηκε η μεθοδολογία υπολογισμού της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, μαζί με την εκτίμηση της ακρίβειας των πειραματικών μετρήσεων.

Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά περιγράφεται ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών (νανοσφαιριδίων) που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανορευστών και στη συνέχεια παρατίθεται η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των αιωρημάτων των νανοσωματιδίων. Όπως συζητήθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν ως διασπαρμένη φάση νανοσωματίδια Cu, SiC και νανοδιαμάντια. Ακόλουθα, παρατίθεται η διαδικασία χαρακτηρισμού των κolloειδών

συστημάτων των νανορευστών που παρασκευάστηκαν. Σημειώνεται ότι για το χαρακτηρισμό των νανοσφαιριδίων και των αιωρημάτων χρησιμοποιήθηκαν τόσο μικροσκοπικές, όσο και φασματοσκοπικές μέθοδοι.

4.1 Χαρακτηρισμός Νανοσφαιριδίων

Το πρώτο βήμα για την παρασκευή νανορευστών ήταν η επιλογή της διασπαρμένης ουσίας. Προτιμήθηκε ο χαλκός, δεδομένου ότι απαντάται ευρύτατα σε βιομηχανικές εφαρμογές και διότι η θερμική του αγωγιμότητα είναι αρκετά υψηλή σε θερμοκρασία δωματίου, 401 W/m/K [CRC (1987)], σε σχέση με τα ρευστά που εμφανίζονται παραδοσιακά στις διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Επιπλέον, το οξείδιο του χαλκού έχει μικρότερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με το χαλκό, όπως άλλωστε τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων σε σχέση με τα καθαρά μέταλλα [CRC (1987)]. Οι προκαταρκτικές έρευνες [Choi S.U.S. (1995), Das S.K. *et al.* (2003a), Eastman J.A. *et al.* (1997), Eastman J.A. *et al.* (1999), Eastman J.A. *et al.* (2001), Lee S. *et al.* (1999), Wang X. *et al.* (1999), Xuan Y. and Li Q. (2000)] έδειξαν ότι η προσθήκη Cu προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με το καθαρό ρευστό, από ότι η προσθήκη CuO. Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε ως διασπαρμένη φάση ο χαλκός.

Επισημαίνεται ότι τα νανοσωματίδια χαλκού παράχθηκαν από τη MER Corporation, U.S.A., με τη μέθοδο ανάφλεξης με ηλεκτρική περιδίνηση (Electro-Spinning Combustion) και με τη μέθοδο ηλεκτρικού τόξου (Ark Spark). Μελετήθηκε ακόμη μία διασπορά νανοσφαιριδίων Cu, που παρασκευάστηκε από τη Meliorum Technologies, U.S.A.

Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και το διαμάντι, το οποίο εμφανίζει θερμική αγωγιμότητα 2300 W/m/K σε θερμοκρασία δωματίου [CRC (1987)]. Συνεπώς, κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν νανοσφαιρίδια διαμαντιού (νανοδιαμάντια) ως ασυνεχής φάση για την παρασκευή νανορευστών. Η εταιρία MER Corporation, U.S.A., ήταν ο προμηθευτής των νανοδιαμαντιών, τα οποία παρασκευάστηκαν με μέθοδο που δεν μπορεί να δημοσιευτεί.

Άλλη μία ένωση που επιλέχθηκε είναι το SiC, καθώς συνδυάζει τα δύο τετρασθενή στοιχεία που απαντώνται με τη μεγαλύτερη συχνότητα στη φύση και βρίσκει αρκετές εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Τα νανοσωματίδια SiC παρασκευάστηκαν από την εταιρία MER Corporation, U.S.A. με μέθοδο ανάλογη με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των νανοδιαμαντιών.

Μετά την επιλογή του είδους των νανοσφαιριδίων που θα χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή των νανορευστών και την παραγωγή τους, ήταν απαραίτητο να γίνει ο χαρακτηρισμός τους. Πριν από τη διασπορά των νανοσωματιδίων στο συνεχές μέσο έπρεπε να μελετηθούν τα δομικά χαρακτηριστικά τους, ώστε να γίνουν γνωστές οι διαστάσεις και η μορφή τους. Οι πληροφορίες αυτές ήταν αναγκαίες για την αξιολόγηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, η οποία μετρήθηκε στη συνέχεια με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση. Για τη μελέτη των δομικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων επιλέχθηκαν ως καταλληλότερες μέθοδοι η ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητας (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM) και η συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία (Conventional Transmission Electron Microscopy, C-TEM).

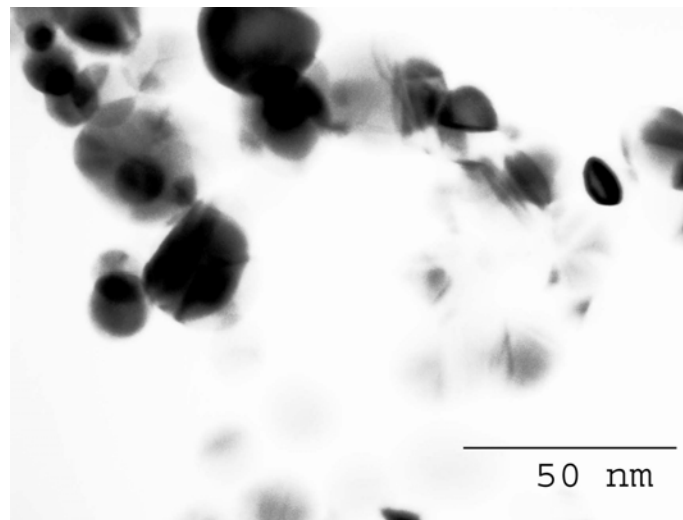
Στην περίπτωση των δειγμάτων νανοσωματιδίων χαλκού, τα δείγματα αποτέθηκαν σε φορέα και στη συνέχεια εξετάστηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις τα δείγματα προετοιμάστηκαν με δύο τρόπους: α) απλώς επικολλήθηκαν σε πλέγμα χαλκού και β) διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό και αποτέθηκαν σε άμορφο, διαφανές, οργανικό υμένιο. Τονίζεται ότι και οι δύο τρόποι έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα, αλλά με το δεύτερο τρόπο κατανέμονται καλύτερα τα σωματίδια στην περιοχή παρατήρησης.

4.1.1 Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων Cu

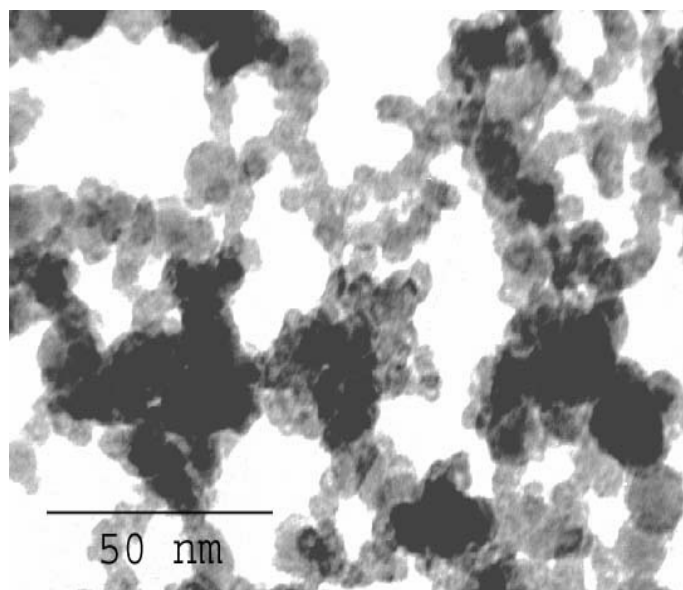
Όπως συζητήθηκε, τα νανοσωματίδια χαλκού της MER Corporation, U.S.A., παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ανάφλεξης με ηλεκτρική περιδίνηση (Electro-Spinning Combustion) και με τη μέθοδο ηλεκτρικού τόξου (ark spark). Παρατίθενται για κάθε μέθοδο χαρακτηριστικές εικόνες που λήφθηκαν με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM, JEM Model 2010 at 200 kV).

Από τη μελέτη μίας σειράς φωτογραφιών, όπως αυτές των εικόνων 4.1 και 4.2, εξάγονται συμπεράσματα για τα δομικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων Cu. Τα σωματίδια που παράχθηκαν είναι περίπου σφαιρικά και στις δύο περιπτώσεις, αλλά πιο κοντά στο σφαιρικό σχήμα είναι αυτά της μεθόδου του ηλεκτρικού τόξου. Τα νανοσφαιρίδια της πρώτης μεθόδου είχαν μέση διάμετρο περίπου 25 nm, ενώ αυτά της δεύτερης μεθόδου εμφάνισαν μικρότερη μέση διάμετρο, της τάξης των 10 nm. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν συσσωματώματα με ισοδύναμη διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm που σχημάτιζαν πλέγμα (Εικ. 4.2). Συνεπώς, είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι και για τις δύο

μεθόδους τα νανοςωματίδια Cu ήταν σφαίρες με μέση ισοδύναμη διάμετρο της τάξης των 25 nm.



Εικόνα 4.1 Τυπική εικόνα HR-TEM νανοςωματιδίων Cu που παράχθηκαν με ανάφλεξη με ηλεκτρική περιδίνηση (Electro-Spinning Combustion).



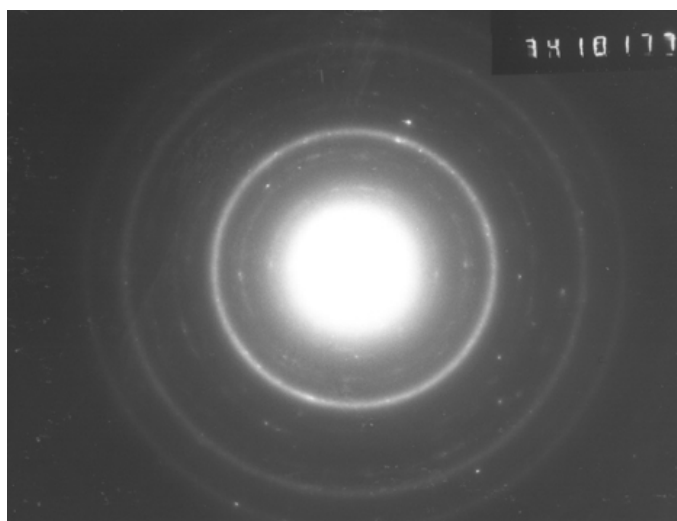
Εικόνα 4.2 Τυπική εικόνα HR-TEM νανοςωματιδίων Cu που παράχθηκαν με τη μέθοδο ηλεκτρικού τόξου (Ark Spark).

Σημειώνεται ότι τα νανοσφαιρίδια που μελετήθηκαν με την HR-TEM χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων που περιγράφεται παρακάτω (ενότητα 4.2).

Επιπλέον, αγοράστηκε ένα έτοιμο υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων Cu από την Meliorum Technologies U.S.A. Για τις νανοδομές αυτές υπήρξε πληροφόρηση από την κατασκευάστρια εταιρία ότι η μέση διάμετρος ήταν μικρότερη των 10 nm. Δεν ήταν δυνατό να απομονωθούν τα νανοσφαιρίδια, για να μετρηθούν και να επαληθευθούν οι διαστάσεις τους. Επομένως, για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα στοιχεία που δόθηκαν από τον προμηθευτή του δείγματος.

4.1.2 Χαρακτηρισμός Νανοδιαμαντιών

Η εξέταση της σκόνης των νανοδιαμαντιών που μελετήθηκαν έδωσε τυπικές εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων (Selected Area Diffraction, SAD) που αποδεικνύουν την ύπαρξη της συγκεκριμένου υλικού (Εικ. 4.3). Σημειώνεται ότι το προς εξέταση δείγμα προήλθε μετά από ανάκτηση των νανοδιαμαντιών από υδατικό αιώρημα με δωδεκυλο-θειικό νάτριο, όπως περιγράφεται παρακάτω (ενότητα 4.2.1.2). Το αποτέλεσμα ήταν να υπάρχουν επιπλέον κηλίδες στις εικόνες περίθλασης, οι οποίες δεν μπορούν να αποδοθούν σε κάποια αναμενόμενη μορφή άνθρακα. Είναι πιθανό να πρόκειται για κατάλοιπα της επιφανειοδραστικής ουσίας ή της διαδικασίας ανάκτησης.

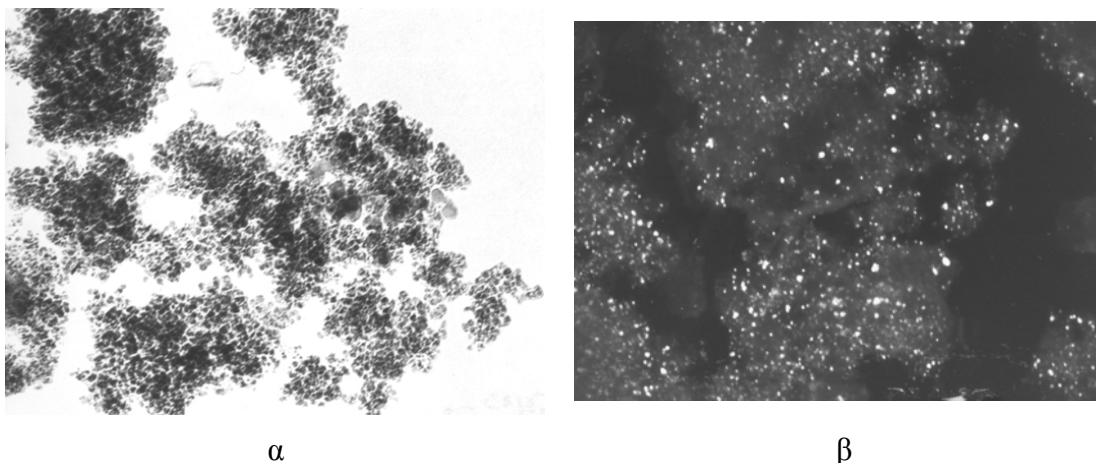


Εικόνα 4.3 Τυπική εικόνα SAD νανοδιαμαντιών.

Για την εξαγωγή των δομικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, στην περίπτωση των νανοκρυστάλλων διαμαντιού, μελετήθηκαν εικόνες τόσο φωτεινού (Bright Field, BF), όσο και σκοτεινού πεδίου (Dark Field, DF) με την τεχνική SEM (JEOL Model 120CX at 100

kV), για την καλύτερη εκτίμηση των διαστάσεών τους (Εικ. 4.4). Οι κρυσταλλίτες στην πλειοψηφία τους (~80%) είχαν διαμέτρους από 3 nm ως 6 nm, με μέση τιμή τα 4.7 nm. Το υπόλοιπο ποσοστό του δείγματος (~20%) εμφάνισε διαμέτρους από 7 nm ως 12 nm.

Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι τα κύρια χαρακτηριστικά των νανοδιαμαντιών ήταν οι μικρές διαστάσεις των κρυσταλλιτών, η ομοιογένεια του δείγματος και η στενή κατανομή των διαμέτρων των σφαιρικών νανοσωματιδίων.

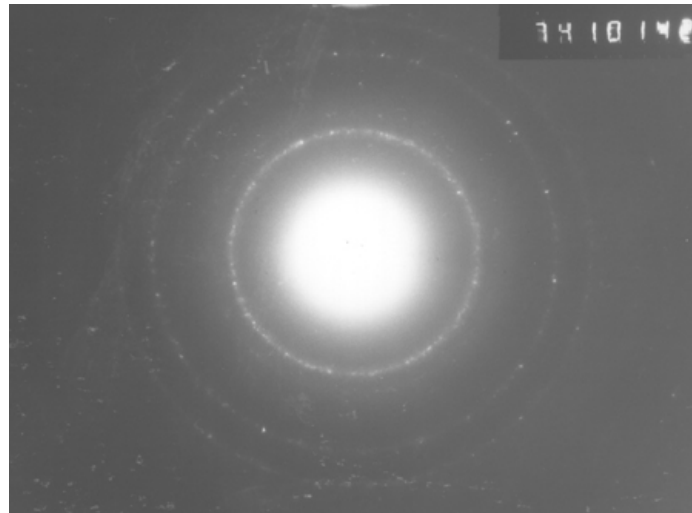


Εικόνα 4.4 Τυπικές εικόνες C-TEM νανοδιαμαντιών: α) φωτεινού πεδίου (BF), β) σκοτεινού πεδίου (DF).

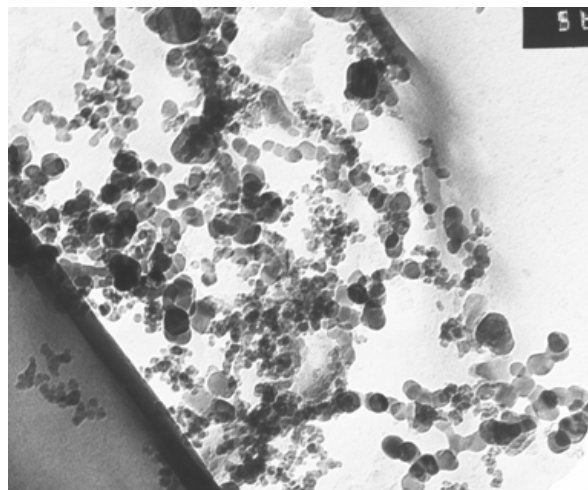
4.1.3 Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων SiC

Τα νανοσωματίδια SiC έδωσαν εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων (SAD) όπου παρατηρήθηκαν κυκλικοί δακτύλιοι διακριτών κηλίδων που πιστοποιούν ότι πρόκειται για πολυκρυσταλλικό υλικό χωρίς προτιμητέα διεύθυνση συνανάπτυξης των κρυσταλλιτών (Εικ. 4.5).

Από τη μελέτη εικόνων φωτεινού (Εικ. 4.6) και σκοτεινού πεδίου προέκυψε ότι τα σωματίδια έχουν διαμέτρους από 6 nm ως 48 nm, με μέση τιμή διαστάσεων τα 25 nm. Παρατηρήθηκαν περίπου σφαιρικά σωματίδια. Το χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου δείγματος είναι ότι υπάρχει ευρύτερη κατανομή των διαστάσεων, σε σχέση με αυτή που εμφάνισαν τα νανοδιαμάντια.



Εικόνα 4.5 Τυπική εικόνα SAD νανοσωματιδίων SiC.



Εικόνα 4.6 Τυπική εικόνα C-TEM νανοσωματιδίων SiC.

4.2 Παρασκευή Νανορευστών Με Αιωρούμενα Νανοςφαιρίδια

Όπως συζητήθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, για την παρασκευή των νανορευστών είναι απαραίτητο να διαμεριστεί η στερεή φάση, να διασπαρθεί και να παραμείνει σε αιώρηση. Αναφέρθηκε ήδη ότι υπάρχουν διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται από τις δραστηριοποιούμενες ερευνητικές ομάδες, με κύριες τις μεθόδους του ενός [Eastman J.A. *et al.* (2001), Zhu H.T. *et al.* (2004a), Zhu H.T. *et al.* (2004b)] και των δύο βημάτων [Assael M.J. *et al.* (2004a), Hong T.K. *et al.* (2005), Wang X. *et al.* (1999)]. Στη μέθοδο

του ενός βήματος γίνεται απευθείας συμπύκνωση των μεταλλικών ατμών σε νανοσωματίδια, όταν αυτοί έρχονται σε επαφή με τη ρέουσα συνεχή φάση. Εναλλακτικά παράγονται νανορευστά από πιο πολύπλοκες ενώσεις, οι οποίες με ακτινοβολία μικροκυμάτων οδηγούνται στην παραγωγή νανοσωματιδίων και τη διασπορά τους σε συνεχές μέσο. Η μέθοδος των δύο βημάτων περιλαμβάνει αρχικά την παραγωγή των σφαιρικών νανοσωματιδίων και έπειτα τη διασπορά και τη σταθεροποίησή τους στο συνεχές μέσο. Για τη διατήρηση των νανοσωματιδίων σε αιώρηση μπορεί να γίνει: 1) προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας (αιωρηματοποιητή), 2) ομοιογενοποίηση με υπερηχητική ανάδευση ή, 3) ρύθμιση του pH. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να εφαρμοστεί η δεύτερη μέθοδος για την παρασκευή μίας κατηγορίας δειγμάτων. Εναλλακτικά, συνδυάστηκε η πρώτη μέθοδος σταθεροποίησης με τη δεύτερη, για να ληφθούν καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά τη σταθερότητα των αιωρημάτων.

Σημειώνεται ότι για την παρασκευή των νανορευστών έγιναν δοκιμές που αφορούσαν στην εύρεση της βέλτιστης επιφανειοδραστικής ουσίας και της συγκέντρωσής της, καθώς και στον προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου υπερηχητικής ομοιογενοποίησης. Στα πλαίσια της διατριβής προετοιμάστηκαν αιωρήματα με διαφορετικές ενώσεις που υποβοηθούν τη διασπορά των νανοδομών. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση της διάρκειας της ομοιογενοποίησης με υπερήχους στη σταθερότητα και τη δομή των δειγμάτων. Κατά τη λήψη των μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας ήταν δυνατό να ελεγχθεί αν είχε ξεκινήσει η δημιουργία ιζήματος. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν παρέμεναν σταθερά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και δεν παρουσιαζόταν καθίζηση.

Κρίνεται σκόπιμο να διαχωριστούν τα συστήματα νανορευστών που μελετήθηκαν, ανάλογα με το αν περιείχαν ή όχι αιωρηματοποιητή. Τα σφαιρικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ως ασυνεχής φάση ήταν Cu, SiC και νανοδιαμάντια.

4.2.1 Παρασκευή Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων Χωρίς Επιφανειοδραστικό

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν νανορευστά, τα οποία παρασκευάστηκαν προσθέτοντας τα νανοσφαιρίδια στη συνεχή φάση, χωρίς την προσθήκη κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν αιωρήματα περίπου σφαιρικών νανοσωματιδίων Cu σε αιθυλενογλυκόλη και λάδι για διεργασίες μεταφοράς θερμότητας (TKO-19 Ultra), καθώς και αιωρήματα νανοδιαμαντιών (διαμάντια με διαμέτρους μερικών νανομέτρων) σε προπανοδιόλη-1,2.

4.2.1.1 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu Χωρίς Επιφανειοδραστικό

Όπως αναφέρθηκε, ο χαλκός προτιμήθηκε να χρησιμοποιηθεί ως διασπαρμένη φάση για την παρασκευή νανορευστών, λόγω της συχνής χρήσης του σε βιομηχανικές εφαρμογές και της υψηλής θερμικής του αγωγιμότητας. Επόμενο βήμα ήταν η επιλογή της συνεχούς φάσης, όπου θα αιωρούνταν τα νανοσφαιρίδια. Σημειώνεται ότι η αιθυλενογλυκόλη βρίσκει εφαρμογές σε διεργασίες όπου απαιτείται μεταφορά θερμότητας, αλλά και ως αντιψυκτικό μέσο. Επιπλέον, θεωρήθηκε χρήσιμο να γίνουν δοκιμές με ένα λάδι που απαντάται σε βιομηχανικές εφαρμογές (TKO-19 Ultra). Δεδομένου ότι τα παραπάνω ρευστά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από πρακτικής πλευράς, κρίθηκε σκόπιμο να αποτελέσουν τη συνεχή φάση για τα νανορευστά που προετοιμάστηκαν.

Επισημαίνεται ότι τα νανοσωματίδια χαλκού παράχθηκαν από τη MER Corporation, U.S.A. Η ίδια εταιρία προμήθευσε την αιθυλενογλυκόλη και το λάδι TKO-19 Ultra που χρησιμοποιήθηκε.

Στη συνέχεια, τα νανοσφαιρίδια έπρεπε να διασπαρθούν στο συνεχές μέσο και να διατηρηθούν σε αιώρηση, τουλάχιστον για όσο χρόνο διαρκούσαν οι πειραματικές μετρήσεις. Για το σκοπό αυτό, μετά την ανάμιξη των συστατικών των νανορευστών, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ομοιογενοποίηση με υπερήχους (Bandelin Electronics, Model HD 2200). Τα δείγματα αιθυλενογλυκόλης με Cu ομοιογενοποιήθηκαν για 60 min, όπως και αυτά του TKO-19 Ultra με τον Cu. Μετά από την κατεργασία αυτή παρέμεναν σταθερά και ήταν δυνατό να μετρηθεί η θερμική τους αγωγιμότητα.

4.2.1.2 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών Χωρίς Επιφανειοδραστικό

Ένα ακόμη ρευστό που βρίσκει εφαρμογές σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας, αλλά και ως αντιψυκτικό είναι η προπανοδιόλη-1,2. Η παραπάνω ένωση, καθαρότητας 99% (GPR, BDH Ltd. U.K), αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή νανορευστών. Το ζητούμενο ήταν να διασπαρθούν νανοσφαιρίδια με μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με αυτή του χαλκού.

Επισημαίνεται ότι τα νανοδιαμάντια που χρησιμοποιήθηκαν, προήλθαν από ανάκτηση από ένα δείγμα με επιφανειοδραστική ουσία (Ενότητα 4.2.2). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε τα εξής στάδια. Αρχικά έγιναν τρεις διαδοχικές φυγοκεντρήσεις για 20 min στις 4500 rpm σε θερμοκρασία 16 °C με ενδιάμεσες ξηράνσεις και αιωρήσεις σε αιθανόλη (>98%). Ακολούθησαν 9 υπερφυγοκεντρήσεις στις 9500 rpm

για 10 min με διαδοχική επαναδιασπορά με υπερήχους σε αιθανόλη. Το δείγμα ξηράθηκε στους 60 °C για 12 h. Μετά προστέθηκε απεσταγμένο νερό στα νανοδιαμάντια και έγινε μηχανική ανάμιξη. Το μίγμα αφέθηκε μέχρι να σχηματιστεί ίζημα και αφαιρέθηκε το υπερκείμενο υγρό. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 12 φορές και το στερεό που απέμεινε ξηράθηκε στους 60 °C για 12 h.

Μετά την ανάκτηση των νανοσωματιδίων και την ανάμιξη με την προπανοδιόλη-1,2, το μίγμα με τα νανοδιαμάντια (0.4 vol %) δονήθηκε με υπερήχους επί 30 min, χωρίς όμως να προκύψει σταθερό αιώρημα. Σημειώνεται ότι κατά την υπερηχητική ομοιογενοποίηση το δείγμα ψύχεται συνεχώς εξωτερικά, με μανδύα νερού. Ωστόσο, η θερμοκρασία του μπορεί να ανέβει μέχρι τους 50 °C. Στη θερμοκρασία αυτή η προπανοδιόλη-1,2 εξατμίζεται με γρήγορο ρυθμό, μεταβάλλοντας τη σύσταση του δείγματος με το χρόνο. Έτσι, το συγκεκριμένο αιώρημα δεν υποβλήθηκε σε περαιτέρω υπερηχητική δόνηση, για να σταθεροποιηθεί και δε μετρήθηκε η θερμική του αγωγιμότητα.

Όπως περιγράφηκε, τα αιωρήματα αυτής της κατηγορίας παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας τα νανοσφαιρίδια με το συνεχές μέσο και αναδεύοντας με υπερήχους το δείγμα που προέκυπτε. Τα νανορευστά που προετοιμάστηκαν με αυτόν τον τρόπο είχαν χαμηλή περιεκτικότητα σε Cu (< 0.5 vol %) και παρουσίασαν αντίστοιχα μικρή αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τη συνεχή φάση, όπως συζητείται σε επόμενο κεφάλαιο. Κρίθηκε, λοιπόν, σκόπιμο να προστεθεί μικρή ποσότητα ενός ηλεκτρολύτη, για τη διευκόλυνση της διασποράς και της σταθεροποίησης των δειγμάτων.

4.2.2 Παρασκευή Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων Με Επιφανειοδραστικό

Στη δεύτερη κατηγορία αιωρημάτων νανοσφαιριδίων ανήκουν μίγματα, στα οποία έχει προστεθεί επιφανειοδραστική ουσία. Ανάμεσα στα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν αιωρήματα νανοσωματιδίων Cu σε αιθυλενογλυκόλη με προσθήκη θειογλυκολικού οξέος καθαρότητας >98 % (Fluka). Επιπλέον, παρασκευάστηκαν υδάτινες διασπορές νανοδιαμαντιών με δωδέκυλο-θειικό νάτριο (SDS), καθώς και νανοδιαμαντιών με το εμπορικά διαθέσιμο επιφανειοδραστικό Nanospense AQ της NanoLab, U.S.A και της Meliorum Technologies, U.S.A. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων ήταν υψηλής καθαρότητας (Riedel de Haën, CHROMASOLV[®] Plus, for HPLC). Τέλος, έγιναν δοκιμές με αιωρήματα SiC σε νερό, παρουσία δωδέκυλο-θειικού νατρίου.

4.2.2.1 Αιωρήματα Νανosphαιριδίων Cu Με Θειογλυκολικό Οξύ

Αρχικά θεωρήθηκε σκόπιμο να προστεθεί κάποια ουσία στα αιωρήματα με χαλκό, δεδομένου ότι αυτά θέτουν ισχυρή υποψηφιότητα για βιομηχανικές εφαρμογές. Σκοπός ήταν να επιτευχθεί μεγαλύτερη σταθερότητα των δειγμάτων, κάτι που θα είναι απαραίτητο για τη χρήση των νανορευστών σε μεγάλη κλίμακα (συστήματα ψύξης, κλιματισμού, θέρμανσης για βιομηχανικές και οικιακές εφαρμογές, στα αυτοκίνητα κλπ.). Ως πρόσθετη ουσία επιλέχθηκε το θειογλυκολικό οξύ ($\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$), το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία από την ερευνητική ομάδα στα εργαστήρια της Argonne, U.S.A. Για την ομοιογενοποίηση των δειγμάτων έγινε ανάμιξη των συστατικών με υπερήχους (Bandelin Electronics, Model HD 2200) για 60 min. Προετοιμάστηκαν δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cu (0.0112 ως 1.1235 vol %) και θειογλυκολικού οξέος (0.01 ως 1 mass %), για να μελετηθεί η επίδραση των παραγόντων αυτών στη θερμική αγωγιμότητα.

Η σταθερότητα των μιγμάτων που παράχθηκαν δεν ήταν ικανοποιητική για βιομηχανικές εφαρμογές, ωστόσο τα δείγματα παρέμεναν σε αιώρηση όσο χρειαζόταν, για να ληφθούν οι μετρήσεις. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα δεν ήταν τα αναμενόμενα, λόγω μόλυνσης των νανορευστών. Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στο έκτο κεφάλαιο.

4.2.2.2 Αιωρήματα Νανosphαιριδίων Cu Με εμπορικό επιφανειοδραστικό

Σημειώνεται ότι η εταιρία Meliorum Technologies, U.S.A., παρασκεύασε για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης υδατική διασπορά νανοσωματιδίων χαλκού 0.56 vol % με μέση διάμετρο μικρότερη των 10 nm, με χρήση επιφανειοδραστικού. Δεν έγινε γνωστό ποια ουσία ή συνδυασμός ουσιών χρησιμοποιήθηκε. Η μόνη πληροφόρηση από την κατασκευάστρια εταιρία ήταν ότι το κύριο μέρος του αιωρηματοποιητή αποτελούνταν από ηλεκτρολύτη με ανθρακική αλυσίδα περίπου 16 ατόμων άνθρακα. Όπως συζητείται και στο έκτο κεφάλαιο, δεν ήταν δυνατή η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του συγκεκριμένου δείγματος.

4.2.2.3 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών Με Δωδεκυλο-θειικό Νάτριο (SDS)

Σημειώνεται ότι η αποτυχία παρασκευής σταθερού αιωρήματος νανοδιαμαντιών σε προπανοδιόλη-1,2 με υπερηχητική ομοιογενοποίηση οδήγησε στη δοκιμή παρασκευής

υδατικής διασποράς νανοδιαμαντιών με προσθήκη τασιενεργής ουσίας. Ως πρόσθετη ουσία επιλέχθηκε το δωδεκυλο-θειικό νάτριο (SDS), μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη ανιονική τασιενεργή ουσία, η οποία είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση με το τοξικό θειογλυκολικό οξύ (TGA). Το SDS χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία στην αιώρηση πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, όπως περιγράφεται σε επόμενο κεφάλαιο. Θεωρήθηκε ενδιαφέρον να μελετηθεί αν το ίδιο τασιενεργό μόριο μπορούσε να διατηρήσει σε αιώρηση δύο διαφορετικές μορφές άνθρακα. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά. Απαιτήθηκε πολύ μεγάλη ποσότητα SDS (45 mass %) και ομοιογενοποίηση με υπερήχους για 60 min, ώστε να παραχθεί ένα αιώρημα 0.3 vol % που θα παρέμενε σταθερό κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Τέλος, δεν παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα, σε σχέση με αυτή του καθαρού νερού, όπως αναμενόταν. Επισημαίνεται ότι, μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, κρίθηκε σκόπιμο να ανακτηθούν τα νανοδιαμάντια ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 4.2.1.2. Το ανακτηθέν στερεό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των αιωρημάτων που αναφέρονται στις ενότητες 4.2.1.2 και 4.2.2.5.

4.2.2.4 Αιωρήματα Νανوسفαιριδίων SiC Με Δωδεκυλο-θειικό Νάτριο (SDS)

Αντίστοιχη συμπεριφορά με τα αιωρήματα των νανοδιαμαντιών επέδειξε το καρβίδιο του πυριτίου, SiC. Έγινε δοκιμή αιώρησης νανوسفαιριδίων SiC σε νερό, με χρήση του SDS. Πάλι απαιτήθηκε μεγάλη συγκέντρωση τασιενεργού (40 mass %) και υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 60 min, ώστε να προκύψει ένα αιώρημα 0.2 vol % το οποίο παρέμενε σταθερό κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Τονίζεται ότι οι υδατικές διασπορές των νανوسفαιριδίων του SiC δεν επέδειξαν την απαιτούμενη σταθερότητα που θα τα καθιστούσε υποψήφια για ευρύτερες εφαρμογές. Επιπλέον, τα μίγματα δεν παρουσίασαν ικανοποιητική αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα, σε σχέση με αυτή του καθαρού νερού.

4.2.2.5 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών Με Nanospense AQ

Τα νανοδιαμάντια που ανακτήθηκαν με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 4.2.1.2 χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ενός ακόμη αιωρήματος, όπου η συνεχής φάση ήταν το νερό. Επιλέχθηκε πάλι αυτό το ρευστό, διότι απαντάται σε πολλές εφαρμογές μεταφοράς θερμότητας, αλλά και σε βιολογικά συστήματα. Στο σημείο αυτό θεωρήθηκε ενδιαφέρον να προστεθεί στο μίγμα ένα εμπορικά διαθέσιμο

επιφανειοδραστικό, το Nanospense AQ της NanoLab U.S.A., το οποίο διατίθεται για τη διασπορά πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα. Το ζητούμενο ήταν να ελεγχθεί αν το ίδιο προϊόν μπορεί να διατηρήσει σε αιώρηση δύο τόσο διαφορετικές μορφές άνθρακα. Μετά την ανάμιξη των συστατικών (0.4 vol % νανοδιαμάντια, 1.2 mass % Nanospense AQ) με την υδάτινη συνεχή φάση, το μίγμα υποβλήθηκε σε ομοιογενοποίηση με υπερήχους για 35 min. Το αποτέλεσμα ήταν η παρασκευή ενός αιωρήματος που παρέμενε σταθερό για όση ώρα διαρκούσε η πειραματική διαδικασία, άλλα όχι αρκετή, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ευρύτερες εφαρμογές. Η θερμική αγωγιμότητα που μετρήθηκε δεν ήταν υψηλή, όπως συζητείται στο έκτο κεφάλαιο.

Τα αιωρήματα αυτής της κατηγορίας παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας τα νανοσφαιρίδια με το συνεχές μέσο και την επιφανειοδραστική ουσία. Ακολουθούσε ομοιογενοποίηση με υπερήχους. Τα νανορευστά που προετοιμάστηκαν με αυτόν τον τρόπο δεν παρουσίασαν την αναμενόμενη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τη συνεχή φάση. Κρίθηκε, λοιπόν, σκόπιμο να παρασκευαστούν δείγματα όπου η διασπαρμένη φάση δε θα είχε σφαιρικό σχήμα και που θα παρουσίαζε υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Η προετοιμασία και ο χαρακτηρισμός των νανορευστών όπου η ασυνεχής φάση είναι νανοσωλήνες άνθρακα συζητείται στο επόμενο κεφάλαιο.

4.3 Χαρακτηρισμός Νανορευστών Με Αιωρούμενα Νανοσφαιρίδια

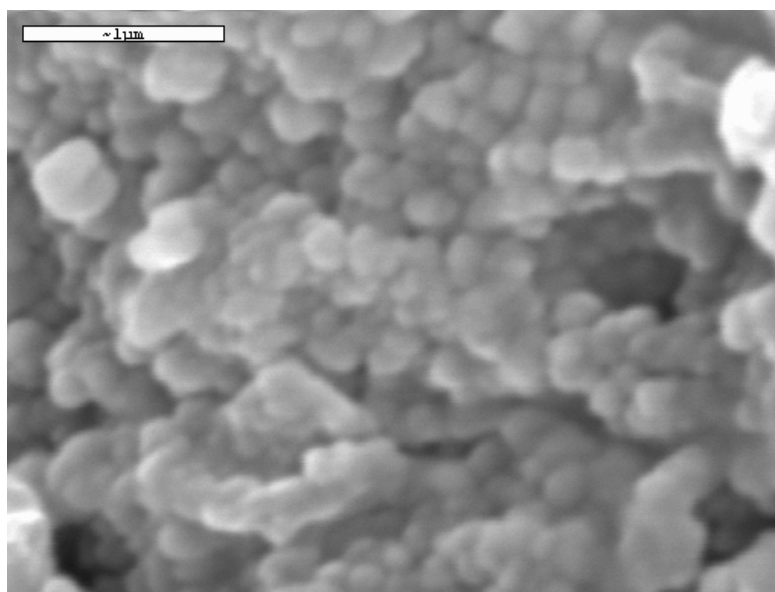
Μετά την παρασκευή των αιωρημάτων ήταν αναγκαίο να ακολουθήσει ο χαρακτηρισμός τους, για να προκύψουν πληροφορίες για τη μορφή των διασπορών. Τα αποτελέσματα ήταν απαραίτητα και για την αποτίμηση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας. Για τη μελέτη της μορφής των νανορευστών με αιωρούμενα νανοσφαιρίδια επιλέχθηκε η σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) Κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι λήφθηκαν πολλές φωτογραφίες για κάθε δείγμα σε διάφορες μεγεθύνσεις, για να σχηματιστεί μία ολοκληρωμένη εικόνα. Ωστόσο, παρατίθενται μόνο αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες για κάθε ομάδα αιωρημάτων που μελετήθηκε. Ακόλουθα έγιναν δοκιμές χρήσης φασματοσκοπικών τεχνικών, όπως η φασματοσκοπία Micro-Raman και η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).

4.3.1 Χαρακτηρισμός Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων Cu

Τα αιωρήματα νανοσωματιδίων χαλκού μελετήθηκαν αρχικά με την τεχνική της σαρωτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) για να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία τους. Τα προς εξέταση υλικά τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορείς, έγινε επίστρωση με κατάλληλο υλικό και μετρήθηκαν με το μικροσκόπιο (JOEL JSM-6300, 20keV). Σημειώνεται ότι οι διαστάσεις που μετρήθηκαν ήταν σε ορισμένες περιπτώσεις στα όρια των δυνατοτήτων της μεθόδου. Στη συνέχεια λήφθηκε φάσμα στην περιοχή του υπεριώδους–ορατού φωτός (UV–Vis). Για τη συγκεκριμένη κατηγορία δειγμάτων δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί η φασματοσκοπία Micro-Raman, λόγω του είδους της διασπαρμένης φάσης.

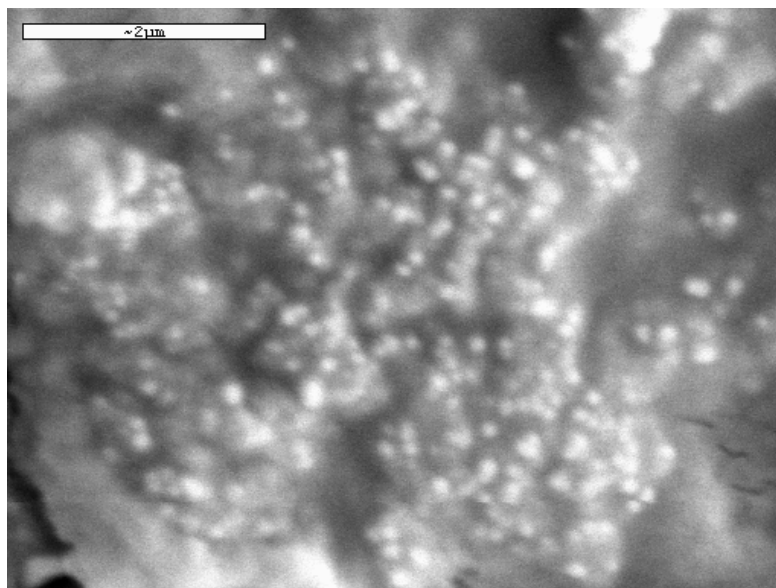
4.3.1.1 SEM για Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu

Κρίθηκε σκόπιμο να παρουσιαστούν αντιπροσωπευτικές εικόνες από δύο αιωρήματα Cu σε αιθυλενογλυκόλη. Το πρώτο δείγμα παρασκευάστηκε με διασπορά νανοσφαιριδίων που παράχθηκαν με τη μέθοδο ανάφλεξης με ηλεκτρική περιδίνηση (Electro-Spinning Combustion) στο συνεχές μέσο. Η εικόνα μεγεθύνθηκε 30,000 φορές και εμφανίστηκε ένα σχετικά ομοιογενές μίγμα (Εικ. 4.7). Οι διάμετροι των νανοσωματιδίων που κατέστη δυνατό να μετρηθούν ήταν περίπου 50 nm, συμφωνώντας με τις μετρήσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM).



Εικόνα 4.7 SEM: Αιώρημα 0.48 vol % Cu σε αιθυλενογλυκόλη, 60 min υπερηχητική ομοιογενοποίηση

Το δεύτερο δείγμα (Εικ. 4.8) προετοιμάστηκε διασπείροντας νανοςωματίδια που παράχθηκαν με τη μέθοδο ηλεκτρικού τόξου (Ark Spark) σε αιθυλενογλυκόλη, προσθέτονταςθειογλυκολικό οξύ (TGA). Η εικόνα μεγεθύνθηκε 18,000 φορές και αποκαλύφθηκε καλύτερη ομοιογένεια σε σχέση με το αιώρημα χωρίς επιφανειοδραστική ουσία. Επιπλέον, οι διάμετροι που μετρήθηκαν ήταν περίπου 50 nm, συμφωνώντας με τις μετρήσεις της HR-TEM για τα υπάρχοντα συσσωματώματα.

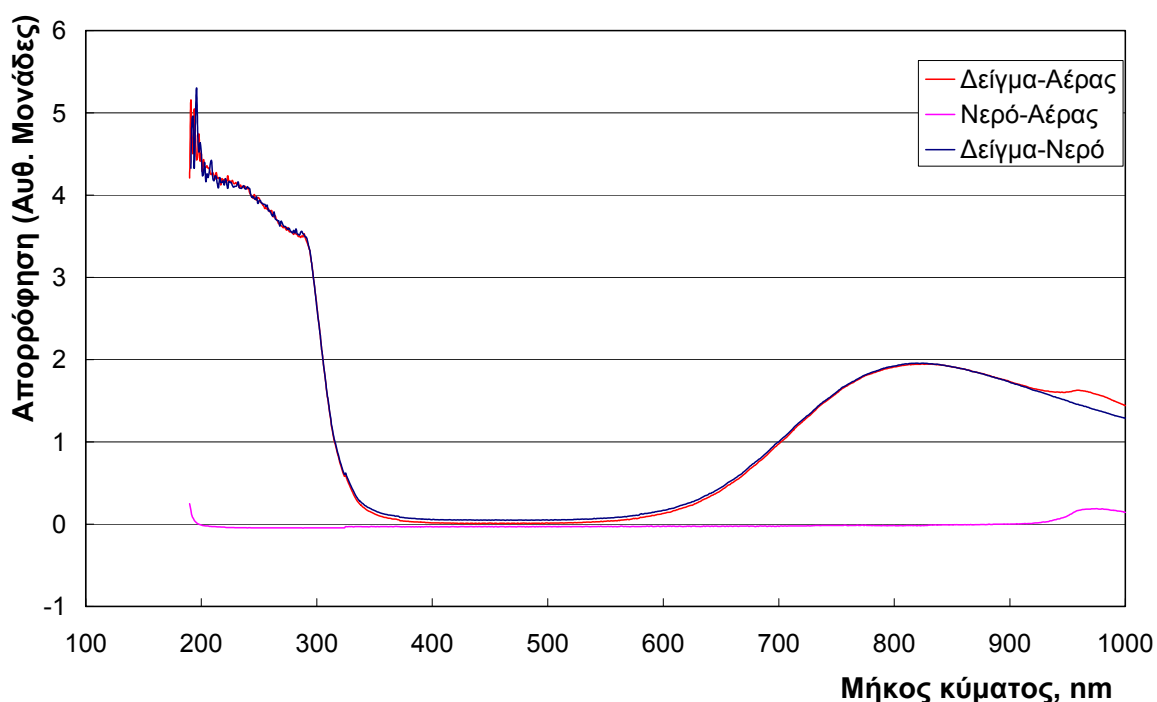


Εικόνα 4.8 SEM: Αιώρημα 0.12 vol % Cu, 0.03 mass % TGA σε αιθυλενογλυκόλη 60 min υπερηχητική ομοιογενοποίηση

4.3.1.2 Φασματοσκοπία UV-Vis για Αιωρήματα Νανοςφαιριδίων Cu

Σε μία προσπάθεια πληρέστερου χαρακτηρισμού των αιωρημάτων νανοςφαιριδίων χαλκού που παρασκευάστηκαν κατά παραγγελία από την εταιρία Meliorum Technologies, λήφθηκαν φάσματα στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φάσματος (UV-Vis).

Αρχικά λήφθηκε φάσμα του δείγματος στην κυψελίδα – δειγματοφορέα με αναφορά τον αέρα (Δείγμα-Αέρας). Στη συνέχεια λήφθηκε φάσμα μόνο της συνεχούς φάσης, του νερού, με αναφορά τον αέρα (Νερό-Αέρας). Τέλος λήφθηκε το φάσμα του δείγματος με αναφορά το νερό (Δείγμα-Νερό). Τα φάσματα παρατίθενται μαζί για να είναι δυνατή η σύγκρισή τους στην Εικόνα 4.9. Όπως είναι αναμενόμενο και εμφανές, η πρόσθεση του φάσματος (Νερό-Αέρας) με το (Δείγμα-Νερό), δίνουν το φάσμα (Δείγμα-Αέρας). Δυστυχώς δεν είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα για τη μορφή της επίδρασης του επιφανειοδραστικού στα νανοςωματίδια χαλκού.



Εικόνα 4.9 Φάσμα UV-Vis αιωρημάτων νανοσφαιριδίων Cu σε νερό.

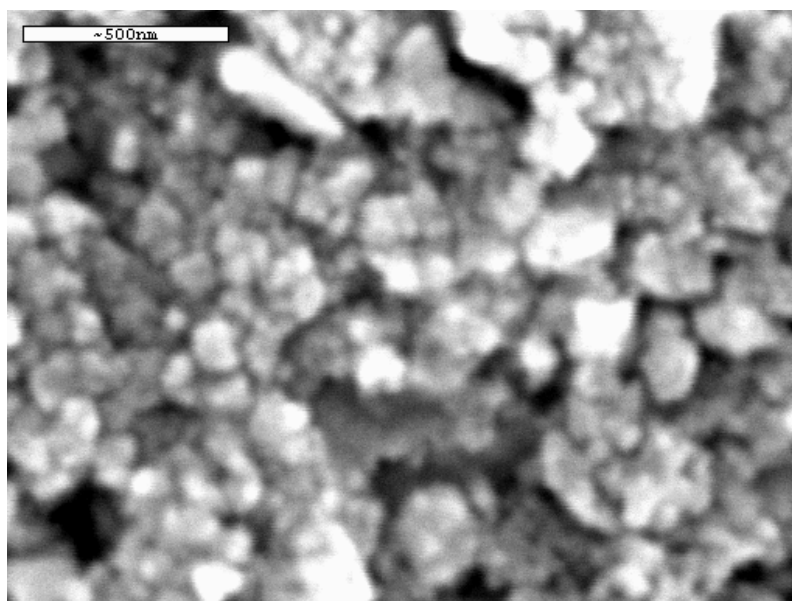
Ωστόσο, είναι δυνατή η παρατήρηση της ύπαρξης νανοσωματιδίων χαλκού, λόγω της απορρόφησης σε μικρά μήκη κύματος (<300 nm). Συναφές φαινόμενο έχει παρατηρηθεί από τους Sanchez-Ramires *et al.*, οι οποίοι παρασκεύασαν νανοσωματίδια Au/Cu και παρατήρησαν ανάλογη συμπεριφορά στο φάσμα, στα χαμηλά μήκη κύματος [Sanchez-Ramires J.F. *et al.* (2002)]. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί η κορυφή που εμφανίζεται μετά τα 700 nm. Οι Haram *et al.* παρατήρησαν παραπλήσια συμπεριφορά σε σωματίδια CuS και Cu₂S [Haram S.K. *et al.* (1996)]. Υπάρχει, λοιπόν, η ένδειξη ύπαρξης των νανοσωματιδίων χαλκού και πιθανώς κάποιας αλληλεπίδρασης με τη χρησιμοποιούμενη επιφανειοδραστική ουσία. Δεν είναι δυνατή η εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων και τα προκαταρκτικά αυτά αποτελέσματα δεν έδωσαν κίνητρο για περαιτέρω έρευνα. Υπενθυμίζεται ότι η πλήρης σύσταση του δείγματος δεν έγινε γνωστή από την παρασκευάστρια εταιρία και, με αυτόν τον περιορισμό, κρίθηκε ότι δε θα ήταν σκόπιμο να γίνει επιπρόσθετη διερεύνηση του ζητήματος.

4.3.2 Χαρακτηρισμός Αιωρημάτων Νανοδιαμαντιών

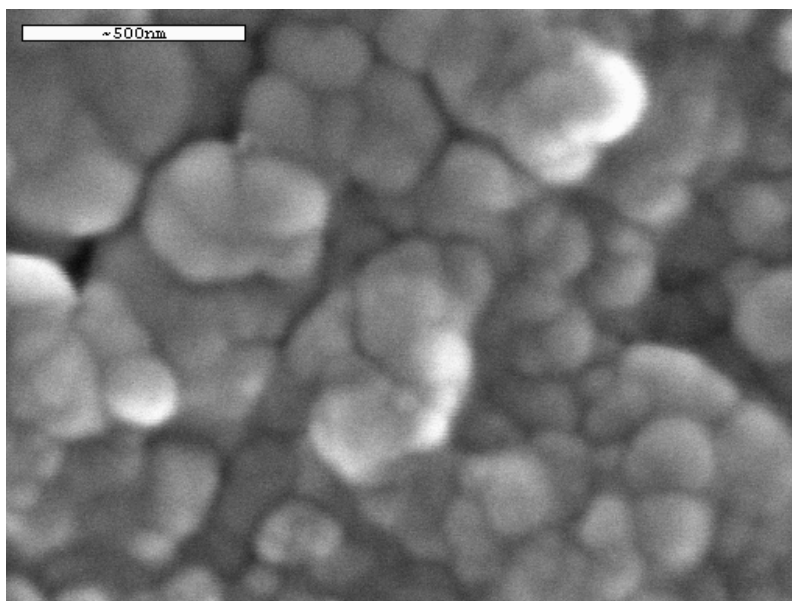
Τα αιωρήματα νανοδιαμαντιών εξετάστηκαν με το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) για να προκύψουν πληροφορίες για τη μορφολογία τους. Έγιναν δοκιμές λήψης φάσματος με τη μέθοδο Micro-Raman, αλλά δεν ήταν δυνατό, λόγω του ασθενούς σήματος που παρατηρήθηκε.

Θεωρήθηκε ενδιαφέρον να παρατεθούν εικόνες σαρωτικής μικροσκοπίας από δύο χαρακτηριστικά δείγματα, των οποίων η θερμική αγωγιμότητα ήταν δυνατό να μετρηθεί. Το αιώρημα νανοδιαμαντιών (ND) σε νερό με δωδεκυλο-θειικό νάτριο (SDS) είναι ομοιόμορφο σε όλη την έκτασή του (Εικ. 4.10). Η εικόνα μεγεθύνθηκε 60,000 φορές και ήταν δυνατό να διακριθούν σωματίδια με ελάχιστη διάμετρο 14 nm (προσεγγιστική τιμή λόγω μεγάλης μεγέθυνσης που χρησιμοποιήθηκε). Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα ευρήματα της HR-TEM αναφορικά με την ομοιογένεια του μίγματος και τις πολύ μικρές διαστάσεις των σωματιδίων.

Υπενθυμίζεται ότι τα νανοδιαμάντια του προαναφερθέντος αιωρήματος ανακτήθηκαν και διασπάρθηκαν ξανά σε νερό με τη βοήθεια του Nanosperse AQ (Εικ. 4.11). Το αιώρημα που προέκυψε εξετάστηκε στο SEM (μεγέθυνση 65,000 φορές) και εμφανίστηκε ένα ομοιογενές μίγμα όπου τα νανοσωματίδια παρέμεναν ενωμένα σε περίπου σφαιρικούς σχηματισμούς με διαμέτρους από 50 nm ως 200 nm. Συμπεραίνεται ότι η μορφή του πρώτου δείγματος ήταν περισσότερο επιθυμητή, λόγω του λεπτότερου διαμερισμού των νανοδιαμαντιών και της ομοιομορφίας της διασποράς.



Εικόνα 4.10 SEM: Αιώρημα 0.3 vol % ND, 45 mass % SDS σε νερό 60 min υπερηχητική ομοιογενοποίηση.

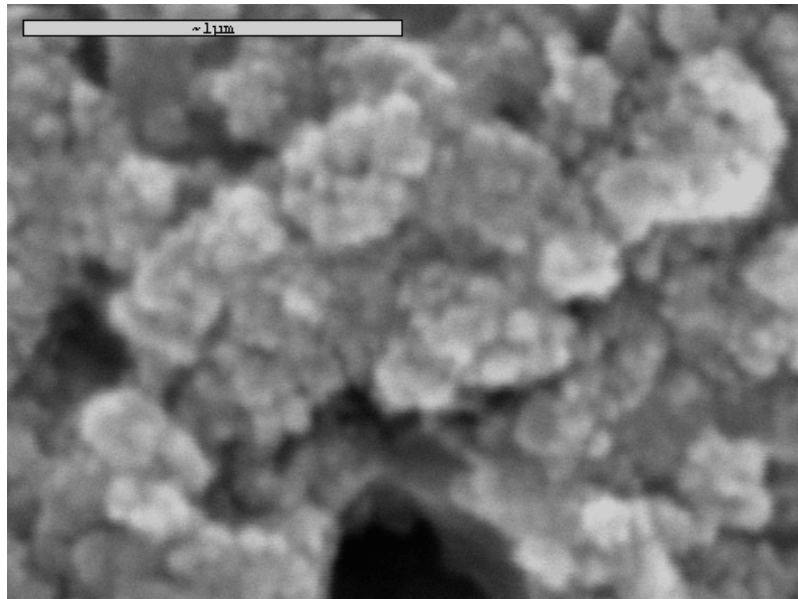


Εικόνα 4.11 SEM: Αιώρημα 0.39 % vol ND, 1.3 mass % Nanospense AQ σε νερό 35 min υπερηχητική ομοιογενοποίηση.

4.3.3 Χαρακτηρισμός Αιωρημάτων Νανosphαιριδίων SiC

Τα αιωρήματα νανosphαιριδίων SiC εξετάστηκαν επίσης με τη σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM). Εξ αιτίας της αποτυχίας λήψης φάσματος Micro-Raman στην περίπτωση των αιωρημάτων νανοδιαμαντιών, δεν έγιναν δοκιμές για τα συγκεκριμένα δείγματα, τα οποία εμφάνιζαν ανάλογη εικόνα.

Οι εικόνες του SEM έδειξαν ένα ομοιογενές δείγμα με ευρύτερη κατανομή διαμέτρων, σε σχέση με την αντίστοιχη υδατική διασπορά νανοδιαμαντιών με SDS. Όσον αφορά στην αποτίμηση των διαστάσεων των σχηματισμών που παρατηρήθηκαν, επισημαίνεται ότι αυτή προέκυψε μετά από εξέταση αρκετών φωτογραφιών σε διάφορες περιοχές του δείγματος και σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (μέχρι 90,000 φορές). Μία χαρακτηριστική φωτογραφία που προέκυψε έπειτα από μεγέθυνση της εικόνας κατά 55,000 φορές φαίνεται παρακάτω (Εικ. 4.12). Σημειώνεται ότι εντοπίστηκαν περίπου σφαιρικές διαμορφώσεις με διαμέτρους από 18 nm ως 80 nm, με επικρατέστερο μέγεθος τα 27 nm. Είναι αξιοπρόσεκτη η συμφωνία των αποτελεσμάτων του SEM με τις αντίστοιχες μετρήσεις του HR-TEM, ακόμη και μετά τη διασπορά των νανοσωματιδίων με τη χρήση υπερήχων και επιφανειοδραστικής ουσίας.



Εικόνα 4.12 SEM: Αιώρημα 0.19 vol % νανο-SiC, 40 mass % SDS σε νερό
60 min υπερηχητική ομοιογενοποίηση.

Κλείνοντας, τονίζεται για μία ακόμη φορά ότι ήταν απαραίτητο να συλλεχθούν οι πληροφορίες για τις διαστάσεις και τη μορφολογία, τόσο των νανοδομών, όσο και των αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν. Οι μετρήσεις αυτές ήταν αναγκαίες, για να ξεκινήσει η μελέτη των νανορευστών και για να είναι δυνατή η αποτίμηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας, οι οποίες παρουσιάζονται στο έκτο κεφάλαιο. Σημειώνεται ότι αντίστοιχοι τρόποι ακολουθήθηκαν στην περίπτωση των δειγμάτων με νανοσωλήνες άνθρακα για το χαρακτηρισμό των πρώτων υλών, την προετοιμασία των δειγμάτων και το χαρακτηρισμό των αιωρημάτων που προέκυψαν. Τα προαναφερθέντα αναλύονται στο ακόλουθο κεφάλαιο.

4.4 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 4^{ου} κεφαλαίου

Όσα συζητήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο φαίνονται στους παρακάτω συγκεντρωτικούς πίνακες. Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται τα αποτελέσματα για το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων. Τα νανορευστά που παρασκευάστηκαν με τα χαρακτηριστικά τους παρατίθενται στον Πίνακα 4.2.

Συνοψίζοντας, τα νανοσφαιρίδια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν καλή ομοιογένεια, ικανοποιητική σφαιρικότητα και καθαρότητα. Στο δείγμα του Cu ήταν δυνατό να διακριθούν συσσωματώματα, τα οποία ενώνονταν σε δακτυλιοειδείς σχηματισμούς. Τα

σωματίδια SiC ήταν ομοιογενή, αν και παρατηρήθηκε μεγάλο εύρος διαμέτρων. Τα νανοδιαμάντια είχαν σημαντικά μικρότερη διάμετρο, αν και μέρος του υλικού είχε μεγαλύτερες διαμέτρους. Το δείγμα χαρακτηριζόταν από την καθαρή κρυσταλλική δομή των νανοδιαμαντιών.

Πίνακας 4.1 Χαρακτηρισμός Νανοσφαιριδίων.

Νανοσφαιρίδια	Διάμετρος d_{mean}	Σφαιρικότητα	Ομοιογένεια	Σχόλια
Cu	25 nm	Πολύ καλή	Καλή	Παρουσία συσσωματωμάτων
SiC	25 nm	Καλή	Καλή	Μεγάλο εύρος διαμέτρων
Διαμάντια	4.7 nm	Πολύ καλή	Καλή	Περίπου 20% του υλικού με μεγαλύτερες διαμέτρους

Πίνακας 4.2 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων

Διασπαρμένη φάση	Συνεχές μέσο	Επιφανειοδραστικό	Σταθερότητα
Cu, 0.0006 ως 0.48 vol %	Αιθυλενογλυκόλη	-	Αρκετά καλή
Cu, < 0.12 vol %	Αιθυλενογλυκόλη	TGA, 0.01 – 1 mass %	Αρκετά καλή
Cu 0.56 vol %	Νερό	Meliorum Technologies	Πολύ καλή
Διαμάντια 0.3 vol %	Νερό	SDS 45 mass %	Όχι καλή
Διαμάντια 0.4 vol %	Νερό	Nanosperse 1.2 mass %	Όχι καλή
Διαμάντια 0.4 vol %	Προπανοδιόλη-1,2	-	Καθόλου
SiC 0.2 vol %	Νερό	SDS 40 mass %	Όχι καλή

Όπως αναφέρθηκε στις Ενότητες 4.2 και 4.3, τα νανοσφαιρίδια χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανορευστών. Τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους μελετήθηκαν με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μεθόδους. Τα αιωρήματα Cu και νανοδιαμαντιών που προετοιμάστηκαν χωρίς την προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας, παρά μόνο με υπερηχητική ανάδευση, δεν παρουσίασαν ικανοποιητική σταθερότητα. Αυτή η παρατήρηση έδωσε το έναυσμα για την παρασκευή νανορευστών με την προσθήκη ουσιών που δρουν ως σταθεροποιητές. Το θειογλυκολικό οξύ δεν έδωσε ικανοποιητικά

αποτελέσματα, καθώς προκλήθηκε μόλυνση του δείγματος, όπως συζητείται στο 6^ο Κεφάλαιο. Το νανορευστό που προετοιμάστηκε για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας από την Meliorum Technologies ήταν ιδιαίτερα σταθερό, αν και, όπως παρατίθεται στο 6^ο Κεφάλαιο, δεν ήταν δυνατή η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητάς του. Σημειώνεται ακόμη ότι για τα υδατικά αιωρήματα νανοδιαμαντιών και νανοσωματιδίων SiC απαιτήθηκε πολύ μεγάλη ποσότητα SDS (≥ 40 mass %), η οποία είχε ως αποτέλεσμα την όχι τόσο καλή σταθερότητα των δειγμάτων. Επιπλέον, η προσπάθεια που έγινε για την επαναδιασπορά των αναγεννημένων νανοδιαμαντιών σε νερό με το εμπορικά διατιθέμενο επιφανειοδραστικό Nanospense δεν απέφερε νανορευστό ικανοποιητικής σταθερότητας.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν ήταν κατάλληλα για την παρασκευή νανορευστών. Στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες προετοιμασίας αιωρημάτων, τα οποία δεν είχαν σε όλες τις περιπτώσεις ικανοποιητική σταθερότητα. Αυτή η φάση της μελέτης έδειξε, μεταξύ άλλων, ότι είναι προτιμότερη η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών για την προετοιμασία σταθερών δειγμάτων. Υπενθυμίζεται ότι σημαντικό στάδιο της εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών τόσο των νανοσωματιδίων, όσο και των αιωρημάτων τους με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές, που συζητήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο.

5

Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Νανορευστών με Νανοσωλήνες Άνθρακα

Στα πρώτα τρία κεφάλαια συζητήθηκαν ορισμένα γενικά στοιχεία για τα νανορευστά και ορισμένες ιδιότητές τους. Παρουσιάστηκε η θεωρία της μεθόδου του Θερμινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση και περιγράφηκε η νέα πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας απλών ρευστών και νανορευστών. Έγινε αναφορά στις εξισώσεις λειτουργίας που εφαρμόστηκαν και παρατέθηκε η μεθοδολογία υπολογισμού της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, μαζί με την εκτίμηση της ακρίβειας των πειραματικών μετρήσεων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφηκε ο χαρακτηρισμός των νανοσφαιριδίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αντίστοιχων νανορευστών, η μέθοδος παρασκευής των αιωρημάτων και ο χαρακτηρισμός των τελευταίων με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μεθόδους.

Σε αντιστοιχία με την προηγούμενη ενότητα, στο κεφάλαιο αυτό αρχικά παρατίθεται ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών (πολυστρωματικών και ολιγοστρωματικών σωλήνων άνθρακα) και ο τρόπος προετοιμασίας των αιωρημάτων των νανοσωλήνων άνθρακα. Στη συνέχεια γίνεται ο χαρακτηρισμός των νανορευστών που παρασκευάστηκαν. Σημειώνεται ότι για το χαρακτηρισμό τόσο των νανοσωλήνων, όσο και των αιωρημάτων τους, χρησιμοποιήθηκαν μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι.

5.1 Χαρακτηρισμός Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα

Το πρώτο βήμα για την παρασκευή νανορευστών ήταν και σε αυτήν την περίπτωση η επιλογή της διασπαρμένης ουσίας. Η επιστημονική κοινότητα έχει δείξει αξιοσημείωτο ενδιαφέρον για τους νανοσωλήνες άνθρακα, από την ανακάλυψή τους το 1991 από τον Iijima [Iijima S. (2002)] μέχρι σήμερα. Αποτελούν μία ιδιαίτερη κατηγορία υλικών, γιατί συνδυάζουν τις διαστάσεις της τάξης των νανομέτρων (διάμετρος σωλήνα) και αυτής των μικρομέτρων (μήκος σωλήνα). Αρκετές ερευνητικές ομάδες μελετούν τις ιδιότητές τους. Έχουν χαμηλή πυκνότητα, μεγάλη μηχανική αντοχή [Xie S. *et al.* (2000)] και υψηλή θερμική αγωγιμότητα (6,600 W/m/K για μονοστρωματικούς νανοσωλήνες και 2,000 W/m/K για πολυστρωματικούς νανοσωλήνες) [Berber S *et al.* (2000), Che J. *et al.* (2000)].

Στο σημείο αυτό πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ότι ο τελικός στόχος είναι η χρήση των νανορευστών σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας και στη βιομηχανία. Επομένως, το κόστος των πρώτων υλών έπρεπε να συνυπολογιστεί κατά την επιλογή τους. Αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι έχουν την απαιτούμενη υψηλή θερμική αγωγιμότητα (2000 W/m/K) [Chen C.F. (2001)], και είναι διαθέσιμοι σε χαμηλότερη τιμή, σε σχέση με τους μονοστρωματικούς και διστρωματικούς σωλήνες. Η εταιρία MER Corporation U.S.A. παρήγαγε τους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες που απαιτήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής με μία παραλλαγή της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμού (Chemical Vapor Deposition, CVD), με καταλυτική αποσύνθεση μίγματος φεροκενίου-ξυλολίου.

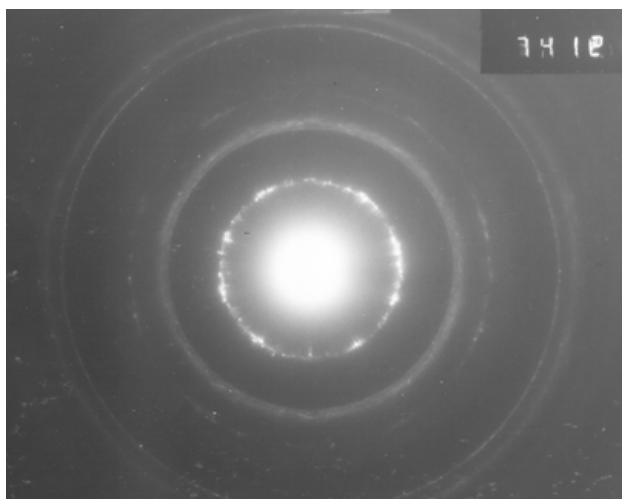
Ανάλογα με την περίπτωση των αιωρημάτων νανοσφαιριδίων, μετά την επιλογή του είδους των νανοσωλήνων που θα χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή των νανορευστών, ήταν απαραίτητο να γίνει ο χαρακτηρισμός τους. Μελετήθηκαν η σύσταση, τα δομικά χαρακτηριστικά τους, οι διαστάσεις και η μορφή τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM), συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία (C-TEM) και φασματοσκοπία Raman. Οι πληροφορίες που συγκεντρώθηκαν ήταν απαραίτητες για την αξιολόγηση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας των αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν στη συνέχεια.

5.1.1 TEM για Πολυστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

Τα δομικά χαρακτηριστικά των πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Multi-Walled Nanotubes, C-MWNT) μελετήθηκαν με την ηλεκτρονική μικροσκοπία

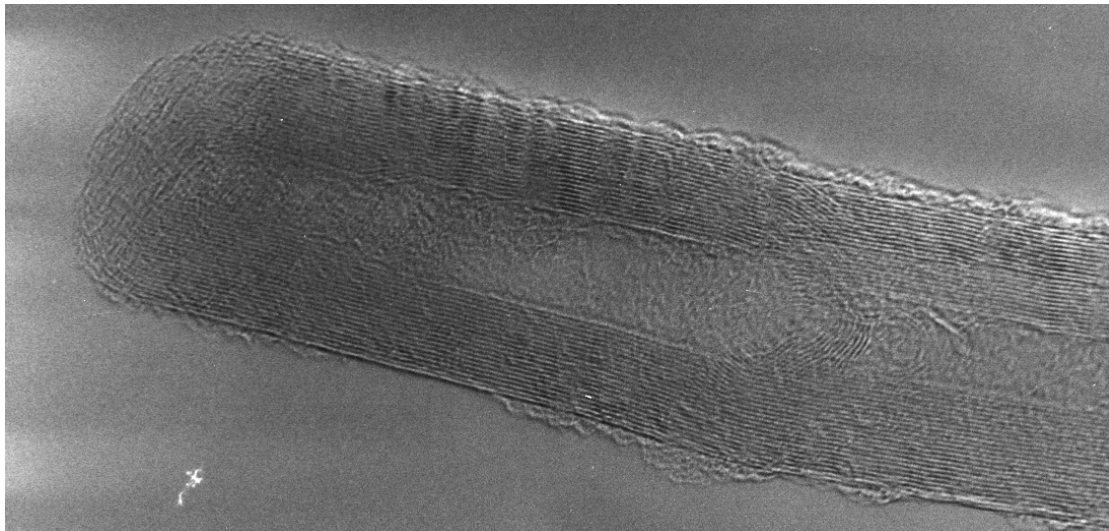
υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM, JEM Model 2010 at 200 kV) και με τη συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία (C-TEM, JEOL Model 120CX at 100 kV). Εξετάστηκαν δύο δείγματα νανοσωλήνων τα οποία έδωσαν παραπλήσια αποτελέσματα, αποδεικνύοντας ότι η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε από την κατασκευάστρια εταιρία MER Corporation U.S.A. είναι κατάλληλη για την παραγωγή C-MWNT σταθερής ποιότητας.

Η παρατήρηση της σκόνης των πολυστρωματικών νανοσωλήνων έδωσε τυπικές εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων (Selected Area Diffraction, SAD) που αποδεικνύουν την ύπαρξη του συγκεκριμένου υλικού. Στην Εικόνα 5.1 φαίνονται δακτύλιοι σε συμφωνία με τις σταθερές του γραφίτη και είναι έντονη η παρουσία διακριτών κηλίδων στην αντίστοιχη με την 002 ανάκλασή του, που επιβεβαιώνουν ότι οι νανοσωλήνες είναι πολυστρωματικοί.

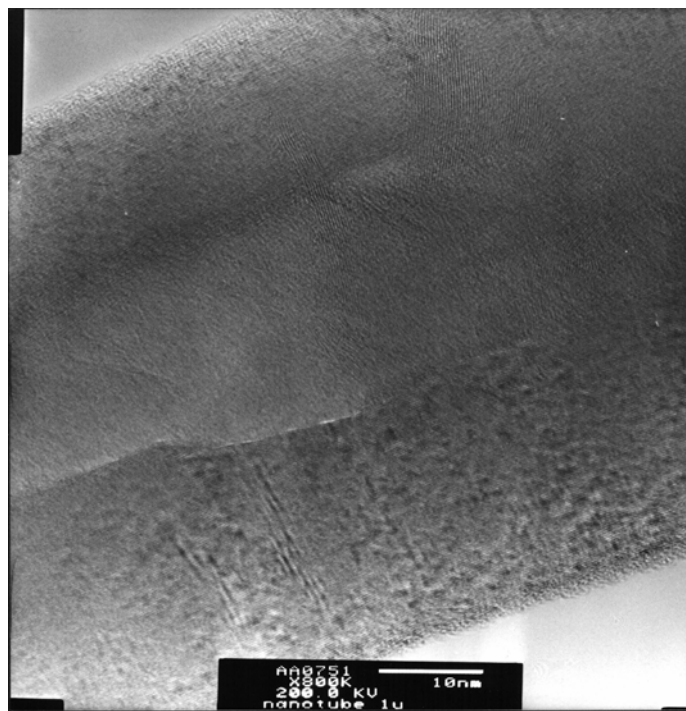


Εικόνα 5.1 Τυπική εικόνα SAD πολυστρωματικών νανοσωλήνων.

Σημειώνεται ότι λήφθηκαν δύο σειρές φωτογραφιών, όπως αυτές των εικόνων 5.2 και 5.3, από τις οποίες εξάγονται συμπεράσματα για τα δομικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Το μεγαλύτερο ποσοστό (>80 %) έχουν εξωτερικές διαμέτρους που κυμαίνονται από 100 ως 250 nm. Η μέση τιμή και για τα δύο δείγματα είναι 120 nm. Οι εσωτερικές διάμετροι έχουν εύρος από 2 ως 30 nm. Ο μέγιστος αριθμός γραφιτικών φύλλων είναι 100 με μέση τιμή τα 90 και μέση απόσταση ~ 3.5 Å μεταξύ των φύλλων. Το δείγμα περιέχει νανοσωλήνες σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90 %. Επιπλέον, βρέθηκε ότι οι νανοσωλήνες έχουν κλειστά άκρα.



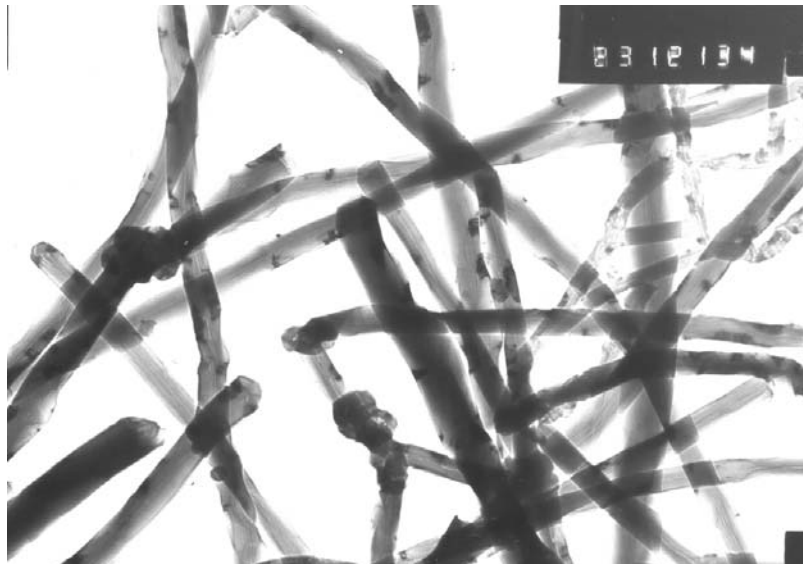
Εικόνα 5.2 Τυπική εικόνα HR-TEM πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (κλειστό άκρο και περιβολή με ανθρακικά υπολείμματα).



Εικόνα 5.3 Τυπική εικόνα HR-TEM πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (μεγάλος αριθμός φύλλων).

Ακόμη, υπάρχει συστηματική μικρή παρουσία προσμίξεων που είναι είτε ανθρακικά υπολείμματα (Εικ. 5.3) από τη διαδικασία παραγωγής είτε κλειστά γραφίτικα επίπεδα, γνωστά ως “γραφίτικα κρεμμύδια” (graphitic onions), που παράγονται ως παραπροϊόντα. Τα τελευταία φαίνονται στο κέντρο της φωτογραφίας BF C-TEM (Εικ. 5.4). Οι

σχηματισμοί αυτοί (γραφιτικά κρεμμύδια) είναι περισσότερο ευδιάκριτοι στην εικόνα 5.5. Κρίνεται σκόπιμο να παρατεθεί και μία φωτογραφία DF C-TEM, όπου φαίνεται ένας μικρός νανοςωλήνας (Εικ. 5.6).



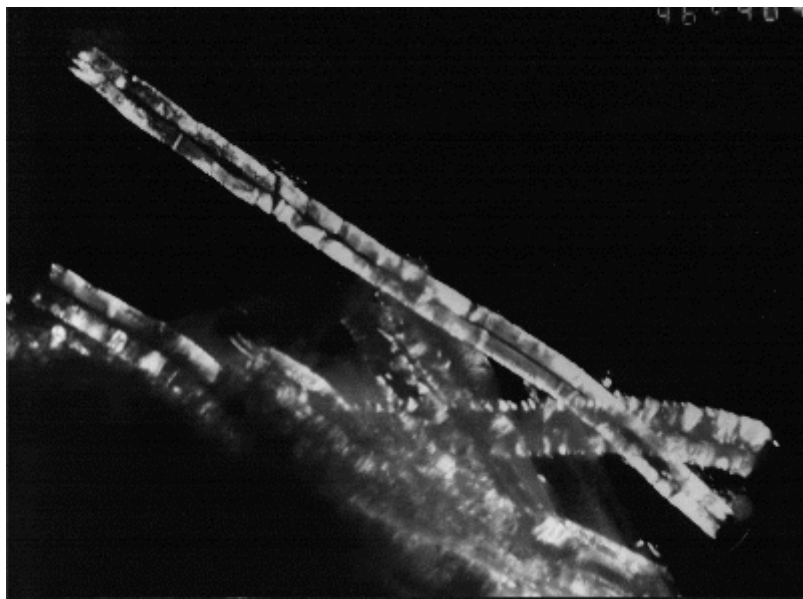
Εικόνα 5.4 Τυπική εικόνα C-TEM (BF) πολυστρωματικών νανοςωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 5.5 Τυπική εικόνα C-TEM (BF) πολυστρωματικών νανοςωλήνων άνθρακα.

Στο σημείο αυτό τονίζεται ότι η τεχνική του σκοτεινού πεδίου (Dark Field, DF) χρησιμοποιείται επειδή είναι δυνατή η απεικόνιση μόνο των τμημάτων της εικόνας που περιθλούν στη χρησιμοποιούμενη ανάκλαση. Γίνεται, δηλαδή, αποτύπωση μόνο της περιοχής των τοιχωμάτων των νανοςωλήνων και με τον τρόπο αυτό υπάρχει η δυνατότητα αποτίμησης των διαστάσεων, χωρίς να είναι απαραίτητο να καταφύγει κανείς στη μικροσκοπία HR-TEM. Βεβαίως δεν αμφισβητείται η χρησιμότητα της HR-TEM, καθώς

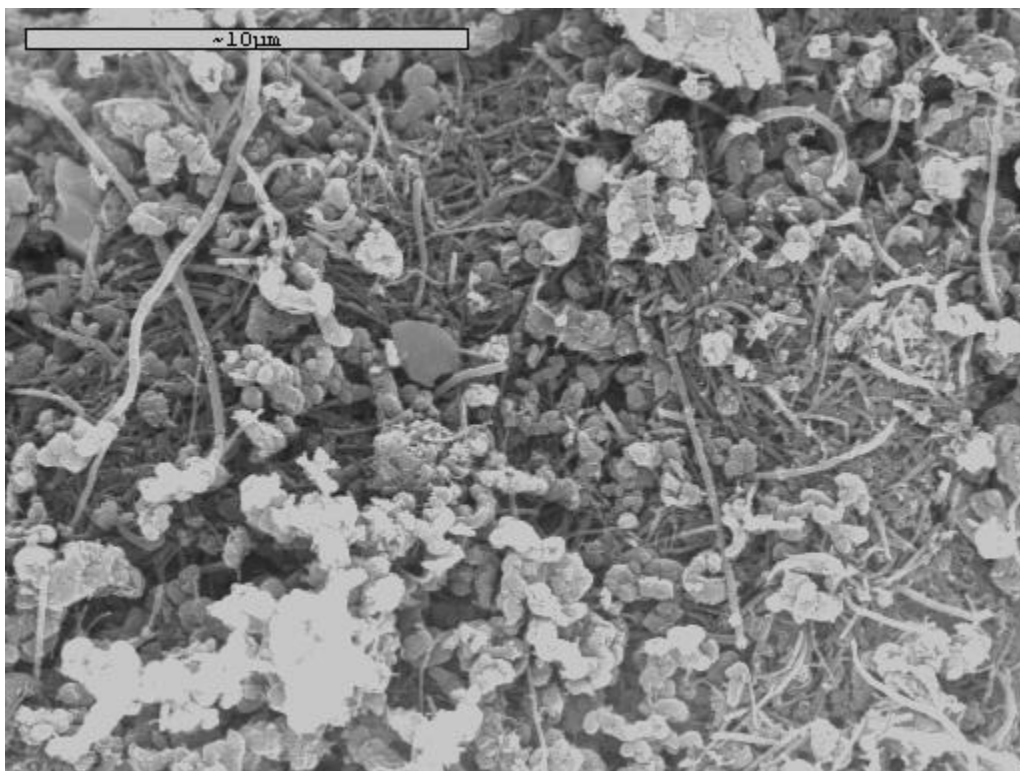
με την τεχνική αυτή λαμβάνονται επιπλέον πληροφορίες, όχι μόνο για τις διαστάσεις των νανοσωλήνων, αλλά και για τον αριθμό των γραφιτικών φύλλων.



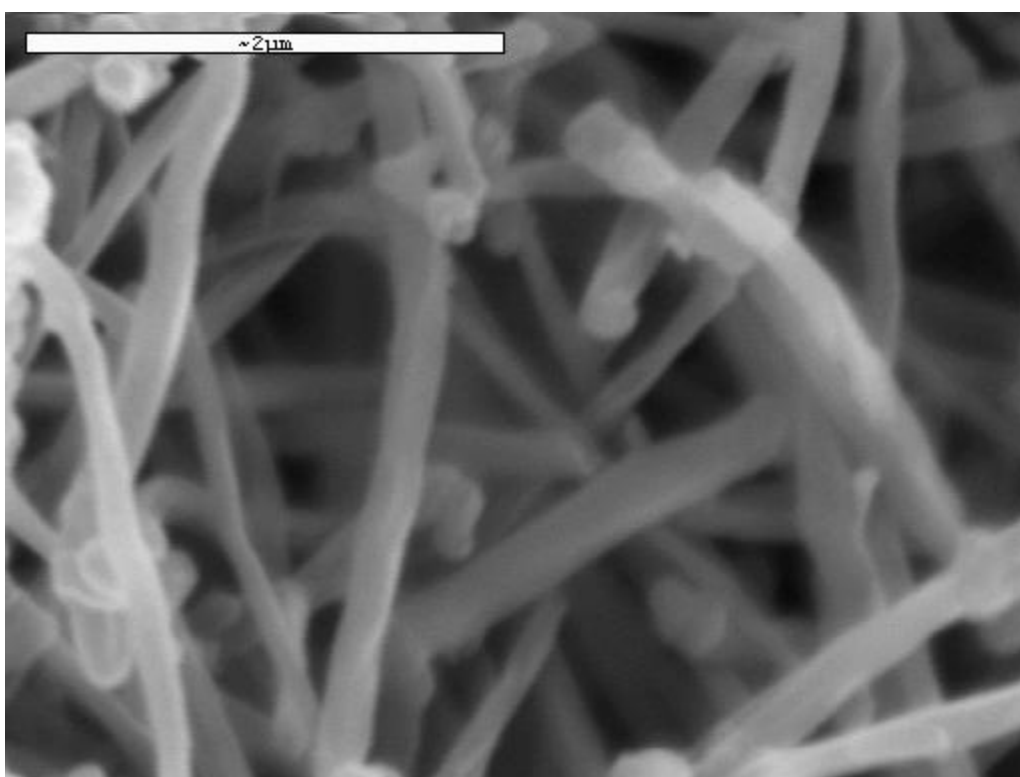
Εικόνα 5.6 Τυπική εικόνα C-TEM (DF) πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.

5.1.2 SEM για Πολυστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

Κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστούν οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες με τη σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM, JEOL Model JSM-6300, 20 keV). Επισημαίνεται ότι αυτή η τεχνική μπορεί να δώσει πολύ γρήγορα αποτελέσματα, από τα οποία μπορεί να γίνει μία εκτίμηση για την καθαρότητα του δείγματος, την εξωτερική διάμετρο και το μήκος των νανοσωλήνων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στην αρχή της διαδικασίας χαρακτηρισμού, ώστε να είναι διαθέσιμες οι πρώτες πληροφορίες για τις διαστάσεις των δομών του δείγματος, μέχρι να βγουν τα αποτελέσματα της TEM. Η ανάλυση έδειξε ότι υπάρχουν νανοσωλήνες άνθρακα με μέση εξωτερική διάμετρο περίπου 120-130 nm και μήκη που ξεπερνούν τα 50 μm . Στην Εικόνα 5.7 φαίνονται οι νανοσωλήνες και οι ανθρακικές προσμίξεις που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα (μεγέθυνση 5,000 φορές). Η εκτίμηση της μέσης εξωτερικής διαμέτρου έγινε από φωτογραφίες σαν αυτή της Εικόνας 5.8 (μεγέθυνση 27,000 φορές).



Εικόνα 5.7 Τυπική εικόνα SEM πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (μικρή μεγέθυνση).



Εικόνα 5.8 Τυπική εικόνα SEM πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (μεγάλη μεγέθυνση).

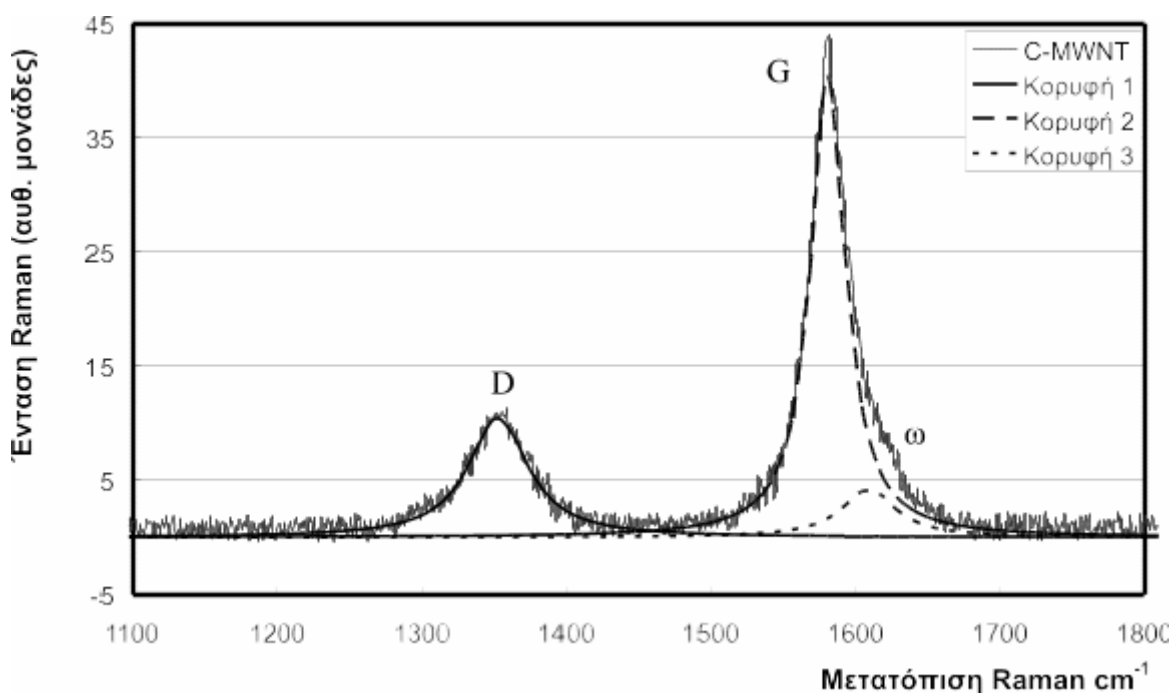
5.1.3 Φασματοσκοπική μελέτη Raman Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα

Για την ταυτοποίηση του δείγματος χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία micro-Raman, μία μη καταστροφική μέθοδος, για την οποία δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος. Η μελέτη με αυτήν την τεχνική έχει σκοπό την ποιοτική ανάλυση του πρωτογενούς υλικού, αλλά και τη διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανοσωλήνων και της επιφανειοδραστικής ουσίας (Ενότητα 5.5.2) στα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν στη συνέχεια. Επομένως, ήταν απαραίτητο να ληφθεί αρχικά το φάσμα των πολυστρωματικών σωλήνων (Εικ. 5.9), ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων για την πρώτη ύλη και αυτών για τα νανορευστά.

Τα φάσματα micro-Raman καταγράφηκαν με τριπλό μονοχρωμάτορα (DILOR XY), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με CCD σύστημα ανιχνευτή που ψύχεται με υγρό άζωτο. Το σύστημα αποτελείται από ένα μικροσκόπιο της OLYMPUS που φέρει αντικειμενικό φακό για μεγέθυνση 100× και χωρική διακριτική ικανότητα ~1 μm. Για τη διέγερση χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία laser Ar⁺ στα 514.5 nm διατηρώντας την ισχύ κάτω από τα 0.3 W (ακριβώς πριν από το δείγμα), ώστε να αποφευχθεί η θέρμανση των μελετούμενων υλικών και να εξαλειφθεί η συχνοτική μετατόπιση και η μεταβολή των σχετικών εντάσεων των παρατηρούμενων κορυφών λόγω θέρμανσης. Σημειώνεται ότι η βαθμονόμηση των φασμάτων έγινε με γραμμές πλάσματος λάμπας Ne.

Η ανάλυση των φασμάτων στην υψίσυχνη περιοχή έδειξε ότι μπορούν να διακριθούν τρεις κύριες κορυφές στα 1354(2), 1582(2) και 1614(4) cm⁻¹. Η ισχυρότερη κορυφή στα 1582 cm⁻¹, G, αντιστοιχεί στις εφαιπτομενικές δονήσεις έκτασης του άνθρακα, δηλαδή στις κινήσεις γειτονικών ατόμων άνθρακα στην επιφάνεια του νανοσωλήνα [Assael M.J. *et al.* (2004a), Hiura H. *et al.* (1993)] και είναι χαρακτηριστική για το μελετούμενο υλικό. Αξίζει να σημειωθεί ότι, λόγω του μεγάλου αριθμού γραφιτικών φύλλων, οι εξωτερικοί νανοσωλήνες με τις μεγαλύτερες διαμέτρους συνεισφέρουν στο φάσμα Raman και έτσι δεν είναι δυνατό να ληφθούν πληροφορίες για γραφιτικά στρώματα σε μεγαλύτερο βάθος [Basca W.S. *et al.* (1994), Thomsen C. *et al.* (1999)]. Η ασθενέστερη κορυφή στα 1354 cm⁻¹, D, η οποία απαντάται και στο γραφίτη, οφείλεται στην αταξία του πλέγματος των νανοσωλήνων άνθρακα, δηλαδή σχετίζεται με τις ατέλειες των τυλιγμένων γραφιτικών φύλλων, των άκρων των νανοσωλήνων και τις προσμίξεις γραφιτικών νανοσωματιδίων [Hiura H. *et al.* (1993), Nemanich R.J. and Solin S.A. (1979)]. Επιπλέον, η κορυφή ω που εμφανίζεται στη μεγαλύτερη συχνότητα (1614 cm⁻¹), σχετίζεται επίσης με τις δομικές

ατέλειες των γραφιτικών φύλλων και εμφανίζεται και σε φάσματα Raman άλλων μορφών άνθρακα [Hiura H. *et al.* (1993), Li W. *et al.* (1997), Zhao X. and Ando Y. (1998)].



Εικόνα 5.9 Φάσμα micro-Raman για πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα στην υψίσυχη περιοχή.

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι το φάσμα του πρωτογενούς δείγματος που μελετήθηκε έχει τα χαρακτηριστικά που εντοπίζονται στους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα.

5.2 Χαρακτηρισμός Ολιγοστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα

Κατά τη μελέτη των πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνουν δοκιμές με νανοσωλήνες με λιγότερα στρώματα, οι οποίοι έχουν μεγαλύτερο λόγο μήκους προς εξωτερική διάμετρο (L/D). Η επιλογή αυτής της διασπαρμένης ουσίας έγινε μετά την ολοκλήρωση των πρώτων δοκιμών με τους C-MWNT, από τις οποίες υπήρχε η ένδειξη ότι η παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ευνοείται από το μεγαλύτερο λόγο L/D . Ακόμη, η μελέτη των πρώτων δειγμάτων με τη φασματοσκοπία micro-Raman έδωσε ώθηση στην αναζήτηση νανοσωλήνων άνθρακα με λιγότερα φύλλα, από τα αιωρήματα των οποίων θα ήταν δυνατό να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα

για την αλληλεπίδραση των νανοσωλήνων με τις χρησιμοποιούμενες επιφανειοδραστικές ουσίες.

Υπενθυμίζεται ότι ο απώτερος στόχος είναι να βρουν τα νανορευστά ευρύτερες εφαρμογές και άρα η παράμετρος του κόστους των πρώτων υλών έπρεπε να συνυπολογιστεί. Αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν διστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Double-Walled Nanotubes, C-DWNT), οι οποίοι παράχθηκαν από την εταιρία Ijjin Nanotech, στην Κορέα με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμού (Chemical Vapor Deposition, CVD). Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη εταιρία ήταν από τις πρώτες που διέθεσαν εμπορικά το συγκεκριμένο προϊόν και σε λογική τιμή την εποχή που έγιναν οι μετρήσεις.

Αφού επιλέχθηκε το είδος των νανοσωλήνων που θα αποτελούσε τη διασπαρμένη φάση των νανορευστών, ήταν απαραίτητο να μελετηθούν η σύσταση και τα δομικά χαρακτηριστικά τους, ώστε να είναι δυνατή η αποτίμηση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας των αιωρημάτων που πραγματοποιήθηκαν στη συνέχεια. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν η ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM), η συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία (C-TEM) και η φασματοσκοπία micro-Raman.

5.2.1 TEM για Ολιγοστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι διστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (C-DWNT), όπως παραδόθηκαν από την κατασκευάστρια εταιρία, μελετήθηκαν ως προς τα δομικά τους χαρακτηριστικά με HR-TEM και C-TEM. Αναμενόταν να βρεθεί ότι η πρώτη ύλη αποτελείται κυρίως από νανοσωλήνες με δύο γραφίτικά φύλλα. Ωστόσο η παρατήρηση της σκόνης της πρώτης ύλης έδωσε διαφορετικά αποτελέσματα. Το κύριο χαρακτηριστικό ήταν η παρουσία “συμπαγών” συσσωματωμάτων, τα οποία δεν ήταν δυνατό να αναλυθούν σε λεπτομερέστερο καταμερισμό, ούτε με τη χρήση νερού, αλλά ούτε και με ανάδευση με υπερήχους (τεχνικές που εφαρμόζονται συχνά για το σκοπό αυτό).

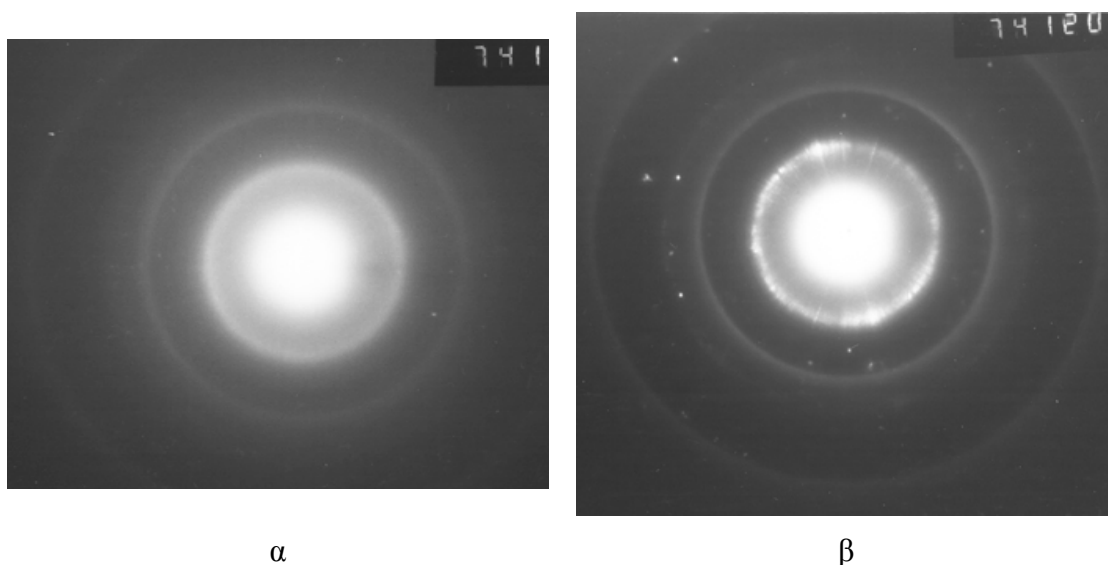
Η παρατήρηση της σκόνης των διστρωματικών νανοσωλήνων έδωσε τυπικές εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων (Selected Area Diffraction, SAD) που έδειξαν ότι το δείγμα εκτός από νανοσωλήνες με μικρό αριθμό γραφίτικών φύλλων (<10) περιέχει και πολυστρωματικούς νανοσωλήνες σε σημαντικό ποσοστό (~ 30 %). Οι δύο τύποι του υλικού έχουν χαρακτηριστικές ενδοπλεγματικές αποστάσεις που ταυτίζονται με αυτές του γραφίτη, άρα πρόκειται όντως για νανοσωλήνες άνθρακα. Ο πρώτος τύπος (Εικ. 5.10 α)

αποτελείται από σχεδόν διάχυτους δακτυλίους, που σημαίνει ότι υπάρχουν νανοσωλήνες με μικρό αριθμό γραφιτικών φύλλων (“διστρωματικοί”) σε τυχαίες διευθύνσεις. Ο δακτύλιος που αντιστοιχεί στην 002 ανάκλαση του γραφίτη για το δεύτερο τύπο έχει διακριτές κηλίδες, πράγμα που υποδεικνύει ότι υπάρχει σημαντικός αριθμός τοιχωμάτων (Εικ. 5.10 β).

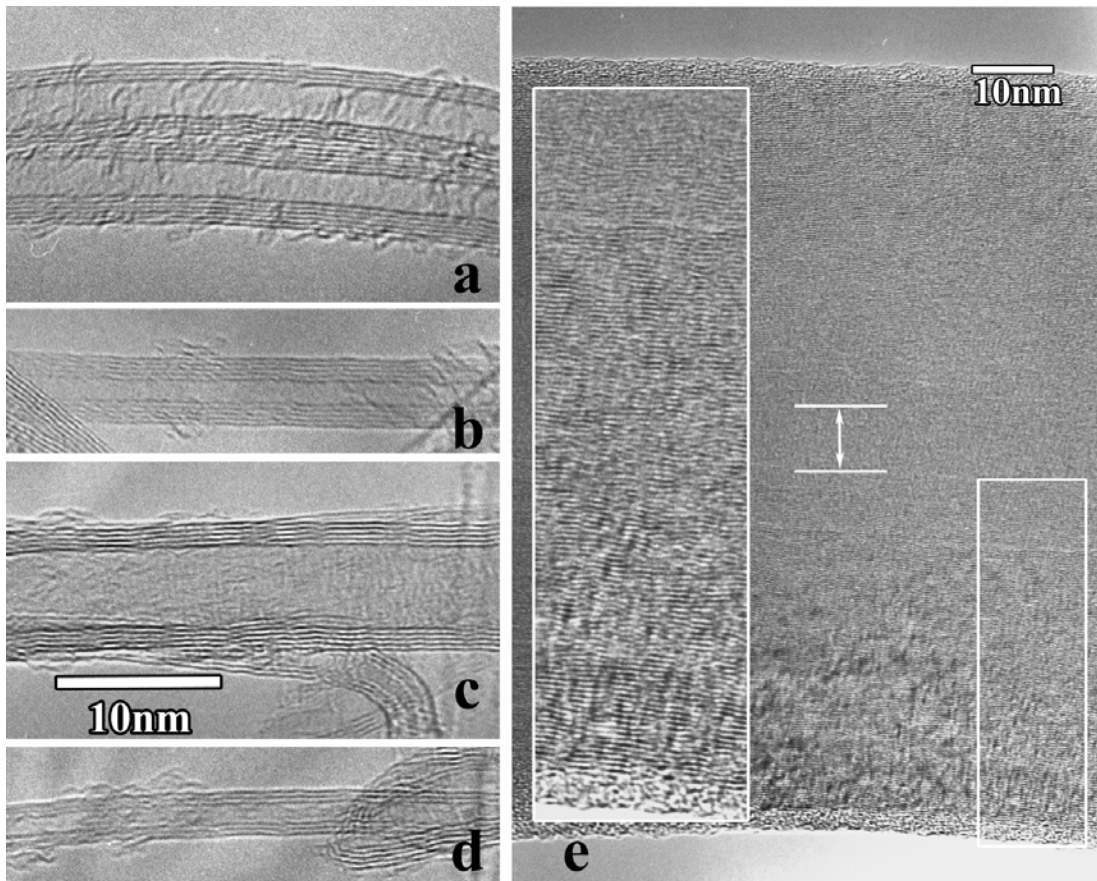
Στο σημείο αυτό αποφασίστηκε να χαρακτηριστεί αυτός ο τύπος σύνθετου υλικού ως **ολιγοστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα** (Carbon Oligo-Walled Nanotubes, C-OWNTs), για να διαχωριστεί από τους αμιγείς C-DWNTs.

Η ανάλυση με HR-TEM (Εικ. 5.11) έδειξε ότι υπάρχουν τα δύο προαναφερθέντα είδη νανοσωλήνων άνθρακα, το πρώτο με μικρό αριθμό (3-6) γραφιτικών φύλλων (Εικ. 5.11 a-d) και το δεύτερο με περισσότερα στρώματα (>10). Για τον πρώτο τύπο του υλικού βρέθηκε ότι οι εξωτερικές διαμέτροι κυμαίνονται από 2.5 ως 7.5 nm, με μέση τιμή τα 5 nm, ενώ οι αντίστοιχες εσωτερικές διαμέτροι έχουν εύρος από 0.9 μέχρι 5 nm με μέση τιμή τα 2.5 nm.

Με ανάλογο τρόπο βρέθηκε ότι για το δεύτερο τύπο υλικού η μέση εξωτερική διάμετρος είναι 40 nm και η μέση εσωτερική διάμετρος 15nm. Παρατηρήθηκαν νανοσωλήνες με 10 ως 25 γραφιτικά επίπεδα.

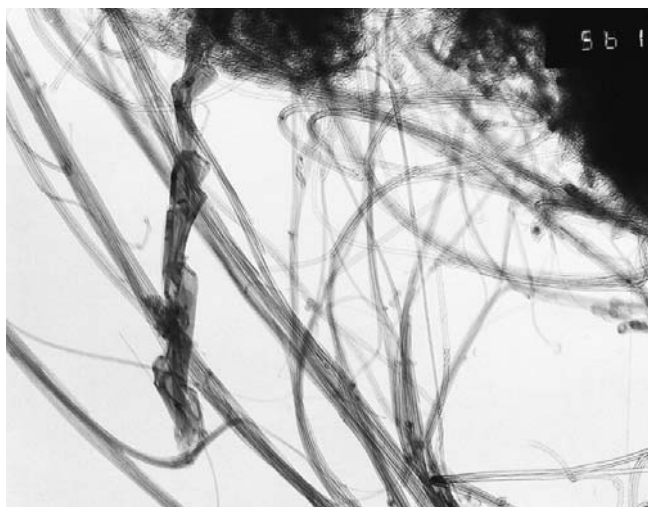


Εικόνα 5.10 Εικόνα SAD ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων από διαφορετικές περιοχές:
α) μικρός αριθμός φύλλων, β) μεγάλος αριθμός φύλλων.



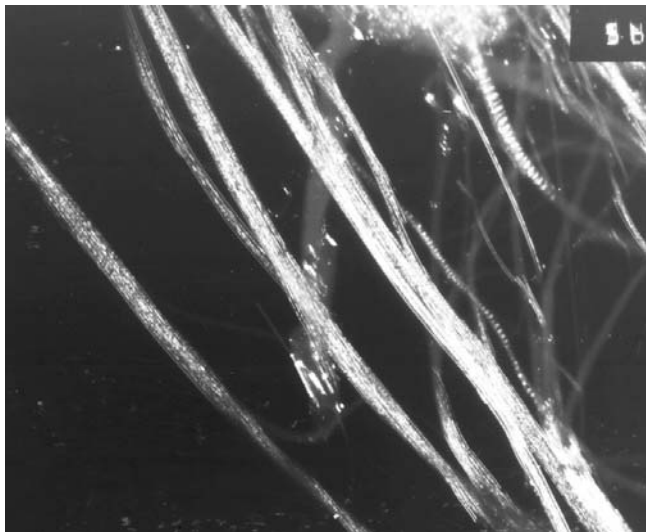
Εικόνα 5.11 Εικόνα HR-TEM ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων:
a-d) μικρός αριθμός φύλλων, e) μεγάλος αριθμός φύλλων.

Η μελέτη του δείγματος με C-TEM έδωσε εικόνες φωτεινού και σκοτεινού πεδίου όπως αυτές των Εικόνων 5.12 και 5.13 αντίστοιχα, οι οποίες έχουν ληφθεί από την ίδια περιοχή.



Εικόνα 5.12 Τυπική εικόνα C-TEM (DF) ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.

Η ανάλυση έδειξε ότι είναι έντονη η παρουσία των συμπαγών συσσωματωμάτων, στις άκρες των οποίων διακρίνονται δύο τύποι πεπλεγμένων νανοσωλήνων, οι εύκαμπτοι με λίγα γραφικά φύλλα και οι άκαμπτοι με περισσότερα στρώματα. Οι νανοσωλήνες δεν είναι διαχωρισμένοι, αλλά ενωμένοι στους σχηματισμούς που συζητήθηκαν παραπάνω. Στο δείγμα υπάρχουν επίσης μικρά “γραφικά κρεμμύδια”.



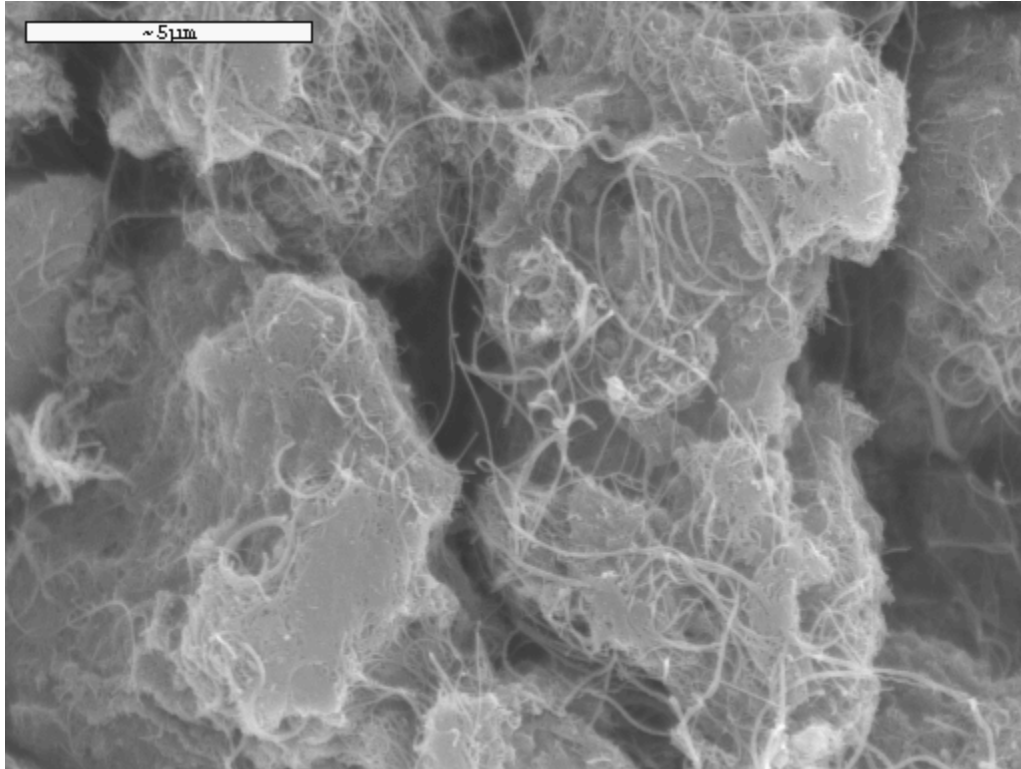
Εικόνα 5.13 Τυπική εικόνα C-TEM (BF) ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.

5.2.2 SEM για Ολιγοστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

Για να σχηματιστεί πληρέστερη εικόνα για το δείγμα των ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων, εξετάστηκε αυτό και με SEM. Η μελέτη (σε μικρές μεγεθύνσεις, π.χ. 6,500 φορές) έδειξε ότι οι νανοσωλήνες έχουν μεγάλο μήκος ($> 20 \mu\text{m}$) και είναι ενωμένοι σε συσσωματώματα (Εικ. 5.14). Στις άκρες των συμπαγών σχηματισμών διακρίνονται εύκαμπτοι λεπτοί σωλήνες και λιγότερο εύκαμπτοι σωλήνες με μεγαλύτερες διαμέτρους.

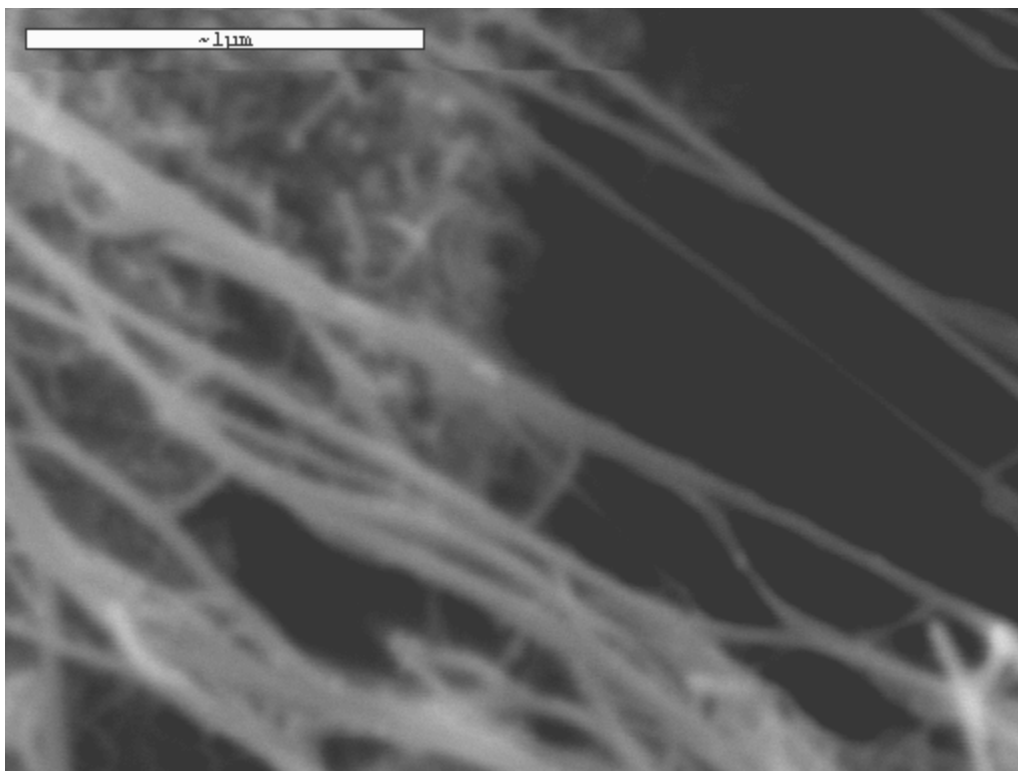
Σημειώνεται ότι ήταν δυνατό να ληφθούν εικόνες σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (π.χ. 45,000 φορές), από όπου συγκεντρώθηκαν προκαταρκτικές πληροφορίες και για τις διαμέτρους των νανοσωλήνων. Είναι φανερό ότι υπάρχουν δύο είδη υλικού στο μελετούμενο δείγμα (Εικ. 5.15), το οποίο επομένως δεν είναι απόλυτα ομοιογενές. Τονίζεται ότι οι ενδεικτικές τιμές που προκύπτουν αντιστοιχούν στις μεγαλύτερες από τις υπάρχουσες διαμέτρους, δεδομένου ότι το SEM δεν προβλέπεται να χρησιμοποιείται για διαστάσεις όπως μικρότερες του δείγματος ($< 5 \text{ nm}$). Ωστόσο, τα ευρήματα είναι σε συμφωνία με αυτά της TEM στο βαθμό που είναι δυνατή η σύγκριση. Εξάγεται το

συμπέρασμα ότι το δείγμα στην πρωτογενή του μορφή δύσκολα μπορεί να χαρακτηριστεί ως νανοϋλικό, αν και περιέχει νανοδομές (νανοσωλήνες άνθρακα), λόγω της οργάνωσής του σε συμπαγή συσσωματώματα.



Εικόνα 5.14 Τυπική εικόνα SEM ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (μικρή μεγέθυνση).

Υπενθυμίζεται ότι η ανάλυση με τη SEM προηγείται χρονικά της αντίστοιχης με την τεχνική TEM. Επομένως, ήταν ιδιαίτερα χρήσιμο να σχηματιστεί μία εικόνα για τη μορφολογία της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης, πριν εξαχθούν τα αναλυτικότερα αποτελέσματα από τη μέθοδο TEM. Έτσι ήταν δυνατό να σχεδιαστούν τα πειράματα που ακολούθησαν και να αποτιμηθούν τα πρώτα αποτελέσματα. Ωστόσο, κρίθηκε σκόπιμο να παρουσιαστούν πρώτα τα ευρήματα της TEM, από όπου λαμβάνονται περισσότερες πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων και στη συνέχεια της SEM από όπου συλλέγονται στοιχεία για τη μορφολογία τους.



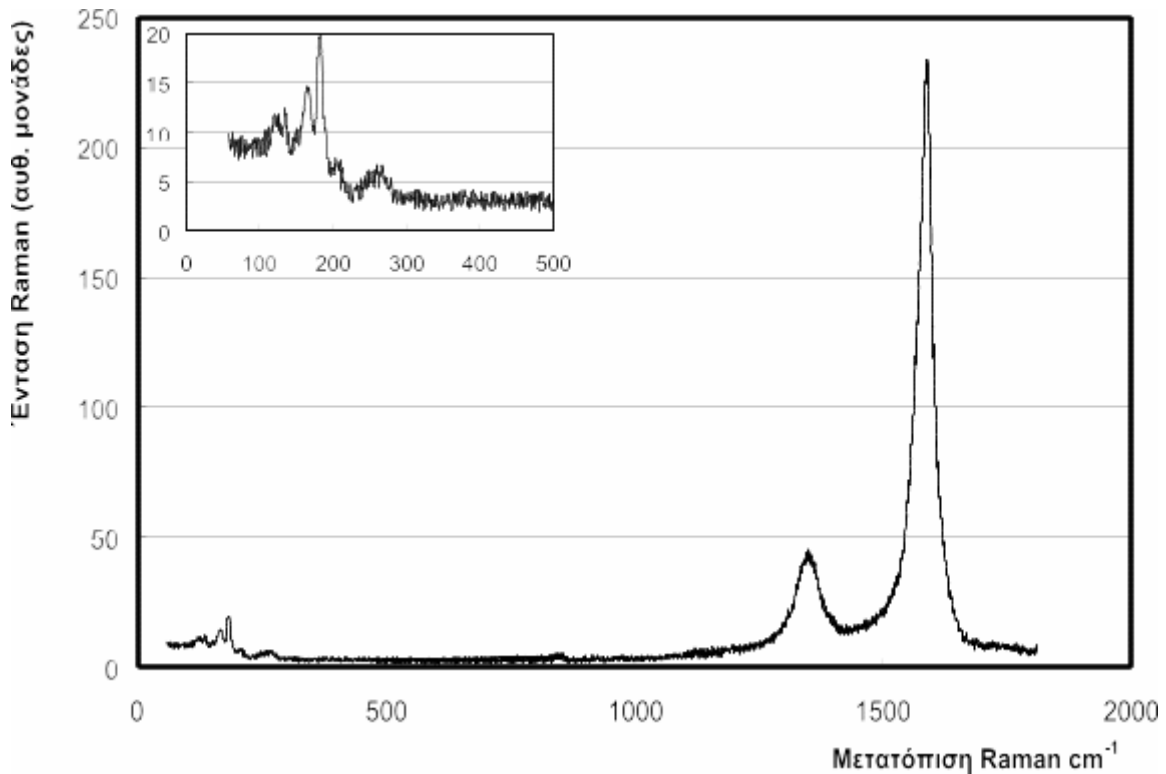
Εικόνα 5.15 Τυπική εικόνα SEM ολιγοστρωματικών νανοςωλήνων άνθρακα (μεγάλη μεγέθυνση).

5.2.3 Φασματοσκοπική μελέτη Raman Ολιγοστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα

Η μελέτη με μικροσκοπικές τεχνικές αποκάλυψε ότι οι “διστρωματικοί” νανοςωλήνες είναι χαμηλής ποιότητας και δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως τέτοιοι. Άλλωστε, για το λόγο αυτό εισήχθηκε ο όρος “ολιγοστρωματικοί νανοςωλήνες”. Στην περίπτωση αυτή η φασματοσκοπία micro-Raman χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί η σύσταση, καθώς και τα δομικά χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Επιπλέον, η εξέταση του δείγματος της πρωτογενούς σκόνης σε συνδυασμό με αυτά των αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν στη συνέχεια είναι δυνατό να δώσει περισσότερες πληροφορίες για την αλληλεπίδραση των νανοςωλήνων άνθρακα με τα χρησιμοποιούμενα επιφανειοδραστικά, όπως παρουσιάζεται σε επόμενη ενότητα (5.6.2). Το φάσμα micro-Raman που λήφθηκε για τους C-OWNTs ήταν παρόμοιο με αυτό των C-MWNTs (Εικ. 5.16).

Η ανάλυση του φάσματος έδειξε κυρίως τις χαρακτηριστικές κορυφές του γραφίτη, G και D, στα 1582 cm^{-1} και 1354 cm^{-1} αντίστοιχα. Επιπλέον, στην αριστερή πλευρά της G κορυφής παρατηρείται ασυμμετρία, η οποία είναι πιο έντονη στα αιωρήματα (Ενότητα

5.6.2). Το χαρακτηριστικό αυτό και θα μπορούσε να αποδοθεί στους εσωτερικούς σωλήνες μικρότερης διαμέτρου, όπου τα γραφικά φύλλα έχουν μεγαλύτερη καμπυλότητα [Bandow S. *et al.* (2002)].



Εικόνα 5.16 Φάσμα micro-Raman για ολιγοστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα.

Το ιδιαίτερο στοιχείο που παρατηρείται στο φάσμα των ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων είναι οι σχετικά ασθενείς κορυφές σε χαμηλές συχνότητες ($<400 \text{ cm}^{-1}$), οι οποίες αποδίδονται σε ακτινικές μορφές ταλάντωσης των τυλιγμένων γραφικών φύλλων που συνιστούν τους νανοσωλήνες (Radial Breathing Modes) [Eklund P.C. *et al.* (1995), Rao A.M. *et al.* (1997), Thomsen C. *et al.* (1999)]. Οι κορυφές εμφανίζονται σε αυτό το υλικό, επειδή ο αριθμός των υπαρχόντων γραφικών επιπέδων είναι μικρός και μπορεί να ληφθεί πληροφορία από τους εσωτερικούς νανοσωλήνες μικρότερης διαμέτρου. Σημειώνεται ότι οι συχνότητες (ω_r) όπου εντοπίζονται οι RBM είναι αντιστρόφως ανάλογες προς τη διάμετρο του νανοσωλήνα (d_t) [Bandow S. *et al.* (1998)]. Επομένως, η φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνει μία πρώτη εκτίμηση της διαμέτρου [Krupke R. *et al.* (2003)]. Σύμφωνα με την ανάλυση TEM και SEM, οι νανοσωλήνες σχηματίζουν συσσωματώματα και είναι ενωμένοι σε μη προσανατολισμένες δέσμες, οπότε η σχέση που ισχύει για έναν χονδρικό υπολογισμό είναι $\omega_r (\text{cm}^{-1}) = 254 / d_t$

(nm) [Cheng H.M. *et al.* (1998), Ren W. *et al.* (2002)], από την οποία προκύπτουν διαμέτροι από 1 ως 2.1 nm. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της μεθόδου TEM για τη μέση εσωτερική και εξωτερική διάμετρο (2.5 και 5 nm αντίστοιχα), καθώς και τις αντίστοιχες κατανομές, συμπεραίνεται ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν είναι δυνατό να αντιστοιχούν στη διάμετρο των μικρότερων εσωτερικών νανοσωλήνων άνθρακα που απαρτίζουν τους C-OWNTs.

5.3 Παρασκευή Νανορευστών με Πολυστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

Η παρασκευή νανορευστών με πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα συνίσταται στη διασπορά της εν λόγω στερεής φάσης στο επιλεγμένο συνεχές μέσο. Ακολουθήθηκε η διαδικασία που εφαρμόστηκε για την προετοιμασία των νανορευστών με αιωρούμενα νανοσφαιρίδια. Για το σκοπό αυτό έγινε ομογενοποίηση με υπερήχους, αλλά και προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών, ώστε να επιτευχθεί καλύτερος διαμερισμός και αιώρηση. Κρίνεται σκόπιμο να τονιστεί ότι έγιναν δοκιμές για τον προσδιορισμό κατάλληλων επιφανειοδραστικών. Επιπρόσθετα, ήταν απαραίτητο να διερευνηθεί ο βέλτιστος χρόνος υπερηχητικής ομογενοποίησης. Σημειώνεται ότι τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν ήταν σταθερά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας και ότι ήταν δυνατό να ελεγχθεί αν είχε ξεκινήσει η καθίζηση της διασπαρμένης ουσίας.

Τα συστήματα που μελετήθηκαν διαχωρίζονται ανάλογα με το αν χρησιμοποιείται επιφανειοδραστική ουσία ή όχι και ανάλογα με το είδος της, όπου χρησιμοποιείται, καθώς επιλέχθηκε μία αντιπροσωπευτική ένωση από κάθε κατηγορία.

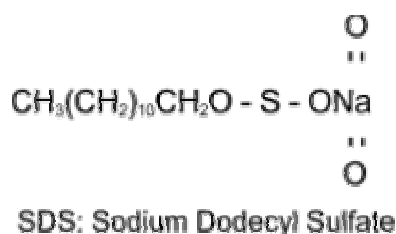
5.3.1 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα Χωρίς Επιφανειοδραστικά

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν νανορευστά, τα οποία παρασκευάστηκαν με την προσθήκη των C-MWNTs στο συνεχές μέσο. Επιλέχθηκε να γίνει διασπορά σε αιθυλενογλυκόλη, διότι παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω του ότι απαντάται σε εφαρμογές που σχετίζονται με τη μεταφορά θερμότητας, όπως σε συστήματα ψύξης. Η εταιρία MER Corporation U.S.A. προμήθευσε τις πρώτες ύλες. Το αποτέλεσμα ήταν η παρασκευή μη σταθερών αιωρημάτων. Για να παρασκευαστούν σταθερότερα μίγματα προτάθηκε να προστεθούν επιφανειοδραστικές ουσίες, τεχνική που έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περίπτωση των αιωρημάτων με νανοσφαιρίδια.

Επιπλέον, έγινε προσπάθεια ανάμιξης των νανοσωλήνων με νερό, που χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές και υπάρχει στα περισσότερα βιολογικά συστήματα. Έγινε απλή μηχανική ανάδευση, αλλά δεν ήταν δυνατό να παρασκευαστεί αιώρημα, καθώς ήταν φανερό ότι υπήρχαν έντονες απωστικές δυνάμεις, επειδή τα προαναφερθέντα συστατικά δεν έχουν χημική συγγένεια. Η απλή ανάμιξη των ουσιών ήταν αρκετή για να ληφθεί το φάσμα του πρωτογενούς υλικού με τη φασματοσκοπία micro-Raman, αλλά όχι και για την προετοιμασία των δειγμάτων που θα μελετούνταν ως προς τη θερμική τους αγωγιμότητα. Επομένως, ήταν απαραίτητο να γίνει ομοιογενής διασπορά της ασυνεχούς φάσης με τη χρήση υπερήχων και να χρησιμοποιηθούν τασιενεργά.

5.3.2 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με SDS

Στη δεύτερη κατηγορία αιωρημάτων πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα ανήκουν μίγματα στα οποία έχει προστεθεί ένα τυπικό ανιονικό επιφανειοδραστικό. Επιλέχθηκε το ευρύτατα χρησιμοποιούμενο δωδέκυλο-θειικό νάτριο (SDS, Fluka Biochemica), του οποίου η υδρόφοβη αλιφατική ανθρακική αλυσίδα αλληλεπιδρά με τα εξωτερικά γραφίτικα στρώματα των νανοσωλήνων και το υδρόφιλο τμήμα βοηθά τη διασπορά και την αιώρηση στο συνεχές μέσο (Εικ. 5.17). Παρασκευάστηκαν μίγματα των C-MWNTs σε πολικά υγρά, όπως η αιθυλενογλυκόλη και το νερό, αλλά και σε μη πολικό λάδι (TKO19-Ultra) που χρησιμοποιείται σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Αξίζει να τονιστεί ότι τα αιωρήματα αυτά ήταν σταθερότερα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σχέση με τα αντίστοιχα που δεν περιείχαν επιφανειοδραστικά.



Εικόνα 5.17 Δωδεκυλο-θειικό νάτριο (SDS).

5.3.2.1 Παρασκευή Διασπορών σε Αιθυλενογλυκόλη

Αρχικά έγινε διασπορά 0.25 vol % C-MWNTs μέσης εξωτερικής διαμέτρου 120 nm σε αιθυλενογλυκόλη (EG) με τη βοήθεια υπερηχητικής ανάδευσης για 60 min. Στη συνέχεια έγιναν διαδοχικές αραιώσεις του νανορευστού, που συνοδεύονταν από σύντομη υπερηχητική ομοιογενοποίηση (1 min), σε συγκεντρώσεις 0.125 vol % και 0.03125 vol %. Σημειώνεται ότι τα αιωρήματα ήταν ομοιογενή και σταθερά κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, αλλά η κατακάθιση ξεκινούσε σχετικά σύντομα.

Θεωρήθηκε σκόπιμο να παρασκευαστούν πυκνότερα αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα σε αιθυλενογλυκόλη με τη χρήση του SDS. Τα δείγματα που συζητήθηκαν παραπάνω συμπυκνώθηκαν μέχρι συγκέντρωσης 0.6 vol % C-MWNTs, εξατμίζοντας την αιθυλενογλυκόλη με ήπια θέρμανση (περίπου στους 40 °C). Κρίθηκε χρήσιμο να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού και της διάρκειας της υπερηχητικής ανάδευσης στη θερμική αγωγιμότητα του μίγματος. Για το λόγο αυτό, το ποσοστό SDS κυμάνθηκε από 0.35 mass % ως 1.2 mass %. Αντίστοιχα, ο χρόνος που τα αιωρήματα υποβλήθηκαν σε ομοιογενοποίηση με υπερήχους ήταν από 70 ως 450 min. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αιωρήματα που προέκυψαν ήταν ομοιογενή και σταθερά κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

5.3.2.2 Παρασκευή Διασπορών σε Νερό

Το επόμενο βήμα ήταν η προετοιμασία διασπορών πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα σε νερό (Reidel de Haën, CHROMASOLV). Κρίθηκε ενδιαφέρον να εξεταστεί αν είναι δυνατή η αιωρηματοποίηση αυτών των τόσο διαφορετικών ουσιών με τη χρήση του δωδέκυλο-θεικού νατρίου. Για την καλύτερη αποτίμηση των πειραματικών μετρήσεων που ακολουθούσαν, ήταν αναγκαίο να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού και του χρόνου υπερηχητικής ανάδευσης στην παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του απλού ρευστού (του νερού στη συγκεκριμένη περίπτωση).

Στα πλαίσια των αρχικών δοκιμών καταλληλότητας του SDS για τη διασπορά των C-MWNTs, παράχθηκε αιώρημά τους 0.35 vol % σε νερό με 0.6 mass % SDS και 60 min υπερηχητικής ανάδευσης. Το δείγμα έδειξε αξιοσημείωτη αύξηση θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του νερού (+ 7.3 %) και ικανοποιητική σταθερότητα, ενθαρρύνοντας έτσι περαιτέρω δοκιμές. Έγινε, λοιπόν, συμπύκνωση του προαναφερθέντος δείγματος

μέχρι συγκέντρωσης C-MWNTs 0.6 vol %, απομακρύνοντας το πλεονάζον νερό με ήπια θέρμανση (περίπου στους 40 °C). Ακολούθησε η παρασκευή μίας σειράς αιωρημάτων, της κατηγορίας B, που προήλθαν “από συμπύκνωση” (condensed), όπου η συγκέντρωση του SDS κυμάνθηκε από 1.1 ως 2 mass % και η υπερηχητική ομογενοποίηση από 90 ως 450 min. Τα νανορευστά που προέκυψαν ήταν ομοιόμορφα, σταθερά και με ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά στις δυνατότητες επίτευξης σημαντικής αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας.

Ακόλουθα, προετοιμάστηκαν “νέα” δείγματα (new) με απευθείας ανάμιξη των νανοσωλήνων στο υδατικό διάλυμα του τασιενεργού (κατηγορία A). Τα αιωρήματα περιείχαν SDS σε συγκεντρώσεις από 0.1 ως 3 mass % και υποβλήθηκαν σε ομογενοποίηση με υπερήχους από 10 ως 180 min. Σημειώνεται ότι το υψηλότερο περιεχόμενο επιφανειοδραστικού είχε ως συνέπεια τα μίγματα να εμφανίζονται περισσότερο ομοιόμορφα. Επιπλέον, για τους προαναφερθέντες χρόνους ανάμιξης, τα δείγματα παρέμεναν σταθερά και, όταν ξεκινούσε η καθίζηση, μπορούσαν να επανέλθουν με απλή μηχανική ανάδευση.

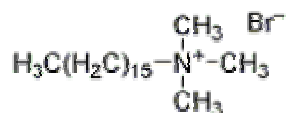
Λαμβάνοντας υπόψη το υψηλό κόστος των νανοσωλήνων, αλλά και τις επιπτώσεις που θα μπορούσε να έχει η απόρριψη των νανορευστών στο περιβάλλον, ήταν σκόπιμο να εξεταστεί η δυνατότητα ανάκτησης των C-MWNT από τα αιωρήματά τους και η επαναχρησιμοποίησή τους. Η διαδικασία αναγέννησης των πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα περιλαμβάνει 3 φυγοκεντρήσεις για 20 min στις 4,000 rpm και μία στις 4,500 rpm, ώστε να απομονωθεί το στερεό από το διάλυμα του επιφανειοδραστικού σε υψηλό ποσοστό. Ανάμεσα στις φυγοκεντρήσεις γίνεται επαναδιάλυση σε αιθυλική αλκοόλη (καθαρότητας > 99 %) και ομογενοποίηση με υπερήχους για 10 min στο πρώτο ενδιάμεσο στάδιο και για 5 min στα επόμενα δύο. Μετά την ανάκτηση του στερεού υπολείμματος ακολουθεί ξήρανση με ήπια θέρμανση στους 40 °C για 24 h. Παρατηρήθηκε ότι παρέμειναν μόνον ίχνη SDS στους “αναγεννημένους” νανοσωλήνες (regenerated), οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μίας ακόμη σειράς αιωρημάτων. Τα “αναγεννημένα” νανορευστά, της κατηγορίας Γ, μελετήθηκαν με τα εναπομείναντα ίχνη επιφανειοδραστικού και με προσθήκη 0.5 mass % SDS. Ο συνολικός χρόνος υπερηχητικής ανάδευσης ήταν από 420 ως 490 min. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της κατηγορίας δειγμάτων είναι η ομοιομορφία τους. Αν και είναι δυνατό να ληφθούν οι πειραματικές μετρήσεις, η σταθερότητά τους δεν κρίνεται ικανοποιητική.

5.3.2.3 Παρασκευή Διασπορών σε TKO19-Ultra

Δεδομένου ότι το δωδεκυλο-θειικό νάτριο χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για την παρασκευή αιωρημάτων πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα σε πολικά ρευστά όπως το νερό και η αιθυλενογλυκόλη, ακολούθησαν δοκιμές διασποράς σε μη πολικό συνεχές μέσο. Ως τέτοιο επιλέχθηκε το ορυκτό λάδι TKO19-Ultra που διατίθεται από την MER Corporation U.S.A. και χρησιμοποιείται σε διάφορους τύπους αντλιών και σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Παράχθηκαν αιωρήματα τα οποία ήταν σταθερά για αρκετή ώρα, αλλά όχι όσο τα αντίστοιχα σε νερό. Η ομοιομορφία των νανορευστών που προέκυψαν ήταν ικανοποιητική και μπορεί να θεωρηθεί ότι το SDS είναι μία υποψήφια επιφανειοδραστική ουσία για τη διασπορά C-MWNT σε μη πολικά ρευστά.

5.3.3 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με CTAB

Κατά το σχεδιασμό των πειραμάτων, η επόμενη ενέργεια ήταν να εξεταστεί αν ένα τυπικό κατιονικό επιφανειοδραστικό είναι κατάλληλο για τη διασπορά πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα. Επιλέχθηκε το δεκαέξυλο-τριμέθυλο-βρωμιούχο αμμώνιο (hexadecyltrimethyl ammonium bromide, CTAB) (Εικ. 5.18).



CTAB: Hexadecyltrimethyl ammonium bromide

Εικόνα 5.18 Δεκαέξυλο-τριμέθυλο-βρωμιούχο αμμώνιο (CTAB).

Σημειώνεται ότι το SDS που συζητήθηκε ως τώρα έχει 16 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα του. Το CTAB έχει επίσης 16 άτομα σε ευθεία ανθρακική αλυσίδα, αλλά και τρία μεθύλια, τα οποία ευθύνονται για το διαφορετικό τρόπο διάταξης της ένωσης στο χώρο. Ωστόσο, τα δύο επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν έχουν πολλές διαφορές ως προς τη μορφή και το μέγεθός τους και θεωρείται ότι μπορεί να συγκριθεί η αποδοτικότητά τους στην αιωρηματοποίηση νανοσωλήνων άνθρακα. Τα αποτελέσματα της αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας των αιωρημάτων με SDS έδειξαν ότι το νερό είναι προτιμητέο συνεχές μέσο. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να παρασκευαστούν υδατικά αιωρήματα C-MWNT με CTAB.

5.3.3.1 Παρασκευή Διασπορών Χωρίς Σταθεροποιητή

Η μελέτη των νανορευστών με το SDS έδειξε ότι πιο σταθερά και ομοιογενή ήταν τα υδατικά αιωρήματα. Άλλωστε, όπως συζητείται στο 7^ο κεφάλαιο, σε αυτά παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με το απλό ρευστό. Συνεπώς, θεωρήθηκε σκόπιμο να παρασκευαστούν δείγματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα σε νερό, όπου το CTAB δρα ως επιφανειοδραστικό. Το αποτέλεσμα ήταν σταθερά ομοιογενή μίγματα, παρόμοια με αυτά που περιέχουν SDS. Επιπλέον, οι πειραματικές μετρήσεις (7^ο κεφάλαιο) έδωσαν παραπλήσιες τιμές.

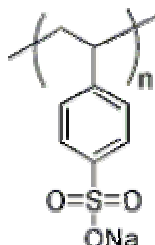
Επισημαίνεται ότι η μόνη διαφορά είναι ότι σε μεγάλους χρόνους υπερηχητικής ανάδευσης (> 60 min) τα νανορευστά με CTAB δεν είναι πλέον σταθερά, κάτι που δεν ισχύει για τα αντίστοιχα με SDS. Σε μία απόπειρα να εξηγηθεί το προαναφερθέν φαινόμενο, είναι απαραίτητο να συνυπολογιστεί η διαδικασία της ομοιογενοποίησης με υπερήχους. Κατά την ανάμιξη, το δονούμενο νανορευστό περιβάλλεται από υδρόψυκτο μανδύα, αλλά η θερμοκρασία στο εσωτερικό του μπορεί να φτάσει στους 60 °C. Είναι πιθανό η έντονη υπερηχητική ανάδευση, σε συνδυασμό με την ήπια θέρμανση, να επηρεάζουν τους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και του επιφανειοδραστικού. Αν όντως ισχύει κάτι τέτοιο, για μεγάλη διάρκεια κατεργασίας με υπερήχους, οι νανοσωλήνες δεν “περιβάλλονται” πλέον με τον αιωρηματοποιητή, δεν μπορούν να διατηρηθούν σε διασπορά και καθιζάνουν ως χωριστή φάση.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι το CTAB είναι κατάλληλος αιωρηματοποιητής για τους C-MWNTs σε νερό για μικρή διάρκεια υπερηχητικής ομογενοποίησης. Γενικότερα, προκύπτει ότι τα ιονικά τασιενεργά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή σταθερών, ομοιογενών νανορευστών με πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα.

5.3.3.2 Παρασκευή Διασπορών Με Σταθεροποιητή

Ένα από τα προβλήματα που προέκυψαν κατά την παρασκευή των νανορευστών είναι ότι μετά από κάποιο χρονικό διάστημα (από λίγα λεπτά ως αρκετές ώρες) αρχίζουν να καθιζάνουν οι νανοσωλήνες και να σχηματίζεται σταδιακά ίζημα. Κρίθηκε, λοιπόν, απαραίτητο να προστεθεί ένας σταθεροποιητής σε δείγματα με CTAB, για να εξεταστεί η επίδρασή του. Επιλέχθηκε το πολυ(4-στυρενο-θειικό νάτριο) [Poly(sodium 4-styrene sulfonate)] με μοριακό βάρος 70,000 (Aldrich), το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία

για την αιωρηματοποίηση λιγνιτών (Εικ. 5.19) [Γκουδούλας Θ. (2003)]. Σημειώνεται ότι προστέθηκε μικρή ποσότητα σταθεροποιητή (0.5 mass %) και δε βελτιώθηκε σημαντικά η σταθερότητα των νανορευστών. Θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μελλοντικής μελέτης η αναζήτηση σταθεροποιητή που θα είναι κατάλληλος για την περίπτωση των αιωρημάτων νανοδομών.

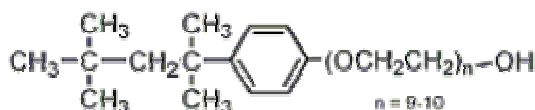


PSS: Poly(sodium 4-styrene sulfonate)

Εικόνα 5.19 Πολυ(4-στυρενο-θειικό νάτριο) (PSS).

5.3.4 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με TritonX-100

Η παρασκευή αιωρημάτων σε πολικά και μη ρευστά με ιονικά επιφανειοδραστικά μικρού μεγέθους ήταν επιτυχής. Κρίθηκε ενδιαφέρον να χρησιμοποιηθεί ένα τυπικό μη ιονικό επιφανειοδραστικό, όπως η t-οκτυλο-φαινόξυ-πολυαιθόξυ-αιθανόλη (TritonX-100, t-Octylphenoxyethoxyethanol), που έχει πιο πολύπλοκη δομή (Εικ. 5.20).



Triton X-100 (t-Octylphenoxyethoxyethanol)

Εικόνα 5.20 t-οκτυλο-φαινόξυ-πολυαιθόξυ-αιθανόλη (TritonX-100)

Ακολουθώντας το παραπάνω σκεπτικό παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με TritonX-100 (Sigma Ultra). Η μορφή των δειγμάτων διαφέρει συγκρινόμενη με αυτά των ιονικών τασιενεργών. Έχουν ελαιώδη όψη, δημιουργείται η εντύπωση ότι οι νανοσωλήνες καλύπτονται από το επιφανειοδραστικό και ο διαμερισμός δεν είναι τόσο καλός. Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνονται στη συνέχεια με την ανάλυση SEM. Καταλήγοντας, μη ιονικά τασιενεργά όπως το TritonX-100 δεν κρίνονται ως τα πλέον κατάλληλα για τη διασπορά των C-MWNTs σε πολικά

ρευστά, όπως το νερό και συστήνεται η χρήση ιονικών επιφανειοδραστικών (ανιονικών ή κατιονικών).

5.3.5 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με Nanospense AQ

Στα πλαίσια της αναζήτησης του βέλτιστου επιφανειοδραστικού, ή τουλάχιστον της εύρεσης των καταλληλότερων κατηγοριών επιφανειοδραστικών για τη διασπορά C-MWNT, θεωρήθηκε αναγκαίο να συμπεριληφθεί ένα προϊόν που διατίθεται στο εμπόριο για το σκοπό αυτό. Από τα πρώτα προϊόντα που εμφανίστηκαν στην αγορά, την περίοδο που πραγματοποιούνταν οι μετρήσεις ήταν το Nanospense AQ της εταιρίας Nanolab Inc για την αιώρηση νανοσωλήνων άνθρακα σε νερό. Επισημαίνεται ότι η ακριβής σύνθεση δεν έγινε γνωστή, αν και υπήρχε ενημέρωση από την κατασκευάστρια εταιρία ότι περιέχει μίγμα ουσιών με περίπου 16-18 άτομα άνθρακα στην υδρόφοβη πλευρά τους. Η προσθήκη του Nanospense AQ έδωσε νανορευστά με ομοιογένεια και σταθερότητα παρόμοια με των δειγμάτων που περιέχουν CTAB. Μακροσκοπικά, το νανορευστό μοιάζει με ομοιόμορφο μαύρο λεπτόρευστο υγρό.

Στο σημείο αυτό τονίζεται ότι τα αιωρήματα αυτής της κατηγορίας ήταν σταθερά για μέσους χρόνους υπερηχητικής ανάδευσης (μεταξύ 30 και 60 min). Πιθανώς σε μικρούς χρόνους ανάδευσης δεν έχει “δράσει” ακόμη το τασιενεργό και είναι αναγκαίο να διασπαστούν τα συσσωματώματα του πρωτογενούς υλικού σε μικρότερα, τα οποία μπορεί να αιωρηματοποιήσει το Nanospense AQ μέσα στο νερό. Η απώλεια της σταθερότητας για μεγάλη διάρκεια ομοιογενοποίησης εξηγείται όπως στην περίπτωση των νανορευστών με CTAB (Ενότητα 5.3.3.1). Η παρατεταμένη κατεργασία με υπερήχους, σε συνδυασμό με την ήπια θέρμανση, στους 60 °C, παρά την ύπαρξη του υδρόψυκτου μανδύα, αλλοιώνει την αλληλεπίδραση του επιφανειοδραστικού με τους C-MWNTs. Έτσι, αφού οι νανοσωλήνες δε διατηρούνται σε αιώρηση με τη βοήθεια του Nanospense AQ, αρχίζει ο διαχωρισμός τους από το υπόλοιπο μίγμα. Συμπεραίνεται ότι για τη χρήση αυτού του εμπορικά διαθέσιμου επιφανειοδραστικού είναι απαραίτητο να γίνουν περισσότερες δοκιμές, αν και τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρρυντικά για τη διασπορά των εν λόγω νανοσωλήνων άνθρακα.

5.4 Παρασκευή Νανορευστών με Ολιγοστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

Το επόμενο βήμα ήταν η παρασκευή νανορευστών με ολιγοστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα. Ακολουθήθηκε η διαδικασία που εφαρμόστηκε για τα νανορευστά με πολυστρωματικούς νανοσωλήνες, δηλαδή έγινε προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας και ανάδευση με υπερήχους. Σκοπός είναι η επίτευξη καλής διασποράς και σταθερών αιωρημάτων. Κατά την προετοιμασία των μιγμάτων με C-MWNTs έγιναν δοκιμές για τον προσδιορισμό των κατάλληλων επιφανειοδραστικών. Αξιολογώντας τα αποτελέσματα αυτής της φάσης της μελέτης σχεδιάστηκαν τα πειράματα για τα δείγματα με C-DWNTs. Επιπρόσθετα, διερευνάται η επίδραση του χρόνου υπερηχητικής ομοιογενοποίησης στη σταθερότητα των μελετούμενων νανορευστών.

5.4.1 Αιωρήματα Ολιγοστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με CTAB

Τα πειράματα που έγιναν με τους C-MWNTs έδειξαν ότι το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνεχές μέσο για τη διασπορά νανοσωλήνων και την προετοιμασία νανορευστών. Λόγω της ιδιαιτερότητας του πρωτογενούς υλικού, κρίθηκε σκόπιμο να επιλεγεί επιφανειοδραστική ουσία που έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα στην προηγούμενη φάση της μελέτης. Προστέθηκε το CTAB, γιατί θεωρήθηκε ενδιαφέρον να ελεγχθεί η καταλληλότητα ιονικού τασιενεργού και η επίδραση της διάρκειας υπερηχητικής ομοιογενοποίησης για αυτό το είδος νανοσωλήνων άνθρακα. Υπενθυμίζεται ότι οι C-MWNTs απαντώνται σε συσσωματώματα και ότι υπάρχει σημαντικό ποσοστό πρόσμιξης C-MWNTs. Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν υπάρχουν ακόμη συμπαγείς σχηματισμοί, οπότε είναι δύσκολο να αναφερόμαστε σε αυτά ως “νανορευστά”, αφού η φάση που βρίσκεται στην πραγματικότητα σε διασπορά έχει μεγαλύτερες διαστάσεις. Τονίζεται ότι η κατεργασία με υπερήχους για πάνω από 60 min οδηγεί σε διάσπαση των θυσάνων σε μικρότερα μεγέθη, τα οποία διασπείρονται ευκολότερα και έτσι τα μίγματα πλησιάζουν περισσότερο σε υδατικές διασπορές νανοδομών. Σημειώνεται ότι τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν ήταν σταθερά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας και ότι ήταν δυνατό να ελεγχθεί αν είχε ξεκινήσει η καθίζηση της διασπαρμένης ουσίας.

Περισσότερες πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά των νανορευστών που παρασκευάστηκαν συγκεντρώνονται με τον χαρακτηρισμό τους που περιγράφεται στη συνέχεια.

5.5 Χαρακτηρισμός Νανορευστών με Πολυστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

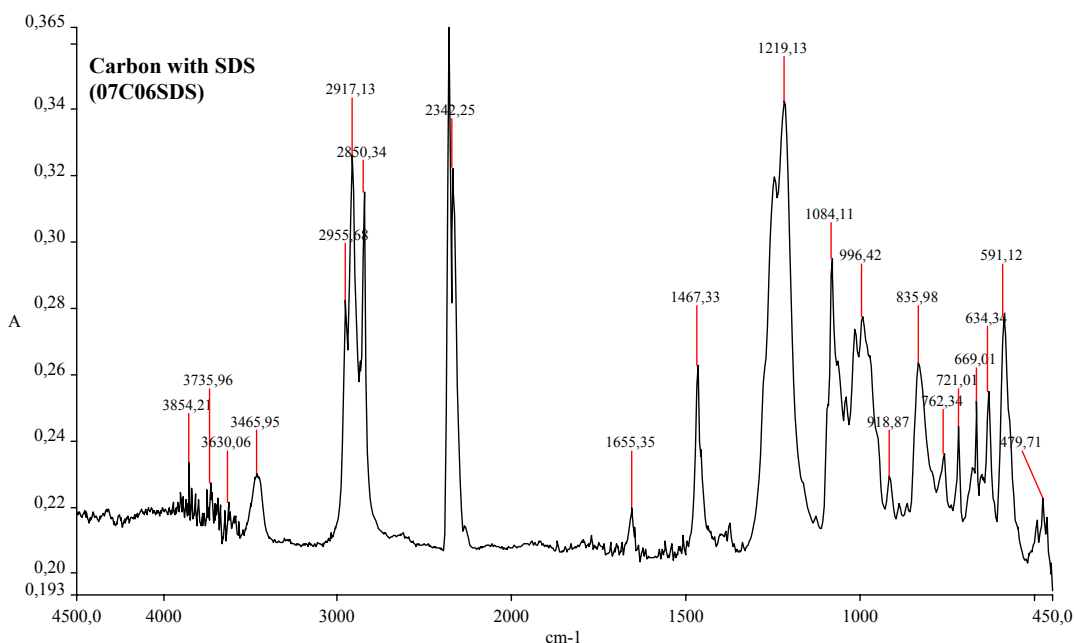
Τα αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα μελετήθηκαν ως προς την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητάς τους σε σχέση με αυτή του απλού συνεχούς μέσου και τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο 7^ο κεφάλαιο. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν πιο σταθερά και ομοιόμορφα όταν το νερό ήταν το συνεχές μέσο. Η μορφή των μιγμάτων σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνηγορούν στο να επικεντρωθεί η μελέτη στις υδατικές διασπορές C-MWNT. Οι τελευταίες παρουσιάζουν περισσότερο ενδιαφέρον και λόγω της ευρύτατης χρήσης του νερού σε ποικίλες εφαρμογές.

Κρίθηκε, λοιπόν, σκόπιμο να μελετηθούν τα υδατικά αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με την τεχνική της σαρωτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), για να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία τους. Τα προς εξέταση υλικά τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορείς, έγινε επίστρωση με κατάλληλο υλικό και μετρήθηκαν με το μικροσκόπιο (JOEL JSM-6300, 20keV). Σημειώνεται ότι οι διαστάσεις που μετρήθηκαν ήταν σε ορισμένες περιπτώσεις στα όρια των δυνατοτήτων της μεθόδου. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Micro-Raman, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την πιθανή αλληλεπίδραση των νανοσωλήνων με τις επιφανειοδραστικές ουσίες.

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι έγινε προσπάθεια μελέτης των αιωρημάτων με υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Η τεχνική αυτή μπορεί να παρέχει πληροφορίες για τους δεσμούς, τη χημική δομή και την αλληλεπίδραση μικρών μορίων. Σκοπός ήταν να διερευνηθεί η ύπαρξη δεσμών μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και του επιφανειοδραστικού. Επιλέχθηκε να εξεταστεί δείγμα που περιέχει 0.6 vol % C-MWNT σε νερό με 0.7 mass % SDS αφού υποβλήθηκε σε υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 60 min (Εικ. 5.21). Σημειώνεται ότι τα νανορευστά που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έχουν την ίδια τάξη μεγέθους συγκέντρωσης και πυκνότητας με το προαναφερθέν μίγμα, το οποίο θεωρείται αντιπροσωπευτικό.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, Perkin Elmer, μοντέλο 2000 με συνεχή ροή αζώτου και εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή MCT ευρείας φασματικής περιοχής. Για τη συλλογή του φάσματος του υδατικού διαλύματος των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ένα αισθητήριο υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Graceby Specac, Inc.). Η αρχή λειτουργίας του

αισθητηρίου που χρησιμοποιήθηκε είναι παρόμοια με αυτή της φασματοσκοπίας εσωτερικής ανάκλασης (IRS). Στηρίζεται στη χρήση ενός οπτικά πυκνού πρίσματος ως οπτικό οδηγό της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία υφίσταται διπλή εσωτερική ανάκλαση στο άκρο του αισθητηρίου, το οποίο αποτελείται από ένα πρίσμα ZnSe γωνίας 45° . Το αισθητήριο έχει διάμετρο κεφαλής 19 mm και είναι εφοδιασμένο με οπτικές ίνες χαλκογενιδίου μήκους 1.5 m. Το μικρό μέγεθός του, το καθιστά ικανό για βύθιση σε μικρά δοχεία και το μικρό οπτικό μήκος του κατάλληλο για τη συλλογή φασμάτων υδατικών διαλυμάτων. Τα φάσματα συλλέχθηκαν στην περιοχή $4000 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (200 σαρώσεις για κάθε δείγμα) και η ευαισθησία του οργάνου ήταν ίση με 4 cm^{-1} . Το φάσμα υπόβαθρου καταγράφηκε στην ατμόσφαιρα προτού το αισθητήριο βυθιστεί στο δοχείο με το υδατικό διάλυμα. Το φάσμα του απεσταγμένου νερού συλλέχθηκε επίσης προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση της συνεισφοράς της υδατικής φάσης από το φάσμα του διαλύματος.



Εικόνα 5.21 Φάσμα FTIR για υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.7 mass % SDS μετά από 60 min υπερηχητική ανάδευση.

Το φάσμα του διαλύματος μετά την αφαίρεση του φάσματος του νερού απεικονίζεται στην Εικόνα 5.21. Όπως φαίνεται υπάρχουν ευδιάκριτες κορυφές οι οποίες να μπορούν να ταυτοποιηθούν, γεγονός το οποίο μπορεί πιθανότατα να αποδοθεί στη χαμηλή συγκέντρωση του νανορευστού που μελετήθηκε. Σημειώνεται ότι υπάρχει η δυνατότητα

να συμπυκνωθεί το δείγμα και να μελετηθεί στη συνέχεια. Όμως, κάτι τέτοιο δεν έχει χρησιμότητα για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, γιατί αποτελεί χαρακτηρισμό ενός άλλου νανορευστού με διαφορετική συγκέντρωση. Επομένως, τα όποια αποτελέσματα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μελέτη των νανορευστών με τη φασματοσκοπία FTIR σε αυτό το στάδιο δε δίνει χρήσιμα αποτελέσματα.

5.5.1 SEM για Υδατικά Αιωρήματα C-MWNT

Όπως προαναφέρθηκε, μελετήθηκαν αντιπροσωπευτικά αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM). Δεδομένου ότι τα δείγματα χωρίς επιφανειοδραστικά έχουν μικρότερη σταθερότητα συγκρινόμενα με αυτά που περιέχουν αιωρηματοποιητή, θεωρήθηκε προτιμότερο να επικεντρωθεί η έρευνα στην τελευταία κατηγορία. Επιπλέον, είναι χρήσιμο να εξεταστούν τα διαφορετικά είδη επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιήθηκαν, ώστε να μπορεί να συγκριθεί η δράση τους και να διευκολυνθεί η αξιολόγηση των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας. Ακόμη, σημειώνεται ότι τα νανορευστά που παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι οι διασπορές σε νερό, γιατί είναι πιθανό να βρουν ευρύτερες εφαρμογές και εμφανίζονται σταθερότερα από μίγματα με διαφορετικό συνεχές μέσο. Συνεπώς, κρίθηκε σκόπιμο να αναλυθούν με SEM υδατικά αιωρήματα με διαφορετικά επιφανειοδραστικά και διάρκεια υπερηχητικής ομοιογενοποίησης.

5.5.1.1 SEM για Υδατικά Αιωρήματα με SDS

Όπως συζητήθηκε, επιλέχθηκε το SDS ως αντιπροσωπευτικό ανιονικό επιφανειοδραστικό, το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές. Θεωρείται ότι η αλειφατική αλυσίδα του αλληλεπιδρά με τα εξωτερικά γραφίτικα φύλλα και το υδρόφιλο κομμάτι του διευκολύνει την αιωρηματοποίηση στο πολικό νερό (Reidel de Haën, CHROMASOLV). Παρασκευάστηκαν αρκετά αιωρήματα με αυτήν την ουσία και με την οπτική παρατήρησή τους προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του SDS και της διάρκειας ανάδευσης με υπερήχους οδηγούν σε περισσότερο ομοιογενείς διασπορές. Επομένως, πρέπει να μελετηθεί η επίδραση των προαναφερθέντων παραγόντων στη μετρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Για την πληρέστερη αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων συγκεντρώνονται πληροφορίες για τη μορφολογία και τα

δομικά χαρακτηριστικά των μιγμάτων. Επισημαίνεται ότι εξετάστηκαν αρκετά δείγματα, τα οποία μπορούν να καταταγούν σε τρεις ομάδες. Παρακάτω παρατίθενται αποτελέσματα από χαρακτηριστικά μίγματα για κάθε κατηγορία.

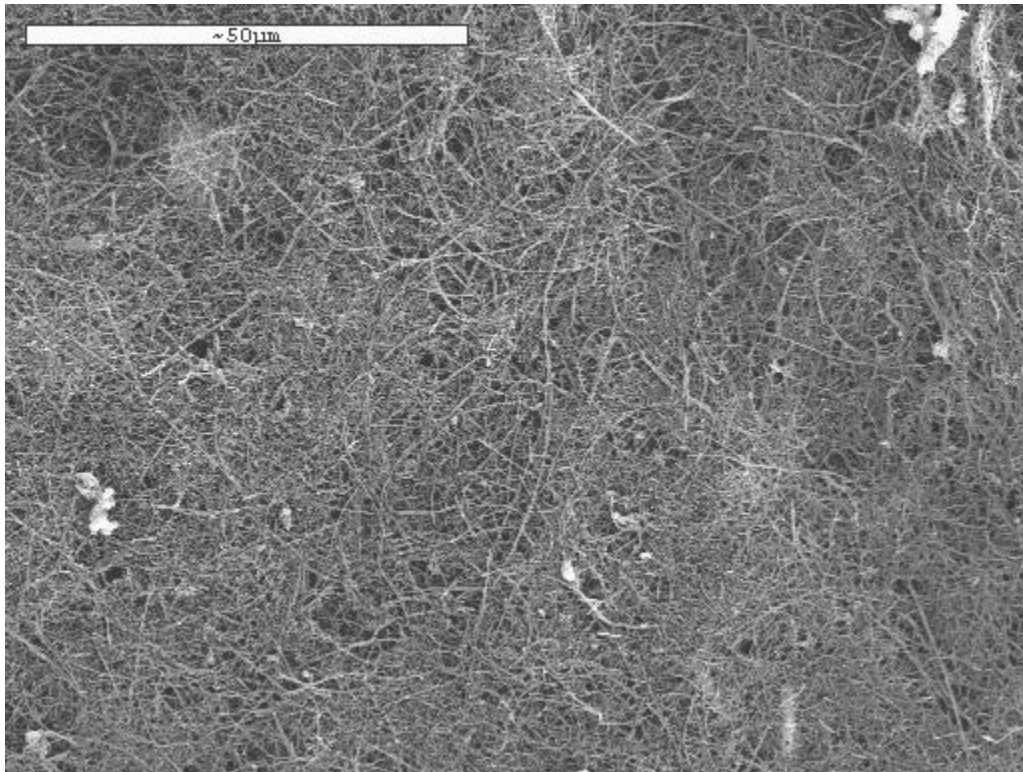
- 1) Ομάδα Α: Αιωρήματα που προέκυψαν προσθέτοντας SDS και C-MWNT σε νερό. Τα μίγματα υποβάλλονται σε κατεργασία με υπερήχους (Bandelin Electronics Model HD 2200) για διάρκεια από 10 ως 180 min.
- 2) Ομάδα Β: Αιωρήματα που προέκυψαν από συμπύκνωση των μιγμάτων της προηγούμενης κατηγορίας. Υπερηχητική ανάδευση από 70 ως 320 min.
- 3) Ομάδα Γ: Έγινε αναγέννηση των C-MWNTs από τα αιωρήματα των δύο άλλων κατηγοριών. Παρασκευή αιωρημάτων με συνολικό χρόνο ομοιογενοποίησης από 430 ως 490 min.

Ομάδα Α

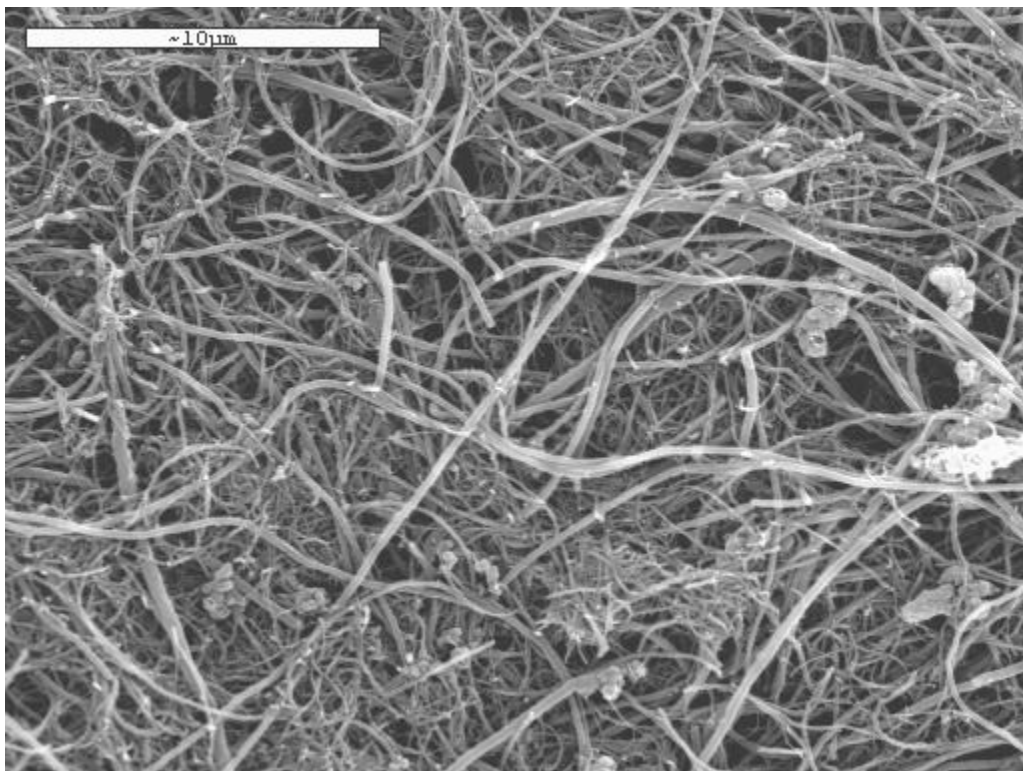
Από την κατηγορία αυτή μελετήθηκαν υδατικά αιωρήματα με διαφορετική συγκέντρωση επιφανειοδραστικού (0.1 ως 3 mass % SDS) και υπερηχητική ομοιογενοποίηση (από 20 ως 120 min), αλλά με την ίδια συγκέντρωση νανοσωλήνων, 0.6 vol % C-MWNT.

Η Εικόνες 5.21 και 5.22 λήφθηκαν από δείγμα με 0.1 mass % SDS μετά από 20 min ανάδευσης με υπερήχους. Παρατηρήθηκε ότι πρόκειται για ομοιογενές μίγμα, παρ' όλο που υπάρχουν συσσωματώματα που φτάνουν σε διάμετρο το 1.5 mm. Οι νανοσωλήνες σχηματίζουν τυχαίο δίκτυο με μήκη που ξεπερνούν τα 70 μm (Εικ. 5.21) και εντοπίζονται νανοσωλήνες σε μεγάλο εύρος διαμέτρων ομοιόμορφα σε όλες τις περιοχές του δείγματος (Εικ. 5.22), όπως αποκάλυψε και η μελέτη TEM. Ακόμη, βρέθηκαν βοτρυοειδείς σχηματισμοί ανθρακικών υπολειμμάτων (Εικ. 5.22 στα δεξιά) ομοιόμορφα κατανεμημένοι. Η σύσταση των προσμίξεων επιβεβαιώθηκε με ακτίνες X.

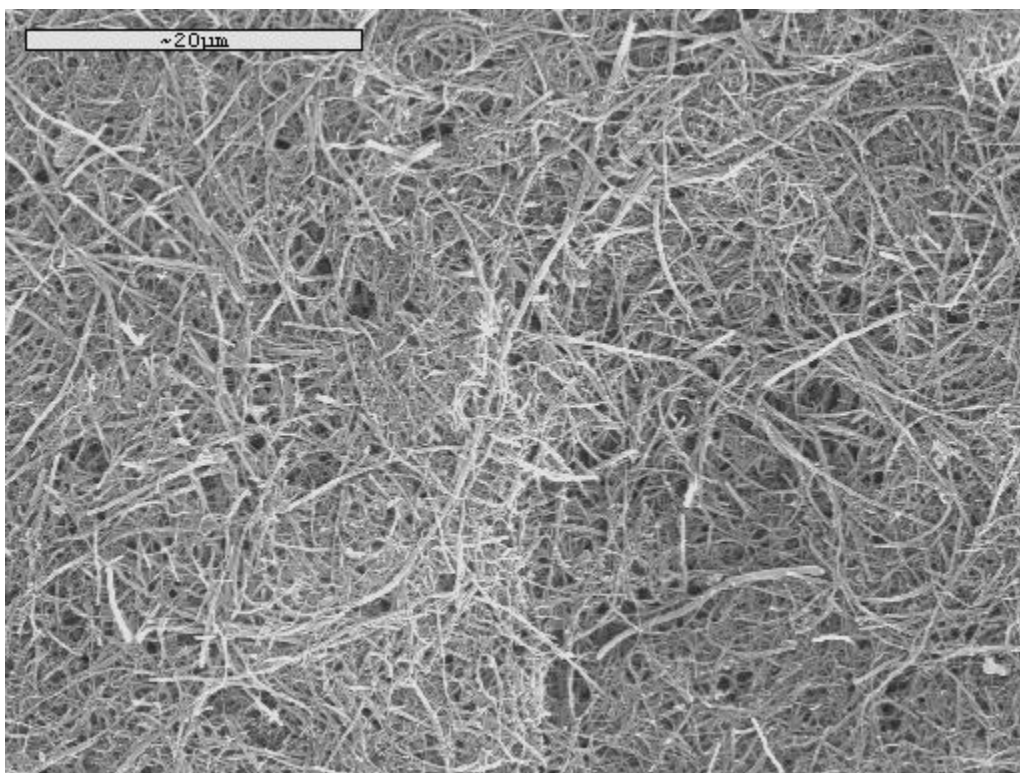
Στη συνέχεια μελετήθηκε δείγμα με 0.5 mass % SDS και υπερηχητική ανάδευση 120 min. Πρόκειται και πάλι για ομοιογενές μίγμα, με μικρότερα συσσωματώματα που φτάνουν το 1 mm. Οι νανοσωλήνες σχηματίζουν τυχαίο δίκτυο με μήκη μεγαλύτερα των 50 μm (Εικ. 5.23 στο κέντρο). Ωστόσο, λόγω της παρατεταμένης χρήσης υπερήχων, εντοπίζονται νανοσωλήνες με μήκη μικρότερα των 5 μm (Εικ. 5.23 κάτω δεξιά). Επιπρόσθετα, βρέθηκε ότι η εξωτερική διάμετρός τους κυμαίνεται από 30 ως 300 nm.



Εικόνα 5.21 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.1 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 20 min (μεγέθυνση 1000 φορές).



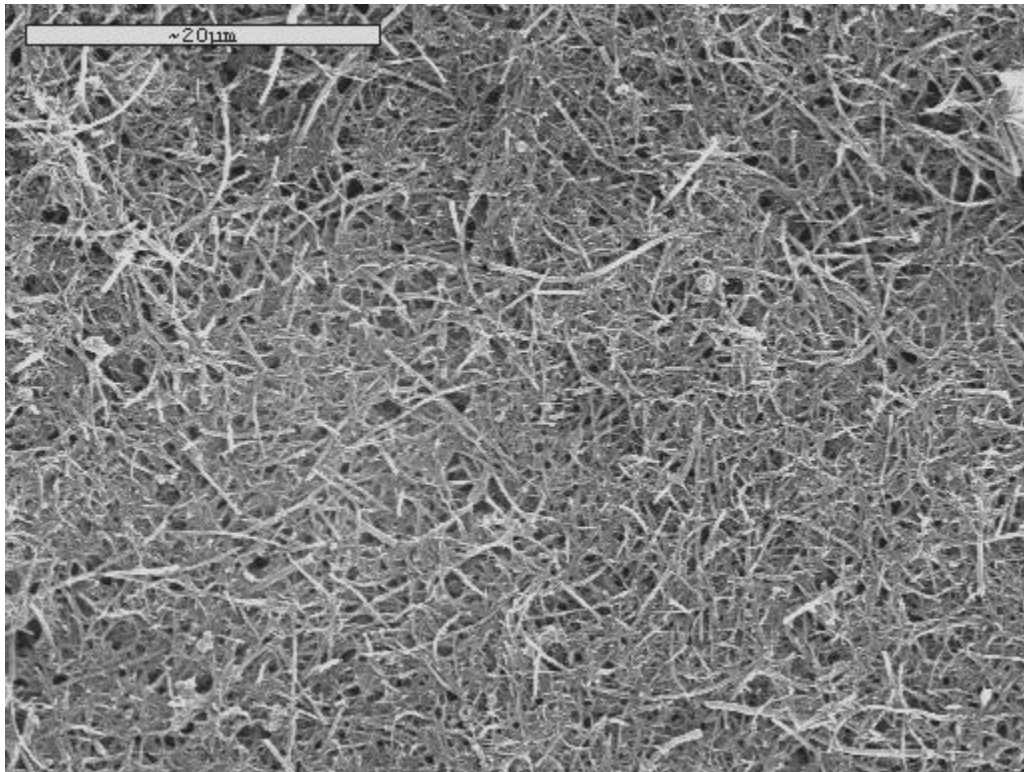
Εικόνα 5.22 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.1 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 20 min (μεγέθυνση 4000 φορές).



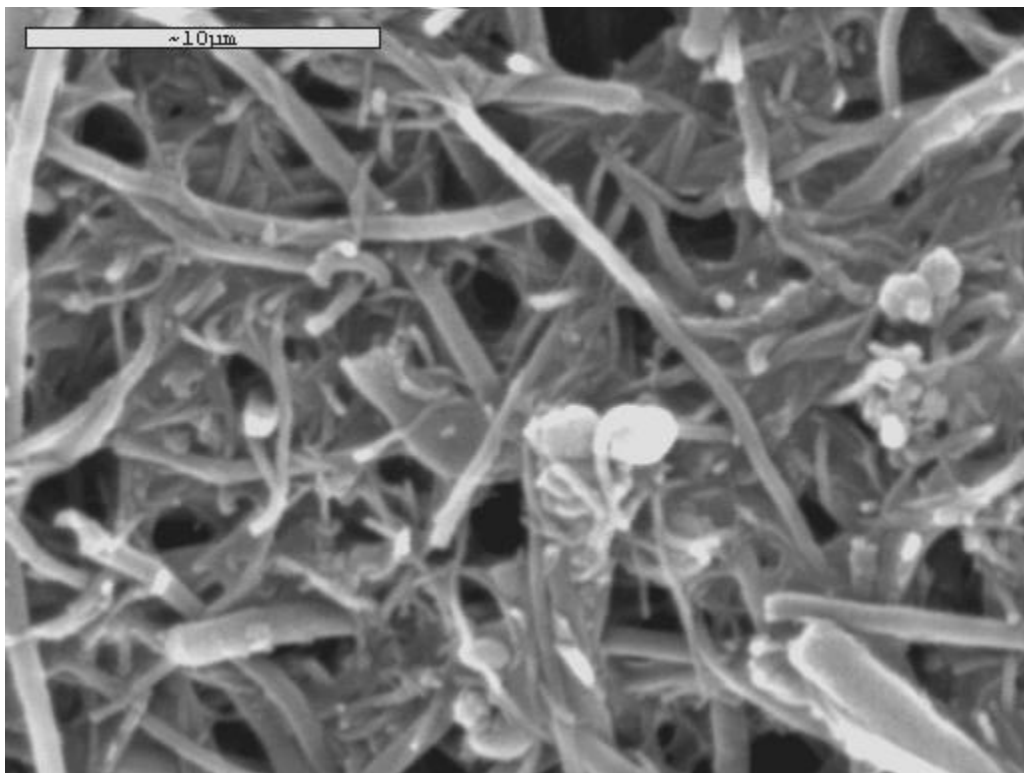
Εικόνα 5.23 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.5 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 120 min (μεγέθυνση 1900 φορές).

Ακόλουθα έγινε ανάλυση δείγματος με 3 mass % SDS και υπερηχητική ανάδευση 20 min. Είναι χαρακτηριστική η ομοιογένειά του, διατηρώντας τα χαρακτηριστικά των μιγμάτων της κατηγορίας αυτής που συζητήθηκαν προηγουμένως. Τα συσσωματώματα είναι λιγότερο εμφανή και οι νανοσωλήνες σχηματίζουν τυχαίο δίκτυο με μήκη μεγαλύτερα των 50 μm (Εικ. 5.24) Υπάρχουν διάσπαρτα ανθρακικά υπολείμματα και παρατηρείται μεγάλο εύρος των εξωτερικών διαμέτρων των νανοσωλήνων (Εικ. 5.25).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού σε συνδυασμό με την παρατεταμένη χρήση υπερήχων βοηθούν στην ομοιογενοποίηση των αιωρημάτων. Γενικότερα παρατηρείται ότι τα αιωρήματα εμφανίζονται περισσότερο ομοιόμορφα, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας. Ωστόσο, υπάρχει ένδειξη ότι η έντονη ανάδευση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μέσου μήκους των νανοσωλήνων, κάτι που είναι καλό να αποφεύγεται, όπως προκύπτει στο 7^ο κεφάλαιο. Για την καλύτερη κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των αιωρημάτων είναι απαραίτητο να συζητηθούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης των μιγμάτων της Β και Γ ομάδας.



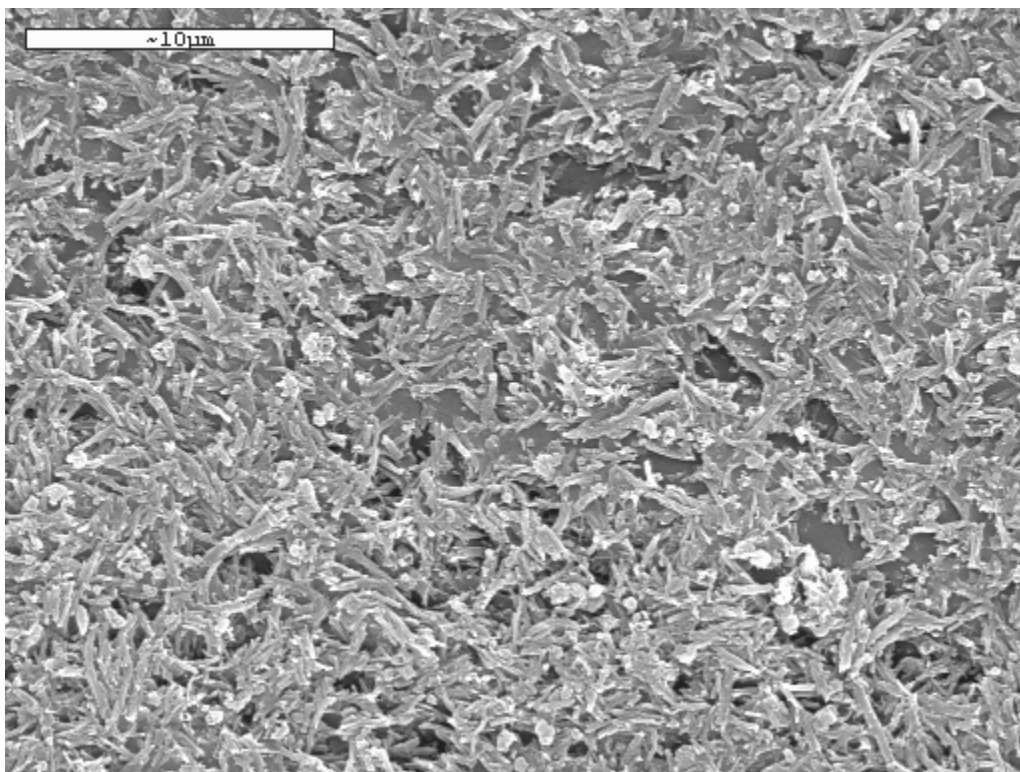
Εικόνα 5.24 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 3 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 20 min (μεγέθυνση 2000 φορές).



Εικόνα 5.25 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 3 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 20 min (μεγέθυνση 22000 φορές).

Ομάδα Β

Από αυτήν την κατηγορία μελετήθηκαν αιωρήματα 0.6 vol % C-MWNT με συγκέντρωση SDS από 1.1 ως 2.0 mass % και υπερηχητική ομοιογενοποίηση από 70 ως 320 min. Για τα νανορευστά που προέκυψαν από συμπύκνωση (condensed), χαρακτηριστικές είναι οι Εικόνες 5.26 και 5.27, οι οποίες λήφθηκαν από δείγμα με 2 mass % SDS μετά από 320 min ανάδευσης με υπερήχους.

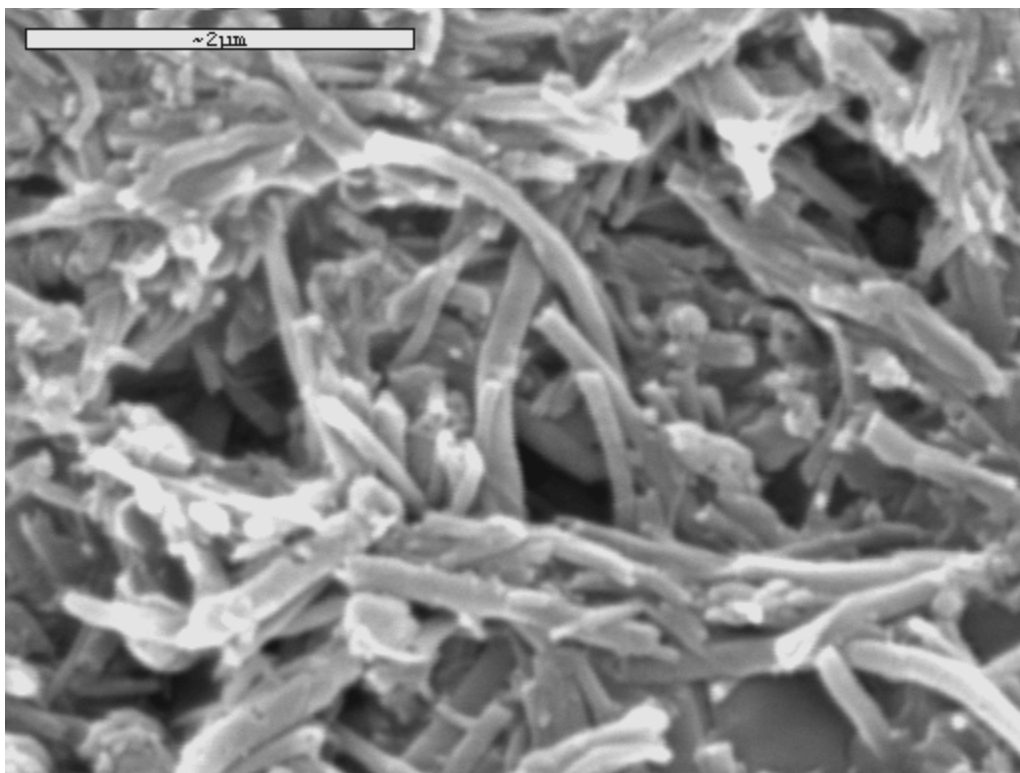


Εικόνα 5.26 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 2 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 320 min (μεγέθυνση 3500 φορές).

Παρατηρήθηκε ότι, μετά από την έντονη υπερηχητική ανάδευση, το δείγμα έχει τη μορφή μαύρου ρευστού, χωρίς ορατά συσσωματώματα (Εικ. 5.26). Ακόμη, είναι ομοιογενές και αποτελείται από ευδιάκριτους, διαχωρισμένους νανοσωλήνες, οι οποίοι είναι μικρότερου μήκους από τους αντίστοιχους της ομάδας δειγμάτων Α. Το μέσο μήκος είναι περίπου 5 μm , αν και βρέθηκαν νανοσωλήνες με μήκος ως 1 μm (Εικ. 5.27). Παρατηρείται και πάλι ότι οι διάμετροι παρουσιάζουν μεγάλο εύρος με μέση τιμή περίπου 130 nm.

Συμπεραίνεται ότι τα μίγματα αυτής της κατηγορίας είναι ομοιόμορφα και οι νανοσωλήνες έχουν “σπάσει” σε μικρότερα μήκη λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας της

υπερηχητικής ομοιογενοποίησης.

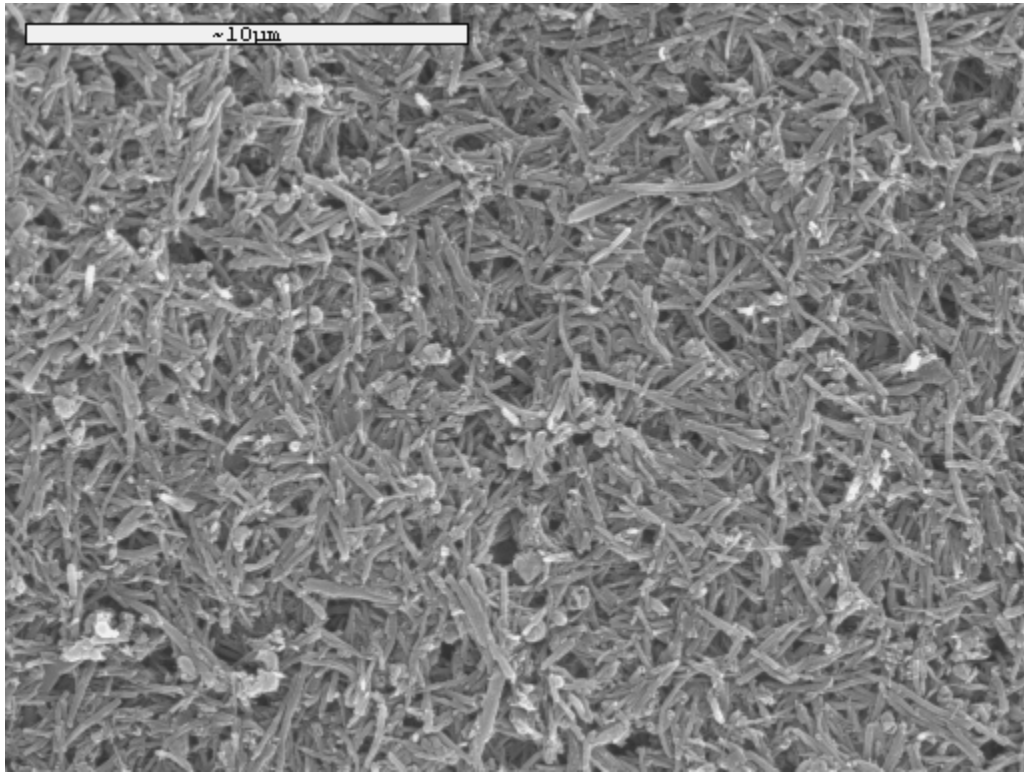


Εικόνα 5.27 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 2 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 320 min (μεγέθυνση 22000 φορές).

Ομάδα Γ

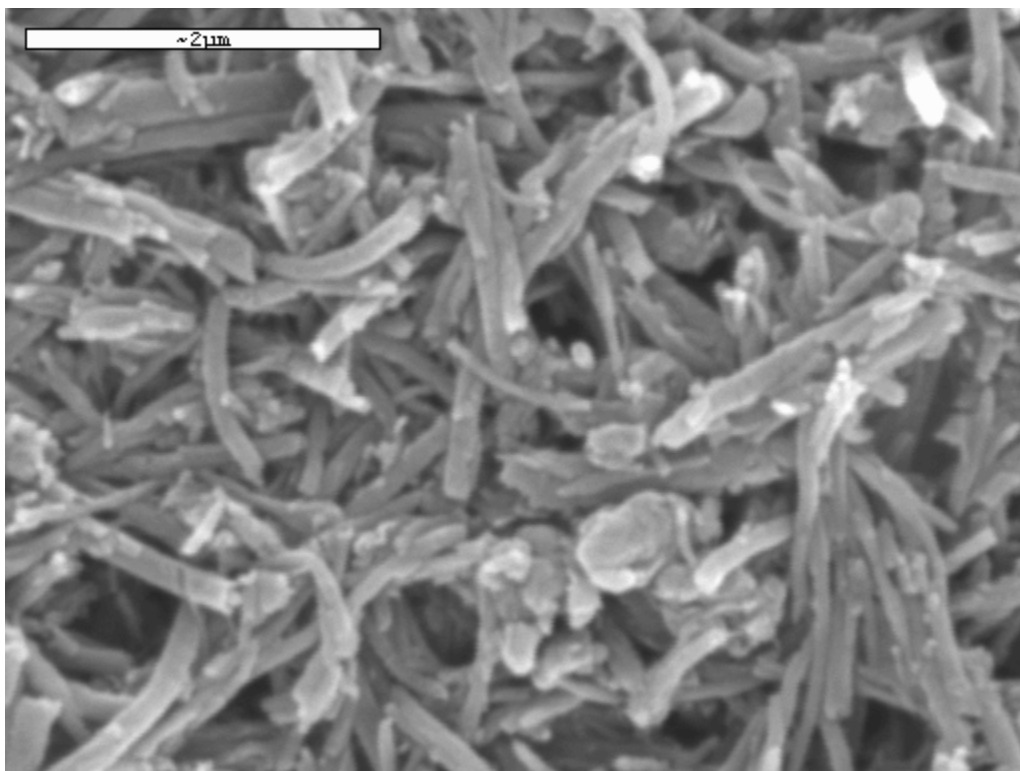
Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει δείγματα που προέκυψαν μετά από την επαναιώρηση αναγεννημένων νανοσωλήνων. Πρόκειται για υδατικές διασπορές 0.6 vol % C-MWNT που περιέχουν SDS από ίχνη ως 0.5 mass % και που υποβλήθηκαν σε υπερηχητική ανάδευση για συνολικό χρόνο από 430 ως 490 min. Παρατίθενται αντιπροσωπευτικές εικόνες από υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT αναγεννημένων με 0.5 mass % SDS, το οποίο υποβλήθηκε σε υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 490 min.

Τα δείγματα αυτής της κατηγορίας δεν ήταν ιδιαίτερα σταθερά, καθώς μετά από λίγα λεπτά οι νανοσωλήνες άρχιζαν να σχηματίζουν μία ξεχωριστή φάση και να καθιζάνουν. Ωστόσο, παρέμεναν ομοιογενή και σε αιώρηση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Στην Εικόνα 5.28 φαίνεται ότι υπάρχει ένα ομοιόμορφο τυχαίο δίκτυο νανοσωλήνων, των οποίων το μέσο μήκος είναι σαφώς μικρότερο από αυτό των δύο προηγούμενων κατηγοριών (< 3 μm). Σε εικόνες μεγαλύτερης μεγέθυνσης (Εικ. 5.29) φαίνεται το μεγάλο εύρος των διαμέτρων από 30 ως 250 nm



Εικόνα 5.28 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.5 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 490 min (μεγέθυνση 5000 φορές).

Η ομοιομορφία αυτού του δείγματος είναι αξιοσημείωτη, καθώς η εικόνα του παραμένει ίδια σε όλες τις περιοχές του μίγματος και σε όλες τις μεγεθύνσεις. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αιωρημάτων αυτής της κατηγορίας υποβλήθηκαν σε διαδικασία αναγέννησης, η οποία περιελάμβανε διαδοχικές φυγοκεντρήσεις και εκτεταμένη συνολική υπερηχητική ανάδευση. Συμπεραίνεται ότι οι νανοσωλήνες “καταπονήθηκαν” από την αναγέννηση και “έσπασαν” σε μικρότερα μήκη, σε βαθμό που να μοιάζουν με λεπτόκοκκη μαύρη σκόνη. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί και με τα ευρήματα της ανάλυσης SEM, από όπου προέκυψε ότι αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει ομοιόμορφα αιωρήματα νανοσωλήνων μικρού μήκους.



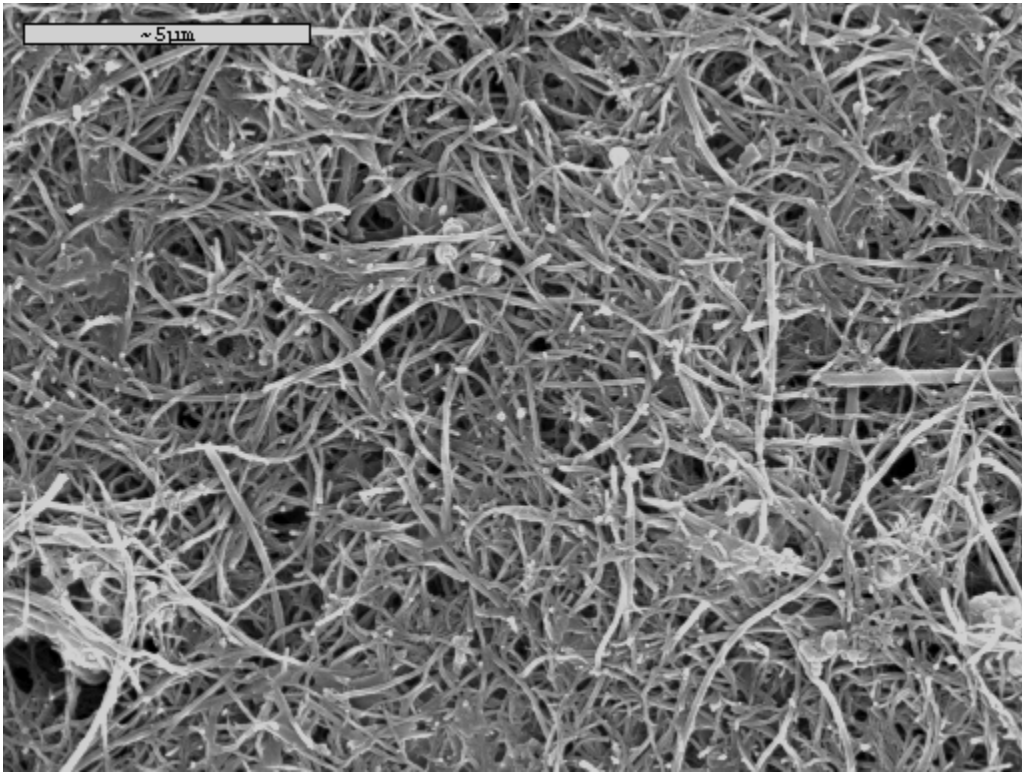
Εικόνα 5.29 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.5 mass % SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 490 min (μεγέθυνση 20000 φορές).

5.5.1.2 SEM για Υδατικά Αιωρήματα με CTAB

Ως αντιπροσωπευτικό κατιοντικό επιφανειοδραστικό επιλέχθηκε το CTAB, το οποίο βρίσκει πολλές εφαρμογές. Θεωρείται ότι η υδρόφοβη διακλαδισμένη ανθρακική αλυσίδα αλληλεπιδρά με τα εξώτερα γραφίτικα φύλλα, ενώ το υδρόφιλο τμήμα του διευκολύνει την αιωρηματοποίηση στο νερό, το οποίο είναι το χρησιμοποιούμενο πολικό συνεχές μέσο. Η προκαταρκτική παρατήρηση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του CTAB οδηγεί σε πιο ομοιόμορφες κατανομές των νανοσωλήνων. Σημειώνεται ότι η διάρκεια της υπερηχητικής ομοιογενοποίησης ήταν σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη για τα δείγματα με SDS, λόγω πιθανής αστοχίας του κατιοντικού τασιενεργού, όπως συζητήθηκε στην ενότητα 5.3.3.1. Κατά τη μελέτη αυτής της κατηγορίας παρασκευάστηκαν αιωρήματα με 0.6 vol % C-MWNT και συγκέντρωση επιφανειοδραστικού CTAB από 0.1 ως 6 mass %. Η διάρκεια υπερηχητικής ανάδευσης κυμάνθηκε από 5 ως 50 min.

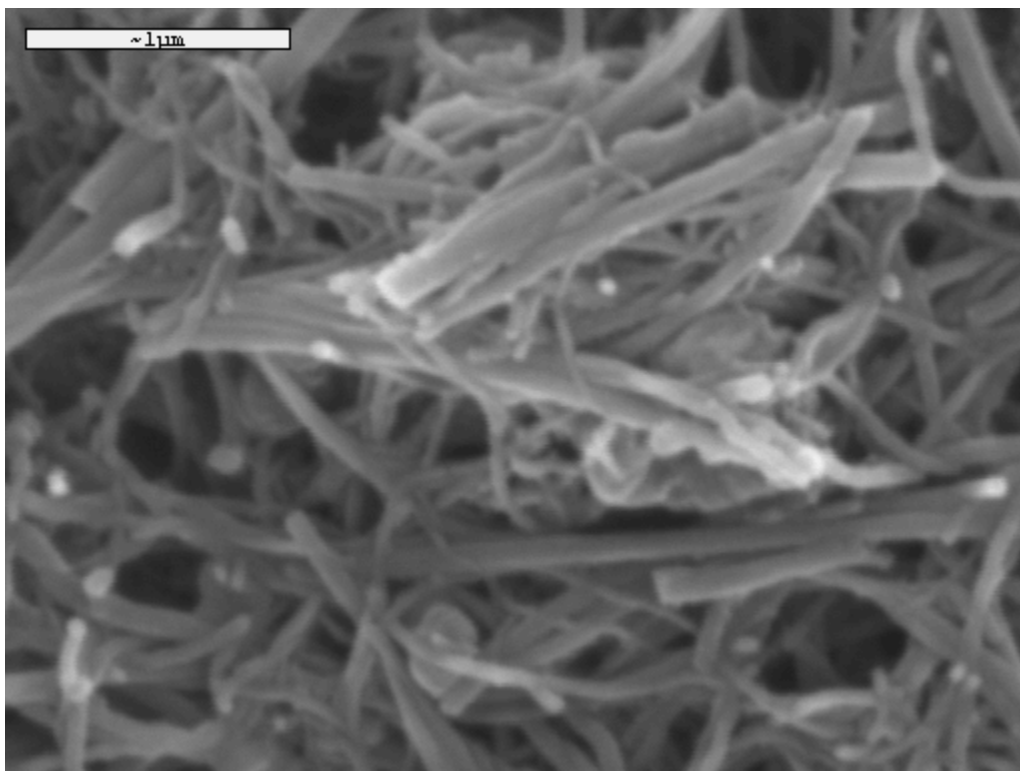
Στο σημείο αυτό παρατίθενται αποτελέσματα από χαρακτηριστικό δείγμα που μελετήθηκε με την τεχνική SEM. Οι Εικόνες 5.30 και 5.31 αφορούν σε υδατικό αιώρημα

0.6 vol % C-MWNT με 6 mass % CTAB που υποβλήθηκε σε υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 12 min.



Εικόνα 5.30 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 6 mass % CTAB, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 12 min (μεγέθυνση 6500 φορές).

Όπως φαίνεται, πρόκειται για ένα αιώρημα καλώς διαχωρισμένων νανοσωλήνων που τα μήκη τους ξεπερνούν τα 20 μm (Εικ. 5.30). Σημειώνεται ότι υπάρχουν σχηματισμοί ανθρακικού υλικού σε όλες τις περιοχές του δείγματος (Εικ. 5.31), που είναι πιθανώς τα “γραφιτικά κρεμμύδια” που παρατηρήθηκαν με την τεχνική TEM. Η ανάλυση των εικόνων μεγαλύτερης μεγέθυνσης αποκάλυψε ομοιόμορφη κατανομή διαμέτρων και ήταν δυνατό να εκτιμηθεί μία ενδεικτική μέση τιμή μεταξύ 120 και 130 nm. Η τιμή αυτή είναι σε συμφωνία με τα ακριβή αποτελέσματα της ανάλυσης TEM.

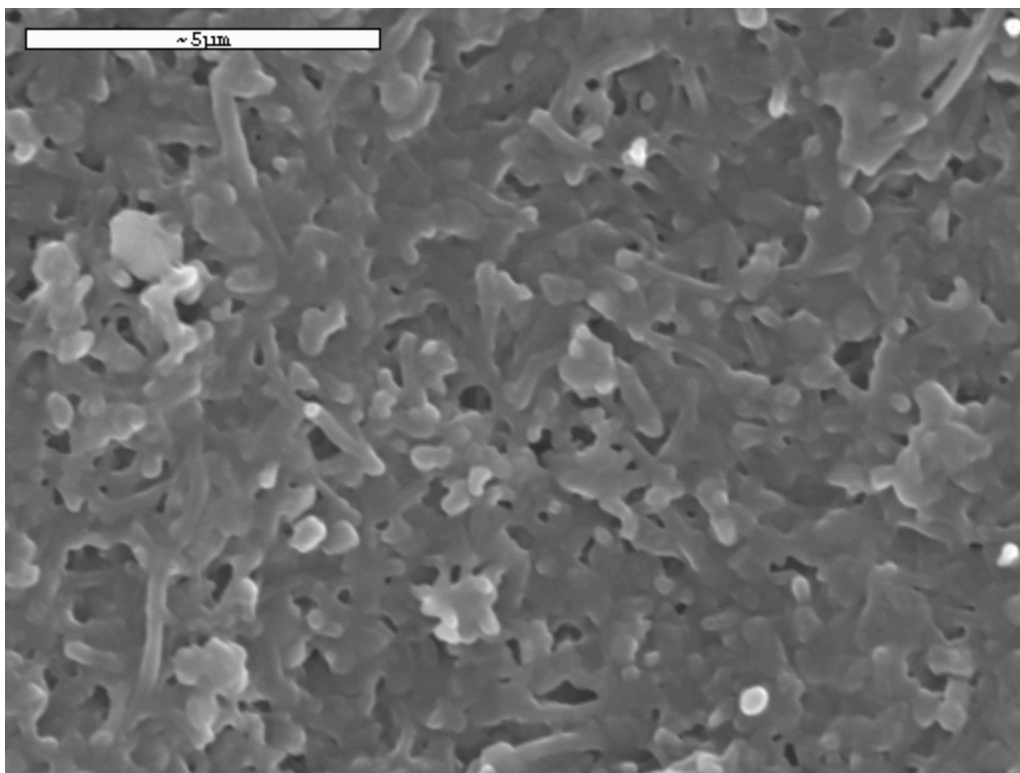


Εικόνα 5.31 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 6 mass % CTAB, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 12 min (μεγέθυνση 30000 φορές).

5.5.1.3 SEM για Υδατικά Αιωρήματα με Triton X-100

Το μη ιονικό επιφανειοδραστικό Triton X-100 χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη διασπορά πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα σε νερό. Όπως συζητήθηκε και στην ενότητα 5.3.4, η όψη των αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν ήταν διαφορετική από αυτή των αντίστοιχων δειγμάτων με ιονικά τασιενεργά. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του Triton X-100 κυμάνθηκε από 0.17 ως 1 mass %, ενώ η υπερηχητική ομοιογενοποίηση από 30 ως 120 min. Έγινε ανάλυση SEM για αντιπροσωπευτικά δείγματα και παρατίθενται τα αποτελέσματα για ένα νανορευστό με 0.6 vol % C-MWNT σε νερό, 0.5 mass % Triton X-100 και 90 min υπερηχητικής ανάδευσης. Η μελέτη αποκάλυψε μία ομοιογενή φάση, όπου δεν ήταν δυνατό να διακριθούν ξεχωριστοί νανοσωλήνες (Εικ. 5.32). Από εικόνες μεγάλης μεγέθυνσης ήταν δυνατό να εξαχθεί ότι η μέση διάμετρος είναι περίπου 130 nm. Λόγω της μορφής του δείγματος δε συλλέχθηκαν πληροφορίες για τα μήκη των νανοσωλήνων. Τα παραπάνω συμπεράσματα, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας που συζητούνται στο 7^ο κεφάλαιο, οδηγούν στο ότι τα μη ιονικά τασιενεργά δεν είναι τα πλέον κατάλληλα για τη διασπορά πολυστρωματικών

νανοσωλήνων άνθρακα σε νερό.



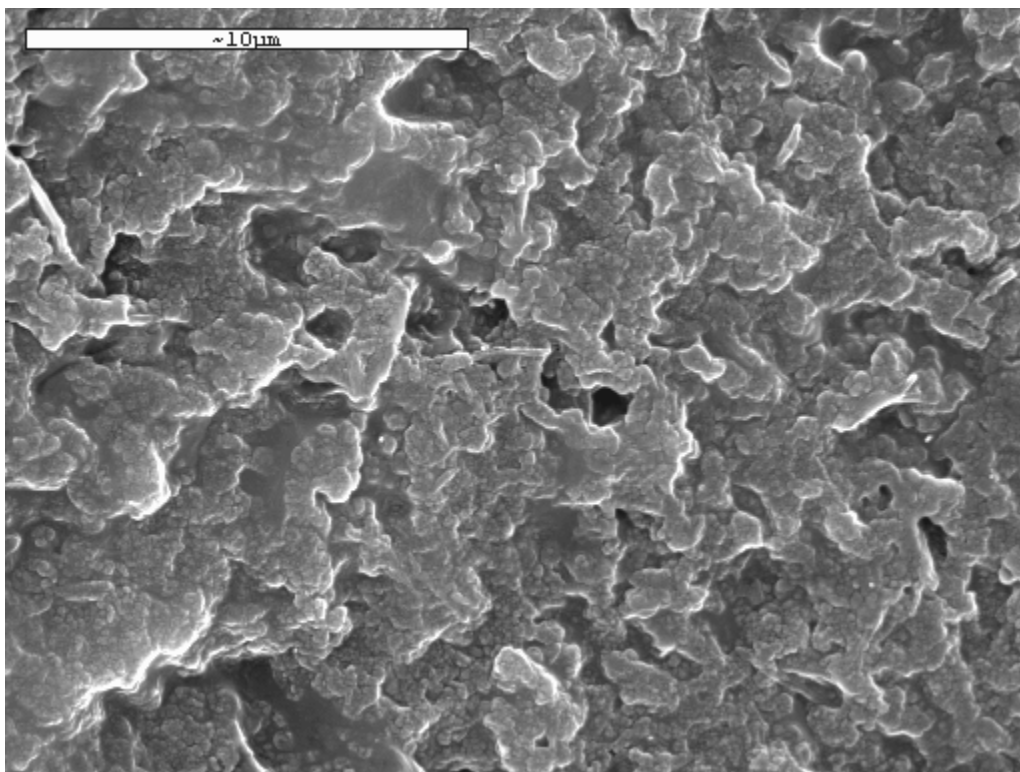
Εικόνα 5.32 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.5 mass % Triton X-100, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 90 min (μεγέθυνση 8000 φορές).

5.5.1.4 SEM για Υδατικά Αιωρήματα με Nanospense

Το εμπορικά διατιθέμενο επιφανειοδραστικό Nanospense AQ χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής για την προετοιμασία αιωρημάτων πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με σκοπό τη μέτρηση της θερμικής τους αγωγιμότητας. Τα δείγματα ήταν σταθερά για υπερηχητική ομοιογενοποίηση από 40 ως 60 min, αν και έγιναν δοκιμές για διάρκεια από 5 ως 80 min. Η συγκέντρωση τασιενεργού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.7 mass % Nanospense για τη διασπορά 0.6 vol % C-MWNT σε νερό. Μακροσκοπικά, η όψη των δειγμάτων αυτής της κατηγορίας ήταν μαύρα λεπτόρευστα υγρά, αλλά η ανάλυση SEM έδειξε ότι η μορφή τους ήταν παραπλήσια με αυτή των νανορευστών με Triton X-100. Αν και η ακριβής σύνθεση του εμπορικού σκευάσματος δεν έγινε γνωστή, θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι περιέχει σε κάποιο ποσοστό μη ιονικό επιφανειοδραστικό.

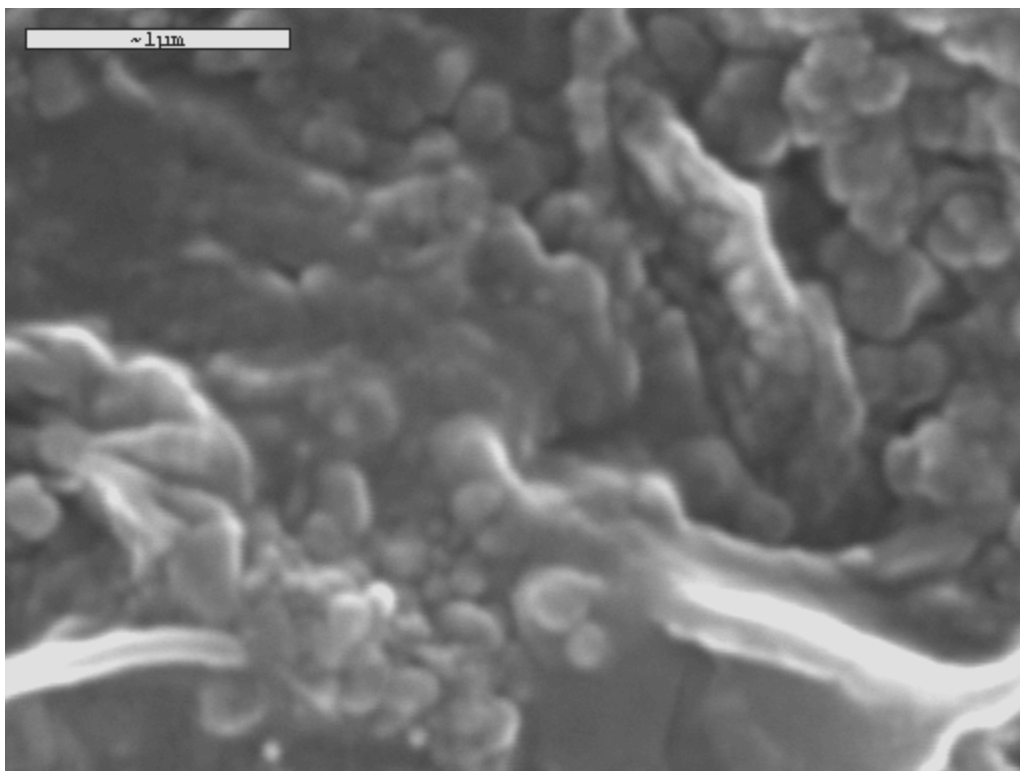
Οι φωτογραφίες αποκάλυψαν ένα συμπαγές δίκτυο νανοσωλήνων που περιβάλλονται

από ένα στρώμα, το οποίο πιστεύεται ότι είναι η τασιενεργός ουσία (Εικ. 5.33). Λόγω της μορφής του δείγματος, δεν ήταν δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα για τα μήκη των διασπαρμένων νανοςωλήνων. Παρ' όλ' αυτά, εικόνες που λήφθηκαν με μεγαλύτερη μεγέθυνση χρησιμοποιήθηκαν για την αποτίμηση των διαμέτρων των νανοδομών σε αιώρηση (Εικ. 5.34). Υπολογίστηκε ότι η μέση διάμετρος είναι περίπου 130 nm, αποτέλεσμα το οποίο είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα της TEM.



Εικόνα 5.33 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.7 mass % Nanospense AQ, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 60 min (μεγέθυνση 5000 φορές).

Συνυπολογίζοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των διαφόρων κατηγοριών αιωρημάτων με την τεχνική SEM, συμπεραίνεται ότι πρόκειται για ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη των νανορευστών. Συστήνεται η χρήση του για μελλοντική μελέτη παραπλήσιων νανορευστών, για τον προσδιορισμό των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών.



Εικόνα 5.34 Υδατικό αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT με 0.7 mass % Nanospense AQ, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 60 min (μεγέθυνση 30000 φορές).

5.5.2 Φασματοσκοπική μελέτη Raman Υδατικών Αιωρημάτων C-MWNT

Τα υδατικά αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν με μικροσκοπικές τεχνικές εξετάστηκαν και με τη φασματοσκοπία Raman. Σκοπός ήταν η διερεύνηση ύπαρξης αλληλεπίδρασης μεταξύ του χρησιμοποιούμενου επιφανειοδραστικού και των νανοσωλήνων. Η διάταξη και οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν είναι ίδιες με την περίπτωση των πολυστρωματικών και ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, όταν αυτοί εξετάστηκαν ως πρώτη ύλη.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων, οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες αναμίχθηκαν με νερό και τοποθετήθηκαν σε ένα κελί που κατασκευάστηκε ειδικά για τη μελέτη αυτών των δειγμάτων. Το κυλινδρικό ατσάλινο κελί φέρει γυάλινα παράθυρα στις δύο έδρες του, για να είναι δυνατή η παρατήρηση. Γεμίζεται με ικανό όγκο δείγματος (6-8 ml) ώστε να αποφευχθεί η ξήρανσή του κατά τη διέλευση του laser. Στη συνέχεια, στο ίδιο κελί τοποθετούνται και τα προς εξέταση δείγματα. Σημειώνεται ότι έγινε ανάλυση σε αιωρήματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικής ουσίας και χρόνους υπερηχητικής ομοιογενοποίησης. Ακόμη, για την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων

λήφθηκαν φάσματα και για τα υδατικά διαλύματα των τασιενεργών. Παρακάτω συζητούνται τα ευρήματα της μελέτης για τα δύο κύρια επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν, το SDS και το CTAB.

5.5.2.1 RAMAN για Υδατικά Αιωρήματα C-MWNT με SDS

Για να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού, λήφθηκαν φάσματα τριών δειγμάτων με αυξανόμενο λόγο μάζας του SDS ως προς τους C-MWNT. Αυτά μελετήθηκαν τόσο σε κατάσταση αιωρήματος, όσο και μετά από συμπύκνωση, για να προκύψουν ασφαλέστερα συμπεράσματα. Για τη διέγερση χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία στα 514.5 και στα 647 nm.

Επισημαίνεται ότι αυτές ήταν οι αρχικές δοκιμές λήψης φάσματος micro-Raman για αυτά τα συστήματα και για αυτό έγιναν αρκετές δοκιμές, ώστε να βρεθεί ο βέλτιστος τρόπος χειρισμού του δείγματος. Όλες οι δοκιμές έδωσαν παραπλήσια αποτελέσματα. Συμπεριλαμβανοντας και το πρωτογενές δείγμα, έχουμε για τους λόγους μαζών στα συστήματα που εξετάστηκαν:

- (α) πρώτη ύλη C-MWNT (λόγος 0)
- (β) 0.6 vol % C-MWNT + 0.1 mass % SDS (λόγος 0.08)
- (γ) 0.35 vol % C-MWNT + 0.6 mass % SDS (λόγος 0.86)
- (δ) 0.6 vol % C-MWNT + 2.0 mass % SDS (λόγος 1.67)

Όπως και κατά την εξέταση των πρώτων υλών, στα φάσματα των αιωρημάτων που καταγράφηκαν, παρατηρήθηκαν τρεις κορυφές (D , G , ω), οι οποίες δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.1 Κορυφές φάσματος micro-Raman για υδατικά αιωρήματα C-MWNT με SDS.

Δείγμα	Λόγος κλασμάτων μάζας	D	G	ω
α	0	1330	1581.6	1619
β	0.083	1358	1582.0	1670
γ	0.857	1355	1582.5	1635
δ	1.67	1350	1581.0	1607

Στο σημείο αυτό κρίνεται αναγκαίο να συζητηθεί η προέλευση των κορυφών αυτών, καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν για την αλληλεπίδραση του SDS με τους C-MWNT.

Η ισχυρότερη κορυφή G οφείλεται στις δονήσεις των εξώτερων γραφιτικών φύλλων των νανοσωλήνων, δηλαδή στις κινήσεις γειτονικών ατόμων άνθρακα στην επιφάνεια του νανοσωλήνα, είναι χαρακτηριστική για το μελετούμενο υλικό. Η G δεν παρατηρήθηκε ακριβώς στο ίδιο μήκος κύματος για το πρωτογενές δείγμα και το αιώρημα, αλλά σημειώνεται ότι οι τιμές είναι γνωστές με ακρίβεια $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, επομένως δεν μπορεί να προκύψει συμπέρασμα για τη μετακίνηση των κορυφών.

Η κορυφή D οφείλεται στις δονήσεις των εξαγωνικών γραφιτικών φύλλων και σχετίζεται με τις ατέλειες των τυλιγμένων γραφιτικών φύλλων, των άκρων των νανοσωλήνων και τις προσμίξεις γραφιτικών νανοσωματιδίων. Ουσιαστικά οφείλεται στα τυχόν στοιχεία αταξίας του πλέγματος των νανοσωλήνων άνθρακα και επηρεάζεται από το μήκος κύματος του laser που χρησιμοποιείται. Η κορυφή αυτή δεν παρατηρείται στον ίδιο κυματαριθμό στο πρωτογενές μίγμα και τα αιωρήματα, λαμβάνοντας υπόψη την ακρίβεια με την οποία είναι γνωστή ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$). Η μετατόπισή της μειώνεται με την αύξηση του λόγου των κλασμάτων μάζας. Συνεπώς υπάρχει ένδειξη ότι οι δονήσεις των εξωτερικών γραφιτικών φύλλων επηρεάζονται από την παρουσία του SDS.

Η κορυφή ω σχετίζεται επίσης με τις δομικές ατέλειες των γραφιτικών φύλλων και απαντάται και σε άλλες μορφές άνθρακα. Η τιμή της είναι γνωστή με ακρίβεια $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ και η ένδειξη μετατοπίζεται για διαφορετικούς λόγους κλασμάτων μαζών στα αιωρήματα και στην πρώτη ύλη, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Όπως είναι φανερό η μετατόπιση φτάνει σε ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται, κάτι που αποτελεί ένδειξη για την αλληλεπίδραση των νανοσωλήνων με το επιφανειοδραστικό.

Επισημαίνεται ότι οι κορυφές αυτές έχουν παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες σε νανοσωλήνες άνθρακα ή άλλα γραφιτικά υλικά, όπως συζητείται στην επόμενη ενότητα. Συμπερασματικά, στα υδατικά αιωρήματα C-MWNT με SDS που μελετήθηκαν, η βασική δομή των νανοσωλήνων δεν αλλοιώνεται (δε μεταβάλλεται η κορυφή G), ενώ επηρεάζεται η εξωτερική επιφάνεια (μεταβολές των κορυφών D και ω). Προκύπτουν, λοιπόν, ενδείξεις ότι οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα αλληλεπιδρούν με το ανιονικό επιφανειοδραστικό.

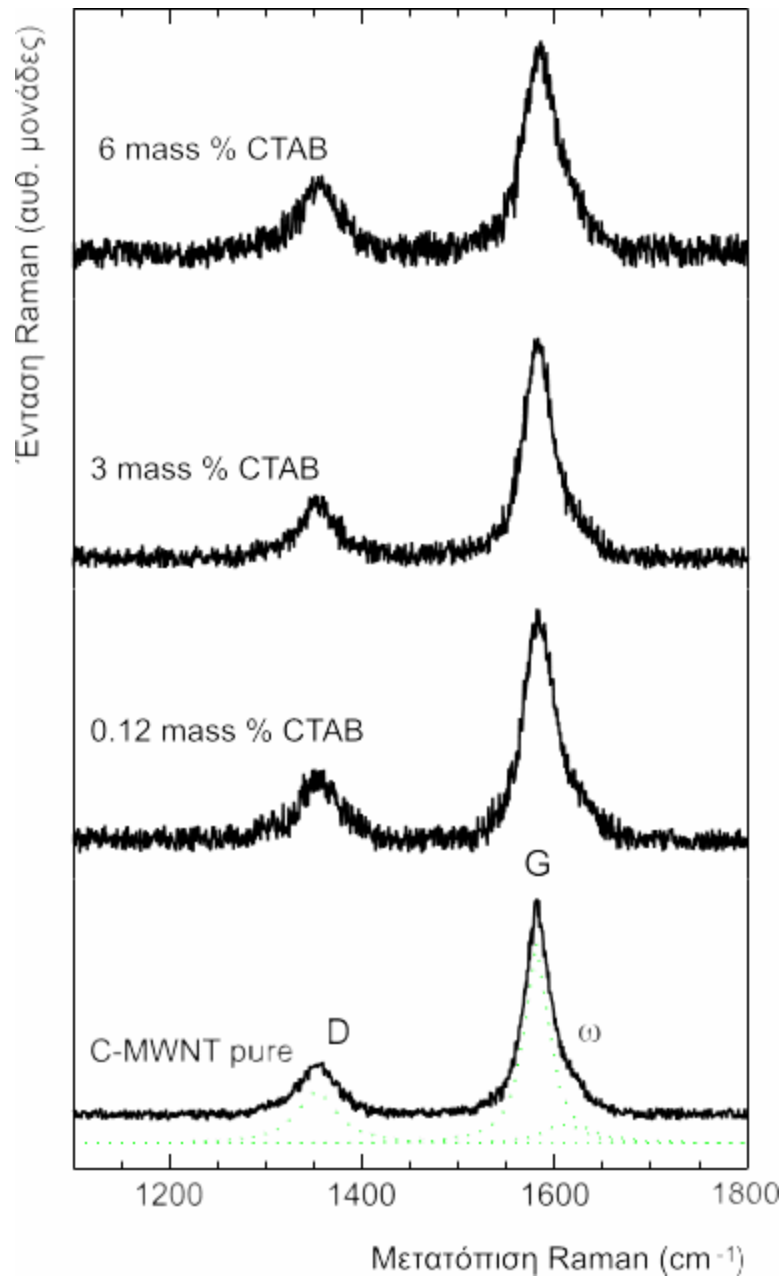
5.5.2.2 RAMAN για Υδατικά Αιωρήματα C-MWNT με CTAB

Μετά την αρχική φασματοσκοπική μελέτη αιωρημάτων με ανιονικό SDS, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει ανάλογη εξέταση για το κατιονικό CTAB. Για να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού, λήφθηκαν φάσματα από υδατικά αιωρήματα 0.6 vol % C-MWNT με διαφορετικές συγκεντρώσεις CTAB. Στην Εικόνα 5.35 δίνονται τα αποτελέσματα για τα αιωρήματα και το πρωτογενές υλικό, για να είναι ευκολότερη η σύγκριση. Για την πρώτη ύλη διακρίνονται και πάλι οι τρεις κορυφές D , G και ω στα $1354(2)$, $1582(2)$ και $1614(4)$ cm^{-1} αντίστοιχα. Εξετάστηκαν νανορευστά που παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας που παρατηρήθηκε σε αυτά και τα οποία έχουν υποβληθεί σε υπερηχητική ομοιογενοποίηση για μικρό χρονικό διάστημα (5-12 min).

Επισημαίνεται ότι, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του τασιενεργού, διατηρούνται τα κύρια χαρακτηριστικά του φάσματος (Εικ. 5.35). Ο λόγος των σχετικών εντάσεων των κορυφών D και G , I_D/I_G , παραμένει σχεδόν σταθερός με μία μικρή αυξητική τάση, αν και συγκρίσιμος με αυτόν του πρωτογενούς υλικού, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του CTAB και τη διάρκεια της υπερηχητικής ανάδευσης. Αυτή η μικρή τάση είναι δυνατό να προέρχεται από μεταβολή του περιβάλλοντος των ατόμων άνθρακα. Επιπλέον, παρατηρείται μία μικρή μετατόπιση και αύξηση του εύρους των κορυφών στα αιωρήματα που μελετήθηκαν σε σχέση με την πρώτη ύλη, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της αταξίας του πλέγματος στην εξωτερική επιφάνεια των πολυστρωματικών νανοσωλήνων. Είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη η πολύ μεγάλη εξωτερική διάμετρος των C-MWNT (περίπου 130 nm), η οποία δε δικαιολογεί αλλαγές στην ακτίνα καμπυλότητας των εξωτερικών γραφιτικών φύλλων. Επομένως, η μεταβολή του εύρους των κορυφών είναι δυνατό να προέρχεται από τη μεταβολή του μήκους των δεσμών C-C στην επιφάνεια των εξώτερων νανοσωλήνων, λόγω της αλληλεπίδρασης των τελευταίων με το επιφανειοδραστικό.

Είναι ενδιαφέρον να συνυπολογιστούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων micro-Raman των αιωρημάτων ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων που συζητούνται στην ενότητα 5.6.2. Εκεί οι αλλαγές είναι πιο έντονες, λόγω των σημαντικά μικρότερων διαμέτρων των εσωτερικών νανοσωλήνων, οι οποίοι συνεισφέρουν περισσότερο στο σήμα που μετράται. Επομένως, για την περίπτωση των νανορευστών με C-MWNT με τα πολλά στρώματα, είναι αναμενόμενο οι εσωτερικοί νανοσωλήνες να παραμένουν ανεπηρέαστοι από το επιφανειοδραστικό που δρα στα εξωτερικά στρώματα και να έχουν μεγάλη

συνεισφορά στο λαμβανόμενο σήμα. Έτσι, οι μικρές διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των φασμάτων των αιωρημάτων και της πρώτης ύλης δικαιολογούνται και στοιχειοθετούν ένδειξη για την αλληλεπίδραση της επιφάνειας των εξωτερικών νανοσωλήνων με το τασιενεργό CTAB.



Εικόνα 5.35 Φάσμα micro-Raman για αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα και την πρώτη ύλη στην υψίσυχη περιοχή.

5.6 Χαρακτηρισμός Νανορευστών με Ολιγοστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

Η θερμική αγωγιμότητα των αιωρημάτων ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα μετρήθηκε με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση και παρουσιάζεται στο 7^ο κεφάλαιο. Λαμβάνοντας υπόψη την εμπειρία που αποκτήθηκε από τη μελέτη των νανορευστών με πολυστρωματικούς νανοσωλήνες, παρασκευάστηκαν δείγματα με συνεχές μέσο το νερό, διότι αναμενόταν να είναι πιο σταθερά σε σχέση με τα άλλα συνεχή μέσα που χρησιμοποιήθηκαν.

Θεωρήθηκε αναγκαίο να μελετηθεί η μορφολογία των δειγμάτων με σαρωτική ηλεκτρονική φασματοσκοπία (SEM). Τα προς ανάλυση υλικά τοποθετήθηκαν και πάλι σε δειγματοφορείς από χαλκό, έγινε η επίστρωση και οι μετρήσεις στο μικροσκόπιο. Οι διαστάσεις που μετρήθηκαν ήταν σε ορισμένες περιπτώσεις στα όρια των δυνατοτήτων της μεθόδου, για παράδειγμα η εκτίμηση των διαμέτρων. Επιπρόσθετα, λήφθηκαν φάσματα micro-Raman, για να αξιολογηθεί η αλληλεπίδραση των ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων με την επιφανειοδραστική ουσία που προστέθηκε.

5.6.1 SEM για Υδατικά Αιωρήματα C-OWNT

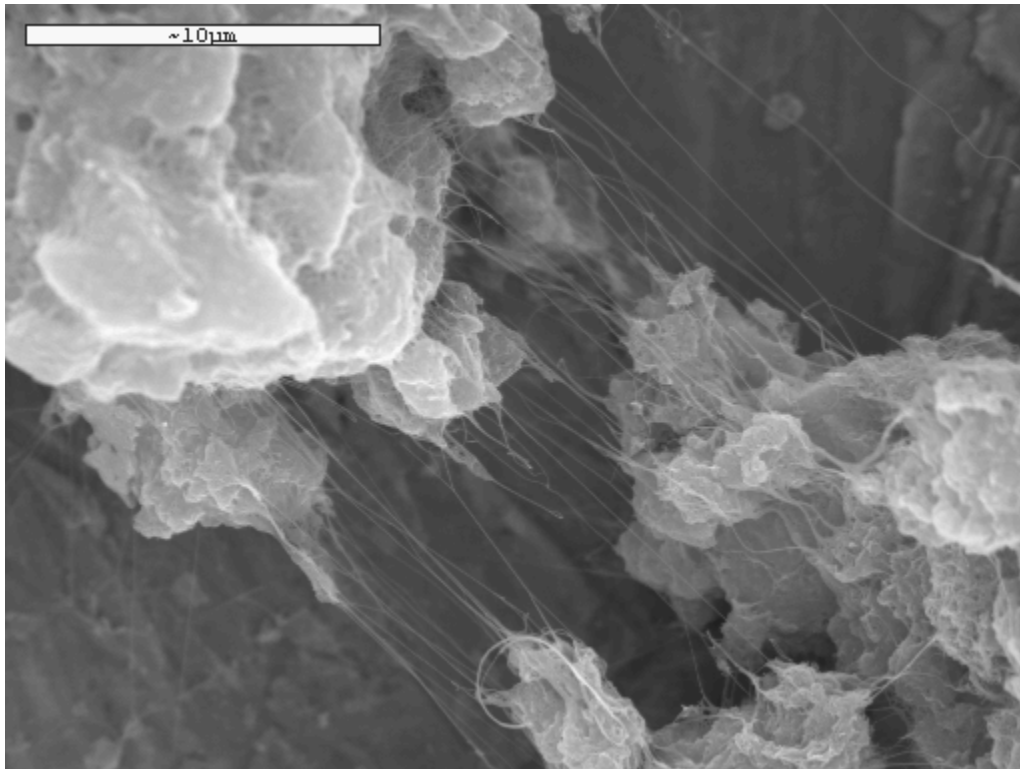
Εξετάστηκαν αντιπροσωπευτικά αιωρήματα ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με την τεχνική SEM. Υπενθυμίζεται ότι τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες οδήγησαν στην παρασκευή δειγμάτων με C-OWNT, χρησιμοποιώντας ως αντιπροσωπευτικό κατιοντικό επιφανειοδραστικό το CTAB. Υπενθυμίζεται ότι η υδρόφοβη ανθρακική αλυσίδα θεωρείται ότι αλληλεπιδρά με τους εξωτερικούς γραφιτικούς νανοσωλήνες, ενώ το υδρόφιλο τμήμα του συμβάλλει στην αιωρηματοποίηση στο νερό. Η μορφή αυτών των νανορευστών είναι αξιοσημείωτη, λόγω της ιδιαιτερότητας της πρώτης ύλης, όπως συζητήθηκε στην αντίστοιχη ενότητα της παρασκευής τους. Τα δείγματα που προετοιμάστηκαν περιέχουν συμπαγείς σχηματισμούς για υπερηχητική ομοιογενοποίηση μικρής διάρκειας (< 60 min), οι οποίοι διασπώνται σε μικρότερους όταν η διάρκεια της ανάδευσης ξεπερνά τα 120 min.

Αν και η κατεργασία με υπερήχους διήρκησε από 2 ως 240 min, ήταν δυνατό να μετρηθεί η θερμική αγωγιμότητα μόνο των δειγμάτων που ομογενοποιήθηκαν από 2 ως 120 min. Αυτό συνέβη διότι για μεγαλύτερους χρόνους ξεκινούσε γρήγορα η δημιουργία ιζήματος, εισάγοντας το φαινόμενο της συναγωγής, καθιστώντας αδύνατη τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη

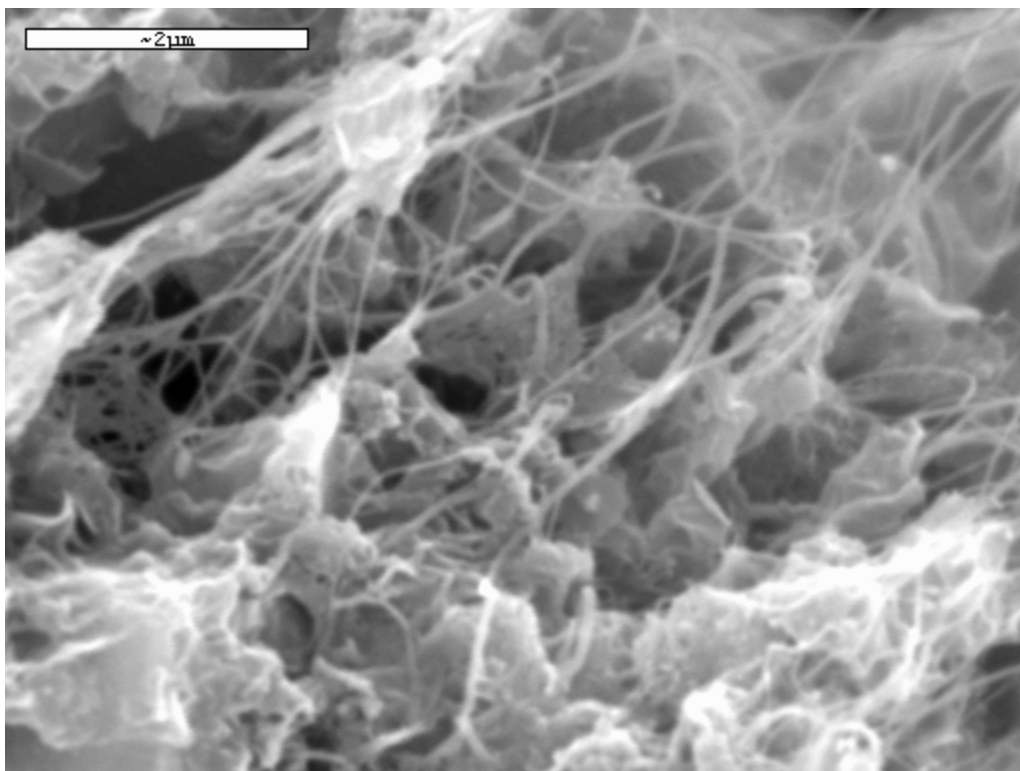
Κατάσταση. Συνολικά, παρασκευάστηκαν αιωρήματα με C-OWNT από 0.75 ως 1 vol % και CTAB από 1 ως 5.5 mass %. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM για δύο χαρακτηριστικά δείγματα

A) Υδατικό αιώρημα 0.75 vol % C-OWNT με 1 mass % CTAB, 10 min ομοιογενοποίηση

Η μορφή αυτού του δείγματος είναι χαρακτηριστική, καθώς, μακροσκοπικά, είναι ένα ομοιογενές αιώρημα σχετικά χονδρόκοκκου υλικού. Η ανάλυση SEM αποκαλύπτει ότι οι νανοσωλήνες είναι πλεγμένοι μεταξύ τους συνιστώντας συμπαγείς σχηματισμούς (Εικ. 5.36). Επιπλέον, διακρίνεται μεγάλο εύρος διαμέτρων που κυμαίνονται από 10 nm ή και λιγότερο, μέχρι και 70 nm (Εικ. 5.37). Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της TEM, όπου αποκαλύφθηκε η ύπαρξη νανοσωλήνων άνθρακα με μικρό και μεγάλο αριθμό γραφιτικών φύλλων. Επιπλέον, σημειώνεται ότι ήταν αδύνατο να γίνει κάποια εκτίμηση για το μήκος των αιωρούμενων νανοδομών, λόγω της ύπαρξης δικτύου συμπαγών σχηματισμών. Ωστόσο, βρέθηκαν νανοσωλήνες με μήκος που ξεπερνούσε τα 7 μm .



Εικόνα 5.36 Υδατικό αιώρημα 0.75 vol % C-OWNT με 1 mass % CTAB, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 10 min (μεγέθυνση 4000 φορές).

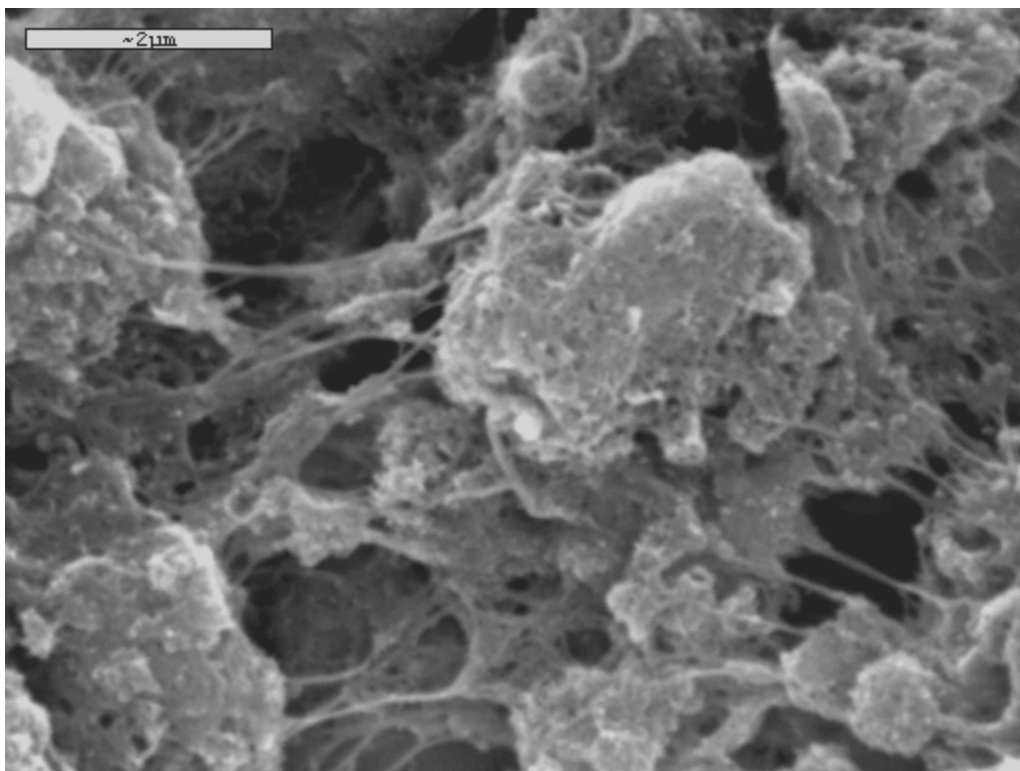


Εικόνα 5.37 Υδατικό αιώρημα 0.75 vol % C-OWNT με 1 mass % CTAB, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 10 min (μεγέθυνση 16000 φορές).

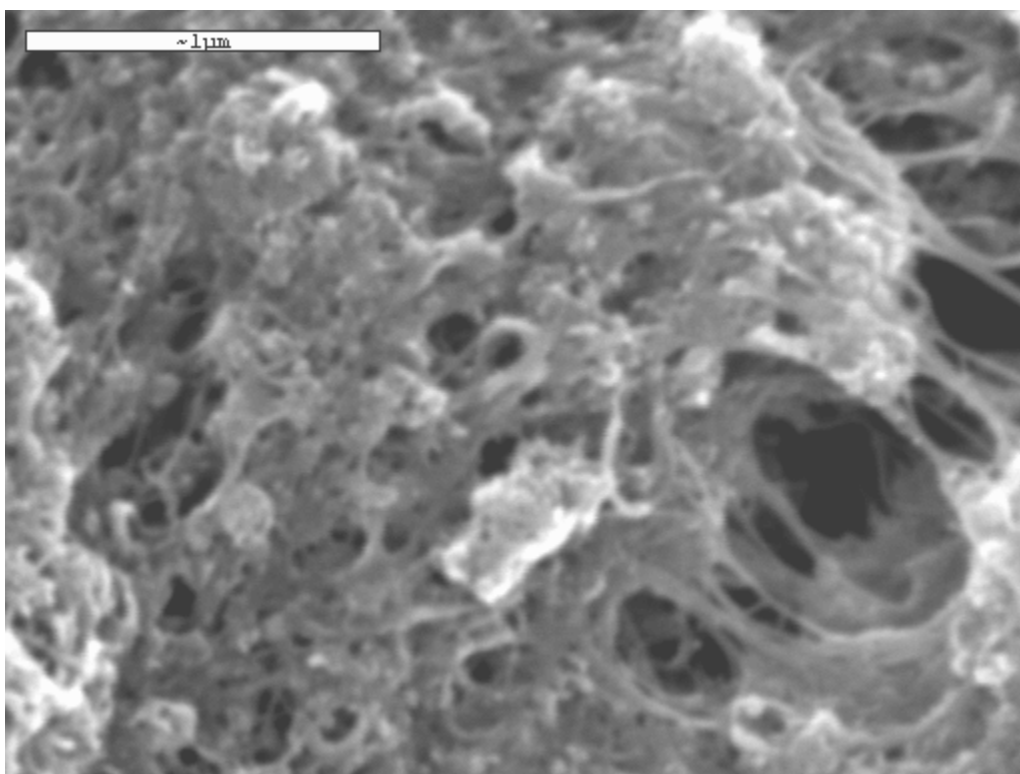
B) Υδατικό αιώρημα 0.75 vol % C-OWNT με 1 mass % CTAB, 240 min ομοιογενοποίηση

Το δείγμα που μελετήθηκε παραπάνω υποβλήθηκε σε περαιτέρω υπερηχητική ομοιογενοποίηση, μέχρι 240 min. Μακροσκοπικά είναι ομοιόμορφο δείγμα που περιέχει λιγότερο χονδρόκοκκο υλικό. Υπάρχουν και πάλι συμπαγείς σχηματισμοί, όμως τώρα φαίνεται να έχουν διασπαστεί σε μικρότερα κομμάτια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με μεμονωμένους νανοσωλήνες μικρής διαμέτρου (Εικ. 5.38). Διακρίνονται νανοσωλήνες με μεγάλο εύρος διαμέτρων, που αντιστοιχούν στους δύο τύπους υλικών που περιέχονται στην πρώτη ύλη, σύμφωνα με την ανάλυση TEM (Εικ. 5.39). Ήταν αδύνατο να γίνει κάποια εκτίμηση για το μέσο μήκος των αιρούμενων νανοδομών, λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας του δείγματος.

Σημειώνεται ότι τα νανορευστά με ολιγοστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, αναφορικά με την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με το νερό, το οποίο ήταν το συνεχές μέσο που χρησιμοποιήθηκε. Περισσότερες λεπτομέρειες και εξηγήσεις για το γεγονός αυτό δίνονται στο 7^ο κεφάλαιο.



Εικόνα 5.38 Υδατικό αιώρημα 0.75 vol % C-OWNT με 1 mass % CTAB, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 240 min (μεγέθυνση 14000 φορές).



Εικόνα 5.39 Υδατικό αιώρημα 0.75 vol % C-OWNT με 1 mass % CTAB, υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 240 min (μεγέθυνση 20000 φορές).

5.6.2 Φασματοσκοπική μελέτη Raman Υδατικών Αιωρημάτων C-OWNT

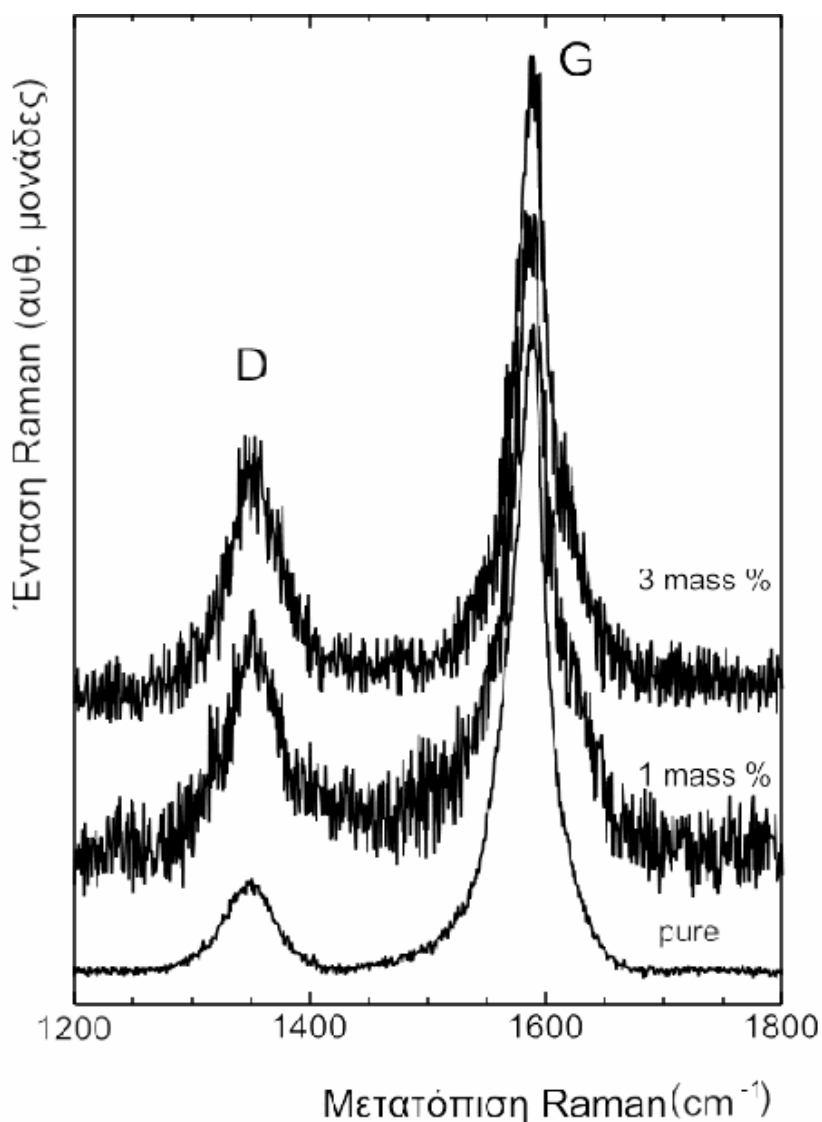
Μετά την παρασκευή των αιωρημάτων και το χαρακτηρισμό τους με μικροσκοπικές μεθόδους, κρίθηκε απαραίτητο να μελετηθεί η επίδραση της επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκε και το αν αλληλεπιδρά με τους ολιγοστρωματικούς νανοσωλήνες. Λήφθηκαν φάσματα των C-OWNTs σε νερό και με διαφορετικές συγκεντρώσεις του CTAB (Εικ. 5.40, 5.41). Σημειώνεται ότι επιλέχθηκε η χρήση του ίδιου τασιενεργού κατά τη φάση του σχεδιασμού των πειραμάτων, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν.

Η ανάλυση της πρώτης ύλης, όπως συζητήθηκε στην ενότητα 5.2.3, έδειξε τις χαρακτηριστικές κορυφές του γραφίτη D , G . Ειδικότερα, η κορυφή G είναι μη συμμετρική και διευρύνεται από την πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων, αποδεικνύοντας την ύπαρξη νανοσωλήνων με μικρό αριθμό φύλλων. Ωστόσο, το κύριο χαρακτηριστικό είναι οι σχετικά ασθενείς κορυφές στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) που αποδόθηκαν στις ακτινικές δονήσεις των γραφιτικών φύλλων (Radial Breathing Modes, RBM).

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να συζητηθούν οι παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη μελέτη των αιωρημάτων με τη φασματοσκοπική τεχνική *micro-Raman*. Στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων (Εικ. 5.40) οι κορυφές D και G παραμένουν σχεδόν στους ίδιους κυματαριθμούς στα φάσματα των νανορευστών, αν και εμφανίζονται διευρυμένες. Η διεύρυνση αυτή είναι δυνατό να αποδοθεί στην αύξηση της αταξίας του πλέγματος των νανοσωλήνων στα αιωρήματα, λόγω της προσκόλλησης του τασιενεργού στα γραφιτικά τοιχώματα. Επιπλέον, από την πλευρά υψηλών συχνοτήτων της G , εμφανίζεται η κορυφή ω (πιο έντονη στα δείγματα με C-MWNT), η οποία τώρα παρατηρείται πιθανώς λόγω της επίδρασης του επιφανειοδραστικού.

Ωστόσο, το πιο σημαντικό στοιχείο για την αλληλεπίδραση του CTAB με τους νανοσωλήνες σε αυτήν την περιοχή συχνοτήτων είναι η αύξηση του λόγου των εντάσεων των κορυφών D και G , $I_D/(I_D+I_G)$. Ο παραπάνω λόγος από 0.19 στο αρχικό υλικό γίνεται περίπου ίσος με 0.37 στο υδατικό αιώρημα με 3 mass % CTAB. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα γραφιτικά φύλλα “διαστρεβλώνονται” από την παρουσία του επιφανειοδραστικού. Σημειώνεται ότι η διαδικασία ομοιογενοποίησης με υπερήχους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μέσου μήκους της διασπαρμένης φάσης, η οποία δε φαίνεται να επηρεάζει το λαμβανόμενο σήμα. Συνεπώς, από τη μελέτη του φάσματος στην

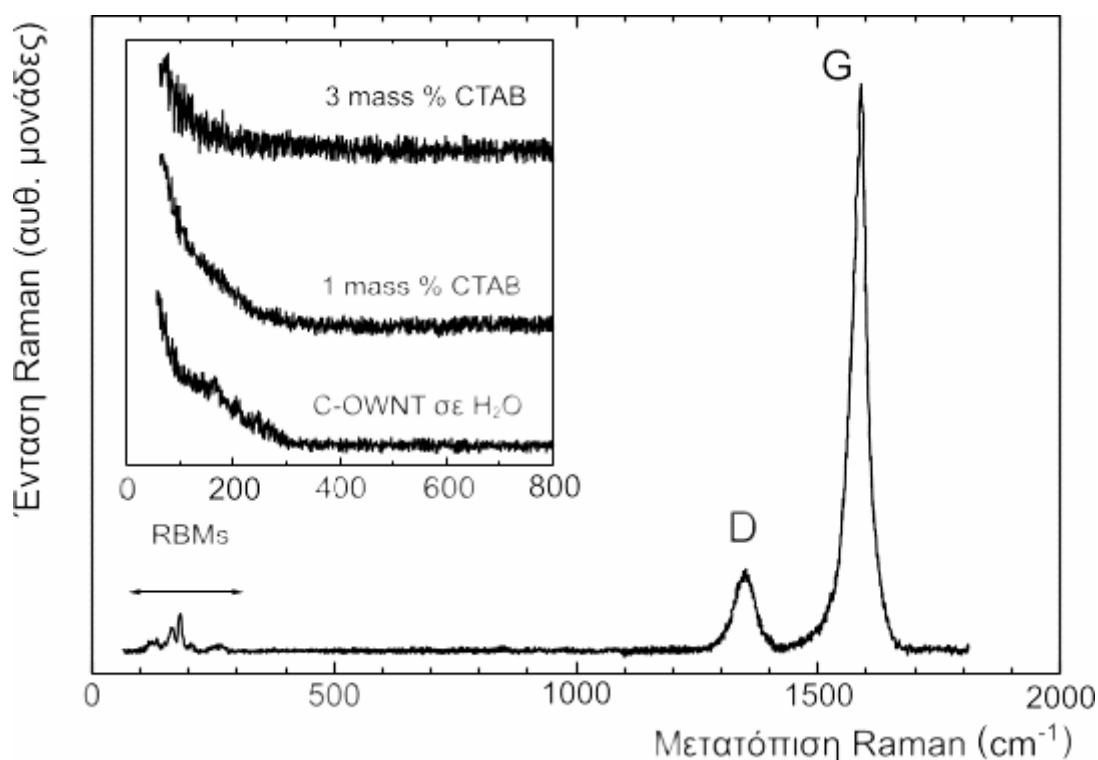
περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, συνάγεται ότι οι ολιγοστρωματικοί νανοσωλήνες αλληλεπιδρούν με το χρησιμοποιούμενο τασιενεργό.



Εικόνα 5.40 Φάσμα micro-Raman για αιωρήματα ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα και την πρώτη ύλη στην υψίσυχη περιοχή.

Εκτός από την περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, μελετήθηκε και αυτή των χαμηλών συχνοτήτων για τα ίδια δείγματα. Στην Εικόνα 5.41 φαίνεται το φάσμα micro-Raman για την πρώτη ύλη (στον αέρα) και σε παράθεση πάνω αριστερά η περιοχή χαμηλών συχνοτήτων για τους ολιγοστρωματικούς νανοσωλήνες σε νερό και για αιωρήματα με δύο από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις CTAB που εξετάστηκαν. Όπως είναι εμφανές, η παρουσία του νερού επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο φάσμα. Οι κορυφές των RBM

εξακολουθούν να υπάρχουν, αν και είναι δύσκολο να παρατηρηθούν (φάσμα C-OWNT σε H₂O στην παράθεση). Η προσθήκη μικρής ποσότητας επιφανειοδραστικής ουσίας (1-3 mass % CTAB) οδηγεί στη σταδιακή εξαφάνιση των RBM κορυφών. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το CTAB πιθανώς συμβάλει στη αλλοίωση του εξωτερικού περιβάλλοντος των ατόμων άνθρακα. Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι το χρησιμοποιούμενο επιφανειοδραστικό αλληλεπιδρά με την εξωτερική επιφάνεια των ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων και διευκολύνει την αιωρηματοποίηση της διασπαρμένης φάσης στο συνεχές μέσο.



Εικόνα 5.41 Φάσμα micro-Raman για αιωρήματα ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.

5.7 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 5^{ου} κεφαλαίου

Όσα συζητήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο φαίνονται στους παρακάτω συγκεντρωτικούς πίνακες. Στον Πίνακα 5.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα για το χαρακτηρισμό των πολυστρωματικών και ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων. Ακόλουθα, στον Πίνακα 5.3 δίνονται συνοπτικά πληροφορίες για τα νανορευστά που παρασκευάστηκαν και τα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 5.2 Χαρακτηρισμός Νανοσωλήνων άνθρακα.

Νανοσωλήνες	Εξ. Διάμετρος d_{out}	Αρ. Φύλλων	Σχόλια
C-MWNT	120 nm	90	Μεγάλο εύρος διαμέτρων, παρουσία προσμίξεων, γραφιτικά κρεμμύδια
C-OWNT	5 και 40 nm	3-6 και 10-25	Περίπου 30% του υλικού με μεγαλύτερες διαμέτρους και περισσότερα φύλλα

Στον παραπάνω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των πολυστρωματικών και ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων, τα οποία προέκυψαν μετά από μελέτη τους με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μεθόδους. Οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες, C-MWNT, έχουν σχετικά μεγάλο αριθμό γραφιτικών φύλλων και εξωτερική διάμετρο. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μεγάλο εύρος τιμών διαμέτρων, καθώς και παρουσία προσμίξεων. Επομένως το δείγμα είναι ομοιόμορφο, αν και θα μπορούσε να χαρακτηρίζεται από στενότερη κατανομή διαμέτρων. Η περίπτωση των ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, C-OWNT, αποδείχθηκε ιδιαίτερη. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα δείγμα όπου συνυπάρχουν δύο είδη υλικού, με λίγα και περισσότερα γραφιτικά φύλλα, αν και η κατανομή των διαμέτρων και του αριθμού των γραφιτικών φύλλων δεν είναι ιδιαίτερα ευρεία.

Οι παραπάνω νανοσωλήνες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανορευστών, η οποία έγινε στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων (Πίνακας 5.3). Όπως ήταν αναμενόμενο, λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα της μελέτης της σταθερότητας των αιωρημάτων νανοσφαιριδίων, δεν ήταν δυνατό να παραμείνουν σταθερά τα νανορευστά χωρίς την προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας. Η προσθήκη του ανιονικού SDS είχε ως αποτέλεσμα την προετοιμασία αιωρημάτων πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα σε αιθυλενογλυκόλη, σε νερό και στο λάδι TKO 19-Ultra, με διάφορες συγκεντρώσεις τασιενεργού και με μεγάλο εύρος διάρκειας υπερηχητικής ανάδευσης. Ειδικότερα, για τα υδατικά αιωρήματα, σημειώνεται ότι παρασκευάστηκαν τρεις κατηγορίες μιγμάτων: με νέους νανοσωλήνες (Α), αιωρήματα που προέκυψαν από συμπύκνωση άλλων νανορευστών (Β) και με “αναγεννημένους” νανοσωλήνες (Γ). Επισημαίνεται ότι η μελέτη έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα και οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το SDS είναι μία υποψήφια επιφανειοδραστική ουσία για τη διασπορά C-MWNT σε πολικά και μη πολικά ρευστά.

Πίνακας 5.3 Αιωρήματα Νανοσωλήνων άνθρακα.

Διασπαρμένη φάση, vol %	Συνεχές μέσο	Υπερηχητική Ομοιογενοποίηση, min	Επιφανειοδραστικό	Σταθερότητα
C-MWNT 0.03125 ως 0.25 vol %	Αιθυλενο-γλυκόλη	60	SDS 0.019 ως 0.15 mass %	Όχι καλή
C-MWNT 0.25 vol %	Νερό	-	-	Καθόλου
C-MWNT 0.6 vol %	Αιθυλενο-γλυκόλη	70-450	SDS 0.35 ως 1.2 mass %	Πολύ καλή
C-MWNT 0.6 vol % (A)	Νερό	10-180	SDS 0.1 ως 3 mass %	Πολύ καλή
C-MWNT 0.6 vol % (B)	Νερό	90-450	SDS 1.1 ως 2 mass %	Πολύ καλή
C-MWNT 0.6 vol % (Γ)	Νερό	420-490	SDS ίχνη ως 0.5 mass %	Αρκετά καλή
C-MWNT 0.6 vol %	TKO-19 Ultra	10	SDS 0.1 mass %	Καλή
C-MWNT 0.6 vol %	Νερό	5-60	CTAB 0.12 ως 6 mass %	Πολύ καλή
C-MWNT 0.6 vol %	Νερό	40-60	CTAB 6 mass % + 0.5 PSS mass %	Πολύ καλή με μηχανική ανάδευση για 180-270 min
C-MWNT 0.6 vol %	Νερό	30-120	Triton X-100 0.17 ως 1 mass %	Όχι καλή
C-MWNT 0.6 vol %	Νερό	5-80	Nanosperse AQ 0.7 mass %	Καλή για μέση διάρκεια ομοιογενοποίησης
C-OWNT 0.75 ως 1 vol %	Νερό	2-240	CTAB 1 ως 5.5 mass %	Καλή για μέση διάρκεια ομοιογενοποίησης

Επιπρόσθετα, θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνουν δοκιμές με το κατιοντικό επιφανειοδραστικό CTAB. Τα δείγματα που προέκυψαν παρέμεναν σταθερά, αν και δεν ήταν δυνατό να ληφθούν σταθερά αιωρήματα με μεγάλη διάρκεια ομοιογενοποίησης. Η προσθήκη PSS ως σταθεροποιητή δε βελτίωσε σημαντικά τη σταθερότητα των νανορευστών. Επομένως, το CTAB είναι επίσης μία ουσία υποψήφια για την αιωρηματοποίηση C-MWNT, υπό προϋποθέσεις που σχετίζονται με τη διάρκεια της ανάδευσης με υπερήχους. Για να είναι πιο ολοκληρωμένη η μελέτη, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί και το μη ιονικό επιφανειοδραστικό Triton X-100. Το υλικό αυτό δεν έδωσε σταθερά αιωρήματα και, συνεπώς, δεν είναι κατάλληλο για τη διασπορά των C-MWNT σε νερό. Τέλος, έγιναν δοκιμές προετοιμασίας υδατικών διασπορών με το

εμπορικά διατιθέμενο επιφανειοδραστικό Nanospere AQ. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είχαν καλή σταθερότητα για ορισμένη διάρκεια υπερηχητικής ανάδευσης (5-80 min) και, άρα, η ουσία αυτή είναι κατάλληλη για την αιωρηματοποίηση C-MWNT υπό προϋποθέσεις.

Σημειώνεται ότι τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα με το CTAB έδωσαν την ώθηση να επιλεγεί η ουσία αυτή, για τη διενέργεια δοκιμών αιωρηματοποίησης των ιδιαζόντων C-OWNT σε νερό. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά για ορισμένο εύρος διάρκειας επεξεργασίας με υπερήχους.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι συλλέχθηκαν πληροφορίες για τα δομικά και μορφολογικά των νανοσωλήνων και των αιωρημάτων τους με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές. Παρατηρήθηκε “σπάσιμο” των νανοσωλήνων σε μικρότερα μήκη με την αύξηση της διάρκειας κατεργασίας των δειγμάτων με υπερήχους. Έγιναν δοκιμές με διάφορες επιφανειοδραστικές ουσίες για την παρασκευή σταθερών αιωρημάτων σε πολικά και μη πολικά συνεχή μέσα. Ως καταλληλότερες αποδείχθηκαν οι ιονικές ουσίες, όπως το SDS και το CTAB, ενώ το πρώτο εμπορικά διατιθέμενο επιφανειοδραστικό ειδικά για τη διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα έδωσε ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Αντιθέτως, το μη ιονικό Triton X-100 πιθανώς δεν είναι καλή επιλογή, όπως προκύπτει από τα πειράματα που έγιναν.

ΜΕΡΟΣ Γ΄

*ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ
ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ*

6

Μετρήσεις Θερμικής Αγωγιμότητας Νανορευστών με Νανοσωματίδια

Στα τρία πρώτα κεφάλαια συζητήθηκαν τα νανορευστά και ορισμένες ιδιότητές τους, καθώς και η αναγκαιότητα μελέτης τους. Έγινε παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμικής τους αγωγιμότητας και ειδικότερα της θεωρίας της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση. Περιγράφηκε η νέα πειραματική διάταξη που κατασκευάστηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και έγινε αναφορά στις εξισώσεις λειτουργίας που εφαρμόστηκαν, στην αναλυτική και την αριθμητική λύση.

Στο τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο περιγράφηκε ο χαρακτηρισμός των νανοσφαιριδίων και νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αντίστοιχων νανορευστών, η μέθοδος παρασκευής των αιωρημάτων και ο χαρακτηρισμός των τελευταίων με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μεθόδους.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών με αιωρούμενα σφαιρικά νανοσωματίδια. Υπενθυμίζεται ότι ως διασπαρμένη φάση χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια Cu, SiC και νανοδιαμάντια, ενώ το συνεχές μέσο ήταν νερό, αιθυλενογλυκόλη ή προπανοδιόλη-1,2. Σημειώνεται ότι, για τον έλεγχο της καλής

λειτουργίας της συσκευής, πριν από την έναρξη της μελέτης των νανορευστών αλλά και σε διάφορες χρονικές στιγμές, μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα του τολουολίου, το οποίο έχει προταθεί από τη Διεθνή Ένωση Απλής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) ως πρότυπο ρευστό. Επιπλέον, μετρήθηκε σε τακτά διαστήματα και η θερμική αγωγιμότητα του νερού, το οποίο επίσης προτάθηκε ως πρότυπο ρευστό από την πρώην Υποεπιτροπή Ιδιοτήτων Μεταφοράς της IUPAC. Σημειώνεται ότι αυτή η διαδικασία ελέγχου της καλής λειτουργίας της συσκευής ακολουθήθηκε και για τις μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών με νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίες παρατίθενται στο επόμενο κεφάλαιο.

6.1 Μέτρηση Πρότυπων Ρευστών

Στην παρούσα εργασία μετρήθηκε, με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση, η θερμική αγωγιμότητα μίας νέας τάξης υλικών, των νανορευστών. Δεδομένου ότι για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε μία νέα συσκευή που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στα πλαίσια της διατριβής, ήταν απαραίτητο να γίνει έλεγχος της καλής λειτουργίας της.

Ο έλεγχος είναι δυνατό να διενεργηθεί με τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ενός πρότυπου ρευστού. Όπως συζητήθηκε, η νέα πειραματική διάταξη παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για συνήθη ρευστά, όσο και για νανορευστά. Συνεπώς, ήταν δυνατό να ελεγχθεί η καλή λειτουργία της συσκευής με βάση κάποιο ή κάποια από τα ρευστά που έχουν προταθεί ως πρότυπα. Επισημαίνεται ότι, για να επιλεγθεί ένα ρευστό ως πρότυπο, πρέπει να είναι διαθέσιμο στο εμπόριο με υψηλή καθαρότητα και χαμηλό κόστος, να είναι γνωστή η πυκνότητά του με μεγάλη ακρίβεια σε μεγάλη περιοχή πιέσεων και θερμοκρασιών, να είναι το δυνατό λιγότερο τοξικό ή διαβρωτικό και, κατά κύριο λόγο, για τη φάση που μελετάται, να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ευρεία περιοχή πιέσεων και θερμοκρασιών.

Ιστορικά αναφέρεται ότι η Διεθνής Ένωση Απλής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry) περιελάμβανε την Υποεπιτροπή των Ιδιοτήτων Μεταφοράς (Subcommittee on Transport Properties), η οποία τώρα δραστηριοποιείται ως Διεθνής Ένωση για τις Ιδιότητες Μεταφοράς (International Association for Transport Properties). Τα μέλη της πρώην υποεπιτροπής και νυν διεθνούς ένωσης είναι

αρμόδια τα τελευταία είκοσι χρόνια για την κριτική εξέταση διάφορων υλικών και για την πρόταση ορισμένων από αυτών ως πρότυπα.

6.1.1 Μετρήσεις Τολουολίου

Το τολουόλιο είναι μία ένωση που βρίσκει ευρύτατες εφαρμογές ως διαλύτης, αλλά και για τη σύνθεση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων. Η υγρή του φάση καλύπτει μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και, συνολικά, διαθέτει όλα τα χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητο να διαθέτει ένα ρευστό, ώστε να προταθεί ως πρότυπο. Η πρώην Υποεπιτροπή της IUPAC το έχει ήδη προτείνει ως πρότυπο για τη θερμική του αγωγιμότητα, εφαρμόζοντας την ακόλουθη πρότυπη εξίσωση, η οποία έχει ακρίβεια $\pm 1\%$ [Ramires *et. al.* (2000)]:

$$\lambda^* = 0.420919 + 3.62945T^* - 5.348298T^{*2} + 2.8189482T^{*3} - 0.519700T^{*4} \quad (6.1)$$

$$\text{όπου, } \lambda^* = \frac{\lambda}{\lambda(298.15)}, T^* = \frac{T}{298.15} \text{ και } \lambda(298.15) = 130.88 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Σημειώνεται ότι η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας στους 298.15 K είναι γνωστή με ακρίβεια $\pm 0.6\%$.

Για τον αρχικό έλεγχο της καλής λειτουργίας της συσκευής χρησιμοποιήθηκε τολουόλιο υψηλής καθαρότητας (99.7%) για αναλυτική χρήση της Riedel de Haën. Το λεπτό θερμαινόμενο σύρμα τανταλίου βυθίστηκε σε τολουόλιο στους 293.15 K σε ατμοσφαιρική πίεση και η όλη διάταξη τοποθετήθηκε στο θερμοστατούμενο λουτρό που περιγράφηκε στο τρίτο κεφάλαιο. Μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα του πρότυπου ρευστού μετά από ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 20, 40 και 60 °C. Ο έλεγχος επαναλαμβανόταν στους 20 ή 25 °C πριν από την έναρξη κάθε νέας σειράς μετρήσεων. Για κάθε μέτρηση λαμβάνονταν τρία σημεία και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων ήταν πολύ καλή ($\pm 0.5\%$ από τη μέση τιμή) με τις παρατηρούμενες αποκλίσεις από την πρότυπη εξίσωση να είναι μικρότερες του $\pm 0.5\%$.

Ενδεικτικά αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε μία μεγάλη χρονική περίοδο δίνονται στον Πίνακα 6.1, όπου φαίνεται και η πολύ καλή επαναληψιμότητά τους.

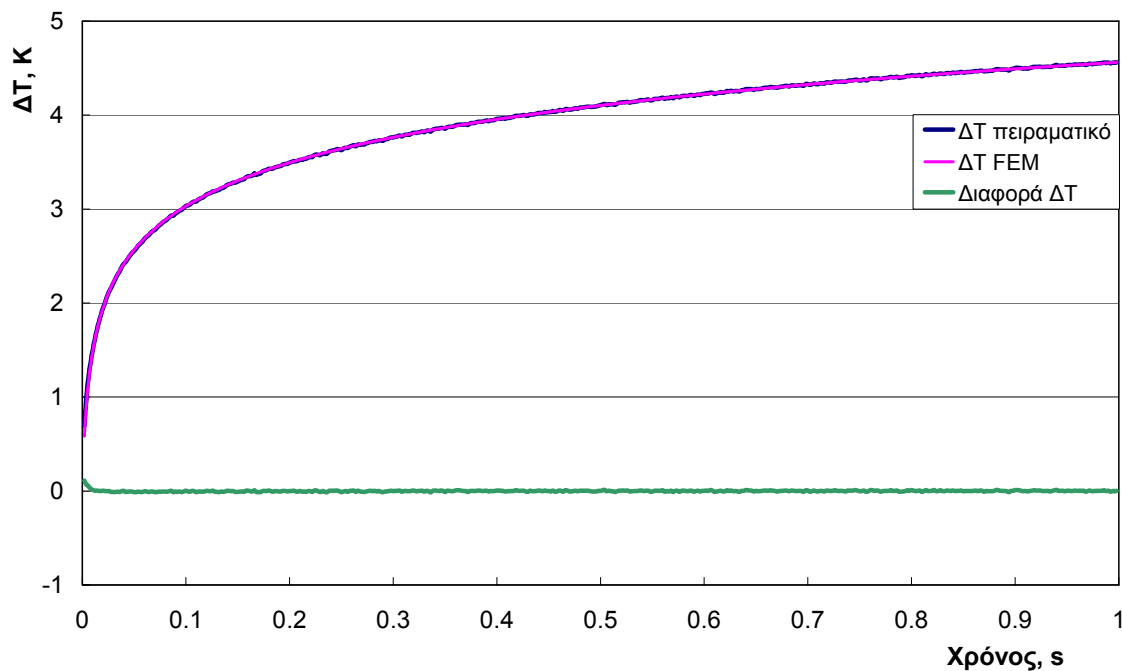
Πίνακας 6.1: Αποκλίσεις μετρήσεων τολουολίου από την πρότυπη εξίσωση.

Ημερομηνία	Απόκλιση
20/2/2002	0.20 %
21/2/2002	- 0.50 %
26/2/2002	0.02 %
26/2/2002	- 0.09 %
26/2/2002	0.36 %
20/3/2002	0.08%
7/6/2002	- 0.47 %
5/7/2002	0.05 %
4/9/2003	0.03 %
24/8/2004	0.17 %
17/5/2005	- 0.38 %

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται μία αντιπροσωπευτική μέτρηση, όπου παρατηρείται η ταύτιση της πειραματικής καμπύλης της χρονικής αύξησης της αύξησης θερμοκρασίας με αυτήν που προκύπτει από την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι η εξαγόμενη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας είναι $\lambda = 0.12982 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ενώ η προτεινόμενη τιμή για τις συνθήκες αυτές είναι $\lambda = 0.12978 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Με το μπλε χρώμα φαίνεται η καμπύλη αύξησης της μεταβολής της θερμοκρασίας που εξάγεται από το πείραμα (ΔT πειραματικό), ενώ με το ροζ η αντίστοιχη καμπύλη που προκύπτει από τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (FEM) σε μία διάσταση (ΔT FEM). Με το πράσινο χρώμα σημειώνεται η διαφορά της πειραματικής καμπύλης από την

υπολογιζόμενη με τη μέθοδο FEM. Όπως είναι εμφανές, η διαφορά είναι μηδενική, γεγονός που αποδεικνύει αυτό που υποστηρίχθηκε μέχρι τώρα, ότι δηλαδή οι δύο καμπύλες (πειραματική και FEM) ταυτίζονται.



Σχήμα 6.1 Ταύτιση της πειραματικής καμπύλης της χρονικά αυξανόμενης θερμοκρασίας και της προβλεπόμενης με τη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων, για τολουόλιο, σε συνθήκες 297.21 K και ατμοσφαιρική πίεση.

6.1.2 Μετρήσεις Νερού

Εκτός από το τολουόλιο, η πρώην Υποεπιτροπή Ιδιοτήτων Μεταφοράς της IUPAC έχει προτείνει ως πρότυπα ρευστά και άλλες ουσίες, όπως το νερό, το βενζόλιο και το κ-επτάνιο. Επειδή τα νανορευστά που μελετήθηκαν είναι, ως επί το πλείστον, διασπορές νανοδομών σε πολικά συνεχή μέσα, ήταν αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί ακόμη μία ένωση για τον έλεγχο της καλής λειτουργίας της συσκευής, η οποία να είναι πολική. Επιλέχθηκε το νερό, του οποίου οι ιδιότητες είναι γνωστές με μεγάλη ακρίβεια και έχουν προταθεί από τη Διεθνή Ένωση για τις Ιδιοτήτων του Νερού και του Ατμού (International Association for the Properties of Water and Steam, IAPWS). Επιπλέον, το νερό ήταν το συνεχές μέσο στα περισσότερα από τα

νανορευστά που παρασκευάστηκαν, οπότε θεωρήθηκε η καταλληλότερη ουσία για τον έλεγχο της συσκευής πριν και μετά από κάθε σειρά μετρήσεων. Ακόμη, η δυνατότητα μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας της πολικής ένωσης είναι δυνατό να επιβεβαιώσει την ύπαρξη του μονωτικού στρώματος Ta₂O₅. Χρησιμοποιήθηκε νερό υψηλής καθαρότητας (Riedel-de Haën, CHROMASOLV).

Ενδεικτικά αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε μία μεγάλη χρονική περίοδο δίνονται στον Πίνακα 6.2, όπου φαίνεται και η πολύ καλή επαναληψιμότητά τους.

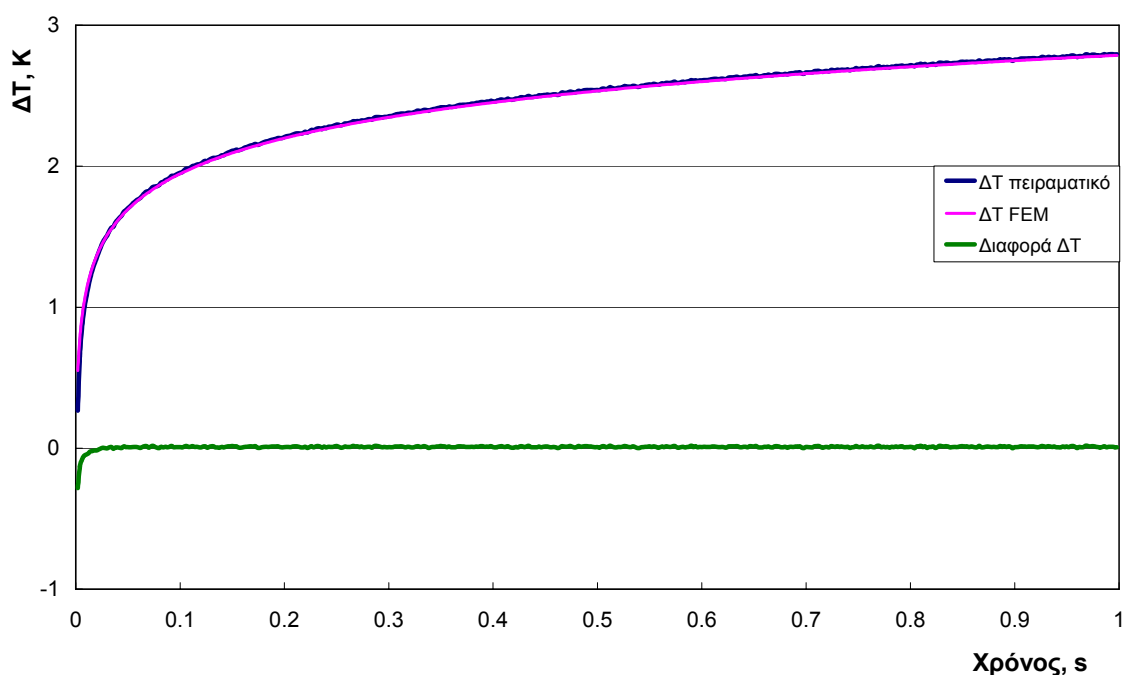
Πίνακας 6.2: Αποκλίσεις μετρήσεων νερού από την πρότυπη εξίσωση.

Ημερομηνία	Απόκλιση
11/11/2002	0.18 %
6/12/2002	- 0.02 %
24/11/2002	- 0.36 %
4/9/2003	0.08 %
8/10/2003	0.03 %
21/1/2004	0.50%
25/2/2004	0.07 %
6/7/2004	- 0.21 %
6/4/2005	0.23 %
19/4/2005	- 0.50 %

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζεται μία μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του νερού, όπου φαίνεται η ταύτιση της πειραματικής καμπύλης με αυτήν που προκύπτει από την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων. Για τη συγκεκριμένη μέτρηση η εξαγόμενη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας είναι $\lambda = 0.614 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ενώ η προτεινόμενη τιμή για τις πειραματικές συνθήκες είναι $\lambda = 0.6136 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Με το μπλε χρώμα φαίνεται η καμπύλη αύξησης της μεταβολής της θερμοκρασίας που εξάγεται από το πείραμα (ΔT πειραματικό), ενώ με το ροζ η αντίστοιχη καμπύλη που προκύπτει από τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (FEM) σε μία διάσταση (ΔT FEM). Με το πράσινο χρώμα σημειώνεται η διαφορά της πειραματικής καμπύλης από την υπολογιζόμενη με τη μέθοδο FEM. Όπως είναι εμφανές, με την εξαίρεση των πρώτων σημείων λόγω της ισορροπίας της γέφυρας που επιτεύχθηκε στη συγκεκριμένη μέτρηση, η διαφορά είναι μηδενική, γεγονός που αποδεικνύει αυτό που υποστηρίχθηκε μέχρι τώρα, ότι δηλαδή οι δύο καμπύλες (πειραματική και FEM) ταυτίζονται.

Επισημαίνεται για ακόμη μία φορά ότι η μέθοδος μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση είναι απόλυτη και δεν υπεισέρχονται διορθωτικοί παράγοντες, ούτε γίνεται κάποιου είδους βαθμονόμηση.



Σχήμα 6.2 Ταύτιση της πειραματικής καμπύλης της χρονικά αυξανόμενης θερμοκρασίας και της προβλεπόμενης με τη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων για νερό, στους 302 K και σε ατμοσφαιρική πίεση.

6.2 Μετρήσεις Νανορευστών με Νανοσωματίδια

Όπως συζητήθηκε στο 4^ο κεφάλαιο, μελετήθηκαν νανορευστά με διασπαρμένη φάση Cu σε αιθυλενογλυκόλη και σε λάδι για διεργασίες μεταφοράς θερμότητας (TKO-19 Ultra). Στην κατηγορία των νανορευστών χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικών έγιναν δοκιμές παρασκευής αιωρημάτων νανοδιαμαντιών σε προπανοδιόλη-1,2.

Επειδή τα αιωρήματα με νανοσωματίδια Cu έδωσαν ενθαρρυντικά, αλλά όχι ικανοποιητικά αποτελέσματα, έγιναν δοκιμές μέτρησης Cu σε αιθυλενογλυκόλη με θειογλυκολικό οξύ ως επιφανειοδραστικό και σε νερό με εμπορικά διατιθέμενο επιφανειοδραστικό της Meliorum Technologies. Ακόμη, παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν υδάτινες διασπορές νανοδιαμαντιών και νανοσωματιδίων SiC με προσθήκη SDS. Επιπλέον, προετοιμάστηκαν υδάτινες διασπορές νανοδιαμαντιών με το εμπορικό επιφανειοδραστικό Nanospense AQ, το οποίο αρχικά προορίζεται, σύμφωνα με την εταιρία που το διαθέτει, για τη διασπορά νανοςωλήνων άνθρακα σε νερό.

Σημειώνεται ότι, εκτός από το Cu, άλλοι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει και άλλα υλικά ως διασπαρμένη φάση για την παρασκευή νανορευστών, όπως διάφορα οξειδία (CuO, Al₂O₃), τα οποία οδηγούν σε μικρότερη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας λόγω της χαμηλότερης θερμικής αγωγιμότητας των ίδιων των νανοσωματιδίων και της διαφοράς της δομής τους [Das S.K. *et al.* (2003a), Lee S. *et al.* (1999), Masuda H. *et al.* (1993), Wang X. *et al.* (1999)]. Η μικρότερη αύξηση της θερμικής απόδοσης αυτών των υλικών τα καθιστά εκτός συναγωνισμού για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και προτιμάται ο χαλκός. Ακόμη, οι Patel *et al.* [Patel H.E. *et al.* (2003)] παρασκεύασαν νανορευστά με Ag και Au και η παρατηρούμενη αύξηση ήταν ενθαρρυντική (8.3 % για 0.00026 vol % Au με διάμετρο 3-4 nm σε νερό στους 60 °C και 4.5 % για 0.001 vol % Ag με διάμετρο 60 nm σε νερό στους 60 °C). Για τέτοιου είδους αιωρήματα η πρόκληση είναι η παρασκευή μεγάλων ποσοτήτων νανορευστών σε οικονομικά βιώσιμο κόστος για ευρύτερες εφαρμογές.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των Hong *et al.* [Hong T.K. *et al.* (2005)], όπου η διασπορά 0.55 vol % Fe με διάμετρο 10 nm σε αιθυλενογλυκόλη είχε αποτέλεσμα την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας κατά 18 %. Δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητα του Fe είναι μικρότερη του Cu, αναμενόταν να παρατηρηθεί μικρότερη αύξηση για τα νανορευστά με Fe. Συμπεραίνεται ότι η θερμική αγωγιμότητα της διασπαρμένης φάσης δεν είναι η μόνη

παράμετρος που επηρεάζει τη μεταφορά θερμότητας στα νανορευστά, αλλά, όπως συζητείται και παρακάτω, υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες, όπως το μέγεθος των διασπαρμένων νανοδομών, η μέθοδος παρασκευής, η συγκέντρωση της διασπαρμένης φάσης κ.ά.

6.2.1 Μετρήσεις Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων Χωρίς Επιφανειοδραστικό

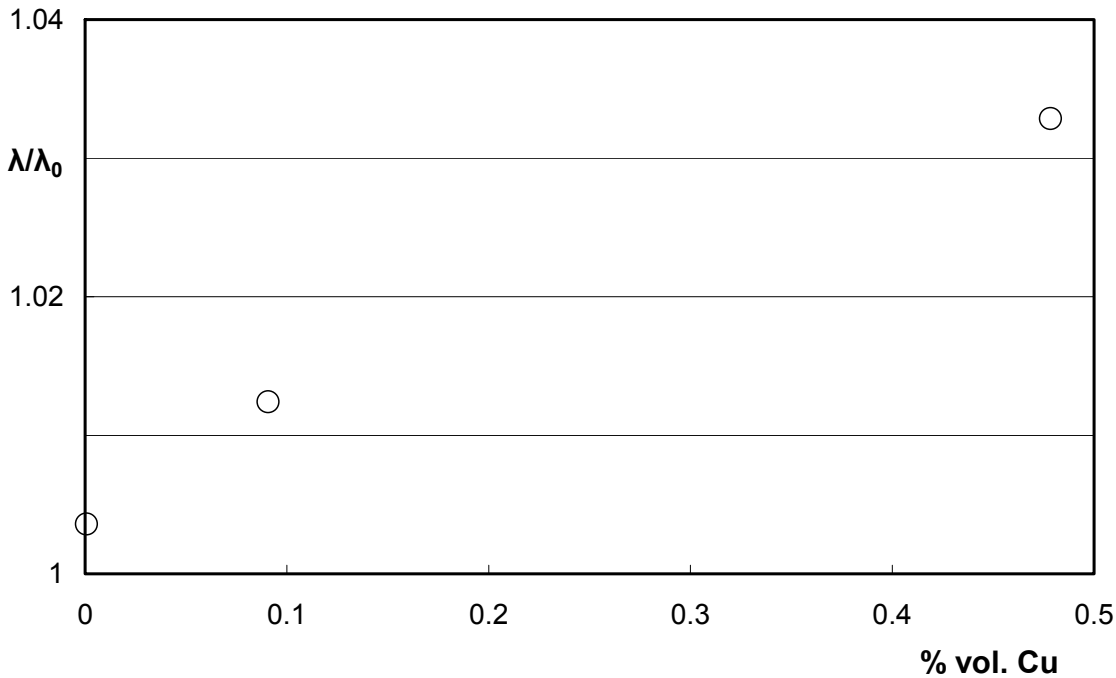
Σε αυτήν την κατηγορία μετρήσεων στην παρούσα εργασία διακρίνουμε τα αιωρήματα νανοσφαιριδίων Cu και των νανοδιαμαντιών (ND). Για την επίτευξη της αιώρησης χρησιμοποιήθηκε μόνον ανάδευση με υπερήχους.

6.2.1.1 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu Χωρίς Επιφανειοδραστικό

Αρχικά παρασκευάστηκε αιώρημα νανοσφαιριδίων Cu με απευθείας ανάμιξη με το λάδι TKO-19 Ultra, το οποίο χρησιμοποιείται σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας και διατίθεται από την MER Corporation. Μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητά του στους 302.63 K και ήταν 133.2 mW/m/K. Ήταν δυνατό να διασπαρθεί μόνο 0.00022 vol % Cu μετά από υπερηχητική ανάδευση για 60 min (Bandelin Electronics Model HD 2200) και η θερμική αγωγιμότητα του μίγματος ήταν 133.9 mW/m/K στους 302.24 K. Παρατηρούμε, δηλαδή, αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας της τάξης του 0.5 %, η οποία είναι μέσα στα όρια της πειραματικής ακρίβειας και δεν μπορεί να λογιστεί ως πραγματική αύξηση, παρά μόνο ως τάση. Προφανώς η απειροελάχιστη ποσότητα Cu που βρίσκεται σε διασπορά δεν μπορεί να προκαλέσει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες μεταφοράς του συστήματος. Δεν ήταν δυνατό να παρασκευαστούν νανορευστά με μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωματιδίων χαλκού, διότι ξεκινούσε η δημιουργία ιζήματος.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν διασπορές Cu σε αιθυλενογλυκόλη (EG), με συγκεντρώσεις από 0.0006 ως 0.048 vol % Cu, οι οποίες υποβλήθηκαν σε υπερηχητική ανάδευση για 60 min. Ήταν απαραίτητο να μετρηθεί πρώτα η θερμική αγωγιμότητα της αιθυλενογλυκόλης, η οποία βρέθηκε 249.6 mW/m/K στους 299.15 K, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση με τις τιμές που προκύπτουν για τα μελετούμενα νανορευστά. Σημειώνεται ότι η τιμή αυτή είναι σύμφωνη με την αντίστοιχη (249.2 mW/m/K) που υπολογίζεται από την εξίσωση η οποία προτείνεται από τη Χαριτίδου [Χαριτίδου Ε. (1990)]. Η αύξηση της

θερμικής αγωγιμότητας εξελίσσεται περίπου γραμμικά με την αύξηση της ποσότητας Cu σε αυτήν την περιοχή συγκεντρώσεων και φτάνει μέχρι το 3.3 % [Assael M.J. *et al.* (2004b)]. Στο Σχήμα 6.3 φαίνεται η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ως ο λόγος της ιδιότητας για το νανορευστό (λ) προς τη θερμική αγωγιμότητα του συνεχούς μέσου (λ_0) σε συνάρτηση με την vol % συγκέντρωση των διασπαρμένων νανοσωματιδίων Cu.



Σχήμα 6.3 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων Cu σε EG χωρίς επιφανειοδραστικό.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με αντίστοιχα άλλων ερευνητικών ομάδων που δραστηριοποιούνται στην περιοχή. Οι Eastman *et al.* [Eastman J.A. *et al.* (1997), Eastman J.A. *et al.* (1999), Eastman J.A. *et al.* (2001)] παρασκεύασαν με διαφορετική τεχνική (ενός βήματος) αιωρήματα νανοσφαιριδίων χαλκού σε HE-200 oil και σε αιθυλενογλυκόλη. Υπενθυμίζεται ότι η ισοδύναμη διάμετρος των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την εργασία βρέθηκε ίση με 25 nm και υπάρχουν συσσωματώματα των 50 nm. Ακόμη, για διασπορά 0.5 vol % Cu σε αιθυλενογλυκόλη παρατηρήθηκε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας κατά 3.3 % σε σχέση με τη συνεχή φάση (EG). Για τα αιωρήματα με αιθυλενογλυκόλη, οι Eastman *et al.* [Eastman

J.A. *et al.* (1999), Eastman J.A. *et al.* (2001)] χρησιμοποίησαν νανοσφαιρίδια με αρκετά μικρότερη διάμετρο (<10 nm) και για συγκέντρωση περίπου 0.6 vol % παρατηρήθηκε αύξηση της τάξης του 10 %.

Είναι φανερό ότι το μέγεθος της διασπαρμένης φάσης ($d < 10$ nm) είναι σημαντικά μικρότερο σε σχέση με τα συσσωματώματα που υπάρχουν στα αιωρήματα της παρούσας μελέτης ($d \approx 50$ nm) και είναι δυνατό να επιτευχθεί διασπορά σε λεπτότερο διαμερισμό. Επιπλέον, ακολουθήθηκε διαφορετική τεχνική για την παρασκευή των νανορευστών, του ενός βήματος, σε σχέση με των δύο βημάτων που εφαρμόστηκε εδώ. Έχει παρατηρηθεί ότι η διάμετρος των διασπαρμένων νανοσφαιριδίων επηρεάζει την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα, μικρότερη διάμετρος συνεπάγεται μεγαλύτερη αύξηση της ιδιότητας μεταφοράς [Jang S.P. and Choi S.U.S. (2004)]. Μάλιστα, υπάρχει η ένδειξη από μετρήσεις ότι, όταν η διάμετρος των διασπαρμένων νανοσωματιδίων πέσει κάτω από το “όριο” των 10 nm, η παρατηρούμενη επαύξηση είναι σημαντικά μεγαλύτερη. Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω ομοιότητες και τις διαφορές μεταξύ των δειγμάτων που μετρήθηκαν από τις δύο ερευνητικές ομάδες, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα και σε συμφωνία.

Προς σύγκριση είναι επίσης οι μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων νανοσφαιριδίων Cu στο υψηλής καθαρότητας λάδι για αντλίες HE-200 oil [Eastman J.A. *et al.* (1997)]. Από τα αποτελέσματα που δημοσιεύονται, εκτιμάται ότι, για διασπορά περίπου 0.5 vol % Cu, αναμένεται αύξηση της τάξης του 10 % για νανοσωματίδια με διάμετρο 35 nm. Τα σωματίδια είναι μικρότερα από τα συσσωματώματα των 50 nm που είναι παρόντα στα αιωρήματα της διατριβής αυτής, δεδομένου ότι ακολουθήθηκε διαφορετική μέθοδος παρασκευής. Ωστόσο, δεν ευθύνεται μόνον η διαφορά στο μέγεθος της διασπαρμένης φάσης για την παρατηρούμενη επαύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Τονίζεται ότι, σε αυτήν την περίπτωση, τα νανοσφαιρίδια χαλκού δεν έχουν διασπαρθεί σε αιθυλενογλυκόλη, αλλά σε άλλο συνεχές μέσο, το οποίο συμπεριφέρεται διαφορετικά ως προς την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Όπως θα δειχθεί στο επόμενο κεφάλαιο, το μέσο στο οποίο διασπείρονται οι νανοδομές έχει επίδραση στην αύξηση του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας. Συνυπολογίζοντας τις παραπάνω παραμέτρους, συμπεραίνεται ότι οι μετρήσεις αυτές είναι συγκρίσιμες και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Αξίζει να επισημανθεί ότι η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση εφαρμόζεται με διαφορετικό τρόπο από την ομάδα των Choi-Eastman στο Argonne National Laboratory (ANL) (1^ο κεφάλαιο) σε σχέση με αυτόν που ακολουθείται στη διατριβή αυτή. Συνοπτικά, η χρήση των δύο συρμάτων από την ομάδα μας έχει το πλεονέκτημα της αφαίρεσης της επίδρασης των άκρων σε σχέση με τη διάταξη του ANL. Ακόμη, θεωρούμε ότι το σύρμα τανταλίου διαμέτρου 25 μm , το οποίο μονώνεται ηλεκτρικά με φιλμ Ta_2O_5 επηρεάζει λιγότερο το μετρούμενο νανορευστό από ότι το σύρμα Pt με διάμετρο 76.2 μm και τη μόνωση από εποξειδική ρητίνη με τα διαφορετικά υλικά που παρεμβάλλονται για τη στήριξη των συρμάτων. Επιπλέον, ο αισθητήρας τοποθετείται σε μεγαλύτερης διαμέτρου κελί από την ομάδα μας, σε σχέση με αυτό που χρησιμοποιείται στο ANL, υλοποιώντας έτσι πιο αποτελεσματικά τη διάταξη του ιδανικού μοντέλου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, για μεγαλύτερη ακρίβεια στη μέτρηση της ανύψωσης της θερμοκρασίας, χρησιμοποιούμε δύο θερμικούς συντελεστές για την αντίσταση του τανταλίου σε σχέση με τον έναν στο ANL για την πλατίνα. Επιπρόσθετα, στο ANL η μέτρηση διαρκεί 10 s και για την εξαγωγή της τιμής της θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιούνται μόνο 30 σημεία μεταξύ 3 και 6 s. Αντίστοιχα, στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων του ΑΠΘ η μέτρηση διαρκεί 1 s, αποκλείοντας την εμφάνιση φαινομένων συναγωγής, λαμβάνονται 500 σημεία και χρησιμοποιείται το σύνολο της λαμβανόμενης καμπύλης, η οποία αναπαράγεται με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Θεωρούμε ότι ο τρόπος μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας στο ANL δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για απλά ρευστά, αλλά είναι δυνατό να παρουσιάζει προβλήματα για τη μέτρηση των πολύπλοκων νανορευστών. Διατηρούνται επιφυλάξεις οι οποίες συζητούνται ξανά στο επόμενο κεφάλαιο που αφορά στις μετρήσεις νανορευστών με αιωρούμενους νανοσωλήνες άνθρακα.

6.2.1.2 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών Χωρίς Επιφανειοδραστικό

Η μεγάλη θερμική αγωγιμότητα του διαμαντιού αποτέλεσε το έναυσμα για την παρασκευή αιωρημάτων με νανοδιαμάντια. Χρονικά, προετοιμάστηκαν πρώτα νανορευστά με επιφανειοδραστική ουσία, των οποίων οι μετρήσεις παρατίθενται παρακάτω, και στη συνέχεια έγινε ανάκτηση των νανοσωματιδίων με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο 4^ο κεφάλαιο και επαναδιασπορά τους σε προπανοδιόλη-1,2. Όπως αναφέρθηκε, το νανορευστό (0.4 vol %

νανοδιαμάντια) που προέκυψε δεν ήταν σταθερό και το συνεχές μέσο εξατμιζόταν με γρήγορο ρυθμό, αλλοιώνοντας τη σύσταση του μίγματος. Για το λόγο αυτό κρίθηκε ότι δεν ήταν σκόπιμο να γίνει προσπάθεια μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων νανοδιαμαντιών χωρίς επιφανειοδραστική ουσία.

6.2.2 Μετρήσεις Αιωρημάτων Νανοσφαιριδίων Με Επιφανειοδραστικό

Σε αυτήν την κατηγορία μετρήσεων στην παρούσα εργασία διακρίνονται τα αιωρήματα νανοσφαιριδίων Cu, SiC και των νανοδιαμαντιών (ND), η παρασκευή των οποίων περιγράφηκε στο 4^ο Κεφάλαιο. Ως συνεχές μέσο χρησιμοποιήθηκε η αιθυλενογλυκόλη και το νερό και ως επιφανειοδραστικά το θειογλυκολικό οξύ (TGA), το δωδεκυλο-θειικό νάτριο (SDS) και τα εμπορικά διατιθέμενα Nanospense AQ της NanoLab, U.S.A. και το αντίστοιχο από την εταιρία Meliorum Technologies, U.S.A. Επιπλέον, για την επίτευξη της αιώρησης χρησιμοποιήθηκε ανάδευση με υπερήχους.

6.2.2.1 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu με Θειογλυκολικό Οξύ

Τα αιωρήματα νανοσφαιριδίων χαλκού σε αιθυλενογλυκόλη έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα και θεωρήθηκε σκόπιμο να προστεθεί μία ουσία για να διευκολύνει τη διασπορά και τη μεταφορά θερμότητας. Ως τέτοια επιλέχθηκε το θειογλυκολικό οξύ (TGA), το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στο ANL, αν και η ευρύτερη χρήση του δεν ενδείκνυται, λόγω της τοξικότητάς του. Η σταθερότητα των δειγμάτων (< 0.15 vol % Cu) δεν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική και τα αποτελέσματα των μετρήσεων ήταν αντίθετα από τα αναμενόμενα. Παρατηρήθηκε μείωση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με το συνεχές μέσο, κάτι που θεωρήθηκε ανησυχητικό και έδωσε το έναυσμα για περαιτέρω διερεύνηση. Μετά το τέλος της σειράς των υπό αμφισβήτηση μετρήσεων έγιναν μία σειρά από έλεγχοι, όπου διαπιστώθηκε ότι είχε καταστραφεί τμήμα του προστατευτικού φιλμ Ta₂O₅ γύρω από το σύρμα Ta. Επομένως, υπήρχε ρεύμα διαρροής κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και οι μετρήσεις αυτές δε λαμβάνονται υπόψη στη συζήτηση που ακολουθεί.

Οι Eastman *et al.* [Eastman *et al.* (2001)] εφάρμοσαν διαφορετική τεχνική (ενός βήματος) για τη διασπορά νανოსωματιδίων χαλκού ως 0.2 vol % μικρότερης διαμέτρου (<10 nm) από

τα συσσωματώματα των 50 nm της παρούσας εργασίας. Ως συνεχές μέσο επιλέχθηκε η αιθυλενογλυκόλη και μετρήθηκε αύξηση 10 % για 0.1 vol % Cu και 40 % για 0.2 vol % Cu. Ιδιαίτερα η τελευταία τιμή είναι σαφώς υψηλότερη από τις μετρήσεις που λήφθηκαν στην παρούσα μελέτη και από άλλους ερευνητές. Είναι αξιοσημείωτο ότι, από όσο είναι γνωστό, δεν ήταν δυνατό να αναπαραχθούν τα αποτελέσματα αυτά από κάποια άλλη ομάδα.

Οι Xuan και Li [Xuan Y. and Li Q. (2000)] χρησιμοποίησαν τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση με δύο σύρματα πλατίνας διαμέτρου 50 μm , τα οποία βυθίζονται σε κελί διαμέτρου 30 mm. Η μέτρηση διαρκεί 5 s, αφού, σύμφωνα με τους ερευνητές, μεγαλύτερος πειραματικός χρόνος συνοδεύεται από την εμφάνιση φαινομένων συναγωγής. Στα πλαίσια της διατριβής αυτής έγιναν δοκιμές για τη διερεύνηση της ύπαρξης συναγωγής και η άποψη των Xuan and Li αποδείχθηκε ορθή. Το γεγονός αυτό θέτει για ακόμη μία φορά υπό αμφισβήτηση τα αποτελέσματα του ANL, τουλάχιστον όσον αφορά τα πιο πυκνά αιωρήματα ή αυτά που περιέχουν επιφανειοδραστικά, όπου η συναγωγή αναμένεται να έχει μεγαλύτερη επίδραση.

Σημειώνεται ότι οι Xuan and Li [Xuan Y. and Li Q. (2000)] χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια Cu διαμέτρου περίπου 100 nm, τα οποία διέσπειραν σε νερό με ελαϊκό οξύ (oleic acid) και σε λάδι για διεργασίες μεταφοράς θερμότητας (transformer oil) με λαυρικό άλας (laurate salt). Κατάφεραν να διασπείρουν μεγάλες συγκεντρώσεις νανοσφαιριδίων Cu (περίπου ως 8 vol %). Μέτρησαν μεγάλες αυξήσεις της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με το συνεχές μέσο για μεγάλες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων (44 % για 7.6 vol % Cu σε transformer oil με λαυρικό άλας και 75 % για 7.6 vol % Cu σε νερό με ελαϊκό οξύ). Από τις μετρήσεις τους φαίνεται ότι η αναμενόμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας για συγκεντρώσεις της τάξης του 0.5 vol % Cu είναι γύρω στο 3 %, όπως και τα αποτελέσματά της παρούσας εργασίας, με τα οποία είναι σε συμφωνία. Αξίζει να σημειωθεί ότι, αν και οι μετρούμενες αυξήσεις στη θερμική αγωγιμότητα είναι αρκετά υψηλές, αναφέρονται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις κατ' όγκο των νανοδομών στο συνεχές μέσο. Συνεπώς είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν σε ευρύτερες εφαρμογές λόγω των προβλημάτων που είναι πιθανό να προκύψουν από τη μεγάλη ποσότητα νανοσωματιδίων (φράξιμο σωληνώσεων, υψηλές πτώσεις πίεσης, ανομοιογένεια αιωρήματος σε κλειστό σύστημα).

6.2.2.2 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων Cu με εμπορικό επιφανειοδραστικό

Τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα για τα αιωρήματα χωρίς επιφανειοδραστικό σε συνδυασμό με αυτά των Eastman *et al.* [Eastman *et al.* (2001)] και Xuan και Li [Xuan Y. and Li Q. (2000)] έδωσαν την ώθηση για τη μελέτη υδατικής διασποράς νανοσωματιδίων χαλκού με μέση διάμετρο μικρότερη των 10 nm, με χρήση επιφανειοδραστικού. Η εταιρία Meliorum Technologies, U.S.A. παρασκεύασε το δείγμα (0.56 % vol. Cu), χωρίς να γίνει γνωστό ποια ουσία ή συνδυασμός ουσιών προστέθηκε για τη διευκόλυνση της αιώρησης. Το νανορευστό ήταν ιδιαίτερα σταθερό για περίοδο μεγαλύτερη των 6 μηνών, χωρίς να παρατηρηθεί έναρξη σχηματισμού ιζήματος. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε και πάλι ρεύμα διαρροής, όπως και στην περίπτωση του θειογλυκολικού οξέος, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του συγκεκριμένου δείγματος.

Η καταστροφή του προστατευτικού στρώματος του Ta₂O₅ είναι ένα σημείο που αξίζει να διερευνηθεί παραπάνω. Πρέπει να βρεθεί κάποιο επιφανειοδραστικό που δε θα παρουσιάζει το πρόβλημα αυτό, ώστε να είναι δυνατή η παρασκευή σταθερών αιωρημάτων και η χρήση των νανορευστών με Cu σε ένα ευρύ φάσμα διεργασιών μεταφοράς θερμότητας. Περιπτώσεις διαρροής μικρού ρεύματος είναι πιθανό να συμβούν και σε πρακτικές εφαρμογές, με αποτέλεσμα τη μόλυνση των νανορευστών από τη συντελούμενη οξείδωση. Συνεπώς, απαιτείται περισσότερη μελέτη για την εύρεση του βέλτιστου αιωρηματοποιητή, η προσθήκη του οποίου δεν επηρεάζει την αναμενόμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα νανορευστά, σε σχέση με το συνεχές μέσο.

6.2.2.3 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών με Δωδεκυλο-θειικό Νάτριο (SDS)

Η μεγάλη θερμική αγωγιμότητα του διαμαντιού έδωσε την ιδέα για την προετοιμασία νανορευστών με αυτή τη διασπαρμένη ουσία. Ως τασιενεργή ουσία επιλέχθηκε το ανιονικό δωδεκυλο-θειικό νάτριο (SDS), που είναι φιλικότερο προς το περιβάλλον σε σχέση με το τοξικό θειογλυκολικό οξύ (TGA) και το οποίο χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για την αιώρηση πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα. Όπως συζητήθηκε στο 4^ο Κεφάλαιο, απαιτήθηκε πολύ μεγάλη ποσότητα SDS (45 mass %) και ομοιογενοποίηση με υπερήχους για 60 min,

ώστε να παραχθεί ένα αιώρημα (0.3 vol % νανοδιαμάντια) που θα παρέμενε σταθερό κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Αρχικά προετοιμάστηκε υδατικό διάλυμα 45 mass % SDS και μετρήθηκε η θερμική του αγωγιμότητα, η οποία παρουσίασε μείωση κατά 34 % σε σχέση με το νερό. Στη συνέχεια έγιναν πειράματα για το νανορευστό με τα νανοδιαμάντια και παρατηρήθηκε οριακή αύξηση 2 %. Η πολύ μικρή αύξηση που σημειώθηκε οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα επιφανειοδραστικού που χρησιμοποιήθηκε. Η εύρεση και η χρήση καταλληλότερου αιωρηματοποιητή είναι πιθανό να οδηγήσει σε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στην τάξη του 30 %. Αυτή η ιδέα στάθηκε η αφορμή για να γίνει η ανάκτηση των νανοδιαμαντιών με τη διεργασία που περιγράφηκε στο 4^ο Κεφάλαιο και η επαναδιασπορά τους σε άλλα συνεχή μέσα και με άλλα τασιενεργά.

6.2.2.4 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων SiC με Δωδεκυλο-θειικό Νάτριο (SDS)

Σε αντιστοιχία με τα υδατικά αιωρήματα παρασκευάστηκε υδατικό αιώρημα νανοσφαιριδίων SiC (0.2 vol %) με τη χρήση του SDS. Απαιτήθηκε και πάλι μεγάλη ποσότητα επιφανειοδραστικού (40 mass %) σε συνδυασμό με υπερηχητική ομοιογενοποίηση, ώστε να παραμείνει σταθερό το δείγμα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας που μετρήθηκε ήταν οριακά στο 2 % σε σχέση με αυτή του νερού, λόγω του υψηλού ποσοστού του αιωρηματοποιητή, όπως και στην περίπτωση των νανοδιαμαντιών. Αν βρεθεί καταλληλότερη ουσία για τη διευκόλυνση της διασποράς, η οποία δεν επηρεάζει τόσο έντονα τη θερμική αγωγιμότητα του συστήματος, είναι πιθανό να παρατηρηθούν αυξήσεις της τάξης του 20-30 %.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί η εργασία των Xie *et al.* [Xie H. *et al.* (2002a)], όπου προετοιμάστηκαν αιωρήματα σφαιρικών και κυλινδρικών νανοσωματιδίων SiC που περιείχαν μεγαλύτερα ποσοστά διασπαρμένης φάσης, από 1 ως 5 vol %, σε νερό και σε αιθυλενογλυκόλη. Παρατηρήθηκαν αυξήσεις στη θερμική αγωγιμότητα περίπου κατά 20 %, για τα πυκνότερα αιωρήματα, με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος. Τα νανορευστά προετοιμάστηκαν χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικής ουσίας, αλλά με υπερηχητική ομοιογενοποίηση και μαγνητική ανάδευση. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, αν και αντιστοιχούν σε συστήματα με μεγάλη ποσότητα τασιενεργού, είναι σε συμφωνία με αυτά

των Xie *et al.* Επομένως, αν βελτιωθεί η διαδικασία διασποράς των νανοσωματιδίων, είναι δυνατό να ληφθούν ικανοποιητικότερες αυξήσεις με μικρό ποσοστό διασπαρμένης φάσης.

6.2.2.5 Αιωρήματα Νανοδιαμαντιών με Nanospense AQ

Τα νανοδιαμάντια ανακτήθηκαν από το υδατικό αιώρημα με SDS, όπως συζητήθηκε στο 4^ο Κεφάλαιο. Προετοιμάστηκε υδατική διασπορά νανοδιαμαντιών (0.4 vol %) με τη βοήθεια του Nanospense AQ. Υπενθυμίζεται ότι το τελευταίο είναι επιφανειοδραστικό που διατίθεται από τη NanoLab U.S.A. για τη διασπορά πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα. Η θερμική αγωγιμότητα του όχι ιδιαίτερα σταθερού νανορευστού μετρήθηκε και βρέθηκε ότι σημειώνεται οριακή μείωση κατά 1.5 % για συνθήκες περιβάλλοντος. Από τα παραπάνω συνάγεται ότι είναι αναγκαίο να βρεθεί κάποιο πιο κατάλληλο μέσο για την αιωρηματοποίηση των νανοσωματιδίων SiC, ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί σημαντική αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με το συνεχές μέσο.

6.3 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 6^{ου} Κεφαλαίου

Όσα συζητήθηκαν για τις μετρήσεις του παρόντος κεφαλαίου παρατίθενται συγκεντρωμένα στον παρακάτω Πίνακα 6.1.

Συνοπτικά, έγιναν μετρήσεις αιωρημάτων Cu σε TKO 19-Ultra και σε αιθυλενογλυκόλη, χωρίς την προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας. Τα δείγματα παρέμειναν σταθερά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με το συνεχές μέσο. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα άλλων ερευνητικών ομάδων που δραστηριοποιούνται στην περιοχή.

Επιπλέον, έγιναν μετρήσεις σε νανορευστά με νανοδιαμάντια και με νανοσωματίδια SiC, τα οποία δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, ως προς την παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Σημειώνεται ότι για τα δείγματα αυτά υπάρχει περιθώριο βελτίωσης των τεχνικών της αιωρηματοποίησης και της αναγέννησης των νανοσφαιριδίων. Επομένως, θα είναι δυνατό να επιτευχθεί παρασκευή νανορευστών με μικρότερη ποσότητα επιφανειοδραστικού και ικανοποιητικότερη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας, σε σχέση με το χρησιμοποιούμενο συνεχές μέσο.

Πίνακας 6.1 Αιωρήματα Νανοσφαιριδίων

Διασπαρμένη φάση	Συνεχές μέσο	Επιφανειοδραστικό	Αύξηση λ, %
Cu 0.00022 vol %	TKO19-Ultra	-	0.5
Cu, 0.0006 ως 0.48 vol %	Αιθυλενογλυκόλη	-	3.3
Cu, ως 0.12 vol %	Αιθυλενογλυκόλη	TGA, 0.01 – 1 mass %	*
Cu 0.56 vol %	Νερό	Meliorum Technologies	*
Διαμάντια 0.3 vol %	Νερό	SDS 45 mass %	2
Διαμάντια ως 0.4 vol %	Νερό	Nanosperse 1.2 mass %	-1.5
Διαμάντια ως 0.4 vol %	Προπανοδιόλη-1,2	-	*
SiC ως 0.2 vol %	Νερό	SDS 40 mass %	2

* Δε λήφθηκαν μετρήσεις για αυτήν την κατηγορία για λόγους που συζητούνται στην αντίστοιχη ενότητα του 6^{ου} Κεφαλαίου.

Επιπρόσθετα, αναφέρεται ότι δεν ήταν δυνατό να γίνουν μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας των αιωρημάτων Cu σε αιθυλενογλυκόλη με το επιφανειοδραστικό TGA, ούτε του υδατικού αιωρήματος Cu της Meliorum Technologies, λόγω μόλυνσης των δειγμάτων. Ακόμη, η προσπάθεια αιωρηματοποίησης των νανοδιαμαντιών σε προπανοδιόλη-1,2 δεν οδήγησε σε σταθερό δείγμα, το οποίο να μπορεί να μετρηθεί με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση.

7

Μετρήσεις Θερμικής Αγωγιμότητας Νανορευστών με Νανοσωλήνες Άνθρακα

Στα τρία πρώτα κεφάλαια παρουσιάστηκαν τα νανορευστά με μερικές από τις ιδιότητές τους και συζητήθηκαν οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμικής τους αγωγιμότητας. Περιγράφηκε η νέα πειραματική διάταξη της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση που κατασκευάστηκε και παρατέθηκαν οι εξισώσεις λειτουργίας που εφαρμόστηκαν, στην αναλυτική και αριθμητική λύση.

Το τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο περιλαμβάνουν το χαρακτηρισμό των νανοσφαιριδίων και νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αντίστοιχων νανορευστών, καθώς και το χαρακτηρισμό των αιωρημάτων με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μεθόδους.

Στο έκτο κεφάλαιο παρατέθηκαν οι μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας των αιωρημάτων με νανοσφαιρίδια Cu, SiC και νανοδιαμαντιών σε νερό, αιθυλενογλυκόλη και προπανοδιόλη-1,2. Για τον έλεγχο καλής λειτουργίας της συσκευής μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα του τολουολίου και του νερού.

Στο παρόν κεφάλαιο δίνονται οι μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας για τα αιωρήματα νανοσωλήνων άνθρακα, πολυστρωματικών και ολιγοστρωματικών. Ως συνεχές μέσο

χρησιμοποιήθηκαν το νερό, η αιθυλενογλυκόλη και το TKO-19 Ultra, ενώ ως επιφανειοδραστικά τα SDS, CTAB, Triton X-100, Nanospense AQ. Επιπλέον, έγιναν δοκιμές και με το σταθεροποιητή PSS. Σημειώνεται ότι ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία ελέγχου της καλής λειτουργίας της συσκευής, όπως και για τις μετρήσεις με νανοσφαιρίδια, με μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του τολουολίου και του νερού σε τακτά διαστήματα, πριν και μετά από κάθε σειρά πειραμάτων.

7.1 Μετρήσεις Νανορευστών με Πολυστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

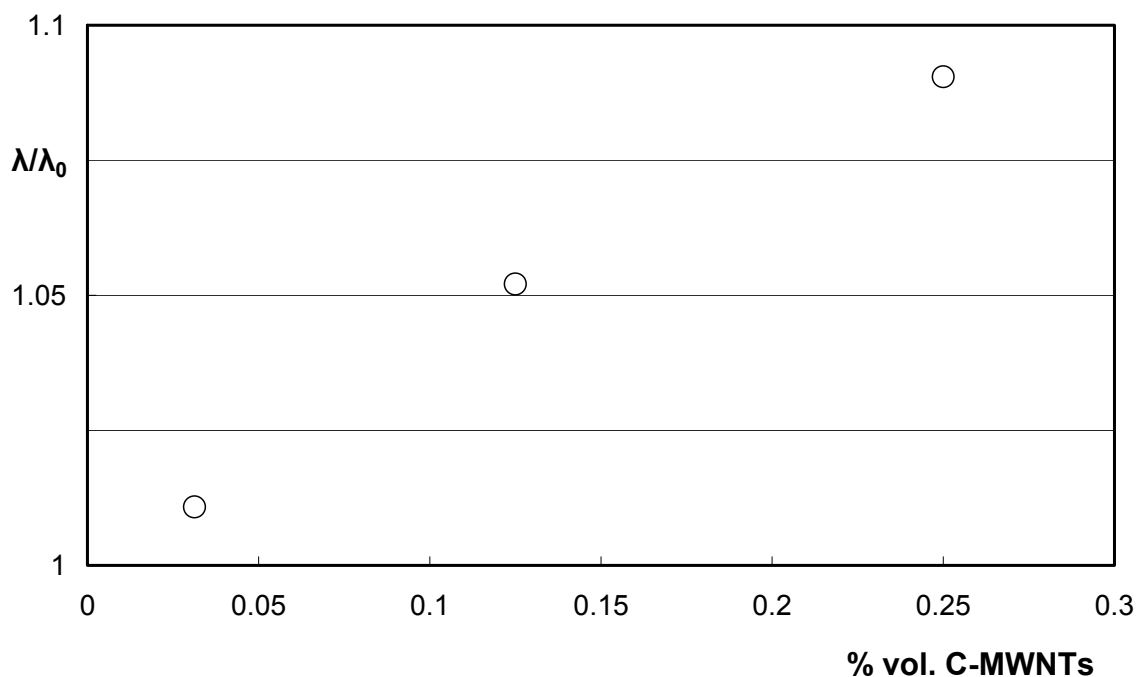
Όπως παρουσιάστηκε στο 5^ο κεφάλαιο, μελετήθηκαν νανορευστά με πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα. Αρχικά έγινε διασπορά σε αιθυλενογλυκόλη χωρίς τη χρήση κάποιου αιωρηματοποιητή, η οποία αποδείχθηκε ανεπιτυχής, ως προς τη δυνατότητα μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν νανορευστά με συνεχές μέσο αιθυλενογλυκόλη, νερό ή το λάδι TKO 19-Ultra, χρησιμοποιώντας το SDS ως αντιπροσωπευτικό ανιονικό τασιενεργό. Ακόλουθα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υδατικά αιωρήματα με χρήση των επιφανειοδραστικών CTAB (κατιονικό), Triton X-100 (μη ιονικό) και Nanospense AQ (διαθέσιμο στο εμπόριο).

7.1.1 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με SDS

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν σε διασπορές πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με τη χρήση του ανιονικού τασιενεργού SDS. Ως συνεχή μέσα χρησιμοποιήθηκαν αρχικά η αιθυλενογλυκόλη και στη συνέχεια το νερό, τα οποία απαντώνται σε ευρύτατες εφαρμογές. Επιπρόσθετα, έγιναν δοκιμές με το TKO 19-Ultra, ένα λάδι που διατίθεται στο εμπόριο για χρήση σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Σημειώνεται ότι το τελευταίο διατέθηκε από την εταιρία MER Corporation Ltd, U.S.A, όπως και οι νανοσωλήνες.

7.1.1.1 Μετρήσεις Διασπορών σε Αιθυλενογλυκόλη

Όπως συζητήθηκε στο 5^ο κεφάλαιο, παρασκευάστηκαν αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα διαφόρων χαμηλών συγκεντρώσεων σε αιθυλενογλυκόλη, με τη χρήση επιφανειοδραστικής ουσίας. Για να διατηρηθούν οι νανοδομές σε αιώρηση υποβλήθηκε το μίγμα σε υπερηχητική ομοιογενοποίηση για 60 min. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για την παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ως προς το συνεχές μέσο φαίνονται στο Σχήμα 7.1 σε συνάρτηση με τη vol % συγκέντρωση των C-MWNTs και παρατίθενται στον Πίνακα 7.1.



Σχήμα 7.1 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-MWNT σε EG με SDS (επίδραση συγκέντρωσης νανοσωλήνων).

Σημειώνεται ότι στο διάγραμμα όλες οι μετρήσεις έχουν αναχθεί στους 299.15 K. Είναι φανερό ότι υπάρχει ένδειξη πως, για μικρές συγκεντρώσεις C-MWNT η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται περίπου γραμμικά με την αύξηση της ποσότητας της διασπαρμένης φάσης. Τονίζεται ότι τα αιωρήματα παρέμεναν σταθερά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, αλλά μετά άρχισε ο σχηματισμός ιζήματος.

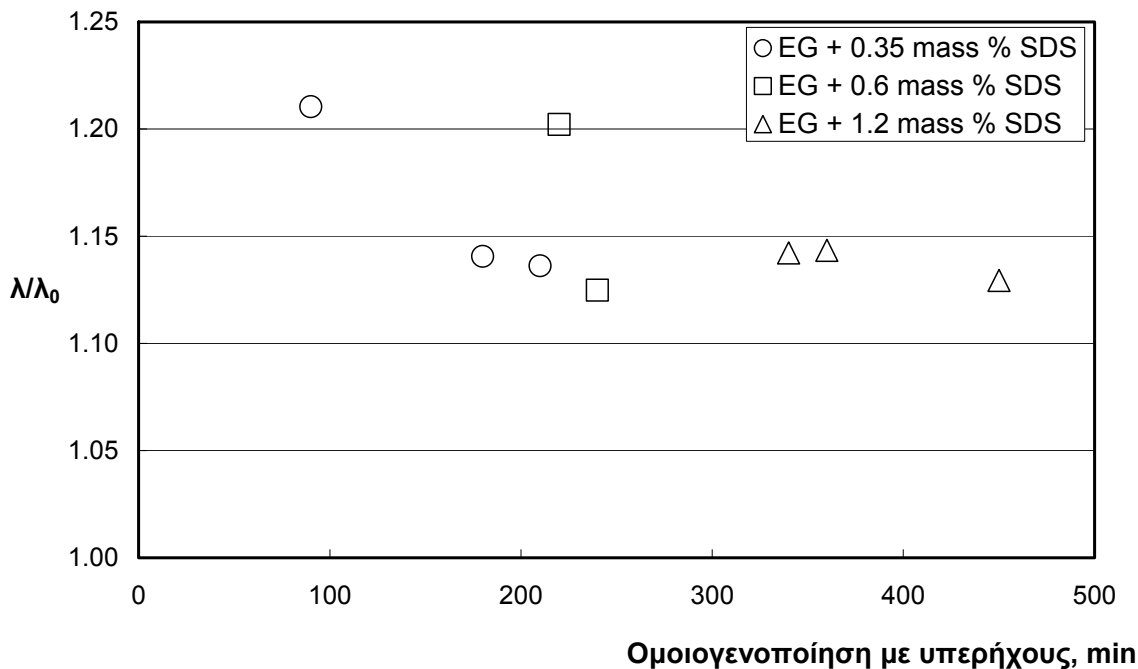
Θεωρήθηκε απαραίτητο να διερευνηθεί αν είναι δυνατό να ληφθούν μετρήσεις από διασπορές με μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα και να μελετηθεί η επίπτωση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας, καθώς και της διάρκειας υπερηχητικής ομοιογενοποίησης. Για το λόγο αυτό, το ποσοστό SDS κυμάνθηκε από 0.35 mass % ως 1.2 mass % σε αυτή τη σειρά των μετρήσεων. Αντίστοιχα, τα αιωρήματα υποβλήθηκαν σε ομοιογενοποίηση με υπερήχους για χρονικό διάστημα από 70 ως 450 min. Τα αιωρήματα που προέκυψαν ήταν ομοιογενή και σταθερά κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 7.2 και στο Σχήμα 7.2 (στους 299.15 K).

Πίνακας 7.1 Μετρήσεις αιωρημάτων C-MWNT σε αιθυλενογλυκόλη με SDS (επίδραση συγκέντρωσης νανοσωλήνων).

C-MWNT vol %	SDS mass %	T, K	λ , mW/m/K
0.03125	0.01875	301.24	252
0.125	0.075	299.47	263
0.25	0.15	297.88	272

Πίνακας 7.2 Μετρήσεις αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε αιθυλενογλυκόλη με SDS (επίδραση συγκέντρωσης SDS και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

SDS mass %	Ανάδευση, min	T, K	λ , mW/m/K
0.35	90	300.46	303
0.35	180	301.27	285
0.35	210	301.15	284
0.60	220	300.66	300
0.60	240	300.80	281
1.20	340	300.64	286
1.20	360	301.68	286
1.20	450	300.60	283



Σχήμα 7.2 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε EG με SDS (επίδραση συγκέντρωσης SDS και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

Η μέγιστη αύξηση που παρατηρήθηκε για τη θερμική αγωγιμότητα αφορούσε δείγμα 0.6 vol % C-MWNTs σε EG με 0.35 mass % SDS και ήταν περίπου 21 %, μετά από 90 min ανάδευσης με υπερήχους. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του επιφανειοδραστικού για αυτήν την περιοχή συγκεντρώσεων δεν έχει σημαντική επίδραση στην αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Με εξαίρεση το πρώτο σημείο στα 0.6 mass % SDS, για το οποίο παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση, πιθανώς λόγω εμφάνισης φαινομένων συναγωγής, τα υπόλοιπα σημεία δείχνουν ότι η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας είναι αρχικά υψηλή και μειώνεται με την αύξηση του χρόνου υπερηχητικής ομοιογενοποίησης.

Εκτιμάται ότι οι νανοσωλήνες καταπονούνται καθώς υποβάλλονται σε παρατεταμένη κατεργασία με υπερήχους, με αποτέλεσμα να “σπάζουν” σε μικρότερα κομμάτια [Assael M.J. *et al.* (2004a)]. Η άποψη αυτή είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα των Liu *et al.* κατά την αιωρηματοποίηση μονοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι έχουν υποβληθεί σε διαδικασία καθαρισμού από προσμίξεις [Liu J. *et al.* (1998)]. Επιπλέον, από το Σχήμα 7.2 προκύπτει ότι, μετά από ορισμένη διάρκεια κατεργασίας με υπερήχους, η θερμική

αγωγιμότητα των αιωρημάτων παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη, αν και σε χαμηλότερες τιμές. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμο σε ευρύτερες εφαρμογές, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα νανορευστά με νανοσωλήνες άνθρακα και είναι απαραίτητο να παραμένουν οι ιδιότητες των αιωρημάτων σταθερές με το χρόνο. Ακόμη αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα παρέμεναν σταθερά κατά τη διάρκεια των μετρήσεων και μετά από λίγες ώρες άρχισε η καθίζηση. Ωστόσο, ήταν δυνατό να επανέλθει το σύστημα στην προηγούμενη κατάσταση με απλή μηχανική ανάδευση.

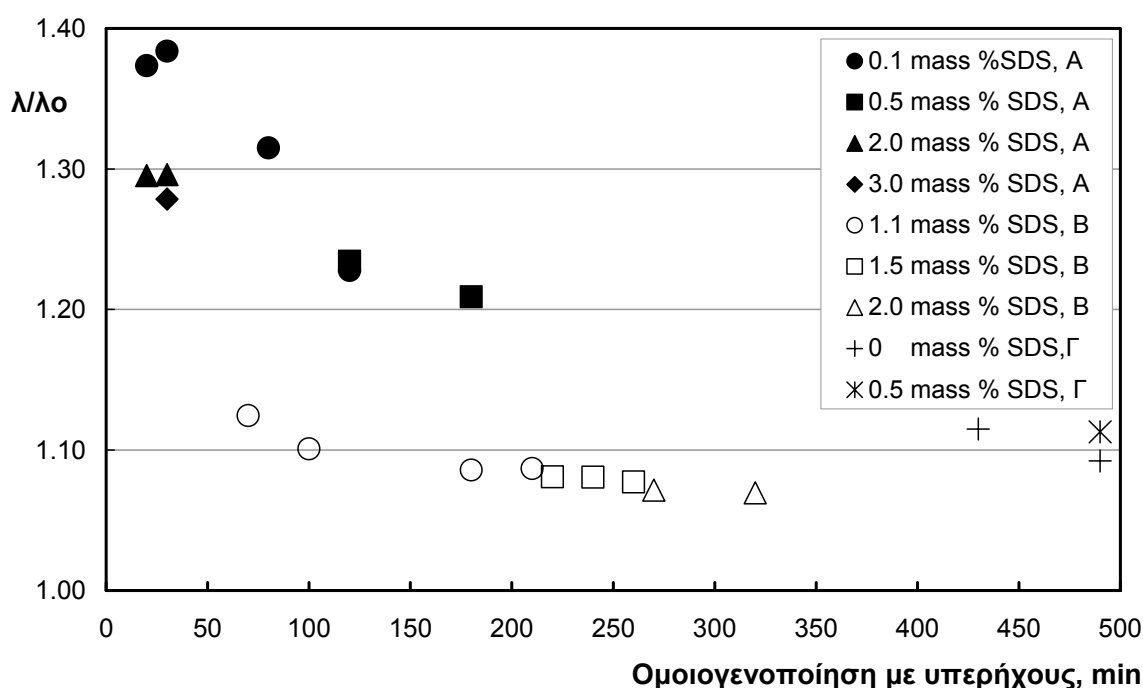
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτής της κατηγορίας κρίνονται ικανοποιητικά και έδωσαν το έναυσμα για τη μελέτη συστημάτων πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με SDS με χρήση διαφορετικών συνεχών μέσων. Κρίθηκε ενδιαφέρον να εξεταστεί η επίδραση αυτού του παράγοντα στην αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας των μελετούμενων νανορευστών.

7.1.1.2 Μετρήσεις Διασπορών σε Νερό

Όπως παρουσιάστηκε και στο 5^ο κεφάλαιο, προετοιμάστηκαν υδατινές διασπορές των πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα παρουσία του δωδεκυλο-θεικού νατρίου. Σκοπός ήταν να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού αλλά και του χρόνου υπερηχητικής ανάδευσης στη μετρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του συνεχούς μέσου, που ήταν το νερό για τη συγκεκριμένη ομάδα πειραμάτων.

Αρχικά μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα αιωρήματος 0.35 vol % C-MWNT σε νερό με 0.6 mass % SDS και 60 min υπερηχητικής ανάδευσης, για να εξεταστεί αν το SDS είναι κατάλληλη ουσία για τη διασπορά των νανοσωλήνων. Η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ήταν 7.3 % σε σχέση με αυτή του νερού, τιμή η οποία ενθάρρυνε τις περαιτέρω δοκιμές. Στην ενότητα 5.3.2.2 παρατέθηκε η διαδικασία παρασκευής τριών κατηγοριών αιωρημάτων. Προέκυψαν δείγματα από τη συμπύκνωση του νανορευστού (condensed, συμπυκνωμένα) με μικρότερη συγκέντρωση νανοσωλήνων (κατηγορία Β), δείγματα (κατηγορία Α) τα οποία προετοιμάστηκαν από την αρχή στο εργαστήριο (new, νέα) και δείγματα (κατηγορία Γ) στα οποία χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες που αναγεννήθηκαν από άλλα αιωρήματα με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο 5^ο κεφάλαιο (regenerated, αναγεννημένα).

Στα νέα δείγματα (new, κατηγορία Α) η συγκέντρωση του SDS κυμάνθηκε από 0.1 ως 3 mass % και η ομοιογενοποίηση από 10 ως 180 min. Στα αιωρήματα από συμπύκνωση (condensed, κατηγορία Β) η συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού ήταν από 1.1 ως 2 mass % και η υπερηχητική ανάδευση από 90 ως 450 min. Τέλος, τα νανορευστά με αναγεννημένους νανοσωλήνες (regenerated, κατηγορία Γ) περιείχαν SDS σε ίχνη και σε συγκέντρωση 0.5 mass %, ενώ η κατεργασία με υπερήχους είχε συνολική διάρκεια από 420 ως 490 min. Στο Σχήμα 7.3 και στον Πίνακα 7.3 φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτής της κατηγορίας αιωρημάτων.



Σχήμα 7.3 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με SDS (επίδραση συγκέντρωσης SDS και διάρκειας ομοιογενοποίησης)

A: νέα αιωρήματα, B: αιωρήματα από συμπύκνωση, Γ: αιωρήματα με αναγεννημένους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα.

Στο Σχήμα 7.3 διακρίνονται οι τρεις διαφορετικές ομάδες των νανορευστών που μελετήθηκαν. Υπενθυμίζεται ότι τα συστήματα αυτά μελετήθηκαν με τη μικροσκοπική μέθοδο SEM, από όπου προέκυψαν συμπεράσματα για τη μορφολογία τους και για τα μήκη των νανοσωλήνων που περιέχονται σε αυτά. Ακόμη, τα πειράματα σχεδιάστηκαν έτσι, ώστε

να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού και του χρόνου υπερηχητικής ομοιογενοποίησης στην αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας.

Πίνακας 7.3 Μετρήσεις αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με SDS (επίδραση συγκέντρωσης SDS και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

Κατηγορία	SDS mass %	Ανάδευση, min	T, K	λ , mW/m/K
A	0.1	20	299.30	832
A	0.1	30	300.04	849
A	0.1	80	300.05	804
A	0.1	120	299.44	748
A	0.5	120	299.33	754
A	0.5	180	300.66	739
A	2.0	20	299.79	787
A	2.0	30	300.61	795
A	3.0	30	299.60	782
B	1.1	70	300.29	688
B	1.1	100	300.31	673
B	1.1	180	300.34	661
B	1.1	210	300.98	663
B	1.5	220	301.19	664
B	1.5	240	301.41	656
B	1.5	260	300.91	656
B	2.0	270	301.10	655
B	2.0	320	301.41	653
Γ	ίχνη	430	301.27	683
Γ	ίχνη	490	301.70	668
Γ	0.5	490	299.98	679

Είναι φανερό ότι τα δείγματα που παρασκευάστηκαν από την αρχή στο εργαστήριο είναι αυτά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με αυτή

του καθαρού νερού. Η μέγιστη αύξηση, 39 %, μετρήθηκε σε δείγμα 0.6 vol % C-MWNT με 0.1 mass % SDS, στο οποίο έγινε ανάδευση με υπερήχους για 30 min. Σημειώνεται ότι αυτά τα αιωρήματα (Α) δεν έχουν υποστεί κάποια θερμική κατεργασία, όπως τα “συμπυκνωμένα” (Β), ούτε διαδικασία αναγέννησης, όπως τα “αναγεννημένα” (Γ). Ακόμη, έχουν υποβληθεί σε μικρής σχετικά διάρκειας υπερηχητική ομοιογενοποίηση. Τα δείγματα με ανάδευση για λιγότερο από 20 min έχουν μεγάλα συσσωματώματα και μπορεί να υποθεθεί ότι αρκετοί νανοσωλήνες είναι ακόμη πλεγμένοι μεταξύ τους σε ένα βαθμό και γι’ αυτό αρχίζει η καθίζηση πιο γρήγορα και δεν παρατηρείται τόσο μεγάλη αύξηση θερμικής αγωγιμότητας.

Υπενθυμίζεται ότι, για τα δείγματα που παρουσίασαν την καλύτερη θερμική απόδοση, το μέσο μήκος των νανοσωλήνων που βρίσκονταν σε αιώρηση μετά από ανάδευση για 20 min, ήταν πάνω από 70 μm. Καθώς αυξάνει ο χρόνος κατεργασίας με υπερήχους, οι νανοσωλήνες διαχωρίζονται και στη συνέχεια “σπάζουν” σε μικρότερα μήκη, όπως συζητήθηκε και προηγουμένως, με αποτέλεσμα να μειώνεται προοδευτικά η θερμική αγωγιμότητα του συστήματος. Για παράδειγμα, μετά από ανάδευση για 120 min, μέσα στο δείγμα υπάρχουν νανοσωλήνες με μήκος της τάξης των 50 μm, αλλά και μικρότεροι, με 5 μm μήκος. Η δε ιδιότητα μεταφοράς μετράται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τα αιωρήματα των 20-30 min ανάδευσης. Αξίζει να τονιστεί ότι, για τους χρόνους ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκαν, τα δείγματα παρέμεναν σταθερά και, όταν ξεκινούσε η καθίζηση, μπορούσαν να επανέλθουν με απλή μηχανική ανάδευση. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη στην περίπτωση χρήσης των νανορευστών σε ευρύτερες εφαρμογές.

Επιπρόσθετα, όπως είναι εμφανές από το Σχήμα 7.3, μικρές διαφορές στη συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού (από 0.1 ως 0.5 mass %) δεν έχουν ουσιαστικό αντίκτυπο στη μετρούμενη ιδιότητα. Ωστόσο, για μικρούς χρόνους ομοιογενοποίησης και για μεγάλες διαφοροποιήσεις της προστιθέμενης ποσότητας του SDS (από 0.1 ως 2 mass % και πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση κυκλοποίησης) μετράται μικρότερη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού. Προφανώς η προσθήκη μεγάλης ποσότητας τασιενεργού οδηγεί σε περισσότερο ομοιόμορφα δείγματα, αλλά έχει επίδραση στην ιδιότητα μεταφοράς. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, για την αποτελεσματικότερη μεταφορά θερμότητας, υπάρχει βέλτιστη περιοχή συγκεντρώσεων του αιωρηματοποιητή και της διάρκειας υπερηχητικής ομοιογενοποίησης.

Τα δείγματα που προήλθαν από συμπύκνωση (condensed) έχουν υποστεί θερμική κατεργασία και αυτό είναι δυνατό να επιδράσει αρνητικά στους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ του επιφανειοδραστικού και των νανοσωλήνων [Assael M.J. *et al.* (2004a)]. Παρατηρείται μικρότερη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα “νέα” μίγματα. Για χρόνους ομοιογενοποίησης μέχρι 100 min φαίνεται ότι η μετρούμενη τιμή της ιδιότητας μεταφοράς μειώνεται με την αύξηση της υπερηχητικής ανάδευσης. Για περαιτέρω κατεργασία με υπερήχους η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας δε μεταβάλλεται σημαντικά. Χαρακτηριστική είναι η εικόνα του δείγματος στις φωτογραφίες σαρωτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), όπου διακρίνεται ομοιόμορφο μίγμα με νανοσωλήνες με μέσο μήκος της τάξης των 5 μm (Ενότητα 5.5.1.1). Επιπλέον, αξίζει να τονιστεί ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης του αιωρηματοποιητή από 1.1 ως 2 mass % δεν επηρεάζει σημαντικά τη θερμική αγωγιμότητα, αν και παρατηρείται μία μικρή μείωση. Η τελευταία παρατήρηση ήταν αναμενόμενη, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των “νέων” δειγμάτων όπου εμφανίζεται το ίδιο φαινόμενο.

Η κατηγορία των “αναγεννημένων” δειγμάτων έχει ως κύριο χαρακτηριστικό την ομοιομορφία τους, όπως αποκαλύφθηκε από τη μελέτη SEM, με μέσο μήκος νανοσωλήνων μικρότερο των 5 μm. Αν και είναι δυνατό να ληφθούν οι πειραματικές μετρήσεις, η σταθερότητά τους δεν κρίνεται ικανοποιητική, δεδομένου ότι μετά από λίγα λεπτά ξεκινά η καθίζηση των νανοσωλήνων άνθρακα. Σημειώνεται ότι, μετά τη διαδικασία της αναγέννησης, υπήρχαν ακόμη ίχνη SDS στους “αναγεννημένους” νανοσωλήνες. Συμπεραίνεται ότι η καταπόνηση των νανοσωλήνων κατά τη φάση της αναγέννησης επηρεάζει τη σύζευξη του τασιενεργού με τα εξωτερικά γραφίτικα φύλλα και οδηγεί σε μείωση του μέσου μήκους των νανοσωλήνων. Μελετήθηκαν αιωρήματα με τα εναπομείναντα ίχνη επιφανειοδραστικού και με προσθήκη 0.5 mass % SDS, με συνολικό χρόνο υπερηχητικής ανάδευσης από 420 ως 490 min. Η παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας είναι συγκρίσιμη με αυτή που μετρήθηκε για τα “συμπυκνωμένα” δείγματα για μεγάλη διάρκεια υπερηχητικής ανάδευσης, όπου τα μήκη των νανοσωλήνων είναι της τάξης των 5 μm.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω σχόλια καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

A) Η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του μέσου μήκους των νανοσωλήνων ή, καλύτερα, με την αύξηση του λόγου των διαστάσεών τους, μήκος προς διάμετρο (L/D).

Β) Η θερμική κατεργασία, η διαδικασία αναγέννησης και η μεγάλη διάρκεια υπερηχητικής ανάδευσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μέσου μήκους των νανοσωλήνων, και, συνεπώς, τη μείωση της μετρούμενης θερμικής αγωγιμότητας.

Γ) Το SDS είναι κατάλληλο επιφανειοδραστικό για τη διασπορά των πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα στο νερό.

7.1.1.3 Μετρήσεις Διασπορών σε TKO19-Ultra

Η ικανοποιητική απόδοση του SDS στην αιωρηματοποίηση πολυστρωματικών νανοσωλήνων σε νερό οδήγησε στην παρασκευή αντίστοιχων νανορευστών στο μη πολικό λάδι TKO 19-Ultra, το οποίο βρίσκει εφαρμογές σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας (Ενότητα 5.3.2.3). Επιπλέον, επιλέχθηκε το συγκεκριμένο συνεχές μέσο γιατί θεωρήθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η επίδραση του είδους του μέσου (πολικού ή μη) στην παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας (Πίνακας 7.4).

Πίνακας 7.4 Μέτρηση αιωρήματος C-MWNT 0.6 vol % σε TKO 19-Ultra με SDS (επίδραση είδους συνεχούς μέσου).

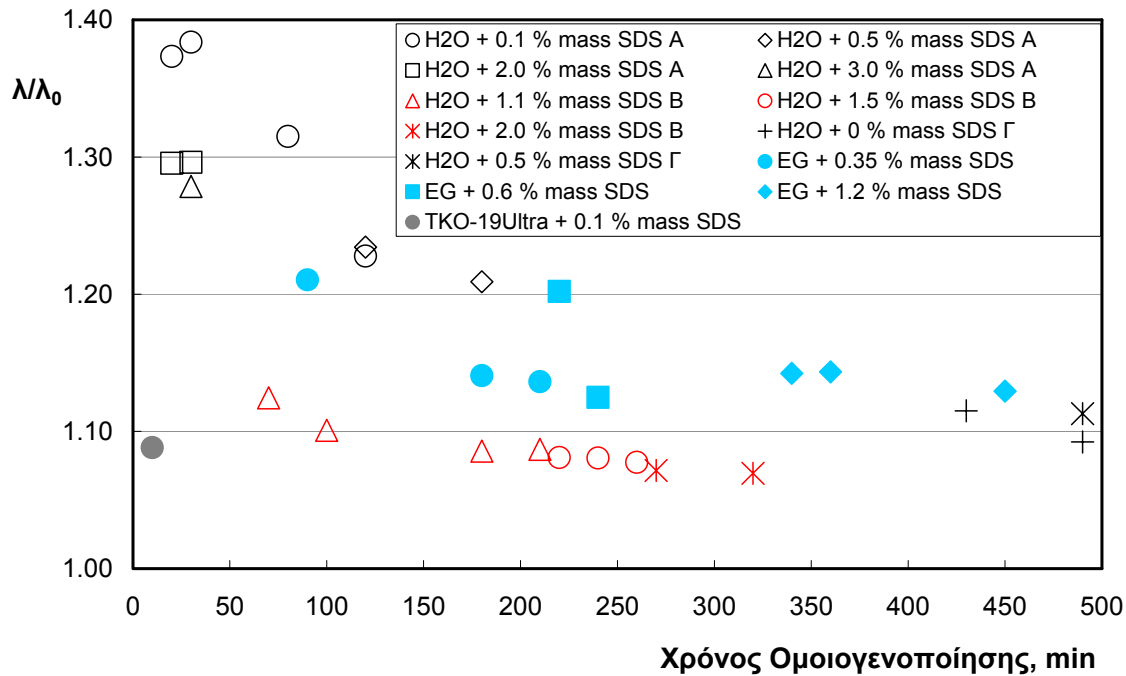
SDS mass %	Ανάδευση, min	T, K	λ , mW/m/K
0.1	10	298.98	147

Το δείγμα παρέμεινε σταθερό κατά τη διάρκεια των μετρήσεων και η καθίζηση ξεκινούσε μετά από μερικές ώρες, αλλά ήταν δυνατό να επανέλθει με ήπια μηχανική ανάδευση. Συνεπώς το SDS είναι υποψήφιο για τη διασπορά των πολυστρωματικών νανοσωλήνων σε μη πολικά ρευστά. Σημειώνεται ότι η αύξηση που μετρήθηκε ήταν 8.8 % για αιώρημα 0.6 vol % C-MWNT σε TKO 19-Ultra με 0.1 mass % SDS, μετά από υπερηχητική ανάδευση για 10 min.

7.1.1.4 Σύγκριση Μετρήσεων Αιωρημάτων σε Διαφορετικά Συνεχή Μέσα

Στο σημείο αυτό κρίνεται απαραίτητο να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρατέθηκαν στις προηγούμενες ενότητες, όπου χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά συνεχή

μέσα: αιθυλενογλυκόλη, νερό και ορυκτό λάδι TKO 19-Ultra. Από όσα συζητήθηκαν συνάγεται το συμπέρασμα ότι ανιονικά επιφανειοδραστικά, όπως το SDS, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αιωρηματοποίηση πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα σε πολικά και μη συνεχή μέσα. Στο Σχήμα 7.4 παρατίθενται όλες οι μετρήσεις της Ενότητας 7.1 για την καλύτερη επισκόπησή τους.



Σχήμα 7.4 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % με SDS, επίδραση διαφορετικού συνεχούς μέσου.

Για παράδειγμα, είναι δυνατή η σύγκριση του υδατικού αιωρήματος 0.6 vol % C-MWNT με 0.1 mass % SDS με 20 min ομοιογενοποίησης με υπερήχους, όπου η παρατηρούμενη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα είναι 37.3 %, με το δείγμα 0.6 vol % C-MWNT σε TKO 19-Ultra με 0.1 mass % SDS και 10 min ομοιογενοποίησης, όπου η αύξηση είναι 8.8 %. Είναι εμφανές ότι η μετρούμενη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα είναι σημαντικά υψηλότερη για την περίπτωση της διασποράς σε νερό, σε σχέση με την αντίστοιχη στο ορυκτό λάδι TKO 19-Ultra.

Επιπρόσθετα, μπορεί να συγκριθεί το αποτέλεσμα της μέτρησης νανορευστού 0.6 vol % C-MWNT σε αιθυλενογλυκόλη με 0.35 mass % SDS και 90 min ομοιογενοποίησης, όπου η

αύξηση είναι 21 %, με την κατά 31.5 % αύξηση σε υδατικό αιώρημα(A) 0.6 vol % C-MWNT με 0.1 mass % SDS και 80 min ομοιογενοποίησης ή με την κατά 24 % αύξηση σε υδατικό αιώρημα (B) 0.6 vol % C-MWNT με 1.1 mass % SDS και 70 min ομοιογενοποίησης.

Γενικότερα, συμπεραίνεται ότι η αύξηση είναι μεγαλύτερη στα πολικά ρευστά σε σχέση με αυτή που μετράται σε μη πολικά ρευστά. Προκύπτει δηλαδή ότι η αύξηση της πολικότητας της συνεχούς φάσης οδηγεί σε υψηλότερες αυξήσεις της θερμικής αγωγιμότητας στο νανορευστό. Ωστόσο, μπορεί να θεωρηθεί ότι το χαρακτηριστικό που επηρεάζει την παρατηρούμενη αύξηση είναι η θερμική αγωγιμότητα του συνεχούς μέσου. Υιοθετώντας αυτήν την προσέγγιση, προκύπτει το συμπέρασμα ότι όσο μικρότερη είναι η θερμική αγωγιμότητα της συνεχούς φάσης, τόσο αυξάνεται η ιδιότητα μεταφοράς σε μεγαλύτερο ποσοστό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα των Xie *et al.* [Xie H. *et al.* (2002b), Xie H. *et al.* (2003)]. Αρχικά μελέτησαν την εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών με α -Al₂O₃ σε συνεχή μέσα με διάφορες θερμικές αγωγιμότητες [Xie H. *et al.* (2002b)]. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν απιονισμένο νερό, γλυκερόλη, αιθυλενογλυκόλη και λάδι αντλιών (κατά φθίνουσα σειρά λ). Βρέθηκε ότι όσο μικρότερη είναι η θερμική αγωγιμότητα της συνεχούς φάσης τόσο μεγαλύτερη είναι η αύξησή της στο νανορευστό. Στο ίδιο συμπέρασμα οδήγησε και η μελέτη της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα [Xie H. *et al.* (2003)] σε απεσταγμένο νερό, αιθυλενογλυκόλη και δεκένιο (κατά φθίνουσα σειρά λ).

7.1.2 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με CTAB

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν σε διασπορές πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με τη χρήση του κατιονικού τασιενεργού CTAB. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων με το SDS έδωσαν την ώθηση να μελετηθούν υδατικές διασπορές για αυτήν την κατηγορία, λόγω της δυνατότητας επίτευξης υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Σημειώνεται ότι το CTAB έχει συγκρίσιμο αριθμό ατόμων άνθρακα με το SDS, αν και είναι διαφορετικά διατεταγμένα στο μόριό του. Σε μία προσπάθεια διατήρησης των δειγμάτων σε αιώρηση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα προστέθηκε σταθεροποιητής PSS.

7.1.2.1 Μετρήσεις Διασπορών Χωρίς Σταθεροποιητή

Όπως συζητήθηκε στο 5^ο κεφάλαιο, παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με CTAB. Σκοπός ήταν η διερεύνηση της καταλληλότητας του CTAB για την αιωρηματοποίηση των C-MWNT, η επίδραση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας και η επίδραση του χρόνου υπερηχητικής ανάδευσης στη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών σε σχέση με αυτή του νερού, το οποίο ήταν το συνεχές μέσο.

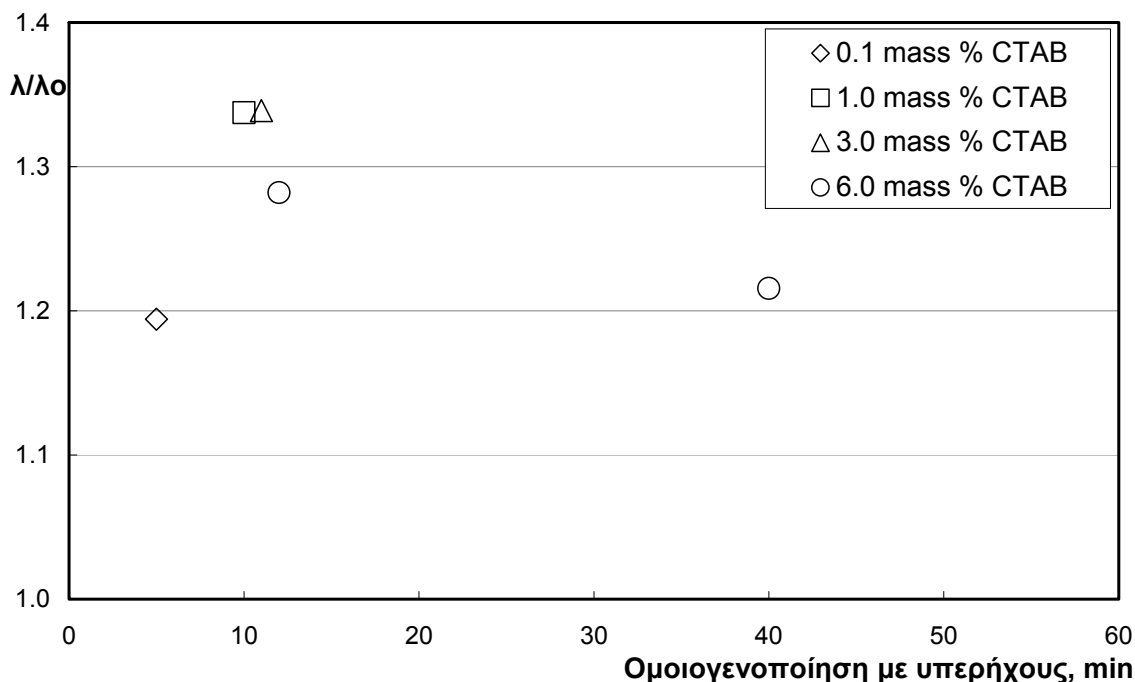
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 7.5 και στο Σχήμα 7.5 ανηγμένες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Πίνακας 7.5 Μετρήσεις αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με CTAB (επίδραση συγκέντρωσης CTAB και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

CTAB mass %	Ανάδευση, min	T, K	λ , mW/m/K
0.12	5	298.84	728
1	10	299.43	813
3	11	297.28	811
6	12	297.68	779
6	40	300.14	743

Όπως φαίνεται, η διάρκεια της υπερηχητικής ομοιογενοποίησης παίζει καθοριστικό ρόλο στη θερμική αγωγιμότητα, αλλά και στη σταθερότητα των δειγμάτων. Όταν η διάρκεια είναι πολύ μικρή (<5 min), τότε οι “δεσμίδες” (bundles) των νανοσωλήνων είναι ακόμη πεπλεγμένες και οι νανοσωλήνες δεν απαντώνται μεμονωμένοι στο αιώρημα, το οποίο παραμένει σταθερό για μερικά λεπτά. Η υποβολή των νανορευστών σε υπερηχητική ανάδευση για περισσότερο από 10 min οδηγεί σε περισσότερο ομοιόμορφα και σταθερά μίγματα, τα οποία ακόμη περιέχουν συσσωματώματα νανοσωλήνων μεγέθους που διακρίνεται με γυμνό μάτι. Επιπλέον ανάδευση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων και το σταδιακό διαχωρισμό των “δεσμίδων” σε μεμονωμένους νανοσωλήνες. Ωστόσο, όπως αποδείχθηκε και από τη μελέτη των δειγμάτων με SDS, η παρατεταμένη ομοιογενοποίηση

προκαλεί το “σπάσιμο” των νανοσωλήνων σε μικρότερα μήκη με ταυτόχρονη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.



Σχήμα 7.5 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με CTAB (επίδραση συγκέντρωσης CTAB και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού έχει μικρή επίπτωση στη μετρούμενη θερμική αγωγιμότητα, όταν η πρώτη είναι σχετικά μικρή (από 0.12 ως 3 mass % CTAB) και προκαλεί μικρή μείωση όταν φτάνει το ποσοστό του 6 mass % CTAB. Για την επιβεβαίωση αυτής της διατύπωσης μετρήθηκε η ιδιότητα μεταφοράς υδατικών διαλυμάτων CTAB σε εύρος συγκεντρώσεων από 0.12 ως 6 mass % CTAB, για να ληφθούν ως μέτρο σύγκρισης. Βρέθηκε ότι η προσθήκη του επιφανειοδραστικού έχει ως αποτέλεσμα τη μικρή μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του διαλύματος σε σχέση με αυτή του νερού (από 0.3 ως 5 %), το οποίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα για τα νανορευστά.

Παρατηρείται ότι για μικρές συγκεντρώσεις και διάρκεια ομοιογενοποίησης τα αιωρήματα δεν είναι σταθερά και δεν υπάρχει μεγάλη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα. Αυτό συμβαίνει επειδή οι νανοσωλήνες είναι ακόμη διευθετημένοι σε “δεσμίδες” και είναι δύσκολο να αλληλεπιδράσει το τασιενεργό με τα μεγάλα σχετικά μεγέθους συσσωματώματα

και να τα αιωρηματοποιήσει Στη συνέχεια η θερμική αγωγιμότητα αυξάνει και η μεγαλύτερη αύξηση που μετρήθηκε είναι περίπου 34 % για υδατικά αιωρήματα 0.6 vol % C-MWNT με 1 και 3 mass % CTAB και για υπερηχητική ομοιογενοποίηση επί 11 και 12 min αντίστοιχα.

Τονίζεται ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν με το CTAB είναι συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα όπου επιλέχθηκε το SDS ως επιφανειοδραστικό, όσον αφορά στην αύξηση της ιδιότητας μεταφοράς. Συνεπώς και τα δύο αυτά τασιενεργά (κατιοντικό και ανιονικό) αποτελούν ικανοποιητική λύση για την αιωρηματοποίηση των πολυστρωματικών νανοσωλήνων στα συνεχή μέσα που μελετήθηκαν. Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητο να επισημανθεί μία διαφορά για τα αιωρήματα με CTAB σε σχέση με αυτά όπου έγινε χρήση του SDS. Τα πρώτα νανορευστά δεν ήταν σταθερά για χρόνους ανάδευσης πάνω από 60 min, αν και τα αντίστοιχα δείγματα με SDS παρέμεναν σταθερά, έστω και για λίγα λεπτά, όταν υπόκεινταν σε ομοιογενοποίηση διάρκειας ως και 8 ωρών [Assael M.J. *et al.* (2004a)]. Είναι σκόπιμο να διερευνηθεί γιατί παρατηρείται αυτό το φαινόμενο. Αξίζει να ληφθεί υπόψη ότι η κατεργασία με υπερήχους συνοδεύεται από ταυτόχρονη ήπια θέρμανση του νανορευστού για το ίδιο χρονικό διάστημα. Αν και χρησιμοποιείται υδρόψυκτος μανδύας εξωτερικά, η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει και τους 60 °C στο αιώρημα. Είναι πιθανό η παρατεταμένη επίδραση των υπερήχων σε συνδυασμό με την ήπια θέρμανση να επιδρούν κατά κάποιο τρόπο στους δεσμούς του επιφανειοδραστικού με τους νανοσωλήνες. Αν όντως συμβαίνει κάτι τέτοιο, οι νανοσωλήνες δεν έχουν πλέον το “προστατευτικό” στρώμα του επιφανειοδραστικού, ώστε να διατηρηθούν σε αιώρηση και καθιζάνουν ως ξεχωριστή φάση. Η εξήγηση αυτή μπορεί να βασιστεί στο ότι η αιωρηματοποίηση των νανοσωλήνων με τα τασιενεργά είναι πιθανώς αποτέλεσμα συνδυασμού ασθενών ομοιοπολικών δεσμών, δεσμών van der Waals και δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι μπορούν να επηρεαστούν από την υπερηχητική δόνηση και την αύξηση της κινητικής ενέργειας των δομικών μονάδων των υλικών λόγω αύξησης της θερμοκρασίας.

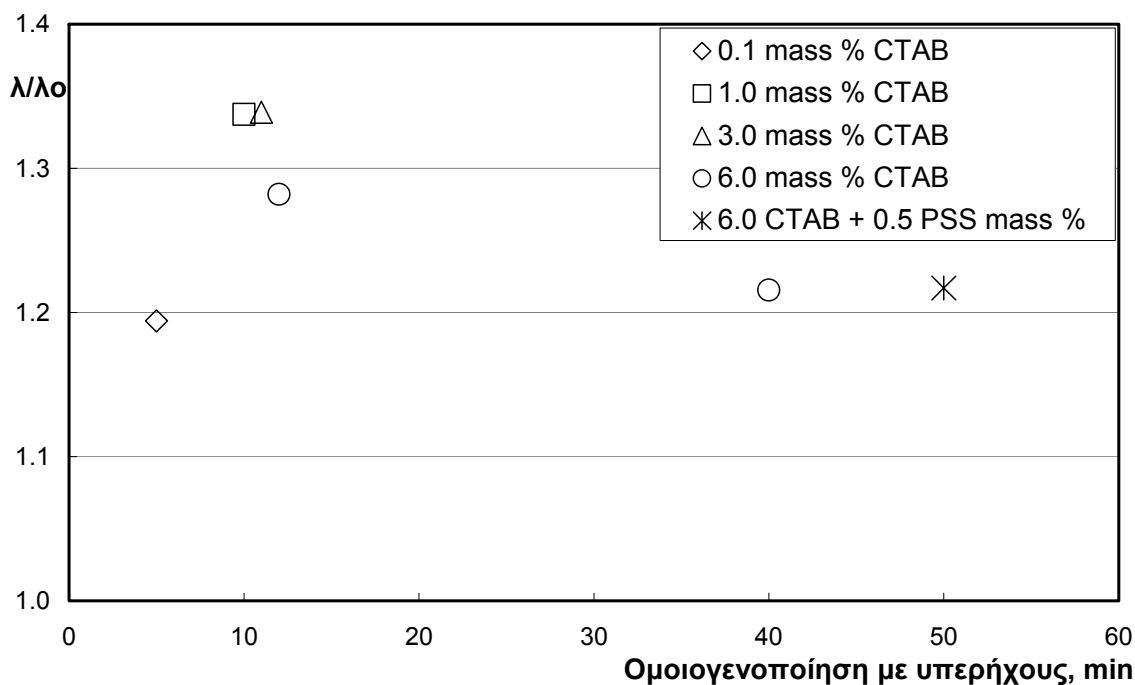
7.1.2.2 Μετρήσεις Διασπορών Με Σταθεροποιητή

Η μικρότερη σταθερότητα των αιωρημάτων με CTAB σε σχέση με την αντίστοιχη SDS, έδωσε την ώθηση για να γίνουν δοκιμές με την προσθήκη σταθεροποιητικής ουσίας. Όπως συζητήθηκε στο 5^ο κεφάλαιο, επιλέχθηκε το πολυ(4-στυρενο-θειικό νάτριο) [Poly(sodium 4-

styrene sulfonate)] με μοριακό βάρος 70,000 της Aldrich. Το PSS είναι σταθεροποιητής ευρείας χρήσης και έχει βρει εφαρμογές στην αιωρηματοποίηση λιγνιτών. [Γκουδούλας Θ. (2003)]. Μετά από σειρά δοκιμών επιλέχθηκε να γίνει συνολική κατεργασία με υπερήχους για 50 min σε συνδυασμό με μαγνητική ανάδευση για 4.5 h. Το αποτέλεσμα (Πίνακας 7.6) ήταν ένα σταθερότερο αιώρημα του οποίου η θερμική αγωγιμότητα είναι συγκρίσιμη με τα αποτελέσματα των δειγμάτων που περιέχουν μόνο το επιφανειοδραστικό (Σχήμα 7.6 σε κοινή θερμοκρασία περιβάλλοντος). Επομένως η προσθήκη σταθεροποιητή είναι μία ενδεχόμενη λύση για την παρασκευή σταθερότερων νανορευστών, αν και το PSS μπορεί να μην είναι η καλύτερη επιλογή. Είναι απαραίτητο να γίνει συστηματικότερη μελέτη προς αυτήν την κατεύθυνση, πριν γίνουν βήματα προς μεγάλης έκτασης εφαρμογές.

Πίνακας 7.6 Μέτρηση υδατικού αιωρήματος C-MWNT 0.6 vol % με επιφανειοδραστικό CTAB και σταθεροποιητή PSS.

CTAB mass %	PSS mass %	Ανάδευση, min	T, K	λ , mW/m/K
6.0	0.5	50	300.39	741



Σχήμα 7.6 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με CTAB και με PSS.

7.1.3 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με TritonX-100

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι υδατικές διασπορές των πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με αιωρηματοποιητή το μη ιονικό TritonX-100, του οποίου η δομή διαφέρει σημαντικά από αυτές των επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιήθηκαν ως τώρα (Ενότητα 5.3.4).

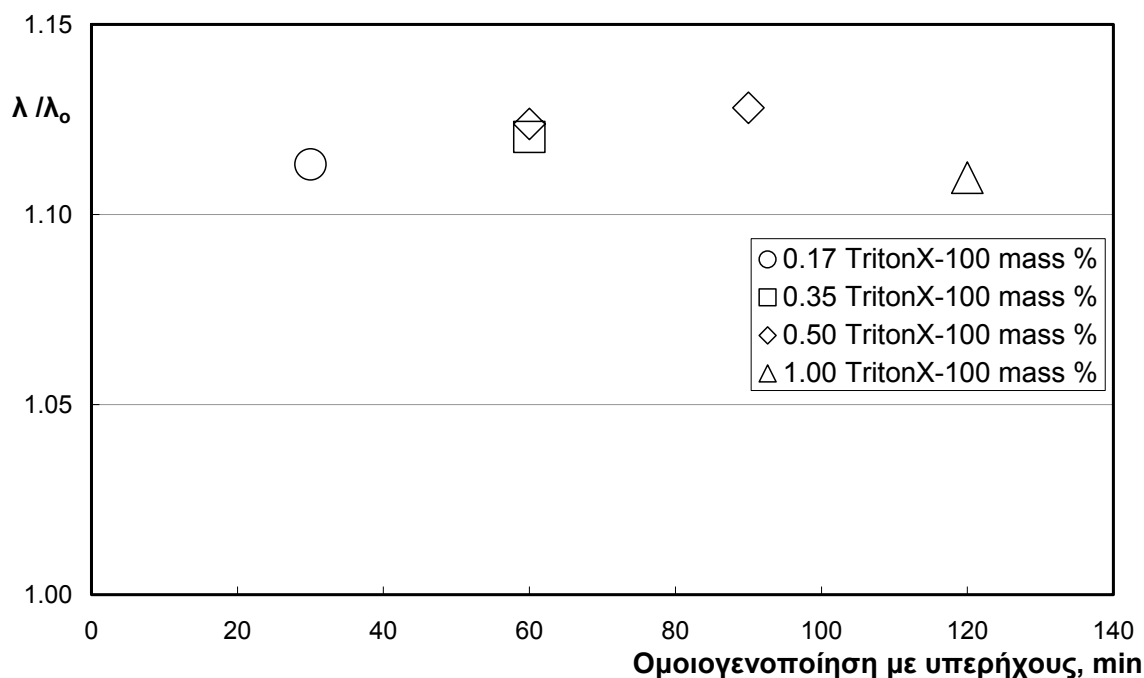
Η μεγαλύτερη αύξηση που επιτεύχθηκε ήταν της τάξης του 13 % σε σχέση με τη θερμική αγωγιμότητα του νερού. Το ποσοστό αυτό είναι αρκετά μικρότερο από τα αντίστοιχα που μετρήθηκαν για τα νανορευστά με τα ιονικά SDS και CTAB. Επιπλέον, είναι ενδιαφέρον ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών επηρεάζεται ελάχιστα από τη μεταβολή της ποσότητας του επιφανειοδραστικού, τουλάχιστον για την περιοχή συγκεντρώσεων που μελετήθηκε εδώ (Πίνακας 7.7, Σχήμα 7.7 στην ίδια θερμοκρασία περιβάλλοντος).

Πίνακας 7.7 Μετρήσεις αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με TritonX-100 (επίδραση συγκέντρωσης TritonX-100 και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

TritonX-100 mass %	Ανάδευση, min	T, K	λ , mW/m/K
0.17	30	301.18	683
0.35	60	299.77	684
0.50	60	299.78	681
0.50	90	301.64	696
1.00	120	300.18	674

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να υπενθυμιστεί η διαφορετική μορφή των αιωρημάτων, όπως αυτή αποτυπώθηκε στη μελέτη SEM, σε σχέση με τη μορφή των δειγμάτων με ιονικά τασιενεργά. Η ανάλυση έδειξε μία ομοιογενή φάση, όπου ήταν πολύ δύσκολο να διακριθούν μεμονωμένοι νανοσωλήνες. Οι εικόνες που λήφθηκαν έδιναν την εντύπωση ότι οι νανοσωλήνες ήταν “καλυμμένοι” με ένα προστατευτικό υμένιο επιφανειοδραστικού. Συμπερασματικά, αν και τα αιωρήματα ήταν ομοιογενή, η μορφή τους και η μετρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας δεν ήταν τόσο ικανοποιητικά.

Επομένως, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν ιονικά επιφανειοδραστικά παρά μη-ιονικά για τη διασπορά των C-MWNT σε νερό και άλλα συνεχή μέσα (πολικά ή μη).



Σχήμα 7.7 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με TritonX-100

(επίδραση συγκέντρωσης TritonX-100 και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

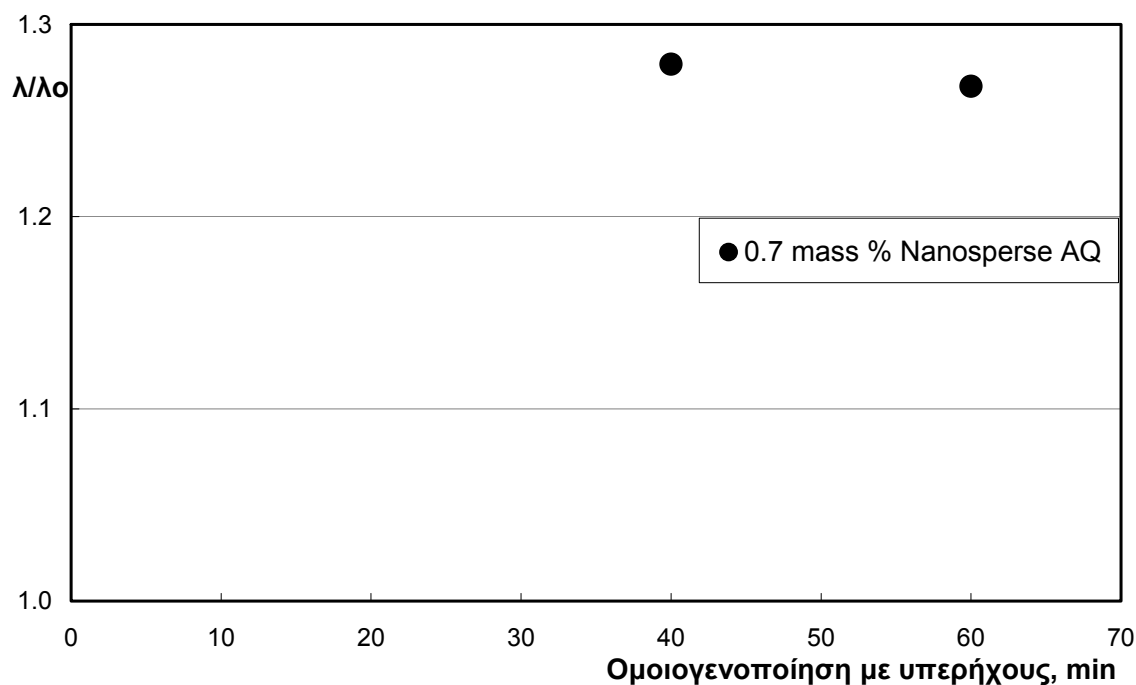
7.1.4 Αιωρήματα Πολυστρωματικών Νανοςωλήνων Άνθρακα με Nanospense AQ

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα νανορευστά που παρασκευάστηκαν με το εμπορικά διατιθέμενο επιφανειοδραστικό Nanospense AQ (NanoLab Inc.), του οποίου η ακριβής σύνθεση δεν έγινε γνωστή από την κατασκευάστρια εταιρία. Δόθηκαν πληροφορίες ότι περιέχονται και ιονικά συστατικά, χωρίς να αποκλείεται ότι συνολικά το επιφανειοδραστικό συμπεριφέρεται περισσότερο ως μη ιονικό. Έγιναν δοκιμές μόνο με μία συγκέντρωση αφού δεν ήταν διαθέσιμες περισσότερες πληροφορίες (Πίνακας 7.8) και μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου ομοιογενοποίησης στην αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας (Σχήμα 7.8, αναγωγή στην ίδια θερμοκρασία). Η μορφή των δειγμάτων ήταν παρόμοια με αυτή των αντίστοιχων με το μη ιονικό TritonX-100. Παρατηρήθηκε ομοιόμορφο δίκτυο από νανοςωλήνες “καλυμμένο”

από το τασιενεργό. Τα δείγματα παρέμεναν σταθερά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, αλλά μετά από λίγες ώρες ξεκινούσε η καθίζηση των νανοσωλήνων. Συνεπώς χρειάζεται περισσότερη μελέτη για τη χρήση αυτού του επιφανειοδραστικού σε ευρύτερες εφαρμογές διασπορών πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.

Πίνακας 7.8 Μετρήσεις αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με Nanospere AQ 0.7 mass % (επίδραση διάρκειας ομοιογενοποίησης).

Nanospere AQ mass %	Ανάδευση, min	T, K	λ , mW/m/K
0.7	40	300.98	781
0.7	60	300.74	777



Σχήμα 7.8 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-MWNT 0.6 vol % σε νερό με Nanospere AQ (επίδραση διάρκειας ομοιογενοποίησης).

Σημειώνεται ότι, πριν από τις μετρήσεις των δειγμάτων με τους νανοσωλήνες, προετοιμάστηκε διάλυμα νερού με την ίδια συγκέντρωση Nanospere AQ όπως αυτή στα νανορευστά. Μετρήθηκε μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του διαλύματος κατά 1 % σε

σχέση με την αντίστοιχη του νερού. Επομένως η επίδραση της προσθήκης του επιφανειοδραστικού είναι μικρή στην ιδιότητα μεταφοράς των νανορευστών.

Επιπλέον, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.8, τα δείγματα ήταν απαραίτητο να υποβληθούν σε υπερηχητική ομοιογενοποίηση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, σε σχέση με τα αντίστοιχα που περιείχαν CTAB, ώστε να παρασκευαστούν σταθερά αιωρήματα. Είναι πιθανό ότι για μικρή διάρκεια ομοιογενοποίησης οι νανοσωλήνες δεν είχαν διαχωριστεί από τις “δεσμίδες” τους και δεν μπορούσαν να αλληλεπιδράσουν με τον αιωρηματοποιητή. Παρατηρείται ότι, για την ίδια διάρκεια κατεργασίας με υπερήχους, η υψηλότερη αύξηση που σημειώθηκε (περίπου 28 %) ήταν μεγαλύτερη στα αιωρήματα με Nanosperse AQ σε σχέση με το κατιοντικό CTAB και το ανιονικό SDS, αλλά υψηλότερη σε σχέση με τα νανορευστά που περιείχαν το μη ιονικό TritonX-100.

7.1.5 Σύγκριση Μετρήσεων Αιωρημάτων με Διαφορετικά Επιφανειοδραστικά

Στις παραπάνω ενότητες παρατέθηκαν οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά συνεχή μέσα και επιφανειοδραστικά. Η αξιολόγηση των μετρήσεων με διαφορετικά μέσα διασποράς έδειξε ότι η μετρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού εξαρτάται από το είδος του συνεχούς μέσου και αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η θερμική αγωγιμότητα του συνεχούς μέσου ή όταν χρησιμοποιούνται πολικά σε σχέση με μη πολικά ρευστά. Ανάλογη θεώρηση των μετρήσεων έγινε διατηρώντας το νερό ως συνεχές μέσο και διαφοροποιώντας το χρησιμοποιούμενο αιωρηματοποιητή.

Η αξιολόγηση έδειξε ότι το ιονικό SDS είναι ένα επιφανειοδραστικό που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε ευρύτερες εφαρμογές των νανορευστών σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας και αλλού. Η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σχεδόν δεν επηρεάζεται από μικρές αλλαγές της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού και τα αιωρήματα παρέμεναν σταθερά κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Οι μετρήσεις με το επίσης ιονικό CTAB ήταν συγκρίσιμες με αυτές των δειγμάτων με SDS, αν και τα αιωρήματα δεν παρέμεναν το ίδιο σταθερά για μεγάλη διάρκεια υπερηχητικής ομοιογενοποίησης. Η προσθήκη του PSS ως σταθεροποιητή δεν επηρέασε σημαντικά τη θερμική αγωγιμότητα των μιγμάτων, αλλά ούτε και τη σταθερότητά τους. Τα αποτελέσματα με το μη ιονικό TritonX-100 διέφεραν και ως

προς το επίπεδο αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας (μικρότερο κατά 10 με 15 %) και ως προς τη μορφή και τη σταθερότητα των δειγμάτων. Συνεπώς, η συγκεκριμένη ουσία δεν αποτελεί την καλύτερη λύση για τη διασπορά των πολυστρωματικών νανοσωλήνων. Τέλος, τα πειράματα με το εμπορικά διατιθέμενο Nanosperse AQ έδωσαν ικανοποιητικές αυξήσεις για ενδιάμεσους χρόνους ομοιογενοποίησης με υπερήχους, αν και η σταθερότητα των δειγμάτων δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική, ώστε να ενδείκνυται η χρήση του συγκεκριμένου επιφανειοδραστικού για ευρύτερες εφαρμογές των νανορευστών.

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να συγκριθούν οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής με αυτές άλλων ερευνητών, αν και δεν είναι πολλές οι ομάδες που δραστηριοποιούνται στην περιοχή. Για να είναι δυνατή η σύγκριση, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο λόγος μήκους/διάμετρο (L/D) των χρησιμοποιούμενων C-MWNT. Υπενθυμίζεται ότι οι νανοσωλήνες που τέθηκαν σε αιώρηση στην εργασία αυτή έχουν μέση διάμετρο 120-130 nm, περίπου 90 γραφικά φύλλα και μήκη από περίπου 20 μm μέχρι 70 μm . Επομένως, ο λόγος για τον οποίο υπάρχει ενδιαφέρον κυμαίνεται στις μετρήσεις αυτές από $L/D = 20,000/130 = 154$ ως $L/D = 70,000/120 = 583$ [Assael M.J. *et al.* (2005)].

Η ερευνητική ομάδα του Argonne National Laboratory, με επικεφαλής το “νονό” των νανορευστών, S.U.S. Choi, μελέτησαν την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας που προκαλείται σε συνθετικό λάδι (synthetic poly(a-olefin) oil) από την προσθήκη πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα [Choi S.U.S *et al.* (2001)]. Χρησιμοποίησαν C-MWNTs με εξωτερική διάμετρο 25 nm, μήκος 50 μm , δηλαδή με λόγο $L/D = 2,000$ και περίπου 30 γραφικά φύλλα. Μέτρησαν αύξηση κατά 160 % για αιώρημα 1 vol % C-MWNT με τη μέθοδο που συζητήθηκε στο 1^ο Κεφάλαιο.

Υπενθυμίζεται ότι οι ερευνητές χρησιμοποιούν ένα σύρμα πλατίνας και διατηρούνται επιφυλάξεις ως προς την επιτυχή μόνωσή του και την αποφυγή διαρροής ρεύματος στο νανορευστό και εμφάνιση του φαινομένου της συναγωγής κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων. Παρ’ όλα αυτά, η αύξηση που παρατηρήθηκε για δείγμα συγκέντρωσης περίπου 0.6 vol % C-MWNT ήταν της τάξης του 60 %. Η τιμή αυτή είναι υψηλότερη (πιθανώς λόγω συναγωγής), αλλά συγκρίσιμη με τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, αν ληφθεί υπόψη ο μεγαλύτερος λόγος L/D των νανοσωλήνων αυτής της ομάδας και το πιθανώς μικρότερο εύρος των διαμέτρων τους. Αν και αναπτύχθηκε προσωπική επικοινωνία με τον Dr. Choi, δεν ήταν δυνατό να ληφθούν περισσότερες πληροφορίες αναφορικά με τον τρόπο

παρασκευής των νανορευστών αυτών. Επιπλέον, στη σύγκριση είναι αναγκαίο να συνυπολογιστεί το διαφορετικό συνεχές μέσο που χρησιμοποιήθηκε, του οποίου η θερμική αγωγιμότητα είναι της τάξης του TKO-19Ultra. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω στοιχεία προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης είναι συγκρίσιμα με αυτά του εργαστηρίου του Argonne, αν και διατηρούνται επιφυλάξεις για την ορθότητα εφαρμογής της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση (THW).

Η μόνη άλλη ομάδα που κατάφερε να αναπαράγει τα αποτελέσματα των Choi *et al.* είναι αυτή των Marquis και Chibante [Marquis F.D.S and Chibante L.P.F. (2005)], που είχαν τις πληροφορίες και κατάφεραν να αναπαράγουν τα ίδια αιωρήματα, με τα ίδια περίπου υλικά. Κάτι τέτοιο δεν παρέστη δυνατό σε αυτήν την εργασία, αν και υπήρξε επικοινωνία με τον Dr. S.U.S. Choi. Οι Marquis και Chibante μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Δίσκου και με συσκευή της Thermal Haake που βασίζεται στην τεχνική του Θερμαινόμενου Σύρματος. Παρατήρησαν αύξηση 175% για αιώρημα 1 vol % C-MWNT σε συνθετικό λάδι (synthetic poly(α -olefin) oil). Όπως έχει αναφερθεί, ο τρόπος παρασκευής των νανορευστών, οι πρώτες ύλες και ο λόγος των διαστάσεων (L/D) παίζουν καθοριστικό ρόλο στη θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού που προκύπτει. Συνυπολογίζοντας τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης είναι συγκρίσιμα και με αυτής της ομάδας, αν και θα ήταν χρήσιμο να είναι διαθέσιμες περισσότερες πληροφορίες για τις μεθόδους μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας που χρησιμοποίησαν οι συγκεκριμένοι ερευνητές.

Μία ακόμη ομάδα που δραστηριοποιείται στην περιοχή είναι αυτή των Xie *et al.* [Xie H. *et al.* (2003)] που χρησιμοποιεί επίσης τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση (THW), με δύο σύρματα πλατίνας με επίστρωση Teflon. Οι ερευνητές μελέτησαν την επίδραση του διαφορετικού συνεχούς μέσου στην παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε αιωρήματα Al_2O_3 και C-MWNT, όπως παρουσιάστηκε στην ενότητα 7.1.1.4. Πιο συγκεκριμένα, μετρήθηκαν νανορευστά με διάφορες συγκεντρώσεις C-MWNT σε νερό, αιθυλενογλυκόλη και δεκένιο. Με γραμμική παρεμβολή στα δημοσιευμένα αποτελέσματα για 0.5 και 0.75 vol % C-MWNT, προκύπτει ότι, για δείγματα με συγκέντρωση νανοσωλήνων 0.6 vol %, θα παρατηρούνταν αυξήσεις περίπου 11, 8 και 5 % σε δεκένιο, αιθυλενογλυκόλη και νερό αντίστοιχα.

Είναι εμφανές ότι τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τις παρούσες μετρήσεις και την έρευνα στα εργαστήρια του Argonne, αν ληφθεί υπόψη η διαδικασία που υιοθετήθηκε από τους Xie *et al.* για την παρασκευή των νανορευστών. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει χημική επεξεργασία με οξέα, διήθηση και εκπλύσεις, καθώς και παρατεταμένη ομοιογενοποίηση με υπερήχους, η οποία προκαλεί ελάττωση του μήκους των νανοσωλήνων [Assael M.J. *et al.* (2004a), Liu J. *et al.* (1998)]. Επομένως, είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι, αν και οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη είχαν αρχικά λόγο $L/D = 30,000/15 = 2,000$, μετά την κατεργασία που υφίστανται για την αιωρηματοποίησή τους, ο λόγος μειώνεται σημαντικά, λόγω της τομής των νανοσωλήνων σε μικρότερα μήκη. Συμπερασματικά, η διαδικασία προετοιμασίας των νανορευστών δικαιολογεί τις αυξήσεις της θερμικής αγωγιμότητας που παρατηρήθηκαν από τη συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα και τα αποτελέσματά της είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας και αυτές των Choi *et al.* [Choi S.U.S. *et al.* (2001)].

Κρίνεται επίσης σκόπιμο να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων της διατριβής και με αυτά των Wen and Ding [Wen D. and Ding Y. (2004)]. Η θερμική αγωγιμότητα μετρήθηκε με διάταξη της εταιρίας Labcell Ltd, UK, η οποία βασίζεται στη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν νανοσωλήνες με διαμέτρους που κυμαίνονταν από 20 ως 60 nm και μήκη μερικών δεκάδων μικρομέτρων, όπως αναφέρουν. Η διαδικασία αιωρηματοποίησης περιλαμβάνει “σπάσιμο” των δεσμίδων των νανοσωλήνων σε υπερηχητικό λουτρό, αιωρηματοποίησή τους σε υδατικό διάλυμα SDS, υπερηχητική ομοιογενοποίηση επί 24 ώρες και μαγνητική ανάδευση για 1 ώρα σε υψηλές ταχύτητες. Είναι λογικό να υποθεθεί ότι η διαδικασία αιωρηματοποίησης των νανοσωλήνων έχει ως αποτέλεσμα την “καταπόνησή” τους και τη μείωση του μήκους τους με ταυτόχρονη μείωση του λόγου L/D , σε σχέση με τον αντίστοιχο λόγο διαστάσεων για την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε. Επιπλέον, η θέρμανση των νανορευστών με SDS πάνω από τους $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ είχε ως αποτέλεσμα την αποσταθεροποίησή τους και την κατακρήμνιση των νανοσωλήνων ως ίζημα, παρατήρηση η οποία είναι σε συμφωνία με τα ευρήματά της εργασίας αυτής για τα νανορευστά με CTAB. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η σταθεροποίηση των νανορευστών σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από του περιβάλλοντος παραμένει μία πρόκληση που πρέπει να απατηθεί από τους επιστήμονες που εργάζονται στην περιοχή.

Επιστρέφοντας σε αυτή καθεαυτή την εργασία των Wen and Ding, με παρεμβολή στα δημοσιευμένα αποτελέσματα, η αναμενόμενη αύξηση για νανορευστά με συγκέντρωση 0.6 vol % C-MWNT είναι λίγο πάνω από 20 %. Το ποσοστό αυτό μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των άλλων ερευνητικών ομάδων, συμπεριλαμβανομένης και της παρούσης, αν ληφθεί υπόψη ο λόγος των διαστάσεων των πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα που βρίσκονται σε αιώρηση. Οι ίδιοι οι ερευνητές παραθέτουν την άποψη ότι οι μετρήσεις τους είναι συγκρίσιμες με αυτές των Xie *et al.* και με αυτές της παρούσας διατριβής [Assael M.J. *et al.* (2004a), Assael M.J. *et al.* (2004b)], αλλά δεν μπορούν να αναπαράγουν τα αποτελέσματα των Choi *et al.* [Choi S.U.S. *et al.* (2001)]. Η παραπάνω διαπίστωση συμφωνεί με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας, αφού έχουν ήδη διατυπωθεί επιφυλάξεις για την ορθότητα του τρόπου εφαρμογής της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση από τους Choi *et al.*

Συνοψίζοντας όσα συζητήθηκαν παραπάνω, επισημαίνεται ότι η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας που μετρήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής για σειρά νανορευστών με πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ομάδων που δραστηριοποιούνται σε αυτήν την ερευνητική περιοχή. Η παρατηρούμενη αύξηση επηρεάζεται σημαντικά από το λόγο των διαστάσεων των χρησιμοποιούμενων νανοσωλήνων (L/D), τη διάρκεια της κατεργασίας των νανορευστών με υπερήχους για την ομοιογενοποίησή τους, καθώς και από το συνεχές μέσο στο οποίο διασπείρονται οι C-MWNT. Επιπλέον, η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας που επιτυγχάνεται σε σχέση με αυτή του συνεχούς μέσου επηρεάζεται από το είδος και την ποσότητα του επιφανειοδραστικού που προστίθεται για τη διευκόλυνση της αιωρηματοποίησης των νανοσωλήνων στα συνεχή μέσα.

7.2 Μετρήσεις Νανορευστών με Ολιγοστρωματικούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ολιγοστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα ως ασυνεχές μέσο. Όπως συζητήθηκε στο 5^ο κεφάλαιο, προετοιμάστηκαν και μελετήθηκαν υδατικά αιωρήματα C-OWNT με χρήση του κατιονικού επιφανειοδραστικού CTAB. Υπενθυμίζεται ότι ο αρχικός προγραμματισμός αυτής της σειράς των πειραμάτων αφορούσε διστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα, αλλά η πρώτη

ύλη που παραλήφθηκε από την κατασκευάστρια εταιρία ήταν τελικά ολιγοστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα.

7.2.1 Αιωρήματα Ολιγοστρωματικών Νανοσωλήνων Άνθρακα με CTAB

Δεδομένου ότι τα υδατικά αιωρήματα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα έδωσαν τα πλέον ενθαρρυντικά αποτελέσματα, θεωρήθηκε σκόπιμο να παρασκευαστούν υδατικά αιωρήματα και για τους ολιγοστρωματικούς νανοσωλήνες. Επιπλέον, η αξιολόγηση των μετρήσεων των νανορευστών με C-MWNT έδειξε ότι τα ιονικά επιφανειοδραστικά είναι περισσότερο κατάλληλα για την αιωρηματοποίηση των νανοσωλήνων σε σχέση με τα μη ιονικά ή εμπορικά διατιθέμενα τη δεδομένη στιγμή που σχεδιάστηκαν οι μετρήσεις. Η ιδιότυπη συμπεριφορά του CTAB στα δείγματα με τους C-MWNT, ως προς τη σταθερότητα των αιωρημάτων σε σχέση με τη διάρκεια υπερηχητικής ομοιογενοποίησης, κίνησε το ενδιαφέρον, ώστε να γίνουν δοκιμές με αυτό το τασιενεργό στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Υπενθυμίζεται ότι η πρώτη ύλη, η οποία αγοράστηκε από την Hjin Nanotech Co. Ltd, δεν ήταν διστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα, όπως αναμενόταν. Στην πραγματικότητα ήταν συνδυασμός νανοσωλήνων με περισσότερα φύλλα, πεπλεγμένων σε δεσμίδες, από όπου δεν ήταν δυνατό να διακριθούν μεμονωμένοι νανοσωλήνες (Κεφάλαιο 5). Τα παραχθέντα αιωρήματα με δυσκολία λογίζονται ως νανορευστά, δεδομένου ότι υπήρχαν συσσωματώματα μεγάλου μεγέθους, με νανοσωλήνες οι οποίοι παρέμεναν σε συμπαγείς σχηματισμούς.

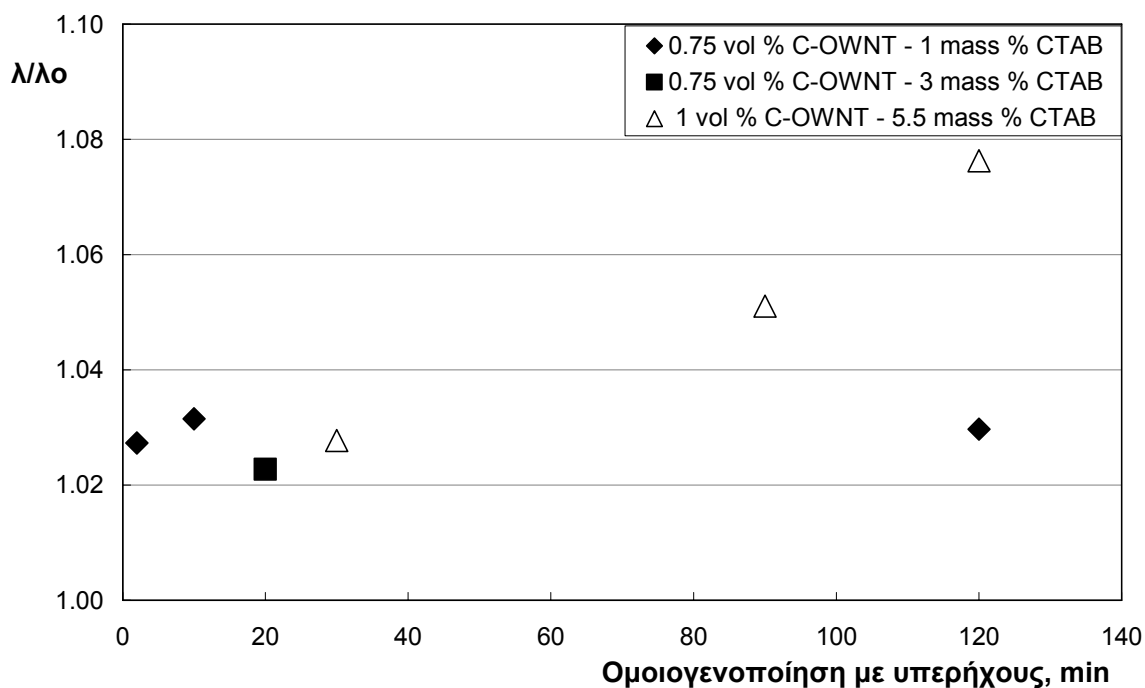
Έγιναν πειράματα με διαφορετική συγκέντρωση της ασυνεχούς φάσης (C-OWNT) και του αιωρηματοποιητή CTAB, καθώς και με διαφορετική διάρκεια κατεργασίας των δειγμάτων με υπερήχους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 7.9 και στο Σχήμα 7.9 ανηγμένα στην ίδια θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως φαίνεται, η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης στα επίπεδα που έγιναν τα πειράματα δεν είχε σημαντική επίδραση στην παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Δεν ισχύει το ίδιο για τη μεταβολή της συγκέντρωσης των ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων στο αιώρημα. Η αύξηση της ποσότητας που διασπείρεται έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ιδιότητας μεταφοράς. Υπενθυμίζεται ότι τα νανορευστά παρέμεναν σταθερά

κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, ακόμη και για τους μεγαλύτερους χρόνους ομοιογενοποίησης που μελετήθηκαν.

Πίνακας 7.9 Μετρήσεις αιωρημάτων C-OWNT σε νερό με CTAB (επίδραση συγκέντρωσης C-OWNT, συγκέντρωσης CTAB και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

C-OWNT vol %	CTAB, mass %	Ανάδευση, min	T, K	λ , mW/m/K
0.75	1	2	301.84	630
0.75	1	10	301.81	638
0.75	1	120	302.91	632
0.75	3	20	300.96	626
1	5.5	30	301.72	631
1	5.5	90	301.37	645
1	5.5	120	302.43	667



Σχήμα 7.9 Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αιωρημάτων C-OWNT σε νερό με CTAB (επίδραση συγκέντρωσης C-OWNT, συγκέντρωσης CTAB και διάρκειας ομοιογενοποίησης).

Στο σημείο αυτό κρίνεται απαραίτητο να σταθεί κανείς στην ιδιαιτερότητα αυτής της κατηγορίας δειγμάτων, όσον αφορά στην επίδραση της διάρκειας κατεργασίας με υπερήχους. Η μεγαλύτερη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα σημειώθηκε για αιώρημα 1 vol % C-OWNT με 5.5 mass % CTAB και 120 min υπερηχητικής ομοιογενοποίησης. Είναι εμφανές ότι για τα αιωρήματα με C-OWNT δεν εμφανίζεται το φαινόμενο της μείωσης της θερμικής αγωγιμότητας με την παρατεταμένη κατεργασία με υπερήχους. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ιδιαιτερότητα της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή αυτών των δειγμάτων.

Η υπερηχητική ανάδευση είχε ως αποτέλεσμα κατά κύριο λόγο το σπάσιμο των “δεσμίδων” (disentanglement of bundles) και το διαχωρισμό ορισμένων μεμονωμένων νανοσωλήνων μέσα στο αιώρημα. Επομένως παρατηρήθηκε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας λόγω της διάσπασης των συσσωματωμάτων σε μικρότερα κομμάτια και της διασποράς των ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στο δείγμα. Φυσικά, σημειώθηκε και η μείωση του μήκους τόσο των μεμονωμένων νανοσωλήνων, όσο και αυτών που βρίσκονται ακόμη σε πακτωμένες “δεσμίδες”. Υπάρχουν, δηλαδή, δύο ανταγωνιστικά φαινόμενα, με το πρώτο να έχει μεγαλύτερη επίδραση από το δεύτερο. Ο συνδυασμός τους είναι τα αποτελέσματα των μετρήσεων που παρατέθηκαν.

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι η ποιότητα της πρώτης ύλης που διασπείρεται ως ασυνεχής φάση είναι καθοριστική για τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Σημειώνεται ότι τα παρατηρούμενα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με την ερευνητική ομάδα στο Argonne [Choi S.U.S. (2003)].

7.3 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 7^{ου} κεφαλαίου

Οι μετρήσεις που συζητήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο φαίνονται στον παρακάτω συγκεντρωτικό Πίνακα 7.10.

Συνοπτικά, έγιναν μετρήσεις αιωρημάτων C-MWNT σε αιθυλενογλυκόλη, νερό και το λάδι TKO19-Ultra, με την προσθήκη του επιφανειοδραστικού SDS. Τα δείγματα παρέμειναν σταθερά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με το συνεχές μέσο. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα άλλων ερευνητικών ομάδων.

Επιπλέον, μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα υδατικών διασπορών πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα με την προσθήκη του επιφανειοδραστικού CTAB και, συμπληρωματικά, του σταθεροποιητή PSS. Τα δείγματα ήταν σταθερά κατά τη διενέργεια των πειραμάτων και τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με αυτά άλλων μελετών. Επιπρόσθετα, έγιναν δοκιμές σε υδατικά αιωρήματα C-MWNT με δύο ακόμη τασιενεργές ουσίες, το μη ιονικό TritonX-100 και το εμπορικά διατιθέμενο Nanospense AQ. Οι τιμές θερμικής αγωγιμότητας που μετρήθηκαν ήταν και πάλι σε συμφωνία με αντίστοιχες εργασίες, τηρουμένων των αναλογιών.

Πίνακας 7.10 Αιωρήματα Νανοσωλήνων.

Διασπαρμένη φάση	Συνεχές μέσο	Επιφανειοδραστικό	Ανάδευση, min	Αύξηση λ, %
0.03125 vol % C-MWNT	EG	0.01875 mass % SDS	60	1.0
0.125 vol % C-MWNT	EG	0.075 mass % SDS	60	5.2
0.25 vol % C-MWNT	EG	0.15 mass % SDS	60	8.7
0.6 vol % C-MWNT	EG	0.35 mass % SDS	90	21.3
0.6 vol % C-MWNT	EG	0.35 mass % SDS	180	14.1
0.6 vol % C-MWNT	EG	0.35 mass % SDS	210	13.6
0.6 vol % C-MWNT	EG	0.60 mass % SDS	220	20.0
0.6 vol % C-MWNT	EG	0.60 mass % SDS	240	12.3
0.6 vol % C-MWNT	EG	1.20 mass % SDS	340	14.2
0.6 vol % C-MWNT	EG	1.20 mass % SDS	360	14.4
0.6 vol % C-MWNT	EG	1.20 mass % SDS	450	13.0
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	0.1 mass % SDS	20	36.6
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	0.1 mass % SDS	30	39.1
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	0.1 mass % SDS	80	31.7
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	0.1 mass % SDS	120	22.8
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	0.5 mass % SDS	120	23.8
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	0.5 mass % SDS	180	20.8
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	2.0 mass % SDS	20	29.0
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	2.0 mass % SDS	30	30.4
0.6 vol % C-MWNT A	H ₂ O	3.0 mass % SDS	30	28.3
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	1.1 mass % SDS	70	12.6
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	1.1 mass % SDS	100	10.2

Πίνακας 7.10 Αιωρήματα Νανοσωλήνων (συνέχεια).

Διασπαρμένη φάση	Συνεχές μέσο	Επιφανειοδραστικό	Ανάδευση, min	λ, mW/m/K
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	1.1 mass % SDS	180	8.2
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	1.1 mass % SDS	210	8.2
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	1.5 mass % SDS	220	8.5
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	1.5 mass % SDS	240	7.0
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	1.5 mass % SDS	260	7.2
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	2.0 mass % SDS	270	7.0
0.6 vol % C-MWNT B	H ₂ O	2.0 mass % SDS	320	6.6
0.6 vol % C-MWNT Γ	H ₂ O	ίχνη SDS	430	11.5
0.6 vol % C-MWNT Γ	H ₂ O	ίχνη % SDS	490	8.9
0.6 vol % C-MWNT Γ	H ₂ O	0.5 mass % SDS	490	11.2
0.6 vol % C-MWNT	TKO-19Ultra	0.1 mass % SDS	10	8.8
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	0.12 mass % CTAB	5	19.7
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	1 mass % CTAB	10	33.4
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	3 mass % CTAB	11	33.8
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	6 mass % CTAB	12	28.5
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	6 mass % CTAB	40	21.6
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	6 mass % CTAB + 0.5 mass % PSS	50	21.3
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	0.17 mass % TritonX-100	30	11.5
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	0.35 mass % TritonX-100	60	12.2
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	0.50 mass % TritonX-100	60	11.6
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	0.50 mass % TritonX-100	90	13.6
0.6 vol % C-MWNT	H ₂ O	1.00 mass % TritonX-100	120	10.3
0.6 vol % C -MWNT	H ₂ O	0.7 mass % Nanospense	40	27.7
0.6 vol % C -MWNT	H ₂ O	0.7 mass % Nanospense	60	27.0
0.75 vol % C-OWNT	H ₂ O	1 mass % CTAB	2	2.7
0.75 vol % C-OWNT	H ₂ O	1 mass % CTAB	10	3.9
0.75 vol % C-OWNT	H ₂ O	1 mass % CTAB	120	2.7
0.75 vol % C-OWNT	H ₂ O	3 mass % CTAB	20	2.4
1 vol % C-OWNT	H ₂ O	5.5 mass % CTAB	30	2.9
1 vol % C-OWNT	H ₂ O	5.5 mass % CTAB	90	5.3
1 vol % C-OWNT	H ₂ O	5.5 mass % CTAB	120	8.6

Ακόμη, έγιναν πειράματα μέτρησης της ιδιότητας μεταφοράς σε υδατικές διασπορές ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι αιωρηματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του CTAB και υπερηχητικής ομοιογενοποίησης. Η διαφορετική ποιότητα της πρώτης ύλης αντικατοπτρίζεται στις μετρήσεις μικρών αυξήσεων της θερμικής αγωγιμότητας. Τα αποτελέσματα αυτά είναι επίσης σε συμφωνία με συνεργαζόμενες ομάδες.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να γίνει μία σύνοψη των συμπερασμάτων που προέκυψαν από την αξιολόγηση των πειραματικών μετρήσεων.

- 1) Η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του συνεχούς μέσου εξαρτάται από το μέσο που γίνεται η διασπορά και, ιδιαίτερα, από τη θερμική του αγωγιμότητα ή την πολικότητά του.
- 2) Για τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα των διαστάσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι απαραίτητη η χρήση επιφανειοδραστικής ουσίας. Οι ιονικοί αιωρηματοποιητές δίνουν καλύτερες διασπορές από τους μη ιονικούς.
- 3) Για τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα δεν αρκεί μόνο η προσθήκη κάποιου τασιενεργού, αλλά είναι αναγκαίο να γίνει ανάδευση με υπερήχους, για την ομοιογενοποίηση του νανορευστού. Η αύξηση της διάρκειας κατεργασίας με υπερήχους διασπά τα συσσωματώματα και βελτιώνει τη διασπορά, αλλά παράλληλα μειώνει το μέσο μήκος των νανοσωλήνων που βρίσκονται σε αιώρηση. Η διάρκεια της υπερηχητικής ομοιογενοποίησης εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο συνεχές μέσο, την ασυνεχή φάση (είδος νανοσωλήνων) και το επιφανειοδραστικό.
- 4) Η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών με νανοσωλήνες άνθρακα εξαρτάται από τις διαστάσεις της διασπειρόμενης φάσης, η οποία μπορεί να διατηρηθεί σε αιώρηση. Ειδικότερα, όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο (L/D), τόσο μεγαλύτερη είναι και η παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας, σε σχέση με αυτή του συνεχούς μέσου. Επιπλέον, είναι αναγκαίο οι νανοσωλήνες να είναι κατά το δυνατό διαχωρισμένοι και μεμονωμένοι μέσα στο αιώρημα και όχι σε συσσωματώματα ή πακτωμένοι σε “δεσμίδες”.

8

Θεωρητική Αντιμετώπιση

Στα τρία πρώτα κεφάλαια έγινε εισαγωγή στα νανορευστά και τις ιδιότητές τους. Παρατέθηκαν οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμικής τους αγωγιμότητας. Ακόμη, περιγράφηκε η νέα πειραματική διάταξη της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση με τις εξισώσεις λειτουργίας που εφαρμόστηκαν, στην αναλυτική και αριθμητική λύση.

Στο τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο δόθηκαν τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των νανοσφαιριδίων και νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αντίστοιχων νανορευστών, καθώς και αυτά από το χαρακτηρισμό των αιωρημάτων με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μεθόδους.

Στο έκτο κεφάλαιο παρατέθηκαν οι μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας των αιωρημάτων με νανοσφαιρίδια Cu, SiC και νανοδιαμαντιών σε νερό, αιθυλενογλυκόλη και προπανοδιόλη-1,2. Στο έβδομο κεφάλαιο παρατέθηκαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων θερμικής αγωγιμότητας για αιωρήματα πολυστρωματικών και ολιγοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα. Ως συνεχή μέσα χρησιμοποιήθηκαν το νερό, η αιθυλενογλυκόλη και το TKO-19 Ultra, ενώ ως επιφανειοδραστικά τα SDS, CTAB, Triton X-100, Nanospense AQ. Επιπλέον,

έγιναν δοκιμές και με το σταθεροποιητή PSS. Σημειώνεται ότι για τον έλεγχο καλής λειτουργίας της συσκευής μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα του τολουολίου και του νερού.

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται οι επικρατούσες απόψεις αναφορικά με τον τρόπο μετάδοσης της θερμότητας στα νανορευστά. Επιπλέον γίνεται αναφορά σε υπάρχοντα μοντέλα πρόβλεψης και συσχέτισης για τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών, καθώς και σύγκρισή τους. Τέλος, συζητείται η προσπάθεια προσομοίωσης της μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά με νανοσωλήνες άνθρακα, η οποία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων σε δύο διαστάσεις.

8.1 Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Μεταφορά Θερμότητας στα Νανορευστά

Υπενθυμίζεται ότι τα νανορευστά αποτελούν υποψήφια συστήματα για την αύξηση της δυνατότητας μεταφοράς θερμότητας σε ευρύτερες εφαρμογές. Είναι αναγκαίο λοιπόν να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί που συνεισφέρουν σε αυτήν την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας, η οποία παρατηρήθηκε πειραματικά. Σημειώνεται ότι τα τελευταία πέντε χρόνια έχει ξεκινήσει έντονη συζήτηση αναφορικά με το ποιοι μηχανισμοί ευθύνονται για τις ιδιότητες φυσικές, χημικές, θερμοφυσικές, μηχανικές κτλ. των νανορευστών. Ο απώτερος σκοπός είναι η δυνατότητα πρόβλεψης των ιδιοτήτων των αιωρημάτων, ώστε να είναι δυνατός ο σχεδιασμός νανορευστών με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για κάθε εφαρμογή. Το τμήμα αυτό της παρούσας μελέτης επικεντρώνεται στις προσπάθειες που γίνονται για την εξήγηση της αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας στα νανορευστά σε σχέση με το βασικό ρευστό (συνεχές μέσο) στο οποίο αιωρούνται τα νανοσωματίδια (νανοσφαιρίδια και νανοσωλήνες άνθρακα).

Η αξιολόγηση των υπάρχοντων μετρήσεων τείνει να οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα στη θεώρηση αρκετών παραμέτρων που συμβάλλουν στη μοναδική θερμική συμπεριφορά των νανορευστών.

Η ανάλυση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής αυτής συνηγορεί στο ότι οι πιθανότεροι παράγοντες, οι οποίοι συνεισφέρουν στην αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα νανορευστά, είναι οι ακόλουθοι:

- 1) **Το σχήμα και το μέγεθος της διασπειρόμενης φάσης.** Ειδικά στην περίπτωση των αιωρημάτων των νανοσφαιριδίων, σημαντικό ρόλο παίζει η σφαιρικότητά τους, αλλά κυρίως η διάμετρος τους. Όσο μικρότερο είναι το διασπειρόμενο νανοσφαιρίδιο, τόσο μεγαλύτερη είναι η παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει και από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με αυτά άλλων ερευνητικών ομάδων.

- 2) **Ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο, για την περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα.** Για αυτήν την κατηγορία των νανορευστών προέκυψε ότι η αξιολόγηση με βάση τη διάμετρο δεν είναι αρκετή, δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητα μεταβάλλεται σημαντικά με το λόγο των χαρακτηριστικών διαστάσεων των νανοσωλήνων. Ειδικότερα, όσο αυξάνεται ο λόγος L/D , τόσο αυξάνεται και η παρατηρούμενη θερμική αγωγιμότητα.

- 3) **Η διάρκεια της ομοιογενοποίησης με υπερήχους.** Για την περίπτωση των αιωρημάτων νανοσφαιριδίων η μόνη πιθανή αρνητική επίπτωση από την παρατεταμένη κατεργασία με υπερήχους είναι η θέρμανση του δείγματος, η οποία μπορεί να οδηγήσει στη διάσπαση των δεσμών της διασπαρμένης φάσης με το επιφανειοδραστικό. Το αποτέλεσμα τότε είναι η δημιουργία συσσωματωμάτων και η καθίζηση της ασυνεχούς φάσης, δηλαδή η “αστοχία” του νανορευστού. Ωστόσο, αν η ανάδευση γίνεται ελεγχόμενα, υπάρχει μόνο η ευεργετική επίδραση της διασποράς των συμπαγών σχηματισμών. Για την περίπτωση των αιωρημάτων νανοσωλήνων άνθρακα η επίδραση του συγκεκριμένου παράγοντα είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς λαμβάνουν χώρα δύο ανταγωνιστικά φαινόμενα. Από τη μία πλευρά διασπώνται τα συσσωματώματα και οι “δεσμίδες” των νανοσωλήνων, σχηματισμοί οι οποίοι είναι αναπόφευκτοι λόγω της διαδικασίας παραγωγής της πρώτης ύλης. Λίγοι νανοσωλήνες βρίσκονται μεμονωμένοι στη σκόνη της πρώτης ύλης, η οποία διασπείρεται στο συνεχές μέσο. Από την άλλη πλευρά, οι νανοσωλήνες “κονταίνουν” υπό την επίδραση των υπερήχων, δηλαδή μειώνεται το μήκος τους. Όπως συζητήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η πρώτη δράση ευνοεί την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας, ενώ η δεύτερη οδηγεί στη μείωση της τιμής της ιδιότητας μεταφοράς. Είναι εξαιρετικής σημασίας η εύρεση της βέλτιστης τιμής για κάθε σύστημα, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες για κάθε εφαρμογή. Η παρούσα εργασία αποτελεί το πρώτο βήμα προς αυτήν την κατεύθυνση.

4) **Το κλάσμα όγκου της διασπειρόμενης φάσης.** Είναι εμφανές ότι όσο περισσότερη ποσότητα της ασυνεχούς φάσης διατηρείται σε αιώρηση, με το δυνατόν λιγότερα συσσωματώματα, τόσο μεγαλύτερη είναι η παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Υπενθυμίζεται ότι στα συστήματα που μελετήθηκαν η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωματιδίων είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή του χρησιμοποιούμενου συνεχούς μέσου.

5) **Η ύπαρξη συσσωματωμάτων και η διαμόρφωση της ασυνεχούς φάσης σε συμπαγείς σχηματισμούς.** Είναι γεγονός ότι η διαδικασία παρασκευής τόσο των νανοσφαιριδίων, όσο και των νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί στην παραγωγή πρώτης ύλης η οποία εμφανίζεται με τη μορφή συσσωματωμάτων. Ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, τα συσσωματώματα μπορεί να έχουν μικρό ή μεγάλο μέγεθος και τα αιωρούμενα νανοσωματίδια να είναι διαχωρισμένα ως μεμονωμένες οντότητες ή να εξακολουθούν να βρίσκονται σε συμπαγείς σχηματισμούς μετά τη διασπορά τους. Είναι ευκαταίοι οι σχηματισμοί να είναι κατά το δυνατό μικρότεροι, ώστε να είναι δυνατό να διασπαστούν σε ακόμη μικρότερους κατά την αιωρηματοποίηση.

6) **Η παρουσία, το είδος και η ποσότητα του αιωρηματοποιητή.** Για την περίπτωση των δειγμάτων με νανοσωλήνες άνθρακα η παρούσα εργασία έδειξε ότι είναι απαραίτητη η προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας για την αιωρηματοποίηση νανοδομών με διαστάσεις που να προκαλούν σημαντική αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Για την περίπτωση των δειγμάτων με νανοσφαιρίδια η προσθήκη του τασιενεργού επίσης επηρεάζει την παρατηρούμενη τιμή της ιδιότητας μεταφοράς. Επιπλέον, προέκυψε ότι είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται ιονικά επιφανειοδραστικά, καθώς συνεισφέρουν στην παρασκευή περισσότερο σταθερών και ομοιόμορφων νανορευστών. Ακόμη, η ποσότητα του προστιθέμενου αιωρηματοποιητή μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην τιμή της θερμικής αγωγιμότητας. Για μικρές τιμές και διαφορές της συγκέντρωσης του τασιενεργού το φαινόμενο μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. Ωστόσο, αν προστεθεί μεγάλη ποσότητα ή αλλάξει η διαμόρφωση των μικυλίων του, είναι δυνατό να υπάρξει σημαντική επίπτωση στη μετρούμενη τιμή της ιδιότητας μεταφοράς.

Παράλληλα, άλλες ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στην περιοχή έχουν προτείνει τους εξής παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών:

1) **Η οργανωμένη δομή του συνεχούς ρευστού στις διεπιφάνειες στερεού-υγρού** [Kebinski P. *et al.* (2002), Xie H. *et al.* (2004), Xue L. *et al.* (2004), Xue Q.Z. (2005), Xue Q. and Xu W.M. (2005), Yu W. and Choi S.U.S. (2003)]. Υποστηρίζεται ότι η οργανωμένη δομή του υγρού στη διεπιφάνειά του με τη στερεή ασυνεχή φάση ευνοεί την αύξηση στη μεταφορά θερμότητας. Αν και αυτή η ενδιάμεση στιβάδα υπάρχει, είναι υπό διερεύνηση το πάχος της και η επίπτωση που μπορεί να έχει. Οι μέχρι τώρα αναλύσεις τείνουν να συνηγορήσουν ότι αυτός δεν είναι ο κύριος μηχανισμός που ευθύνεται για τη σημαντική αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα νανορευστά.

2) **Η διεπιφανειακή αντίσταση (interfacial resistance)** [Jang S.P. and Choi S.U.S. (2004), Prasher R *et al.* (2005), Shenogin S. *et al.* (2004)]. Η θεώρηση αυτή λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι η θερμική αγωγιμότητα της ασυνεχούς φάσης είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του συνεχούς μέσου, στο οποίο διασπείρεται. Καθώς λοιπόν η θερμότητα μεταφέρεται από ένα τμήμα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας σε ένα χαμηλότερης ή και αντίστροφα, συναντά κάποια αντίσταση. Το πρόβλημα σε αυτήν την περίπτωση είναι η εκτίμηση του μεγέθους της διεπιφανειακής αντίστασης στη μεταφορά θερμότητας και της επίπτωσης που έχει στα νανορευστά. Αν και κάποιες ερευνητικές ομάδες έχουν ξεκινήσει προσπάθεια εκτίμησης του μεγέθους της επίδρασης αυτού του παράγοντα, θεωρείται ότι απαιτείται περισσότερη προσπάθεια προς αυτήν την κατεύθυνση.

3) **Η κίνηση Brown των νανοσωματιδίων** [Eastman J.A. *et al.* (2004), Jang S.P. and Choi S.U.S. (2004), Kebinski P. *et al.* (2002)]. Όπως όλα τα σωματίδια στις συνθήκες που μελετώνται, έτσι και τα αιωρούμενα νανοσωματίδια εμφανίζουν την κίνηση Brown. Το φαινόμενο αυτό θεωρείται περισσότερο σημαντικό και έχει ξεκινήσει η μελέτη της επίδρασής του για την περίπτωση των αιωρημάτων νανοσφαιριδίων. Η κίνηση Brown των νανοσφαιριδίων συνεισφέρει στο σχηματισμό “χαλαρών” συσσωματωμάτων, όπου τα επιμέρους σωματίδια δε συγκρατούνται με πολύ ισχυρές δυνάμεις. Το αποτέλεσμα είναι μικρότερα συσσωματώματα και σχηματισμοί που, όπως έδειξαν τα πειράματα, ευνοούν την

αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Περαιτέρω μελέτες τείνουν στο συμπέρασμα ότι η καθεαυτή επίπτωση της κίνησης Brown δεν μπορεί να εξηγήσει μόνη της την μεγάλη αύξηση που παρατηρείται στην ιδιότητα μεταφοράς, αλλά μπορεί να συνεισφέρει στον επόμενο παράγοντα.

4) **Τα φαινόμενα τύπου συναγωγής που λαμβάνουν χώρα στην κλίμακα των νανομέτρων (νανοκλίμακα)** [Jang S.P. and Choi S.U.S. (2004), Prasher R. *et al.* (2005)].

Λαμβάνεται υπόψη ότι τα νανορευστά δεν είναι στατικά, αλλά δυναμικά συστήματα σε ισορροπία. Αν και μακροσκοπικά παρατηρείται ένα ομοιόμορφο ρευστό, μικροσκοπικά ή καλύτερα “νανοσκοπικά”, υπάρχει διαρκής κίνηση των οντοτήτων που το αποτελούν. Τα νανοσωματίδια, είτε είναι μεμονωμένα, είτε σε μικρότερα ή μεγαλύτερα συσσωματώματα, κινούνται μέσα στο νανορευστό, παρασύροντας τμήμα του συνεχούς μέσου που τους περιβάλλει. Αυτή είναι μία τυχαία, μη προσανατολισμένη κίνηση μικρών δομικών μονάδων μέσα σε ένα στατικό μέσο, η οποία στην κλίμακα των νανομέτρων μπορεί να θεωρηθεί ότι μοιάζει με συναγωγή. Μέχρι στιγμής θεωρείται από πολλούς ο επικρατέστερος μηχανισμός που συνεισφέρει σημαντικά στην αύξηση της μεταφοράς θερμότητας των νανορευστών.

Συμπερασματικά προκύπτει ότι οι παραπάνω παράγοντες μπορεί να συνεισφέρουν περισσότερο ή λιγότερο στην παρατηρούμενη αύξηση της μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά. Είναι εμφανές ότι το θέμα απαιτεί περισσότερη διερεύνηση από την επιστημονική κοινότητα, ώστε να μπορεί να εξηγηθεί πλήρως το φαινόμενο αυτό με όλους τους μηχανισμούς που συνυπάρχουν.

Στα πλαίσια αυτής της προσπάθειας έχουν γίνει ορισμένες πρώτες μελέτες για την εξαγωγή μοντέλων πρόβλεψης, συσχέτισης ή προσομοίωσης των νανορευστών, τα οποία παρατίθενται στις επόμενες ενότητες. Θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνει προσπάθεια σύγκρισης των μοντέλων αυτών και να γίνει εκτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους για διαφορετικές κατηγορίες νανορευστών. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν 6 αντιπροσωπευτικά νανορευστά με διαφορετική διασπαρμένη φάση, συνεχή μέσα, είδος και ποσότητα επιφανειοδραστικής ουσίας. Τα χαρακτηριστικά τους δίνονται στον Πίνακα 8.1 [Assael M.J. *et al.* (2005), Κωνσταντίνου Δ. (2005)].

Πίνακας 8.1 Αντιπροσωπευτικά Νανορευστά.

Συνεχές μέσο	Διασπαρμένη φάση	Επιφανειοδραστικό	Αύξηση λ, %	Πηγή
Συνθετικό λάδι	1 vol % C-MWNT	?	160	a
Νερό	0.6 vol % A C-MWNT	0.1 mass % SDS	38	*
Νερό	0.6 vol % Γ C-MWNT	ίχνη SDS	9	*
Αιθυλενογλυκόλη	0.5 vol % Cu	-	3	*
Αιθυλενογλυκόλη	0.3 vol % Cu	< 1 vol % TGA	40	b
Νερό	1 mass % Νανοδιαμάντια	45 mass % SDS	2	*

* : Μέτρηση που έγινε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

a : Choi S.U.S. *et al.* (2001)

b: Eastman J.A. *et al.* (2004)

8.2 Μοντέλα Πρόβλεψης της Θερμικής Αγωγιμότητας των Νανορευστών

Όπως είναι φυσικό, ένα σημαντικό μέρος της έρευνας στα νανορευστά εστιάζεται στη δυνατότητα πρόβλεψης των ιδιοτήτων τους. Μεταξύ άλλων, έχουν ξεκινήσει μελέτες για την ανάπτυξη ενός μοντέλου για την πρόβλεψη της θερμικής αγωγιμότητάς τους και έχουν προταθεί αναλυτικά μοντέλα. Σε ορισμένα από αυτά γίνεται προσπάθεια εξαγωγής μίας εξίσωσης, η οποία να βασίζεται στη θεωρία, χωρίς τη χρήση εμπειρικών παραμέτρων.

Δεδομένου ότι η ιδέα της διασποράς σωματιδίων σε υγρά δεν είναι νέα, αλλά ξεκινά από τον Maxwell ακόμα [Maxwell Garnett J.C. (1904)], οι πρώτες μελέτες που εμφανίστηκαν αφορούν σε αιωρήματα σωματιδίων με διαστάσεις μικρομέτρων σε ρευστά. Τα σχήματα των Hamilton και Crosser, Jeffrey, Davis, Lu και Lin, Hasselman και Johnson, καθώς και Yamada και Ota εφαρμόστηκαν για τα αντιπροσωπευτικά νανορευστά (Πίνακας 8.1), ώστε να ελεγχθεί αν είναι δυνατή η πρόβλεψη της αύξησης της θερμικής αγωγιμότητάς τους [Davis H.T. (1987), Hamilton R.L. and Crosser O.K. (1962), Hassleman D.P.H. and Johnson L.F. (1987), Jeffrey D.J. (1973), Lu S.Y. and Lin H.C. (1996), Yamada E. and Ota T. (1980)].

Σημειώνεται ότι για τα πέντε πρώτα μοντέλα, οι κύριοι παράγοντες που υπεισέρχονται στις εξισώσεις είναι η θερμική αγωγιμότητα της διασπαρμένης φάσης και του βασικού

ρευστού (συνεχούς μέσου), καθώς και το κλάσμα όγκου και το σχήμα του αιωρούμενου στερεού. Επιπλέον, έγιναν προσπάθειες συνυπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων. Η υπολογιζόμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας είναι αρκετά μικρή και δεν αναπαράγονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων. Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο, επειδή τα συγκεκριμένα μοντέλα δεν αναπτύχθηκαν για αιωρήματα νανοδομών.

Η περίπτωση του μοντέλου των Yamada και Ota είναι ιδιαίτερη, καθώς υπολογίζεται μεγαλύτερη αύξηση θερμικής αγωγιμότητας από αυτή που αναμενόταν για τα αντιπροσωπευτικά νανορευστά, αν και το μοντέλο έχει αναπτυχθεί για αιωρήματα σωματιδίων με διαστάσεις μικρομέτρων [Yamada E. and Ota T. (1980)]. Ενδεχομένως θα ήταν χρήσιμο να τροποποιηθεί η εξίσωση εισάγοντας παραμέτρους που εμποδίζουν τη μεταφορά θερμότητας, όπως η διεπιφανειακή αντίσταση και η επίδραση της ύπαρξης συσσωματωμάτων. Επιπλέον, θα ήταν ενδιαφέρον να επανεξεταστούν οι χρησιμοποιούμενες σταθερές και να γίνει αναπροσαρμογή τους για την περίπτωση των νανορευστών.

Πρόσφατα έγινε μία θεωρητική προσέγγιση του φαινομένου ειδικά για τα νανορευστά από τους Kumar *et al.*, οι οποίοι έλαβαν υπόψη τους το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων, την κίνησή τους, καθώς και τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία [Kumar D.H. *et al.* (2004)]. Επισημαίνεται ότι οι συγγραφείς χρησιμοποιούν μία σταθερά, για να εισάγουν την επίδραση του μεγέθους των διασπαρμένων σωματιδίων. Θα ήταν ενδιαφέρον να θεωρηθεί μία πιο αναλυτική έκφραση για αυτόν τον παράγοντα και να συγκεκριμενοποιηθεί ο τρόπος θεώρησης της διάστασης του συνεχούς μέσου. Επιπλέον, θα ήταν χρήσιμο να εισαχθούν και άλλοι παράγοντες που αναμένεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αυξημένη θερμική αγωγιμότητα στα νανορευστά, όπως η διεπιφανειακή αντίσταση και η παρουσία επιφανειοδραστικών.

Επιπλέον, προτάθηκε η άποψη θεώρησης του νανορευστού με τη μορφή ενός δικτύου, λαμβάνοντας υπόψη χαρακτηριστικές διαστάσεις για κάθε νανορευστό (fractal dimensions) από τις ομάδες των Wang *et al.* και Xuan *et al.* [Wang B.X. *et al.* (2003), Xuan Y. *et al.* (2003)] και εισάγοντας στην εξίσωση την επίδραση της κίνησης Brown [Xuan Y. *et al.* (2003)]. Τα σχήματα αυτά εφαρμόστηκαν για τα αντιπροσωπευτικά νανορευστά, αλλά τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρρυντικά, επειδή δεν προέκυψαν οι αναμενόμενες τιμές για τη θερμική αγωγιμότητα. Θα ήταν χρήσιμο να ενσωματωθούν παράγοντες για ισχυρότερη

επίδραση του φαινομένου των συσσωματωμάτων, σε συνδυασμό με παραμέτρους για τη διεπιφανειακή αντίσταση και την αλληλεπίδραση με τα επιφανειοδραστικά.

Μία αξιοσημείωτη θεώρηση είναι αυτή των Prasher *et al.* και Yu *et al.* [Prasher R. *et al.* (2005), Yu W. *et al.* (2003)]. Στις εργασίες αυτές θεωρείται ότι ο μηχανισμός ο οποίος συμβάλλει σε μεγαλύτερο βαθμό στην αύξηση της μεταφοράς θερμότητας είναι το φαινόμενο της συναγωγής στη νανοκλίμακα, το οποίο γεννάται από την κίνηση Brown των αιωρούμενων νανοσφαιριδίων. Στην πρώτη μελέτη γίνεται μία ανάλυση τάξης μεγέθους των συνυπολογιζόμενων φαινομένων, ενώ στη δεύτερη λαμβάνεται υπόψη μία ταχύτητα “ολίσθησης” των σωματιδίων για ορισμένα νανορευστά. Στο σύνολό τους, οι παραπάνω προσεγγίσεις παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδέες, αλλά ίσως θα ήταν σκόπιμο να συνυπολογιστούν και άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τη μεταφορά θερμότητας σε αυτά τα συστήματα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα θεωρητικά σχήματα που συζητήθηκαν παραπάνω αναπτύχθηκαν για σφαιρικά, ελλειψοειδή ή παραλληλεπίπεδα σωματίδια (Πίνακας 8.2). Είναι εμφανές ότι υπάρχει ανάγκη εξαγωγής εξισώσεων για αντίστοιχα νανορευστά με νανοσωλήνες άνθρακα. Ένα απλό μοντέλο προτάθηκε από τους Nan *et al.* σε μία πρώτη προσπάθεια να καλυφθεί η προαναφερθείσα ανάγκη [Nan C.W. *et al.* (2003)]. Το μοντέλο εφαρμόστηκε για τα επιλεγμένα αντιπροσωπευτικά νανορευστά και υπολογίστηκε μεγαλύτερη αύξηση στην ιδιότητα μεταφοράς σε σχέση με αυτή που μετρήθηκε πειραματικά, λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας της διασπαρμένης φάσης. Ενδεχομένως είναι σκόπιμο να θεωρηθεί μία φαινόμενη θερμική αγωγιμότητα της ασυνεχούς φάσης, δεδομένου ότι αυτή βρίσκεται σε αιώρηση σε μορφή μικρότερων ή μεγαλύτερων σχηματισμών (συσσωματωμάτων), οι οποίοι πιθανώς παρουσιάζουν διαφορετική θερμική αγωγιμότητα από ότι ως μεμονωμένα σωματίδια. Επιπρόσθετα, θα ήταν προτιμότερο να ενταχθούν στην εξίσωση και άλλοι παράγοντες που συνεισφέρουν στο φαινόμενο.

Συνοψίζοντας, συμπεραίνεται ότι απαιτείται περισσότερη έρευνα για την εξαγωγή μίας εξίσωσης για την πρόβλεψη της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, η οποία να βασίζεται στη θεωρία.

Πίνακας 8.2. Μοντέλα Πρόβλεψης για την εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας.

Έτος	Συγγραφείς	Σημειώσεις
1962	Hamilton-Crosser (1962)	Μικροδιαστάσεις, διάφορα σχήματα σωματιδίων
1973	Jeffrey (1973)	Μικροδιαστάσεις, σφαίρες
1986	Davis (1987)	Μικροδιαστάσεις, σφαίρες
1996	Lu-Lin (1996)	Μικροδιαστάσεις, σφαίρες
1987	Hasselman-Johnson (1987)	Μικροδιαστάσεις, σφαίρες
1980	Yamada-Ota (1980)	Μικροδιαστάσεις, παραλληλεπίπεδα
2004	Kumar <i>et al.</i> (2004)	Νανοσφαιρίδια
2003	Wang-Zhou-Peng (2003)	Νανοδιαστάσεις, δίκτυο μη μεταλλικών σφαιρών
2003	Xuan-Li-Hu (2003)	Νανοδιαστάσεις, δίκτυο σφαιρών
2005	Prasher <i>et al.</i> (2005)	Νανοσφαιρίδια
2003	Yu-Hull-Choi (2003)	Νανοσφαιρίδια
2003	Nan-Shi-Lin (2003)	Νανοδιαστάσεις, αιωρήματα νανοσωλήνων άνθρακα

8.3 Μοντέλα Συσχέτισης της Θερμικής Αγωγιμότητας των Νανορευστών

Εκτός από τα μοντέλα που βασίζονται σε θεωρητικές προσεγγίσεις και συζητήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, έχουν γίνει προσπάθειες εξαγωγής εξισώσεων οι οποίες περιέχουν παραμέτρους συσχέτισης για τον υπολογισμό της αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας. Οι μελέτες αυτές είναι επίσης χρήσιμες, διότι βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που υπεισέρχονται στη μεταφορά θερμότητας στα νανορευστά. Επιπλέον, θα μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση για την εξαγωγή ενός θεωρητικού μοντέλου.

Τα περισσότερα μοντέλα που εξετάστηκαν καταλήγουν σε μία εξίσωση που περιλαμβάνει παραμέτρους συσχέτισης, η τιμή των οποίων προσδιορίζεται από πειραματικά δεδομένα αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας στα νανορευστά [Jang S.P. and Choi S.U.S. (2004), Nan C.W. *et al.* (2003), Prasher R. *et al.* (2005), Wang B.X. *et al.* (2003), Xie H. *et al.* (2004), Xue L. *et al.* (2004), Xue Q.Z. (2003), Xue Q. and Xu W.M. (2005), Yu W. and Choi S.U.S. (2003)]. Τέτοιες παράμετροι μπορεί να είναι το πάχος της στιβάδας οργανωμένης διάταξης

ρευστού γύρω από το σωματίδιο, η θερμική αγωγιμότητα αυτής της ενδιάμεσης στιβάδας, μία συνάρτηση που περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του συνεχούς μέσου και των νανοσωματιδίων, ακόμη και σταθερές. Τα μοντέλα που εξετάστηκαν εδώ δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τις μετρήσεις με βάση τις οποίες αναπτύχθηκαν, ωστόσο αποδεικνύονται ανεπαρκή όταν μεταβάλλονται οι συνθήκες για τις οποίες εφαρμόζονται (Πίνακας 8.3). Είναι αναγκαίο να μεταβληθούν οι τιμές των παραμέτρων, ώστε να προσεγγιστούν οι αυξήσεις της θερμικής αγωγιμότητας για τα αντιπροσωπευτικά νανορευστά, γεγονός το οποίο περιορίζει τη χρησιμότητά τους.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι τα μοντέλα συσχέτισης μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς που συνεισφέρουν στην αύξηση της μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά, ωστόσο απαιτείται περισσότερη δουλειά για να βρουν εφαρμογές ή να οδηγήσουν σε θεωρητικές εξισώσεις.

Πίνακας 8.3. Μοντέλα Συσχέτισης για την εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας.

Έτος	Συγγραφείς	Σημειώσεις
2004	Jang-Choi (2004)	Νανοσφαιρίδια
2004	Yu-Choi (2004)	Νανοσφαιρίδια
2005	Xue-Xu (2005)	Νανοσφαιρίδια με διεπιφανειακό κέλυφος
2003	Xue (2003)	Νανοσφαιρίδια και Νανοσωλήνες με διεπιφανειακό κέλυφος
2005	Prasher et al. (2005)	Νανοσφαιρίδια
2003	Wang-Zhou-Peng (2003)	Δίκτυο Νανοσφαιριδίων με διεπιφανειακό κέλυφος
2004	Koo-Kleinstreuer (2005)	Νανοσφαιρίδια

8.4 Μοντέλα Προσομοίωσης της Θερμικής Αγωγιμότητας των Νανορευστών

Στα πλαίσια της προσπάθειας κατανόησης των μηχανισμών που διέπουν το φαινόμενο της αυξημένης μεταφοράς θερμότητας, υιοθετήθηκε μία ακόμη προσέγγιση, η προσομοίωση των νανορευστών με τη χρήση αριθμητικών μεθόδων και μοντέλων μοριακής δυναμικής. Παρατίθενται τα αποτελέσματα των μελετών άλλων ερευνητικών ομάδων, ακολουθούμενα από αυτά της παρούσας εργασίας.

8.4.1 Μοντέλα Προσομοίωσης Άλλων Ερευνητών

Μία αξιοσημείωτη προσπάθεια για τη μοντελοποίηση των νανορευστών έγινε από τους Bhattacharya *et al.*, οι οποίοι χρησιμοποίησαν μία μέθοδο προσομοίωσης Brown (Brownian simulation method) [Bhattacharya P. *et al.* (2003)]. Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτεί λιγότερες πράξεις και υπολογιστική δύναμη σε σχέση με τις ευρύτερα εφαρμόσιμες μεθόδους προσομοίωσης μοριακής δυναμικής. Σε αυτήν την περίπτωση οι παράμετροι που απαιτούνται για την προσομοίωση προέκυψαν από την επεξεργασία πειραματικών δεδομένων.

Ακόμη, οι Xuan και Yao ανέπτυξαν την αριθμητική μέθοδο πλέγματος Boltzmann (lattice Boltzmann numerical method) για να διερευνήσουν την κατανομή των νανοσφαιριδίων σε ένα στατικό νανορευστό [Xuan Y. and Yao Z. (2005)]. Η εργασία αυτή μπορεί να μην επικεντρώνεται στην αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα νανορευστά, αλλά παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη διαμόρφωση της ασυνεχούς φάσης στο αιώρημα.

Οι δημοφιλείς μέθοδοι προσομοίωσης μοριακής δυναμικής δε θα μπορούσαν να απουσιάζουν από την προσπάθεια της επιστημονικής κοινότητας να εξηγήσει την υψηλή θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Οι Xue *et al.* χρησιμοποίησαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής μη ισορροπίας (non-equilibrium molecular dynamics simulations), για να διερευνήσουν την επίδραση της δομημένης στιβάδας υγρού γύρω από τα νανοσωματίδια στην αύξηση της μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά [Xue L. *et al.* (2004)]. Βρέθηκε ότι για ένα μονατομικό υγρό το “κέλυφος” του ρευστού γύρω από το δεν επηρεάζει την ιδιότητα μεταφοράς του αιώρηματος. Σημειώνεται ότι η κατάσταση μπορεί να είναι διαφορετική για τα πολυατομικά ρευστά που χρησιμοποιούνται ως συνεχή μέσα στα νανορευστά. Τα συμπεράσματα αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα και μπορούν να αξιολογηθούν και να συνυπολογιστούν σε μελλοντικές προσπάθειες προσομοίωσης και ανάπτυξης θεωρητικών εξισώσεων για την πρόβλεψη της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Ακόμη μία ενδιαφέρουσα μελέτη προσομοίωσης είναι αυτή των Shenogin *et al.*, όπου οι συγγραφείς εφάρμοσαν κλασικό μοντέλο μοριακής δυναμικής (classical molecular dynamics), για να μελετήσουν τη διεπιφανειακή αντίσταση στη μεταφορά θερμότητας μεταξύ ενός μονοστρωματικού νανοσωλήνα και ρευστού οκτανίου [Shenogin S. *et al.* (2004)]. Προέκυψε ότι η τιμή της διεπιφανειακής αντίστασης είναι υψηλή, λόγω της ασθενούς σύνδεσης του νανοσωλήνα με το ρευστό. Επιπλέον, η διεπιφανειακή αντίσταση μειώνεται, καθώς αυξάνεται

το μήκος του νανοσωλήνα. Είναι αξιοσημείωτο ότι το προαναφερθέν συμπέρασμα είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Υπενθυμίζεται ότι προέκυψε πως η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ευνοείται από την αύξηση του λόγου μήκους προς τη διάμετρο (L/D). Προφανώς η αύξηση του λόγου L/D αντιπροσωπεύεται από την αύξηση του μήκους του νανοσωλήνα για τη συζητούμενη προσομοίωση. Μία μελλοντική εργασία θα μπορούσε να περιλαμβάνει την προσθήκη αιωρηματοποιητών που πιθανώς να βοηθά στην ενδυνάμωση των δεσμών μεταξύ των συστατικών του νανορευστού, επιτρέποντας έτσι την αποτελεσματικότερη μεταφορά θερμότητας.

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι οι μέθοδοι προσομοίωσης μπορούν να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την αξιολόγηση των μηχανισμών που συνεισφέρουν στην αύξηση της μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά (Πίνακας 8.4). Λαμβάνοντας υπόψη την παρατήρηση αυτή, έγιναν προσπάθειες στα πλαίσια της παρούσας διατριβής για την προσομοίωση των νανορευστών με νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίες συζητούνται στην επόμενη ενότητα.

8.4.2 Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων σε Δύο Διαστάσεις

Για την προσπάθεια προσομοίωσης των νανορευστών χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή η Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων Ritz-Galerkin σε Δύο Διαστάσεις (2D-FEM), μία αριθμητική μέθοδος που χρησιμοποιεί τη διακριτοποίηση της πλήρους γεωμετρίας και το σχεδιασμό ενός γεωμετρικού πλέγματος με πλήρη λεπτομέρεια. Ακόμη, είναι δυνατό να διαφοροποιείται η πυκνότητα του πλέγματος σε περιοχές κοντά σε διεπιφάνειες και σε σημεία με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, ώστε να επιτυγχάνεται η ρεαλιστικότερη αποτύπωση του πραγματικού προβλήματος. Το πλέγμα αποτελείται από στοιχεία διαφορετικού μεγέθους, τα οποία μπορεί να είναι παραλληλόγραμμα ή τριγωνικά. Για τα παραλληλόγραμμα στοιχεία χρησιμοποιήθηκε κώδικας ο οποίος αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων και τροποποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Για τους υπολογισμούς με τα τριγωνικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικά διαθέσιμο πακέτο.

Κρίθηκε σκόπιμο πριν να γίνουν οι δοκιμές προσομοίωσης, να αναπαραχθεί ένα πραγματικό πείραμα μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας νερού, με τη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-μόνιμη Κατάσταση. Συγκεκριμένα έγινε επεξεργασία μιας

μέτρησης σε θερμοκρασία 298.65 K με 500 πειραματικά σημεία και χρόνο δειγματοληψίας 1 s. Η τιμή που υπολογίστηκε βρίσκεται σε συμφωνία με την προτεινόμενη τιμή [IAPWS (1998)] με ακρίβεια καλύτερη του $\pm 2\%$.

Πίνακας 8.4. Μοντέλα για την εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας.

Έτος	Συγγραφείς	Σημειώσεις
2004	Bhattacharya <i>et al.</i> (2004)	Δυναμική Brown (Brownian dynamics)
2005	Xuan-Yao (2005)	Πλέγμα Boltzmann (Lattice Boltzmann)
2004	Xue <i>et al.</i> (2004)	Μοριακή Δυναμική Μη-Ισορροπίας (Non-equilibrium molecular dynamics)
2004	Shenogin <i>et al.</i> (2004)	Κλασική Μοριακή Δυναμική (Classical molecular dynamics)
2005	Παρούσα Εργασία	Πεπερασμένα Στοιχεία Δύο Διαστάσεων (2D-Finite Elements)

Επανερχόμενοι στη θεωρητική αντιμετώπιση των νανορευστών, το πρώτο βήμα είναι η θεώρηση των περιοχών με το ρευστό μέσο (νερό) και τη διασπαρμένη φάση (νανοσωλήνες άνθρακα). Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι η επιλογή της διάταξης των νανοσωλήνων στο αιώρημα είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα, διότι στην πραγματικότητα αυτοί έχουν τυχαίο προσανατολισμό μέσα στο αιώρημα και οποιαδήποτε ολοκληρωμένη προσπάθεια προσομοίωσης πρέπει να λαμβάνει υπόψη αυτήν την τυχαιοποίηση. Στα πλαίσια των δοκιμών προσομοίωσης, επιλέχθηκαν διάφοροι συνδυασμοί διατάξεων των νανοσωλήνων στο νερό. Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι σε επαφή με το σύρμα ή όχι, να εκτείνονται μέχρι το άκρο του πλέγματος ή να καταλαμβάνουν μόνον ένα κομμάτι ορισμένου μήκους. Μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι διατεταγμένοι οριζόντια και κάθετα σε απόσταση μεταξύ τους, σχηματίζοντας τετράγωνα με νερό στο ενδιάμεσο. Προφανώς οι δυνατοί συνδυασμοί δεν έχουν εξαντληθεί και αποτελεί πρόκληση η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού σε επόμενα ερευνητικά στάδια.

Σημειώνεται ότι η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων σε δύο διαστάσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απόδοση ιδιοτήτων διαφορετικών υλικών σε ορισμένες περιοχές, προσομοιάζοντας έτσι τη δομή των νανορευστών. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη η μεγάλη διαφορά στην κλίμακα των χρησιμοποιούμενων μεγεθών. Ο χώρος που περιέχεται το

νανορευστό έχει διαστάσεις εκατοστών, το σύρμα τανταλίου μικρομέτρων και η διάμετρος των νανοσωλήνων είναι της τάξης των νανομέτρων. Η διαφορά αυτή στην τάξη μεγέθους δυσχεραίνει το σχεδιασμό του πλέγματος και απαιτεί πολύ μεγάλη υπολογιστική δύναμη, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εκτέλεση του κώδικα για σύνθετες διατάξεις των νανοσωλήνων στο αιώρημα. Είναι αναγκαίο να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός και η ολοένα αυξανόμενη υπολογιστική δύναμη είναι ενθαρρυντική. Άλλωστε, αυτή η σημαντική διαφορά στις διαστάσεις είναι που κάνει τα νανορευστά τόσο ενδιαφέροντα υλικά.

Αν και υπήρχαν τα ανωτέρω προβλήματα στις προσπάθειες που έγιναν για τη θεωρητική προσέγγιση της μεταφοράς θερμότητας των νανορευστών με την αριθμητική Μέθοδο των Πεπερασμένων Στοιχείων σε Δύο Διαστάσεις, μπορούν να εξαχθούν ορισμένα πρώτα συμπεράσματα για τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Σίγουρα απαιτείται περαιτέρω έρευνα, αλλά τα πρώτα ευρήματα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά για τη συνέχιση της μελέτης.

Συνοπτικά, αναφέρονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν:

- 1) Προσομοιώθηκαν αιωρήματα με διαφορετικά κλάσματα όγκου νανοσωλήνων σε διασπορά. Όπως αναμενόταν, η αύξηση της ποσότητας της διασπαρμένης φάσης συμβάλλει στην αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του συστήματος. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.
- 2) Έγιναν δοκιμές με διαφορετικούς λόγους μήκους προς διάμετρο (L/D) για το ίδιο κλάσμα όγκου των νανοσωλήνων που βρίσκονται σε αιώρηση. Από τα προκαταρκτικά αποτελέσματα συνάγεται ότι όταν αυξάνεται ο λόγος των διαστάσεων ευνοείται η μεταφορά θερμότητας. Σημειώνεται ότι το συμπέρασμα αυτό επαληθεύεται από τις μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας που πραγματοποιήθηκαν.
- 3) Έγινε διασπορά του ίδιου κλάσματος όγκου των νανοσωλήνων με τη μορφή δικτύου και με τη μορφή μεμονωμένων νανοσωλήνων που δε βρίσκονται σε επαφή. Εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι η θερμική αγωγιμότητα του συστήματος είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση που οι αιωρούμενες νανοδομές είναι σε επαφή. Σημειώνεται ότι οι νανοσωλήνες

σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να σχηματίζουν δίκτυο και όχι συσσωματώματα,. Πρόκειται για μεμονωμένους νανοσωλήνες διατεταγμένους σε δίκτυο, οι οποίοι έρχονται σε επαφή με άλλους νανοσωλήνες σε ορισμένα σημεία. Από τις προσομοιώσεις που εκτελέστηκαν εκτιμάται ότι ο σχηματισμός δικτύου προσφέρει στη θερμότητα μία ευκολότερη διαδρομή και λειτουργεί ως θερμική γέφυρα, διευκολύνοντας τη μεταφορά θερμότητας. Συμπερασματικά, η διάταξη σε δίκτυο ευνοεί την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα μελετούμενα συστήματα.

4) Οι νανοσωλήνες τοποθετήθηκαν σε διαφορετικές αποστάσεις από το σύρμα του τανταλίου, το οποίο είναι η πηγή θερμότητας για την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Βρέθηκε ότι καθώς απομακρύνονται οι νανοσωλήνες από το σύρμα, καθώς δηλαδή μεγαλώνει η απόσταση, μειώνεται η θερμική αγωγιμότητα. Η παραπάνω παρατήρηση δείχνει πόσο κρίσιμη είναι η ομοιομορφία του νανορευστού που παρασκευάζεται. Είναι απαραίτητο να μην υπάρχουν περιοχές με μεγαλύτερη ή μικρότερη συγκέντρωση της αιωρούμενης φάσης. Διαφορετικά δεν υφίσταται ομοιογενές σύστημα και αλλοιώνεται η θερμική αγωγιμότητα από περιοχή σε περιοχή, καθιστώντας ακατάλληλο το νανορευστό για ευρύτερες εφαρμογές.

Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις που προέκυψαν από τις πρώτες προσομοιώσεις των νανορευστών με νανοσωλήνες άνθρακα με τη Μέθοδο των Πεπερασμένων Στοιχείων Δύο Διαστάσεων (2D-FEM), είναι δυνατό να εντοπιστούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που συμβάλλουν στο βέλτιστο σχεδιασμό των νανορευστών. Είναι, λοιπόν, προτιμότερο να χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες με μεγάλο λόγο διαστάσεων (L/D). Επιπλέον, η χρήση επιφανειοδραστικών είναι ενδεδειγμένη, διότι βοηθά στην αιωρηματοποίηση των νανοσωλήνων και στην αλληλεπίδραση μεταξύ τους και με το συνεχές υγρό μέσο. Με αυτόν τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι προσομοιώσεις με τη μέθοδο FEM μπορούν να συνεχιστούν και να δώσουν περισσότερες πληροφορίες για τους μηχανισμούς που συνθέτουν τη μεταφορά θερμότητας στα νανορευστά. Για παράδειγμα θα είχε ενδιαφέρον να εισαχθεί ή επιφανειοδραστική ουσία στο θεωρούμενο σύστημα.

8.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα και Σχόλια 8^ο κεφαλαίου

Στο παρόν κεφάλαιο έγινε μία αξιολόγηση ορισμένων παραγόντων που επηρεάζουν τη μεταφορά θερμότητας στα νανορευστά, σύμφωνα με τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Τέτοιοι παράγοντες είναι το σχήμα και το μέγεθος της διασπαρμένης φάσης για τα νανοσφαιρίδια και ο λόγος του μήκους προς διάμετρο για τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ακόμη, λαμβάνεται υπόψη το κλάσμα όγκου της διασπαρμένης φάσης, καθώς και η ύπαρξη συσσωματωμάτων, η διάταξη της ασυνεχούς φάσης σε συμπαγείς σχηματισμούς. Η παρουσία, το είδος και η ποσότητα του αιωρηματοποιητή επίσης επιδρούν στη μετρούμενη θερμική αγωγιμότητα. Μεγάλης σημασίας είναι και η διάρκεια της κατεργασίας με υπερήχους για την ανάδευση του μίγματος.

Επιπρόσθετα, συζητήθηκαν παράγοντες που εξετάζονται από άλλες ερευνητικές ομάδες, ως προς την επίδρασή τους στη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Θεωρήθηκε η οργανωμένη δομή του συνεχούς ρευστού μέσου στις διεπιφάνειες στερεού-υγρού και η κίνηση Brown των νανοσωματιδίων, παράμετροι που υποδεικνύεται ότι δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικοί. Όσον αφορά στη διεπιφανειακή αντίσταση και στα φαινόμενα συναγωγής που λαμβάνουν χώρα στη νανοκλίμακα, υπάρχουν ενδείξεις ότι πρόκειται για σημαντικούς μηχανισμούς μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά.

Στη συνέχεια έγινε αναφορά σε υπάρχοντα μοντέλα πρόβλεψης, συσχέτισης και προσομοίωσης της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, καθώς και στην προσπάθεια μίας πρώτης προσομοίωσης των νανορευστών με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων σε δύο διαστάσεις (2D-FEM), στα πλαίσια της παρούσας εργασίας (Πίνακας 8.5). Τα περισσότερα μοντέλα πρόβλεψης υποεκτιμούν την παρατηρούμενη θερμική αγωγιμότητα. Γενικότερα, αν και υπάρχουν αρκετές καλές ιδέες και προσεγγίσεις, είναι εμφανές ότι απαιτείται περισσότερη έρευνα προς αυτήν την κατεύθυνση. Από την άλλη πλευρά, τα μοντέλα συσχέτισης λειτουργούν για τις περιπτώσεις για τις οποίες εξάχθηκαν, με τις τιμές των παραμέτρων τους που προσδιορίστηκαν από πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο, οποιαδήποτε αλλαγή των συνθηκών ή γενίκευση ουσιαστικά ακυρώνει το προτεινόμενο σχήμα. Συνεπώς, αν και δεν μπορούν να βρουν εφαρμογές τη στιγμή αυτή, τα μοντέλα συσχέτισης μπορούν να δείξουν το δρόμο για την ανάπτυξη εξισώσεων πρόβλεψης, αν ληφθούν υπόψη οι μηχανισμοί που περιλαμβάνονται σε αυτά.

Πίνακας 8.2. Μοντέλα για την εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας.

Είδος μοντέλου	Έτος	Συγγραφείς	Σημειώσεις
Αναλυτικό	1962	Hamilton-Crosser (1962)	Μικροδιαστάσεις, διάφορα σχήματα σωματιδίων
Αναλυτικό	1973	Jeffrey (1973)	Μικροδιαστάσεις, σφαίρες
Αναλυτικό	1986	Davis (1987)	Μικροδιαστάσεις, σφαίρες
Αναλυτικό	1996	Lu-Lin (1996)	Μικροδιαστάσεις, σφαίρες
Αναλυτικό	1987	Hasselman-Johnson (1987)	Μικροδιαστάσεις, σφαίρες
Αναλυτικό	1980	Yamada-Ota (1980)	Μικροδιαστάσεις, παραλληλεπίπεδα
Αναλυτικό	2004	Kumar <i>et al.</i> (2004)	Νανοςφαιρίδια
Αναλυτικό	2003	Wang-Zhou-Peng (2003)	Νανοδιαστάσεις, δίκτυο μη μεταλλικών σφαιρών
Αναλυτικό	2003	Xuan-Li-Hu (2003)	Νανοδιαστάσεις, δίκτυο σφαιρών
Αναλυτικό	2005	Prasher <i>et al.</i> (2005)	Νανοςφαιρίδια
Αναλυτικό	2003	Yu-Hull-Choi (2003)	Νανοςφαιρίδια
Αναλυτικό	2003	Nan-Shi-Lin (2003)	Νανοδιαστάσεις, αιωρήματα νανοςωλήνων άνθρακα
Συσχέτιση	2004	Jang-Choi (2004)	Νανοςφαιρίδια
Συσχέτιση	2004	Yu-Choi (2004)	Νανοςφαιρίδια
Συσχέτιση	2005	Xue-Xu (2005)	Νανοςφαιρίδια με διεπιφανειακό κέλυφος
Συσχέτιση	2003	Xue (2003)	Νανοςφαιρίδια και Νανοςωλήνες με διεπιφανειακό κέλυφος
Συσχέτιση	2005	Prasher <i>et al.</i> (2005)	Νανοςφαιρίδια
Συσχέτιση	2003	Wang-Zhou-Peng (2003)	Δίκτυο Νανοςφαιριδίων με διεπιφανειακό κέλυφος
Συσχέτιση	2004	Koo-Kleinstreuer (2005)	Νανοςφαιρίδια
Προσομοίωση	2004	Bhattacharya <i>et al.</i> (2004)	Δυναμική Brown (Brownian dynamics)
Προσομοίωση	2005	Xuan-Yao (2005)	Πλέγμα Boltzmann (Lattice Boltzmann)
Προσομοίωση	2004	Xue <i>et al.</i> (2004)	Μοριακή Δυναμική Μη-Ισορροπίας (Non-equilibrium molecular dynamics)
Προσομοίωση	2004	Shenogin <i>et al.</i> (2004)	Κλασική Μοριακή Δυναμική (Classical molecular dynamics)
Προσομοίωση	2005	Παρούσα Εργασία	Πεπερασμένα Στοιχεία Δύο Διαστάσεων (2D-Finite Elements)

Υπενθυμίζεται ότι για την αξιολόγηση και σύγκριση των θεωρούμενων μεθόδων έγιναν υπολογισμοί για μία σειρά αντιπροσωπευτικών ναορευστών, τόσο για τα μοντέλα πρόβλεψης, όσο και για τα μοντέλα συσχέτισης.

Τέλος παρατέθηκαν οι προσπάθειες άλλων ερευνητών για την προσομοίωση των συνθηκών στα ναορευστά. Οι προσομοιώσεις που έγιναν είναι μία απόπειρα αξιολόγησης των μηχανισμών μεταφοράς θερμότητας που μπορεί να συνεισφέρουν περισσότερο ή λιγότερο στην περίπτωση των αιωρημάτων ναοδομών. Ειδικότερα, στα πλαίσια της διατριβής αυτής έγιναν προκαταρκτικές προσομοιώσεις της μεταφοράς θερμότητας στα αιωρήματα πολυστρωματικών ναοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο 2D-FEM, από όπου προέκυψαν αξιόλογα συμπεράσματα.

Μεγαλύτερο κλάσμα όγκου της διασπαρμένης φάσης ευνοεί τη μεταφορά θερμότητας. Αν διατηρηθεί σταθερή η ποσότητα των αιωρούμενων ναοσωλήνων, τότε παρατηρείται αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας με την αύξηση του λόγου των διαστάσεών τους (L/D). Βρέθηκε ότι είναι προτιμότερο οι ναοσωλήνες να σχηματίζουν δίκτυο, προσφέροντας μία πιο εύκολη δίοδο στη θερμότητα. Ο σχηματισμός συμπαγών συσσωματωμάτων είναι ανεπιθύμητος. Ιδιαίτερης σημασίας είναι και η ομοιομορφία του ναορευστού, ώστε να συμπεριφέρεται μακροσκοπικά ως ένα ενιαίο, ισότροπο υλικό.

Καινοτομία – Προτάσεις για Μελλοντική Μελέτη

Στην παρούσα διατριβή μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα επιλεγμένων νανορευστών. Η **καινοτομία** της συγκεκριμένης εργασίας συνίσταται στα παρακάτω σημεία.

1) Μελετήθηκε μία νέα κατηγορία υλικών για διεργασίες μεταφοράς θερμότητας, τα νανορευστά. Σημειώνεται ότι όταν ξεκίνησε η διατριβή, το Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων ήταν από τους πρωτοπόρους στον τομέα, καθώς μόνον άλλες τρεις ομάδες δραστηριοποιούνταν σε αυτήν την περιοχή σε παγκόσμιο επίπεδο. Υιοθετήθηκε από την αρχή η τακτική χαρακτηρισμού των πρώτων υλών, η παρασκευή των νανορευστών, καθώς και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων που προέκυπταν. Αυτή η φιλοσοφία αποτελεί σημαντικό σημείο διαφοροποίησης από οποιεσδήποτε άλλες εργασίες, διότι συντελεί στην πιο ολοκληρωμένη εικόνα του ζητήματος.

2) Κατασκευάστηκε μία νέα διαμόρφωση της πειραματικής διάταξης της Μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Η διάταξη αυτή είναι μικρή, ευέλικτη και κατάλληλη για τις συγκεκριμένες μετρήσεις. Η τεχνική εφαρμόστηκε για πρώτη φορά με αυτή τη διαμόρφωση, χρησιμοποιώντας τα μονωμένα σύρματα τανταλίου.

3) Ακόμη, έγινε μία πρώτη προσπάθεια θεωρητικής προσέγγισης του ζητήματος της μεταφοράς θερμότητας στα νανορευστά, με ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Σίγουρα απαιτείται επιπλέον εργασία για την κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα, αλλά έγιναν τα πρώτα βήματα προς αυτήν την κατεύθυνση.

Συνοψίζοντας, στην παρούσα διατριβή μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα επιλεγμένων νανορευστών. Για να είναι δυνατή η διεξαγωγή της έρευνας, κατασκευάστηκε μία νέα διαμόρφωση της πειραματικής διάταξης της μεθόδου του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση. Επιλέχθηκαν διάφορα νανοσωματίδια, συνεχή ρευστά μέσα διασποράς και αιωρηματοποιητές, με σκοπό τη μελέτη των αντιπροσωπευτικών ομάδων αυτών των μιγμάτων. Επιπλέον, έγινε ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών, καθώς και των παρασκευασθέντων νανορευστών με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές. Σε μία προσπάθεια διερεύνησης των παραγόντων και των μηχανισμών που ευθύνονται για την παρατηρούμενη υψηλή θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών, σε σχέση με το χρησιμοποιούμενο κάθε φορά συνεχές μέσο, έγιναν προκαταρκτικές προσομοιώσεις των αιωρημάτων πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα. Επιλέχθηκε η Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων σε Δύο Διαστάσεις. Σίγουρα δεν έχει ολοκληρωθεί η έρευνα σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά των νανορευστών και μπορούν να γίνουν **προτάσεις για μελλοντική μελέτη**.

Θα ήταν σκόπιμο να παρασκευαστούν νέα, σταθερότερα νανορευστά, τα οποία θα είναι δυνατό να βρουν ευρύτερες εφαρμογές σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας και όχι μόνο. Θα μπορούσαν να παρασκευαστούν αιωρήματα με άλλα επιφανειοδραστικά, όπως το SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate), το αραβικό κόμμι, το Marasperse C-BOS4 και άλλα. Ακόμη, για την καλύτερη σταθεροποίηση των μιγμάτων θα μπορούσε να γίνει κατάλληλη ρύθμιση του pH.

Για την περίπτωση των σφαιρικών ή κυλινδρικών νανοσωματιδίων, είναι καλύτερο να γίνουν πειράματα με διαμέτρους μικρότερες των 10 nm και με το κατά το δυνατό μικρότερο βαθμό συσσωμάτωσης. Για τους νανοσωλήνες άνθρακα πρέπει να δοθεί έμφαση στην ποιότητα της πρώτης ύλης ως προς την καθαρότητα, την ομοιομορφία και τη στενή κατανομή των διαστάσεων. Ακόμη, θα ήταν ενδιαφέρον να πραγματοποιηθούν πειράματα με πραγματικούς διστρωματικούς, αλλά και με μονοστρωματικούς νανοσωλήνες.

Η εφαρμογή της αριθμητικής μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων σε δύο διαστάσεις έδωσε ελπιδοφόρα προκαταρκτικά αποτελέσματα. Προς αυτήν την κατεύθυνση θα πρέπει να γίνει περαιτέρω μελέτη στις δύο διαστάσεις και ενδεχομένως να γίνουν προσομοιώσεις σε τρεις διαστάσεις, τόσο με το εμπορικό λογισμικό, όσο και με ανάλογη αναβάθμιση του υπολογιστικού κώδικα που χρησιμοποιήθηκε. Ακόμη, θα μπορούσαν να εξεταστούν και άλλες παράμετροι, όπως η ύπαρξη επιφανειοδραστικής ουσίας, η διαμόρφωσή της γύρω από τις νανοδομές και η ποσότητά της. Δε θα πρέπει να λησμονηθεί η ανάγκη για τη θεωρητική εξήγηση της αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας στα νανορευστά, την ανάπτυξη των αντίστοιχων θεωρητικών μοντέλων, καθώς και για την εξαγωγή εξισώσεων για την πρόβλεψη της συγκεκριμένης ιδιότητας.

Θα μπορούσε να εξεταστεί η παρασκευή λιπαντικών με νανοσωλήνες σε κάποιου είδους γέλη, όπως σε CTAB με σαλικυλικό οξύ.

Μία πιο τολμηρή πρόταση θα ήταν η μελέτη της θερμικής αγωγιμότητας σειράς αιωρημάτων σφαιρικών νανοσωματιδίων ως προς τις διαμέτρους, για την αποτίμηση των διαστάσεών τους. Επισημαίνεται ότι η μέθοδος HR-TEM που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των διαστάσεων των νανοδομών παρέχει πολλές λεπτομέρειες και με πολύ μεγάλη ακρίβεια, αλλά είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα. Υπενθυμίζεται ότι η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα νανορευστά ευνοείται όσο μικραίνει το μέγεθος των σωματιδίων. Θα μπορούσε να πάρει κανείς, λοιπόν, μία πρώτη εκτίμηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων προετοιμάζοντας κατάλληλα δείγματα και μετρώντας τη θερμική αγωγιμότητά τους.

Βιβλιογραφία

- Akoh H., Tsukasaki Y., Yatsuya S., and Tasaki A., *J. Cryst. Growth*, **45**:495 (1978)
- Assael M.J., PhD Thesis, Imperial College, London (1980)
- Assael M.J., Chen C.F., Metaxa I., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.*, **24**:971 (2004)-a
- Assael M.J., Chen C.F., Metaxa I.N., and Wakeham W.A., *Thermal Conductivity 27/Thermal Expansion* **15**: 153 (2004)-b
- Assael M.J., Metaxa I.N., Arvanitidis J., Christofilos D., and Lioutas C., *Int. J. Thermophys.* **26**:647-664 (2005)
- Bandow S., Asaka S., Saito Y., Rao A.M., Grigorian L., Richter E., and Eklund P.C., *Phys. Rev. Lett.*, **80**:3779 (1998)
- Bandow S., Chen G., Sumanasekera G.U., Gupta R., Yudasaka M., Iijima S., and Eklund P.C., *Phys. Rev. B*, **66**:075416 (2002)
- Basca W.S., Ugarte D., Chatelain A., and de Heer W.A., *Phys. Rev. B*, **50**:15473 (1994)
- Berber S., Kwon Y.K., Tomanek D., *Phys. Rev. Lett.*, **84**:4613 (2000)
- Bhattacharya P., Saha S.K., Yadav A., Phelan P.E. and Prasher R.S., *J. Appl. Phys.*, **95**:6492 (2003)
- Brodkey R.S. and Hersey H.C., *Φαινόμενα Μεταφοράς – Μία ενοποιημένη προσέγγιση*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2001)
- Burger H.C. and van Cittert P.H., *Z. Phys.*, **66**:210 (1930)

- Campbell P.M., Snow E.S., and Novak J.P., *Appl. Phys. Lett.*, **81**:4586 (2002)
- Carslaw H.S. and Jaeger J.C., *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press 2nd ed., Oxford (1959)
- Che J., Cagin T., Goddard III W. A., *Nanotechnology*, **11**:65 (2000)
- Chen C.F., MER Corporation U.S.A., *προσωπική επικοινωνία*, (2001)
- Cheng H.M., Li F., Sun X., Brown S.D.M., Pimenta M.A., Marucci A., Dresselhaus G., and Dresselhaus M.S., *Chem. Phys. Lett.*, **289**:602 (1998)
- Choi S.U.S., *προσωπική επικοινωνία*, (2003)
- Choi S.U.S., *FED-Vol.231/MD-Vol.66, Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*, p.99 (1995)
- Choi S.U.S. and Eastman J.A., United States Patent, No. 6,221,275 B1 (2001)
- Choi S.U.S., Zhang Z.G., Yu W., Lockwood F.E., and Grulke E.A., *Appl. Phys. Lett.*, **79**:2252 (2001)
- Coquay P., De Grave E., Peigney A., Vandenberghe R.E., Laurent C., *J. Phys. Chem. B*, **106**:13186 (2002)-a
- Coquay P., De Grave E., Peigney A., Vandenberghe R.E., Laurent C., *J. Phys. Chem. B*, **106**:13199 (2002)-b
- CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th ed., CRC Press Inc. (1987)
- Czarnetzky W. and Roetzel W., *Int. J. Thermophys.*, **16**:413 (1995)
- Das S.K., Putra N., Thiesen P., and Roetzel W., *J. H. Transf.*, **125**:567 (2003)-a
- Das S.K., Putra N., and Roetzel W., *Int. J. Heat Mass Transf.*, **46**:851 (2003)-b
- Davis H.T., *J. Chem. Phys.*, **86**:1474 (1987)
- Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Thompson L.J., and Lee S., *Proc. Symp. Nanophase & Nanocomposite Materials II, MRS, Boston*, **457**:3 (1997)
- Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Soyez G., Thompson L.J., DiMelfi R.J., *J. Metast. Nanocryst. Mat.*, **2-6**:629 (1999)
- Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Yu W., and Thompson L.J., *Appl. Phys. Lett.*, **78**:718 (2001)
- Eastman J.A., Phillpot S.R., Choi S.U.S. and Keblinski P., *Annu. Rev. Mater. Res.*, **34**:219 (2004)
- Eklund P.C., Holden J.M., and Jishi R.A., *Carbon*, **33**:959 (1995)
- Endo M., Takeuchi K., Kobori K., Takahashi K., Kroto H.W., Sarkar A., *Carbon* **33**:873 (1995)

- Gerald F.G. and Wheatley P.O., *Applied Numerical Analysis*, Addison-Wesley Publishing Company, New York (1989)
- Goldstein R.J., Joseph D.D., and Pui D.H., DDJ/2000/proosals/nanoparticles/twophase-10, 1 (2000)
- Granqvist C.G. and Buhrman R.A., *J. Appl. Phys.*, **47**:2200 (1976)
- Hamilton R.L. and Crosser O.K., *I&EC Fund.*, **1**:187 (1962)
- Haram S.K., Mahadeshwar A.R., and Dixit S.G., *J. Phys. Chem.*, **100**:5868 (1996)
- Harris L., McGinnies R.T., and Siegel B.M., *J. Opt. Soc. Am.*, **38**:582 (1948)-a
- Harris L., Jeffries D., and Siegel B.M., *J. Appl. Phys.*, **19**:791 (1948)-b
- Harris L., Jeffries D., and Siegel B.M., *J. Chem. Phys.*, **18**:261 (1950)
- Harris L., and Beasley J.K., *J. Opt. Soc. Am.*, **42**:134 (1952)
- Hassleman D.P.H. and Johnson L.F., *J. Comp. Mat.*, **21**:508 (1987)
- Hernadi K., *Chem. Phys. Let.*, **363**:169 (2002)
- Hiura H., Ebbesen T.W., Tanigaki K., and Takahashi H., *Chem. Phys. Let.* **202**:509 (1993)
- Hong T.K., Yang H.S., and Choi C.J., *J. Appl. Phys.*, **97**: 064311 (2005)
- IAPWS, *Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance*, London (1998)
- Iijima S., *Phys. B*, **323**:1 (2002)
- Jang S.P. and Choi S.U.S., *Appl. Phys. Let.*, **84**:4316 (2004)
- Jeffrey D.J., *Proc. Roy. Soc. London A*, **335**:355 (1973)
- Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., and Fischer J.E., *Let. Nat.*, **388**:756 (1997)
- Jang S.P. and Choi S.U.S., *Appl. Phys. Let.*, **84**:4316 (2004)
- Jung S.H., Kim M.R., Jeong S.H., Kim S.U., Lee O.J., Lee K.H., Suh J.H., and Park C.K., *Appl. Phys. A*, **76**:285 (2003)
- Kebllinski P., Phillpot S.R., Choi S.U.S., Eastman J.A., *Int. J. Heat and Mass Transf.*, **45**:855 (2002)
- Kestin J. and Wakeham W.A., *Physica*, **92A**:102 (1978)
- Krupke R., Hennrich F., v. Lohneysen H., and Kappes M.M., *Science*, **301**:344 (2003)
- Kumar D.H., Patel H.E., Kumar V.R.R., Sundararajan T., Pradeep T. and Das S.K., *Phys. Rev. Let.*, **93**: 144301 (2004)
- Lee S., Choi S. U. S., Li S., and Eastman, J.A., *J. Heat Transf., Trans. ASME*, **121**:280 (1999)

- Li W., Zhang H., Wang C., Zhang Y., Xu L., Zhu K., and Xie S., *Appl. Phys. Let.*, **70**:2684 (1997)
- Liu J., Rinzler A.G., Dai H., Hafner J.H., Bradley R.K., Boul P.J., Lu A., Iverson T., Shelimov K., Huffman C.B., Macias F.R., Shon Y.S., Lee T.R., Colbert D.T., Smalley R.E., *Science*, **280**:1253 (1998)
- Lu S.Y. and Lin H.C., *J. Appl. Phys.*, **79**:6761 (1996)
- Marquis F.D.S and Chibante L.P.F., *JOM*, **57**:32 (2005)
- Masuda H., Ebata A., Teramae K., and Hishinuma N., *Netsu Bussei (Japan)*, **4**:227 (1993)
- Maxwell Garnett J.C., *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, **203**:385 (1904)
- Murshed S.M.S., Leong K.C., and Yang C., *Int. J. Thermal Sci.*, **44**:367 (2005)
- Nan C.W., Shi Z., Lin Y., *Chem. Phys. Let.*, **375**:666 (2003)
- Nemanich R.J. and Solin S.A., *Phys. Rev. B* **20**:392 (1979)
- Patel H.E., Das S.K., Sundararajan T., Sreekumaran Nair A., George B., and Pradeep T., *Appl. Phys. Let.*, **83**:2931 (2003)
- Pfund A.H., *Phys. Rev.*, **35**:1434 (1930)-a
- Pfund A.H., *Rev. Sci. Instrum. 1*, **397**:1434 (1930)-b
- Pfund A.H., *J. Opt. Soc. Am.*, **23**:375 (1933)
- Prasher R., Bhattacharya P. and Phelan P.E., *Phys. Rev. Let.*, **94**:025901 (2005)
- Putnam S.A., Cahill D.G., Ash B.J. and Schadler L. S., *J. App. Phys.*, **94**:6785 (2003)
- Putnam S.A., Cahill D.G., Braun P.V., Ge Z., and Shimmin R.G., *J. App. Phys.*, in press (2006)
- Putra N., Roetzel W., and Das S.K., *Heat Mass Transf.*, **39**:775 (2003)
- Qiang L. and Yimin X., *Science in China (Series E)*, **45**:408 (2002)
- Ramires M.L.V., Nieto de Castro C.A., Perkins R.A., Nagasaka Y., Nagashima A., Assael M.J., and Wakeham W.A., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **29**:133 (2000)
- Rao A.M., Richter E., Bandow S., Chase B., Eklund P.C., Williams K.A., Fang S., Subbaswamy K.R., Menon M., Thess A., Smalley R.E., Dresselhaus G., and Dresselhaus M.S., *Science*, **275**:187 (1997)
- Ren W., Li F., Chen J., Bai S., and Cheng H.M., *Chem. Phys. Let.*, **359**:196 (2002)
- Resasco D.E., Alvarez W.E., Pompeo F., Balzano L., Herrera J.E., Kitiyanan B., Borgna A., *J. Nanoparticle Res.*, **4**:131 (2002)
- Sanchez-Ramires J.F., Vasquez-Lopez C., and Pal U. *Superficies y Vacio*, **15**:16 (2002)
- Schieirmacher A.L., *Wiedemann Ann. Phys.*, **34** (1888)

- Shenogin S., Xue L., Ozisik R., Keblinski P., and Cahill D.G., *J. of Appl. Phys.*, **95**:8136 (2004)
- Takeuchi Y., Ida T., and Kimura K., *J. Phys. Chem. B*, **101**:1322 (1997)
- Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E., Smalley R.E., *Science (Reports)*, **273**:483 (1996)
- Shenogin S., Xue L., Ozisik R., Keblinski P., and Cahill D.G., *J. Appl. Phys.*, **95**:8136 (2004)
- Thomsen C., Reich S., Jantoljak H., Loa I., Syassen K., Burghard M., Duesberg G.S., and Roth S., *Appl. Phys. A* **69**:309 (1999)
- Van der Held E.F.M. and van Drunen F.G, *Physica*, **15**:10 (1949)
- Wang B.X., Zhou L.P., and Peng X.F., *Int. J. Heat Mass Transf.*, **46**:2665 (2003)
- Wang X., Xu X., and Choi S. U. S., *J. Thermophys. Heat Transf.*, **13**:474 (1999)
- Wen D. and Ding Y., *J. Thermoph. Heat Transf.*, **18**:481 (2004)
- Xie H., Fujii M., and Zhang X., *Netsu Bussei*, **18**:55 (2004)
- Xie H., Wang J., Xi T., Liu Y., Ai F., and Wu Q., *J. Appl. Phys.*, **91**:4568 (2002)-a
- Xie H., Wang J., Xi T., Liu Y., and Ai F., *J. Mat. Sci. Let.*, **21**:1469 (2002)-b
- Xie H., Lee H., Youn W., and Choi M., *J. Appl. Phys.*, **94**:4967 (2003)
- Xie S., Li W., Pan Z., Chang B., Sun L., *J. Phys. Chem. Sol.*, **61**:1153 (2000)
- Xuan Y. and Li Q., *Int. J. Heat Fluid Flow*, **21**:58 (2000)
- Xuan Y., Li Q., and Hu W., *AIChE Journal*, **49**:1038 (2003)
- Xuan Y. and Yao Z., *Heat Mass Transf.*, **41**:199 (2005)
- Xue Q.Z., *Phys. Let. A*, **307**:313 (2003)
- Xue L., Keblinski P., Phillpot S.R., Choi S.U.S., and Eastman J.A., *Int. J. Heat and Mass Transf.*, **47**:4277 (2004)
- Xue Q. and Xu W.M., *Mat. Chem. Phys.*, **90**:298 (2005)
- Yamada E. and Ota T., *Warme-und Stoffubertra, Thermo- and Fluid Dynamics*, **13**:27 (1980)
- You S.M., Kim J.H., and Kim K.H., *Appl. Phys. Let.*, **83**:3374 (2003)
- Young W.C., *Roark's Formulas for Stress and Strain*, McGraw Hill 6th ed., New York (1989)
- Yu W. and Choi S.U.S., *J. Nanopart. Res.*, **5**:167 (2003)
- Yu W., Hull J.R., Choi S.U.S., 6th ASME-JSME Therm. Eng. Joint Conf., **16-20/3**: TED-AJ03-384 (2003)

- Zalaf M. and Wakeham W.A., *Physica*, **139B**:105 (1986)
- Zhao X. and Ando Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**:4846 (1998)
- Zhu H.W., Li X.S., Jiang B., Xu C.L., Zhu Y.F., Wu D.H., and Chen X.H., *Chem. Phys. Let.* **366**:664 (2002)
- Zhu H.T., Lin Y.S., and Yin Y.S., *J. Coll. Interf. Sci.*, **277**:100 (2004)-a
- Zhu H.T., Zhang C.Y., and Yin Y.S., *J. Cryst. Growth*, **270**:722 (2004)-b
- Γιαλού Αικ., Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη (2004)
- Γκουδούλας Θ., Δρ. Χημικός Μηχανικός, *προσωπική επικοινωνία*, (2003)
- Καραγιαννίδης Ε., Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη (1997)
- Κωνσταντίνου Δόμνα, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη (2005)
- Νταλαούτη Ν., Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη (2001)
- Παναγιώτου Κ. *Διεπιφανειακά Φαινόμενα & Κolloειδή Συστήματα*, (Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (1998))
- Χαριτίδου Ε., Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη (1990)

Τίτλοι Δημοσιεύσεων

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δημοσιεύτηκαν σε διεθνή περιοδικά και παρουσιάστηκαν σε διεθνή συνέδρια. Ο κατάλογος των δημοσιεύσεων δίνεται παρακάτω:

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. Assael M.J., Dalaouti N.K. and Metaxa I., "On the Correlation of Transport Properties of Liquid Mixtures", *Fluid Phase Equil.* **199**:237-247 (2000).
2. Assael M.J., Chen C.-F., Metaxa I. and Wakeham W.A., "Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Suspensions in Water", *Int. J. Thermophys.* **25**:971-985 (2004).
3. Assael M.J., Gialou K., Kakosimos K., and Metaxa I., "Thermal Conductivity of Reference Solid Materials", *Int. J. Thermophys.* **25**:397-408 (2004).
4. Assael M.J., Chen C.-F., Metaxa I.N. and Wakeham W.A., "Thermal Conductivity of Nanofluids", *Thermal Conductivity 27/Thermal Expansion* **15**: 153-164 (2004).
5. Assael M.J., Metaxa I., Arvanitidis J., Christofilos D., and Lioutas C., "Thermal Conductivity Enhancement in Aqueous Suspensions of Carbon Multi-Walled and Double-Walled Nanotubes in the Presence of Two Different Dispersants", *Int. J. Thermophys.* **26**:647-664 (2005).
6. Assael M.J., Botsios S., Gialou K., and Metaxa I.N., "The Thermal Conductivity of Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Borosilicate Crown Glass BK7", *Int. J. Thermophys.* **26**:1595-1605 (2005).

7. Assael M.J., Metaxa I.N., Kakosimos K., and Constantinou D., "Thermal Conductivity of Nanofluids – Experimental and Theoretical", *Int. J. Thermophys.* (submitted).
8. Arvanitidis J., Christofilos D., Metaxa I.N., Assael M.J., Kourouklis G.A., and Lioutas C., "Aqueous carbon nanotube suspensions having enhanced thermal conductivity", *in preparation*.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Assael M.J., Dalaouti N.J., and Metaxa I., "Reference Values for the Viscosity of Water", *Proc. 3rd Panhellen. Scient. Chem. Engin. Conf.*, Athens (2001).
2. Assael M.J., Dalaouti N.J., and Metaxa I., "On the Correlation of Transport Properties of Liquid Mixtures ", *Proc. 2nd Int. Work. on Thermochem., Thermodyn. & Transp. Prop. of Halogen. Hydrocarb. and Mixt.*, Paris (2001).
3. Assael M.J., Dalaouti N.K., Gialou K. and Metaxa I., "Measurement Techniques in the Transport Properties Laboratory at Thessaloniki, Greece", *Proc. 2nd Int. Work. on Thermochem., Thermodyn. & Transp. Prop. of Halogen. Hydrocarb. and Mixt.*, Paris (2001).
4. Assael M.J., Chen C.-F., Metaxa I. and Wakeham W.A., "Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Suspensions in Water", *Proc. 15th Int. Symp. on Thermophys. Prop.*, Boulder, Colorado, U.S.A. (2003).
5. Assael M.J., Chen C.-F., Metaxa I. and Wakeham W.A., "Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Suspensions in Water", *Proc. 4th Panhellen. Scient. Chem. Engin. Conf.*, Patra, p.853-856 (2003).
6. Metaxa I.N., Friend D., and Assael M.J., "Formulations for the Viscosity and Thermal Conductivity of Water and Heavy Water: Evaluated Experimental Database and Initial Correlations", *IAPWS Meeting*, Vejle, Denmark (2003).
7. Assael M.J., Chen C.-F., Metaxa I.N. and Wakeham W.A., "Thermal Conductivity of Nanofluids", *Proc. 27th Int. Therm. Conduct. Conf.*, Tennessee, U.S.A. (2004).
8. Assael M.J., Metaxa I.N., Kakosimos K., and Konstadinou D., "Thermal Conductivity of Nanofluids – Experimental and Theoretical", *Proc. 17th ECTP*, Bratislava (2005).

-
9. Huber M., Assael M.J., Friend D., Laesecke A., Metaxa I.N., Perkins R., Sengers J.V., and Vogel E., "Background Information for the Proposed Correlation of the Viscosity of Water", *IAPWS Meeting*, Santorini (2005)
 10. Assael M.J., Metaxa I.N., and Antoniadis K.D., "Accurate Measurements of the Viscosity and Thermal Conductivity over a Wide Range of Conditions", *Proc. 1st National Conf. Metrol.*, (2005).

