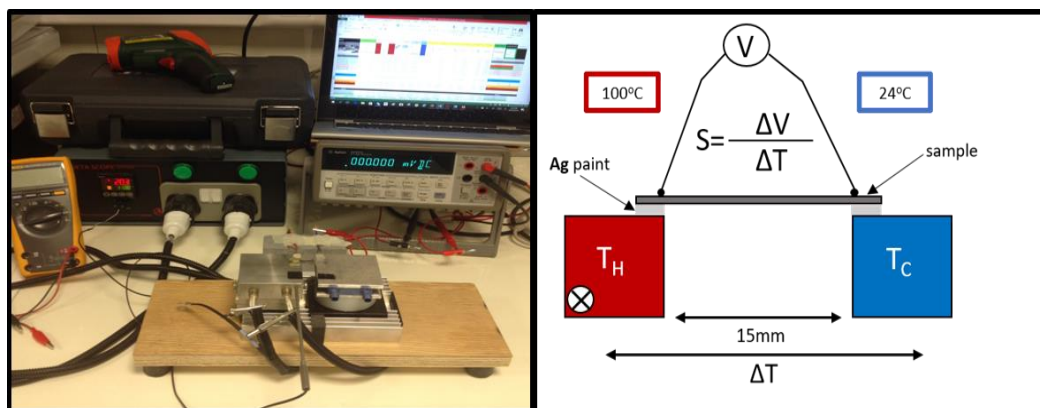




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΔΠΜΣ «ΧΗΜΕΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΙΚΡΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ & ΜΕΛΕΤΗΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ & ΕΥΦΥΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ: Στρατηγικές βελτιστοποίησης για τη συγκομιδή θερμοηλεκτρικής ενέργειας από προηγμένα σύνθετα υλικά.



Γεώργιος Καραλής

Επιβλέπων καθηγητής: Αλκιβιάδης Σ. Παϊπέτης

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Στρατηγικές βελτιστοποίησης για τη συγκομιδή θερμοηλεκτρικής ενέργειας από προηγμένα σύνθετα υλικά.

Strategies for thermoelectric energy harvesting optimization from advanced composite materials.

ΔΠΜΣ «ΧΗΜΕΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Γεώργιος Καραλής

Επιβλέπων καθηγητής: Αλκιβιάδης Σ. Παϊπέτης

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

κ. Αλκιβιάδης Παϊπέτης, Καθηγητής και Πρόεδρος του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,

κ. Μιχάλης Καρακασίδης, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,

κ. Λεωνίδας Γεργίδης, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Πρόλογος και ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία ειδίκευσης εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Πειραματικής Μελέτης Μικρομηχανικής Συμπεριφοράς Σύνθετων και Ευφυών Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή του τμήματος Δρ. Αλκιβιάδη Παϊπέτη για την πολύτιμη καθοδήγηση, καθώς και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας ερευνητικής εργασίας διπλώματος εξειδίκευσης.

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχάλη Καρακασιδμή, καθηγητή του ΤΜΕΥ, αλλά και τον κ. Λεωνίδα Γεργίδη, επίκουρο καθηγητή του ΤΜΕΥ, για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή.

Επίσης, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στο μεταδιδακτορικό ερευνητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Λάζαρο Τζούνη για την όλη συνεργασία μας και τις κρίσιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια της διατριβής. Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Σύνθετων και Ευφυών Υλικών, κα Κυριακή Τσίρκα, κ. Δημήτριο Μπαλτζή, κ. Γεώργιο Φωτεινίδη και κα Μαρία Κοσαρλή για τη σημαντική βοήθεια και τη στήριξη που μου προσέφεραν κατά την παραμονή μου στο χώρο του εργαστηρίου.

Τέλος, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την αδιάκοπη ηθική, αλλά και οικονομική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των έως τώρα σπουδών μου.

Τίτλος: Στρατηγικές βελτιστοποίησης για τη συγκομιδή θερμοηλεκτρικής ενέργειας από προηγμένα σύνθετα υλικά.

Γεώργιος Καραλής

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΔΠΜΣ «ΧΗΜΕΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

Ιωάννινα 2018

Περίληψη

Οι πολυλειτουργικές δομές αποτελούν έναν εξαιρετικά ενδιαφέρον τομέα στην τεχνολογία των σύνθετων υλικών, εξαιτίας των διαφόρων δυνατοτήτων που προσφέρουν για εκτέλεση παρακολούθησης δομικής ακεραιότητας, ελέγχου θερμοκρασίας, εντοπισμό παραμορφώσεων ή βλαβών, συγκομιδής και αποθήκευσης ενέργειας. Η παρούσα ερευνητική εργασία διπλώματος εξειδίκευσης αποτελείται από την κατασκευή της μετρητικής διάταξης για το κομμάτι των θερμοηλεκτρικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν και από τη στοχευμένη ερευνητική προσπάθεια βελτίωσης της θερμοηλεκτρικής απόδοσης δομικών σύνθετων εποξειδικής μήτρας υλικών ενισχυμένων με ίνες άνθρακα, με τελικό στάδιο την κατασκευή πρότυπης συσκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη γραφικών δομών, ινών άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα ως προς τη θερμοηλεκτρική τους απόκριση. Ακολούθως, κατασκευάστηκε και μελετήθηκε πρότυπη-εύκαμπτη συσκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, η οποία εκμεταλλεύεται την καλή θερμοηλεκτρική απόκριση των ινών άνθρακα, ώστε έπειτα να δοκιμαστεί η ενσωμάτωση της συσκευής σε προηγμένο σύνθετο υλικό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της απόδοσης της πολυλειτουργικής δομής ως προς τη συγκομιδή θερμοηλεκτρικής ενέργειας και ως προς τη δομική της ακεραιότητα.

Title: Strategies for thermoelectric energy harvesting optimization from advanced composite materials.

Georgios Karalis

Dept. of Materials Science and Engineering, University of Ioannina

Master of Science in Chemistry and Technology of Materials

Ioannina 2018

Abstract

Multifunctional structures are an extremely interesting section of composite science and technology, due to their potential implementation in structural health monitoring, temperature control, strain or damage sensing, energy harvesting and storage. In this work, a homemade set-up for the purpose of thermoelectric measurements was constructed and a parametric study of the electric and thermoelectric response of graphitic structures, was carried out and was aiming to optimize the thermoelectric performance of advanced composites, with the final stage a fabrication of a prototype CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer) laminate TEG (Thermoelectric Element Generator). More specifically, initially single carbon fiber's (CFs) and carbon nanotube's (CNTs) thermoelectric properties were performed and followed by a scale-up to the measurement of the response of a longitudinal CF laminate with an integrated CF TEG module. Finally, the thermoelectric energy harvesting efficiency and the structural integrity of the carbon fiber reinforced composite (CFRC) multifunctional system was investigated.

Εισαγωγή

Στη συγκεκριμένη ενότητα γίνεται μια εισαγωγή στο περιεχόμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ειδίκευσης, ώστε να γίνει κατανοητή η δομή και το περιεχόμενο κάθε κεφαλαίου.

Στο πρώτο κεφάλαιο, πραγματοποιείται μια εισαγωγή στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ως προηγμένα υλικά με πολλαπλές δυνατότητες πολυλειτουργικών ιδιοτήτων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, αναλύεται η φύση των δομών του άνθρακα ως φάση ενίσχυσης σε πολλαπλές κλίμακες.

Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στο φαινόμενο του θερμοηλεκτρισμού, στα θερμοηλεκτρικά υλικά και στις εφαρμογές που τα απαρτίζουν.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, αναγράφονται τα υλικά και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν και περιγράφεται η κατασκευή της διάταξης για τις θερμοηλεκτρικές μετρήσεις.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η περιγραφή της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε.

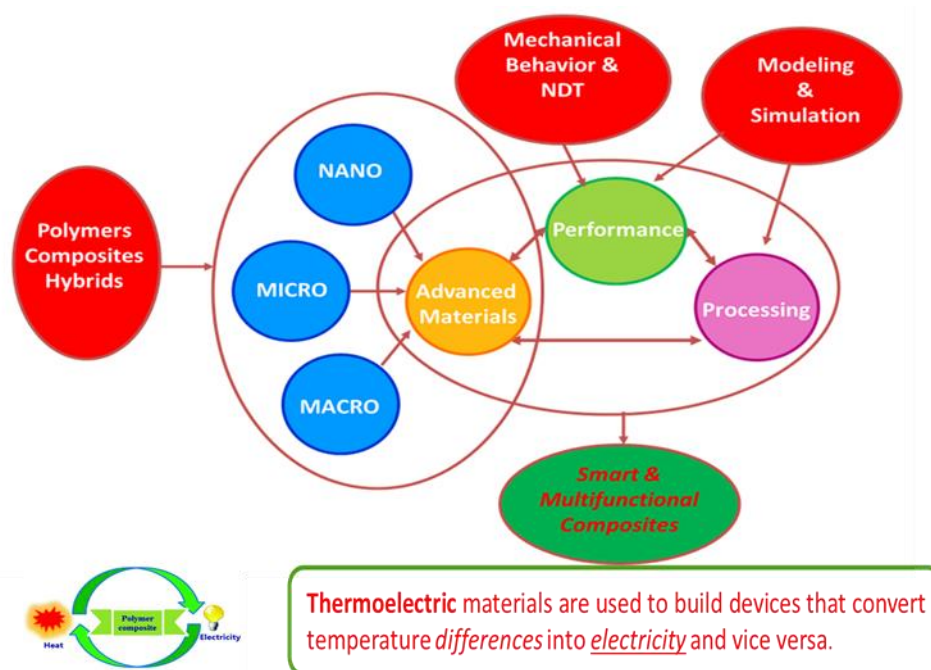
Στο κεφάλαιο έξι, πραγματοποιείται η ανάλυση και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων. Παρουσιάζονται εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φάσματα Raman, συγκριτικά διαγράμματα ηλεκτρικών και θερμοηλεκτρικών μετρήσεων και υπολογισμών, αλλά και αποτελέσματα μηχανικών δοκιμών.

Τέλος, παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη ερευνητική προσπάθεια, ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα προς τη συγκεκριμένη κατεύθυνση, η βιβλιογραφία η οποία χρησιμοποιήθηκε και το παράρτημα.

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Abstract.....	5
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ μέρος	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με πολυλειτουργικές ιδιότητες ..	9
1.1 Υπεροχή σύνθετων υλικών-Ινώδη προηγμένα σύνθετα	9
1.2 Εποξειδικές ρητίνες.....	13
1.3 Τεχνικές κατασκευής ινοενισχυμένων σύνθετων	16
1.4 Μηχανικές δοκιμές σύνθετων	17
1.5 Πολυλειτουργικά σύνθετα υλικά	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Άνθρακας ως φάση ενίσχυσης σε πολλαπλές κλίμακες-μορφές	23
2.1 Χημεία του άνθρακα-Αλλοτροπικές μορφές	23
2.2 Ίνες άνθρακα	25
2.3 Νανοσωλήνες άνθρακα	28
2.4 Νανοενισχυμένα και ιεραρχικά σύνθετα υλικά	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Θερμοηλεκτρικά υλικά και εφαρμογές.....	33
3.1 Θερμοηλεκτρικό φαινόμενο-φαινόμενο Seebeck	33
3.2 Φαινόμενο Peltier και φαινόμενο Thompson.....	38
3.3 Θερμοηλεκτρικές γεννήτριες-TEGs.....	39
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ μέρος.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Υλικά και εξοπλισμός.....	41
4.1 Εισαγωγή.....	41
4.2 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν	41
4.3 Κατασκευή διάταξης θερμοηλεκτρικών μετρήσεων και εξοπλισμός.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Περιγραφή πειραματικής πορείας.....	45
5.1 Εισαγωγή.....	45
5.2 Μελέτη θερμοηλεκτρικής απόκρισης ινών άνθρακα	46
5.3 Εξέταση θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων μελανιών νανοσωλήνων άνθρακα.....	47
5.4 Κατασκευή πρότυπης-εύκαμπτης ‘συσκευής’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας....	48
5.5 Κατασκευή δομικής ‘συσκευής’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας-TEG.....	49

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Ανάλυση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων.....	51
Γ1. Θερμοηλεκτρική συμπεριφορά των γραφιτικών δομών που μελετήθηκαν.....	51
Γ.1.1 SEM για τον υπολογισμό διαμέτρων ινών άνθρακα.....	51
Γ.1.2 Φασματοσκοπία Raman ινών άνθρακα	54
Γ.1.3 Θερμοηλεκτρικές μετρήσεις γραφιτικών υλικών	56
Γ2. Συγκομιδή θερμοηλεκτρικής ενέργειας από προηγμένα σύνθετα υλικά.....	62
Γ.2.1 Θερμοζεύγη δεσμίδων ινών άνθρακα	62
Γ.2.2 Πρότυπη-εύκαμπτη ‘συσκευή’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας (TEG)	64
Γ.2.3 Δομική ‘συσκευή’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας (TEG).....	66
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	72
Δ1. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	73
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	74
ΣΤ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	83



Διεπιστημονικότητα πολυλειτουργικών ιδιοτήτων σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.
Θερμοηλεκτρισμός.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με πολυλειτουργικές ιδιότητες

1.1 Υπεροχή σύνθετων υλικών-Ινώδη προηγμένα σύνθετα

Για ένα σύστημα ο όρος “σύνθετο” σημαίνει ότι αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Από γενική άποψη, ένα υλικό αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί ως σύνθετο υλικό (composite material). Το ένα, από τα συστατικά μέρη χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές κυρίως ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται μήτρα, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης [1].

Το μικρό βάρος, η υψηλή αντοχή, η εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση, η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση, σε κρούση και στη διάδοση ρωγμών, οι σχετικά εύκολες διαδικασίες παραγωγής και το μικρό κόστος συντήρησης είναι μερικοί από τους παράγοντες εκείνους που έχουν οδηγήσει τα σύνθετα υλικά στην πρώτη θέση μεταξύ των κατασκευαστικών υλικών για μεγάλο πλήθος εφαρμογών [2,3].

Μερικά μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών, όπως τα υψηλά επίπεδα ερπυσμού, η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά, η ιδιαίτερη και πολλές φορές ευαίσθητη συμπεριφορά σε δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος (θαλάσσιο περιβάλλον, υψηλές θερμοκρασίες, χημικό περιβάλλον, κλπ.) καθώς και το αρκετά υψηλό αρχικό τους κόστος, βαθμιαία αντιμετωπίζονται πιο αποτελεσματικά μέσω της συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης στην παραγωγή νέων και καλύτερων ινών, ρητινών και εξέλιξης των μεθόδων παραγωγής [4].

Γενικά, οι τυπικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι το χαμηλό ειδικό βάρος, οι μεγάλοι λόγοι αντοχής προς βάρος (specific strength-ειδική αντοχή) και ακαμψίας προς βάρος (specific modulus-ειδική ακαμψία).

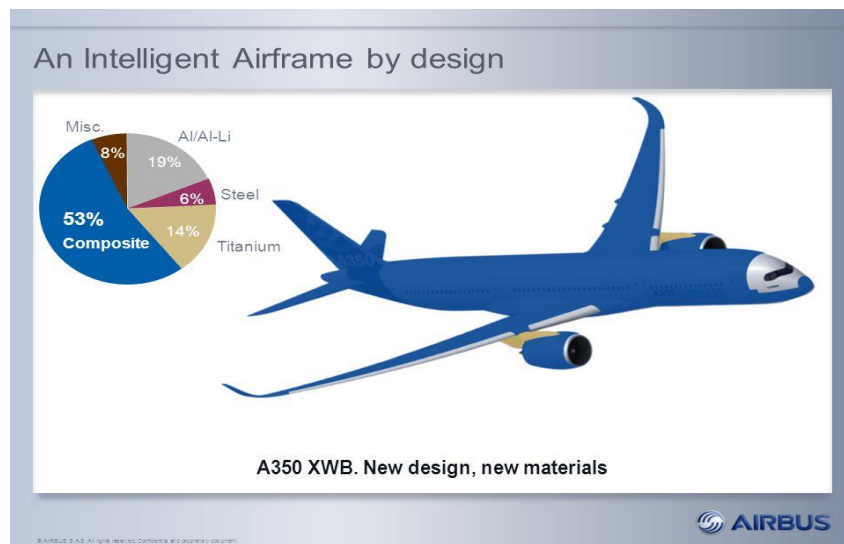
Τα σύνθετα υλικά εμφανίζουν κυρίως ανισοτροπική συμπεριφορά, δηλαδή εμφανίζουν ιδιότητες που σε κάθε σημείο τους είναι διαφορετικές προς όλες τις διευθύνσεις. Τις περισσότερες φορές εμφανίζουν μόνο ορθοτροπικότητα, δηλαδή οι ιδιότητές τους σε κάθε σημείο τους είναι διαφορετικές σε τρεις κάθετες μεταξύ τους διευθύνσεις και, επιπρόσθετα, έχουν τρία κάθετα μεταξύ τους επίπεδα συμμετρίας.

Οι ίνες ως ενίσχυση θα ήταν πρακτικά άχρηστες αν δεν μπορούσαν να τοποθετηθούν κατάλληλα μαζί και να σχηματίσουν ένα δομικό στοιχείο που θα μπορεί μεταφέρει φορτία. Το συνδετικό υλικό ονομάζεται μήτρα (matrix). Ο σκοπός της μήτρας είναι πολλαπλός. Η μήτρα χρησιμεύει κυρίως στην προστασία των ινών, στη συγκράτησή τους και στη μεταφορά τάσεων. Συνήθως η μήτρα έχει μικρότερη πυκνότητα, αντοχή και δυσκαμψία από τις ίνες. Ωστόσο ο συνδυασμός ινών και μήτρας μπορεί να αποδώσει ένα σύνθετο υλικό με υψηλή αντοχή και ακαμψία αλλά με μικρή πυκνότητα, γεγονός που είναι πολύ σημαντικό.

Τα σύγχρονα σύνθετα υλικά, συγκρινόμενα με τα παραδοσιακά υλικά όπως τα μέταλλα, προσφέρουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα όπως υψηλή ανά μονάδα μάζας ακαμψία και αντοχή, καλύτερη αντίσταση στην κόπωση και στις δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες. Είναι αυτονόητο ότι ένα σύνθετο υλικό δεν μπορεί να διαθέτει όλες τις ιδιότητες στον βέλτιστο βαθμό ταυτόχρονα. Ανάλογα, όμως με την εφαρμογή, το επιθυμητό είναι η δημιουργία υλικού που να πλεονεκτεί και να ανταποκρίνεται καλύτερα στις συγκεκριμένες κάθε φορά ανάγκες. Αυτή ακριβώς η απαίτηση καθίσταται εφικτή στην περίπτωση των σύνθετων υλικών, γιατί οι επιθυμητές μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας κατάλληλα υλικά σαν επιμέρους συστατικά [5].

Ανάλογα με τη μορφή του συστατικού ενίσχυσης, τα σύνθετα κατατάσσονται σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες:

- Ινώδη σύνθετα (fibrous composites), με ενίσχυση ινών εμποτισμένων σε υλικό μήτρας.
- Στρωματικά σύνθετα (laminated composites), με επάλληλες στρώσεις υλικών.
- Κοκκώδη σύνθετα (particulate composites), με ενίσχυση σωματιδίων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας.
- Συνδυασμός των παραπάνω.

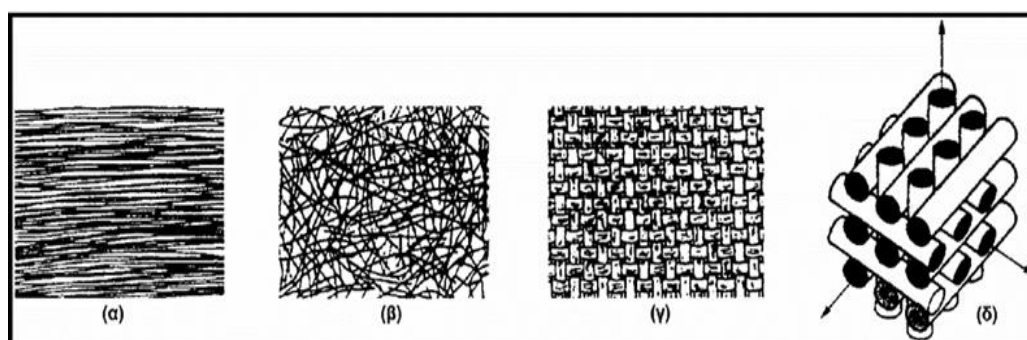


Airbus A350 XWB κατασκευασμένο κατά 53% από προηγμένα σύνθετα. ¹

Με βάση την κλίμακα των συστατικών, τα σύνθετα υλικά μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής:

- Μακροσύνθετα, το μέγεθος των συστατικών στο υλικό της μήτρας είναι $\gg 10^{-6}\text{m}$.
- Μικροσύνθετα, το μέγεθος των συστατικών στο υλικό της μήτρας είναι $\sim 10^{-6}\text{m}$.
- Νανοςύνθετα, το μέγεθος των συστατικών στο υλικό της μήτρας είναι $\sim 10^{-9}\text{m}$.

Στα ινώδη σύνθετα υλικά που περιέχουν ίνες σαν υλικό ενίσχυσης, οι ίνες έχουν υψηλό λόγο διαστάσεων (l/d) πράγμα που σημαίνει ότι ο κατά μήκος άξονας είναι πολλές φορές μεγαλύτερος από τη διάμετρό τους. Τα ινώδη πολυμερή σύνθετα υλικά εμφανίζουν περιορισμένη ευαισθησία στη διάδοση των ρωγμών και στην ύπαρξη εγχοπών. Έτσι, τα υλικά αυτά εμφανίζουν βελτιωμένη αντοχή σε κόπωση και διάρκεια ζωής έναντι άλλων συμβατικών υλικών. Επιπλέον, χαρακτηρίζονται από υψηλή ικανότητα ανάληψης των ασκούμενων φορτίων, ακόμη και στην περίπτωση που κάποιες ίνες αστοχήσουν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ίνες που παραμένουν ‘γερές’ καθώς μπορούν να αναλάβουν το φορτίο και αυτών που αστοχούν. Πρόσθετο πλεονέκτημα τους είναι η δυνατότητα ενίσχυσης συγκεκριμένων μόνο διευθύνσεων της κατασκευής, οι οποίες παραλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος των εξωτερικών φορτίων ή που η ανάλυση τάσεων έχει δείξει ότι είναι οι πιο επικίνδυνες να αστοχήσουν. Αυτή η δυνατότητα που απαντάται στα ινώδη σύνθετα υλικά, προσφέρει εξαιρετική ευελιξία κατά το σχεδιασμό και την επιλογή των ιδιοτήτων. Η μηχανική συμπεριφορά των ενισχυμένων με συνεχείς, μακριές και παράλληλες ίνες σύνθετων, εξαρτάται από την ικανότητα του δεσμού που αναπτύσσεται μεταξύ τους, να μεταφέρει τα εξωτερικά φορτία. Η καλύτερη πάντως εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των ινών γίνεται όταν αυτές είναι τοποθετημένες παράλληλα στη διεύθυνση του επιβαλλόμενου φορτίου. Οι ίνες μπορούν να υποταξινομηθούν σε συνεχείς ευθυγραμμισμένες ή ασυνεχείς και τυχαία ευθυγραμμισμένες. Οι ασυνεχείς ίνες μπορεί να είναι τεμαχισμένες συνεχείς ίνες ή staple fibers. Ο όρος staple fibers χρησιμοποιείται για να περιγραφούν ομάδες από μικρού μήκους τεχνητές ίνες (π.χ. ίνες γυαλιού) ή φυσικές ίνες (π.χ. ξύλο) [6].



Τύποι διάταξης των ινών: (α) μονοδιευθυντες ίνες, (β) ίνες τυχαίου προσανατολισμού, (γ) ίνες με πλέξη ύφανσης και (δ) ίνες σε τρισσορθογώνια πλέξη.²

Λόγω των αναφερθέντων πλεονεκτημάτων, τα ινώδη σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σχεδόν σε κάθε τύπο προηγμένης μηχανικής κατασκευής, από την αεροπορία, το ναυτικό, τη βιομηχανία οχημάτων, τη βιομηχανία αθλητικών ειδών και τη βιομηχανία διαστήματος μέχρι τις αστικές υποδομές, όπως γέφυρες και κτήρια.



Alfa Romeo 4C, σασί από CFRP στα 65 kg. ³

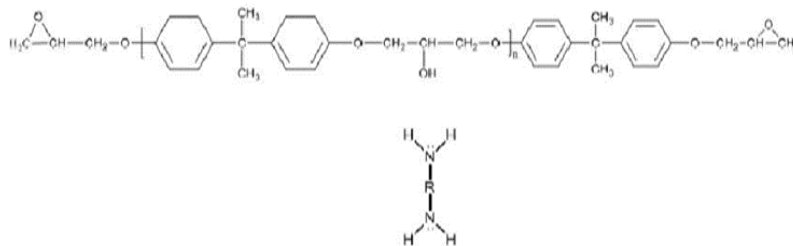
1.2 Εποξειδικές ρητίνες

Οι εποξειδικές κόλλες χρησιμοποιούνται με διάφορα ενισχυτικά μέσα, όπως γυαλί, γραφίτη, αραμιδικές ίνες, βαμβάκι και φύλλα μετάλλων. Οι ρητίνες που βασίζονται στις αμίνες χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με ίνες άνθρακα στην κατασκευή δομικών σύνθετων υλικών στην αεροναυπηγική. Αυτά τα σύνθετα υλικά πλεονεκτούν έναντι των μετάλλων διότι είναι ελαφρά και ανθεκτικά στη διάβρωση. Ηλεκτρονικές πλακέτες αποτελούμενες από ανθεκτικές στη φλόγα εποξειδικές ρητίνες είναι μια ακόμη σημαντική εφαρμογή. Μια άλλη βασική εφαρμογή των εποξειδικών ρητινών ως υγρά ή και σκόνες είναι η επικάλυψη επιφανειών. Έχουν εξαιρετική ευκαμψία, αντοχή στην κρούση και την τριβή και κολλούν στα περισσότερα υποστρώματα. Αντέχουν πολλά βιομηχανικά χημικά και διαβρωτικά υλικά. Τέλος, χρησιμοποιούνται με μεγάλη επιτυχία στα αυτοεπιπεδούμενα βιομηχανικά δάπεδα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των εποξειδικών ρητινών που οδηγούν σε αυτές τις εφαρμογές είναι:

- Η ισχυρή πρόσφυση λόγω των εποξειδικών, υδροξυλικών και αμινικών ομάδων.
- Η κολλητική ισχύς που οφείλεται στις πολικές ομάδες των ρητινών, ιδίως στις υδροξυλομάδες που υπάρχουν πριν από την σκλήρυνση και σε αυτές που δημιουργούνται με την σκλήρυνση.
- Η μεγάλη αντοχή στην υγρασία, στους διαλύτες, σε χημικά αντιδραστήρια και στη θερμότητα.
- Παρέχουν προστασία από ηλεκτρολυτική διάβρωση, άριστη στεγανότητα στην υγρασία και ηλεκτρική μόνωση.
- Η σκλήρυνση γίνεται χωρίς να παράγονται παραπροϊόντα.
- Γρήγορη σκλήρυνση σε κανονικές θερμοκρασίες.
- Διατήρηση σχήματος κάτω από πίεση.

Οι εποξειδικές ρητίνες παράγονται με πολυσυμπύκνωση διολών, κυρίως αρωματικών δισφαινολών, με επιγλωρυδίνη. Η μέθοδος παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, γιατί χρησιμοποιείται για την παρασκευή μιας ειδικής τάξης πολυαιθέρων, που είναι περισσότερο γνωστοί ως κόλλες με το αρχικό εμπορικό όνομα αραλδίτης (Araldite) που δόθηκε από την εταιρεία Ciba Geigy που τους πρωτοπαρασκεύασε. Ως διόλη χρησιμοποιείται συνήθως η δισφαινόλη-A και η πολυσυμπύκνωση γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον με περίσσεια επιγλωρυδίνης [7].

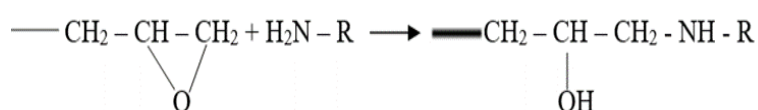
Γενικότερα, οι εποξειδικές κόλλες που παράγονται μετά το στάδιο της σκλήρυνσης είναι ακίνδυνες για την υγεία. Η κόλλα Araldite είναι η πιο εμπορική εποξειδική κόλλα.



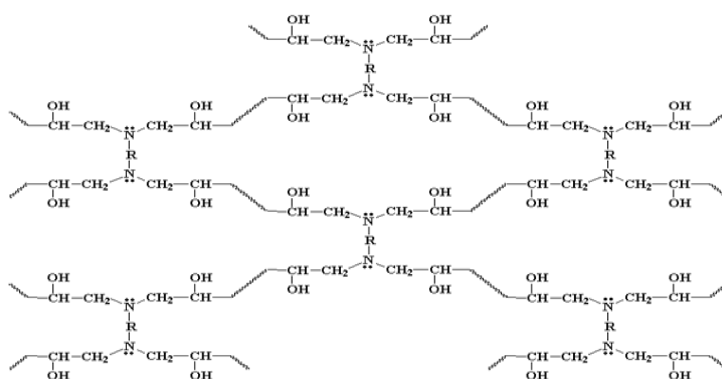
Δομή εποξειδικών ρητινών. Διδραστικό μόριο και εκκινητής (διαμίνη).

Το προπολυμερές αυτό που αποτελεί το συστατικό Α και διατίθεται σε ξεχωριστό δοχείο ή σωληνάριο, αναμιγνύεται λίγο πριν τη χρήση με το συστατικό Β που καλείται και σκληρυντής (hardener). Για τη δημιουργία διασταυρούμενης δομής ως σκληρυντές χρησιμοποιούνται πολυαμίνες από τις οποίες οι πιο συνηθισμένες είναι η διαιθυλενοτριαμίνη και η τριαιθυλενοτετραμίνη.

Η αντίδραση που παίρνει μέρος κατά τη σκλήρυνση είναι η ακόλουθη:



Η τελική πλήρως δικτυωμένη δομή μιας εποξειδικής κόλλας θα έχει την παρακάτω απεικονιζόμενη γενική δομή. Η κολλητική ισχύς της ρητίνης που παράγεται αποδίδεται στη μεγάλη πυκνότητα υδροξυλομάδων που υπάρχουν στο προπολυμερές και σε αυτές που δημιουργούνται κατά τη σκλήρυνση.



Πλήρως δικτυωμένη δομή μιας εποξειδικής κόλλας.

Οι συγκολλήσεις με εποξειδικές κόλλες χαρακτηρίζονται από υψηλή πρόσφυση επάνω σε ανόργανα υποστρώματα, είναι αδρανείς στα χημικά αντιδραστήρια και παρέχουν άριστη στεγανότητα στην υγρασία, ηλεκτρική μόνωση και προστασία από τη διάβρωση. Εποξειδικές κόλλες εφοδιασμένες με ειδικά θερμοαγώγιμα πρόσθετα, βρίσκουν εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου απαιτείται ηλεκτρική μόνωση, αλλά και θερμική αγωγιμότητα για την διάχυση της παραγόμενης θερμότητας στην περιοχή της κόλλησης [8,9].

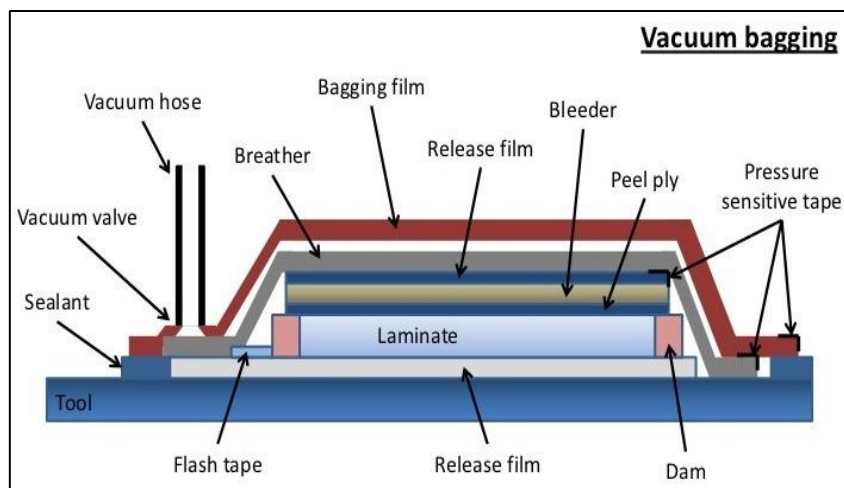
1.3 Τεχνικές κατασκευής ινοενισχυμένων σύνθετων

Για την κατασκευή σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας υπάρχουν τρεις τεχνικές, οι τεχνικές ανοιχτού καλουπιού, οι τεχνικές συνεχούς παραγωγής και οι τεχνικές κλειστού καλουπιού. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ανοιχτού καλουπιού, η οποία και θα αναφερθεί.

Με τη σειρά της, η τεχνική ανοιχτού καλουπιού χωρίζεται σε τέσσερις τρόπους μορφοποίησης (επίστρωσης):

1. Επίστρωση με το χέρι
2. Επίστρωση με ψεκασμό
3. Μορφοποίηση με κενό
4. Έγχυση ρητίνης

Η επίστρωση με το χέρι περιλαμβάνει εν συντομία τα παρακάτω βήματα. Αρχικά οι ίνες τοποθετούνται στο καλούπι και έπειτα εμποτίζονται με ρητίνη, η οποία απλώνεται με το χέρι, με ειδική βούρτσα. Επίσης με τη βοήθεια του ρολού προσπαθείτε η αφαίρεση του παγιδευμένου αέρα. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία, το σύνθετο αφήνεται για σκλήρυνση, συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς άσκηση πίεσης.



Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής μορφοποίησης με κενό. ⁴

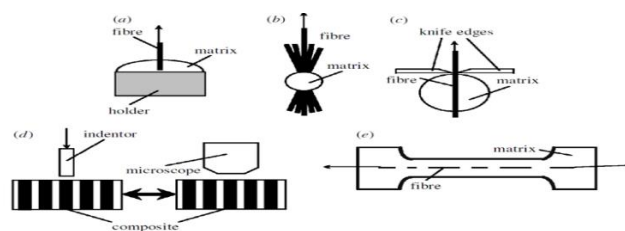
Η μορφοποίηση με κενό αποτελεί κατά κύριο λόγο επέκταση της προηγούμενης τεχνικής. Τα βήματα είναι τα ίδια με τη διαφορά ότι στην μέθοδο αυτή το πολύστρωτο υλικό τοποθετείται σε σακούλα κενού για την καλύτερη συγκόλληση των στρώσεων και την αφαίρεση του επιπλέον αέρα και ρητίνης. Τοποθετούνται επίσης ένα αποκολλητικό φιλμ (peel-ply), ένα ύφασμα για τον εγκλωβισμό της ρητίνης και την ανάπτυξη ενιαίας πίεσης στην πλάκα (breather/bleeder) και τέλος εισαγωγή στην σακούλα κενού και αεροστεγές κλείσιμο. Ο αέρας εξάγεται με τη βοήθεια αντλίας κενού, δηλαδή άσκηση πίεσης έως 1atm. Τέλος, η διαδικασία μορφοποίησης μπορεί να γίνει και με τοποθέτηση σε πρέσσα για την καλύτερη συγκόλληση των στρώσεων και τον απεγκλωβισμό του αέρα [10].

1.4 Μηχανικές δοκιμές σύνθετων

Ανάλογα με την ποιότητα της πρόσφυσης ίνας και μήτρας επικρατεί διαφορετικός μηχανισμός αστοχίας στη διεπιφάνεια. Κρίσιμη παράμετρος κατά το σχεδιασμό σύνθετων δομών είναι ο βαθμός πρόσφυσης ινών-μήτρας και η μορφολογία της ενδιάμεσης φάσης, όπου αναπτύσσονται παραμένουσες τάσεις. Στις ελεύθερες επιφάνειες οι τάσεις είναι μηδενικές και πρέπει να υπάρχει διεπιφάνεια, ώστε μέσω της διάτμησης να 'χτίζεται' και να μεταφέρεται η τάση. Ανενεργό μήκος ορίζεται ως το μήκος από μηδενική τάση έως την τάση απομακρυσμένου πεδίου, δηλαδή είναι το μήκος που δεν συμμετέχει στη φόρτιση. Ισχυρή διεπιφάνεια συνεπάγεται μικρότερο ανενεργό μήκος, μεγάλες συγκεντρώσεις τάσεων και ψαθυρή αστοχία. Η μήτρα μεταφέρει την τάση μέσω της διεπιφάνειας κατά μήκος του ανενεργού μήκους. Αντίθετα, το μεγάλο ανενεργό μήκος έχει ως συνέπεια τη μεγέθυνση του όγκου επιρροής θραύσης και αύξηση πιθανότητας για αλληλεπίδραση θραύσεων. Αν δεν υπήρχε η αστοχία της διεπιφάνειας, οι θραύσεις θα συνεχίζονταν μέχρι τη μακροσκοπική αστοχία της σύνθετης δομής [11,12].

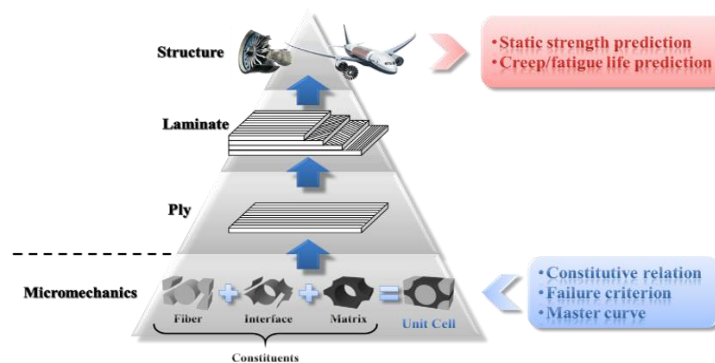
Η αντοχή του διεπιφανειακού δεσμού ίνας-μήτρας μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά είτε έμμεσα, είτε άμεσα. Η άμεση μέτρηση της αντοχής του διεπιφανειακού δεσμού εκτελείται με πειράματα επί προτύπων μονόνιων δοκιμίων, που είναι μεν ιδανικά και μη ρεαλιστικά σύνθετα υλικά, παρασκευάζονται όμως και εύκολα και οικονομικά. Ευρέως διαδεδομένες δοκιμές αυτής της κατηγορίας είναι η εξόλκωση

(pull-out test), το πείραμα της σταγόνας (droplet test), το πείραμα της εγκάρσιας θλιπτικής σημειακής πίεσης στη διατομή της ίνας (microindentation test), η δοκιμή της θλιπτικής διατμητικής αστοχίας (shear debond test), το πείραμα του αμφίκυρτου δοκιμίου (transverse tensile test ή curved-neck specimen test) και τέλος, το πλέον δημοφιλές πείραμα της πολλαπλής θραύσης (fragmentation test). Από τα παραπάνω, μόνο το πείραμα του αμφίκυρτου δοκιμίου προσδιορίζει την εγκάρσια εφελκυστική αντοχή της διεπιφάνειας, ενώ τα υπόλοιπα υπολογίζουν την αντοχή της διεπιφάνειας σε διάτμηση, από την τιμή της μέγιστης διατμητικής τάσης που μπορεί να αναπτυχθεί πριν την αστοχία.



Μέθοδοι διεπιφανειακού χαρακτηρισμού: (a) pull-out test, (b) microbundle pull-out test, (c) microbond test, (d) microindentation test, and (e) fragmentation test. ⁵

Από άποψη μακρομηχανικών δοκιμών, οι πιο διαδεδομένοι μηχανικοί έλεγχοι που υφίστανται οι ινοενισχυμένες σύνθετες δομές είναι οι δοκιμές σε πολύστρωτα σύνθετα. Ο έμμεσος προσδιορισμός της διεπιφανειακής αντοχής επιτυγχάνεται με πειράματα επί δοκιμίων σύνθετων υλικών που έχουν κύριο στόχο τη μέτρηση μιας μακροσκοπικής ιδιότητας, όπως η διαστρωματική αντοχή ενός πολύστρωτου, η αντοχή σε εγκάρσιο εφελκυσμό και αντοχή σε κάμψη. Καθώς δεν υπάρχει αναλυτική σχέση που να συνδέει αυτές τις μακροσκοπικές ιδιότητες με την αντοχή του διεπιφανειακού δεσμού, η τελευταία μπορεί να εκτιμηθεί μόνο ποιοτικά και συγκριτικά [13].

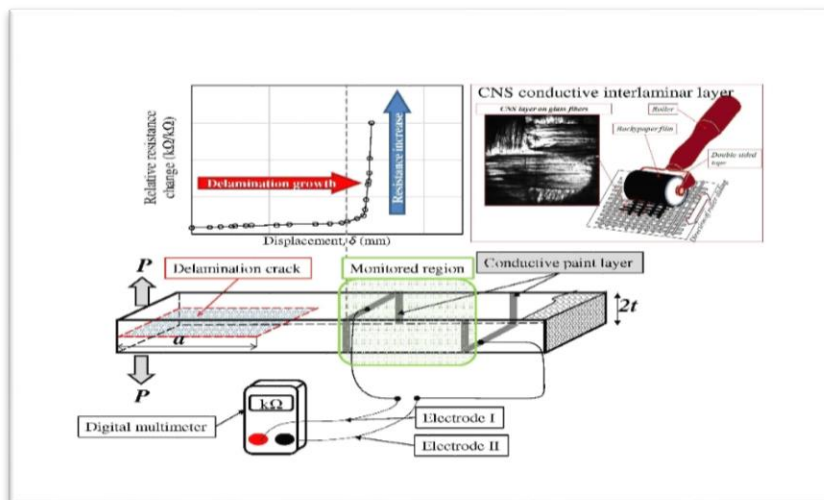


Ιεραρχία μηχανικών δοκιμών στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. ⁶

1.5 Πολυλειτουργικά σύνθετα υλικά

Οι πολυλειτουργικές δομές αποτελούν έναν εξαιρετικά ενδιαφέρον τομέα στην τεχνολογία των σύνθετων υλικών, εξαιτίας των δυνατοτήτων που προσφέρουν για εκτέλεση διαφόρων λειτουργικοτήτων, όπως παρακολούθηση δομικής ακεραιότητας, αυτο-ίασης, ελέγχου θερμοκρασίας και εντοπισμού παραμορφώσεων ή βλαβών [14-17].

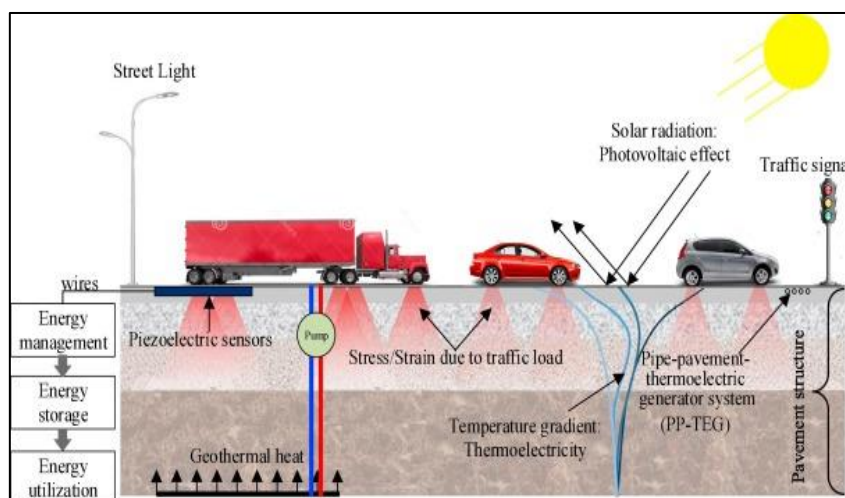
Ένα προηγμένο σύνθετο πολυμερικής μήτρας χαρακτηρίζεται από ψαθυρή συμπεριφορά κατά την θραύση. Τοπικά η ίνα στο σπάσιμο της μήτρας οδηγεί σε αποστρωματοποίηση που θα προκαλέσει σταδιακά τη μακροσκοπική αστοχία της ινοενισχυμένης δομής. Έτσι, η παρακολούθηση της καταπόνησης και ο εντοπισμός τυχόν βλάβης της δομής του σύνθετου υλικού είναι πολύ σημαντική για τις εφαρμογές που προορίζεται. Βασισμένη πάνω στην επίδραση της πιεζοαντίστασης, στην μικροπορώδη κατασκευή και στις ιδιότητες διήθησης της ρητίνης στο στρώμα νανοσωλήνων άνθρακα (buckypaper-BP), έχει αναπτυχθεί σύνθετο με ικανότητες αυτοδιάγνωσης, βασισμένο στο ενσωματωμένο BP, όπου η παραμόρφωση και η παρακολούθηση της βλάβης φανερώνει ότι το σύνθετο δεν δείχνει μόνο υψηλή ευαισθησία στην παραμόρφωση, αλλά επίσης είναι σε θέση να καταγράφει την ανάπτυξη της πιθανής βλάβης. Το ενσωματωμένο στρώμα BP αποτελεί μια υποσχόμενη προσέγγιση για πολυλειτουργικά σύνθετα, που φέρουν ιδιότητες παρακολούθηση της δομικής τους ακεραιότητας [18-20].



Ενσωμάτωση νανοαισθητήρα BP για την παρακολούθηση του πολυμερισμού σε πραγματικό χρόνο προηγμένου σύνθετου. ⁷

Η βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων στις οποίες υπάγεται η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δομικών σύνθετων, αποτελεί μία από τις κύριες κατευθύνσεις έρευνας για εξέλιξη. Η διαφορά αγωγιμότητας μεταξύ της ενισχυτικής φάσης και της μήτρας δύναται σε αρκετές περιπτώσεις να συνιστά κασκευαστικό πρόβλημα. Υπάρχουν διάφορα είδη πολυμερικών μητρών τα οποία είναι αγωγίμα, όμως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ενός ινοενισχυμένου σύνθετου, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Η προσθήκη πληρωτικών υλικών ναοκλίμακας σε θερμοσκληρυνόμενες μήτρες έχει επιτρέψει την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ακόμη, με την προσθήκη διηλεκτρικών υλικών ενίσχυσης ανάμεσα στις ενισχυτικές στρώσεις ιών άνθρακα έχουν κατασκευαστεί δομικοί πυκνωτές, οι οποίοι συνδυάζουν τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες με καλές ηλεκτρικές [21-23].

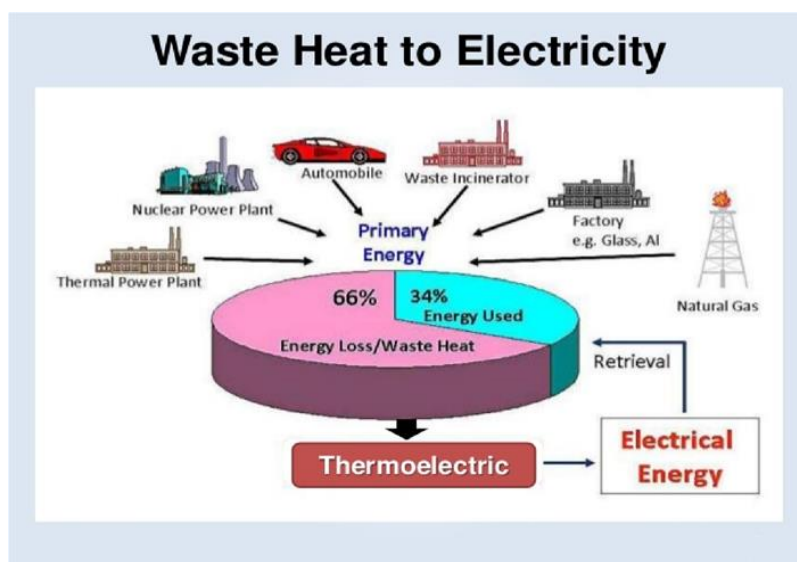
Η δομή των πολυμερικών υλικών ενισχυμένων με ίνες άνθρακα, προσομοιάζει αρκετά με αυτή των μπαταριών λιθίου. Το φορτίο που παράγεται και φέρουν αυτές οι δομές σε καταστάσεις λειτουργίας μπορεί να βρίσκεται στο σύστημα με τη μορφή ιόντων και μεταφέρεται στις ίνες με διάφορους μηχανισμούς, όπως μέσω του πιεζοηλεκτρικού, του τριβοηλεκτρικού και του θερμοηλεκτρικού φαινομένου. Όταν το φορτίο μεταφερθεί επιτυχώς, κυκλοφορεί μέσω των ιών αφού αυτές λειτουργούν πλέον σαν ηλεκτρόδια. Αξιοποιώντας τις ίνες άνθρακα σαν την άνοδο σε μία μπαταρία, δημιουργούνται ιόντα μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και αποθηκεύονται στα γραφίτικά στρώματα της μικροδομής των ιών άνθρακα [24,25].



Εφαρμογές των διαφόρων τεχνολογιών συγκομιδής ενέργειας. ⁸

Οι συσκευές συγκομιδής μορφών ενέργειας μπορούν να διαδραματίσουν ένα σημαντικό ρόλο στην ενεργειακή τροφοδοσία διαφόρων ειδών αισθητήρων σε πολλά περιβάλλοντα λειτουργίας, όπου υπάρχουν μεταβολές διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων. Προς τη κατεύθυνση αυτή έχουν μελετηθεί συστήματα για την ενεργειακά αυτόνομη λειτουργία αισθητήρων, μέσω ενσωμάτωσης της λειτουργικότητας συγκομιδής ενέργειας σε προηγμένα σύνθετα υλικά με στόχο τη δημιουργία ενεργειακά αυτόνομων έξυπνων υλικών και δομών. Συνδυαστικά με τις λειτουργικότητες συγκομιδής θερμοηλεκτρικής ενέργειας έχουν εξεταστεί και οι δυνατότητες αυτό-διάγνωσης και ελέγχου υγιούς λειτουργίας μέσω μεταβολών της αντίστασης ($\Delta R/R\%$), λόγω παραμόρφωσης ή έκθεσης σε υπεριώδη (UV) ακτινοβολία μέσω φωτοηλεκτρικής διέγερσης [26-28].

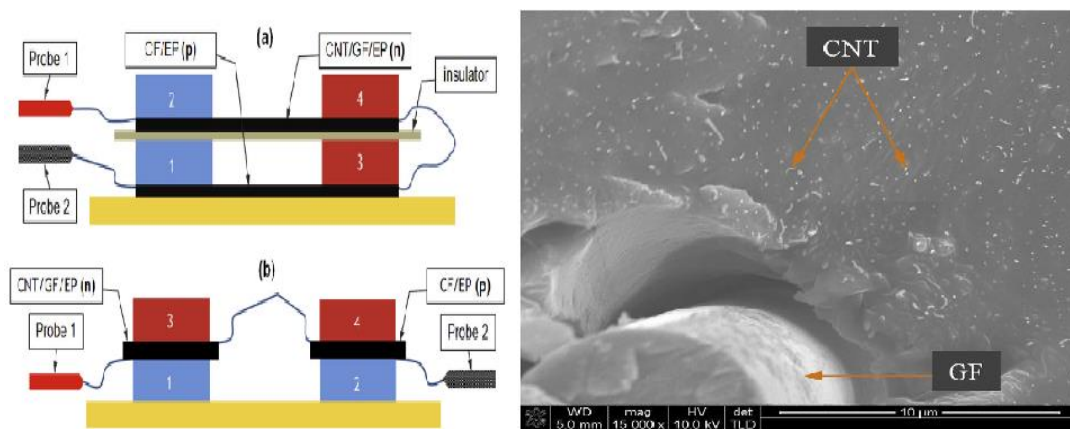
Περισσότερο από το 60% της παραγόμενης ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα διαχέεται σε μορφή θερμότητας. Η θερμοηλεκτρική τεχνολογία, μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον, προσελκύει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των πλεονεκτημάτων της και των πολλαπλών εφαρμογών της.



Πεδία πιθανών θερμοηλεκτρικών εφαρμογών.⁹

Η εκμετάλλευση του θερμοηλεκτρικού φαινομένου μέσω των ινοενισχυμένων σύνθετων πολυμερικής μήτρας έχει δυνατότητες να αποτελέσει μια συμπληρωματική τεχνολογία συγκομιδής θερμικών απωλειών που συγκεντρώνονται σε διάφορα θερμά σημεία, όπως σε εξαρτήματα αυτοκινήτων, αεροσκαφών, σωλήνες μεταφοράς θερμών υγρών/αερίων και τη μετατροπή της σε εκμεταλλεύσιμη ηλεκτρική ενέργεια.

Μέχρι τώρα έχουν ερευνηθεί θερμοηλεκτρικά οργανικά υλικά βασισμένα σε νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας με CNTs, κοντόινα θερμοπλαστικής μήτρας με ίνες άνθρακα και σύνθετα εποξικής μήτρας με ίνες άνθρακα [29-31].



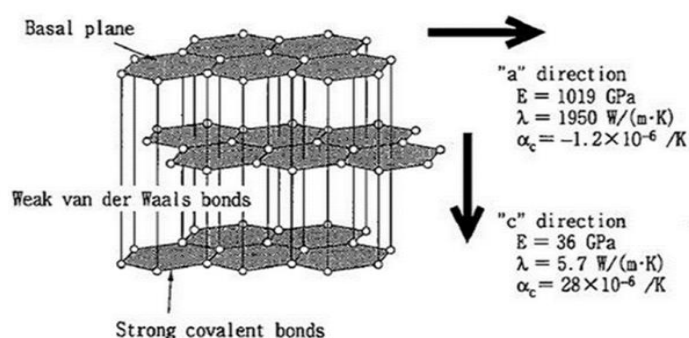
Βελτίωση θερμοηλεκτρικής απόκρισης στις διευθύνσεις (a) in-plane και (b) through-thickness ινοενισχυμένων σύνθετων μέσω ενίσχυσης στη νανοκλίμακα. ¹⁰

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Άνθρακας ως φάση ενίσχυσης σε πολλαπλές κλίμακες-μορφές

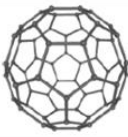
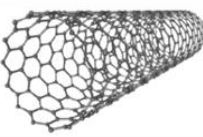
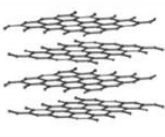

2.1 Χημεία του άνθρακα-Αλλοτροπικές μορφές

Ο άνθρακας απαντάται σε τρισδιάστατη μορφή στη φύση σε τρεις αλλοτροπικές μορφές: το διαμάντι, το γραφίτη και τον άμορφο άνθρακα. Οι διαφορές μεταξύ των τριών υλικών συνίστανται στη διαφορετική διάταξη των ατόμων άνθρακα και στη φύση των δεσμών μεταξύ τους. Στο διαμάντι τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν sp^3 υβριδικά τροχιακά σε κυβική δομή, η οποία περιλαμβάνει δύο εδροκεντρωμένα πλέγματα (Face Centered Cubic-FCC). Ο γραφίτης έχει μια πολυστρωματική δομή, με τα άτομα άνθρακα να σχηματίζουν sp^2 δεσμούς και να διατάσσονται σε εξαγωνικό πλέγμα σε κάθε επίπεδο, ενώ τα επίπεδα συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς Van Der Waals. Τέλος, στον άμορφο άνθρακα δεν απαντάται μεγάλης εμβέλειας περιοδικότητα, αν τοπικά τα άτομα άνθρακα ενώνονται ομοιοπολικά σχηματίζοντας μια μίξη από sp^2 και sp^3 υβριδικά τροχιακά [32].



Διάταξη ατόμων άνθρακα στη δομή του γραφίτη. ¹¹

Από τις τρεις τρισδιάστατες μορφές του άνθρακα που αναφέρθηκαν, μόνο από το γραφίτη μπορούν να προκύψουν και άλλες μορφές μικρότερων διαστάσεων. Το γραφένιο, αποτελεί τη δομική μονάδα του γραφίτη και είναι δυσδιάστατο (2-Δ). Εάν λωρίδες γραφενίου τυλιχθούν σχηματίζουν τον νανοςωλήνα άνθρακα και ο οποίος θεωρείται μιας διάστασης (1-Δ), ενώ για την σφαιρική δομή του φουλερένιου (0-Δ) απαιτούνται και πενταμελείς δακτύλιοι άνθρακα. Κοινό χαρακτηριστικό όλων είναι ο sp^2 υβριδισμός και η εξαγωνική διάταξη των ατόμων άνθρακα [33,34].

Διαστατικότητα	0-Δ	1-Δ	2-Δ	3-Δ
Όνομασία	Φουλερένιο (C ₆₀)	Νανοςωλήνας (CNT)	Γραφίτης	Διαμάντι
Δομή				
Υβριδισμός	sp^2	sp^2	sp^2	sp^3
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.72	0.8 – 2.0	2.26	3.52
Μήκος δεσμού C-C (Å)	1.44	1.44	1.42	1.54
Ηλεκτρονικές ιδιότητες	Ημιαγωγός $E_g = 1.90$ eV	Αγωγός ή ημιαγωγός	Ημimέταλλο	Μονωτής $E_g = 5.47$ eV

Αλλοτροπικές δομές του άνθρακα. ¹²

Γενικότερα, εξαιτίας της χημείας του άνθρακα και των αλλοτροπικών μορφών που δύναται να συναντάται, η υπεροχή των ανθρακονημάτων οφείλεται στη φύση του άνθρακα ως στοιχείου και τους ενδοατομικούς δεσμούς που σχηματίζει με άλλα άτομα άνθρακα. Ο γραφίτης αποτελείται από ανισότροπους πολυκρυσταλλίτες, των οποίων η ανισοτροπία εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους. Αποτέλεσμα του ισχυρού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών παράλληλα στο διαμήκη άξονα των ανθρακονημάτων είναι η υψηλή στιβαρότητα και αντοχή σε θραύση και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής κατά τη διεύθυνση αυτή. Στη γραφιτική δομή τα άτομα άνθρακα διατάσσονται πολύ πυκνά με τη μορφή εξαγωνικών επιπέδων. Ο ισχυρός δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα στις επίπεδες αυτές εξαγωνικές στρώσεις οδηγεί σε εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Αντίθετα, ο ασθενής τύπου Van Der Waals δεσμός που υφίσταται μεταξύ γειτονικών στρώσεων, έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερης τιμής μέτρο ελαστικότητας σε αυτή τη διεύθυνση [35].

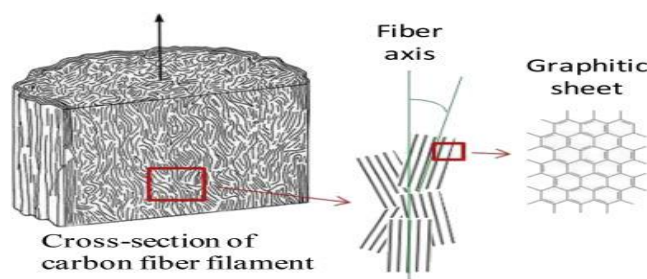
2.2 Ίνες άνθρακα

Οι ίνες γραφίτη είναι η επικρατέστερη ενίσχυση υψηλής αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας, η οποία χρησιμοποιείται για την παρασκευή υψηλών επιδόσεων σύνθετων υλικών εποξειδικής μήτρας. Γενικά, όταν απαιτείται ο βέλτιστος συνδυασμός μηχανικής συμπεριφοράς και ελάττωσης του βάρους, οι χρησιμοποιούμενες ίνες είναι συνήθως ίνες άνθρακα. Επίσης, οι ίνες άνθρακα προτιμώνται όταν η θερμική διαστολή ενός υλικού πρέπει να συγκρατηθεί σε χαμηλό επίπεδο ή όταν απαιτείται συμβατότητα των χαρακτηριστικών διαστολής δύο συνενωμένων διαφορετικών υλικών [36].

Μια πρωτόγονη μορφή ινών άνθρακα με φτωχές ιδιότητες παρήχθη για πρώτη φορά κατά τον 19^ο αιώνα δια εξανθράκωσης φυτικών νημάτων (π.χ. βαμβάκι δηλ. κυτταρίνη) ή ινιδίων (π.χ. ινίδια μπαμπού) και βρήκε εφαρμογή ως νήμα ηλεκτρικών λαμπτήρων πυρακτώσεως.

Οι σημερινές υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων ίνες άνθρακα προέκυψαν από έρευνα που ξεκίνησε το 1950 και συνεχίζεται έως σήμερα. Σημαντική ήταν η συμβολή διαφόρων Αμερικανών, Ιαπώνων και Βρεττανών ερευνητών μεταξύ 1958 και 1977 στην πειραματική επαλήθευση των θεωρητικών προσδοκιών για ίνες άνθρακα υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων. Το 1958 ο Αμερικανός Roger Bacon πειραματιζόμενος στο Parma Technical της Union Carbide με ηλεκτρικό τόξο για τον προσδιορισμό του τριπλού σημείου του γραφίτη παρήγαγε τυχαία γραφίτικα ινίδια μήκους mm έως 2-3cm με $E=700\text{GPa}$ και $\sigma_{\theta}=20\text{GPa}$. Το 1961 ο Ιάπωνας A.Shindo παρήγαγε συνεχείς ίνες άνθρακα με αξονικό μέτρο ελαστικότητας $E=140\text{GPa}$ από εξανθράκωση και έκταση εν θερμώ πολυακρυλονιτριλίου (PAN). Το 1964 ο Βρεττανός W.Watt παρήγαγε συνεχείς ίνες με υψηλότερο αξονικό μέτρο ελαστικότητας και πάλι από εξανθράκωση PAN (και έκταση εν θερμώ). Περαιτέρω έρευνα στην Ιαπωνία έως το 1970 οδήγησε σε συνεχείς ίνες (και πάλι από πρόδρομο PAN με αξονικό μέτρο ελαστικότητας που υπερέβαινε αυτό των ινών βορίου, με αποτέλεσμα το τελευταίο να εκτοπιστεί από την κορυφή των προτιμήσεων για συνεχείς ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Κατά την ίδια περίοδο μελετήθηκε η εξανθράκωση διαφόρων άλλων πολυμερών (αναγεννημένη κυτταρίνη, PVDC, PVOH κ.α.) από τα οποία η αναγεννημένη κυτταρίνη (rayon) μετά από εξανθράκωση (και έκταση εν θερμώ) έδωσε τα πλέον ενθαρρυντικά αποτελέσματα ($E=70-700\text{GPa}$), αν και βιομηχανικώς επεκράτησαν οι ίνες από πρόδρομο PAN.

Η άλλη σημαντικότερη πρόδρομη ουσία που έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα στην συνέχεια ήταν τα ασφαλικά προϊόντα. Το 1970 στο Parma Technical Center Carbide, ο Αμερικανός Leonard Singer (δίπλωμα ευρεσιτεχνίας Singer, 1977) παρασκεύασε ίνες από ασφαλτικό πρόδρομο με αξονικό E που προσέγγισε την θεωρητική τιμή του γραφίτη. Η μεταγενέστερη έρευνα εστιάζεται κυρίως στην παραγωγή ινών άνθρακα βελτιωμένων συνδυασμών μέτρου ελαστικότητας και τάσης θραύσης ($\sigma_{\theta\rho}$ και $\epsilon_{\theta\rho}$) και ελαττωμένου κόστους παραγωγής [6,37].



Σχηματική απεικόνιση δομής ίνας άνθρακα. ¹³

Οι σύγχρονες ίνες άνθρακα ισχυρής ενισχύσεως σύνθετων υλικών παράγονται από ποικιλία προδρόμων PAN, διάφορους ασφαλτικούς προδρόμους πολύ(βίνυλο-μέθυλοκετόνη) αναγεννημένη κυτταρίνη κ.α.. Για την πλειοψηφία των σημερινών ινών άνθρακα, αφητηρία αποτελεί το PAN και δευτερευόντως κατάλληλοι υψηλότερου κόστους ασφαλτικοί πρόδρομοι (pitch precursors) [34].

Mfg. Method	Name	Mfr.	Tensile Modulus (msi)	Tensile Strength (ksi)	Comp Strength (ksi)	Fiber TC (W/mK)	Fiber Density (g/cc)	Fiber Elong (%)	Tow Sizes (K)
PAN	M40J	Toray	54	640	>175	-	1.77	1.2	6/12
	M55J	Toray	78	585	125	-	1.91	0.8	6
PITCH	K13710	Mitsubishi	92	500	55	220	2.12	-	10
	K1392U	Mitsubishi	110	540	58	210	2.15	0.5	2
	K800	Amoco	125	300	-	800	2.15	-	2
	K13C2U	Mitsubishi	130	550	57	620	2.2	0.4	2
	K1100	Amoco	135	460	30	1100	2.2	0.25	2
	K13D2U	Mitsubishi	140	580	50	790	2.15	-	-

Μηχανικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά διαφόρων εμπορικών ινών άνθρακα. ¹⁴

Όσο αναφορά τις σύγχρονες κατηγορίες ινών άνθρακα, ως προς τα μηχανικά τους χαρακτηριστικά, οι συνεχείς ίνες άνθρακα τυπικώς διακρίνονται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες:

α) ίνες χαμηλού κόστους και χαμηλού βαθμού κρυσταλλικού προσανατολισμού, πρόκειται για ίνες άνθρακα συνήθως χρησιμοποιούμενες για ελαφρά ενίσχυση και πρόσδοση αγωγιμότητας ($E=30-60\text{GPa}$ και $\sigma_{\theta\rho} \leq 0.7-1.0\text{GPa}$)

β) βασικές ίνες ενισχύσεως με ενδεικτικά χαρακτηριστικά $E=140-240\text{GPa}$, $\varepsilon=1.1-1.6\%$ και $\sigma_{\theta\rho}=2-3.4\text{GPa}$, όπου πρόκειται για ίνες σχετικά χαμηλού κόστους (> (α), < (γ) και (δ)) ανταγωνιστικές αυτών τύπου Kevlar

γ) ίνες μέσου μέτρου ελαστικότητας με $E=280-350\text{GPa}$, $\varepsilon \sim 2\%$ και $\sigma_{\theta\rho}=5-7\text{GPa}$, συχνά οι ίνες αυτές προτιμώνται (και έναντι των (δ)) για τα σύνθετα, αφού οδηγούν σε αυξημένη δυσθραυστότητα και αντοχή στη θλίψη

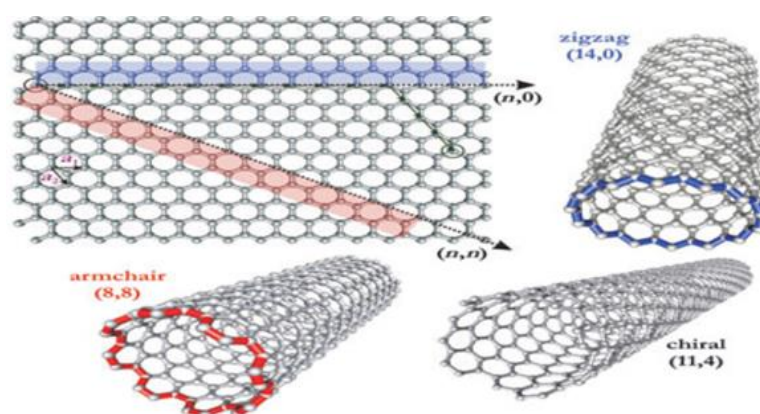
δ) ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας με τα εξής ενδεικτικά χαρακτηριστικά (δ1) PAN προδρόμου (ex-PAN) με $E=380-590\text{GPa}$, $\sigma_{\theta\rho}=3\text{GPa}$ και $\varepsilon=0.5-1.5\%$, (δ2) ασφαλιστικού προδρόμου (ex-pitch) με $E=450-965\text{GPa}$, $\sigma_{\theta\rho}=3\text{GPa}$ και $\varepsilon=0.2-0.5\%$

Οι ίνες της κατηγορίας (δ) χρησιμοποιούνται όταν στόχος είναι η μεγιστοποίηση του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου. Αναφέρεται ότι πολλές εταιρείες παράγουν σημαντική ποικιλία εμπορικών ινών άνθρακα σε σχετικά μικρές ποσότητες, ενώ φυσικά η σχετική έρευνα συνεχίζεται.

Οι νανοϊνες άνθρακα παράγονται από την αέρια φάση με διαμέτρους της τάξεως των 100nm και με μήκη μεταξύ 20 και 100μm. Σε αυτές τις μικρές διαστάσεις αξιοποιείται το γεγονός ότι διαθέτουν πολύ υψηλότερη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου από ότι οι συμβατικές ίνες άνθρακα, επιτρέποντας πολύ μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τις μήτρες των σύνθετων. Αυτές τείνουν να έχουν εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες, με μέτρα ελαστικότητας της τάξεως των 100–1000GPa και αντοχές μεταξύ 3.5GPa [38].

2.3 Νανοσωλήνες άνθρακα

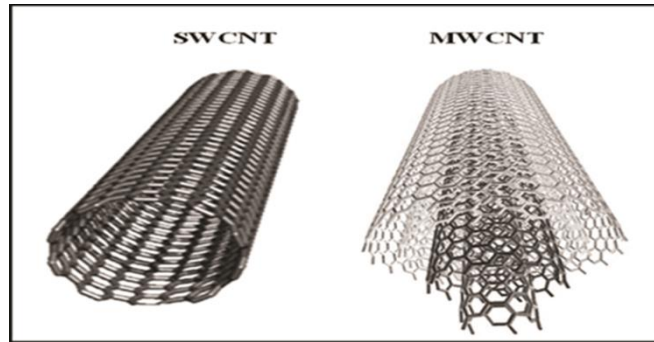
Το 1991 και κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής ερευνών για τα φουλλερένια ανακαλύφθηκε και μια άλλη νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes-CNTs). Οι νανοσωλήνες είναι δομές σχετικές με τα φουλλερένια και είναι δομημένοι από γραφιτικά επίπεδα που έχουν περιστραφεί για να δημιουργήσουν κυλίνδρους των οποίων τα άκρα στη συνέχεια κλείνονται από ημισφαιρικά φουλλερένια και έχουν προκαλέσει μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα στους περισσότερους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων τους [39,40].



Σχηματικό διάγραμμα στο οποίο εμφανίζεται ο τρόπος με τον οποίο τυλίγεται ένα γραφιτικό πλέγμα για να σχηματίσει νανοσωλήνα άνθρακα. ¹⁵

Οι νανοσωλήνες έχουν διάμετρο από ένα μέχρι μερικές δεκάδες νανόμετρα και μπορούν να φθάσουν σε μήκος μέχρι 1mm. Έχουν ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων, ενώ ο κύλινδρος τους μπορεί να έχει ένα (Single-Walled Carbon NanoTubes) ή περισσότερα του ενός τοιχώματα από γραφιτικά επίπεδα. Αυτό το φάσμα των ιδιοτήτων τους δίνει τη δυνατότητα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές τρέχουσες και μελλοντικές εφαρμογές.

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες νανοσωλήνων άνθρακα εμπορικά διαθέσιμες, οι νανοσωλήνες μονού τοιχίου SWCNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes), οι νανοσωλήνες διπλού τοιχίου DWCNTs (Double-Walled Carbon Nanotubes) και οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχίων MWCNTs (Multi-Walled Carbon Nanotubes) [41].



Σχηματική παρουσίαση νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος.¹⁶

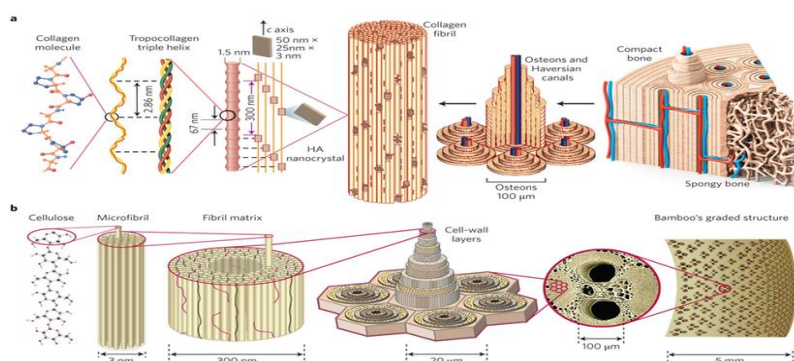
Τα τελευταία χρόνια οι ίνες κατασκευασμένες από υλικά όπως αλούμινα, ύαλο, καρβίδιο του πυριτίου και άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε σύνθετα. Όμως αυτές οι συμβατικές ίνες έχουν διαμέτρους δεκάδων μικρομέτρων και μήκη της τάξεως των χιλιοστών. Οι μηχανικές ιδιότητες είναι εντυπωσιακές, με τις ίνες άνθρακα να εμφανίζουν δυσκαμψία και αντοχή της τάξεως των 230-725GPa και 1.5-4.8GPa αντίστοιχα. Ωστόσο, το απόλυτο μηχανικά ενισχυτικό μέσο θα μπορούσε να είναι οι CNTs. Οι CNTs μπορούν να έχουν διαμέτρους που έχουν εύρος από 1–100nm και μήκη μέχρι και χιλιοστά. Η πυκνότητα τους μπορεί να είναι χαμηλή ως $\sim 1.3 \text{ g cm}^{-3}$, ενώ το μέτρο ελαστικότητας τους είναι υψηλότερο των ινών άνθρακα, με θεωρητικές τιμές που προσεγγίζουν το 1TPa [42].

Οι πιθανές εφαρμογές των νανοσωλήνων αποτελούν σήμερα ένα σημαντικό κομμάτι διεπιστημονικής έρευνας. Ορισμένες από τις εφαρμογές στη μηχανική θα μπορούσαν να ενσωματωθούν και σ'αυτήν τη κατηγορία. Επί της ουσίας χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες ως πρόσθετα άλλων υλικών, ώστε να βελτιώσουν σημαντικά της ιδιότητές τους. Σαν παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε τη χρήση νανοσωλήνων ως πρόσθετο υλικό του τσιμέντου, το οποίο βελτιώνεται σημαντικά στην αντοχή εφελκυσμού.

Επιπρόσθετα, η εκμετάλλευση χημικώς τροποποιημένων CNTs με διάφορες λειτουργικές ομάδες, μπορεί να παρέχει βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη θερμική αγωγιμότητα, την αντοχή στη φθορά, την επιβράδυνση φλόγας και ως προς τις δυνατότητες χρήσης αυτών ως αισθητήρων [43].

2.4 Νανοενισχυμένα και ιεραρχικά σύνθετα υλικά

Η έννοια των ιεραρχικών σύνθετων βασίζεται στην ιδέα της βιομιμητικής προσέγγισης, δηλαδή ότι υπάρχει συνδυαστική ενίσχυση σε διαφορετική κλίμακα (συνήθως ταυτόχρονη ενίσχυση σε μικρο- και νάνο- διαστάσεις), γεγονός που προσομοιάζει σε μεγάλο βαθμό δομές που συναντώνται και στη φύση. Αυτές οι πολλαπλές ενισχύσεις μπορούν να δράσουν με τρόπο συνεργειακό και εκτός από βελτιωμένη δομική ακεραιότητα μπορούν να αποφέρουν επιπλέον ιδιότητες εγγενών αισθητήρων, συγκομιδής και παραγωγής μορφών ενέργειας. Ιεραρχικές δομές παρατηρούνται ευρέως στη φύση π.χ. στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών, στα ζωικά κελύφη και σκελετούς, δείχνοντας ότι υψηλές μηχανικές αντοχές μπορούν να επιτευχθούν ακόμη και από σχεδόν αδύναμα συστατικά, συνθέτοντας όμως συνδυαστικά ενισχυμένη ύλη σε πολλαπλές κλίμακες.



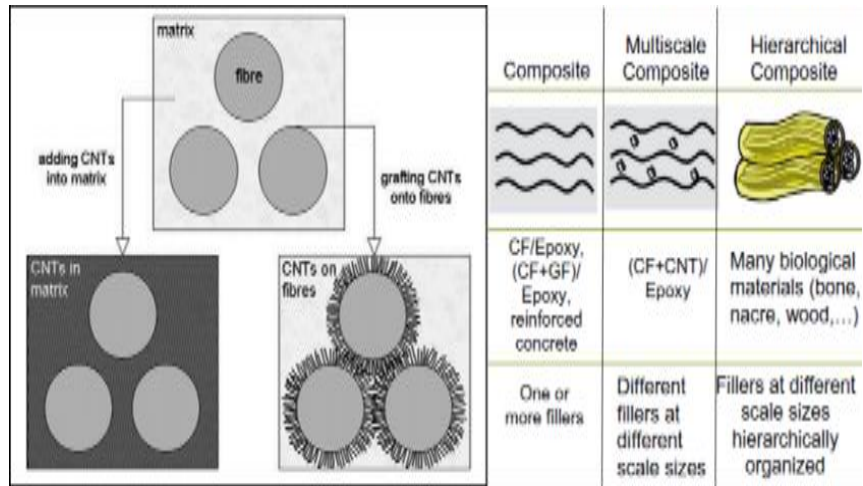
Φυσικά ιεραρχικά σύνθετα υλικά: a) ιεραρχική δομή οστού, b) ιεραρχική δομή μπαμπού. ¹⁷

Την τελευταία δεκαετία πολλές έρευνες επικεντρώνονται στην μελέτη και ανάπτυξη σύνθετων υλικών, τα οποία διαφέρουν από τα συμβατικά σύνθετα και ονομάζονται ιεραρχικά (υβριδικά ή πολλαπλών κλιμάκων ή νανοενισχυμένα σύνθετα). Η βασική διαφορά με τα συμβατικά σύνθετα έγκειται στο γεγονός ότι πέραν από την πρωτογενή ενίσχυση (π.χ. ίνα), στο σύνθετο υλικό ακολουθεί και μια δευτερογενής ενίσχυση, όπου στις περισσότερες περιπτώσεις είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα. Η ονομασία της ιεραρχικής δομής οφείλεται στο γεγονός ότι η πρωτογενής ενίσχυση είναι της τάξεως μικρο-κλίμακας (μm), ενώ η δευτερογενής ενίσχυση είναι της τάξεως νανο-κλίμακας (nm), δηλαδή ακολουθείται μια ιεραρχία ως προς το μέγεθος ενίσχυσης.

Η εναπόθεση CNTs στις επιφάνειες των ινών είναι μία αποτελεσματική μέθοδος για να βελτιώσει την επιφάνεια της ίνας, δημιουργώντας μία μηχανική σύνδεση και προσδίδοντας τοπική ακαμψία στη διεπιφάνεια ίνας-μήτρας. Ως συνέπεια, μπορούν να βελτιωθούν η μεταφορά τάσης και οι διεπιφανειακές ιδιότητες, λόγω των ειδικών νανοκλίμακας επιφανειών και των επιδράσεών τους στον όγκο και τις ιδιότητες του πολυμερούς. Σε σύγκριση με τις συμβατικές κρυσταλλικές ίνες, παρατηρείται βελτίωση της διεπιφάνειας ίνας-μήτρας, καθώς οι CNTs κατέχουν μικρότερες διαμέτρους, χαμηλότερη πυκνότητα, καλύτερη ευθυγράμμιση και μηχανικές ιδιότητες, μεγαλύτερη περιοχή ειδικής επιφάνειας και χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής, επομένως είναι περισσότερο ικανά να επηρεάζουν την περιβάλλουσα μήτρα στη νανοκλίμακα. Μία ακτινωτή νανοενίσχυση στις ίνες, εκτεινόμενη στην περιβάλλουσα μήτρα είναι πιθανό να σκληρύνει τη μήτρα και να παρέχει αυξανόμενη αντοχή στη διάτμηση για τη φόρτιση μέσω τριβής στις μικρο-κλίμακας ίνες. Αρχικώς αυτές οι επιδράσεις θα μπορούσαν να υποστηρίζουν τις ίνες ενάντια στο μικρο-λυσισμό, ο οποίος είναι ο βασικός τύπος αστοχίας του σύνθετου ενισχυμένου με ίνες, κάτω από καταστάσεις θλίψης [44].

Ο συνδυασμός των CNTs με συμβατικά ινοενισχυμένα σύνθετα πολυμερή, έχει κατορθωθεί κυρίως μέσω δύο διαφορετικών οδών: i) τη διασπορά των CNTs σε ολόκληρη την έκταση της μήτρας του σύνθετου ή την σύνδεση των CNTs απευθείας στις αρχικά ενισχυμένες ίνες, δηλαδή ιεραρχικά σύνθετα που βασίζονται σε νανοενισχυμένη μήτρα με CNTs, όπου η διαδικασία κατασκευής για αυτά τα νανοσύνθετα ενέχει διατμητική μίξη των CNTs σε σύστημα ρητίνης, ακολουθούμενο από μία συμβατική έγχυση/εμποτισμού της νανοτροποποιημένης ρητίνης στις αρχικές ίνες της ενισχύσεως, ii) ιεραρχικά σύνθετα βασισμένα σε CNTs με τροποποιημένες ίνες, καθώς η κατασκευή των ιεραρχικών συνθέτων μέσω του εμποτισμού των ενισχυμένων ινών με CNTs και των τροποποιημένων μητρών περιορίζεται από παράγοντες που σχετίζονται με το ιξώδες, με την εναπόθεση CNTs στις συμβατικές επιφάνειες ινών επιτρέπεται η παροχή υψηλότερων φορτίσεων των CNTs, δυνητικά με ένα ακτινωτό προσανατολισμό, ο οποίος αναμένεται να είναι βέλτιστος για εγκάρσια ενίσχυση. Αυτή η μέθοδος επίσης ελαττώνει το πρόβλημα των συσσωματωμάτων, που συνήθως παρατηρείται όταν τα CNTs ελεύθερα διασπείρονται σε μία μήτρα. Από την άλλη πλευρά, η εναπόθεση CNTs στον όγκο των ποσοτήτων των αρχικών ινών απαιτεί

διαδικασίες περαιτέρω ανάπτυξης, για την αρχική σύνθεση και την επακόλουθη δημιουργία των ιεραρχικών δομών [45].



Ενισχύσεις πολλαπλών κλιμάκων σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. ¹⁸

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Θερμοηλεκτρικά υλικά και εφαρμογές

3.1 Θερμοηλεκτρικό φαινόμενο-φαινόμενο Seebeck

Η θερμοηλεκτρική τεχνολογία, μια τεχνολογία φιλική στο περιβάλλον, προσελκύει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των πλεονεκτημάτων της και των πολλαπλών εφαρμογών της.

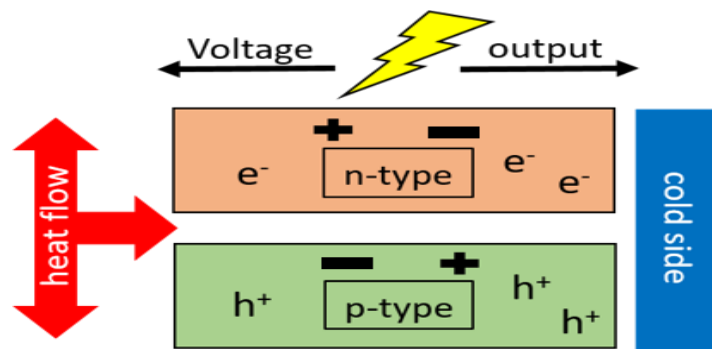
Το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο ή φαινόμενο Seebeck ανακαλύφθηκε το 1821 από τον Thomas Johann Seebeck, ο οποίος παρατήρησε ότι δημιουργώντας διαφορά θερμοκρασίας σε μία επαφή δύο ανόμοιων μετάλλων στα άκρα της επαφής εμφανίζεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό, ικανό να δώσει ροή ρεύματος σε κλειστό κύκλωμα. Ο ίδιος μάλιστα έκανε δοκιμές σε διάφορες διμεταλλικές επαφές και κατέγραψε τη συμπεριφορά τους, συσχετίζοντας τη με ένα συντελεστή που πήρε το όνομά του, συντελεστής Seebeck.

Ο συντελεστής Seebeck (Seebeck coefficient-S) γνωστός και ως θερμοηλεκτρική ισχύς (thermoelectric power-thermopower) ενός υλικού εκφράζει την επαγόμενη θερμοηλεκτρική τάση που εμφανίζεται κατά μήκος του υλικού αυτού, λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας που εμφανίζεται στα άκρα του. Οι μονάδες του συντελεστή Seebeck στο S.I. είναι V/K, αλλά πιο «βολική» μονάδα μέτρησης που συνήθως συναντάται και στην βιβλιογραφία είναι $\mu\text{V/K}$.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

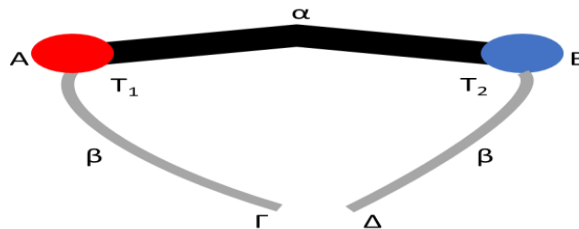
S: συντελεστής Seebeck [$\mu\text{V/K}$]

Ο συντελεστής Seebeck μπορεί να πάρει θετικές, αλλά και αρνητικές τιμές. Αρνητικός συντελεστής Seebeck παρατηρείται όταν υπάρχει πλεόνασμα αρνητικών φορέων στο υλικό δηλαδή ηλεκτρόνια, ενώ θετικός συντελεστής Seebeck παρατηρείται όταν υπάρχει πλεόνασμα θετικών φορέων δηλαδή οπές. Συνεπώς, αρνητικός συντελεστής Seebeck συνεπάγεται την ύπαρξη ημιαγωγού n τύπου (n-type semiconductor), ενώ θετικός συντελεστής συνεπάγεται την ύπαρξη ημιαγωγού p τύπου (p-type semiconductor) [46-48].



Θερμοηλεκτρικό φαινόμενο-συντελεστής Seebeck.

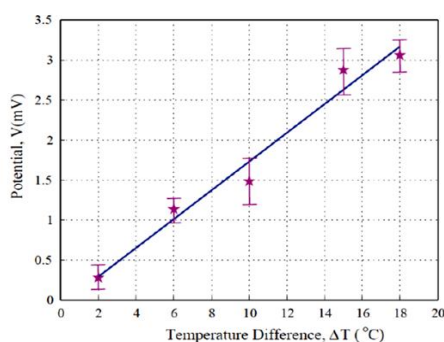
Το απλό ανοικτό κύκλωμα του σχήματος που ακολουθεί, παριστάνει ένα θερμοζεύγος. Οι κλάδοι του α και β, αποτελούνται από διαφορετικά ημιαγωγικά υλικά. Στην περίπτωση που οι επαφές Α και Β διατηρούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες $T_1 > T_2$ (T_H και T_C), ενώ στα άκρα Γ και Δ εμφανίζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη $E_{\alpha\beta}$.



Σχηματική απεικόνιση απλού θερμοζεύγους.

Το φαινόμενο αυτό (φαινόμενο Seebeck) και η σταθερά αναλογίας $S_{\alpha\beta} = \Delta E_{\alpha\beta} / \Delta T$, εκφράζει την διαφορά των απόλυτων συντελεστών Seebeck του κάθε υλικού $S_{\alpha\beta} = S_{\alpha} - S_{\beta}$. Η ιδιότητα αυτή του θερμοζεύγους χρησιμοποιείται ευρέως για την μέτρηση θερμοκρασίας.

Για μικρές θερμοκρασιακές διαφορές, η σχέση είναι γραμμική $E_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta}(T_1 - T_2)$. Το πρόσημο του $S_{\alpha\beta}$ είναι θετικό αν η $E_{\alpha\beta}$ όταν το κύκλωμα κλείσει, προκαλεί ρεύμα δεξιόστροφης φοράς.



Γραμμική συμπεριφορά συντελεστή Seebeck. ¹⁹

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως ημιαγωγοί. Οι αυξημένες απαιτήσεις των εφαρμογών οδηγούν την έρευνα στη συνεχή αναζήτηση νέων και βελτιωμένων υλικών. Έτσι, η μελέτη των θερμοηλεκτρικών υλικών αποτελεί πλέον σύγχρονο αντικείμενο σε θέματα έρευνας και τεχνολογίας προηγμένων υλικών σε παγκόσμιο επίπεδο, επειδή ακριβώς σχετίζεται άμεσα με την παραγωγή ενέργειας [49].

Material	Seebeck coefficient relative to platinum (μV/K)
Selenium	900
Tellurium	500
Silicon	440
Germanium	330
Antimony	47
Nichrome	25
Molybdenum	10
Cadmium, tungsten	7.5
Gold, silver, copper	6.5
Rhodium	6.0
Tantalum	4.5
Lead	4.0
Aluminium	3.5
Carbon	3.0
Mercury	0.6
Platinum	0 (definition)
Sodium	-2.0
Potassium	-9.0
Nickel	-15
Constantan	-35
Bismuth	-72

Συντελεστές Seebeck διαφόρων χημικών στοιχείων. ²⁰

Η χρησιμότητα ενός υλικού για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές καθορίζεται από τον συντελεστή της θερμοηλεκτρικής απόδοσης ZT. Σύμφωνα με τον ορισμό της θερμοηλεκτρικής απόδοσης των υλικών ZT, διακρίνονται οι εξής τρόποι προσέγγισης με σκοπό τη μεγιστοποίηση αυτού του όρου:

- μείωση της θερμικής αγωγιμότητας (k)
- αύξηση του συντελεστή Seebeck (S)
- αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ)

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2}{k} \cdot T = \frac{PF}{k} \cdot T$$

ZT: θερμοηλεκτρική απόδοση [-]

k: θερμική αγωγιμότητα [W/(K·m)]

T: απόλυτη θερμοκρασία [K]

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ) είναι το αποτέλεσμα κίνησης φορέων (π.χ. ηλεκτρονίων ή οπών) και χαρακτηρίζεται από τη συγκέντρωση φορέων (n) και από την κινητικότητα των φορέων (μ), ενώ εκφράζεται και ως $\sigma = ne\mu$. Ο συντελεστής Seebeck αποτελεί μια θεμελιώδη ηλεκτρονιακή ιδιότητα και ουσιαστικά εκφράζει την εντροπία των φορέων κάθε υλικού.

Η θερμική αγωγιμότητα (k) αποτελεί και αυτή ιδιότητα του κάθε υλικού να άγει τη θερμότητα και μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο Fourier για τη μεταφορά θερμότητας. Η μεταφορά θερμότητας συμβαίνει με μικρότερο ρυθμό σε υλικά με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα που βρίσκουν εφαρμογές ως θερμοκοιτίδες, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τα υλικά υψηλής θερμικής αγωγιμότητας.

Τα τελευταία χρόνια γίνονται πολλές προσπάθειες βελτίωσης των ήδη υπαρχόντων υλικών, αλλά και εύρεσης νέων υλικών που φαίνονται πολλά υποσχόμενα για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές. Οι πιο συχνά απαντώμενες διαδικασίες προσέγγισης αυτού του προβλήματος είναι εστιασμένες αρχικά στην μείωση της θερμικής αγωγιμότητας των υλικών, με παράλληλη προσπάθεια διατήρησης αν όχι να βελτίωσης των άλλων ιδιοτήτων. Από την άλλη, συμπεριλαμβάνεται στην προσπάθεια βελτιστοποίησης η αύξηση του παράγοντα ισχύος των υλικών μέσω της εισαγωγής προσμίξεων ή τη βελτίωση των συνθηκών ανάπτυξης.

$$PF = \sigma \cdot S^2$$

PF: συντελεστής ισχύος [($\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$)]

σ : ηλεκτρική αγωγιμότητα [S/m]

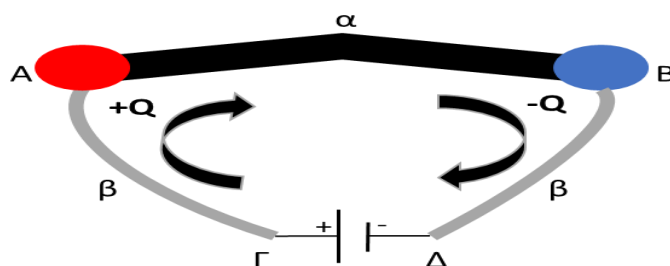
S: συντελεστής Seebeck [$\mu\text{V}/\text{K}$]

Μειονέκτημα της θερμοηλεκτρικής μετατροπής ενέργειας αποτελεί η χαμηλή απόδοση (επί του παρόντος λιγότερο από 10%). Η ανάπτυξη των υλικών που είναι σε θέση να λειτουργούν σε υψηλότερες διαβαθμίσεις θερμοκρασίας και μπορούν να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, χωρίς την αγωγή θερμότητας κάτι που μέχρι πρόσφατα ήταν απαγορευτικό, δύναται να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης. Οι ερευνητές, βασιζόμενοι στο γεγονός ότι στα συμβατικά υλικά τριών διαστάσεων είναι αδύνατη η ταυτόχρονη αύξηση του συντελεστή ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ) και η μείωση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (k), λόγω του νόμου των Wiedemann-Franz, στράφηκαν στα υλικά με λιγότερες από τρεις διαστάσεις. Η διαφορετική κατανομή της πυκνότητας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων, αλλά και ο αυξημένος αριθμός των σκεδαστικών επιφανειών που παρατηρούνται στις δομές με υλικά χαμηλών διαστάσεων παρέχουν μεγαλύτερο συντελεστή θερμοηλεκτρικής απόδοσης ZT. Οι δομές στις οποίες εφαρμόζονται τα υλικά με λιγότερες από τρεις διαστάσεις με στόχο την αύξηση του δείκτη ZT είναι: i) περιοδικές διατάξεις διδιάστατων δομών (thin films), ii) περιοδικές διατάξεις κβαντικών τελειών και στρωμάτων θερμοηλεκτρικού υλικού (QDSL-quantum dot superlattice), iii) νανοκαλώδια με στόχο τη μετατροπή ενός ημιμέταλλου σε ημιαγωγό, iv) δομές που συμπεριφέρονται ως ενεργειακά φίλτρα και v) νανوسύνθετα υλικά που προέκυψαν μετά από την παρατήρηση ορισμένων ερευνητών, ότι οι περιοδικές δομές δεν είναι απαραίτητες για τη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας σε ημιαγωγό [50-52].

3.2 Φαινόμενο Peltier και φαινόμενο Thompson

Το 1834 ο Jean Charles A. Peltier ασχολήθηκε με την αντιστροφή του φαινομένου Seebeck, δηλαδή παρέχοντας ηλεκτρική ισχύ σε διμεταλλική επαφή, θέρμαινε ή έψυχε μια πλευρά της, ανάλογα με την πολικότητα της σύνδεσης.

Αν στα σημεία Γ και Δ του θερμοζεύγους προστεθεί μια πηγή ΗΕΔ, ώστε να δημιουργηθεί ένα ρεύμα εντάσεως I , τότε ένα ποσό θερμότητας Q απάγεται (στη μονάδα του χρόνου) από την επαφή Α, ενώ αντίστοιχα το ίδιο ποσό απορροφάται από την επαφή Β. Το αποτέλεσμα είναι η θέρμανση της επαφής Α και η ψύξη της επαφής Β. Το φαινόμενο αυτό, που είναι ουσιαστικά αντίστροφο του φαινομένου Seebeck, ονομάζεται φαινόμενο Peltier. Ο λόγος $\pi_{\alpha\beta}=Q/I$, όπου $\pi_{\alpha\beta}=\pi_{\alpha}+\pi_{\beta}$, ονομάζεται συντελεστής Peltier ή ακριβέστερα αθροιστικός συντελεστής Peltier $\pi_{\alpha\beta}$, επειδή εκφράζει το άθροισμα των απόλυτων συντελεστών Peltier των δυο υλικών. Το πρόσημο του $\pi_{\alpha\beta}$ είναι θετικό όταν για την δεξιόστροφη φορά της έντασης η επαφή Α θερμαίνεται, ενώ η Β ψύχεται και μετράται σε W/A ή σε V [53,54].



Σχηματική απεικόνιση φαινομένου Peltier.

Το 1854 ο φυσικομαθηματικός και μηχανικός, William Thomson γνωστός και ως Kelvin συσχέτισε τα δύο παραπάνω φαινόμενα, καθώς προέβλεψε και ακόμα ένα. Το φαινόμενο Thomson, κατά το οποίο παρατηρείται παραγωγή ή απορρόφηση θερμότητας κατά τη ροή ρεύματος μέσα από ένα υλικό με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία κατά μήκος της ροής. Τα ποσά της θερμότητας μάλιστα είναι ανάλογα της τιμής του ρεύματος, αλλά και της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Στο φαινόμενο αυτό, κατά τη διέλευση ρεύματος μέσα από ένα ομογενές αγώγιμο υλικό με σταθερή θερμοκρασιακή διαβάθμιση, παράγεται ή απορροφάται θερμότητα. Για μικρές θερμοκρασιακές διαφορές είναι $Q=\beta/\Delta T$.

Η σταθερά β ονομάζεται συντελεστής Thomson και όπως ο συντελεστής Seebeck, μετράται σε V/K. Το φαινόμενο Thomson έχει μικρή επίδραση στις θερμοηλεκτρικές διατάξεις, ωστόσο πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη όταν χρειάζονται λεπτομερείς υπολογισμοί [55-57].

3.3 Θερμοηλεκτρικές γεννήτριες-TEGs

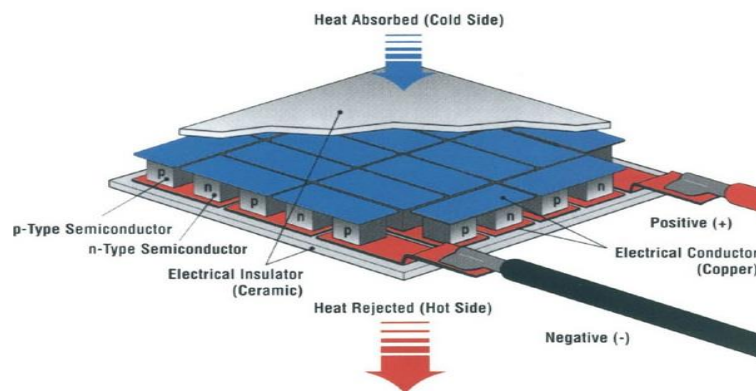
Τα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα βρίσκουν πρακτικές εφαρμογές στη μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική ή στη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για τη μετακίνηση θερμότητας. Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες (Thermoelectric Element Generators-TEGs) είναι στερεάς κατάστασης πηγές ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ οι θερμοηλεκτρικοί ψύκτες (Thermoelectric Element Coolers-TECs) είναι στερεάς κατάστασης αντλίες θερμότητας.

Οι θερμοηλεκτρικές διατάξεις είναι διατάξεις στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιούνται σε ολοένα και μεγαλύτερο αριθμό εφαρμογών, κυρίως σε εξειδικευμένες εφαρμογές ψύξης, αλλά και σε γεννήτριες παραγωγής ρεύματος, λόγω της ικανότητας τους να μετατρέπουν την θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική και το αντίστροφο. Με δεδομένη την επιτακτική ανάγκη για εναλλακτικές μορφές ενέργειας, οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες παραγωγής ισχύος υπόσχονται σημαντικότερες εφαρμογές όσον αφορά την μετατροπή της συνήθως χαμένης θερμικής ενέργειας (π.χ. εξατμίσεις αυτοκινήτων) σε ηλεκτρική ενέργεια.

Τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι θερμοηλεκτρικές συσκευές σε εφαρμογές παραγωγής ισχύος ή ψύξης, σε σχέση με άλλα συμβατικά συστήματα είναι πραγματικά σημαντικά:

- αξιοποιούν τη "χαμένη" θερμότητα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
- έχουν μηδενική εκπομπή ρύπων
- δεν έχουν κινητά μέρη
- έχουν εξαιρετικά μεγάλο χρόνο ζωής (στα διαστημόπλοια Voyager 1 και 2 η πηγή ενέργειας προέρχεται από θερμοηλεκτρική συσκευή, η οποία λειτουργεί από το 1977 και στέλνει σήματα έως και σήμερα) [58].

Η λειτουργία των θερμοηλεκτρικών διατάξεων στηρίζεται στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο ή το συνδυασμένο φαινόμενο Seebeck-Peltier, που είναι η απευθείας μετατροπή διαφορών θερμοκρασίας σε ηλεκτρική τάση. Το φαινόμενο Seebeck-Peltier είναι αντιστρέψιμο. Αυτό σημαίνει ότι αν κάποια διαφορά θερμοκρασίας δημιουργήσει μια διαφορά δυναμικού, τότε μια διαφορά δυναμικού μπορεί να προκαλέσει διαφορά θερμοκρασίας.



Τυπική εμπορική συστοιχία θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. ²¹

Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες βάση των υλικών που τις αποτελούν διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες και βρίσκουν εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιακών απαιτήσεων, όπως για την ενεργοποίηση αισθητήρων σε ένα εύρος γύρω στους 85°C και τυποποιημένες για διάφορες εμπορικές εφαρμογές με εύρος λειτουργίας μέχρι τους 250°C. Ακόμη, για εφαρμογές ανάκτησης θερμικών απωλειών (π.χ. στην αυτοκινητοβιομηχανία) το θερμοκρασιακό εύρος φτάνει τους 500°C, ενώ υπάρχουν θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που εκμεταλλεύονται τις θερμικές απώλειες της πυρηνικής ενέργειας με εύρος λειτουργίας μέχρι τους 1025°C [59,60].

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Υλικά και εξοπλισμός

4.1 Εισαγωγή

Στόχος της εργασίας διπλώματος ειδίκευσης ήταν η προσπάθεια για βελτιστοποίηση της θερμοηλεκτρικής απόκρισης εποξειδικής μήτρας ενισχυμένων με ίνες άνθρακα προηγμένων σύνθετων υλικών. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και δοκιμές για την επιτυχή κατασκευή συσκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μικρής κλίμακας, εκμεταλλευόμενη θερμοκρασιακές διαφορές. Για τους παραπάνω λόγους συναρμολογήθηκε ιδιοδιάταξη για την επίτευξη θερμοηλεκτρικών μετρήσεων και μελέτη συγκεκριμένων γραφιτικών υλικών ως προς τη θερμοηλεκτρική τους απόκριση.

4.2 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Οι ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι M40 unsized, M40B sized υψηλού μέτρου ελαστικότητας PAN fibers-12K (Torayca) 2.74GPa και μέτρο ελαστικότητας 392GPa, οι M40J PAN fibers-12K (Torayca) με αντοχή σε εφελκυσμό 4.41GPa και μέτρο ελαστικότητας 377GPa και οι A-38 PAN fibers-6K (Aksaca) με αντοχή σε εφελκυσμό 3.8GPa και μέτρο ελαστικότητας 240GPa.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος που μελετήθηκαν παρήχθησαν από την εταιρεία Glonatech.

Το ύφασμα ενίσχυσης άνθρακα ήταν μονοδιεύθυνης πλέξης (UD-unidirectional/plain weave-50cm width), κατανάλωση ρητίνης 218g/m² με πάχος στρώσης 0.235mm και προμηθεύτηκε από την r-g.de/Kohlegewebe.

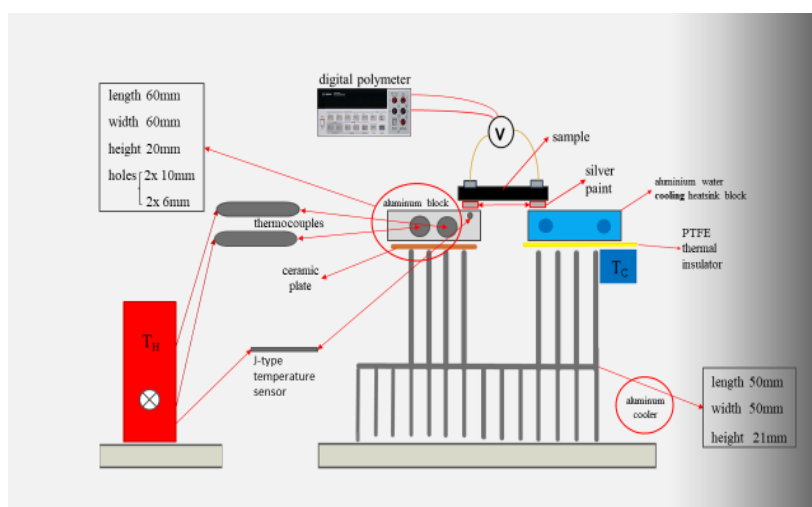
Για την κατασκευή της μήτρας των υπό εξέταση δοκιμών χρησιμοποιήθηκε σύστημα σε αναλογία 100:38 εποξικής ρητίνης χαμηλού ιξώδους 2 συστατικών Araldite LY-5052/Aradur LY-5052 (σκληρυντής) της εταιρείας παραγωγής χημικών προϊόντων Huntsman.

Για τη δημιουργία ωμικών επαφών και μεταλλικών διασυνδέσεων επιλέχθηκε αγωγήμη βαφή (Ag paint 25g) της εταιρείας Agar Scientific.

Ως υπόστρωμα, αλλά και ως προστασία του ηλεκτρονικού κυκλώματος της συσκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας χρησιμοποιήθηκε ανθεκτικό φιλμ πολυαμιδίου (Kapton heat tape 50mmx30m) της εταιρείας DuPont, που εγγυάται καλή πρόσφυση και αγωγιμότητα στη θερμοκρασία. ενώ αντέχει σε θερμοκρασιακό εύρος από -267°C έως 400°C .

4.3 Κατασκευή διάταξης θερμοηλεκτρικών μετρήσεων και εξοπλισμός

Για την πραγματοποίηση των θερμοηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ιδιοκατασκευή μέτρησης θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων, η οποία σχεδιάστηκε και προσαρμόστηκε για τις ανάγκες της συγκεκριμένης έρευνας, αξιοποιώντας ταυτόχρονα και τον παρακάτω εργαστηριακό εξοπλισμό (**Εικόνα 1**).



Εικόνα 1. Γραφική αναπαράσταση σχεδιασμού της μετρητικής διάταξης.

Αναλυτικότερα, έγινε χρήση συσκευής συστήματος ελέγχου θερμοκρασίας (DETA-SCOPE) από την ADVISE, που φέρει 2 θερμοζεύγη τύπου K για την επίτευξη των επιθυμητών θερμοκρασιών με προσαρμοσμένο αισθητήρα J type (thermocouple temperature sensor with male connector) για τη διατήρηση των επιθυμητών θερμοκρασιών στη θερμή πλευρά (T_H) της διάταξης. Στη ψυχρή πλευρά (T_C), η διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας γινόταν με υποβοήθηση συστήματος υδρόψυξης.

Η θερμοκρασιακή επιφάνεια των block αλουμινίου και των δοκιμίων στις πλευρές T_H και T_C ελέγχονταν με χρήση θερμομέτρου υπέρυθρης ακτινοβολίας OS-VIR50 Dual Laser Video IR Video Thermometer της εταιρείας OMEGA.

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση πολυμέτρου Agilent34401A6½DigitMultimeter και φορητού πολυμέτρου Fluke 179 Handheld Digital Multimeter.



Εικόνα 2. Διάταξη θερμοηλεκτρικών μετρήσεων και εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε.

Η συλλογή των φασμάτων Raman συντελέστηκε μέσω του συνεστιακού συστήματος μικροσκοπίας Raman, Labram HR micro-Raman της εταιρείας Horiba (**Εικόνα 3**). Ένα σημαντικό μέρος της οργανολογίας αποτελεί η συνδεδεμένη κάμερα CCD (Charged Coupled Device) της Synapse της οποίας κύρια λειτουργία είναι η μελέτη κινήσεως ηλεκτρικών φορτίων, παρέχοντας τη δυνατότητα δισδιάστατης καθώς και τρισδιάστατης χαρτογράφησης (2-D και 3-D mapping). Επιπρόσθετα, στην οργανολογία συμπεριλαμβάνονται ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της Olympus

μοντέλο 5RE-2 με φακούς για δυνατότητα μεγενθύνσεων (x10 και x100) και με Long Working Distance (LWD) x50. Ο ορισμός των παραμέτρων της φασματοσκοπικής μελέτης έγινε με τη χρήση του λογισμικού LabSpec 5.



Εικόνα 3. Διάταξη συστήματος φασματοσκοπίας Raman.

Για τις μηχανικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε μηχανή Universal Testing Machine της JINAN TESTING EQUIPMENT IE CORPORATION (**Εικόνα 4**) που φέρει το λογισμικό MaxTest, ικανή για μετρήσεις εφελκυσμού, θλίψης και κάμψης, εξοπλισμένη με δυναμοκελί (load cell) 100kN.



Εικόνα 4. Μηχανή Universal Testing Machine.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

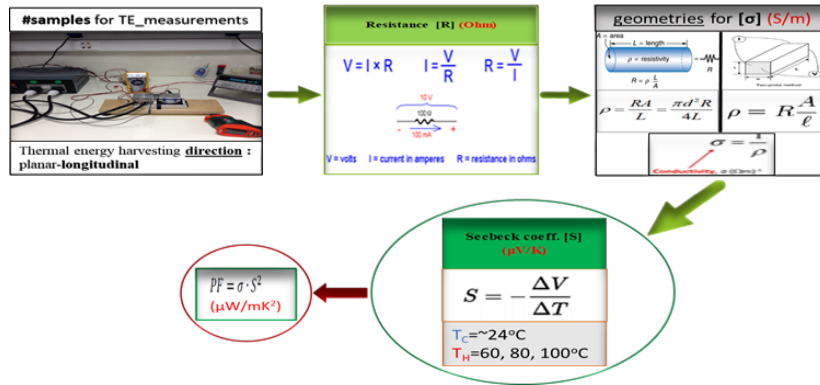
Περιγραφή πειραματικής πορείας

5.1 Εισαγωγή

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από δύο στάδια, το πρώτο αναφέρεται στη μελέτη της θερμοηλεκτρικής απόκρισης γραφιτικών δομών ενίσχυσης σε διαφορετικές κλίμακες. Στη συνέχεια, σε δεύτερο στάδιο επιτυγχάνεται κατασκευή πρότυπης θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και πραγματοποιείται ενσωμάτωση και μελέτη αυτής της λειτουργικότητας σε δομή προηγμένου σύνθετου υλικού.

Ακολουθεί η επιγραμματική αναφορά ολόκληρης της πειραματικής διαδικασίας:

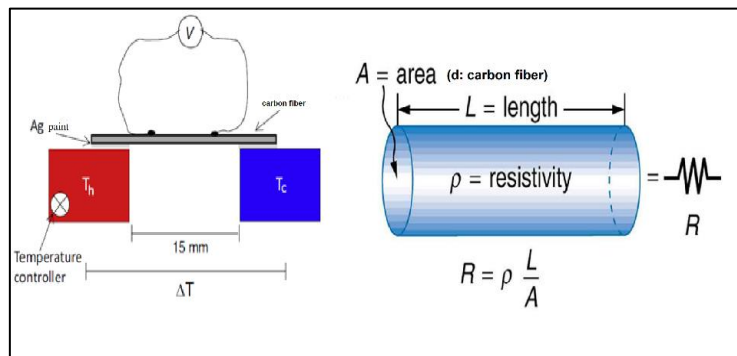
- μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης-SEM έγινε υπολογισμός διαμέτρων των ιών άνθρακα
- χρήση φασματοσκοπίας Raman για τη δομική μελέτη και ποιοτική εκτίμηση διαφόρων ιών άνθρακα
- πραγματοποίηση ηλεκτρικών και θερμοηλεκτρικών μετρήσεων γραφιτικών υλικών, 5 κατηγοριών ιών άνθρακα και 4 κατηγορίες τροποποιημένων μελανιών νανοσωλήνων άνθρακα (**Εικόνα 5**)
- διερεύνηση τρόπων διασυνδέσεων και θερμοηλεκτρικής απόκρισης διαφόρων θερμοζεύγων ιών άνθρακα
- κατασκευή εύκαμπτων ‘συσκευών’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και παρακολούθηση των αποδοσεών τους
- ενσωμάτωση ‘συσκευής’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε προηγμένα δομικά σύνθετα υλικά και μετρήσεις των επαγόμενων θερμοηλεκτρικών τάσεων
- μηχανικές δοκιμές κάμψης τριών σημείων για τη μελέτη της δομικής ακεραιότητας της προτεινόμενης σύνθετης πολυλειτουργικής δομής.



Εικόνα 5. Γράφημα περιγραφής θερμοηλεκτρικών μετρήσεων και υπολογισμών.

5.2 Μελέτη θερμοηλεκτρικής απόκρισης ινών άνθρακα

Αρχικά, μελετήθηκαν σε επίπεδο μονής ίνας μήκους 25mm που ξεχωρήστηκε από δεσμίδες ινών άνθρακα για την κάθε κατηγορία, ώστε να επιτευχθούν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης (R) σε δείγματα δεδομένης γεωμετρίας και αφορούν την τεχνική «δύο επαφών». Η απόσταση μεταξύ των 2 ηλεκτροδίων καθορίζεται από το μήκος της ίνας και είναι αυτή που χρησιμοποιείται για τους υπολογισμούς ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ), ώστε να εξασφαλίζεται το ομογενές ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του δείματος-ίνας (οι επαφές της μετρούμενης τάσης είναι σημειακές), ενώ όλες οι επαφές παρουσιάζουν ωμική συμπεριφορά (γραμμική μεταβολή τάσης-έντασης). Στη συνέχεια, ελήφθησαν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις (σε 5 δοκίμια για την κάθε μία από τις 5 κατηγορίες) DC διαφοράς δυναμικού, λόγω δημιουργίας θερμοηλεκτρικού φαινομένου (Εικόνα 6).



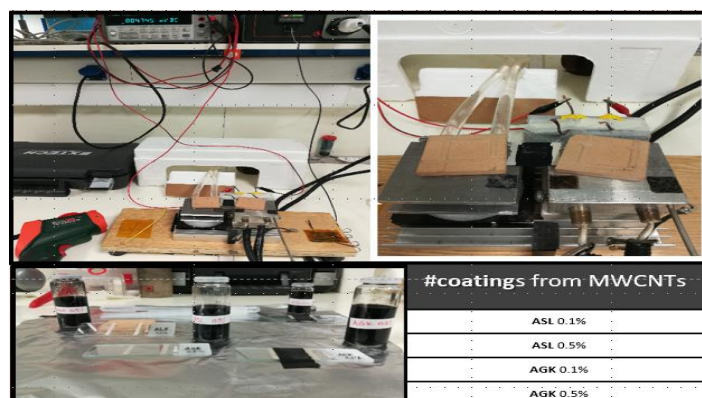
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση μέτρησης θερμοηλεκτρικής απόδοσης ίνας άνθρακα.

5.3 Εξέταση θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων μελανιών νανοσωλήνων άνθρακα

Σε γυάλινα υποστρώματα (quartz glass slides) τα οποία είχαν προθερμανθεί σε hot plate στους 50°C εναποτέθηκαν τα μελάνια από την κάθε κατηγορία οξειδωμένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος. Για το κάθε δοκίμιο που ετοιμάστηκε, πάνω σε περιορισμένο γεωμετρικά χώρο που οριζόταν από 2 ωμικές επαφές που δημιουργήθηκαν με Ag paint, έγινε η επίστρωση (coating) των νανοσωλήνων άνθρακα που εξετάστηκαν ως προς τις ηλεκτρικές και θερμοηλεκτρικές τους ιδιότητες.

Τα αιωρήματα που χρησιμοποιήθηκαν για να μετρηθούν παρασκευάστηκαν με υγρή μέθοδο χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα σε μίγμα οξέων (αποτελούμενο από τρία μέρη θεικού οξέος καθαρότητας 95-97% και ένα μέρος νιτρικού οξέος καθαρότητας >65%) και νερό. Πιο συγκεκριμένα, για την κατηγορία ASL (1gr MWCNTs/120ml μίγματος οξέων και μαγνητική ανάδευση για 6h) τα παραχθέντα μελάνια προστέθηκαν σε γυάλινα δοχεία με απεσταγμένο νερό σε ποσοστά 0.1% και 0.5% κ.β. νερού, ενώ αντίστοιχα για την κατηγορία AGK (1gr MWCNTs/400ml μίγματος οξέων και υπερήχηση για 3h) ακολουθήθηκε η ίδια πορεία.

Αρχικά, μετρήθηκαν οι αντιστάσεις (R) σε δείγματα δεδομένης γεωμετρίας και αφορούν την τεχνική «δύο επαφών», για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών αγωγημοτήτων (σ) και ακολούθως πραγματοποιήθηκαν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις (σε 3 δοκίμια για την κάθε μία από τις 4 κατηγορίες) DC διαφοράς δυναμικού, λόγω δημιουργίας θερμοηλεκτρικού φαινομένου (**Εικόνα 7**).

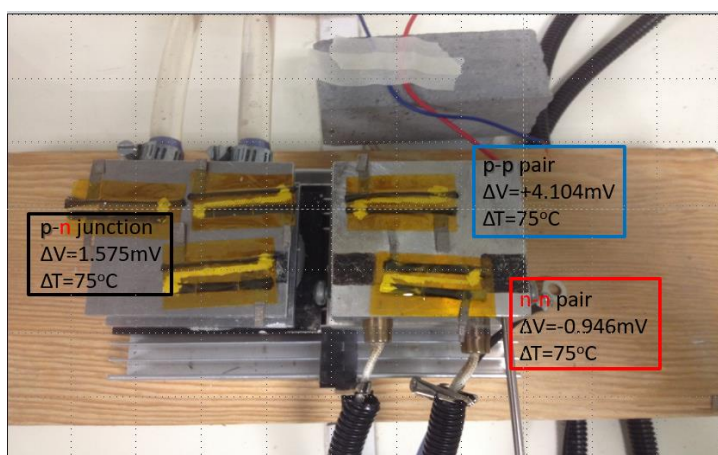


Εικόνα 7. Θερμοηλεκτρικές μετρήσεις οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα.

5.4 Κατασκευή πρότυπης-εύκαμπτης ‘συσκευής’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας

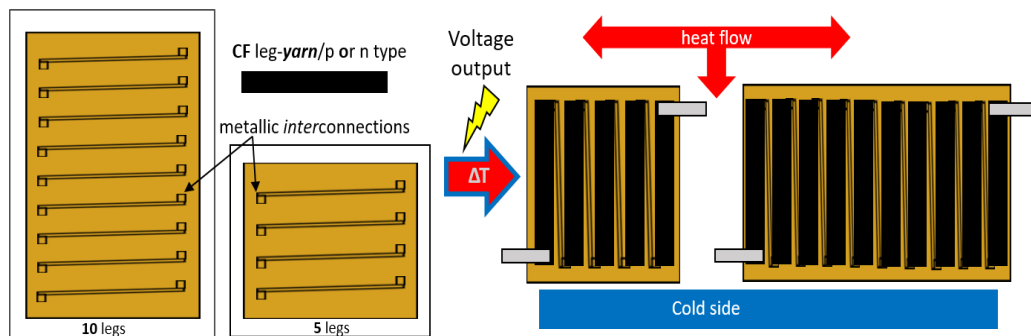
Μετά την ενδελεχή εξέταση των θερμοηλεκτρικών αποκρίσεων των ιών άνθρακα πραγματοποιήθηκε προσπάθεια διερεύνησης της συμπεριφοράς των δεσμίδων ως θερμοηλεκτρικά στοιχεία. Ειδικότερα, δοκιμάστηκε σύνδεση ξεχωριστών δεσμίδων ιών άνθρακα με χρήση μεταλλικών επαφών (**Εικόνα 8**), με σκοπό την επίτευξη δημιουργίας ηλεκτρικού κυκλώματος, στο οποίο θα αθροίζονται οι ηλεκτρικές αντιστάσεις αλλά και οι παραγόμενες διαφορές δυναμικού, εξαιτίας της ύπαρξης θερμοηλεκτρικού φαινομένου.

Λεπτομερέστερα, όσο αναφορά το κατασκευαστικό κομμάτι της εύκαμπτης συσκευής, αρχικά με τη βοήθεια ειδικά σχεδιασμένων και κομμένων μασκών από πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση των μεταλλικών επαφών (δοκιμάστηκε δημιουργία επαφών με Ag paint και με απομονωμένο σύρμα χαλκού διαμέτρου κοντά στα 40 μ m) πάνω σε ανθεκτικό φιλμ πολυαμιδίου (Karton heat tape). Έπειτα, γινόταν τοποθέτηση των θερμοηλεκτρικών στοιχείων (δεσμίδες ιών άνθρακα για TEG 5 και 10 θερμοστοιχείων) και του άνω φιλμ προστασίας πολυαμιδίου για το σχεδιασμό θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Τέλος, στις 2 πλευρές της εύκαμπτης συσκευής κατά μήκους συγκομιδής θερμοηλεκτρικής ενέργειας τοποθετούνταν εξωτερικά μεταλλικά ηλεκτρόδια για τις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις DC διαφοράς δυναμικού, λόγω ανάπτυξης θερμοηλεκτρικού φαινομένου (**Εικόνα 9**).



Εικόνα 8. Συνδεσμολογία θερμοστοιχείων που εξετάστηκαν.

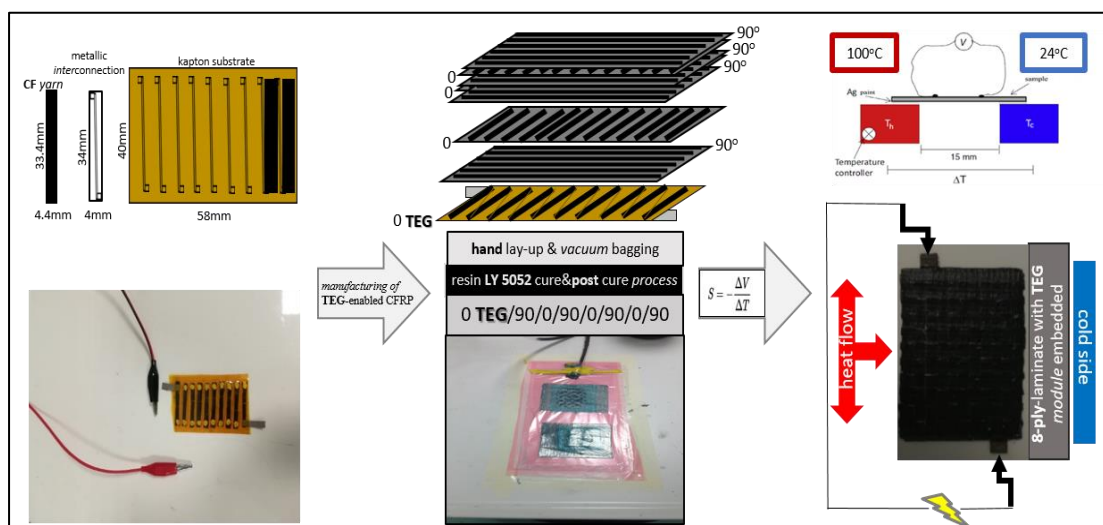
Επίσης, γίνονται έλεγχος συνέχειας (continuity) του κυκλώματος της παραχθείσας κάθε φορά συσκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και παρακολούθηση της λήψης αθροιστικά των αντιστάσεων του κάθε θερμοστοιχείου αυτής.



Εικόνα 9. Γραφική αναπαράσταση προτεινόμενης εύκαμπτης θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

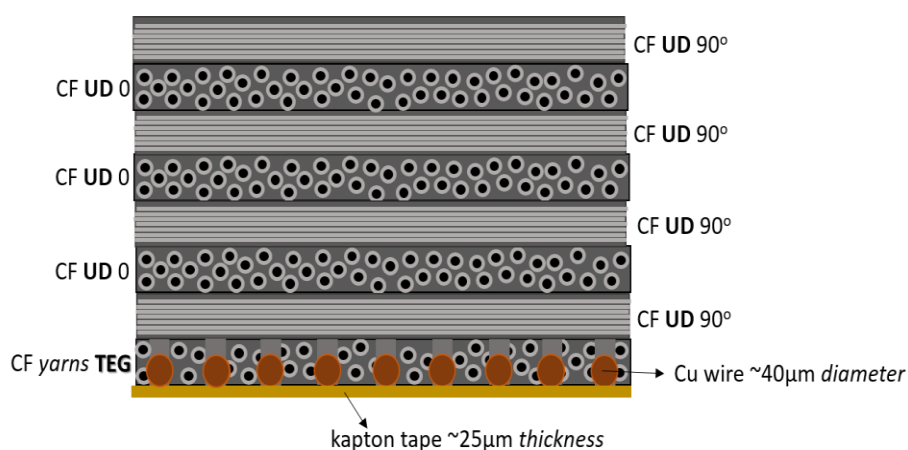
5.5 Κατασκευή δομικής ‘συσκευής’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας-TEG

Στο επόμενο και τελευταίο κατασκευαστικό στάδιο πραγματοποιήθηκε η ενσωμάτωση της πρότυπης θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που εκμεταλλεύεται ως θερμοστοιχεία τις δεσμίδες ινών άνθρακα, οι οποίες λειτουργούν ταυτόχρονα και ως η ομογενής φάση ενίσχυσης, σε προηγμένο δομικό σύνθετο (Εικόνα 10).



Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση κατασκευής προτεινόμενης πολυλειτουργικής δομής.

Πιο συγκεκριμένα, με τη βοήθεια των μασκών PMMA πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση των μεταλλικών επαφών από απομονωμένα σύρματα χαλκού μικρής διαμέτρου πάνω σε φιλμ Kapton. Στη συνέχεια, γινόταν τοποθέτηση των δεσμίδων ινών άνθρακα (για TEG 10 θερμοστοιχείων) και στην αρχή και το τέλος της συσκευής κατά μήκους συγκομιδής θερμοηλεκτρικής ενέργειας τοποθετούνταν εξωτερικά μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού. Αμέσως μετά, γινόταν προετοιμασία του συστήματος ρητίνης-σκληρυντή, ώστε τα κατάλληλα κομμένα πανιά άνθρακα UD να εμποτιστούν χρησιμοποιώντας την τεχνική επίστρωσης με το χέρι υποβοηθούμενη από κενό (vacuum assisted hand-lay up) για την παραγωγή των πολύστρωτου δοκιμίων 8 στρώσεων διαστρωμάτωσης cross ply (0/90°). Τέλος, ακολουθείται η τυπική διαδικασία πολυμερισμού (~24°C για 25h) και μεταπολυμερισμού (100°C για 4h) που προτείνεται από τον κατασκευαστή της εποξειδικής μήτρας.



Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση σε τομή της προτεινόμενης πολυλειτουργικής δομής με προσαρμοσμένη θερμοηλεκτρική γεννήτρια.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Ανάλυση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων

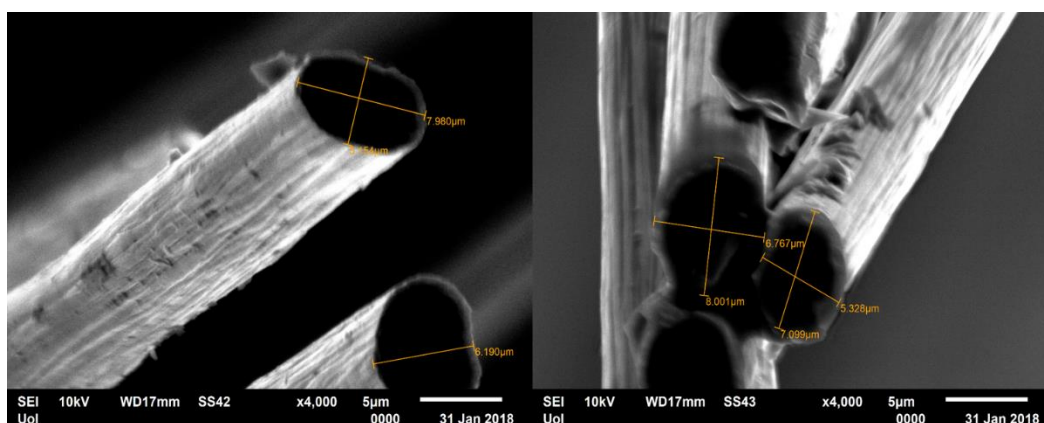
Γ1. Θερμοηλεκτρική συμπεριφορά των γραφιτικών δομών που μελετήθηκαν

Γ.1.1 SEM για τον υπολογισμό διαμέτρων ινών ανθρακα

Τα όρια ανάλυσης που παρέχονται από ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι περιορισμένα και καθορίζονται από το μήκος κύματος του φωτός το οποίο είναι περίπου 0.5 μm . Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως $\times 1000$ και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του 1930 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του $\times 10,000$. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο, όμως χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως για να εξετάσει αντικείμενα στη νανοκλίμακα. Τα ηλεκτρόνια, λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλοεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες

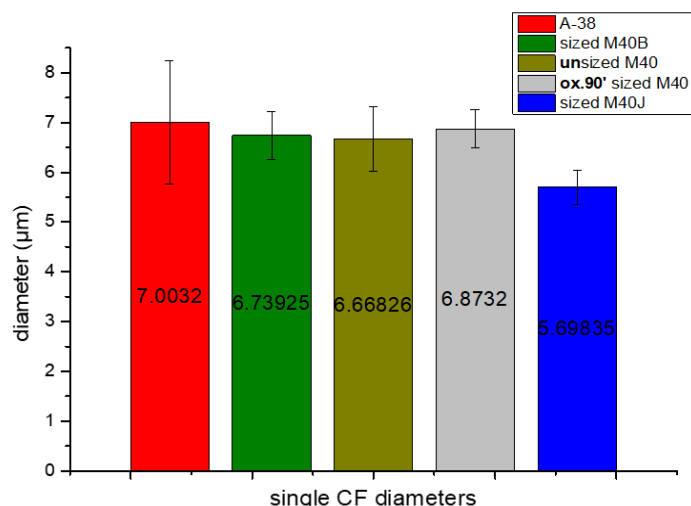
που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να επιτευχθεί ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελεί για όλους τους παραπάνω λόγους απαραίτητο εργαλείο για την κατανόηση της σχέσης μικροδομής και ιδιοτήτων των ινών. Δεν υπάρχει βασική διαφορά μεταξύ των ινών που χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν ενισχυτικά υφάσματα από σύνθετα και αυτών που χρησιμοποιούνται αυτόνομα ως ενισχυτικά υλικά, αφού η χρήση των ινών καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τις ιδιότητές τους. Επιπλέον, τα σύγχρονα συστήματα SEM διαθέτουν την ικανότητα να μετρούν αυτόματα την απόσταση μεταξύ δύο επιλεγμένων σημείων της εικόνας, απλοποιώντας κατά πολύ την διαδικασία μέτρησης. Όταν χρησιμοποιείται το SEM για την μέτρηση διαστάσεων αγωγίμων ινών, όπως είναι οι ανθρακικές, δεν είναι απαραίτητη η πρακτική της επικάλυψης των ως προς εξέταση ινών με ένα αγωγίμο στρώμα (π.χ. Au, Pd) [61].



Εικόνα 12. Φωτογραφίες SEM για τον καθορισμό διαμέτρων ινών άνθρακα που μελετήθηκαν.

Για τη συγκεκριμένη μελέτη, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έγινε μορφολογική αξιολόγηση και καθορισμός των διαμέτρων από ένα επαρκές δείγμα ινών άνθρακα για την κάθε κατηγορία με τις τιμές που προέκυψαν να αποτυπώνονται στο παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 1**).



Διάγραμμα 1. Διάμετροι κατηγοριών ινών άνθρακα που μελετήθηκαν.

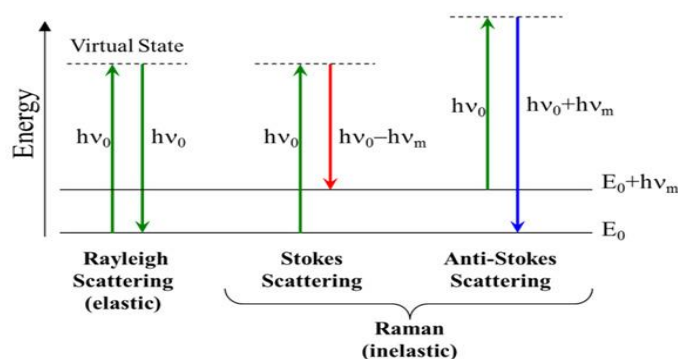
Οι ίνες που εξετάστηκαν, αλλά και οι περισσότερες από τις εμπορικά διαθέσιμες ίνες άνθρακα υψηλών απαιτήσεων παράγονται από πρόδρομες ενώσεις πολυακριλονιτριλίου (PAN) με τις διαμέτρους να κυμαίνονται από 5 έως 10μm [62,63].

Οι ίνες sized M40B και οι sized M40 ox.90' (οξειδωμένες ίνες σε HNO₃ 65% v/v για 90min σε bath sonicator) έχουν σχεδόν τις αναμενόμενες ίδιες διαμέτρους και μικρή απόκλιση τιμών, ενώ οι διάμετροι των unsized M40 παρουσίασαν ελαφρώς μικρότερες τιμές γεγονός που πιθανώς οφείλεται σε κατασκευαστικούς λόγους, καθώς είναι πιθανό να υπάρχει αραιότερο πολυμερικό στρώμα προστασίας (sizing) που περιβάλλει τις ίνες. Για την κατηγορία των ινών sized M40J υπήρχαν οι μικρότερες τιμές διαμέτρων με σχετικά μικρή απόκλιση μεταξύ τους. Οι διάμετροι των ινών A-38 από το ύφασμα UD ήταν αυτοί που εμφάνιζαν τις μεγαλύτερες τιμές, ενώ τόσο μορφολογικά όσο και ως προς τις διαμέτρους παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη ανομοιογένεια και απόκλιση, σε σύγκριση με τις προηγούμενες κατηγορίες.

Γ.1.2 Φασματοσκοπία Raman ινών άνθρακα

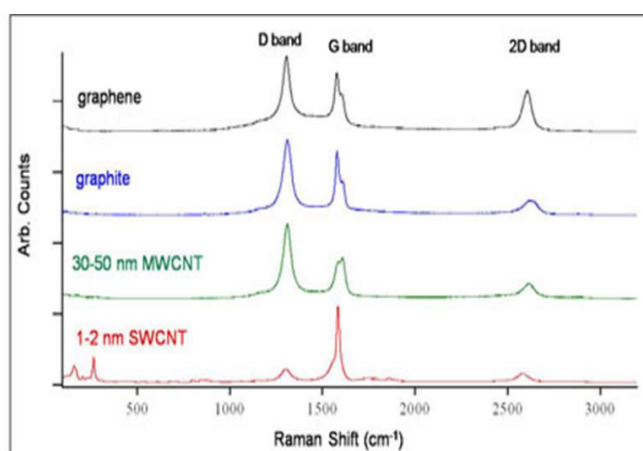
Τα φάσματα αποτελούν απεικονίσεις οι οποίες δείχνουν το σύνολο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του φωτός και του δείγματος, σαν συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας. Ο αριθμός των ενεργών δονήσεων στη φασματοσκοπία Raman υπολογίζεται ότι είναι ίσος με $(3N-4)$, όπου N ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στη μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου. Η τιμή του N είναι χαρακτηριστική για κάθε κρύσταλλο. Σύμφωνα με τους κανόνες της θεωρίας των ομάδων, μόνο 15 με 16 τύποι δονήσεων είναι ενεργές στο Raman (A_{1g} , E_{1g} , E_{2g}). Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί πως ένας τύπος δόνησης μπορεί να είναι αρκετά ασθενής, ώστε να μην μπορεί να ανιχνευθεί πειραματικά, αν και προβλέπεται θεωρητικά η ύπαρξή του.

Όταν μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας προσπίπτει σε ένα δείγμα, τότε το φως αυτό θα αλληλεπιδράσει με το δείγμα. Μπορεί να ανακλαστεί, να απορροφηθεί, να σκεδαστεί ή να εκπέμψει δευτερογενή ακτινοβολία. Η δευτερογενής ακτινοβολία προέρχεται από τα άτομα της ύλης και χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει έναν αριθμό από γεγονότα, όπως για παράδειγμα φθορισμό και σκέδαση Raman. Η ενέργεια ενός φωτονίου E ισούται με το γινόμενο της σταθεράς του Planck h επί τη συχνότητα ν . Η αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με ένα μόριο μπορεί να έχει σαν επακόλουθο την απορρόφηση, την ανάκλαση ή την σκέδασή του. Η απορρόφησή του θα λάβει χώρα αν η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας των δυο ενεργειακών επιπέδων. Αν η ενέργεια του φωτονίου μετά την αλληλεπίδρασή του με το δείγμα ισούται με τη διαφορά ενέργειας των δυο ενεργειακών επιπέδων, τότε το φωτόνιο ανακλάται. Στην περίπτωση που η ενέργεια του φωτονίου είναι διαφορετική από την διαφορά μεταξύ της θεμελιώδους ενεργειακής στάθμης και της πρώτης διεγερμένης στάθμης, παρατηρείται σκέδαση του φωτονίου [64,65].



Συνοπτική σχηματική παρουσίαση βασικής θεωρίας φαινομένου Raman. ²²

Χρησιμοποιήθηκε πράσινο laser (air-cooled 514.5nm Ar-Ion) με τη συνολική ονομαστική ισχύ ακτινοβολίας που έφτανε στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά τη διάρκεια των μετρήσεων να ήταν ρυθμισμένη στα 1.5mWatt. Όσο αφορά την εστίαση στην επιφάνεια των μονόινων δοκιμίων, αρχικά γινόταν εστίαση με τον αντικειμενικό φακό x10 για τον ευκολότερο εντοπισμό της ίνας και κατόπιν εστίαση για λήψη με το φακό x50 LWD. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για τη λήψη των φασμάτων ήταν 30sec χρόνος λήψης και η οπή της δέσμης του laser στα 100μm, ώστε να αποφεύγεται αρκετός θόρυβος και να ανακτάται καλύτερο σήμα.

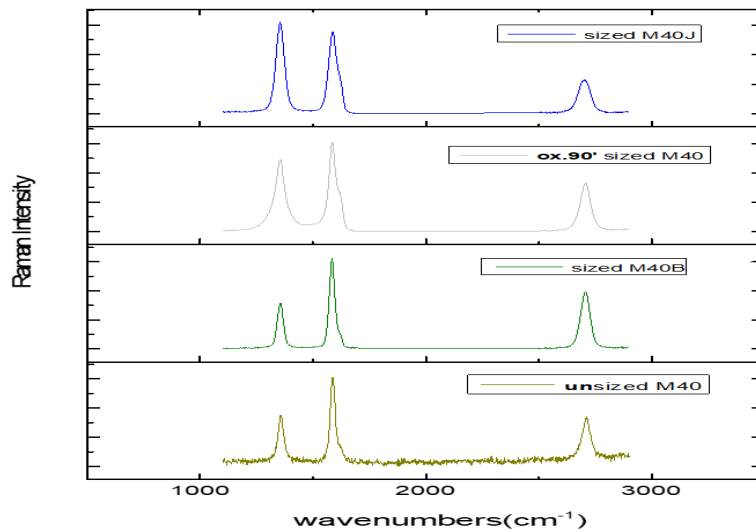


Χαρακτηριστικές κορυφές φασμάτων Raman για 4 αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. ²³

Το εύρος συχνοτήτων το οποίο καλύπτεται στη φασματοσκοπία Raman είναι από 0 έως 3300cm⁻¹. Έχει καθιερωθεί να χωρίζεται αυτό το εύρος σε δύο επιμέρους περιοχές, τη ‘ζώνη πρώτης τάξεως’ από 0 έως 1650cm⁻¹ και τη ‘ζώνη δεύτερης τάξεως’ από 1650 έως 3300cm⁻¹ αντίστοιχα [66-68].

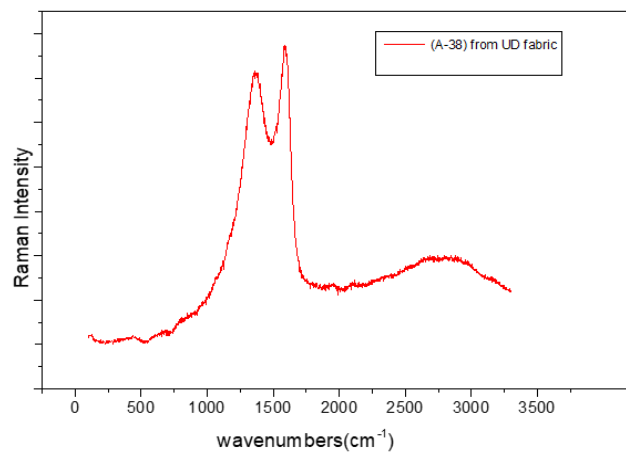
Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, οι ίνες άνθρακα που διερευνήθηκαν ως προς τις θερμοηλεκτρικές τους ιδιότητες χαρακτηρίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας Raman. Πιο συγκεκριμένα, ελήφθησαν φάσματα από την κάθε κατηγορία για μονόινα δοκίμια, για εύρος μεταξύ 100 και 3300cm⁻¹.

Τα φάσματα που ελήφθησαν για τις κατηγορίες ινών άνθρακα sized M40B και unsized M40 παρουσιάζουν σχετική ομοιογένεια ως προς την εμφάνιση των χαρακτηριστικών γραφικών κορυφών (**Εικόνα 13**).



Εικόνα 13. Φάσματα κατηγοριών ινών άνθρακα που εξετάστηκαν.

Αντίθετα, τα φάσματα των των ινών από το πανί ενίσχυσης διαφορετικής κατηγορίας ινών άνθρακα (Aksaca® Carbon Fiber A-38) εμφανίζουν μετατοπισμένες τις χαρακτηριστικές κορυφές τόσο ως προς τους κυματάρθμους, όσο και ως προς την ένταση (**Εικόνα 14**).



Εικόνα 14. Φάσμα Raman ίνας άνθρακα που μελετήθηκε.

Η ένταση των κορυφών κοντά στους 1320cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις sp^3 ατόμων άνθρακα ή αλλιώς σε άτομα άνθρακα που βρίσκονται σε ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος. Οι κορυφές γύρω στους $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ προέρχονται από τη δόνηση των sp^2 ατόμων άνθρακα στο γραφιτικό πλέγμα.

Η διαφοροποίηση των κορυφών στους 1300cm^{-1} για τις κατηγορίες ινών άνθρακα που μελετήθηκαν πιθανώς προέρχεται από τις δόνησεις των sp^2 ατόμων άνθρακα που γειτνιάζουν με sp^3 άτομα άνθρακα, δηλαδή στις ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος που φανερώνει την ύπαρξη πολλών ατελειών στα χημικά τροποποιημένα γραφένια.

Ο λόγος $I_{D/G}$ αυξάνεται με την ύπαρξη ετεροατόμων στην γραφιτική δομή. Για τις ίνες άνθρακα unsized M40 παρατηρείται η χαμηλότερη τιμή, οι sized M40B λόγω της ύπαρξης του πολυμερικού στρώματος sizing παρουσιάζουν μια ενδιάμεση τιμή σε σχέση με τις οξειδωμένες ίνες (sized M40 ox.90') που εμφανίζουν την υψηλότερη, καθώς η χημική τροποποίηση εισάγει πρόσθετα ετεροάτομα. Η κατηγορία των ινών sized M40J παρουσιάζουν τον υψηλότερο λόγο $I_{D/G}$, εξαιτίας της διαφορετικής κατασκευαστικής τεχνολογίας και του διαφορετικού skin-core effect σε σύγκριση με τις προηγούμενες κατηγορίες. Ενώ τέλος, η κατηγορία A-38 εμφανίζει επίσης αυξημένο λόγο $I_{D/G}$, όμως από το μορφολογικό χαρακτηρισμό παρατηρείται ότι οι συγκεκριμένες ίνες φέρουν τις περισσότερες δομικές ατέλειες [69,70].

Ακολουθεί ο συνοπτικός πίνακας των βασικών εξαχθέντων ποσοτικών αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την αναλυτική επεξεργασία των γραφιτικών φασμάτων. Παρουσιάζονται συγκριτικά για τα φάσματα της κάθε κατηγορίας ινών άνθρακα που εξετάστηκαν οι λόγοι των κορυφών $I_{D/G}$, αλλά και η εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής 2D (**Πίνακας 1**).

#single fiber (CF) type	$I_{D/G}$	2D (cm^{-1})
A-38	1.140	2728.136
sized M40B	0.541	2705.703
unsized M40	0.424	2710.403
sized M40 ox. 90'	0.855	2706.379
sized M40J	1.338	2701.469

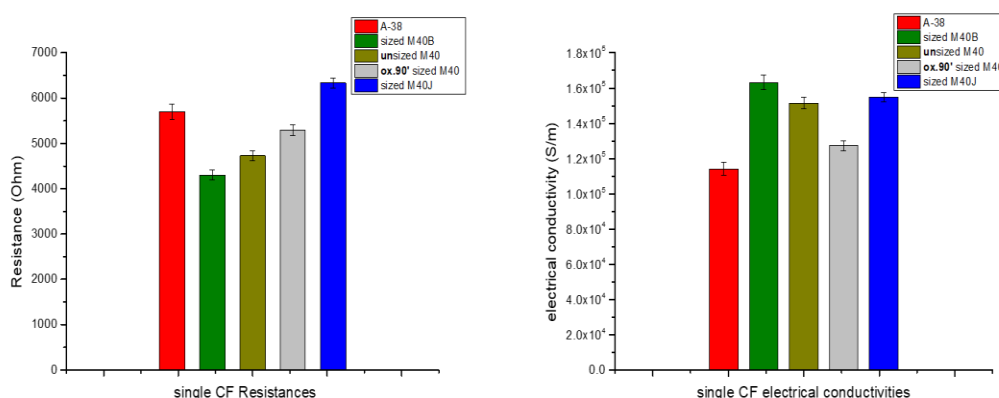
Πίνακας 1. Πίνακας ποσοτικοποιημένων φασματικών δεδομένων.

Γ.1.3 Θερμοηλεκτρικές μετρήσεις γραφιτικών υλικών

1.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις

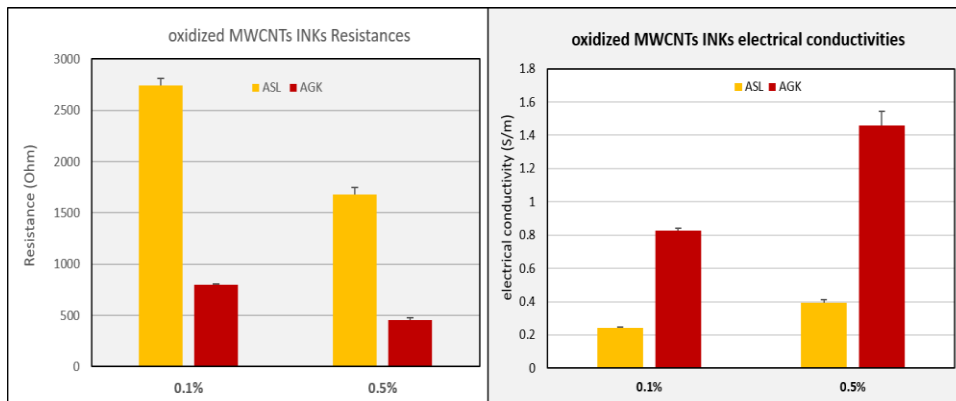
Σημειώνεται ότι οι ίνες άνθρακα είναι σε αντίθεση με τις περισσότερες πολυμερικές και κεραμικές ίνες ηλεκτρικά αγωγίμες. Ωστόσο, παρουσιάζουν ένα εύρος τιμών ως προς συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως είναι αυτή της ειδικής τους αντίστασης (ρ) [71].

Κατά τη διεξαγωγή ηλεκτρικών μετρήσεων των ινών άνθρακα που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε μια σχετικά μικρή διασπορά τιμών ως προς τις ηλεκτρικές αντιστάσεις της κάθε κατηγορίας και κατ'επέκταση ως προς τις ηλεκτρικές αγωγιμότητες που προκύπτουν. Ειδικότερα, τις υψηλότερες τιμές ηλεκτρικών αγωγιμοτήτων παρουσίασαν οι ίνες άνθρακα sized M40B, ενώ τις φτωχότερες τιμές οι ίνες Aksaca® A-38 (from UD fabric).



Διάγραμμα 2. Ηλεκτρικές μετρήσεις ινών άνθρακα.

Όσο αναφορά τους τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα που μελετήθηκαν, οι ηλεκτρικές τους αγωγιμότητες εμφάνισαν σχετικά χαμηλές τιμές, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στην υποβάθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων εξαιτίας της οξειδωτικής διαδικασίας. Η πιο αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα παρατηρήθηκε για την κατηγορία AGK 0.5%, ενώ η χαμηλότερη για την κατηγορία ASL 0.1%.



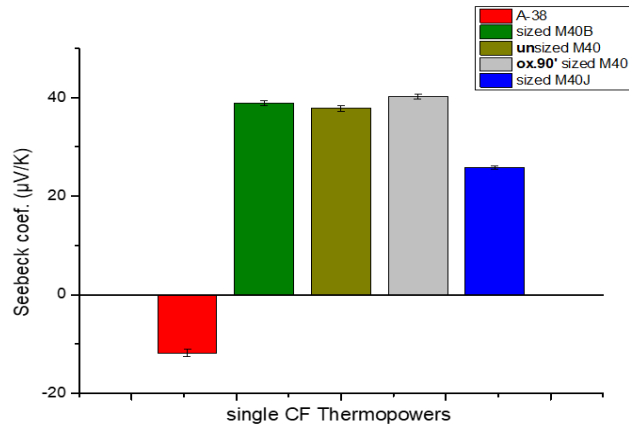
Διάγραμμα 3. Ηλεκτρικές μετρήσεις οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα.

1.2 Συντελεστές Seebeck & Power Factors

Από φυσικής άποψης, η σημασία του συντελεστή Seebeck μπορεί να ερμηνευτεί ως η εντροπία ανά μονάδα φορτίου που μεταφέρεται από ηλεκτρικά ρεύματα μέσα σε ένα υλικό. Μπορεί να πάρει θετικές ή αρνητικές τιμές ανάλογα με το είδος των φορέων (ηλεκτρόνια ή οπές) που κινούνται στο εσωτερικό του εκάστοτε υλικού. Επομένως, ο συντελεστής Seebeck θεωρείται μια εγγενής ιδιότητα του κάθε υλικού που συνδέεται με την ηλεκτρονιακή δομή και είναι ανεξάρτητο από τη γεωμετρία [72].

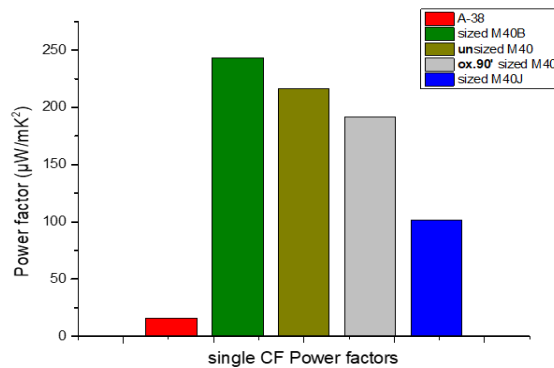
Οι σχετικά υψηλοί συντελεστές Seebeck των ινών άνθρακα σε συνδυασμό με την υψηλή τους αγωγιμότητα, επιτρέπουν την ύπαρξη ικανοποιητικών τιμών του συντελεστή της θερμοηλεκτρικής απόδοσης ZT.

Από την πραγματοποίηση θερμοηλεκτρικών μετρήσεων των μικρο γραφιτικών δομών ινών άνθρακα που μελετήθηκαν προκύπτει μία διασπορά των τιμών των συντελεστών Seebeck, αλλά και διαφοροποίηση όσο αφορά τον τύπο της ημιαγώγιμης συμπεριφοράς. Πιο συγκεκριμένα, την υψηλότερη τιμή συντελεστή Seebeck στα 40μV/K εμφάνισαν οι ίνες sized M40 οκ.90' με ημιαγώγιμη συμπεριφορά p-τύπου, ενώ τη χαμηλότερη τιμή στα -12μV/K εμφάνισαν οι ίνες Aksaca® A-38 με ημιαγώγιμη συμπεριφορά n-τύπου.



Διάγραμμα 4. Συντελεστές Seebeck ιών άνθρακα.

Οι συντελεστές θερμοηλεκτρικής ισχύος (Power factors) ορίζονται από το γινόμενο των ηλεκτρικών αγωγιμοτήτων με τους συντελεστές Seebeck στο τετράγωνο. Στο παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 5**) παρουσιάζονται οι συντελεστές θερμοηλεκτρικής ισχύος για τις ίνες άνθρακα που εξετάστηκαν, με τη κατηγορία ιών sizedM40B να κατέχουν τη μεγαλύτερη τιμή.

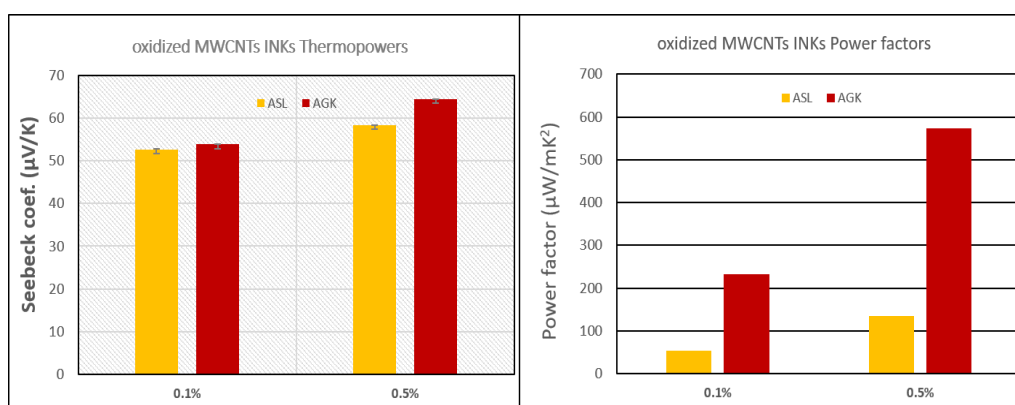


Διάγραμμα 5. Συντελεστές θερμοηλεκτρικής ισχύος ιών άνθρακα.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εξαιτίας της υψηλής τους ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του ελέγχιμου συντελεστή Seebeck που παρουσιάζουν, έχουν αξιοσημείωτες δυνατότητες για τη χρησιμοποίησή τους ως θερμοστοιχεία σε εφαρμογές εύκαμπτων θερμοηλεκτρικών συσκευών. Ο ελεγχόμενος χαρακτήρας των συντελεστών Seebeck έγκειται στο γεγονός ότι μπορούν σχετικά εύκολα να τροποποιηθούν χημικά, τόσο ως

προς την αύξηση του συντελεστή Seebeck όσο και ως προς τον τύπο της ημιαγώγιμης συμπεριφοράς, ενώ από τη φύση τους παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά p-τύπου. Επιπλέον, εμφανίζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες σε συνδυασμό με μικρή πυκνότητα περίπου 1g/cm^3 που είναι σχεδόν επτά φορές χαμηλότερη από τα τυπικά συμβατικά θερμοηλεκτρικά υλικά όπως το Bi_2Te_3 με πυκνότητα 7.86g/cm^3 [73-76].

Από την πραγματοποίηση θερμοηλεκτρικών μετρήσεων των νάνο γραφιτικών δομών νανοσωλήνων άνθρακα προκύπτουν ιδιαίτερες ικανοποιητικές τιμές συντελεστών Seebeck. Αναλυτικότερα, τον υψηλότερο συντελεστή Seebeck $64\mu\text{V/K}$ εμφάνισε η κατηγορία AGK 0.5% και το χαμηλότερο $52\mu\text{V/K}$ η κατηγορία ASL 0.1%. Οι συντελεστές θερμοηλεκτρικής ισχύος (Power factors) της κατηγορίας AGK ήταν αυτοί που κατείχαν τις μεγαλύτερες τιμές.



Διάγραμμα 6. Θερμοηλεκτρικές αποκρίσεις οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα.

Ο πιθανές εφαρμογές ιεραρχικών ενισχύσεων με χημικά τροποποιημένες νανοδομές προορίζονται να προσφέρουν συγκριτικά πλεονεκτήματα τόσο ως προς τη βελτίωση της χημικής συνάφειας όσο και ως προς τις μηχανικές ιδιότητες [77-79], αλλά και ως προς την πρόσδοση επιπλέον πολυλειτουργικών ιδιοτήτων όπως αυτή της θερμοηλεκτρικής απόκρισης, η οποία είναι και αυτή που διερευνάται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εξειδίκευσης.

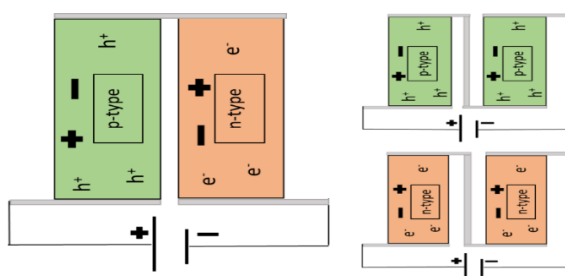
Γενικότερα, ο συντελεστής Seebeck, θα πρέπει να έχει αρκετά μεγάλη τιμή (οι ημιαγωγοί, συνήθως έχουν μεγαλύτερο συντελεστή Seebeck από τα μέταλλα), ενώ το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού πρέπει να κυμαίνεται σε ένα λογικό εύρος τιμών για να αυξάνεται ο παράγοντας ισχύος, ώστε να μπορεί να καθοριστεί και η κατάλληλη

θερμοκρασία αποδοτικότερης λειτουργίας. Ακόμη, η συγκέντρωση των “ελεύθερων” φορέων πρέπει να είναι αρκετά υψηλή και για να είναι περίπου ίδια και για τα δύο μέρη του ζεύγους, ενώ τα συζυγή ζεύγη πρέπει να προέρχονται από τον ίδιο ημιαγωγό με διαφορετικές προσμίξεις. Επιπλέον, ο συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος, επειδή όμως στο συντελεστή της θερμικής αγωγιμότητας συνεισφέρουν τόσο οι φορείς όσο και το πλέγμα, επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση μόνο στην συνεισφορά του πλέγματος, χωρίς να επηρεάζεται η ηλεκτρονιακή συνεισφορά [80].

Γ2. Συγκομιδή θερμοηλεκτρικής ενέργειας από προηγμένα σύνθετα υλικά

Γ.2.1 Θερμοζεύγη δεσμίδων ινών άνθρακα

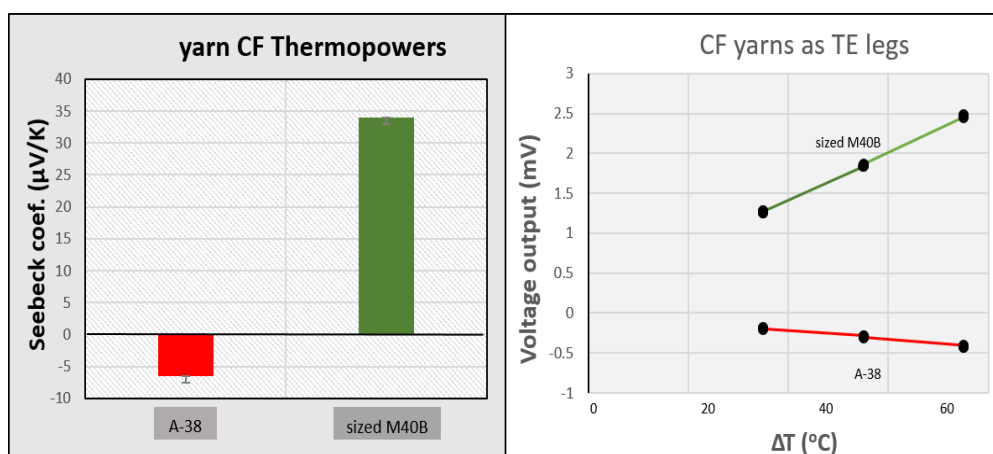
Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες, αποτελούνται συνήθως από δύο ειδών θερμοστοιχεία ένα p-τύπου και ένα n-τύπου, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους ηλεκτρικά σε σειρά και θερμικά παράλληλα. Έτσι, μέρος της θερμότητας αντλείται από τη μία πλευρά του ζεύγους και αποβάλλεται από την άλλη, δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα ανάλογο της θερμικής ροής μεταξύ των θερμών και των ψυχρών επαφών.



Εικόνα 15. Συνδεσμολογία θερμοηλεκτρικών γεννητριών-TEGs.

Οι περισσότερες διατάξεις θερμοηλεκτρικών γεννητριών κατασκευάζονται από εναλλασσόμενα θερμοηλεκτρικά στοιχεία ίδιου ή συζυγούς τύπου ημιαγωγού με παρόμοιες τιμές ως προς την απόλυτη τιμή τους, τα οποία είναι συνδεδεμένα με κατάλληλο τρόπο μέσω διεπαφής μετάλλου-ημιαγωγού [81,82].

Οι δεσμίδες ινών άνθρακα (CF yarns) που αποτέλεσαν και τα θερμοστοιχεία των θερμοηλεκτρικών γεννητριών που κατασκευάστηκαν, εξετάστηκαν ως προς τη θερμοηλεκτρική τους απόκριση και σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των μονόινων δοκιμίων, παρουσίασαν ελαφρώς χαμηλότερες στα $34\mu\text{V/K}$ από $38\mu\text{V/K}$ για τις p-τύπου ημιαγωγίμης συμπεριφοράς και στα $-6\mu\text{V/K}$ από $-12\mu\text{V/K}$ για τις n-τύπου.



Διάγραμμα 7. Θερμοηλεκτρική απόκριση δεσμίδων ινών άνθρακα.

Στη συγκεκριμένη έρευνα δοκιμάστηκε αρχικά ένα απλό θερμοζεύγος που απαρτιζόταν από τη διασύνδεση ηλεκτρικά σε σειρά και θερμικά παράλληλα δύο δεσμίδων ινών άνθρακα. Για την περίπτωση της κατηγορίας ινών με p-τύπου ημιαγωγίμης συμπεριφοράς που παρουσιάζει και τις υψηλότερες τιμές συντελεστή Seebeck, η διαφορά δυναμικού εξαιτίας του φαινομένου Seebeck ήταν 4.2mV , που ήταν σχεδόν το άθροισμα του κάθε ένα από τα δύο θερμοστοιχεία ξεχωριστά ($\sim 2.4 + 2.4\text{mV}$). Έτσι, αντίστοιχα στη δημιουργία συσκευής πέντε θερμοζευγών με δέκα θερμοστοιχεία η αναμενόμενη θερμοηλεκτρική τάση ήταν σχεδόν πενταπλάσια του απλού θερμοζεύγους ($\sim 22\text{mV}$).

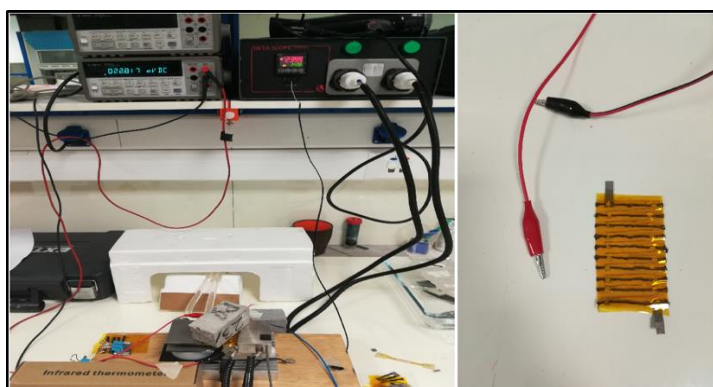
# θερμοστοιχεία yarn ινών άνθρακα	συντελεστής Seebeck ($\mu\text{V/K}$)
ζεύγος p-p τύπου	+54.72
ζεύγος n-n τύπου	-12.61

Πίνακας 2. Πίνακας μονών θερμοζευγών δεσμίδων ινών άνθρακα.

Γ.2.2 Πρότυπη-εύκαμπτη ‘συσκευή’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας (TEG)

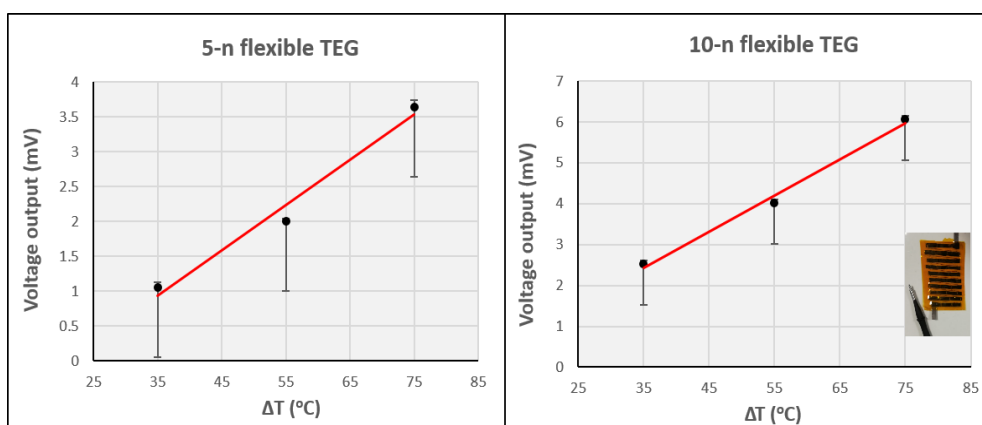
Τα θερμοηλεκτρικά υλικά εξελίσσονται διαρκώς και αποτελούν μια αναδυόμενη τεχνολογία εξαιτίας των δυνατοτήτων για εφαρμογές γεννητριών ισχύος της επόμενης γενιάς. Καθώς η ζήτηση για πρακτικές εύκαμπτες συσκευές μετατροπής ενέργειας αυξάνεται, η ανάπτυξη υψηλής απόδοσης εναλλακτικών των εύθραυστων ανόργανων θερμοηλεκτρικών υλικών θεωρείται ουσιώδης. Για το σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί οργανικά, υβριδικά και πολυμερικά θερμοηλεκτρικά υλικά που πλέον συνδυάζουν πλεονεκτήματα όπως ευκαμψία, μικρό βάρος, χαμηλότερο κόστος και ευκολότερη παραγωγή σε μαζική κλίμακα [83-85].

Όταν οι δεσμίδες ιών άνθρακα που λειτουργούν ως θερμοστοιχεία εκτίθενται σε διαφορά θερμοκρασίας $\Delta T = T_H - T_C$ κατά μήκος της συστοιχίας, οι φορείς αγωγιμότητας (είτε ηλεκτρόνια είτε οπές) κατευθύνονται από τη θερμή περιοχή προς τη ψυχρή, ως αποτέλεσμα του φαινομένου Seebeck με εμφάνιση θερμοηλεκτρικής τάσης. Η παραγόμενη τάση εξαιτίας του θερμοηλεκτρικού φαινομένου είναι αθροιστική και αυξανόμενη, καθώς αυξάνονται οι διασυνδέσεις των δεσμίδων ιών άνθρακα.



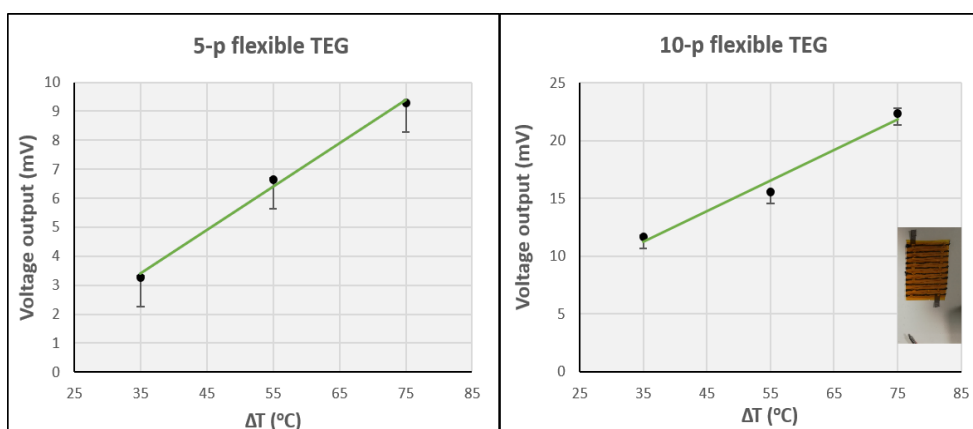
Εικόνα 16. Προτεινόμενη εύκαμπτη συσκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Η προτεινόμενη εύκαμπτη συσκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με θερμοστοιχεία δεσμίδων άνθρακα με συντελεστή Seebeck $-6\mu\text{V/K}$ του ενός θερμοστοιχείου και n-τύπου ημιαγώγιμης συμπεριφοράς, παρακολούθηθηκε ως προς τη θερμοηλεκτρική απόδοση για τις περιπτώσεις των συσκευών 5-n flexible TEG και 10-n flexible TEG. Για θερμοκρασιακές διαφορές 76°C η θερμοηλεκτρική τάση που προκύπτει ήταν 3.6mV και 6.05mV αντίστοιχα για την κάθε περίπτωση.



Διάγραμμα 8. Θερμοηλεκτρικές τάσεις εύκαμπτης συσκευής-γεννήτριας με θερμοστοιχεία τύπου n.

Για την περίπτωση των συσκευών 5-p flexible TEG και 10-p flexible TEG με θερμοστοιχεία δεσμίδων άνθρακα με συντελεστή Seebeck του ενός θερμοστοιχείου $34\mu\text{V/K}$ και p-τύπου ημιαγώγιμης συμπεριφοράς, σε θερμοκρασιακές διαφορές 76°C η θερμοηλεκτρική τάση ήταν 9.29mV και 22.34mV αντίστοιχα.



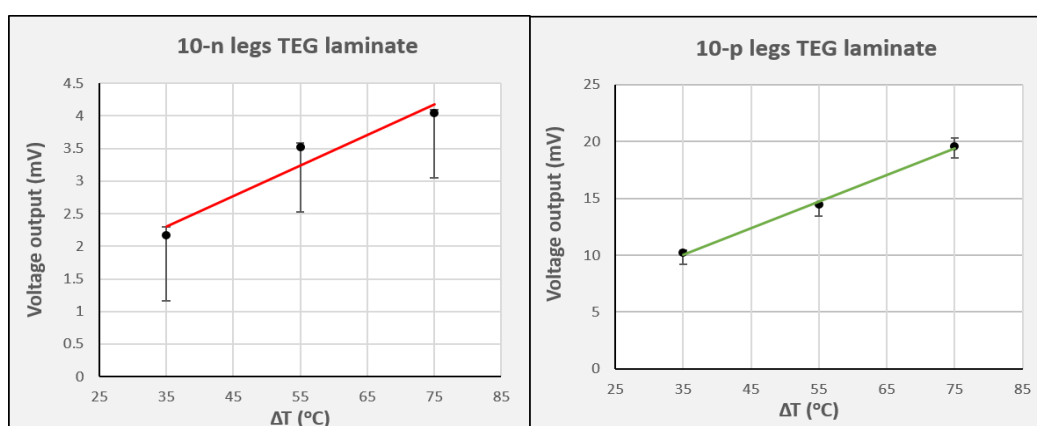
Διάγραμμα 9. Θερμοηλεκτρικές τάσεις εύκαμπτης συσκευής-γεννήτριας με θερμοστοιχεία τύπου p.

Γ.2.3 Δομική ‘συσκευή’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας (TEG)

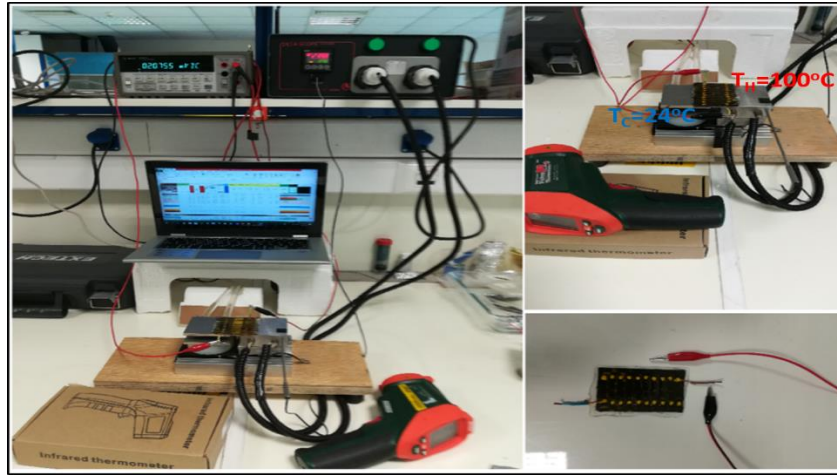
Οι θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των ινών άνθρακα τις καθιστούν ικανές να μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως θερμαντικά στοιχεία κατά τον εμπότισμό τους σε πολυμερικές μήτρες, επιτρέποντας στα ινοενισχυμένα σύνθετα μέσω διαφόρων μηχανισμών όπως το φαινόμενο Joule και η μαγνητική επαγωγή, στην εκμετάλλευση της ύπαρξης θερμικής ενέργειας. Ερευνητικές εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τη βελτίωση της θερμοηλεκτρικής απόδοσης των CFRPs τροποποιώντας τις πολυμερικές μήτρες, είτε με νανοδομές είτε με συμβατικά θερμοηλεκτρικά σωματίδια [86-90].

Η διαφοροποίηση της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας έγκειται στο γεγονός ότι η λειτουργικότητα για την αποδοτικότερη εκμετάλλευση του θερμοηλεκτρικού φαινομένου προέρχεται από το σχεδιασμό θερμοηλεκτρικής γεννήτριας μέσω συστοιχίας δεσμίδων ινών άνθρακα και δεν προέρχεται ως μια συνολική ιδιότητα από ένα σύνθετο ινοενισχυμένο σύστημα.

Κατά την ενσωμάτωση της ‘συσκευής’ θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε προηγμένα δομικά σύνθετα υλικά, οι μετρήσεις των επαγόμενων θερμοηλεκτρικών τάσεων για τα δοκίμια 10-n legs TEG laminate 10-p legs TEG laminate σε θερμοκρασιακές διαφορές 76°C ήταν 4.04mV και 19.56mV αντίστοιχα.



Διάγραμμα 10. Θερμοηλεκτρικές τάσεις πολυλειτουργικών δομών με θερμοστοιχεία τύπου n & p.



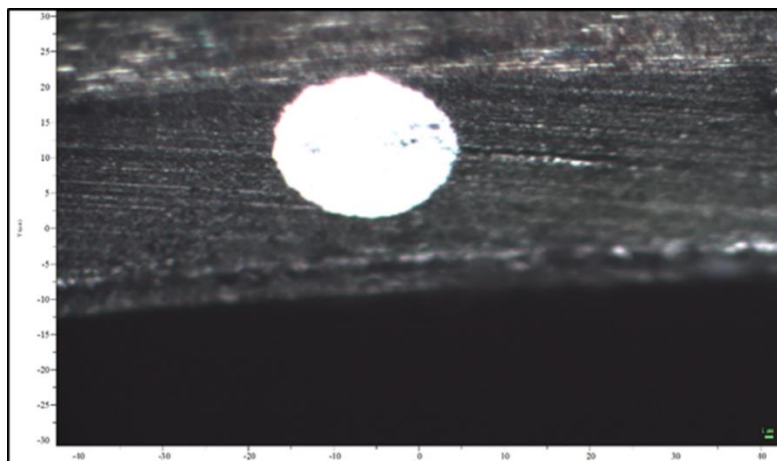
Εικόνα 17. Προηγμένο δομικό σύνθετο με ενσωμάτωση συσκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας (**Πίνακας 3**) που περιλαμβάνει τις ηλεκτρικές και θερμοηλεκτρικές μετρήσεις τεσσάρων διαφορετικών δοκιμίων δομικών ινοενισχυμένων σύνθετων υλικών. Τα δοκίμια CF UD 0 8-ply laminate και CF UD 0/90° 8-ply laminate αποτελούν τις δομές αναφοράς και φέρουν παρόμοιες θερμοηλεκτρικές συμπεριφορές που καθορίζονται από τη διαδικασία κατασκευής τους. Αντίστοιχα, για τα δοκίμια των προτεινόμενων δομών CF 10-n legs laminate TEG και CF 10-p legs laminate TEG που φέρουν την ενσωματωμένη λειτουργικότητα θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, οι θερμοηλεκτρικές αποκρίσεις που παρατηρήθηκαν διαφέρουν ικανοποιητικά ως προς την ικανότητα απόδοσης ηλεκτρικού δυναμικού.

#CFRPs	Resistance (Ohm)	Voltage output (mV)
CF UD 0 8-ply laminate	14.278	0.483
CF UD 0/90° 8-ply laminate [REF]	14.345	0.446
CF 10-n legs laminate TEG	135.34	4.043
CF 10-p legs laminate TEG	97.13	19.560

Πίνακας 3. Σύγκριση θερμοηλεκτρικών συμπεριφορών δομικών ινοενισχυμένων σύνθετων.

Η προτεινόμενη σύνθετη δομή που κατασκευάστηκε και φέρει λειτουργικότητα θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, φωτογραφήθηκε σε τομή με οπτικό μικροσκόπιο (Εικόνα 18), στο τμήμα της στρώσης που έχει ενσωματωθεί η συσκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, για την ποιοτική και διαστατική αξιολόγησή της.

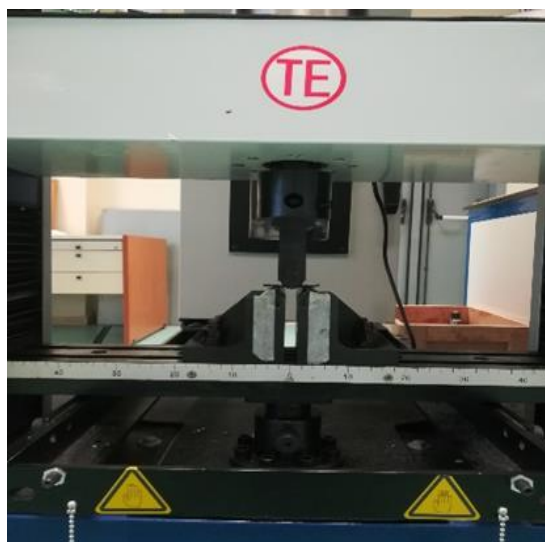


Εικόνα 18. Εικόνα οπτικής μικροσκοπίας τομής αντιπροσωπευτικού δείγματος προτεινόμενης δομής.

Στο τελικό στάδιο της μελέτης της προτεινόμενης πολυλειτουργικής δομής, εξετάστηκε ως προς τη δομική ακεραιότητα.

Οι καμπτικές δοκιμές των σύνθετων υλικών, όπως και οι εφεκλυστικές δοκιμές είναι ευρέως διαδεδομένες μηχανικές, καθώς πειράματα κάμψης είναι δημοφιλή γιατί είναι εύκολα στην εκτέλεση χρησιμοποιώντας απλά δοκίμια. Βέβαια, υπάρχουν ερωτήσεις γύρω από την δοκιμή, ως προς τον προσδιορισμό βασικών ιδιοτήτων των συνθέτων, αφού το δοκίμιο υπόκειται σε συνδυασμό ανομοιομορφων φορτίων, δηλαδή μέγιστο εφελκυσμό στην κάτω επιφάνεια, μέγιστη θλίψη στην πάνω επιφάνεια του δοκιμίου και μέγιστη διαστρωματική διάτμηση στο μέσο επίπεδο. Σε κάθε άλλο σημείο το δοκίμιο βρίσκεται σε συνδυασμό ορθών και διατμητικών τάσεων. Έτσι, η αστοχία μπορεί να είναι λόγω εφελκυσμού, θλίψης, διάτμησης ή συνδυασμού τους. Είτε συμπαγείς πλάκες, είτε δομές sandwich υποβάλλονται σε κάμψη σύμφωνα με ASTM πρότυπα, τα οποία καλύπτουν και την κάμψη 3 σημείων και την κάμψη 4 σημείων. Στην κάμψη 3 σημείων το δοκίμιο δέχεται φορτίο στο κέντρο του και στηρίζεται στα δύο άκρα του. Αντιστοίχως, στην κάμψη 4 σημείων δύο φορτία εφαρμόζονται συμμετρικά σε σχέση με το κέντρο της δοκού και η δοκός στηρίζεται στα δύο άκρα της. Υπάρχει συζήτηση σχετικά με το αν η κάμψη 3 ή 4 σημείων είναι καλύτερη. Για

να επιτευχθεί το ίδιο επίπεδο τάσεων στο κέντρο της δοκού χρειάζεται λιγότερο φορτίο στην κάμψη 3 σημείων σε σχέση με την κάμψη 4 σημείων. Αυτό προτιμάται για να αποφεύγονται προβλήματα τοπικής αστοχίας [91,92].



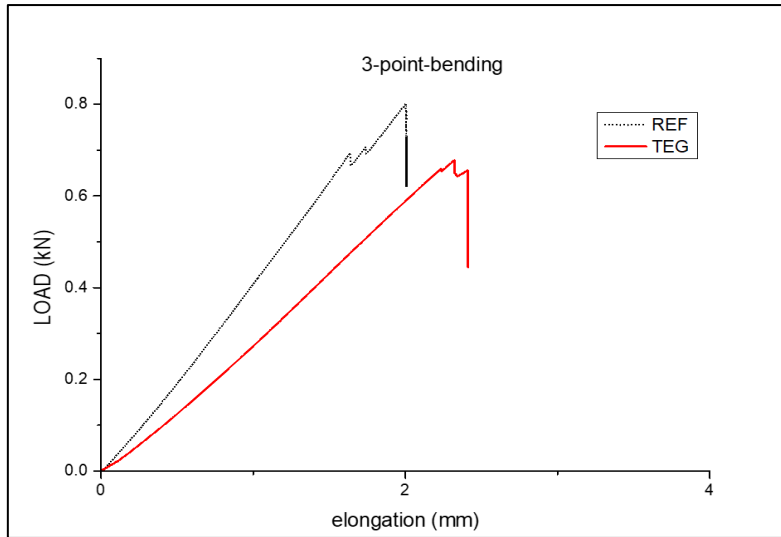
Εικόνα 19. Μηχανική δοκιμή κάμψης 3 σημείων σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 790-03.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μηχανικές δοκιμές κάμψης 3 σημείων σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 790-03, του προτεινόμενου σύνθετου συστήματος και της δομής αναφοράς [93].

Η δομή αναφοράς αποτελείται από σύνθετο πολυμερικής μήτρας ενισχυμένο με ίνες άνθρακα 8 στρώσεων, διαστρωμάτωσης $0/90^\circ$. Η αντίστοιχη προτεινόμενη δομή αποτελείται από 7 στρώσεις διαστρωμάτωσης $0/90^\circ$ με την τελευταία όγδοη στρώση να αποτελεί τη συσκευή της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Τα δοκίμια για τις συγκεκριμένες μηχανικές καταπονήσεις κόπηκαν σε συγκεκριμένες γεωμετρικές βάση προτύπου, πάχους $2.6 \pm 0.25 \text{ mm}$, πλάτους 10.5 mm και μήκους 58.8 mm , ενώ το άνοιγμα των υποστηριγμάτων των δοκιμών ήταν 42 mm .

Ακολουθεί το συγκριτικό διάγραμμα (**Διάγραμμα 11**) των μηχανικών δοκιμών κάμψης 3 σημείων, όπου παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες που παρατηρήθηκαν για την κάθε κατηγορία δοκιμών που υποβλήθηκε στα καμπτικά φορτία.



Διάγραμμα 11. Συγκριτικό διάγραμμα μηχανικών δοκιμών κάμψης 3 σημείων.

Για την κάθε κατηγορία ετοιμάστηκαν και δοκιμάστηκαν μηχανικά από έξι δοκίμια, από τα οποία υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές των μέγιστων φορτίων θραύσης και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις.

$$\sigma_{fs} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (1)$$

Για τον υπολογισμό των καμπτικών αντοχών εφαρμόστηκε η σχέση **(1)** και τα σχετικά αποτελέσματα παρατίθενται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 4**).

#specimen	average max. LOAD (kN)	standard deviation	flexural strength (MPa)
CF UD 0/90° 8-ply laminate [REF]	0.797	0.0511	707.249
CF UD 0/90° 8-ply laminate TEG	0.599	0.1037	531.213

Πίνακας 4. Πίνακας σύγκρισης μηχανικών δοκιμών.

Η μηχανική υποβάθμιση της προτεινόμενης δομής του σύνθετου πολυλειτουργικού συστήματος σε σχέση με τη δομή αναφοράς είναι 24.89%. Το γεγονός της μηχανικής υποβάθμισης θεωρείται αναμενόμενο, καθώς στην περίπτωση του δοκιμίου CF UD 0/90° 8-ply laminate TEG η όγδοη και τελευταία στρώση είναι μια “ψευδοστρώση” που προσδίδει χαμηλότερο κλάσμα όγκου (volume fraction) ενισχυτικής φάσης στο σύστημα, αποτελώντας μια τροποποιημένη στρώση που ουσιαστικά ενισχύει την ιδιότητα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας (TEG) στο σύνθετο σύστημα.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι συμπεριφορές γραφιτικών δομών σε μικρο (ίνες άνθρακα) και νάνο (νανοσωλήνες άνθρακα) κλίμακα ως προς τη θερμοηλεκτρική τους απόκριση, ώστε τελικά δεσμίδες ινών άνθρακα να συνδεθούν κατάλληλα προς δημιουργία κυκλώματος θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και την ενσωμάτωση αυτής σε προηγμένο δομικό σύνθετο.

Οι ίνες άνθρακα, εξαιτίας της ημιμεταλλικής τους συμπεριφοράς επιδεικνύουν ικανοποιητικές συμπεριφορές ως θερμοηλεκτρικά στοιχεία. Επίσης, οι κατηγορίες εμπορικών ινών άνθρακα που εξετάστηκαν, κατασκευαστικά όλες προέρχονται από πρόδρομες ενώσεις PAN, οι οποίες εκτός από τις ποικίλες ηλεκτρικές τους αγωγιμότητες διαφέρουν και ως προς τους συντελεστές Seebeck που παρουσιάζουν. Ακόμη, ως προς τις συμπεριφορές της ημιαγώγιμης κατάστασής τους εμφανίζουν είτε n-type, είτε p-type χαρακτηριστικά. Τις υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας και συντελεστών Seebeck με p-τύπου ημιαγώγιμη συμπεριφορά παρουσιάζουν οι ίνες sized M40B.

Όσο αναφορά τους χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα που εξετάστηκαν σε μορφή coating ως προς τη θερμοηλεκτρική τους απόδοση, υψηλότερες τιμές εμφάνισε η κατηγορία AGK 0.5%.

Η χρήση δεσμίδων ινών άνθρακα ως θερμοηλεκτρικών στοιχείων για την κατασκευή πρότυπης εύκαμπτης συσκευής TEG, έδειξε ότι μπορούν να αποτελέσουν μια αξιόπιστη πηγή παροχής συνεχούς διαφοράς δυναμικού (Seebeck voltage) σε μικρή κλίμακα, εκμεταλλευόμενη το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο (Seebeck effect). Τις υψηλότερες τιμές διαφοράς δυναμικού στα 22.4mV για θερμοκρασιακή διαφορά 75°C, εμφάνισε η συσκευή με τα 10 συνδεδεμένα p τύπου θερμοστοιχεία ινών άνθρακα.

Κατά την ενσωμάτωση της συσκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε προηγμένο σύνθετο υλικό, η προκύπτουσα δομή εκμεταλλευόμενη τη δημιουργία θερμοηλεκτρικού φαινομένου κατά μήκους αυτής, παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές διαφοράς δυναμικού στα 19.5mV για θερμοκρασιακή διαφορά 75°C, εμφάνισε η εμποτισμένη συσκευή με τα 10 συνδεδεμένα p τύπου θερμοστοιχεία ινών άνθρακα. Η παρατηρούμενη μικρή μείωση της διαφοράς δυναμικού σ'αυτή την περίπτωση οφείλεται στην ύπαρξη της εποξειδικής μήτρας, η οποία εξαιτίας της διηλεκτρικής της

φύσης και της δημιουργίας διεπιφανειών οδηγεί σε ένα συνδυασμό θερμικών και ηλεκτρικών απωλειών.

Πολυλειτουργικά συστήματα όπως η προτεινόμενη δομή, δύναται για εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων θερμοκρασιακά, καθώς οι ενισχυτικές ίνες άνθρακα παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας μπορεί να περιοριστεί από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας.

Τέλος, η προτεινόμενη δομή υποβλήθηκε σε μηχανικές δοκιμές (κάμψη 3 σημείων/ASTM D 790-03) για την εξέταση της δομικής της ακεραιότητας, όπου προέκυψε μηχανική υποβάθμιση 24.89% σε σχέση με τη δομή αναφοράς.

Δ1. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ορισμένες προτάσεις με ιδιαίτερο ενδιαφέρον προς τη συγκεκριμένη κατεύθυνση περιλαμβάνουν την διερεύνηση της προτεινόμενης δομής για μεγάλης κλίμακας κατασκευές. Ακόμη, σημαντική κρίνεται και η αντικατάσταση των μεταλλικών στοιχείων για τις διασυνδέσεις της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας της παρούσας δομής, με σκοπό τη δημιουργία ενός πιο ομοιογενούς σύνθετου πολυλειτουργικού συστήματος.

Επιπλέον, ανοιχτό θέμα προς έρευνα αποτελεί η περαιτέρω βελτίωση του συντελεστή Seebeck των ινών άνθρακα μέσω χημικών τροποποιήσεων και ενσωμάτωσης νανοτροποποιημένων σωματιδίων προς ενίσχυση της θερμοηλεκτρικής απόδοσης της ενισχυτικής φάσης προηγμένων σύνθετων δομών. Τέλος, η κατασκευή πολυλειτουργικού σύνθετου που εκμεταλλεύεται τις διαφορές θερμοκρασίες κατά τη διεύθυνση του συνολικού πάχους αποτελεί ένα ακόμα ανοιχτό θέμα προς μελέτη.

E. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Παπανικολάου, Γ., Μουζάκης, Δ., Σύνθετα υλικά, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2007.
- [2] Hull, D. & Clyne, T.W., “An Introduction to Composite Materials” Cambridge University Press, 2003.
- [3] Callister, W. D., Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
- [4] J-KK& Y-WM., ENGINEERED INTERFACES IN FIBER REINFORCED, 1998.
- [5] Chung, D.D.L., Composite Material Structure and Processing Composite Materials, Springer London, 2010.
- [6] Μπέλτσιος, Κ., Επιστήμη και τεχνολογία σύνθετων υλικών, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2003.
- [7] Τεχνολογία Πολυμερών / edited by Γ.Π. Καραγιαννίδης -- ed.-2009.
- [8] Wang R-M, Zheng S-R, Zheng Y-P. Introduction to polymer matrix composites. Polym Matrix Compos Technol [Internet]. 2011;1–548. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857092212500011>
- [9] Araldite® LY 5052 Resin / Aradur® 5052 Hardener Datasheet T, Description P. Technical Datasheet. 2015;1–7.
- [10] ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΦΥΛΛΑΔΙΟ, 2015.
- [11] Polymer Matrix Composites', American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1994.
- [12] Mechanics Of Composite Materials, R. Jones.pdf, 1999.
- [13] Mohit Sharma, S.G., Edith Mader, Himani Sharma, Leong Yew Wei, Jayashree Bijwe, Carbon.
- [14] González C, Vilatela JJ, Molina-Aldareguía JM, Lopes CS, LLorca J. Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends. Prog Mater Sci. 2017;89:194–251.

- [15] Bekas DG, Paipetis AS. Damage monitoring in nanoenhanced composites using impedance spectroscopy. *Compos Sci Technol* 2016;134. doi:10.1016/j.compscitech.2016.08.013.
- [16] D.G. Bekas, K. Tsirka, D. Baltzis, A.S. Paipetis, Self-healing materials: a review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques, *Compos. Part B Eng.* 87 (2016) 92–119, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.057>
- [17] Chung DDL. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. *Carbon N Y.* 2012;50(9):3342–53.
- [18] Wang, X., et al. (2015). "Tensile strain sensing of buckypaper and buckypaper composites." *Materials & Design* 88: 414-419.
- [19] Zhang, Z., et al. (2015). "Self-sensing properties of smart composite based on embedded buckypaper layer." *Structural Health Monitoring* 14(2): 127-136.
- [20] Lu S, Chen D, Wang X, Shao J, Ma K, Zhang L, et al. Real-time cure behaviour monitoring of polymer composites using a highly flexible and sensitive CNT buckypaper sensor. *Compos Sci Technol* [Internet]. Elsevier Ltd; 2017;152:181–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.09.025>
- [21] Kandare E, Khatibi AA, Yoo S, Wang R, Ma J, Olivier P, et al. Improving the through-thickness thermal and electrical conductivity of carbon fibre/epoxy laminates by exploiting synergy between graphene and silver nano-inclusions. *Compos Part A Appl Sci Manuf* [Internet]. Elsevier Ltd; 2015;69:72–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.10.024>
- [22] Carlson T, Ordéus D, Wysocki M, Asp LE. Structural capacitor materials made from carbon fibre epoxy composites. *Compos Sci Technol* [Internet]. Elsevier Ltd; 2010;70(7):1135–40. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.02.028>
- [23] Chung DDL, Chung DDL. 5 – Polymer-Matrix Composites: Functional Properties [Internet]. Second Edition. *Carbon Composites*. Elsevier Inc.; 2017. 256-332 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-804459-9/00005-1>

- [24] Yu Y, Zhang B, Feng M, Qi G, Tian F, Feng Q, et al. Multifunctional structural lithium ion batteries based on carbon fiber reinforced plastic composites. *Compos Sci Technol* [Internet]. Elsevier Ltd; 2017;147:6270. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.04031>
- [25] Zhai S, Jiang W, Wei L, Karahan HE, Yuan Y, Ng AK, et al. All-carbon solid-state yarn supercapacitors from activated carbon and carbon fibers for smart textiles. *Mater Horiz* [Internet]. 2015;2(6):598–605. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5MH00108K>
- [26] Briand, D., et al. (2015). *Introduction to Micro Energy Harvesting*. Micro Energy Harvesting, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 1-5.
- [27] Tzounis L, Liebscher M, Tzounis A, Petinakis E, Paipetis AS, Mäder E, et al. CNT-grafted glass fibers as a smart tool for epoxy cure monitoring, UV-sensing and thermal energy harvesting in model composites. *RSC Adv* [Internet]. 2016;6(60):55514–25. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA09800B>
- [28] Elefsiniotis A, Kokorakis N, Becker T, Schmid U. A thermoelectric-based energy harvesting module with extended operational temperature range for powering autonomous wireless sensor nodes in aircraft. *Sensors Actuators, A Phys* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;206:159–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.11.036>
- [29] Tzounis L, Liebscher M, Mäder E, Pötschke P, Stamm M, Logothetidis S. Thermal energy harvesting for large-scale applications using MWCNT-grafted glass fibers and polycarbonate-MWCNT nanocomposites. 2015;138:138–48. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4908594>
- [30] Tzounis L, Hegde M, Liebscher M, Dingemans T, Pötschke P, Paipetis AS, et al. All-aromatic SWCNT-Polyetherimide nanocomposites for thermal energy harvesting applications. *Compos Sci Technol* [Internet]. 2018;156(December 2017):158–65. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353817321632>

- [31] Kim M, Sung DH, Kong K, Kim N, Kim BJ, Park HW, et al. Characterization of resistive heating and thermoelectric behavior of discontinuous carbon fiber-epoxy composites. *Compos Part B Eng* [Internet]. Elsevier Ltd; 2016;90:37–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.11.037>
- [32] Van Noorden, R., The Trials of New Carbon. *Nature* 469 (7328), 14-16 (2011).
- [33] Kroto, H.W., J.R. Heath, S.C. Obrien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature* 318 (6042), 162-163 (1985).
- [34] Novoselov, K.S., A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306 (5696), 666-669 (2004).
- [35] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56, 1991.
- [36] Yin, Y., et al., The oxidation behaviour of carbon fibres. *Journal of Materials Science*. 29(8): p. 2250-2254, 1994.
- [37] Sheet D. M40 DATA SHEET CARBON, TECHNICAL DATA SHEET No. CFA-012, TORAYCA.
- [38] Xu Z, W.X., Sun Y, Jiao Y, Li J, Chen L, et al. Surface modification of carbon fiber by redox-induced graft polymerization of acrylic acid. *Journal of applied Polymer Science*, 2008;108:1887–92.
- [39] Balasubramanian K, Burghard M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. 2005;(2):180–92.
- [40] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* 2004, 306, 1362.
- [41] Makar, J.M.; Beaudoin, J.J., 2003, “Carbon nanotubes and their application in the construction Industry”, 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction, Paisley, Scotland, June 22-25, 2003, pp. 331-341.
- [42] Kashyap KT, Patil RG. On Young ’s modulus of multi-walled carbon nanotubes. 2008;31(2):185–7.
- [43] Reich S, Thomsen C, Maultzsch J. Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties. New York: Wiley-VCH; 2004. p. 31–40.

- [44] Fratzl, R.W., Nature's hierarchical materials, 52 (2007) 1263–1334.
- [45] Bismarck A, Wong C, Qian H, Greenhalgh ES, Shaffer SP, Bismarck A. Carbon nanotube-based hierarchical composites : a review. 2010;20(23).
- [46] He J, Kanatzidis MG, Dravid VP. High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach. Mater Today [Internet]. Elsevier Ltd.; 2013;16(5):166–76. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2013.05.004>.
- [47] Biswas K, He J, Blum ID, Wu CI, Hogan TP, Seidman DN, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. Nature [Internet]. Nature Publishing Group; 2012;489(7416):414–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nature11439>
- [48] Pichanusakorn P, Bandaru P. Nanostructured thermoelectrics. Mater Sci Eng R Reports. 2010;67(2–4):19–63.
- [49] Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O'Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. Nature 2001, 413, 597–602.
- [50] Gan Y, Hamdan A, Gan J, Li M. Chemical Vapor Deposition of Bi-Te-Ni-Fe on Magnesium Oxide Substrate and Its Seebeck Effect. Coatings [Internet]. 2017;7(12):164. Available from: <http://www.mdpi.com/2079-6412/7/10/164>
- [51] Martín-González M, Caballero-Calero O, Díaz-Chao P. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. Renew Sustain Energy Rev. 2013;24:288–305.
- [52] Russ B, Glaudell A, Urban JJ, Chabinye ML, Segalman RA. Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control. Nat Rev Mater. 2016;1(10).
- [53] Harman TC, Cahn JH, Logan MJ. Measurement of thermal conductivity by utilization of the peltier effect. J Appl Phys. 1959;30(9):1351–9.
- [54] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. Nat. Mater. 2008, 7, 105–114.

- [55] Zou H, Rowe DM, Williams SGK. Peltier effect in a co-evaporated Sb₂Te₃(P)-Bi₂Te₃(N) thin film thermocouple. *Thin Solid Films*. 2002;408(1–2):270–4.
- [56] Chen J, Yan Z, Wu L. The influence of Thomson effect on the maximum power output and maximum efficiency of a thermoelectric generator. *J Appl Phys*. 1996;79(11):8823–8.
- [57] Huang MJ, Yen RH, Wang AB. The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric cooler. *Int J Heat Mass Transf*. 2005;48(2):413–8.
- [58] Boudouris BW. Engineering optoelectronically active macromolecules for polymer-based photovoltaic and thermoelectric devices. *Curr Opin Chem Eng*. Elsevier Ltd; 2013;2(3):294–301.
- [59] von Lukowicz M, Abbe E, Schmiel T, Tajmar M. Thermoelectric Generators on Satellites—An Approach for Waste Heat Recovery in Space. *Energies* [Internet]. 2016;9(7):541. Available from: <http://www.mdpi.com/1996-1073/9/7/541>
- [60] LeBlanc S. Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications. *Sustain Mater Technol* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;1:26–35. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2014.11.002>.
- [61] Υλικά Σ, Και Χ. Εργαστήριο υλικών vii. 2011;
- [62] Chen JC, Harrison IR. Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post-spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF). *Carbon N Y*. 2002;40(1):25–45.
- [63] Kadla JF, Kubo S, Venditti RA, Gilbert RD, Compere AL, Griffith W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon N Y*. 2002;40(15):2913–20.
- [64] C. N. Banwell, “Fundamentals of Molecular Spectroscopy,” pp. 124–154, 1972.
- [65] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, K. Geim, and C. Ferrari, “Raman fingerprint of charged impurities in graphene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 23, p. 233108, 2007.

- [66] Tetlow PL, Mary Q. Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy Part I Effect of processing variables on Raman band profiles. 1996;31:851–60.
- [67] Paipetis A. S. (2012). Stress Induced Changes in the Raman Spectrum of Carbon Nanostructures and their Composites.
- [68] Galiotis C. et al. “Strain dependences of the Raman frequencies for different types of carbon fibres”, *Journal of Materials Science Letters*, 6 (1987), 1212-1214.
- [69] Liu F, Wang H, Xue L, Fan L, Zhu Z. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J Mater Sci*. 2008;43(12):4316–22.
- [70] Zhou G, Liu Y, He L, Guo Q, Ye H. Microstructure difference between core and skin of T700 carbon fibers in heat-treated carbon/carbon composites. *Carbon N Y* [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;49(9):2883–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.025>
- [71] Coror PC, Owston CN. Electrical resistance of single carbon fibres. *Nature*. 1969;224:488–90.
- [72] Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Hiura, H.; Bennett, J. W.; Ghaemi, H. F.; Thio, T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 1996, 382, 54–56.
- [73] Yu C, Murali A, Choi K, Ryu Y. Air-stable fabric thermoelectric modules made of N- and P-type carbon nanotubes. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2012;5(11):9481. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ee22838f>
- [74] Tzounis L, Gravalidis C, Vassiliadou S, Logothetidis S. Fiber yarns/CNT hierarchical structures as thermoelectric generators. *Mater Today Proc*. Elsevier Ltd; 2017;4(7):7070–5.
- [75] Hewitt CA, Carroll DL. The effects of acid treatment on the thermoelectric power of multiwalled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition. *Chem Phys Lett* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;580:67–72. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.06.048>
- [76] Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A. Carbon nanotubes The route toward applications. *Science* 2002, 297, 787–792.

- [77] Islam MS, Deng Y, Tong L, Faisal SN, Roy AK, Minett AI, et al. Grafting carbon nanotubes directly onto carbon fibers for superior mechanical stability: Towards next generation aerospace composites and energy storage applications. *Carbon N Y*. Elsevier Ltd; 2016;96:701–10.
- [78] Boura O, Diamanti EK, Grammatikos SA, Gournis D, Paipetis AS. Carbon nanotube growth on high modulus carbon fibres: Morphological and interfacial characterization. *Surf Interface Anal*. 2013;45(9):1372–81.
- [79] Tsirka K, Foteinidis G, Dimos K, Tzounis L, Gournis D. Journal of Colloid and Interface Science Production of hierarchical all graphitic structures : A systematic study. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. Elsevier Inc.; 2017;487:444–57. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.075>
- [80] Zhang Q, Sun Y, Xu W, Zhu D. Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently. *Adv Mater*. 2014;26(40):6829–51.
- [81] Yun YJ, Hong WG, Kim WJ, Jun Y, Kim BH. A novel method for applying reduced graphene oxide directly to electronic textiles from yarns to fabrics. *Adv Mater*. 2013;25(40):5701–5.
- [82] Du Y, Cai K, Chen S, Wang H, Shen SZ, Donelson R, et al. Thermoelectric fabrics: Toward power generating clothing. *Sci Rep*. 2015;5:1–6.
- [83] Zhang L, Lin S, Hua T, Huang B, Liu S, Tao X. Fiber-Based Thermoelectric Generators: Materials, Device Structures, Fabrication, Characterization, and Applications. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2017;1700524:1700524. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201700524>
- [84] Choi J, Jung Y, Yang SJ, Oh JY, Oh J, Jo K, et al. Flexible and Robust Thermoelectric Generators Based on All-Carbon Nanotube Yarn without Metal Electrodes. *ACS Nano*. 2017;11(8):7608–14.
- [85] Yu, C.; Choi, K.; Yin, L.; Grunlan, J. C. Light-weight flexible carbon nanotube based organic composites with large thermoelectric power factors. *ACS Nano* 2011, 5, 7885–7892.

- [86] Han S, Chung DDL. Carbon fiber polymer-matrix structural composites exhibiting greatly enhanced through-thickness thermoelectric figure of merit. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. Elsevier Ltd; 2013;48(1):162–70.
- [87] Chung DDL. Processing-structure-property relationships of continuous carbon fiber polymer-matrix composites. *Mater Sci Eng R Reports*. Elsevier B.V.; 2017;113:1–29.
- [88] Han S, Chung DDL. Through-thickness thermoelectric power of a carbon fiber/epoxy composite and decoupled contributions from a lamina and an interlaminar interface. *Carbon N Y*. Elsevier Ltd; 2013;52:30–9.
- [89] Lin Y, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC, Bai J. Effect of carbon nanotubes on the thermoelectric properties of CFRP laminate for aircraft applications. *J Reinf Plast Compos*. 2015;34(2):173–84.
- [90] Pang EJX, Chan A, Pickering SJ. Thermoelectrical properties of intercalated recycled carbon fibre composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. Elsevier Ltd; 2011;42(10):1406–11.
- [91] 34 Test Methods for Mechanical Properties Boeing BSS 7260, 'Advanced Composite Compression Tests', The Boeing Company, Seattle, WA, 1988.
- [92] DIN Standard 65 380, 'Compression Test of Fiber Reinforced Aerospace Plastics: Testing of Unidirectional Laminates and Woven-Fabric Laminates', Deutsches Institut für Normung, Köln, Germany, 1991.
- [93] Conshohocken W. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials 1. 2003;(April):1–15.

ΣΤ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

- ¹. <http://airbus.com/aircraft/passenger-aircraft/a350-xwb-family.html#revolutiondesign>
- ². <http://courseware.mech.ntua.gr>
- ³. <http://www.livescience.com>
- ⁴. <http://www.mechanicalengineeringblog.com/4499-composites-manufacturing-methods-thermoset-fabrication-process-thermoplastic-manufacturing-process/#.WsVb8pe-k2w>
- ⁵. Paipetis A., Mary Q, Road ME, Processes HT, Street S. Modelling the stress-transfer efficiency of carbon-epoxy interfaces, 2001.
- ⁶. https://en.wikipedia.org/wiki/Micro-mechanics_of_failure
- ⁷. https://wp.com/sites/wp.odu.edu/cms/wp-content/uploads/sites/4488/201709/monitoring_schematics.jpg
- ⁸. <https://www.sciencedaily.com/releases/2011/09/110920120238.htm>
- ⁹. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261917318500>
- ¹⁰. Sung DH, Kang GH, Kong K, Kim M, Park HW, Park Y Bin. Characterization of thermoelectric properties of multifunctional multiscale composites and fiber-reinforced composites for thermal energy harvesting. Compos Part
- ¹¹. <http://www.uht.com.tw>
- ¹². <http://sdspace.lib.ntua.gr>
- ¹³. Behr MJ, Landes BG, Barton BE, Bernius MT, Billovits GF, Hukkanen EJ, et al. Structure-property model for polyethylene-derived carbon fiber. Carbon N Y [Internet]. Elsevier Ltd; 2016;107525–35. Available from [httpdx](http://dx)
- ¹⁴. <http://stheconstructor.org/composite/advanced-composite-materials-acms1604>
- ¹⁵. Balasubramanian K, Burghard M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. 2005;(2):180–92.
- ¹⁶. <http://www.intechopen.com>
- ¹⁷. <http://www.nature.com/nmatjournal>
- ¹⁸. Bismarck A, Wong C, Qian H, Greenhalgh ES, Shaffer SP, Bismarck A. Carbon nanotube-based hierarchical composites : a review. 2010;20(23).
- ¹⁹. Gan Y, Hamdan A, Gan J, Li M. Chemical Vapor Deposition of Bi-Te-Ni-Fe on Magnesium Oxide Substrate and Its Seebeck Effect. Coatings [Internet]. 2017;7(12):164. Available from: <http://www.mdpi.com/2079-6412/7/10/164>
- ²⁰. <https://www.electronics-cooling.com/2006/11/the-seebeck-coefficient>
- ²¹. <https://topmagneticgenerator.com/build-homemade-thermoelectric-generator>
- ²². <https://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering>
- ²³. <https://www.ceriumlabs.com>

Εικόνες

Εικόνα 1. Γραφική αναπαράσταση σχεδιασμού της μετρητικής διάταξης.....	42
Εικόνα 2. Διάταξη θερμοηλεκτρικών μετρήσεων και εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε.	43
Εικόνα 3. Διάταξη συστήματος φασματοσκοπίας Raman.	44
Εικόνα 4. Μηχανή Universal Testing Machine.	44
Εικόνα 5. Γράφημα περιγραφής θερμοηλεκτρικών μετρήσεων και υπολογισμών.....	46
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση μέτρησης θερμοηλεκτρικής απόδοσης ίνας άνθρακα.	46
Εικόνα 7. Θερμοηλεκτρικές μετρήσεις οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα.	47
Εικόνα 8. Συνδεσμολογία θερμοστοιχείων που εξετάστηκαν.	48
Εικόνα 9. Γραφική αναπαράσταση προτεινόμενης εύκαμπτης θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.	49
Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση κατασκευής προτεινόμενης πολυλειτουργικής δομής.....	49
Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση σε τομή της προτεινόμενης πολυλειτουργικής δομής με προσαρμοσμένη θερμοηλεκτρική γεννήτρια.....	50
Εικόνα 12. Φωτογραφίες SEM για τον καθορισμό διαμέτρων ιών άνθρακα που μελετήθηκαν.	52
Εικόνα 13. Φάσματα κατηγοριών ιών άνθρακα που εξετάστηκαν.	56
Εικόνα 14. Φάσμα Raman ίνας άνθρακα που μελετήθηκε.	56
Εικόνα 15. Συνδεσμολογία θερμοηλεκτρικών γεννητριών-TEGs.....	62
Εικόνα 16. Προτεινόμενη εύκαμπτη συσκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.....	64
Εικόνα 17. Προηγμένο δομικό σύνθετο με ενσωμάτωση συσκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.	67
Εικόνα 18. Εικόνα οπτικής μικροσκοπίας τομής αντιπροσωπευτικού δείγματος προτεινόμενης δομής.	68
Εικόνα 19. Μηχανική δοκιμή κάμψης 3 σημείων σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 790-03.	69

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1. Διάμετροι κατηγοριών ινών άνθρακα που μελετήθηκαν.....	53
Διάγραμμα 2. Ηλεκτρικές μετρήσεις ινών άνθρακα.....	58
Διάγραμμα 3. Ηλεκτρικές μετρήσεις οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα.	59
Διάγραμμα 4. Συντελεστές Seebeck ινών άνθρακα.....	60
Διάγραμμα 5. Συντελεστές θερμοηλεκτρικής ισχύος ινών άνθρακα.....	60
Διάγραμμα 6. Θερμοηλεκτρικές αποκρίσεις οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα. 61	
Διάγραμμα 7. Θερμοηλεκτρική απόκριση δεσμίδων ινών άνθρακα.	63
Διάγραμμα 8. Θερμοηλεκτρικές τάσεις εύκαμπτης συσκευής-γεννήτριας με θερμοστοιχεία τύπου n.....	65
Διάγραμμα 9. Θερμοηλεκτρικές τάσεις εύκαμπτης συσκευής-γεννήτριας με θερμοστοιχεία τύπου p.....	65
Διάγραμμα 10. Θερμοηλεκτρικές τάσεις πολυλειτουργικών δομών με θερμοστοιχεία τύπου n & p.....	66
Διάγραμμα 11. Συγκριτικό διάγραμμα μηχανικών δοκιμών κάμψης 3 σημείων.	70

Πίνακες

Πίνακας 1. Πίνακας ποσοτικοποιημένων φασματικών δεδομένων.....	57
Πίνακας 2. Πίνακας μονών θερμοζευγών δεσμίδων ινών άνθρακα.	63
Πίνακας 3. Σύγκριση θερμοηλεκτρικών συμπεριφορών δομικών ινοενισχυμένων σύνθετων.....	67
Πίνακας 4. Πίνακας σύγκρισης μηχανικών δοκιμών.....	70