



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**« Εργαστηριακή διερεύνηση της δυνατότητας αποθήκευσης ηλεκτρικής
ενέργειας σε τσιμεντοκονιάματα με την προσθήκη ζεολίθων. »**

Αλεξάνδρα Γκούτζου

Εξεταστική επιτροπή:

Καθ. Γαλετάκης Μιχαήλ (επιβλέπων)

Καθ. Χρηστίδης Γεώργιος

Καθ. Κουτρούλης Ευτύχιος

Χανιά, Μάρτιος 2024

Οι απόψεις που εκφράζονται στην παρούσα εργασία αποτελούν την προσωπική τοποθέτηση του συγγραφέα και δεν αντικατοπτρίζουν τις θέσεις της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής. Παρατίθεται πλήρης βιβλιογραφική λίστα για όλες τις πηγές που έχουν χρησιμοποιηθεί είτε αυτούσιες είτε παραφρασμένες μέσα στο κείμενο.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη τσιμεντοκονιαμάτων με πρόσθετο υλικό το βιομηχανικό πέτρωμα του ζεολίθου, με σκοπό τον προσδιορισμό δυνατότητας αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας και μίας πιθανής χρήσης δομικών υλικών ως υλικά αποθήκευσης ενέργειας. Το τσιμέντο τύπου CEM II/B-M (P-LL) 42.5N, η λατομική άμμος, ο ζεόλιθος και τα πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια, αγοράστηκαν από το εμπόριο. Ο ζεόλιθος υπέστη διαδικασίες λειοτρίβησης, κοσκίνισης ($-75\mu\text{m}$) και έγινε προσδιορισμός της χημικής και ορυκτολογικής του σύστασης, ενώ μια ποσότητα του κοσκινισμένου κλάσματος ενεργοποιήθηκε σε διάλυμα νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3). Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις του ζεολίθου που προσδιορίστηκαν ήταν ο κλινοπτιλόλιθος και ο ευλανδίτης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εν ξηρώ ανάμειξη των υλικών και δημιουργήθηκαν τρεις συνθέσεις κατάλληλες για παραγωγή τσιμεντοκονιαμάτων. Η σύνθεση αναφοράς (REF) αποτελούμενη από 20% τσιμέντο και 80% λατομική άμμο (κ.β.), η σύνθεση NAZ, όπου υποκαταστάθηκε το 20% του τσιμέντου από τον ζεόλιθο και η σύνθεση AZAN όπου υποκαταστάθηκε το 20% του τσιμέντου από τον ενεργοποιημένο με NH_4NO_3 ζεόλιθο. Για τις συνθέσεις REF και AZAN χρησιμοποιήθηκε λόγος νερού προς τσιμέντο στα 0.5, ενώ για την σύνθεση NAZ επιλέχθηκε στα 0.58, κατά την διαδικασία ανάμιξης για την εξασφάλιση της απαιτούμενης εργασιμότητας του νωπού μίγματος. Η μορφοποίηση των δοκιμών έγινε με χύτευση σε τρίδυμη κυβική μήτρα, με διαστάσεις κυψέλης $5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 5\text{cm}$, με τμηματική χύτευση τοποθετώντας τέσσερα ηλεκτρόδια σε κάθε δοκίμιο τα οποία σε ζεύγη απείχαν 4mm, 8mm και 16mm. Τα δοκίμια μετά την αποκαλούπωση τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ωρίμανσης και πραγματοποιήθηκε σειρά μετρήσεων υγρασίας, κυκλικής βολταμετρίας (Cyclic Voltammetry ή CV) και προσδιορισμού της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης με τη αντίστοιχη μέθοδο (Electrical Impedance Spectroscopy ή EIS). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις προκαθορισμένες ημέρες που ορίζονται από το πρότυπο για την παρακολούθηση τσιμεντοκονιαμάτων εντός και εκτός θαλάμου ωρίμανσης. Από τις μετρήσεις CV και EIS φάνηκε ότι καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των δοκιμών διαδραματίζει η περιεχόμενη υγρασία και ο χρόνος ωρίμανσης. Με βάση τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας προέκυψε ότι το ηλεκτροχημικό σύστημα που μελετήθηκε συμπεριφέρεται ως ένας μη ιδανικός

ηλεκτροχημικός πυκνωτής διπλής στοιβάδας (Electrical Double Layer Capacitor). Με βάση τη μορφή των διαγραμμάτων CV και EIS επιλέχθηκε το ηλεκτροχημικό μοντέλο Randles ως το πλέον κατάλληλο για τον προσδιορισμό των ηλεκτροχημικών παραμέτρων του συστήματος (αντιστάσεις R_s , R_p και χωρητικότητα C_{dl}). Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η προσθήκη ζεόλιθου στα συμβατικά τσιμεντοκονιάματα επιτρέπει την διατήρηση της χωρητικής τους συμπεριφοράς και μετά την ωρίμανση τους. Τα δοκίμια των συνθέσεων AZAN και NAZ στις 58 ημέρες είχαν πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα (130 και 170 mF/m² αντίστοιχα) από εκείνη του δοκιμίου της σύνθεσης REF (0.2 mF/m²). Η τιμή αυτή καθιστά τα τσιμεντοκονιάματα με προσθήκη ζεόλιθου ως υλικά που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα σε εφαρμογές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας.

Abstract

This Diploma thesis investigates the potential for using commercial zeolite as an additional material in cement mortars to store electricity and potentially use building materials as energy storage. Commercial cement (CEM II/B-M (P-LL) 42.5N), quarry sand, zeolite, and galvanized mesh, as electrodes, were used. The zeolite was ground and sieved, with a maximum particle size of 75 μ m. Its chemical and mineralogical composition was determined, and a portion of the sieved fraction was activated in ammonium nitrate solution (NH₄NO₃). The main crystalline phases identified in the zeolite were clinoptilolite and eulandite. The materials were then dry mixed to create three compositions suitable for producing cement mortars: The composition REF, which comprises 20% cement and 80% quarry sand (w/w), the composition NAZ, in which 20% of the cement was replaced by zeolite, and the composition AZAN, in which 20% of the cement was replaced by NH₄NO₃ activated zeolite. A water-to-cement ratio of 0.5 was used for the REF and AZAN compositions, while a ratio of 0.58 was used for the NAZ composition during the mixing process to ensure the required workability of the fresh mix. The specimens were cast in a triple cubic mold with cell dimensions of 5cm x 5cm x 5cm x 5cm. Four electrodes were placed on each specimen, with pairs spaced 4mm, 8mm, and 16mm apart. After de-molding, the specimens were placed in a curing chamber. Moisture measurements, Cyclic Voltammetry (CV), and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were performed. The measurements were conducted on the predetermined days specified by the standard for monitoring cement mortars inside and outside the curing chamber. The cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements indicated that the moisture content and curing time of the specimens are crucial factors affecting their electrochemical behavior. The cyclic voltammetry diagrams indicated that the studied electrochemical system behaves as a non-ideal Electrical Double Layer Capacitor (EDLC). After analyzing the CV and EIS diagrams, we selected the Randles electrochemical model as the most suitable for determining the electrochemical parameters of the system, including resistances R_s , R_p , and capacitance C_{dl} . Results indicated that the addition of zeolite to conventional cement mortars maintains their capacitive behavior after curing. The AZAN and NAZ composites had significantly higher capacitance (130 and 170 mF/m² respectively) compared to composite REF (0.2

mF/m²). This makes cementitious materials with added zeolite interesting for further research in energy storage applications.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αξιότιμο Καθηγητή μου κ. Γαλετάκη Μιχαήλ για την ανάθεση του θέματος, την εξαιρετική συνεργασία, την καθοδήγησή του και την διαφορετική ματιά στην γνώση.

Ευχαριστώ, επίσης, τον Καθ. Χρηστίδη Γεώργιο και τον Καθ. Κουτρούλη Ευτύχιο, για την παρουσία τους ως εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την βαθιά ευγνωμοσύνη μου στην μητέρα μου Κολλά Αθηνά, για όλα τα χρόνια που με στηρίζει σε κάθε μου ταξίδι και στους φίλους μου, για την πίστη τους σε εμένα και τις όμορφες στιγμές.

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Abstract	7
Ευχαριστίες	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	19
1.1. Εισαγωγικά στοιχεία	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	22
2.1. Εισαγωγή.....	22
2.2. Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας.....	22
2.3. Υλικά αποθήκευσης ενέργειας.....	26
2.3.1. Συμβατικοί πυκνωτές και μπαταρίες	26
2.3.2. Υπερπυκνωτές.....	27
2.3.3. Αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας σε δομικά υλικά με βάση το τσιμέντο 28	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΖΕΟΛΙΘΟΙ	32
3.1. Ορισμοί – γενικά χαρακτηριστικά	32
3.2. Δομή.....	33
3.3. Ταξινόμηση	35
3.3.1. Φυσικοί ζεόλιθοι.....	35
3.3.2. Συνθετικοί Ζεόλιθοι.....	37
3.4. Ιδιότητες.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ – ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ	40
4.1. Κυκλική βολταμετρία (CV)	40
4.1.1. Βασικές αρχές της κυκλικής βολταμετρίας	40
4.1.2. Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας	41
4.1.3. Ισοδύναμο στοιχείο κυκλικής βολταμετρίας	43
4.2. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS).....	44
4.2.2. Βασικές αρχές EIS	45
4.2.3. Διαγράμματα EIS	49

4.2.4. Ισοδύναμα κυκλώματα EIS	51
6.3. Αποτελέσματα Σύνθετης Ηλεκτρικής Αντίστασης (EIS)	79
6.3.1. Διαγράμματα EIS	79
6.3.2. Προσδιορισμός ισοδύναμου ηλεκτροχημικού κυκλώματος	83
6.4. Εκτίμηση ενέργειας αποθήκευσης	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	95
7.1. Συμπεράσματα	95
7.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	96
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	97
Βιβλιογραφία	104

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 2.1. Μορφή υπερπυκνωτή.	28
Σχήμα 2.2. Συνήθεις δομές των μπαταριών σκυροδέματος: (α) στρωματοειδής δομή και (β) ομοιογενής δομή.	31
Σχήμα 3.1. Τετραεδρική δομική μονάδα του κρυσταλλικού πλέγματος ζεόλιθου. [13]	33
Σχήμα 3.2. Δευτερογενείς δομικές μονάδες των ζεολίθων. [34]	34
Σχήμα 3.3. Μεγέθη δακτυλίων. Η κλίμακα του ανοίγματος των πόρων δίνεται για το 10-δακτύλιο για να δοθεί η αίσθηση του μεγέθους. [20].....	35
.....	42
Σχήμα 4.1. Κυματομορφή δυναμικού κυκλικής βολταμετρίας.	42
Σχήμα 4.1. Τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα όπου δείχνει το μέγιστο καθοδικό (i_{pc}) και ανοδικό (i_{pa}) ρεύμα αντίστοιχα για μία αναστρέψιμη αντίδραση. [22]	43
Σχήμα 4.2. Παραδείγματα βολταμογραφήματος και αντίστοιχα ηλεκτρικά κυκλώματα. [Boonpakdee, 2018]	44
Σχήμα 4.4. Παράδειγμα ενός ηλεκτροχημικού συστήματος EIS. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της διάταξης, ενώ τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται είναι η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}), η αντίσταση του ηλεκτρολύτη (R_s) και η χωρητικότητα διπλής στιβάδας (C_{dl}).....	46
Σχήμα 4.5. Πείραμα εμπέδησης. [26]	48
Σχήμα 4.6. Σήματα πειράματος EIS (α) Ημιτονοειδής τάση εισόδου V σε μία συχνότητα και (β) απόκριση ρεύματος κυκλώματος με διαφορά φάσης Φ	48
Σχήμα 4.7. Διαγράμματα EIS. (α) Τυπικό διάγραμμα Nyquist (β) Τυπικό διάγραμμα Bode.	50
Σχήμα 4.8. Συνδεσμολογία κυκλώματος Randles.....	51
Σχήμα 4.9. Πειραματικά και προσομοιωμένα φάσματα σύνθετης αντίστασης (παραδείγματα καμπυλών του διαγράμματος Nyquist και των ισοδύναμων κυκλωμάτων). [21].....	52
Σχήμα 5.1. Κοκκομετρική διαβάθμιση λατομικής άμμου.	54

Σχήμα 5.2. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X (XRD).	55
Σχήμα 5.3. Μεταλλικό πλέγμα κατασκευής ηλεκτροδίων φόρτισης των δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος.	57
Σχήμα 5.4. Περιστρεφόμενος ραβδόμυλος.	58
Σχήμα 5.5. Εξοπλισμός παρασκευής μιγμάτων: (α) Ζυγός ακριβείας (β) Αναμίκτης τσιμεντοκονιαμάτων.	59
Σχήμα 5.6. Τρίδυμη μήτρα κυβικών δοκιμίων.....	61
Σχήμα 5.7. Μηκοτομή μήτρας με την χωροθέτηση των ηλεκτροδίων και τα μήκη των βοηθητικών στοιχείων κατασκευής.	62
Σχήμα 5.8. Βοηθητικά στοιχεία: (α) Σιδερένιο πλακίδιο, (β) Πρισματικό στοιχείο από εξηλασμένη πολυστερίνη (φελιζόλ), (γ) Ξύλινη επιφάνεια.....	63
Σχήμα 5.9. Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων παρασκευής των δοκιμίων.	64
Σχήμα 5.10. Σειρά παρασκευασθέντων δοκιμίων και πλάγια όψη ενός εξ αυτών όπου φαίνονται τα 3 ζεύγη των ηλεκτροδίων (πλέγμα) σε αποστάσεις 4, 8 και 16 mm.	65
Σχήμα 5.11. Ψηφιακό φορητό όργανο μέτρησης υγρασίας δομικών υλικών τύπου PBUH 1.5 B1.	67
Σχήμα 5.12. Πειραματική διάταξη για την κυκλική βολταμετρία (CV).....	68
Σχήμα 5.13. Συνδεσμολογία ηλεκτροδίων ποτενσιοστάτη (Two electrodes method) και τοποθέτηση στο δοκίμιο REF για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm.	69
Σχήμα 6.1. Διάγραμμα τάσης (V) σε σχέση με τον χρόνο (s).	73
Σχήμα 6.2. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο REF (P.4mm) την 1 ^η ημέρα (χωρίς ωρίμανση) με ημερομηνία μέτρησης 05/ 04/ 2022 και ηλεκτρικό ισοδύναμο (Randles model).....	73
Σχήμα 6.3. Συγκεντρωτικές μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο REF (P.4mm) για τους διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης (ρυθμός σάρωσης 100 mV/s).75	
Σχήμα 6.4. Καμπύλες CV, 7 ^{ης} ημέρας για την σύνθεση REF για τις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων και σταθερό ρυθμό σάρωσης 100mV/sec.....	76
Σχήμα 6.5. Καμπύλες CV, 7 ^{ης} ημέρας για την σύνθεση NAZ για τις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων και σταθερό ρυθμό σάρωσης 100mV/sec.....	76

Σχήμα 6.6. Καμπύλες CV, 7 ^η ημέρας για την σύνθεση AZAN για τις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων και σταθερό ρυθμό σάρωσης 100mV/sec.....	77
Σχήμα 6.7. Διάγραμμα μεταβολής του μέγιστου ρεύματος σε σχέση με την πάροδο του χρόνου ωρίμανσης με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.	79
Σχήμα 6.8. (α) Διάγραμμα Nyquist και (β) Διάγραμμα Bode για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm έπειτα από την 4 ^η ημέρα ωρίμανσης.....	80
Σχήμα 6.9. Χαρακτηριστικά στοιχεία διαγράμματος Nyquist.....	81
Σχήμα 6.10.α. Καμπύλες Nyquist για διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης και ποσοστό υγρασίας για το δοκίμιο REF με απόσταση ηλεκτροδίων 4mm.....	83
Σχήμα 6.10.β. Καμπύλες Nyquist για το δοκίμιο REF(P.4mm) με τις καμπύλες από την 1 ^η έως και την 28 ^η ημέρα από την παρασκευή των δοκιμίων.	83
Σχήμα 6.11. Ισοδύναμο κύκλωμα Randles που χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία των μετρήσεων της φασματοσκοπίας σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης (EIS).	84
Σχήμα 6.12. Εφαρμογή μοντέλου Randles και CPE για το δοκίμιο REF(P.4mm); 4 ^η ημέρα ωρίμανσης με ποσοστό υγρασίας εκτός θαλάμου 0.85% στην (α) Καμπύλη Nyquist και (β) Καμπύλη Bode.	86
Σχήμα 6.13. Μεταβολή της αντίστασης υλικού R_s , υπολογισμένη με το μοντέλο Randles, για όλα τα δοκίμια σε σχέση με τις ημέρες ωρίμανσης.	88
Σχήμα 6.14. Μεταβολή της παράλληλης αντίστασης, υπολογισμένη με το μοντέλο Randles, για όλα τα δοκίμια σε σχέση με τις ημέρες ωρίμανσης.	90
Σχήμα 6.15. Μεταβολή της χωρητικότητας, υπολογισμένης με βάση το μοντέλο Randles, για όλα τα δοκίμια σε σχέση με το χρόνο ωρίμανσης.	91
Σχήμα 6.16. Μεταβολή της ενέργειας αποθήκευσης ανά μονάδα επιφάνειας σε σχέση με την τάση για τις διαφορετικές συνθέσεις.	94

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1. Χρονολογική εξέλιξη μέσων αποθήκευσης ενέργειας. [7]	24
Πίνακας 2.2. Σύνοψη μερικών τυπικών πυκνωτών. [7].....	27
Πίνακας 3.1. Κυριότερα είδη, χημικοί τύποι και μέγεθος διαύλων των φυσικών ζεολιθών. (Χρηστίδης, 2016).....	36
Πίνακας 5.2. Χημικές ιδιότητες εμπορικού ζεόλιθου σύμφωνα με την πιστοποίηση της ECOCERT Γερμανίας.....	54
Πίνακας 5.3. Ποσοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικής ανάλυσης.	56
Πίνακας 5.4. Προσδιορισμός της χημικής σύστασης των κρυσταλλικών φάσεων με βάση την ορυκτολογική ανάλυση.	56
Πίνακας 5.6. Ποσότητες υλικών για την σύνθεση.....	61
Πίνακας 5.7. Διαστάσεις εξηλασμένης πολυστερίνης.	63
Πίνακας 5.8. Ημερομηνίες παρασκευής και λήψης μετρήσεων δοκιμίων.	66
Πίνακας 5.9. Μετρήσεις υγρασίας για τα δοκίμια REF, NAZ και AZAN.	67
Πίνακας 5.10. Παράμετροι πειράματος κυκλικής βολταμετρίας.....	70
Πίνακας 5.11. Παράμετροι πειράματος φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS).....	71
Πίνακας 6.1. Μέγιστο ρεύμα των δοκιμίων REF, NAZ, AZAN για αποστάσεις ηλεκτροδίων P.4mm / P. 8mm / P.16mm σε σχέση με τον χρόνο αρχικής παρασκευής.	77
Πίνακας 6.2.α. Αποτελέσματα υπολογισμού παράλληλης αντίστασης (R_p), εξωτερικής αντίστασης (R_s) και χωρητικότητας (C_{dl}) από την εφαρμογή του μοντέλου Randles για τα δοκίμια REF για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm, 8mm και 16mm σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης.	86
Πίνακας 6.2.β. Αποτελέσματα υπολογισμού παράλληλης αντίστασης (R_p), εξωτερικής αντίστασης (R_s) και χωρητικότητας (C_{dl}) από την εφαρμογή του μοντέλου Randles για τα δοκίμια NAZ για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm, 8mm και 16mm σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης.	87

Πίνακας 6.2.γ. Αποτελέσματα υπολογισμού παράλληλης αντίστασης (R_p), εξωτερικής αντίστασης (R_s) και χωρητικότητας (C_{dl}) από την εφαρμογή του μοντέλου Randles για τα δοκίμια AZAN για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm, 8mm και 16mm σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης.87

Πίνακας 6.3. Ανηγμένες τιμές (ανά m^2) της χωρητικότητας και της αποθηκευμένης ενέργειας ανά σύνθεση.93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας έχει καταστεί κρίσιμο ζήτημα στον τομέα της βιωσιμότητας των αστικών υποδομών, όπως γέφυρες, δρόμοι, κτήρια και ενεργειακές εγκαταστάσεις μεγάλων διαστάσεων. Η αυξανόμενη ζήτηση για ανανεώσιμη ενέργεια έχει οδηγήσει στην ανάγκη για αποδοτικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας μέσω υλικών που χαρακτηρίζονται από έναν πολυσχιδή χαρακτήρα λειτουργιών και εφαρμογών.

Η διαλείπουσα φύση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια, απαιτεί έναν τρόπο αποθήκευσης της πλεονάζουσας ενέργειας που παράγεται κατά περιόδους αιχμής της παραγωγής για μεταγενέστερη χρήση. Αν και υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας οι περισσότερες από αυτές είναι κοστοβόρες, έχουν περιορισμένη επεκτασιμότητα και συνεπάγονται τη χρήση επικίνδυνων για το περιβάλλον υλικών. Ως εκ τούτου, υπάρχει αυξανόμενη ανάγκη για οικονομικά προσιτές και βιώσιμες λύσεις αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας που μπορούν να ενσωματωθούν στην υπάρχουσα υποδομή.

Μια λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η χρήση υλικών με βάση το τσιμέντο ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας. Το τσιμέντο είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οικοδομικό υλικό στον κόσμο, όπου όταν αναμειχθεί με άμμο και νερό δημιουργείται ένα τσιμεντοκονίαμα. Η χρήση του τσιμέντου στην αποθήκευση ενέργειας είναι ένας σχετικά νέος ερευνητικός τομέας, αλλά έχει παρουσιάσει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα τα τελευταία χρόνια. Το τσιμέντο παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω της παρουσίας ιόντων στη δομή του και έχει προταθεί ότι υλικά με βάση το τσιμέντο θα μπορούσαν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, όπως υπερπυκνωτές [1] και μπαταρίες [2, 5]. Ωστόσο, η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του τσιμέντου περιορίζει τις δυνατότητές του για αποθήκευση ενέργειας, και υπάρχει ανάγκη βελτίωσης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του.

Μια προσέγγιση για την βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του τσιμέντου είναι η προσθήκη ζεολίθου κατά την δημιουργία του τσιμεντοκονιάματος. Η ιδέα για τη χρήση

ζεολίθων σε τσιμεντοκονιάματα βασίζεται στην μικροπορώδη δομή και την ιδιάζουσα κρυσταλλική δομή των ζεολίθων, η οποία επιτρέπει την ανταλλαγή και μεταφορά ιόντων στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Κατά την δημιουργία του τσιμεντοκονιάματος το νερό λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης ενώ για να αυξηθεί η ιοντική αγωγιμότητα του νερού, συνήθως διαλύεται ένα άλας σε αυτό. Την θέση αυτού του άλατος καταλαμβάνει ο ζεόλιθος, καθώς αποτελεί ένα αργιλοπυριτικό άλας που χαρακτηρίζεται από αυξημένη ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Η πορώδης δομή και η έντονη ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεολίθων μπορεί να λειτουργήσει ως χωροδικτύωμα για την αποθήκευση και απελευθέρωση ηλεκτρικού φορτίου (ιόντα).

Η χρήση ζεολίθων σε δομικά υλικά με βάση το τσιμέντο (τσιμεντοκονιάματα) έχει μελετηθεί εκτενώς στην βιβλιογραφία [3,4]. Έχει αποδειχθεί ότι η προσθήκη ζεολίθων (με υποκατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό της τάξεως του 20%) μπορεί να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του δομικού υλικού. Οι ζεόλιθοι μπορούν, επίσης, να βελτιώσουν την ανθεκτικότητα τους μειώνοντας το πορώδες και εμποδίζοντας την είσοδο επιβλαβών ουσιών [3,4].

Η νέα τάση για ανάπτυξη πολυλειτουργικών δομικών στοιχείων (multi-functional building materials) επιβάλλει τη διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης τέτοιων σύνθετων υλικών, όπως τα τσιμεντοκονιάματα με προσθήκη ζεόλιθου, για άλλες χρήσεις όπως η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας.

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στην αρχική διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης ζεολίθων ως πρόσθετο σε οπλισμένα με μεταλλικό πλέγμα τσιμεντοκονιάματα, για την ανάπτυξη πολυλειτουργικών δομικών στοιχείων που μπορούν να αποθηκεύσουν ηλεκτρική ενέργεια. Η αρχική αυτή διερεύνηση πραγματοποιείται εργαστηριακά και χρησιμοποιεί ως βασικές τεχνικές την κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry, CV) και την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης ή φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, E.I.S).

Οι ειδικοί στόχοι της παρούσας εργασίας είναι:

1. Να προσδιοριστεί η επίδραση της προσθήκης ζεόλιθου στις ηλεκτρικές ιδιότητες των τσιμεντοκονιαμάτων.
2. Να διερευνηθεί η επίδραση του βαθμού ωρίμανσης στις ηλεκτρικές ιδιότητες των τσιμεντοκονιαμάτων.

3. Να αξιολογηθεί η δυνατότητα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας θα μπορούσαν να συμβάλουν στην ανάπτυξη βιώσιμων και οικονομικά αποδοτικών λύσεων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση άμεσα διαθέσιμων υλικών. Επιπλέον, η μελέτη αυτή θα συμβάλει στην καλύτερη κατανόηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών με βάση το τιμώμενο και της πιθανής χρήσης ζεόλιθων ως πρόσθετο για τη βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.

Με βάση τα παραπάνω η διάρθρωση της εργασίας είναι η ακόλουθη:

Στο 2^ο κεφάλαιο πραγματοποιείται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφορικά με τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, τα μέσα και τα υλικά αποθήκευσης που χρησιμοποιούνται ευρέως μέχρι σήμερα καθώς και ερευνητικές προσπάθειες για την αποθήκευση και παραγωγή ενέργειας μέσω των τιμωτοκονιαμάτων.

Στο 3^ο κεφάλαιο δίνονται κάποια στοιχεία αναφορικά με τους ζεόλιθους. Ουσιαστικά περιγράφεται η δομή τους, πως ταξινομούνται και από ποιες ιδιότητες διέπονται.

Στο 4^ο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι μελέτης ηλεκτρικών ιδιοτήτων, όπως είναι η κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry, CV) και η φασματοσκοπία εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS). Ποιες είναι οι βασικές αρχές, η θεμελίωση και η σύνδεση με ηλεκτρικά κυκλώματα.

Στο 5^ο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία, τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές διατάξεις λήψης των μετρήσεων υγρασίας, CV και EIS.

Στο 6^ο κεφάλαιο περιγράφεται η διαδικασία επεξεργασίας και αξιολόγησης των μετρήσεων. Παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα, ο προσδιορισμός του μοντέλου και των χαρακτηριστικών του.

Τέλος, στο 7^ο κεφάλαιο συνοψίζονται τα συμπεράσματα της έρευνας καθώς και ερευνητικές προτάσεις για περαιτέρω αναζήτηση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. Εισαγωγή

Τα υλικά αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας αποτελούν έναν κρίσιμο παράγοντα για την ανάπτυξη και τον εκσυγχρονισμό των ενεργειακών υποδομών. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται ανασκόπηση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας σχετικά με τα υλικά αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των συμβατικών πυκνωτών και μπαταριών, καθώς και των αναδυόμενων τεχνολογιών, όπως οι υπερπυκνωτές και τα υβριδικά συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας.

2.2. Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας

Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας έχει αυξηθεί δραματικά ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης εκβιομηχάνισης, των τεχνολογικών επιτευγμάτων και της οικονομικής ανάπτυξης στις αναπτυσσόμενες χώρες. Σε μία σύγχρονη κοινωνία η στροφή προς την πράσινη ενέργεια είναι μονόδρομος με αποτέλεσμα η ζήτηση για συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας συνεχώς να αυξάνεται. Οι απαιτήσεις για αποθήκευση ενέργειας αναμένεται να τριπλασιαστούν μέχρι το 2030 [18]. Η μεγάλη αυτή ζήτηση έχει οδηγήσει τους ερευνητές στην ανάπτυξη νέων μεθόδων αποθήκευσης ενέργειας που είναι πιο αποδοτικές, περιβαλλοντικά φιλικές και οικονομικές. Τα κύρια συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, ανάλογα με την μορφή ενέργειας που αποθηκεύουν, διαχωρίζονται σε:

1. Θερμικά συστήματα αποθήκευσης, όπου είναι σχεδιασμένα να αποθηκεύουν θερμική ενέργεια μέσω ψύξης, θέρμανσης, τήξης, συμπύκνωσης ή εξάτμισης μιας ουσίας. Ανάλογα με το εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας, τα υλικά αποθηκεύονται σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες σε μονωμένο χώρο αποθήκευσης, αργότερα η ενέργεια που ανακτάται από αυτά τα υλικά χρησιμοποιείται για διάφορες οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές, όπως θέρμανση και ψύξη χώρων, παραγωγή ζεστού νερού ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ανάλογα με το εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας.

2. Μηχανικά συστήματα αποθήκευσης, όπου η ενέργεια αποθηκεύεται μέσω της μετατροπής ανάμεσα της μηχανικής και της ηλεκτρικής μορφής. Όταν η ζήτηση είναι χαμηλή κατά τις ώρες εκτός αιχμής, η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται από την πηγή ενέργειας μετατρέπεται ως μηχανική ενέργεια με την μορφή δυναμικού ή κινητικής ενέργειας. Κατά τις ώρες αιχμής η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται ξανά σε ηλεκτρική ενέργεια.
3. Χημικά συστήματα αποθήκευσης, χρησιμοποιούνται για μακροχρόνια αποθήκευση χημικής ενέργειας, η οποία αποθηκεύεται στους χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων και μορίων των υλικών, και απελευθερώνεται μέσω χημικών αντιδράσεων. Κατά την απελευθέρωση της ενέργειας, η σύνθεση των υλικών αλλάζει, καθώς οι χημικοί δεσμοί στο υλικό σπάνε και σχηματίζονται νέοι.
4. Ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης, είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, ενώ οι τρεις κύριες διαδικασίες που εκτελούνται κατά σειρά είναι ο ιονισμός, μεταφορά φορτισμένων σωματιδίων και ανάκτηση φορτίου. Κατηγοριοποιούνται σε δύο τύπους: α) συστήματα αποθήκευσης ενέργειας με μπαταρίες, στα οποία το φορτίο αποθηκεύεται μεταξύ των ηλεκτροδίων και β) μπαταρίες ροής ενέργειας, στα οποία η φόρτιση αποθηκεύεται πρώτα στο εσωτερικό του καυσίμου, όπως βανάδιο, βρωμιούχο και θειούχο νάτριο καθώς και ψευδάργυρος, ενώ στην συνέχεια τροφοδοτείται εξωτερικά στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων [19].
5. Ηλεκτρικά συστήματα αποθήκευσης, αποθηκεύουν ενέργεια όταν βρίσκονται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο χωρίς να μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε άλλες μορφές ενέργειας. Τα συστήματα αυτά ταξινομούνται σε δύο τύπους:
 - Ηλεκτροστατικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (πυκνωτές, υπερπυκνωτές)
 - Μαγνητικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας
6. Υβριδικά συστήματα αποθήκευσης, συνδυάζουν κατάλληλα χαρακτηριστικά διαφόρων συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας για να επιτευχθεί η απαραίτητη απόδοση. Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: συστήματα αποθήκευσης υψηλής ισχύος και συστήματα αποθήκευσης υψηλής ενεργειακής πυκνότητας. Τα συστήματα υψηλής

πυκνότητας ισχύος είναι συνήθως συστήματα ταχείας απόκρισης, δηλαδή παρέχουν ενέργεια σε υψηλότερους ρυθμούς αλλά για μικρότερες χρονικές περιόδους. Τα συστήματα υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, από την άλλη πλευρά, έχουν συχνά βραδύτερη απόκριση, αλλά μπορούν να παρέχουν ενέργεια παρατεταμένα. Ένα υβριδικό σύστημα αποθήκευσης κατασκευάζεται συχνά με τη συγχώνευση δύο συμπληρωματικών συστημάτων αποθήκευσης, το ένα με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και το άλλο με υψηλή πυκνότητα ισχύος.

Αυτή η εξέλιξη των συστημάτων σηματοδότησε και την εξέλιξη των αντίστοιχων αποθηκευτικών μέσων. Στον [Πίνακα 2.1](#), παρουσιάζονται με χρονολογική σειρά η εξέλιξη των μέσων αποθήκευσης ενέργειας.

Πίνακας 2.1. Χρονολογική εξέλιξη μέσων αποθήκευσης ενέργειας. [7]

Έτος	Σύστημα αποθήκευσης ενέργειας	Περιγραφή
1839	Fuel cell	Το 1839, ο Sir William Robert Grove εφηύρε τη πρώτη απλή κυψέλη καυσίμου. Ανέμειξε υδρογόνο και οξυγόνο παρουσία ενός ηλεκτρολύτη και παρήγαγε ηλεκτρισμό και νερό.
1859	Lead acid battery	Ο Γάλλος φυσικός Gaston Plante εφηύρε την πρώτη πρακτική έκδοση μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας βασισμένη στις χημικές αντιδράσεις μολύβδου-οξέος.
1883	Flywheel energy storage (FES)	Το πρώτο FES (περιστρεφόμενοι σφόνδυλοι για αποθήκευση ενέργειας ως κινητικής) το ανέπτυξε ο John A. Howell το 1883 για στρατιωτική χρήση.
1899	Nickel-cadmium battery	Ο Σουηδός επιστήμονας Waldemar Jungner εφηύρε μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία η οποία περιείχε ηλεκτρόδια νικελίου και καδμίου μέσα σε ένα διάλυμα υδροξειδίου του καλίου.
1907	Pumped hydro energy storage	Η πρώτη χρήση της αντλησιοταμίευσης ήταν το 1907 στις εγκαταστάσεις αντλησιοταμίευσης στο Engeweiher, το οποίο βρίσκεται κοντά στο Schaffhausen της Ελβετίας.

1960	Sodium sulphur battery	Η πρώτη μπαταρία θειούχου νατρίου αναπτύχθηκε αρχικά από την εταιρία Ford Motor την δεκαετία του 1960.
1969	Superconducting magnetic energy storage	Το 1969, ο Ferrier, πρώτος παρουσίασε το υπεραγώγιμο μαγνητικό σύστημα αποθήκευσης ενέργειας, ως πηγή ενέργειας που προσαρμόζεται στις ημερήσιες διακυμάνσεις της απαιτούμενης ισχύος.
1977	Borehole thermal energy storage	Το 1977, κατασκευάστηκε σύστημα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας που χρησιμοποιούσε 42 γεωτρήσεις στην Sigtuna, της Σουηδίας.
1978	Compressed energy storage (CAES)	Ο πρώτος σταθμός CAES (αποθήκευση ενέργειας σε μορφή πεπιεσμένου αέρα) ισχύος 290 MW, κατασκευάστηκε στην Γερμανία το 1978.
1982	Supercapacitor	Το Pinnacle Research Institute (RPI) ανέπτυξε τον πρώτο υπερπυκνωτή με χαμηλή εσωτερική αντίσταση το 1982 για στρατιωτική χρήση.
1983	Vanadium redox flow battery	Η μπαταρία ροής οξειδοαναγωγής του βαναδίου βασίστηκε κυρίως στην έρευνα από τον M. Skyllas-Kazacos και τους συνεργάτες το 1983 στο πανεπιστήμιο της Νέας Νότιας Ουαλίας, στην Αυστραλία.
1983	Polysulfide Bromide flow battery	Η μπαταρία ροής βρωμιούχου νατρίου – πολυθειούχου νατρίου αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Remick et al., το 1983.
1991	Li-ion battery	Το 1991, η εταιρία Sony κυκλοφόρησε την πρώτη εμπορική μπαταρία ιόντων λιθίου.
2007	Paper battery	Ο Dr. Robert Linhardt, ο Dr. Omkaram Nalamasu και ο Dr. Pulickel Ajayan από το διεθνές ινστιτούτο Rensselaer, της Νέας Υόρκης εφηύραν πρώτοι την ιδέα της μπαταρίας από χαρτί.

2.3. Υλικά αποθήκευσης ενέργειας

2.3.1. Συμβατικοί πυκνωτές και μπαταρίες

Τα συμβατικά μέσα αποθήκευσης ενέργειας, όπως οι μπαταρίες και οι πυκνωτές, είναι απαραίτητα για την αποθήκευση και την αξιόπιστη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την αποθήκευση ενέργειας λόγω της φορητότητας και της ικανότητας που διαθέτουν να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία, δύο ηλεκτρόδια όπου το ένα λειτουργεί ως άνοδος και το άλλο ως κάθοδος (από διαφορετικά υλικά), έναν διαχωριστή και έναν ηλεκτρολύτη. Η άνοδος και η κάθοδος συνήθως αποτελούνται από υλικά όπως το λίθιο (Li), το κοβάλτιο (Co), το νικέλιο (Ni) ή το μαγγάνιο (Mn), τα οποία έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και ενδείκνυται για κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης. Ο διαχωριστής είναι μια λεπτή μεμβράνη που εμποδίζει την άμεση επαφή μεταξύ ανόδου και καθόδου, επιτρέποντας τη ροή ιόντων και αποτρέποντας περιπτώσεις βραχυκυκλώματος. Ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος διευκολύνει την κίνηση των ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων, είναι συχνά μια υγρή ή πηκτωματώδης ουσία που περιέχει διάφορες χημικές ουσίες, όπως τα άλατα λιθίου στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Η κατασκευή των μπαταριών περιλαμβάνει περίπλοκες διαδικασίες ως προς την κατασκευή τους γεγονός που τις καθιστά δαπανηρές επιλογές αποθήκευσης ενέργειας.

Οι πυκνωτές, από την άλλη πλευρά, αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ δύο αγωγικών πλακών. Αποτελούνται από δύο μεταλλικές πλάκες που χωρίζονται από ένα διηλεκτρικό υλικό, το οποίο μπορεί να είναι κατασκευασμένο από υλικά όπως κεραμικό, χαρτί ή πλαστικό. Οι αγωγικές πλάκες κατασκευάζονται συνήθως από αλουμίνιο (Al), άργυρο (Ag) ή ταντάλιο (Ta). Οι πυκνωτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω σε διάφορους τύπους με βάση την κατασκευή και τα υλικά τους, όπως οι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές, οι κεραμικοί πυκνωτές ή οι πυκνωτές φιλμ. Κάθε τύπος έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και περιορισμούς επηρεάζοντας το πεδίο εφαρμογών τους. Το κόστος των πυκνωτών ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο, το μέγεθος και τη χωρητικότητά τους. Στον [Πίνακα 2.2](#), παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά ορισμένων συμβατικών πυκνωτών.

Πίνακας 2.2. Σύνοψη μερικών τυπικών πυκνωτών. [7]

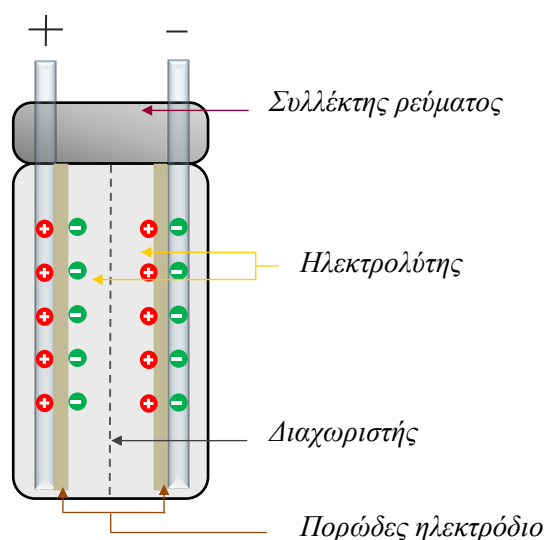
Τύπος	Διηλεκτρικό υλικό	Υλικό ηλεκτροδίου	Τάση (kV)	Χωρητικότητα (μF)
Χάρτινος πυκνωτής(1876)	Χαρτί εμποτισμένο με κερί	Φύλλο αλουμινίου		0.001 έως 2.000
Πυκνωτής αργύρου - μαρμαρυγία (1909)	Γύψος	Αργυρος	0.100-1.000	4.7×10^{-3}
Κεραμικός πυκνωτής	Κεραμικό	Μέταλλο	0.016-15.000	1×10^{-5} -100
Ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές αλουμινίου (1892)	Οξείδιο του αλουμινίου	Καθαρό φύλλο αλουμινίου	0.004-0.630	$0.1-2.7 \times 10^6$
Πυκνωτές φιλμ (1944)	Λεπτή πλαστική μεμβράνη	Καθαρό φύλλο αλουμινίου	0.050-2.000	0.001-30.000
Γυάλινοι πυκνωτές	Γυαλί	Αλουμίνιο	0.025-0.050	2.7×10^{-4} -0.1
Πυκνωτές τανταλίου (1930)	Οξείδιο του τανταλίου	Μέταλλο τανταλίου	0.002-0.500	0.001-72.000

2.3.2. Υπερπυκνωτές

Υπερπυκνωτές, γνωστοί και ως ηλεκτρικοί πυκνωτές διπλής στοιβάδας (Electrical Double Layer Capacitors, EDLC), αποτελούν μία τεχνολογική εξέλιξη που συνδυάζει χαρακτηριστικά μπαταρίας και διηλεκτρικού πυκνωτή. Ένας υπερπυκνωτής διαθέτει τα βασικά χαρακτηριστικά ενός απλού πυκνωτή, όπως δύο ηλεκτρόδια αλλά και έναν διαχωριστή και έναν ηλεκτρολύτη (Σχήμα 2.1). Τα δύο ηλεκτρόδια, συνήθως, κατασκευάζονται από ενεργό άνθρακα για να παρέχουν μεγάλη επιφάνεια, καθώς η ποσότητα που αποθηκεύεται είναι ανάλογη της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, του μεγέθους και της συγκέντρωσης των ιόντων και της σταθερότητας αυτών.

Η ενέργεια αποθηκεύεται με την μορφή ενός ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται από την εφαρμογή τάσης συνεχούς ρεύματος. Μια πορώδης μεμβράνη διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια, επιτρέποντας στα φορτισμένα ιόντα να κινούνται ελεύθερα, αποτρέποντας παράλληλα την ηλεκτρονική επαφή μεταξύ τους. Όταν τα ηλεκτρόδια φορτίζονται από μια τάση συνεχούς ρεύματος (DC), τα ιόντα του ηλεκτρολύτη διαχέονται προς τους πόρους του ηλεκτροδίου που είναι αντίθετα φορτισμένο. Τα ιόντα αυτά συσσωρεύονται στην διεπιφάνεια μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας φορτισμένα διπλά στρώματα με αντίθετη

πολικότητα σε σχέση με εκείνο του ηλεκτροδίου. Για παράδειγμα, ένα θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα έχει δύο φορτισμένα στρώματα (διπλό στρώμα) γύρω του: ένα στρώμα αρνητικών ιόντων στη διεπιφάνεια και ένα δεύτερο φορτισμένο, εξισορροπητικό στρώμα θετικών ιόντων προσροφημένο στο πρώτο αρνητικό στρώμα. Το αντίθετο ισχύει για το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Ο ηλεκτρολύτης τροφοδοτεί και διοχετεύει τα ιόντα από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο.



Σχήμα 2.1. Μορφή υπερπυκνωτή.

2.3.3. Αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας σε δομικά υλικά με βάση το τσιμέντο

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται μία διαφορετική προσέγγιση στην ανάπτυξη δομικών υλικών έτσι ώστε αυτά να μπορούν να επιτελούν περισσότερες λειτουργίες (πολυλειτουργικά υλικά). Ειδικά στον τομέα της ενέργειας γίνονται έρευνες για την ανάπτυξη υλικών τα οποία θα μπορούν να λειτουργήσουν ως μέσα παραγωγής και αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας [5,8].

Οι κλασικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, όπως αυτές παρουσιάστηκαν στις παραγράφους 2.3.1 και 2.3.2, είναι μικρές σε μέγεθος και αφενός η ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί σε μία τέτοια συσκευή είναι περιορισμένη. Για περισσότερη ποσότητα χρειάζονται μεγάλες εγκαταστάσεις που απαιτούν χώρο, ενώ τα ίδια τα υλικά κατασκευής περιέχουν χημικά τα οποία είναι επιβλαβή για το περιβάλλον και τα κόστη παραγωγής και περιβαλλοντικής διαχείρισης τους είναι αρκετά μεγάλα.

Η ανάγκη για αποθήκευση μεγάλων ποσών ενέργειας σε εγκαταστάσεις μεγάλων διαστάσεων οδήγησε τους ερευνητές στην αναζήτηση πηγών αποθήκευσης ενέργειας που υπάρχουν ήδη στο αστικό περιβάλλον. Η πρώτη προσέγγιση για την χρήση κτηρίων με γνώμονα την αποθήκευση ενέργειας κατευθύνθηκε ως προς την ενσωμάτωση συσκευών που έχουν την μορφή μπαταριών ή πυκνωτών, όπου χαρακτηρίζονται ως δομικές μπαταρίες και δομικοί πυκνωτές καθώς μπορούν να αποθηκεύουν ενέργεια αλλά να δέχονται ταυτόχρονα μηχανικά φορτία [14], στον σκελετό κτηρίων ή άλλων υποδομών. Η μέθοδος αυτή όμως παρουσιάζει μειονεκτήματα καθώς δεν μπορεί να εφαρμοστεί για δομικά υλικά που είναι ηλεκτρικά αγωγίμα και συμμετέχουν στην κτηριακή διάταξη όπως τα μεταλλικά στοιχεία δόμησης. Λόγω των ηλεκτρικών καλωδίων της εκάστοτε συσκευής και της τεχνικής επεξεργασίας των μετάλλων όπως η χύτευση και η μορφοποίηση καθιστούν αδύνατη την ενσωμάτωση συσκευών στην κτηριακή εγκατάσταση [8].

Έτσι, λοιπόν, καλλιεργήθηκε από τους ερευνητές η ιδέα για την δημιουργία των ίδιων των κτηρίων ως μέσα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας ερευνώντας τις ηλεκτρικές δυνατότητες του τσιμέντου και την μοντελοποίηση νέων μέσων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας με βάση το τσιμέντο. Οι κατασκευές με βάση το τσιμέντο είναι κυρίαρχες στην αστική υποδομή γεγονός που επιτρέπει την χρήση των κτηρίων που ήδη υπάρχουν αλλά και με την κτήση νέων. Κατά αυτόν τον τρόπο περιορίζεται η ανάγκη για την δημιουργία νέων ενεργειακών εγκαταστάσεων που απαιτούν την δαπάνη χώρου, την χρήση επιβλαβών για το περιβάλλον υλικών και επένδυση χρημάτων.

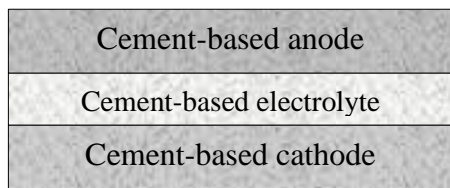
Το πρώτο εγχείρημα για την μελέτη δομικών υλικών όπως το τσιμέντο με σκοπό την παροχή τάσης και ρεύματος πραγματοποιήθηκε από τους Meng και Chung (2010), όπου παρουσίασαν μία μπαταρία με την μορφή σύνθετου υλικού με σκελετό το τσιμέντο. Ο σχεδιασμός της ακολούθησε τα βασικά χαρακτηριστικά μίας χημικής μπαταρίας, δηλαδή διέθετε άνοδο, κάθοδο και ηλεκτρολύτη, δημιουργώντας μία μπαταρία με την μορφή τριών στρώσεων. Κοινό συστατικό όλων των στρώσεων είναι το τσιμέντο και το νερό. Το στρώμα ανόδου (πάχους 4 mm) είχε εμπλουτιστεί με σωματίδια ψευδαργύρου (Zn), το στρώμα καθόδου (πάχους 8 mm) περιελάμβανε τσιμέντο και σωματίδια διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2), ενώ και στα δύο στρώματα ηλεκτροδίων πρόσθεσαν αιθάλη και ως αναγωγικό παράγοντα χρησιμοποίησαν το νερό. Το στρώμα ηλεκτρολύτη (πάχους 2 mm) αποτελείται από τσιμέντο με

ενσωματωμένο κομμάτι ειδικού χαρτιού για τον έλεγχο της συρρίκνωσης κατά την ξήρανση. Η μπαταρία πέτυχε τάση ανοιχτού κυκλώματος έως 0,72 V, ρεύμα έως 120 μA (πυκνότητα ρεύματος έως 3,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), ισχύ εξόδου έως 1,4 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, χωρητικότητα έως 0,2 mAh.

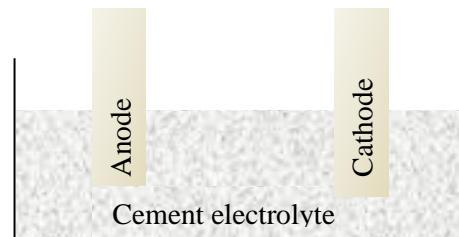
Η μελέτη των Meng και Chung (2010) αποτέλεσε παράδειγμα επιτυχούς ανάπτυξης μπαταριών τσιμέντου με στρώματα τσιμεντένιων ηλεκτροδίων με ενεργά πρόσθετα που χωρίζονται από έναν βασικό ηλεκτρολύτη τσιμέντου. Τον σχεδιασμό ακολούθησε ο Rampradheer (2012) προσθέτοντας έναν αυτοσκληρυνόμενο παράγοντα για να επιτύχει μέγιστη τάση 0.6V. Στην συνέχεια ο Qiao (2014) κατασκεύασε μία μπαταρία τσιμέντου στην οποία πρόσθεσε ίνες άνθρακα και νανοσωλήνες στις στρώσεις του ηλεκτρολύτη προκειμένου να επιτύχει μέγιστη τάση και πυκνότητα ρεύματος στα 0.7V και 35.21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ αντίστοιχα.

Με σκοπό την βελτιστοποίηση των ηλεκτρολυτών με βάση το τσιμέντο στο άρθρο της Byrne (2017) μελετώνται διάφορες συνθέσεις τσιμεντένιων ηλεκτρολυτών με σκοπό την παροχή χαμηλής αλλά δυναμικά βιώσιμης πηγής ηλεκτρισμού. Οι ηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν είχαν ως κύριο συστατικό το τσιμέντο και εμπλουτίστηκαν με διάφορα πρόσθετα, όπως αιθάλη, άλατα (NaCl, Alum και Epsom), πυριτικό νάτριο, μειωτή νερού, άμμο και ελαφρύ αδρανές. Για την άνοδο χρησιμοποίησε υλικά όπως πλάκες ψευδαργύρου, αλουμινίου ή κράμα μαγνησίου, ενώ για την κάθοδο πλάκες χαλκού ή άνθρακα. Η πιο αποδοτική σύνθεση ηλεκτρολύτη ήταν εκείνη που είχε υψηλό ποσοστό νερού, αιθάλη, πλαστικοποιητή, άλατα και πυριτικό νάτριο χρησιμοποιώντας μαγνησιούχα άνοδο και κάθοδο χαλκού. Η απόδοση αυτής της σύνθεσης ήταν μέγιστη τάση ανοικτού κυκλώματος 1.55V, ρεύμα αιχμής με φορτίο αντίστασης 4 mA, διατηρηθέν 1 mA για 4 ημέρες και σταθεροποίηση στα 0.59 mA με διάρκεια ζωής 21 ημερών [6].

Κατά αυτόν τον τρόπο καθιερώθηκαν δύο μορφές μπαταριών τσιμέντου (Σχήμα 2.2.), οι στρωματοειδείς, όπου η άνοδος, κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης είναι σε στρώσεις τσιμέντου και η ομοιογενής, όπου η άνοδος και η κάθοδος είναι πλάκες μετάλλου με τον ηλεκτρολύτη να είναι διάχυτος. Βασιζόμενοι σε αυτά τα δομικά χαρακτηριστικά οι Zhang και Tang (2021) δημιούργησαν μία επαναφορτιζόμενη μπαταρία βασισμένη στο τσιμέντο, με μέση ενεργειακή πυκνότητα 7 Wh/m² κατά την διάρκεια 6 κύκλων φόρτισης/ εκφόρτισης [5].



(α) Στρωματοειδής δομή



(β) Ομοιογενής δομή

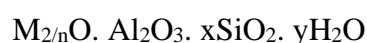
Σχήμα 2.2. Συνήθειες δομές των μπαταριών σκυροδέματος: (α) στρωματοειδής δομή και (β) ομοιογενής δομή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΖΕΟΛΙΘΟΙ

3.1. Ορισμοί – γενικά χαρακτηριστικά

Ο όρος ζεόλιθος χρησιμοποιείται για την περιγραφή μίας ομάδας τεκτοπυριτικών ορυκτών. Το βασικό χαρακτηριστικό των ορυκτών αυτών είναι ότι όταν θερμαίνονται το ύδωρ ζέει (από αυτό προέρχεται και η ονομασία τους) χωρίς να καταστρέφεται η δομή τους και το νερό αυτό ονομάζεται ζεολιθικό νερό [34].

Τα ορυκτά της ομάδας των ζεολίθων είναι κρυσταλλικά, ένυδρα αργιλοπυρρικά τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών και περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες, όπως είναι το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο. Η χημική σύσταση των ζεολίθων περιγράφεται από τον γενικό τύπο:



Όπου: M: το μέταλλο της ομάδας των αλκαλίων ή/και των αλκαλικών γαιών

n: το σθένος του κατιόντος

x: ένας αριθμός από 2 έως 10

y: ένας αριθμός από το 2 έως 7

Επίσης, ο λόγος $M_{2/n}O:Al_2O_3$ είναι ίσος με 1, ενώ ο λόγος $(Al+Si):O$ είναι πάντοτε ίσος με 2 (ή $\frac{1}{2}$). Τέλος δεν είναι γνωστοί ζεόλιθοι, οι οποίοι να περιέχουν περισσότερο πυρίτιο από αλουμίνιο στα τετράεδρα. Επομένως, ο λόγος $SiO_2:Al_2O_3$ είναι πάντοτε ίσος ή μεγαλύτερος από 2:1 (κανόνας του Lowenstein) [33].

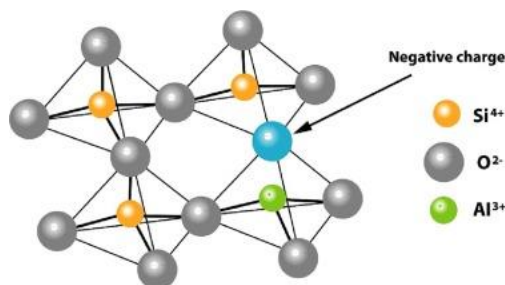
Ως τεκτοπυρρικά ορυκτά εμφανίζουν τετραεδρική δομή η οποία κατατάσσει τους ζεόλιθους σε μικροπορώδη υλικά με μικρό ειδικό βάρος που κυμαίνεται μεταξύ 2.0 και 2.2 g/cm³. Μέσα σε αυτήν την μικροπορώδη δομή σχηματίζονται δίαυλοι (channels) ή κοιλότητες (cavities) με συνηθέστερες διαμέτρους 2.5 – 3.0 Å, αλλά σε ορισμένα είδη μπορεί να φτάσει και τα 8.0 Å. Οι κοιλότητες αυτές πληρούνται από μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα. Τα κατιόντα που εισέρχονται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα είναι αυτά του νατρίου (Na⁺), του καλίου (K⁺), του ασβεστίου (Ca²⁺), του μαγνησίου (Mg²⁺) και σε μικρότερες αναλογίες του βαρίου (Ba²⁺) και του στροντίου (Sr²⁺). Τα μόρια νερού, από κοινού με τα ιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα ιόντα χωρίς να

επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής. Η ύπαρξη αυτών των μεγάλων κοιλοτήτων που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία σε αντίθεση με τους ζεόλιθους έχουν συμπαγή δομή.

3.2. Δομή

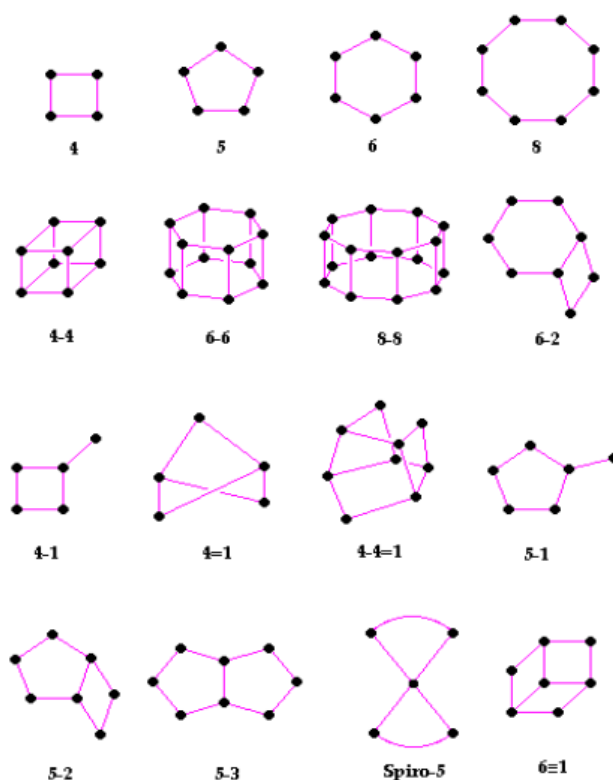
Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά η δομή των οποίων υλοποιείται από ένα εκτεταμένο δίκτυο ιόντων οξυγόνου που ορίζει τετραεδρικές θέσεις που μπορούν να καταληφθούν από ιόντα είτε πυριτίου (Si^{4+}) είτε αργιλίου (Al^{3+}). Τα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου ενώνονται μεταξύ τους, με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους και σχηματίζουν πολύεδρα.

Τα άτομα του πυριτίου και του αργιλίου βρίσκονται στο κέντρο του τετραέδρου και συμβολίζονται ως T άτομα. Στα τετράεδρα επικρατούν δύο είδη δεσμών, ο δεσμός $\text{O} - \text{T} - \text{O}$ και ο $\text{T} - \text{O} - \text{T}$ [15]. Οι δεσμοί αυτοί είναι υπεύθυνοι για τον τρόπο συνένωσης των τετραέδρων, δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλοτήτες συγκεκριμένης διάστασης. Με τον τρόπο που συνδέονται τα τετράεδρα μεταξύ τους στην δομή του κρυσταλλικού πλέγματος των αργιλοπυριτικών ζεολίθων, όπου το άτομο του πυριτίου έχει φορτίο +4 ενώ το άτομο του αργιλίου +3, παρατηρείται διαφορά φορτίου. Για να εξισορροπηθεί αυτή η διαφορά φορτίου απαιτείται η παρουσία ενός ανόργανου ή οργανικού ιόντος. Τα κατιόντα στη δομή ενός ζεόλιθου που κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις, μπορούν να εναλλαχθούν με άλλα κατιόντα και καθορίζουν τις ιδιότητες ρόφησης των συγκεκριμένων υλικών.

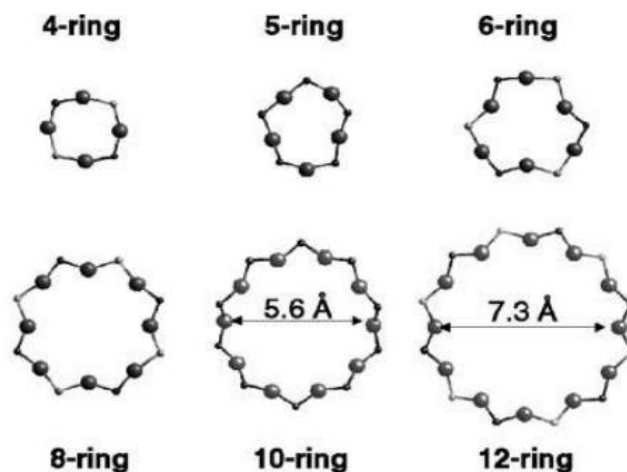


Σχήμα 3.1. Τετραεδρική δομική μονάδα του κρυσταλλικού πλέγματος ζεόλιθου. [13]

Οι βασικές δομικές μονάδες (τετράεδρα) συναθροίζονται σε άλλες δευτερογενείς πιο σύνθετες όπως είναι οι κύβοι, τα εξάγωνα πρίσματα, τα οκτάεδρα κ.α. Τα πιο απλά παραδείγματα σύνθετων δευτερογενών δομικών μονάδων είναι οι δακτύλιοι. Όλα τα ζεολιθικά πλέγματα μπορεί να θεωρηθούν ότι δημιουργούνται από την ένωση τετραεδρικών δακτυλίων διαφόρων μεγεθών. Οι πιο συνηθισμένοι δακτύλιοι αποτελούνται από 4, 5, 6, 8, 10 και 12 τετράεδρα, αλλά έχει επιτευχθεί η σύνθεση δακτυλίων με 14, 18 μέχρι και 20 τετράεδρα. Όταν ένας δακτύλιος καθορίζει την δομή μιας πολυεδρικής μονάδας ονομάζεται παράθυρο [34] και για να φτάσουν οι αντιδρώσες ουσίες στους πόρους του ζεόλιθου πρέπει πρώτα να περάσουν από τα μικρά αυτά ανοίγματα. Παρόλο που οι δακτύλιοι είναι απλοί, πολύ συχνά μπορούν να εμφανίσουν πολύπλοκο σχήμα και γεωμετρία.



Σχήμα 3.2. Δευτερογενείς δομικές μονάδες των ζεολίθων. [34]



Σχήμα 3.3. Μεγέθη δακτυλίων. Η κλίμακα του ανοίγματος των πόρων δίνεται για το 10-δακτύλιο για να δοθεί η αίσθηση του μεγέθους. [20]

3.3. Ταξινόμηση

3.3.1. Φυσικοί ζεόλιθοι

Φυσικοί χαρακτηρίζονται οι ζεόλιθοι που απαντώνται στο γεωλογικό σύστημα ύστερα από φυσικές διεργασίες. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι δευτερογενή ορυκτά, δημιουργούνται κατά κύριο λόγο από την εξαλλοίωση ηφαιστειακών πετρωμάτων, και κυρίως πυροκλαστικών υλικών, με την επίδραση υδατικών διαλυμάτων. Απαντούν σε τοφικούς ψαμμίτες και πηλολίθους. Σε μικρές ποσότητες βρίσκονται σε αρκόζες, γραουβάκες, ανθρακικά πετρώματα, ορυκτούς άνθρακες, βωξίτες και σιδηρούχα ιζηματογενή πετρώματα [32].

Οι ζεόλιθοι στα ιζηματογενή πετρώματα είναι αυθιγενείς. Σε πηλολίθους αλμυρών υδάτων επικρατέστερος ζεόλιθος είναι το ανάλκιμο (analcime) $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ενώ στα σύγχρονα θαλάσσια ιζήματα επικρατούν ο φιλλιψίτης (phillipsite) $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ή $5\text{H}_2\text{O}$ και ο κλινοπτιλόλιθος (clinoptilolite) $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Οι ζεόλιθοι αποτελούν σημαντικούς δείκτες διαγένεσης των κλαστικών ιζημάτων στα οποία απαντούν, αλλά και στους πηλολίθους και αργίλους χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης.

Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί περισσότερα από 50 είδη φυσικών ζεολίθων. Κάθε είδος ζεόλιθου έχει μοναδικές ιδιότητες και χημική σύνθεση, καθιστώντας τους ενδιαφέροντες για διάφορες εφαρμογές. Μερικοί χαρακτηριστικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1., ενώ μία ολοκληρωμένη λίστα περιλαμβάνεται στην διατριβή του Coombs (1998).

Πίνακας 3.1. Κυριότερα είδη, χημικοί τύποι και μέγεθος διαύλων των φυσικών ζεολίθων. (Χρηστίδης, 2016)

Είδος ζεόλιθου	Χημικός τύπος	Μέγεθος διαύλων (Å)
Ανάλκιμο	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.6
Χαμπαζίτης	$(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$	2.7 x 4.2
Κλινοπιτιλόλιθος	$(\text{Na}, \text{K})(\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.9 x 5.4
Εριονίτης	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{K})$ $(\text{AlSi}_3\text{O}_8) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.6 x 5.2
Φαϋασίτης	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	7.4
Ευλανδίτης	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.0 x 5.5
		4.4 x 7.2
		4.1 x 7.2
Μορντενίτης	$\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.9 x 5.7
Νατρόλιθος	$\text{Na}(\text{Al}_2\text{Si}_{1.5}\text{O}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.7 x 7.0
		2.6 x 3.9
Φιλλιπσίτης	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{62}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	4.2 x 4.4
		2.8 x 4.8
		3.3

3.3.2. Συνθετικοί Ζεόλιθοι

Εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους, υπάρχουν και οι συνθετικοί ζεόλιθοι που παράγονται από την βιομηχανία. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι παράγονται με συγκεκριμένες μεθόδους, προσομοιάζοντας τις φυσικές διαδικασίες σχηματισμού των ζεολίθων στη φύση. Η σύνθεση του ζεόλιθου πραγματοποιείται συνήθως με τη δημιουργία ενός υπέρκορου διαλύματος αργιλοπυριτικών αλάτων, με την διάλυση αυτών στο διάλυμα, πυρηνοποίηση και διαδικασίες κρυστάλλωσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό αναφέρεται ως in-situ αντίδραση σε αυξημένη θερμοκρασία και πίεση σε υδατικό διάλυμα [10].

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι μπορούν να παράγονται με διάφορες συνθέσεις και δομές, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Οι πιο γνωστοί συνθετικοί ζεόλιθοι περιλαμβάνουν τον Zeolite A, τον Zeolite X, τον Zeolite Y και τον Zeolite ZSM-5. Κάθε ένας από αυτούς έχει μοναδικές ιδιότητες και εφαρμογές στην βιομηχανία και την επιστήμη. Παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες με τους φυσικούς ζεόλιθους, όπως την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και την απορρόφηση μορίων νερού.

Τα κύρια πλεονεκτήματα των συνθετικών ζεολίθων σε σύγκριση με τους αντίστοιχους φυσικούς είναι η σταθερή χημική τους σύσταση και η ύπαρξη μεγαλύτερων διαύλων. Ως αποτέλεσμα οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως στην κατεργασία και επεξεργασία νερού, στην προσρόφηση και απομάκρυνση ουσιών από ρεύματα αερίων και υγρών, καθώς και σε καταλυτικές αντιδράσεις και την ανταλλαγή ιόντων [17].

3.4. Ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι έχουν μία μοναδική δομή και χημική σύσταση η οποία τους επιτρέπει να έχουν πολύ σημαντικές ιδιότητες. Όπως περιγράφηκε ανωτέρω (ενότητα 3.2.) η συνένωση των τετραέδρων πυριτίου και αργιλίου εμφανίζουν ένα φορτισμένο αρνητικά πλέγμα το φορτίο του οποίου εξισορροποιείται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεολίθων, καθώς είναι χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαγούν ή να απομακρυνθούν, αν έρθουν σε επαφή με διάλυμα ενός άλλου ιόντος. Αυτή η ευελιξία των ιόντων, προσδίδει την ικανότητα

ιοντοεναλλαγής (meq/100gr). Λόγω της δομής τους οι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμία αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις κατά την ιοντοεναλλαγή, η οποία συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές στην σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται από [35]:

1. Την φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
2. Τη θερμοκρασία του διαλύματος
3. Το pH
4. Τον βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al
5. Την συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
6. Τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
7. Το διαλυματικό μέσο (νερό ή οργανικοί διαλύτες)
8. Τα χαρακτηριστικά της δομής κάθε ζεολίθου

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των ζεολίθων, που βασίζεται στην ιδιότητα της ιοντοεναλλαγής είναι ότι μπορούν πολύ εύκολα να αφυδατώνονται, δηλαδή να χάνουν τα μόρια νερού που βρίσκονται στο εσωτερικό τους, όταν αυτοί θερμανθούν αλλά και να τα παίρνουν πίσω εξίσου εύκολα όταν αυτοί βρεθούν σε περιβάλλον με φυσική υγρασία. Μάλιστα, ανάλογα με την συμπεριφορά τους κατά την διαδικασία της αφυδάτωσης διαχωρίζονται ως [33]:

- Ζεόλιθους, οι οποίοι δεν υφίστανται αισθητές δομικές αλλαγές κατά την διάκριση της αφυδάτωσής τους και στους οποίους αυξανόμενης της θερμοκρασίας, η απώλεια βάρους είναι συνεχής και σταδιακή. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορντενίτης, ο εριονίτης και ο χαμπαζίτης, και οι συνθετικές μορφές ζεολίθων (ζεόλιθος –A και ζεόλιθος –X), οι οποίοι είναι χημικά σταθεροί μέχρι τους 700°C ή τους 800°C.
- Ζεόλιθους, οι οποίοι υφίστανται μεγάλες δομικές αλλαγές κατά την διάρκεια της αφυδάτωσης και στους οποίους η απώλεια βάρους είναι ασυνεχής κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.

Μια ακόμη βασική ιδιότητα των ζεολίθων είναι η προσροφητική τους ικανότητα. Τα μόρια νερού πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω

από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το νερό απομακρυνθεί τα κανάλια αδειάζουν, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κενές θέσεις οι οποίες καταλαμβάνονται από μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια δεν μπορούν να προσροφηθούν και απομακρύνονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεολίθων, που επιτρέπει σε μία μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει τον χαρακτηρισμό ως «μοριακά κόσκινα».

Η ικανότητα των ζεολίθων για προσρόφηση, εξαρτάται από το είδος των διαύλων και είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12), που οριοθετούν το εύρος αυτό. Έτσι, οι ζεόλιθοι, των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από 8-12 τετράεδρα, είναι δυνατόν να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα και οργανικά μόρια. Η ικανότητά τους αυτή προσδιορίζεται από την ποσότητα του περιεχόμενου νερού, όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους ο όγκος αυτών των διαύλων, που έχουν πληρωθεί με νερό, μπορεί να φτάσει και το 50% του συνολικού τους όγκου.

Η ιδιόμορφη δομή των ορυκτών αυτών, που τα καθιστούν εκλεκτικούς φορείς επιθυμητών και ανεπιθύμητων μορίων, προσδίδουν στους ζεόλιθους ιδιότητες καταλυτών. Οι καταλυτικές διαδικασίες πραγματοποιούνται στους επιφανειακούς πόρους των ζεολίθων και εξαρτώνται τόσο από το μέγεθός τους, όσο και από το μέγεθος των εσωτερικών κοιλοτήτων. Το άνοιγμα των διαύλων προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ – ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ

4.1. Κυκλική βολταμετρία (CV)

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια μέθοδος για τη διερεύνηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός συστήματος. Αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1938 και περιεγράφηκε θεωρητικά από τον Randles. Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την συνηθέστερη ηλεκτροχημική τεχνική που χρησιμοποιείται στην επιστήμη και την τεχνολογία για την μελέτη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και την ανάλυση υλικών [33].

Το βασικό χαρακτηριστικό που καθιστά την κυκλική βολταμετρία ως πρώτη μέθοδο ηλεκτροχημικής ανάλυσης είναι η ικανότητά της να παρέχει σε πολύ λίγο χρόνο ποιοτική πληροφορία και ο μελετητής να λαμβάνει μία πρώτη εικόνα. Οι πληροφορίες που αποκτώνται από μία κυκλική βολταμετρία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση της δυναμικής διαφόρων ηλεκτροχημικών διεργασιών, όπως η ηλεκτρόλυση, η αντιδραστική δυναμική των ηλεκτροκαταλυτών, την κινητική των ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων καθώς και τις χημικές αντιδράσεις ή διεργασίες προσρόφησης.

4.1.1. Βασικές αρχές της κυκλικής βολταμετρίας

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί μία ηλεκτροχημική τεχνική ανάλυσης όπου υλοποιείται με την εφαρμογή ενός κυκλικού μοτίβου τάσης σε ένα ηλεκτρόδιο και την ανάλυση της ηλεκτροχημικής απόκρισης του ηλεκτροδίου σε αυτό το μοτίβο. Ερμηνεύσιμο αποτέλεσμα εφαρμογής της μεθόδου αποτελεί ένα διάγραμμα που αποδίδει το ρεύμα φόρτισης σε σχέση με το δυναμικό που εφαρμόζεται.

Ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την εκτέλεση κυκλικής βολταμετρίας αποτελείται από έναν ποτενσιοστάτη τριών ηλεκτροδίων: το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα βοηθητικό. Ανάλογα με το είδος του δείγματος που θέλει να μελετήσει ο αναλυτής χρησιμοποιείται και διαφορετική μορφή ηλεκτροδίου. Αν το

δείγμα είναι υγρό τότε τα ηλεκτρόδια είναι γυάλινα και εισάγονται μέσα στην ρευστή φάση, ενώ αν πρόκειται να μελετηθεί κάποιο στερεό υλικό, όπως είναι το τσιμεντοκονίαμα της παρούσας εργασίας, τότε οι απολήξεις των ηλεκτροδίων είναι σιδερένιοι σφιγκτήρες. Ανάλογα με το πείραμα που θέλει να πραγματοποιήσει ο ερευνητής εφαρμόζει και την ανάλογη συνδεσμολογία ηλεκτροδίων.

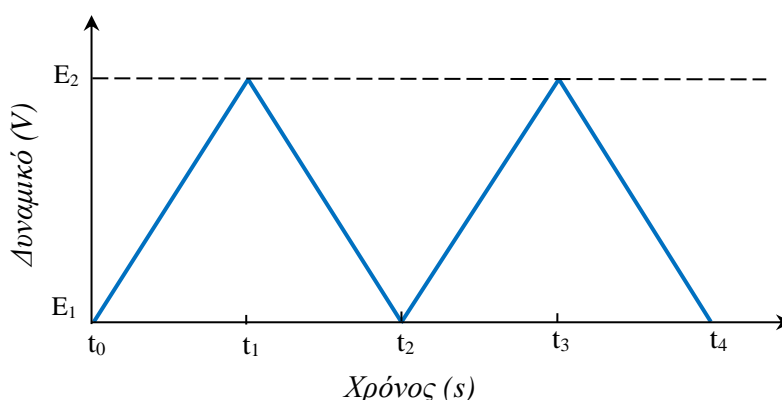
Με την υλοποίηση της επιθυμητής διάταξης των ηλεκτροδίων ο ποτενσιοστάτης τίθεται σε λειτουργία και ξεκινάει την εφαρμογή τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς ενώ ταυτόχρονα γίνεται μέτρηση του ρεύματος στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η μεταβολή της τάσης ακολουθεί ένα επαναλαμβανόμενο μοτίβο (κυματομορφή) που συνήθως περιλαμβάνει την αλλαγή της με καθορισμένο ρυθμό γύρω από μια αρχική τιμή. Οι συνηθέστερες μορφές κυματομορφής που περιγράφουν την τάση είναι τριγωνική (triangle wave), τετραγωνική (square wave) και η συνημιτονοειδής (sine wave).

Η αντίστοιχη μετατροπή της τάσης σε ρεύμα εξαρτάται άμεσα από το ηλεκτροχημικό σύστημα μελέτης ενώ το ρεύμα ρέει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Τα στοιχεία που καταγράφονται κατά την πραγματοποίηση ενός πειράματος κυκλικής βολταμετρίας αποδίδονται σε δυο διαγράμματα που δείχνουν την μεταβολή του δυναμικού (V) και του ρεύματος (A) σε σχέση με τον χρόνο (s). Τα δύο αυτά διαγράμματα συνδυάζονται και αποδίδουν το τελικό γράφημα κυκλικής βολταμετρίας που δίνει τη μεταβολή του ρεύματος σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση.

4.1.2. Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας

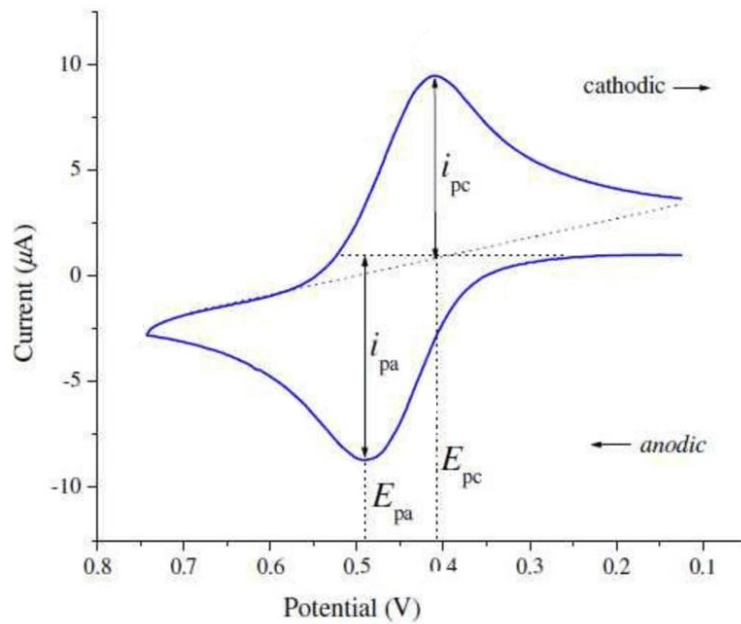
Κάθε άτομο ή μόριο μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί εάν υπάρχει αρκετή ενέργεια διαθέσιμη. Ωστόσο, το φάσμα των ενεργειών που μπορούν να εφαρμοστούν περιορίζεται από τις πειραματικές συνθήκες. Επομένως, λαμβάνονται υπόψη μόνο τα μόρια που είναι ηλεκτροχημικά ενεργά. Τα μόρια που έχουν μονά ζεύγη ηλεκτρονίων ή πολλαπλούς δεσμούς είναι ηλεκτροχημικά ενεργά. Αυτή η κινητική θεωρία με βάση την ενέργεια είναι και η ιδιότητα που εκμεταλλεύονται όλες οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες ανάλυσης τέτοιων συστημάτων [33].

Στην κυκλική βολταμετρία η ανάλυση βασίζεται στην σάρωση ενός δυναμικού. Η σάρωση αποτελείται από κάποιες παραμέτρους οι οποίες πρέπει να ορίζονται σε κάθε πείραμα και είναι το αρχικό δυναμικό E_1 , το σημείο αλλαγής του δυναμικού E_2 και ο αριθμός των κύκλων. Το σήμα διέγερσης για την κυκλική βολταμετρία είναι τριγωνικής κυματομορφής, όπως φαίνεται στο [Σχήμα 4.1](#). και αποτελείται από δύο τμήματα, το τμήμα εμπρόσθιας σάρωσης και το τμήμα αντίστροφης σάρωσης. Αυτό το τριγωνικό σήμα διέγερσης σαρώνει το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου μεταξύ των δύο και ονομάζεται δυναμικό μεταγωγής. Η τελική παράμετρος που προσδιορίζεται είναι η κλίση του γραμμικού τμήματος. Η κλίση αυτή ονομάζεται ρυθμός σάρωσης (scan rate) και καθορίζει την ταχύτητα με την οποία θα γίνει η σάρωση σε σχέση με τον χρόνο.



Σχήμα 4.1. Κυματομορφή δυναμικού κυκλικής βολταμετρίας.

Η σάρωση κυκλικής βολταμετρίας είναι η γραφική παράσταση απεικόνισης του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού και υποδεικνύει το δυναμικό στο οποίο συμβαίνει η διαδικασία οξειδοαναγωγής. Οι σημαντικές παράμετροι ενός διαγράμματος κυκλικής βολταμετρίας είναι τα μεγέθη της κορυφής του ανοδικού ρεύματος (i_{pa}), της κορυφής του καθοδικού ρεύματος (i_{pc}), της κορυφής του δυναμικού της ανόδου (E_{pa}) και της κορυφής του δυναμικού της καθόδου (E_{pc}). Ένα τυπικό γράφημα του ρεύματος συναρτήσει της απόκρισης δυναμικού για ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας παρουσιάζεται στο [Σχήμα 4.2](#). Το ρεύμα που μετρείται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας συχνά κανονικοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αναφέρεται ως πυκνότητα ρεύματος.



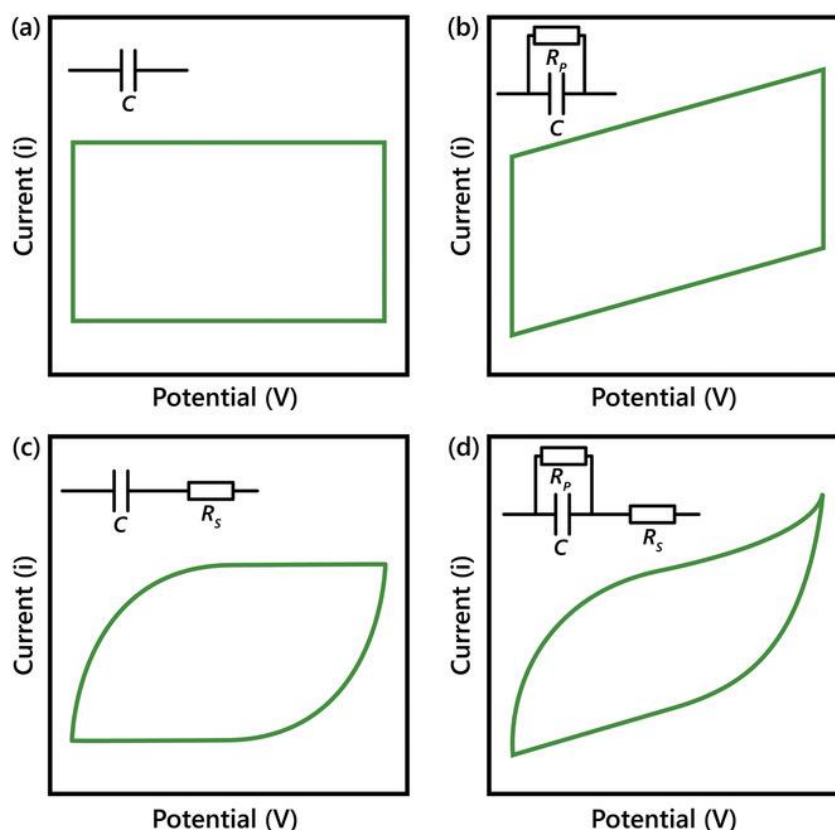
Σχήμα 4.1. Τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα όπου δείχνει το μέγιστο καθοδικό (i_{pc}) και ανοδικό (i_{pa}) ρεύμα αντίστοιχα για μία αναστρέψιμη αντίδραση. [22]

4.1.3. Ισοδύναμο στοιχείο κυκλικής βολταμετρίας

Οι μετρηθείσες τιμές από την κυκλική βολταμετρία αναλύονται για την κατανόηση των ηλεκτροχημικών αποκρίσεων του ηλεκτροδίου. Αυτή η ανάλυση μπορεί να περιλαμβάνει την προσαρμογή μαθηματικών μοντέλων και είναι χρήσιμη για τη μελέτη και την ανάπτυξη ηλεκτροχημικών συστημάτων και εφαρμογών. Η μορφή του κυκλικού βολταμογραφήματος, δηλαδή η κατασκευή φυσικών ισοδύναμων κυκλωμάτων που αποτελούνται από χωρητικά και αντιστατικά στοιχεία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση των μη τυπικών διαγραμμάτων που παρατηρούνται σε ορισμένες πειραματικές διατάξεις.

Ένα ηλεκτροχημικό σύστημα όταν υπόκειται σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας μπορεί να διαπιστωθεί αν παρουσιάζει συμπεριφορά ενός ιδανικού πυκνωτή (καθαρή πυκνωτική συμπεριφορά) ή όχι. Στην κυκλική βολταμετρία το βολταμογράφημα ενός ιδανικού πυκνωτή είναι ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο (Σχήμα 4.3.a), όπου ανάλογα με το μέγεθος του παραλληλογράμμου υπολογίζεται και η τιμή της χωρητικότητας (C), καθώς όσο μεγαλύτερο είναι το παραλληλόγραμμο τόσο μεγαλύτερη χωρητικότητα έχει το υλικό. Στις περισσότερες περιπτώσεις το σύστημα

δεν εμφανίζει καθαρή πυκνωτική συμπεριφορά, αλλά περιέχει και αντιστάσεις (R) που επηρεάζουν την μορφή του βολταμογραφήματος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων διαγραμμάτων κυκλικής βολταμετρίας και των αντίστοιχων ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων τους παρουσιάζονται στο [Σχήμα 4.3](#).



Σχήμα 4.2. Παραδείγματα βολταμογραφήματος και αντίστοιχα ηλεκτρικά κυκλώματα.
[Boonpakdee, 2018]

4.2. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS)

Η ιδέα της μελέτης της σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης εισήχθη για πρώτη φορά από τον Oliver Heaviside στη δεκαετία του 1880 και σύντομα αναπτύχθηκε μέσω διανυσματικών διαγραμμάτων και σύνθετης αναπαράστασης αριθμών από τους Kennelly και Steinmetz [33]. Από τότε η τεχνική έχει γίνει γνωστή, κυρίως λόγω μιας σειράς επιστημονικών εξελίξεων στον τομέα της ηλεκτροχημείας, βελτιώσεων στην απόδοση και τη διαθεσιμότητα των οργάνων, και αύξησης του φάσματος πρακτικών εφαρμογών.

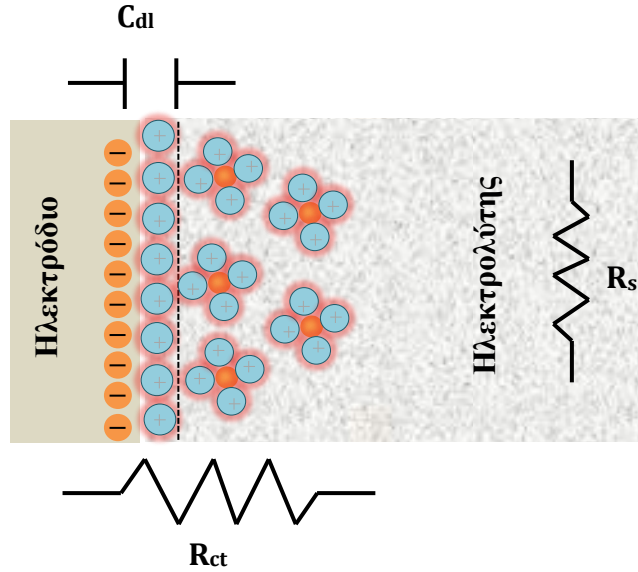
Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS) καθιερώθηκε ως μία από τις πιο σημαντικές ηλεκτροχημικές τεχνικές. Αποτελεί μία ισχυρή τεχνική ανάλυσης και μελετά την συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών συστημάτων μέσω μιας σειράς πειραμάτων, όπου εφαρμόζονται διαφορετικές συχνότητες σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα. Η ικανότητά της να ανιχνεύει τις μεταβολές του σήματος σε ένα πολύ ευρύ φάσμα εφαρμοζόμενης συχνότητας, με ελάχιστη τιμή μικρότερη από 1 mHz και μεγαλύτερη από 1 MHz, αναλύοντας μικρά σήματα και η σταθερότητα της συγκεκριμένες τεχνικής, είναι αυτά τα χαρακτηριστικά που την κάνουν να υπερέχει σε σχέση με τις άλλες ηλεκτροχημικές μεθόδους ανάλυσης.

Συνοψίζοντας, η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS) είναι μια ισχυρή τεχνική ανάλυσης που μας επιτρέπει να μελετήσουμε τα ηλεκτροχημικά συστήματα. Με την ανάλυση των διαγραμμάτων EIS, μπορούμε να αποκτήσουμε σημαντική πληροφορία για την απόδοση, τις ιδιότητες και τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των συστημάτων, προωθώντας έτσι την επιστημονική έρευνα και την τεχνολογική πρόοδο σε πολλούς τομείς.

4.2.2. Βασικές αρχές EIS

Η βασική ιδέα της EIS είναι ότι τα ηλεκτροχημικά συστήματα, όπως ηλεκτρόδια, αισθητήρες και μπαταρίες, μπορούν να περιγραφούν ως ηλεκτρικά κυκλώματα που αντιδρούν σε διάφορες συχνότητες, παρέχοντας πληροφορίες για την φύση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, την ποιότητα των επιφανειών και τις διεργασίες μεταφοράς φορτίου και μάζας.

Τα ηλεκτρικά κυκλώματα που περιγράφουν τις διαδικασίες αυτές αποτελούνται από αντιστάσεις, πυκνωτές και στοιχεία σταθερής φάσης τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά ή παράλληλα όπως φαίνεται στο [Σχήμα 4.4](#). Κατά αυτόν τον τρόπο η μέθοδος EIS δίνει την δυνατότητα σε ένα σύστημα να μελετηθεί εσωτερικά αναφορικά με τις ενδογενείς διεργασίες που πραγματοποιούνται και επηρεάζουν άμεσα χαρακτηριστικά των υλικών όπως είναι η αντίσταση, η αγωγιμότητα και η χωρητικότητα ενός ηλεκτροχημικού συστήματος.



Σχήμα 4.4. Παράδειγμα ενός ηλεκτροχημικού συστήματος EIS. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της διάταξης, ενώ τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται είναι η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}), η αντίσταση του ηλεκτρολύτη (R_s) και η χωρητικότητα διπλής στιβάδας (C_{dl}).

Η ηλεκτρική αντίσταση R σχετίζεται με την ικανότητα ενός στοιχείου κυκλώματος να αντιστέκεται στην ροή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος (DC), υπολογίζεται από τον νόμο του Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1)$$

Η χρήση της σχέσης αυτής ανταποκρίνεται για ένα στοιχείο κυκλώματος, την ιδανική ηλεκτρική αντίσταση R [Ohm]. Στην περίπτωση ενός δείγματος, υποθέτοντας ότι το υλικό είναι ομοιογενές, ο όγκος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων φόρτισης πληρείται ομοιόμορφα, τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε μία απόσταση (d) και έχουν μία επιφάνεια (A) η σχέση 1 εκφράζεται ως:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (2)$$

όπου ρ [ohm·cm] είναι η χαρακτηριστική ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού. Το αντίστροφο της χαρακτηριστικής ηλεκτρικής αντίστασης ρ είναι η αγωγιμότητα σ [S/cm], που αντικατοπτρίζει την ικανότητα του υλικού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων.

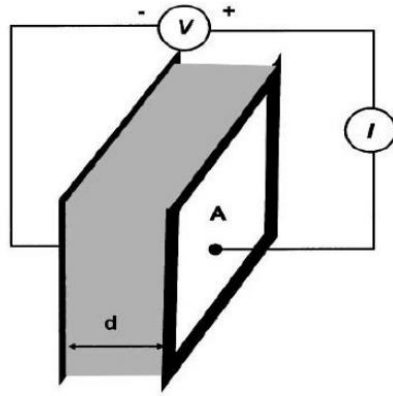
Σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα αν είναι επιθυμητή μία μηδενική ροή ρεύματος η ηλεκτρική αντίσταση μπορεί να αντικατασταθεί από ένα "ιδανικό" πυκνωτή. Το στοιχείο αυτό αποθηκεύει ενέργεια, όταν εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο σε δύο ηλεκτρόδια που διαχωρίζονται από ένα μη-αγώγιμο μέσο. Η τιμή της χωρητικότητας, που δίνεται σε Farads [F], εξαρτάται από την επιφάνεια A των ηλεκτροδίων, την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων d και τις ιδιότητες του διηλεκτρικού που παρουσιάζεται σε μια παράμετρο ϵ ως:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (3)$$

όπου ϵ_0 = σταθερή ηλεκτρική διαπερατότητα κενού ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm).

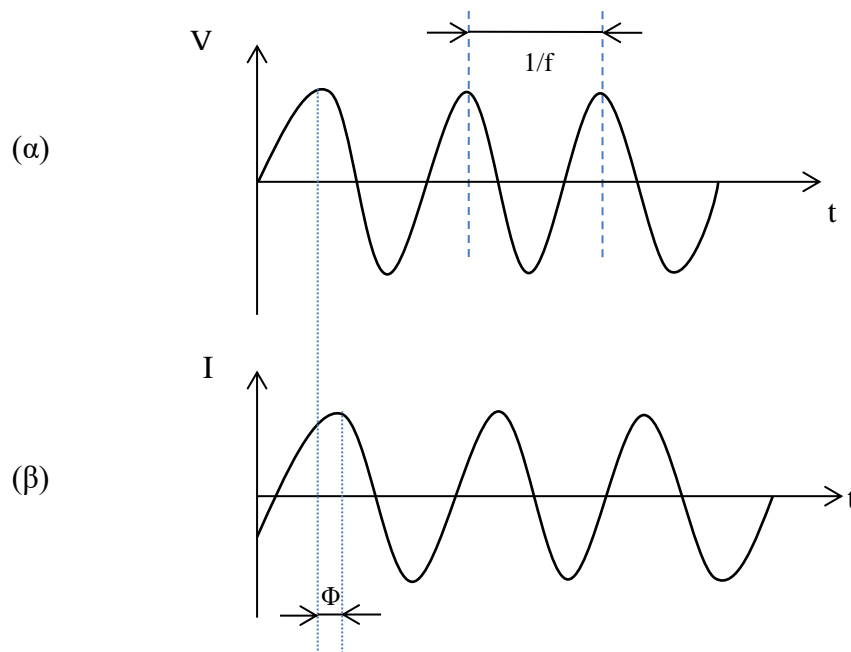
Η σύνθετη αντίσταση διαφοροποιείται από την καθαρή αντίσταση και την χωρητικότητα, καθώς λαμβάνει υπόψη τις διαφορές φάσης μεταξύ της τάσης εισόδου και του ρεύματος που άγεται. Η ικανότητα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος να αντιστέκεται στην ροή του ηλεκτρικού ρεύματος περιγράφεται από την σύνθετη ηλεκτρική αντίσταση. Συνεπώς, ένα κύκλωμα αποτελείται από την πραγματική αντίσταση και την φανταστική αντίσταση, η οποία δείχνει την ικανότητα ενός κυκλώματος να αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια. Η εμπέδηση μπορεί να οριστεί ως μία σύνθετη αντίσταση που συναντάται όταν το ρεύμα ρέει μέσω ενός κυκλώματος που αποτελείται από διάφορες αντιστάσεις, πυκνωτές και στοιχεία με επαγωγική συμπεριφορά. Ο ορισμός αυτός εφαρμόζεται τόσο στο συνεχές ρεύμα (DC) αλλά και στο εναλλασσόμενο (AC).

Η EIS για να προσδιορίσει την σύνθετη αντίσταση χρησιμοποιεί ένα συχνотικό σήμα, συνήθως μία αρμονική τάση ή ρεύμα, και μετρά την απόκριση του συστήματος σε αυτήν την συχνότητα. Μία τυπική αναπαράσταση του πειράματος εμπέδησης EIS παρουσιάζεται στο [Σχήμα 4.5](#).



Σχήμα 4.5. Πείραμα εμπέδησης. [26]

Στα δύο ηλεκτρόδια της διάταξης ένα μικρό συχνотικό σήμα, το οποίο ερμηνεύεται ως τάση, εφαρμόζεται στα άκρα των ηλεκτροδίων. Η τάση εισόδου είναι μία ημιτονοειδής συνάρτηση σε σχέση με τον χρόνο, η οποία βρίσκεται σε φάση με την ημιτονοειδή συνάρτηση του ρεύματος απόκρισης στην ίδια συχνότητα [Σχήμα 4.6](#).



Σχήμα 4.6. Σήματα πειράματος EIS (α) Ημιτονοειδής τάση εισόδου V σε μία συχνότητα και (β) απόκριση ρεύματος κυκλώματος με διαφορά φάσης Φ .

Συνεπώς, το σήμα που λαμβάνεται ως τάση περιγράφεται από την σχέση (4):

$$V_t = V_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4)$$

όπου V_t είναι η τάση σε συγκεκριμένο χρόνο, V_0 είναι το πλάτος του σήματος, και ω είναι η γωνιακή ταχύτητα.

Η γωνιακή συχνότητα (ω) και η εφαρμοζόμενη συχνότητα (f) συνδέονται ως:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (5)$$

Σε ένα γραμμικό σύστημα, η απόκριση του ρεύματος σε μία ημιτονοειδή τάση εισόδου θα είναι ημιτονοειδής στην ίδια συχνότητα αλλά μετατοπισμένη στη φάση. Σε ένα γραμμικό σύστημα, η απόκριση ρεύματος I_t μετατοπίζεται σε φάση (Φ) και έχει διαφορετικό πλάτος I_0 :

$$I_t = I_0 \cdot \sin(\omega t + \Phi) \quad (6)$$

Στην σύνθετη ηλεκτρική αντίσταση η αναλογία μεταξύ της τάσης και του ρεύματος περιγράφεται ως:

$$Z = \frac{V_t}{I_t} = Z_0 \exp(i\Phi) = Z_0(\cos\Phi + i\sin\Phi) \quad (7)$$

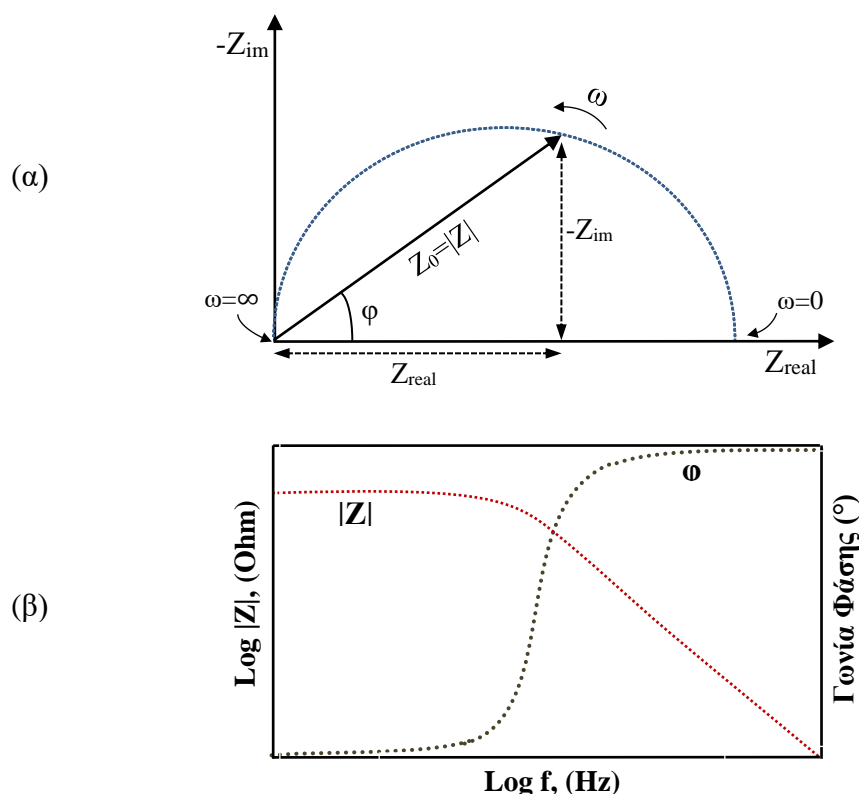
Συνεπώς, η σύνθετη αντίσταση εκφράζεται από το μέτρο, $Z_0=|Z|$ και μια μετατόπιση φάσης, Φ .

4.2.3. Διαγράμματα EIS

Η συλλογή των αποκρίσεων της εμπέδησης και του ρεύματος είναι τα αποτελέσματα της εφαρμογής μιας τάσης εισόδου σε διάφορες συχνότητες. Ανάλογα με το εύρος της συχνότητας εφαρμογής δαπανάται και ο αντίστοιχος χρόνος καθώς για πολύ υψηλές τιμές (MHz-GHz), η διάρκεια του σήματος είναι σε μs και ns , ενώ έως πολύ χαμηλές συχνότητες (μHz) η διάρκεια φτάνει την τάξη των ωρών.

Η σύνθετη ηλεκτρική αντίσταση, όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.2.2, αποτελείται από ένα πραγματικό (Z_{real}) και ένα φανταστικό (Z_{imag}) τμήμα, όπου αν η πραγματική τιμή τοποθετηθεί στον x-άξονα και το φανταστικό μέρος στον y-άξονα δίνεται το διάγραμμα του Nyquist (Σχήμα 4.7.α). Κάθε σημείο στο διάγραμμα του

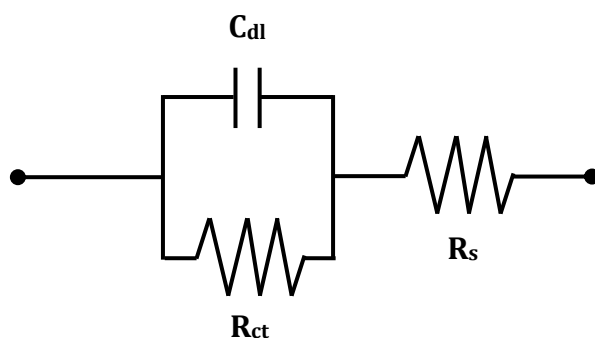
Nyquist είναι μία τιμή της σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης σε μία τιμή συχνότητας, καθώς η Z_{imag} είναι αρνητική. Η σχέση μεταξύ της συχνότητας και της σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης είναι αντίστροφη καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα τόσο πιο αριστερά μετατοπίζεται η τιμή της σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης στον x-άξονα του διαγράμματος Nyquist. Επιπροσθέτως, σε ένα διάγραμμα Nyquist, η σύνθετη αντίσταση αποτελεί ένα διάνυσμα μήκους $|Z|$, ενώ η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του διανύσματος της σύνθετης αντίστασης και του x-άξονα αντιπροσωπεύει την γωνία φάσης. Ένας διαφορετικός τρόπος παρουσίασης του αποτελέσματος σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης είναι το διάγραμμα Bode (Σχήμα 4.7.β). Το διάγραμμα Bode είναι λογαριθμικό τόσο στον x-άξονα όσο και στον y-άξονα και είναι ιδιαίτερα εύχρηστο καθώς εμφανίζει τις τιμές της σύνθετης αντίστασης σε σχέση με την συχνότητα αλλά ταυτόχρονα και τις τιμές της φάσης σε σχέση με την συχνότητα. Σε γενικές γραμμές, τα διαγράμματα Bode χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία συστημάτων χωρητικότητας, ενώ τα διαγράμματα Nyquist χρησιμοποιούνται για την ανάλυση αντιστάσεων.



Σχήμα 4.7. Διαγράμματα EIS. (α) Τυπικό διάγραμμα Nyquist
(β) Τυπικό διάγραμμα Bode.

4.2.4. Ισοδύναμα κυκλώματα EIS

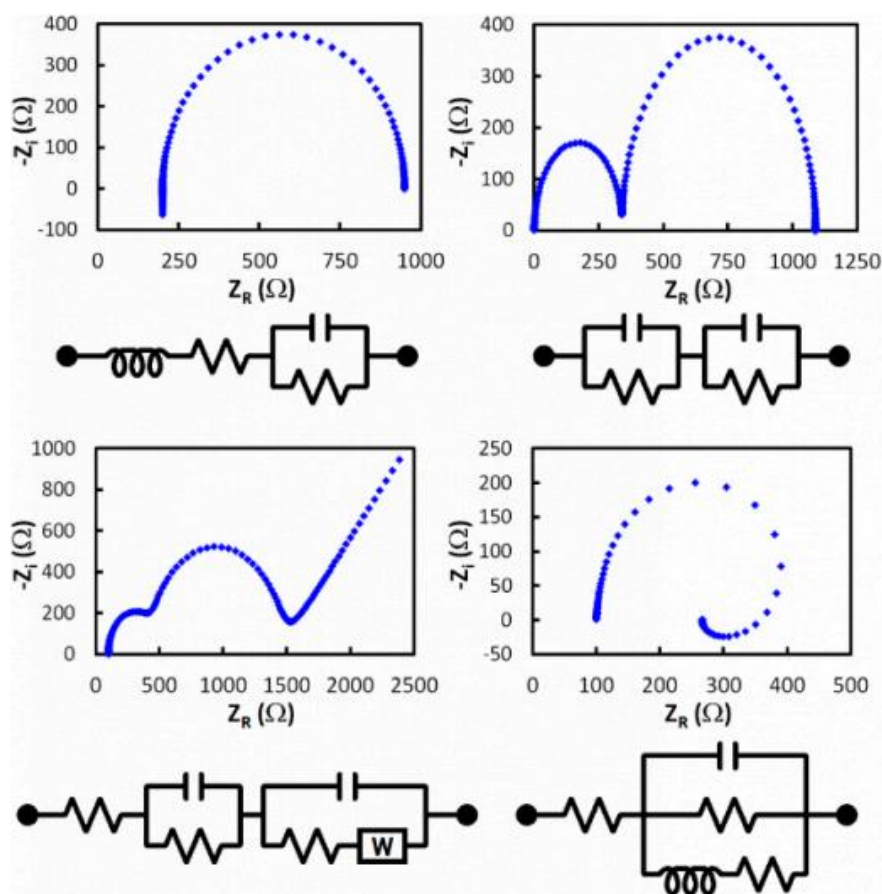
Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες που συντελούνται σε ένα πείραμα ηλεκτρικής εμπέδησης μπορούν να περιγραφούν από ηλεκτρικά στοιχεία, όπως αντιστάσεις, πυκνωτές, και δίνουν το αντίστοιχο ηλεκτροχημικό σύστημα με την μορφή ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος. Το τυπικό ηλεκτρικό μοντέλο στο οποίο βασίζεται η EIS για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι αυτό του Randles. Η πιο απλή μορφή του κυκλώματος Randles αποτελείται από την αντίσταση του υλικού (R_s), την αντίσταση μεταφοράς φορτίου (συμβολίζεται ως R_{ct} ή R_p) και έναν πυκνωτή (C_{dl}). Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και ο πυκνωτής διπλής στιβάδας είναι συνδεδεμένα σε παράλληλη διάταξη, δημιουργώντας έναν κλειστό βρόγχο και εξωτερικά του βρόγχου βρίσκεται η αντίσταση του υλικού.



Σχήμα 4.8. Συνδεσμολογία κυκλώματος Randles.

Εκτός από τα βασικά στοιχεία των ηλεκτρικών κυκλωμάτων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα πραγματοποιούνται και άλλες διεργασίες οι οποίες χρειάζεται να αναπαρασταθούν από ένα αντίστοιχο στοιχείο και να ενταχθούν μέσα στο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα. Μία τέτοια μορφή αντίστασης είναι η αντίσταση Warburg (Z_w), η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή διαδικασιών διάχυσης και οξειδοαναγωγής. Επίσης, σε πειραματικές διατάξεις είναι δύσκολο να παρουσιαστεί καθαρή πυκνωτική συμπεριφορά για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένα στοιχείο σταθερής φάσης (Constant Phase Element ή σύντομα CPE). Αυτό το στοιχείο επιλέγεται για να συμπεριλάβει την επίδραση παραμέτρων που σχετίζονται με τη φύση του υλικού όπως η τραχύτητα των επιφανειών, η ανομοιογένεια ή το επιφανειακό πορώδες.

Οδηγός για την δημιουργία του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος αποτελεί το διάγραμμα Nyquist. Τα στοιχεία των ισοδύναμων κυκλωμάτων και ο τρόπος σύνδεσής τους εξαρτώνται από την εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου πάνω στο διάγραμμα Nyquist. Η μορφή ενός διαγράμματος εξαρτάται από την σύνθεση και τις ηλεκτροχημικές αποκρίσεις του υλικού προς επεξεργασία είτε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είτε σε όλη την σύνθεση. Τα φάσματα εμπέδησης συχνά εμφανίζονται ως απλά ή πολλαπλά τόξα στο διάγραμμα. Ένα ημικύκλιο που δεν είναι τέλειο, υποδεικνύει ότι απαιτείται ένα πιο σύνθετο μοντέλο όπως ενδεικτικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.9.



Σχήμα 4.9. Πειραματικά και προσομοιωμένα φάσματα σύνθετης αντίστασης (παράδείγματα καμπυλών του διαγράμματος Nyquist και των ισοδύναμων κυκλωμάτων). [21]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1. Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν το τσιμέντο, η λατομική άμμος, ο φυσικός ζεόλιθος και τα γαλβανιζέ πλέγματα οπλισμού τσιμεντοκονιαμάτων.

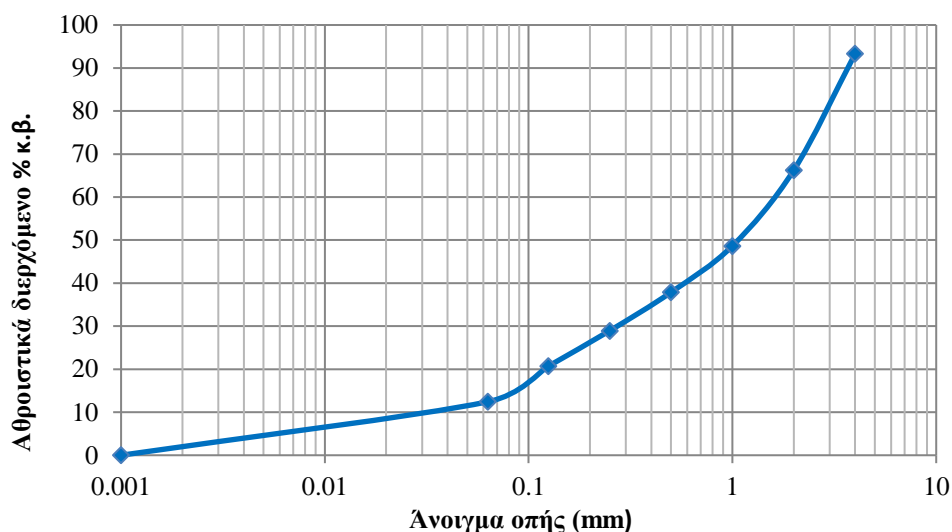
5.1.1. Χαρακτηρισμός υλικών

Βασικό υλικό για την παρασκευή των δοκιμών αποτελεί το τσιμέντο. Το τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την εταιρεία TITAN σε ενσακισμένη μορφή 25kg. Πρόκειται για φαιό τσιμέντο τύπου Portland CEM II/B-M (P-LL) 42.5N υψηλής αντοχής, όπου πληροί τις απαιτήσεις κατά EN 197-1. Αυτός ο τύπος τσιμέντου έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών και χρησιμοποιείται κυρίως σε οικοδομικά έργα, σε έτοιμα μίγματα παραγωγής σκυροδέματος και προϊόντων σκυροδέματος. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά τσιμέντου δίνονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά τσιμέντου.

Τεχνικά χαρακτηριστικά σύμφωνα με το EN 197-1		CEM II/B-M (P-LL) 42.5 N
Μηχανικές Ιδιότητες	Αντοχή σε θλίψη 2 ημερών (MPa)	≥ 10.0
	Αντοχή σε θλίψη 2 ημερών (MPa)	42.5 – 62.5
Χημικές Ιδιότητες	Περιεκτικότητα σε θειικά άλατα (SO_3 , % w/w)	≤ 3.5
	Περιεκτικότητα σε χλώριο (Cl, % w/w)	≤ 0.1
Φυσικές Ιδιότητες	Αρχικός χρόνος πήξης (min)	≥ 60.0
	Σταθερότητα Διατάσεων (mm)	≤ 10.0
Σύνθεση % κατά μάζα (Δεν περιλαμβάνεται η γύψος)		
Clinker		65 - 79
Ιπτάμενη τέφρα (W) – Ασβεστόλιθος (L) – Ποζολάνη (P)		21 - 35
Λεπτομερή πρόσθετα συστατικά		0 - 5

Το αδρανές που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των τσιμεντοκονιαμάτων ήταν ασβεστολιθική λατομική άμμος (0-4mm) από την εταιρεία ΦΙΝΟΜΠΙΕΤΟΝ Α.Ε. που βρίσκεται στο Ακρωτήρι Χανίων. Η κοκκομετρική της διαβάθμιση παρουσιάζεται στο [Σχήμα 5.1](#).



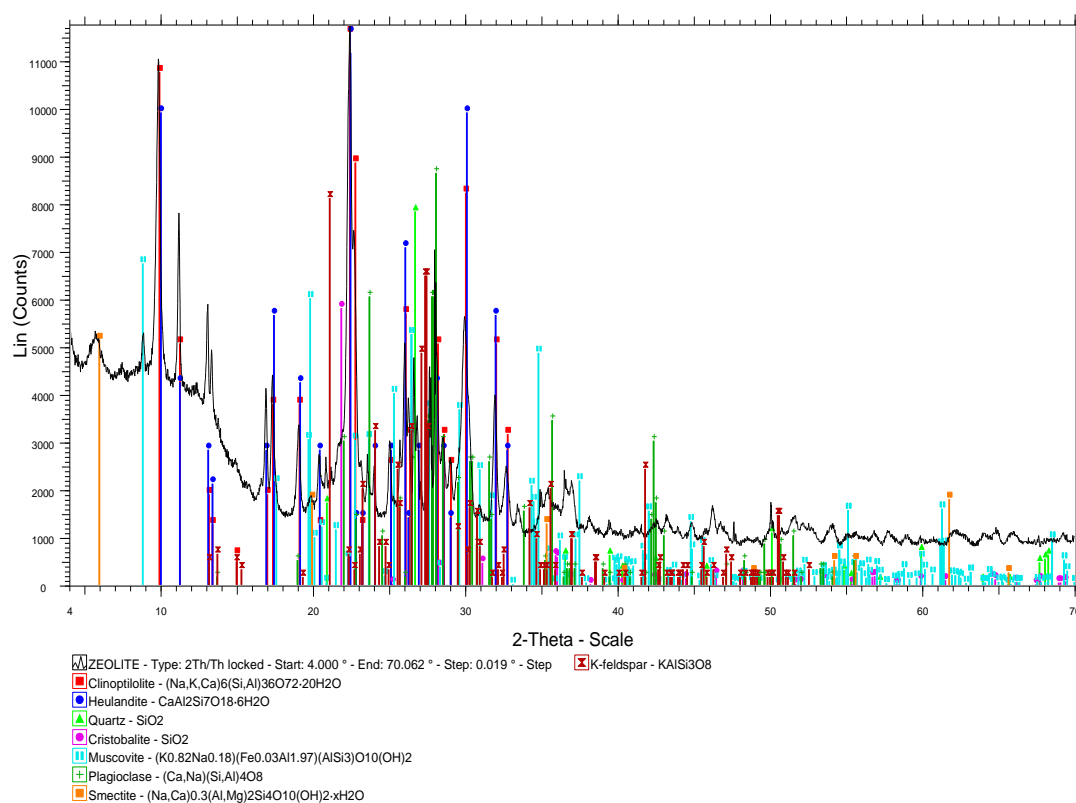
Σχήμα 5.1. Κοκκομετρική διαβάθμιση λατομικής άμμου.

Ο ζεόλιθος που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί είναι φυσικός ζεόλιθος εμπορίου με 95% περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο (σύμφωνα με τις πληροφορίες του παραγωγού), ο οποίος εξορύσσεται στην Τουρκία από την εταιρεία ROTA MINING CO., διατίθεται σε συσκευασίες καθαρού βάρους 25 kg με κοκκομετρία 1.6-5.0 mm. Σύμφωνα με την πιστοποίηση του προϊόντος από την εταιρεία ECOCERT Γερμανίας οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες είναι αυτές που δίνονται στον παρακάτω πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2. Χημικές ιδιότητες εμπορικού ζεόλιθου σύμφωνα με την πιστοποίηση της ECOCERT Γερμανίας.

Φαινόμενη πυκνότητα 0.6 – 0.8 g/cm ³	Πορώδες 45 – 50%
Πραγματική πυκνότητα 2.2 – 2.4 g/cm ³	Ικανότητα προσρόφησης νερού 42 – 50%
Σκληρότητα 2 – 3 Mohs	Ικανότητα ιοντοεναλλαγής 1.5 – 2.1mg/g

Η καθαρότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται και ο ακριβής προσδιορισμός των συστατικών του ζεόλιθου δίνονται από την ορυκτολογική του σύσταση. Παρόλο που στην συσκευασία εμπορίου διατίθενται πληροφορίες για τις ορυκτολογικές κρυσταλλικές φάσεις που περιέχονται στον ζεόλιθο, κρίθηκε αναγκαία η πραγματοποίηση ορυκτολογικής ανάλυσης και προσδιορισμού των ορυκτολογικών φάσεων από το εργαστήριο. Η μέθοδος με την οποία πραγματοποιείται ο προσδιορισμός ορυκτολογικής ανάλυσης δείγματος είναι αυτή της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD). Το ακτινοδιάγραμμα της περιθλασιμετρίας του ζεόλιθου παρουσιάζεται στο [σχήμα 5.2](#), με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης να βρίσκονται στον [πίνακα 5.3.](#), ενώ στον [πίνακα 5.4.](#) δίνεται η χημική ανάλυση σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης.



Σχήμα 5.2. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ (XRD).

Πίνακας 5.3. Ποσοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικής ανάλυσης.

Ορυκτολογική φάση	Περιεκτικότητα (% wt)
Άμορφο	5
Κλινοπτιλόλιθος	40
Ευλανδίτης	28
Χριστοβαλίτης	6
Καλιούχος άστριος	4
Μοσχοβίτης	1
Πλαγιόκλαστα	5
Χαλαζίας	2
Σμεκτίτης	9

Πίνακας 5.4. Προσδιορισμός της χημικής σύστασης των κρυσταλλικών φάσεων με βάση την ορυκτολογική ανάλυση.

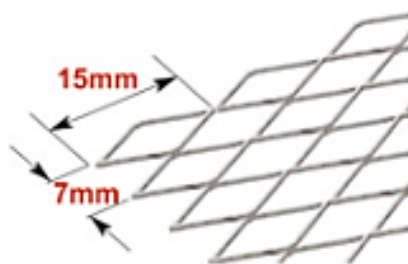
Χημική σύσταση	(% wt)
SiO ₂	57.5
Al ₂ O ₃	13.9
CaO	4.5
MgO	0.1
K ₂ O	1.5
Na ₂ O	1.4
LOI	13.9

Η περιεκτικότητα κατά βάρος σε κλινοπτιλόλιθο είναι 40% ενώ περιέχει και ευλανδίτη σε ποσοστό 28%. Σε μικρότερες ποσότητες εμφανίζεται σμεκτίτης και χριστοβαλίτης, καθώς και πλαγιόκλαστα, καλιούχος άστριος, χαλαζίας, μοσχοβίτης και άμορφο υλικό.

Σημαντική ιδιότητα των ζεόλιθων είναι η ικανότητά τους να ανταλλάσσουν πολύ εύκολα ιόντα με το περιβάλλον. Το χαρακτηριστικό που επηρεάζει την ιδιότητα της ιοντοεναλλαγής αλλά και της προσρόφησης νερού είναι η ειδική επιφάνεια. Σύμφωνα,

με τις πληροφορίες που διαθέτει η εταιρεία, ο ζεόλιθος έχει ειδική επιφάνεια έως 60 m²/g.

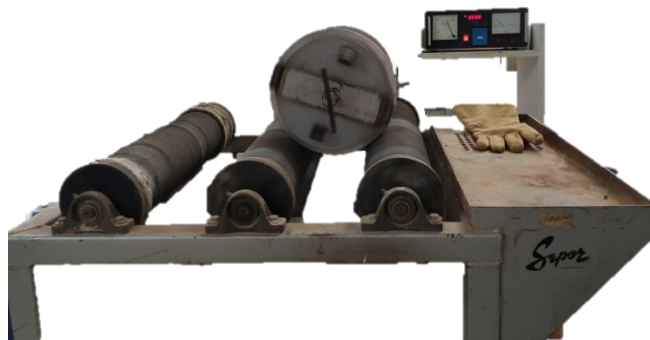
Εκτός από το τσιμέντο, την λατομική άμμο και τον ζεόλιθο, που αποτελούν τα υλικά για την παρασκευή των δοκιμών των τσιμεντοκονιαμάτων, χρησιμοποιήθηκε και μεταλλικό γαλβανιζέ πλέγμα με ρομβοειδείς οπές 15 x 7 mm της εταιρείας MIPECO. Το πλέγμα αυτό διατίθεται σε ρολά (coil lath) και συνήθως χρησιμοποιείται για σύνδεση τοιχοποιίας σε φέροντα οργανισμό για αποφυγή ρηγματώσεων ή για επισκευές. Στην εργασία χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο φόρτισης των δοκιμών.



***Σχήμα 5.3.** Μεταλλικό πλέγμα κατασκευής ηλεκτροδίων φόρτισης των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος.*

5.1.2. Επεξεργασία πρώτων υλών

Η μορφή με την οποία διατίθεται ο ζεόλιθος στο εμπόριο έχει κοκκομετρία 1.6-5.0 mm η οποία είναι αδρομερέστερη του τσιμέντου. Για τον λόγο αυτό ποσότητα ζεόλιθου 700g λειοτριβήθηκε σε ραβδόμυλο (σχήμα 5.4.) εργαστηριακής κλίμακας. Η λειοτρίβηση διήρκεσε 1800s και σε γωνιακή ταχύτητα 65 rpm. Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος λειοτρίβησης ο ζεόλιθος κοσκινίστηκε και λήφθηκε το κλάσμα των -75μm (καθαρό βάρος 650gr).



Σχήμα 5.4. Περιστρεφόμενος ραβδόμυλος.

Από το κλάσμα των $-75\mu\text{m}$ χρησιμοποιήθηκαν 100gr ζεόλιθου προκειμένου να ενεργοποιηθούν σε διάλυμα νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) 1M. Σε ένα ποτήρι ζέσεως προστέθηκε 200ml διάλυμα νιτρικού αμμωνίου και 100gr ζεόλιθου, αναδεύτηκε και παρέμεινε για 24 ώρες. Στη συνέχεια με διήθηση, έκπλυση και ξήρανση στο πυραντήριο για 24 ώρες έγινε η συλλογή του ενεργοποιημένου ζεόλιθου από διάλυμα NH_4NO_3 .

5.2. Παρασκευή δοκιμίων

Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών έγινε λαμβάνοντας υπόψη ότι τα παραγόμενα τροποποιημένα τσιμεντοκονιάματα θα πρέπει να είναι χαμηλού κόστους, συμβατά με ήδη υπάρχοντα, τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν να είναι διαθέσιμα στο εμπόριο και να μην απαιτούνται ενεργοβόρες ή κοστοβόρες διεργασίες για την παραγωγή τους.

Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε η χρήση εμπορικού τύπου τσιμέντου (CEM II/B-M (P-LL) 42.5N), ο φυσικός ζεόλιθος και τα συνήθη μεταλλικά πλέγματα ενίσχυσης τσιμεντοκονιαμάτων. Το μεταλλικό πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμίων έχει το ρόλο των ηλεκτροδίων που απαιτούνται για την μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Το ποσοστό υποκατάστασης του τσιμέντου από φυσικό ζεόλιθο επιλέχθηκε στο 20% κ.β. αφού με βάση την βιβλιογραφία [3] δεν δημιουργεί προβλήματα υποβάθμισης των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των τσιμεντοκονιαμάτων. Ως αδρανές υλικό

επιλέχθηκε η κοινή θραυστή ασβεστολιθική άμμος κοκκομετρίας 0 – 4mm, όπου αποτελεί το πλέον κοινό αδρανές υλικό τσιμεντοκονιαμάτων στην Ελλάδα.

Δημιουργήθηκαν δοκίμια από τρία διαφορετικών συνθέσεων μίγματα. Το πρώτο μίγμα, που αποτελεί το μίγμα αναφοράς (κωδικός REF), περιέχει τσιμέντο και λατομική άμμο χωρίς προσθήκη ζεολίθου και είναι τυπική σύνθεση συνήθους τσιμεντοκονιάματος. Το δεύτερο μίγμα (κωδικός NAZ) αποτελείται από τσιμέντο, ζεόλιθο (υποκατάσταση τσιμέντου σε ποσοστό 20% κ.β.) και λατομική άμμο. Το τρίτο μίγμα (κωδικός AZAN) αποτελείται από τσιμέντο, ενεργοποιημένο ζεόλιθο με NH_4NO_3 (υποκατάσταση τσιμέντου σε ποσοστό 20% κ.β.) και λατομική άμμο.

Σε όλα τα δοκίμια τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων ήταν από μεταλλικό πλέγμα ενίσχυσης.

5.2.1. Δημιουργία συνθέσεων

Ο απαραίτητος εξοπλισμός για την σύνθεση των μιγμάτων των τσιμεντοκονιαμάτων είναι:

- Εργαστηριακός ζυγός για την ακριβή μέτρηση της ποσότητας των υλικών
- Εργαστηριακός αναμίκτης τσιμεντοκονιαμάτων (Mortar mixer)



Σχήμα 5.5. Εξοπλισμός παρασκευής μιγμάτων: (α) Ζυγός ακριβείας (β) Αναμίκτης τσιμεντοκονιαμάτων.

Για την κατασκευή των κυβικών δοκιμίων χρησιμοποιείται τρίδυμη μήτρα με διαστάσεις κάθε υποδοχής $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ και όγκο 125 cm^3 . Θεωρώντας ως πυκνότητα υλικών την τιμή 2.2 g / cm^3 , η συνολική μάζα στερεών είναι 275g και λαμβάνοντας υπόψη και τις απώλειες κατά την παρασκευή των δοκιμίων επιλέχθηκε ως τελική μάζα κάθε μίγματος για την παραγωγή του δοκιμίου στα 300g.

- Η πρώτη σύνθεση (REF) αποτελείται από 20% τσιμέντο (CEM) και 80% λατομική άμμο (Λ.Α.) με 0% ζεόλιθο, κατά βάρος της αρχικής ποσότητας των 300gr.
- Η δεύτερη σύνθεση (NAZ) αποτελείται από 16% τσιμέντο (CEM), 4% μη ενεργοποιημένο ζεόλιθο και 80% λατομική άμμο (Λ.Α.), κατά βάρος της αρχικής ποσότητας των 300gr.
- Η τρίτη σύνθεση (AZAN) αποτελείται από 16% τσιμέντο (CEM), 4% ενεργοποιημένο ζεόλιθο με NH_4NO_3 και 80% λατομική άμμο (Λ.Α.), κατά βάρος της αρχικής ποσότητας των 300gr.

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας νερού που απαιτείται έγινε μια σειρά προκαταρκτικών αναμίξεων και καθορίστηκε η τιμή του λόγου νερού προς τσιμέντο (water to cement ratio ή w/c) με βάση την εργασιμότητα του κονιάματος που παρασκευάστηκε. Για τις συνθέσεις REF και AZAN η απαιτούμενη για τη χύτευση των μιγμάτων στα καλούπια εργασιμότητα επιτεύχθηκε για w/c=0.5, ενώ για τη σύνθεση NAZ επιλέχθηκε για w/c=0.58.

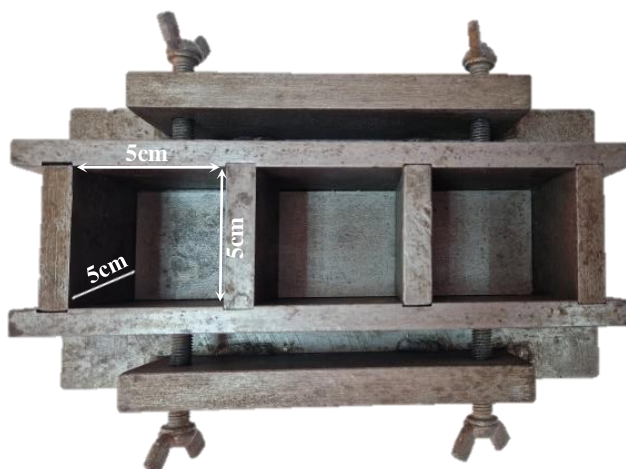
Ακολούθησε ο καθορισμός της ποσότητας των υλικών με βάση τις συστάσεις κάθε σύνθεσης, οι οποίες παρουσιάζονται στον [πίνακα 5.6.](#), ενώ για την σύνθεση των συστάσεων NAZ και AZAN προηγήθηκε η ανάμιξη τσιμέντου και ζεόλιθου με σκοπό την ομογενοποίηση των υλικών. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον εργαστηριακό αναμκτήρα προστέθηκε το νερό, το τσιμέντο με ζεόλιθο ή χωρίς και η λατομική άμμος και έγινε ανάδευση-ανάμιξη διάρκειας 3 min. Σε περιπτώσεις που το μείγμα δεν είχε την κατάλληλη εργασιμότητα προστέθηκε επιπλέον ποσότητα νερού.

Πίνακας 5.6. Ποσότητες υλικών για την σύνθεση.

Σύνθεση	Τσιμέντο (g)	Λατομική άμμος (g)	Ζεόλιθος (g)	Νερό (g)
REF	60	240	0	30
NAZ	48	240	12	34.8
AZAN	48	240	12	30

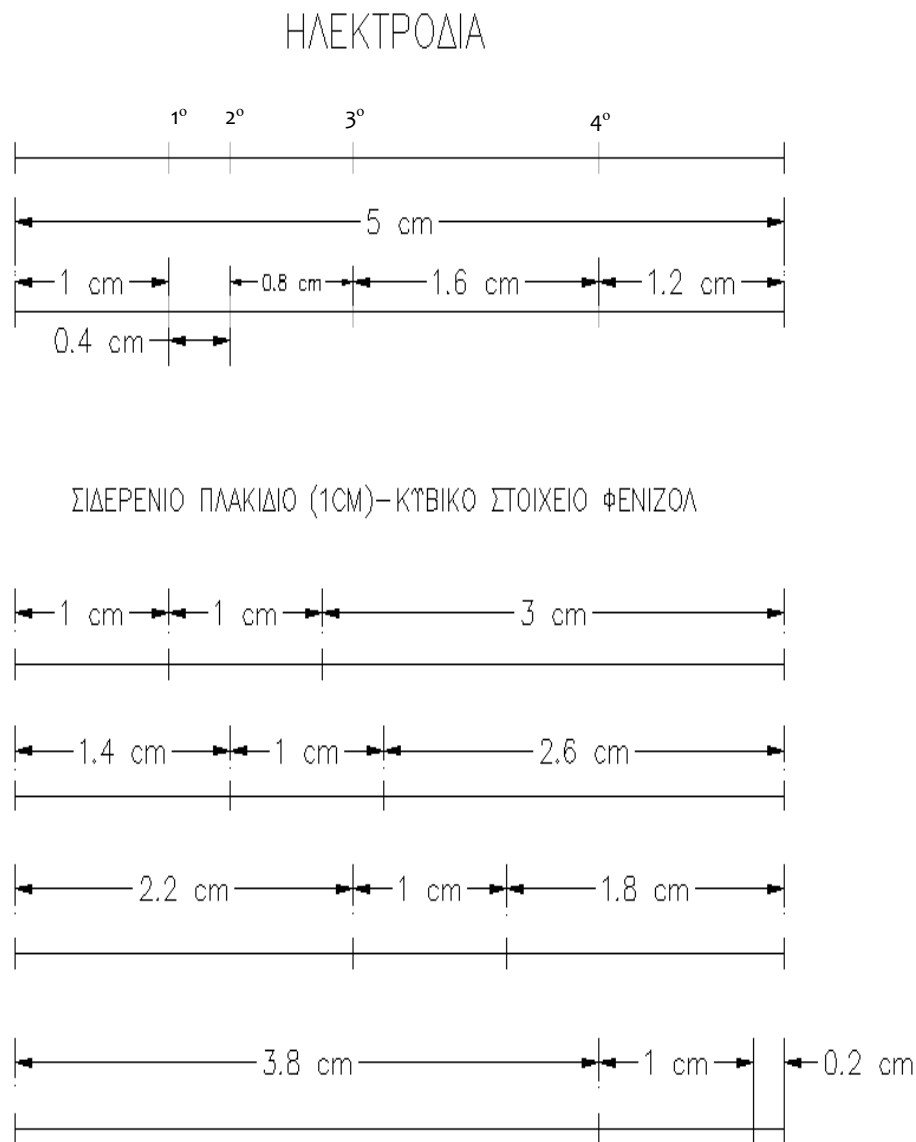
5.2.2. Σύνθεση κυβικών δοκιμίων

Για την διαμόρφωση των δοκιμίων με χύτευση χρησιμοποιήθηκε μια τρίδυμη κυβική μήτρα με διαστάσεις κάθε κυβικού δοκιμίου 5cm x 5cm x 5cm (Σχήμα 5.6). Σε κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκαν 4 γαλβανιζέ πλέγματα ως ηλεκτρόδια με αποστάσεις μεταξύ τους 4mm, 8mm και 16mm. Το κάθε ηλεκτρόδιο έχει διάσταση 4.5x7 cm² και τοποθετείται έτσι ώστε να εξέχει από την ελεύθερη επιφάνεια της μήτρας 2cm.

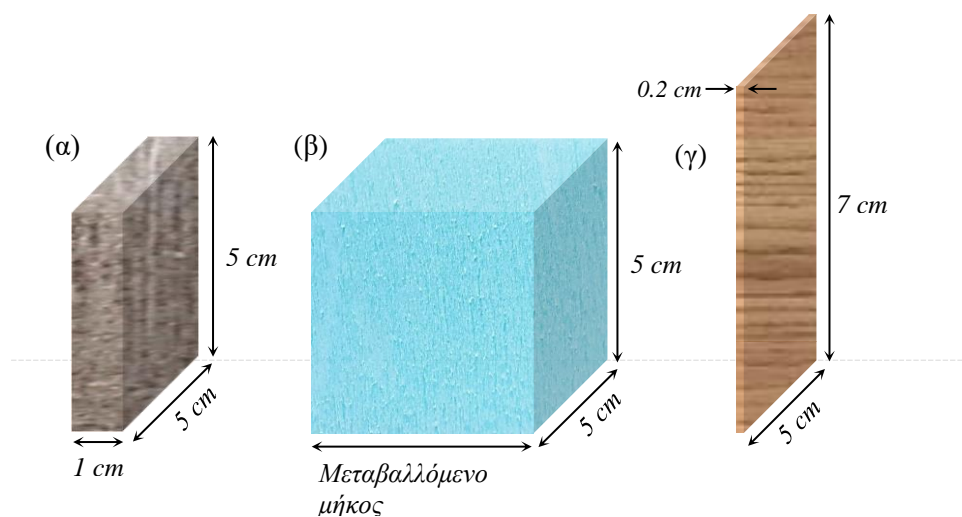


Σχήμα 5.6. Τρίδυμη μήτρα κυβικών δοκιμίων.

Σημαντικό στάδιο παρασκευής των δοκιμίων είναι η σωστή τοποθέτηση των ηλεκτροδίων στην κυβική μήτρα και η διασφάλιση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων (Σχήμα 5.7). Αυτό επιτεύχθηκε με την τμηματική χύτευση κάθε δοκιμίου, όπως παραστατικά δίνεται στο σχήμα 5.9. Η αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας δίνεται στο Παράρτημα Ι.



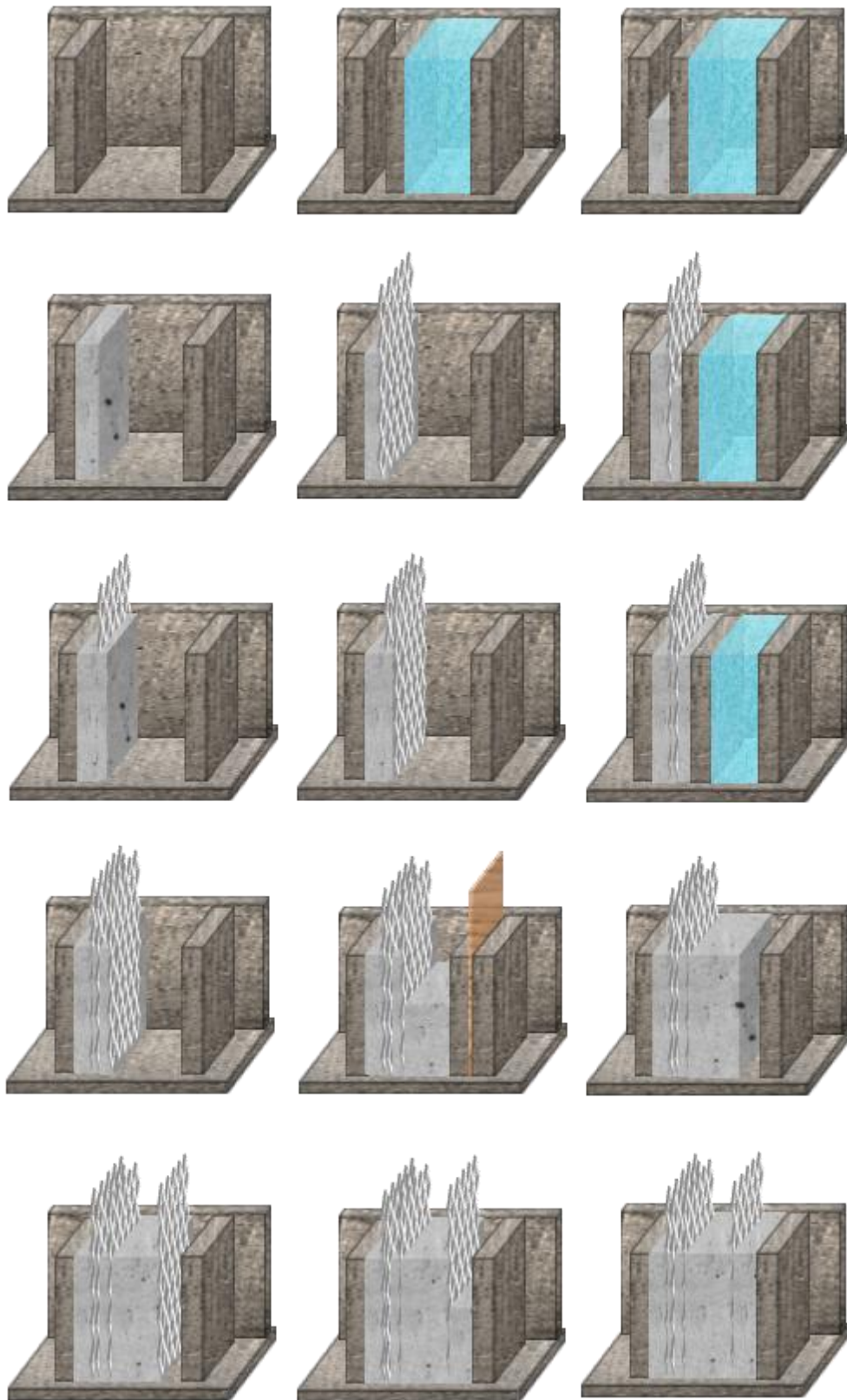
Σχήμα 5.7. Μηκοτομή μήτρας με την χωροθέτηση των ηλεκτροδίων και τα μήκη των βοηθητικών στοιχείων κατασκευής.



Σχήμα 5.8. Βοηθητικά στοιχεία: (α) Σιδερένιο πλακίδιο, (β) Πρισματικό στοιχείο από εξηλασμένη πολυστερίνη (φελιζόλ), (γ) Ξύλινη επιφάνεια.

Πίνακας 5.7. Διαστάσεις εξηλασμένης πολυστερίνης.

	<i>Μήκος x Πλάτος x Ύψος</i>
1 ^ο	3cm x 5cm x 5cm
2 ^ο	2.6cm x 5cm x 5cm
3 ^ο	1.8cm x 5cm x 5cm



Σχήμα 5.9. Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων παρασκευής των δοκιμίων.

Κάθε δοκίμιο, ύστερα από την κατασκευή του παρέμεινε στην μήτρα για 24 ώρες, ώστε να αποκτήσει επαρκή συνοχή, ενώ την επόμενη ημέρα ακολούθησε το

ξεκαλούπωμα και η τοποθέτηση στον θάλαμο ωρίμανσης. Η ονομασία των δοκιμίων έγινε ανάλογα με την σύνθεση και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ως εξής:

- REF (P.4mm / P. 8mm / P.16mm)
- NAZ (P.4mm / P. 8mm / P.16mm)
- AZAN (P.4mm / P. 8mm / P.16mm)



Σχήμα 5.10. Σειρά παρασκευασθέντων δοκιμίων και πλάγια όψη ενός εξ αυτών όπου φαίνονται τα 3 ζεύγη των ηλεκτροδίων (πλέγμα) σε αποστάσεις 4, 8 και 16 mm.

5.3. Μέθοδοι Λήψης Μετρήσεων

Με την αποκαλούπωση των δοκιμίων ξεκίνησε η διαδικασία μετρήσεων υγρασίας, κυκλικής βολταμετρίας (CV) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS). Τα δοκίμια μελετήθηκαν τόσο κατά την διάρκεια παραμονής τους στον θάλαμο ωρίμανσης όσο και εκτός αυτού σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Η πρώτη μέτρηση έγινε ύστερα από το πέρας 24 ωρών στερεοποίησης του δοκιμίου. Στην συνέχεια το δοκίμιο τοποθετήθηκε στον θάλαμο ωρίμανσης και μετρήθηκε στις 3, 7, 14 και 28 ημέρες ωρίμανσης. Μετά το πέρας της ωρίμανσης στον θάλαμο αφέθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος και ελήφθησαν άλλες δύο σειρές μετρήσεων για 41 και 58 ημέρες μετά την πρώτη μέτρηση. Στον [πίνακα 5.8](#) παρουσιάζονται οι ημερομηνίες παρασκευής των δοκιμίων και οι ημέρες πραγματοποίησης μετρήσεων.

Πίνακας 5.8. Ημερομηνίες παρασκευής και λήψης μετρήσεων δοκιμίων.

	REF (P.4mm / P. 8mm / P.16mm)	NAZ (P.4mm / P. 8mm / P.16mm)	AZAN (P.4mm / P. 8mm / P.16mm)
Ημερομηνία παρασκευής:	04/ 04/ 2022	03/ 06/ 2022	04/ 04/ 2022
Ημερολόγιο μετρήσεων			
1 ^η ημέρα (χωρίς ωρίμανση)	05/ 04/ 2022	04/ 06/ 2022	05/ 04/ 2022
4 ^η ημέρα (θάλαμος)	09/ 04/ 2022	08/ 06/ 2022	09/ 04/ 2022
7 ^η ημέρα (θάλαμος)	12/ 04/ 2022	15/ 06/ 2022	12/ 04/ 2022
14 ^η ημέρα (θάλαμος)	19/ 04/ 2022	22/ 06/ 2022	19/ 04/ 2022
28 ^η ημέρα (θάλαμος)	03/ 05/ 2022	07/ 07/ 2022	03/ 05/ 2022
41 ^η ημέρα (φυσικό περ/λον)	16/ 05/ 2022	19/ 07/ 2022	16/ 05/ 2022
58 ^η ημέρα (φυσικό περ/λον)	02/ 06/ 2022	05/ 08/ 2022	02/ 06/ 2022

5.3.1. Μετρήσεις υγρασίας

Οι μετρήσεις υγρασίας πραγματοποιήθηκαν με φορητό μετρητή χειρός τύπου PBUH 1.5 B1 της εταιρείας Kompnass που δίνει άμεση ένδειξη. Πρόκειται για ένα ψηφιακό μετρητή υγρασίας που έχει σχεδιαστεί για την μέτρηση της περιεκτικότητας υγρασίας σε δομικά υλικά και ξύλο. Το εύρος μέτρησης για τα δομικά υλικά είναι 0 – 2% με ακρίβεια 0.05%. Ο μετρητής έχει αντιστάθμιση θερμοκρασίας, πράγμα που σημαίνει ότι οι μετρήσεις ρυθμίζονται για να αντισταθμίσουν την μεταβολή της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Αυτό διασφαλίζει την λήψη ακριβών μετρήσεων, ακόμη και αν η θερμοκρασία του υλικού που μετρήθηκε είναι διαφορετική από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα χαρακτηριστικά του μετρητή ως προς την θερμοκρασία ήταν σημαντικά καθώς μεταβολές στην θερμοκρασία εμφανίζονταν όταν τα δοκίμια έβγαιναν από τον θάλαμο ωρίμανσης, όπου είχε μία σχεδόν σταθερή θερμοκρασία που μπορεί να διέφερε από την εξωτερική.



***Σχήμα 5.11.** Ψηφιακό φορητό όργανο μέτρησης υγρασίας δομικών υλικών τύπου PBUH 1.5 B1.*

Ο ψηφιακός μετρητής υγρασίας τοποθετήθηκε σε κάθε πλευρά του δοκιμίου προς μέτρηση. Κατά αυτόν τον τρόπο καταγράφηκαν 6 μετρήσεις υγρασίας για το κάθε δοκίμιο και ο μέσος όρος τους αποτέλεσαν την τελική υγρασία του δοκιμίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων υγρασίας, για τις διαφορετικές ημέρες παρασκευής και ωρίμανσης κάθε δοκιμίου, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9 που ακολουθεί.

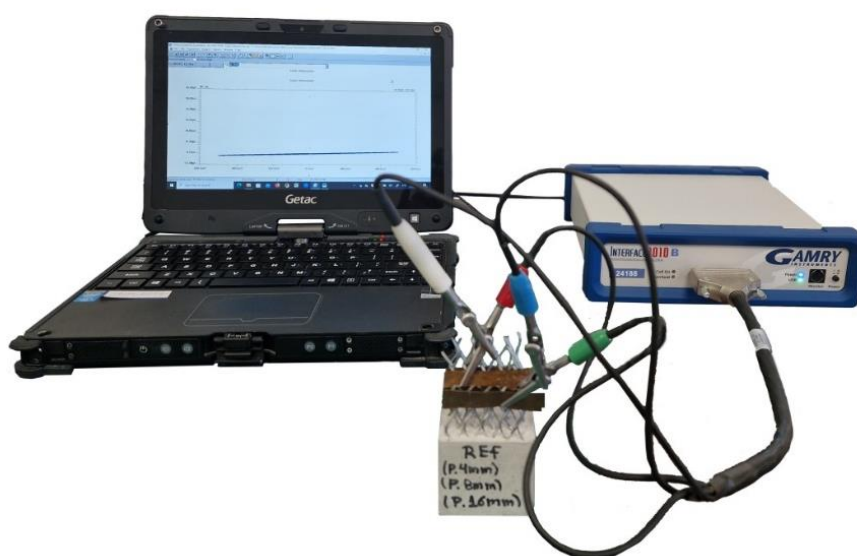
Πίνακας 5.9. Μετρήσεις υγρασίας για τα δοκίμια REF, NAZ και AZAN.

% Υγρασία			
	REF	NAZ	AZAN
1 ^η ημέρα (αποκαλούπωση)	1.95	1.3	1.77
4 ^η ημέρα (θάλαμος ωρίμανσης)	0.85	0.7	0.98
7 ^η ημέρα (θάλαμος ωρίμανσης)	0.85	0.7	0.75
14 ^η ημέρα (θάλαμος ωρίμανσης)	0.9	0.5	0.8
28 ^η ημέρα (θάλαμος ωρίμανσης)	0.9	0.5	0.8
41 ^η ημέρα (Περιβάλλον εργαστηρίου)	0.7	0.5	0.6
58 ^η ημέρα (Περιβάλλον εργαστηρίου)	0.5	0.5	0.5

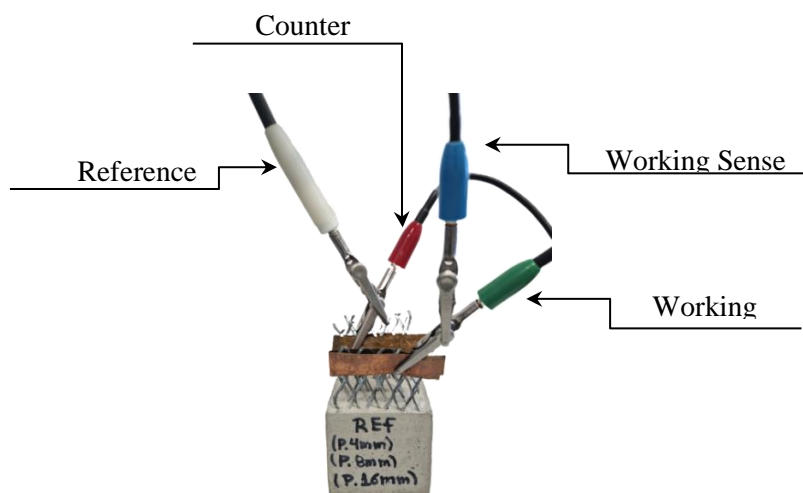
5.3.1. Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (CV)

Για την πραγματοποίηση μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης INTERFACE 1010B της εταιρείας Gamry και τα λογισμικά λήψης και επεξεργασίας μετρήσεων Gamry Framework, My Gamry Data, και Gamry Echem Analyst. Τεχνικά ο ποτενσιοστάτης χαρακτηρίζεται από μέγιστο ρεύμα ± 1 A, μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση ± 12 V και εύρος συχνότητας εφαρμογής για το πείραμα EIS από 10 μ Hz έως 20 kHz, με ακρίβεια 99%.

Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από τον ποτενσιοστάτη, τέσσερα ηλεκτρόδια (Working, Working Sense, Reference, Counter) και έναν υπολογιστή (σχήμα 5.12). Ο ποτενσιοστάτης τροφοδοτούνταν με ρεύμα και ήταν συνδεδεμένος με τον υπολογιστή για την καταγραφή των μετρήσεων. Η σύνδεση του ποτενσιοστάτη και των δοκιμίων πραγματοποιούνταν μέσω των ηλεκτροδίων του. Οι μετρήσεις έγιναν με την μέθοδο δύο ηλεκτροδίων (Two electrodes method), όπου το ηλεκτρόδιο Working Sense συνδέθηκε στο Working και το ηλεκτρόδιο Reference στο Counter. Τα δύο αυτά ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν αντίστοιχα σε δύο πλέγματα ηλεκτροδίων στο δοκίμιο μελέτης. Στην άκρη του πλέγματος τοποθετήθηκε ένα φύλλο χαλκού (σχήμα 5.13) για την επίτευξη ομοιόμορφης διοχέτευσης και συλλογής του ρεύματος στα πλέγματα των δοκιμίων.



Σχήμα 5.12. Πειραματική διάταξη για την κυκλική βολταμετρία (CV).



Σχήμα 5.13. Συνδεσμολογία ηλεκτροδίων ποτενσιοστάτη (*Two electrodes method*) και τοποθέτηση στο δοκίμιο REF για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm.

Μετά την υλοποίηση της συνδεσμολογίας ακολούθησε η παραμετροποίηση του πειράματος στο περιβάλλον Gamry Framework. Από την γραμμή εργασιών έγινε η επιλογή των εντολών Experiment → Physical Electrochemistry → Cyclic Voltammetry. Στην συνέχεια ορίστηκαν οι παράμετροι του πειράματος (πίνακας 5.10) και ο τύπος ηλεκτροδίου (N/A). Σημαντικοί παράμετροι κάθε πειράματος είναι το παράθυρο τάσης και ο ρυθμός σάρωσης καθώς κάθε υλικό εμφανίζει μεταβολές σε διαφορετική τάση.

Με την ολοκλήρωση προγραμματισμού του πειράματος ο ποτενσιοστάτης εφαρμόζει δυναμικό στα πλέγματα – ηλεκτρόδια του δοκιμίου και από το λογισμικό γινόταν η καταγραφή απόκρισης ρεύματος. Με την ολοκλήρωση της πρώτης μέτρησης η συνδεσμολογία δύο ηλεκτροδίων μετατοπίστηκε κατά ένα ηλεκτρόδιο δοκιμίου δεξιά. Έτσι για κάθε δοκίμιο έγινε λήψη τριών μετρήσεων για κάθε ζεύγος ηλεκτροδίων με αποστάσεις 4mm, 8mm και 16mm και συνολικά εννέα μετρήσεις για τα τρία δοκίμια.

Πίνακας 5.10. Παράμετροι πειράματος κυκλικής βολταμετρίας.

Παράμετροι πειράματος CV	
Electrode Area (cm ²)	16
Initial E (V)	0
Scan Limit 1 (V)	0.5
Scan Limit 2 (V)	- 0.5
Final E (V)	0
Scan Rate (mV/s)	100
Step Size (mV)	2
Cycles	1
I/E Range Mode	Auto
Max Current (mA)	100
IRComp	None
PF. Corr. (ohm)	50
Equil. Time (s)	5
Expected Max V (V)	10

5.3.4. Μετρήσεις Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης (EIS)

Για την πραγματοποίηση μετρήσεων EIS χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος ποτενσιοστάτης INTERFACE 1010B Potentiostat/ Galvanostat/ ZRA, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να εκτελέσει και μετρήσεις Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης. Η συνδεσμολογία των καλωδίων ήταν και στην περίπτωση της EIS ίδια με εκείνη της κυκλικής βολταμετρίας.

Με την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων μέτρησης στο πρώτο ζεύγος ηλεκτροδίων του δοκιμίου στο περιβάλλον Gamry Framework και από την γραμμή εργασιών έγινε η επιλογή του πειράματος EIS (Experiment → Electrochemical Impedance → Potentiostatic EIS). Τέλος, ορίστηκαν οι παράμετροι του πειράματος (πίνακας 5.11) και πραγματοποιήθηκε η καταγραφή των μετρήσεων.

Με το πέρας της πρώτης μέτρησης για απόσταση 4mm, το ζεύγος ηλεκτροδίων μέτρησης μετατοπίστηκε κατά ένα ηλεκτρόδιο δοκιμίου δεξιά για την μέτρηση των 8mm και αντίστοιχα για τα 16mm. Για κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις, όσες και οι αποστάσεις ηλεκτροδίων και εννέα μετρήσεις συνολικά.

Πίνακας 5.11. Παράμετροι πειράματος φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS).

Παράμετροι πειράματος EIS	
Test Identifier	Potentiostatic EIS
Initial Freq. (Hz)	20000
Final Freq. (Hz)	0.01
Points/ decade	10
AC Voltage (mV rms)	10
Electrode Area (cm ²)	16
Conditioning Time (s)	15
Init. Delay Time (s)	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

6.1. Εισαγωγή

Σκοπός των μετρήσεων που ελήφθησαν είναι η διερεύνηση της επίδραση του βαθμού ωρίμανσης, της προσθήκης ζεολίθου και της απόστασης των ηλεκτροδίων στις ηλεκτρικές ιδιότητες των τσιμεντοκονιαμάτων και να γίνει μια προκαταρκτική εκτίμηση της δυνατότητας αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας σε αυτά.

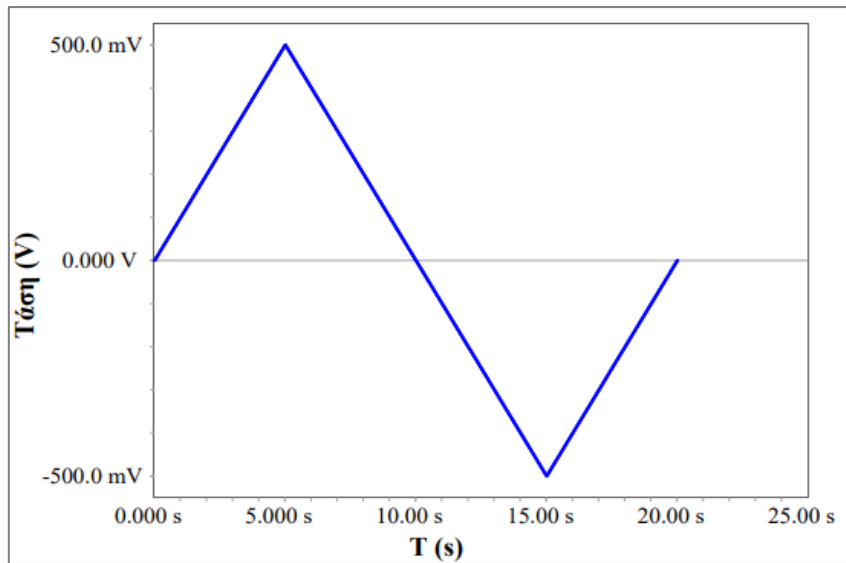
Οι μετρήσεις που ακολουθούν αξιολογήθηκαν μέσω του προγράμματος επεξεργασίας Gamry Echem Analyst, από τα διαγράμματα μέτρησης κάθε μεθόδου (κυκλική βολταμετρία CV και φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης EIS).

6.2. Αποτελέσματα Κυκλικής Βολταμετρίας (CV)

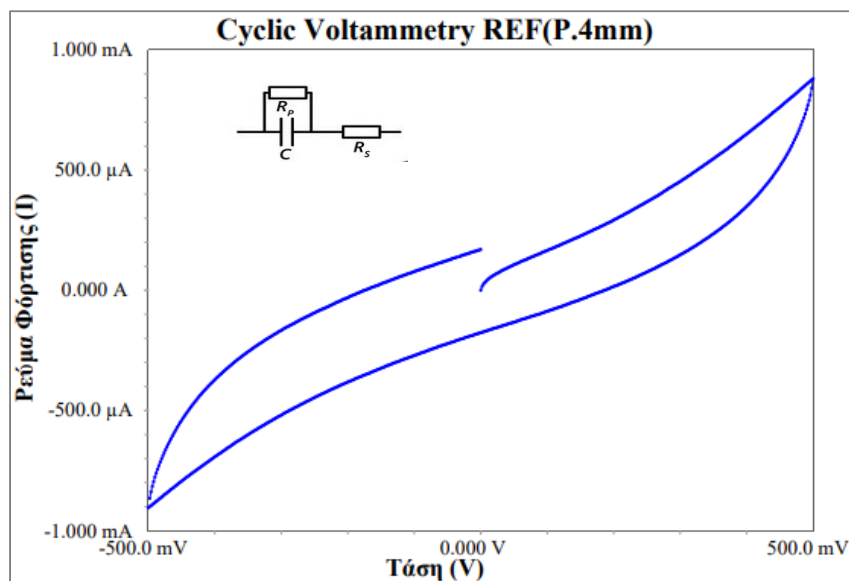
6.2.1. Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας

Το αποτέλεσμα που λαμβάνεται από ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας είναι ένα διάγραμμα ρεύματος (A) σε σχέση με το δυναμικό (V) που εφαρμόστηκε. Η τάση εφαρμογής αναφέρεται σε ένα παράθυρο από -0.5V έως 0.5V ενώ η μορφή του δυναμικού φαίνεται στο [Σχήμα 6.1](#). και χρησιμοποιήθηκε η ίδια για όλα τα δοκίμια.

Η πρώτη μέτρηση κυκλικής βολταμετρίας έγινε στο δοκίμιο REF (P.4mm), το οποίο αποτελείται από τσιμέντο, λατομική άμμο και η απόσταση των ηλεκτροδίων είναι 4mm. Το δοκίμιο μετρήθηκε την πρώτη ημέρα ύστερα από την στερεοποίησή του, πριν μπει στον θάλαμο ωρίμανσης και το αποτέλεσμα της μέτρησης παρουσιάζεται στο [Σχήμα 6.2](#).



Σχήμα 6.1. Διάγραμμα τάσης (V) σε σχέση με τον χρόνο (s).



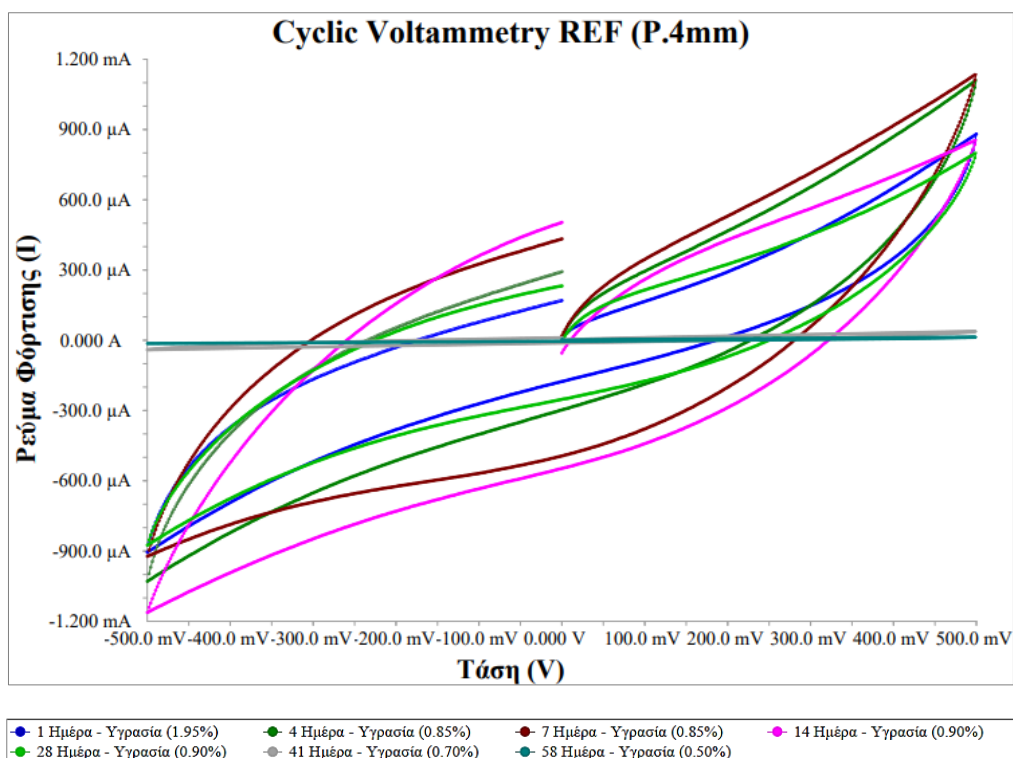
Σχήμα 6.2. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο REF (P.4mm) την 1^η ημέρα (χωρίς ωρίμανση) με ημερομηνία μέτρησης 05/ 04/ 2022 και ηλεκτρικό ισοδύναμο (Randles model).

Παρατηρώντας το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο REF (P.4mm) φαίνεται πως έχει τη μορφή ενός βρόχου χωρίς τις κορυφές που εμφανίζουν τα ηλεκτροχημικά συστήματα όπου έχουμε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Πρόκειται για

τυπική μορφή διαγράμματος κυκλικής βολταμετρίας ενός ηλεκτροχημικού συστήματος μη ιδανικού πυκνωτή. Η μορφή δείχνει ότι δεν παρουσιάζει μόνο πυκνωτική συμπεριφορά αλλά αντιστοιχεί σε πιο σύνθετο σύστημα ηλεκτρικών στοιχείων που περιλαμβάνει πυκνωτές και αντιστάσεις. Το εμβαδόν του βρόχου αποτελεί ένδειξη της τιμής της χωρητικότητας του συστήματος. Όσον μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της χωρητικότητας. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά στοιχεία, όπως αυτά παρουσιάστηκαν στην ενότητα 4.1.3. της παρούσας εργασίας, η μέτρηση κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο REF (P.4mm) ταυτίζεται σημαντικά με ένα ηλεκτροχημικό μοντέλο όπως αυτό στο [Σχήμα 4.3.d.](#) το οποίο αποτελείται από ένα πυκνωτή (C), μία αντίσταση παράλληλη στον πυκνωτή (R_p) και μία αντίσταση (R_s) έξω από τον κόμβο, το γνωστό ως μοντέλο Randles [17].

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης για το δοκίμιο REF και απόσταση ηλεκτροδίων στα 4mm παρουσιάζονται στο [Σχήμα 6.3.](#) Παρατηρείται ότι όσο χρόνο το δοκίμιο βρίσκονταν εντός του θαλάμου ωρίμανσης (1^η, 4^η, 7^η, 14^η και 28^η ημέρα) οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας ήταν ίδιας μορφής με εμβαδόν βρόχου ίδιας τάξεως μεγέθους και μέγιστο ρεύμα κυμαινόμενο από 650μΑ έως 1200μΑ. Μετά την απομάκρυνση του δοκιμίου από τον θάλαμο ωρίμανσης και την παραμονή του σε κανονικές συνθήκες (41^η και 58^η ημέρα) τα διαγράμματα αλλάζουν δραματικά και το εμβαδόν του βρόχου είναι πολύ μικρότερο, ενώ το μέγιστο ρεύμα κυμαίνεται από 16-32μΑ. Η αλλαγή αυτή σχετίζεται κυρίως με την πρόοδο της ωρίμανσης και την υγρασία του δοκιμίου, αφού εντός του θαλάμου η σχετική υγρασία αέρα είναι πολύ υψηλή (> 95%).

Η τσιμεντόπαστα, που αποτελεί το βασικό συστατικό του σκυροδέματος, είναι ένα πορώδες υλικό που παρέχει άφθονα κανάλια για τη μεταφορά ιόντων (κυρίως OH^-) καθώς και μορίων νερού. Έτσι αποτελεί το ιδανικό διαχωριστικό υλικό για ένα πυκνωτή τύπου διπλής στοιβάδας (Electric Double Layer) [22]. Με την πρόοδο της ωρίμανσης και την σκλήρυνση της τσιμεντόπαστας, μειώνεται το πορώδες της, αυξάνονται σημαντικά οι μηχανικές της αντοχές αλλά μειώνεται σημαντικά η ιοντική της αγωγιμότητα λόγω της μείωσης τόσο των διαθέσιμων ιόντων (λόγω σχηματισμού νέων φάσεων) όσο και της μείωσης των διαθέσιμων οδών μεταφοράς τους λόγω μείωσης του πορώδους [9-12].

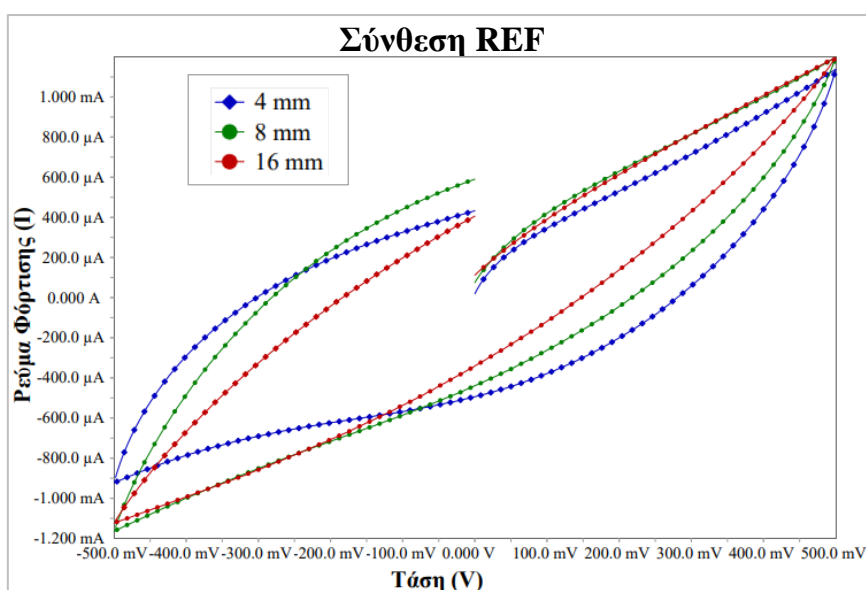


Σχήμα 6.3. Συγκεντρωτικές μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο REF (P.4mm) για τους διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης (ρυθμός σάρωσης 100 mV/s).

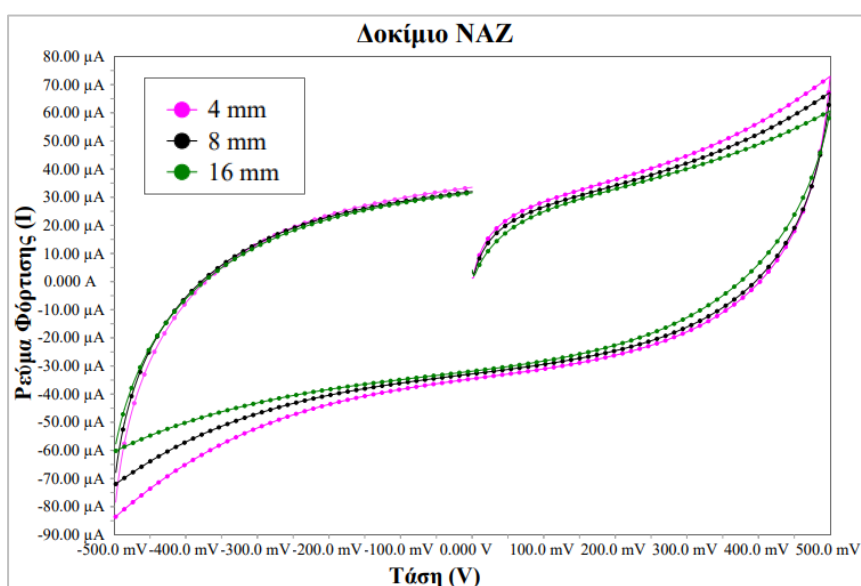
Τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για τις συνθέσεις που περιέχουν ζεόλιθο ενεργοποιημένο ή μη (AZAN και NAZ αντίστοιχα) παρουσιάζουν αντίστοιχη μεταβολή σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης, αλλά τα παρατηρούμενα μέγιστα ρεύματα είναι μικρότερα και η μορφή του δημιουργούμενου βρόχου διαφοροποιημένη. Το σύνολο των διαγραμμάτων κυκλικής βολταμετρίας παρατίθενται στο Παράρτημα II, ενώ στα [σχήματα 6.4 – 6.6](#) δίνονται για λόγους σύγκρισης τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας και των τριών συνθέσεων (REF, AZAN, NAZ) και για τις τρεις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων (4mm, 8mm και 16mm) μετά από 7 ημέρες ωρίμανσης εντός του θαλάμου.

Σύμφωνα με αυτά φαίνεται πως σημαντικό ρόλο στη μορφή του διαγράμματος κυκλικής βολταμετρίας διαδραματίζει η προσθήκη του ζεόλιθου, είτε αυτός είναι ενεργοποιημένος είτε όχι. Στα διαγράμματα των συνθέσεων NAZ και AZAN, όπως αυτά φαίνονται στο [Σχήμα 6.5.](#) και [Σχήμα 6.6.](#) αντίστοιχα, εμφανίζουν μία πιο παραλληλόγραμμη μορφή (προσμοιάζει με το διάγραμμα ενός πυκνωτή) συγκρινόμενα με το διάγραμμα της σύνθεσης REF ([Σχήμα 6.4.](#)). Και τα διαγράμματα

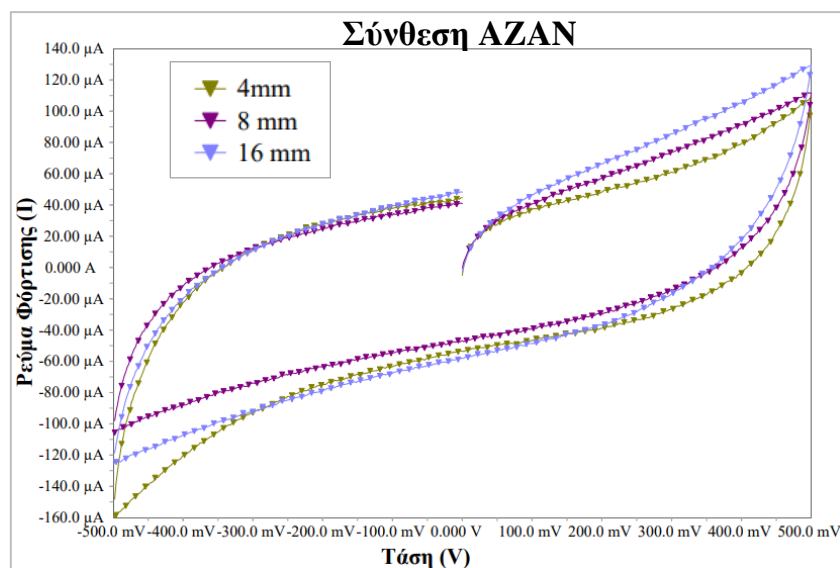
κυκλικής βολταμετρίας των συνθέσεων AZAN και NAZ διαφέρουν από εκείνα ενός ιδανικού πυκνωτή αλλά λιγότερο από εκείνο της σύνθεσης REF. Η επίδραση της μεταβολής της απόστασης των ηλεκτροδίων φαίνεται και στις τρεις συνθέσεις να είναι η ίδια. Συγκεκριμένα με την αύξηση της απόστασης έχουμε μείωση του εμβαδού της περικλειόμενης από τον βρόχο επιφάνειας, γεγονός που δείχνει μείωση της χωρητικότητας.



Σχήμα 6.4. Καμπύλες CV, 7^ης ημέρας για την σύνθεση REF για τις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων και σταθερό ρυθμό σάρωσης 100mV/sec.



Σχήμα 6.5. Καμπύλες CV, 7^ης ημέρας για την σύνθεση NAZ για τις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων και σταθερό ρυθμό σάρωσης 100mV/sec.



Σχήμα 6.6. Καμπύλες CV, 7^{ης} ημέρας για την σύνθεση AZAN για τις διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων και σταθερό ρυθμό σάρωσης 100mV/sec.

6.2.2. Υπολογισμός Μέγιστου Ρεύματος

Σε ένα διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας το ύψος του παραλληλογράμμου την γραμμή μηδενικού ρεύματος αντιπροσωπεύει το ρεύμα φόρτισης ενός ηλεκτροχημικού πυκνωτή διπλής στιβάδας.

Για κάθε διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας που προέκυψε καταγράφηκαν οι τιμές μέγιστου ρεύματος, όπως αυτές παρουσιάζονται στον [πίνακα 6.1.](#), μέσω αυτόματου υπολογισμού που διαθέτει το λογισμικό Gamry Echem Analyst και για σταθερό ρυθμό σάρωσης (scan rate) για όλες τις μετρήσεις στα 100 mV/s.

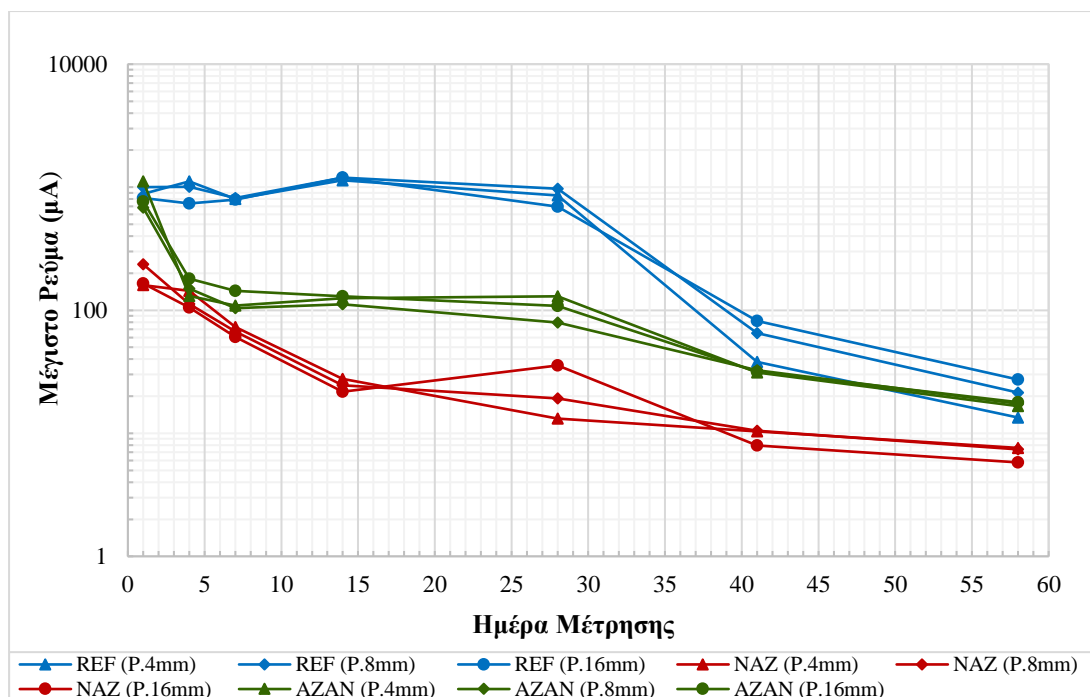
Πίνακας 6.1. Μέγιστο ρεύμα των δοκιμίων REF, NAZ, AZAN για αποστάσεις ηλεκτροδίων P.4mm / P. 8mm / P.16mm σε σχέση με τον χρόνο αρχικής παρασκευής.

<i>Ημέρα μέτρησης</i>	REF (P.4mm)	REF (P.8mm)	REF (P.16mm)
	I_{max} (μA)	I_{max} (μA)	I_{max} (μA)
1 ^η ημέρα (χωρίς ωρίμανση)	880.4	1000	815.8
4 ^η ημέρα (θάλαμο)	1112	1008	736.7
7 ^η ημέρα (θάλαμο)	802.1	814.8	793.6
14 ^η ημέρα (θάλαμο)	1138	1196	1197
28 ^η ημέρα (θάλαμο)	856.2	969.2	693.2
41 ^η ημέρα (φυσικό περ/λον)	38.12	65.09	81.82
58 ^η ημέρα (φυσικό περ/λον)	13.43	21.42	27.34

Ημέρα μέτρησης	NAZ (P.4mm)	NAZ (P.8mm)	NAZ (P.16mm)
	I_{max} (μΑ)	I_{max} (μΑ)	I_{max} (μΑ)
1 ^η ημέρα (αποκαλούπωση)	159.9	235.9	164.9
4 ^η ημέρα (θάλαμος)	143.4	112.7	105
7 ^η ημέρα (θάλαμος)	72.97	67.27	60.74
14 ^η ημέρα (θάλαμος)	27.65	24.54	21.73
28 ^η ημέρα (θάλαμος)	13.13	19.2	35.61
41 ^η ημέρα (φυσικό περ/λον)	10.34	10.46	7.95
58 ^η ημέρα (φυσικό περ/λον)	7.6	7.4	5.8
Ημέρα μέτρησης	AZAN (P.4mm)	AZAN (P.8mm)	AZAN (P.16mm)
	I_{max} (μΑ)	I_{max} (μΑ)	I_{max} (μΑ)
1 ^η ημέρα (αποκαλούπωση)	1116	681.1	765.9
4 ^η ημέρα (θάλαμος)	130.6	150.3	180.8
7 ^η ημέρα (θάλαμος)	108.8	104	143.7
14 ^η ημέρα (θάλαμος)	125.2	111.9	129.8
28 ^η ημέρα (θάλαμος)	129.9	79.24	108.4
41 ^η ημέρα (φυσικό περ/λον)	31.15	32.44	31.57
58 ^η ημέρα (φυσικό περ/λον)	16.63	17.39	17.89

Στο [σχήμα 6.7](#), παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του μέγιστου ρεύματος και του χρόνου ωρίμανσης των τσιμεντοκονιαμάτων. Όπως, φαίνεται καθώς προχωρούν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου, που αποτελεί βασικό συστατικό των δοκιμίων, το μέγιστο ρεύμα μειώνεται και ειδικά μετά το πέρας των 28 ημερών, όπου τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από τον θάλαμο ωρίμανσης, τείνει σε μία σταθερή τιμή για κάθε δοκίμιο. Κύρια αιτία πτώσης του μέγιστου ρεύματος είναι η μείωση στο πορώδες του σκληρυσμένου τσιμέντου με την πάροδο του χρόνου [32].

Συγκρίνοντας τις συστάσεις μεταξύ τους φαίνεται πως τα δοκίμια που περιέχουν φυσικό ζεόλιθο στην σύνθεσή τους δίνουν σημαντικά μικρότερο ρεύμα σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις. Επίσης, μεταξύ των συνθέσεων NAZ και AZAN, ανεξάρτητα από την απόσταση ηλεκτροδίων, φαίνεται πως ο ενεργοποιημένος με NH_4NO_3 ζεόλιθος διαφοροποιεί την τιμή ρεύματος σε σχεδόν διπλάσια τιμή. Πιθανώς, τα αποτελέσματα αυτά οφείλονται στην ιδιότητα των ζεολιθών να εξισορροπούν φορτία που προκύπτουν στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, συγκρατώντας θετικά ιόντα στο πλέγμα τους, καθώς και μόρια νερού, μειώνοντας το ιοντικό φορτίο που οδεύει προς τα ηλεκτρόδια και το αντίστροφο.



Σχήμα 6.7. Διάγραμμα μεταβολής του μέγιστου ρεύματος σε σχέση με την πάροδο του χρόνου ωρίμανσης με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.

6.3. Αποτελέσματα Σύνθετης Ηλεκτρικής Αντίστασης (EIS)

Από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας φάνηκε πως η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των δοκιμών μπορεί να μελετηθεί από το ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο Randles με παραμέτρους ως R_s , C_{dl} και R_{ct} . Στο μοντέλο Randles το R_s περιγράφει την συνολική αντίσταση της σύνθεσης, η C_{dl} αντιστοιχεί στη χωρητικότητα διπλής στιβάδας της διεπιφάνειας ηλεκτροδίων/ηλεκτρολύτη και η R_{ct} αντιπροσωπεύει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου.

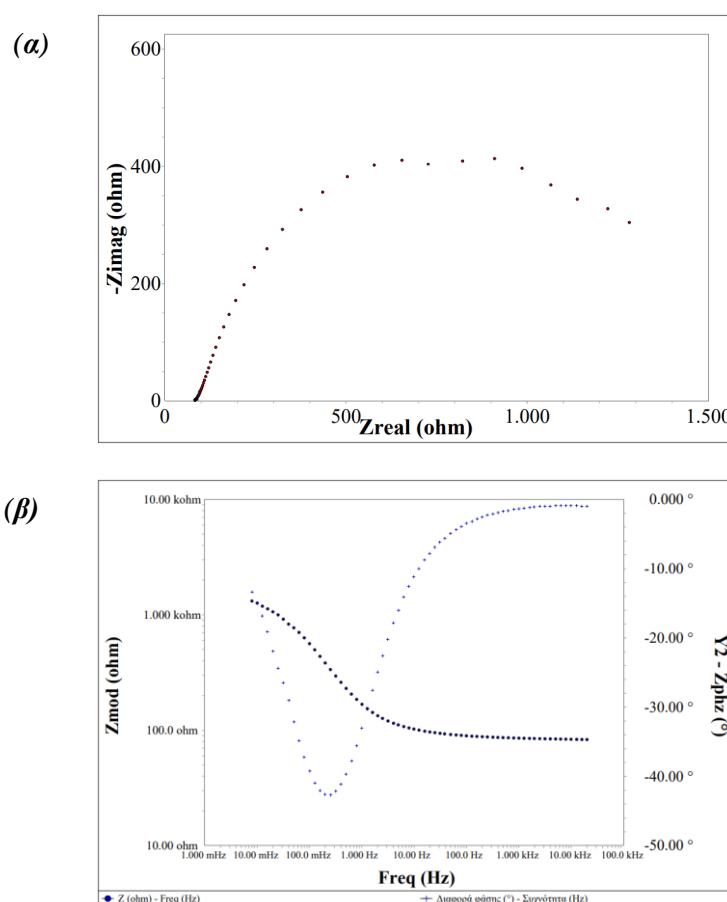
Οι μετρήσεις EIS χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά με τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας προκειμένου να ερμηνευτεί το ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο και να προσδιοριστεί η τιμή για κάθε παράμετρο του.

6.3.1. Διαγράμματα EIS

Για την ερμηνεία των μετρήσεων ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης μέσω EIS χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα Nyquist και Bode που περιεγράφηκαν αναλυτικά

στο 4.3.2. Τα διαγράμματα δόθηκαν ύστερα από την επιβολή εναλλασσόμενου ρεύματος με κυμαινόμενη συχνότητα από 0.01 Hz έως 20 kHz και τάσης 10mV.

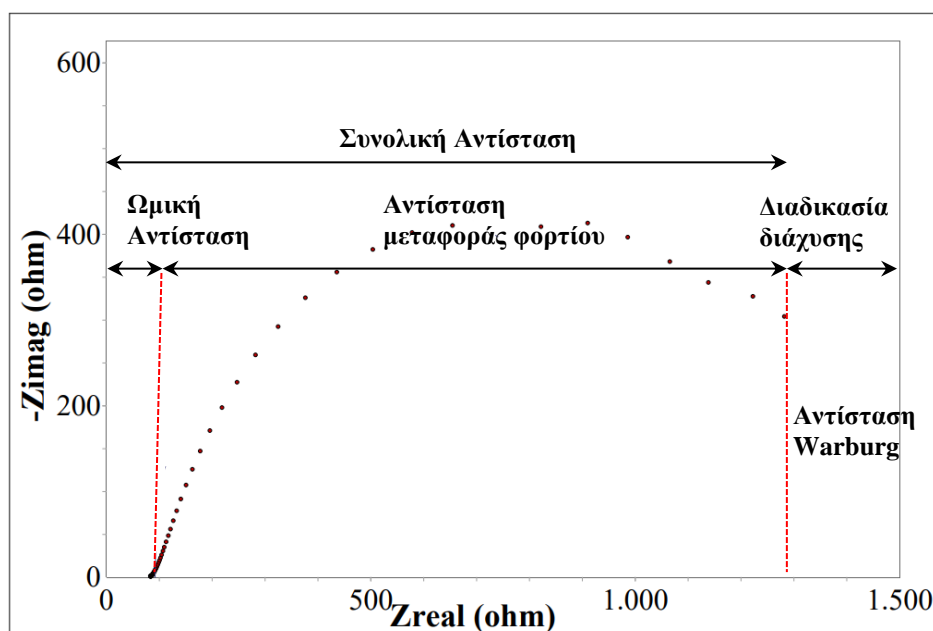
Στο [σχήμα 6.8α.](#) και [σχήμα 6.8β.](#) παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode για το δοκίμιο REF με απόσταση ηλεκτροδίων 4mm ύστερα από την παραμονή στον θάλαμο ωρίμανσης για 3 ημέρες. Εφαρμόστηκε εναλλασσόμενη τάση 10mV και συχνότητα μεταβαλλόμενη από 0.01 Hz έως 20 kHz.



Σχήμα 6.8. (α) Διάγραμμα Nyquist και (β) Διάγραμμα Bode για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm έπειτα από την 4^η ημέρα ωρίμανσης.

Παρατηρώντας τα χαρακτηριστικά του διαγράμματος Nyquist ([Σχήμα 6.8α](#)) φαίνεται να δημιουργείται ένα ημικύκλιο όπου στην αρχή του τέμνει τον οριζόντιο άξονα. Η τομή με τον άξονα - x δίνει το μέγεθος του πραγματικού μέρους της αντίστασης με τιμή στα 90 Ohm. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στη μέγιστη συχνότητα, καθώς η σχέση μεταξύ της συχνότητας και της σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης είναι

αντίστροφη. Στην μέγιστη συχνότητα εφαρμογής η τιμή της σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης αντικατοπτρίζει το πραγματικό μέρος της αντίστασης του συστήματος η οποία ταυτίζεται με την αντίσταση του ηλεκτρολύτη, αφού κάθε υλικό χαρακτηρίζεται από μία εσωτερική αντίσταση. Καθώς η συχνότητα μειώνεται η τιμή της σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης αποκτά φανταστικό μέρος και πλέον αντιπροσωπεύει μία δεύτερη αντίσταση η οποία αντικατοπτρίζει μηχανισμούς μεταφοράς φορτίου [28]. Οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου διέπονται από τον νόμο του Faraday. Ως αποτέλεσμα, η αντίσταση Faraday ορίζει μία σχέση μεταξύ της R_{ct} και W , όπου η R_{ct} συμβολίζει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου στην διεπαφή ηλεκτροδίου/ τσιμέντου και W είναι η αντίσταση Warburg η οποία δημιουργείται από διαδικασίες διάχυσης φορτίου [28].



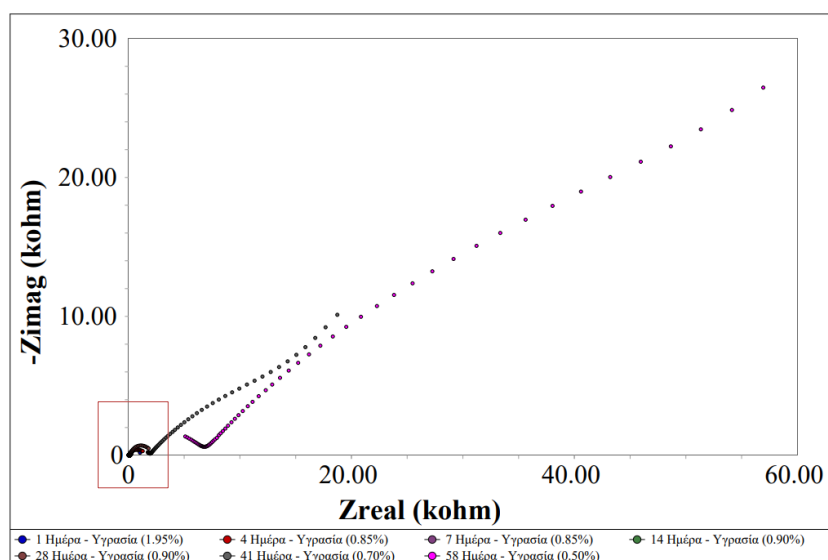
Σχήμα 6.9. Χαρακτηριστικά στοιχεία διαγράμματος Nyquist.

Συμπληρωματικό του διαγράμματος Nyquist αποτελεί το διάγραμμα Bode μέσα από το οποίο εκτιμάται ο τύπος του κυκλώματος και η συμπεριφορά του σε κάθε συχνότητα. Το διάγραμμα Bode επιτρέπει τον εύκολο προσδιορισμό των τιμών συχνότητας, σε σύγκριση με τα διαγράμματα Nyquist όπου οι τιμές συχνότητας δεν απεικονίζονται. Η ύπαρξη ή όχι διαφοράς φάσης δίνει πληροφορίες για τα στοιχεία που αντιπροσωπεύουν ένα ηλεκτροχημικό σύστημα. Μία διαφορά φάσης 0° υποδηλώνει μία ιδανική ηλεκτρική αντίσταση, $+90^\circ$ υποδηλώνει ένα ιδανικό επαγωγό

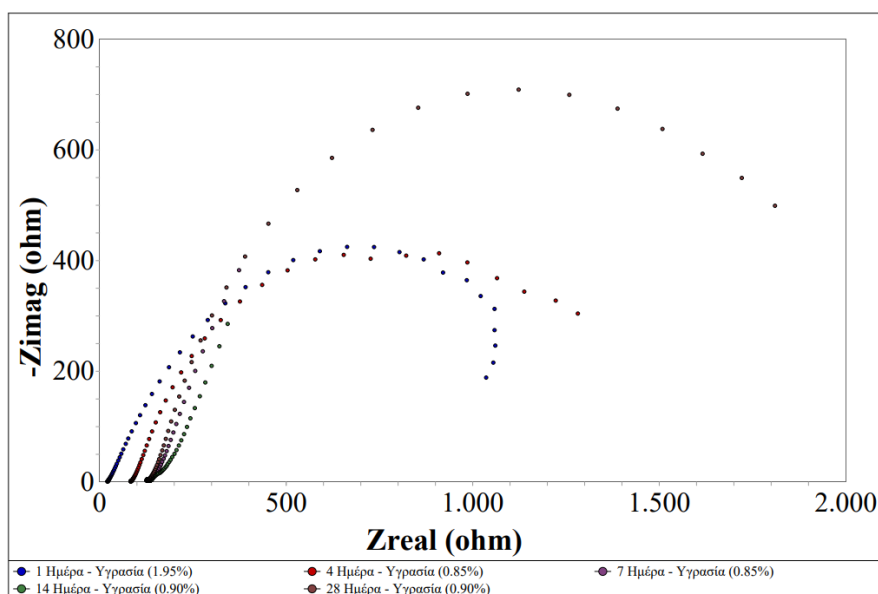
ενώ μία τιμή των -90° αντιστοιχεί σε έναν ιδανικό πυκνωτή. Τιμές που εμφανίζονται μεταξύ των ανωτέρων τιμών μπορεί να αντιπροσωπεύουν έναν συνδυασμό στοιχείων ή μία μη ιδανική συμπεριφορά. Σύμφωνα με το αποτέλεσμα που παρουσιάζεται στο [Σχήμα 6.8.β](#), φαίνεται πως πρόκειται για ένα σύνθετο σύστημα καθώς η μέγιστη διαφορά φάσης είναι -43° και εμφανίζεται στα 100 mHz γεγονός που χαρακτηρίζει στοιχεία με χωρητική συμπεριφορά (πυκνωτές).

Στο [σχήμα 6.10](#), παρουσιάζονται οι καμπύλες Nyquist για το τσιμεντοκονίαμα αναφοράς (REF) με απόσταση ηλεκτροδίων 4mm σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης του δοκιμίου όσο βρίσκεται εντός του θαλάμου ωρίμανσης αλλά και εκτός αυτού σε συνθήκες περιβάλλοντος. Όσο το δοκίμιο βρίσκεται εντός του θαλάμου ωρίμανσης φαίνεται πως όλες οι τιμές της αντίστασης του τσιμεντοκονιάματος βρίσκονται κάτω από τα 5 kOhm με την μορφή των διαγραμμάτων να παραμένει σχεδόν ίδια με αυτή που παρουσιάστηκε στο [Σχήμα 6.10α.](#), όπου καθώς περνάει ο χρόνος η αρχική θέση για το Z_{real} μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Όταν πλέον το δοκίμιο τοποθετηθεί εκτός του θαλάμου ωρίμανσης (έλθει σε ισορροπία με τις συνθήκες δωματίου) και η υγρασία του μειώνεται στο 0.70% και τελικά φτάνει 0.50% την 58^η ημέρα η τιμή του Z_{real} λαμβάνει την μέγιστη τιμή.

Η ίδια συμπεριφορά παρουσιάστηκε και στα υπόλοιπα δοκίμια που εξετάστηκαν. Μετά το πέρας παραμονής των δοκιμίων στον θάλαμο ωρίμανση σε χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μεγάλη αύξηση στο φανταστικό μέλος της συνολικής αντίστασης γεγονός που υποδηλώνει ότι η χωρητικότητα σχετίζεται με την απορρόφηση ιόντων στο πορώδες σύστημα των δοκιμίων [27]. Το ιόν OH^- αποτελεί το πιο αγωγίμο ιόν από όλα τα ιόντα που εμφανίζονται σε υλικά με βάση το τσιμέντο [25]. Τα υδροξυλιόντα απελευθερώνονται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου με αποτέλεσμα η ακτίνα του ημικυκλίου της καμπύλης Nyquist να αυξάνεται και να μετατοπίζεται προς τα δεξιά ([Σχήμα 6.10.](#)).



Σχήμα 6.10.α. Καμπύλες Nyquist για διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης και ποσοστό υγρασίας για το δοκίμιο REF με απόσταση ηλεκτροδίων 4mm.



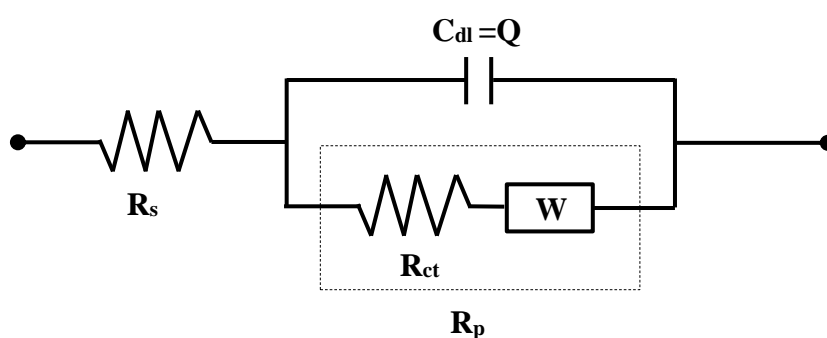
Σχήμα 6.10.β. Καμπύλες Nyquist για το δοκίμιο REF(P.4mm) με τις καμπύλες από την 1^η έως και την 28^η ημέρα από την παρασκευή των δοκιμίων.

6.3.2. Προσδιορισμός ισοδύναμου ηλεκτροχημικού κυκλώματος

Γενικά, ένα ηλεκτροχημικό σύστημα μπορεί να προσομοιωθεί με ένα τυπικό ισοδύναμο κύκλωμα όπως αυτό παρουσιάζεται στο [Σχήμα 6.11.](#), το οποίο μπορεί να περιγραφεί ως $R_s(Q(R_{ct}W))$ σύμφωνα με τον κώδικα περιγραφής κυκλώματος (circuit

description code, CDC). Το ηλεκτρικό ρεύμα της σκληρυσμένης πάστας τσιμέντου μεταφέρεται κυρίως με ιοντική μεταφορά στο διάλυμα των πόρων, επειδή η σκληρυσμένη γέλη τσιμέντου είναι σχεδόν μονωτική. Συνεπώς, η ηλεκτρική αντίσταση του ίδιου του τσιμέντου ως υλικό εξαρτάται από το πορώδες και την επικοινωνία των πόρων μέσα στην σκληρυσμένη πάστα και το στοιχείο R_s αντιπροσωπεύει την ηλεκτρική αντίσταση του διαλύματος των πόρων. Το στοιχείο Q αντιπροσωπεύει την χωρητικότητα διπλής στιβάδας μεταξύ ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη και γενικότερα της διεπιφάνειας μεταξύ στερεού/ υγρού.

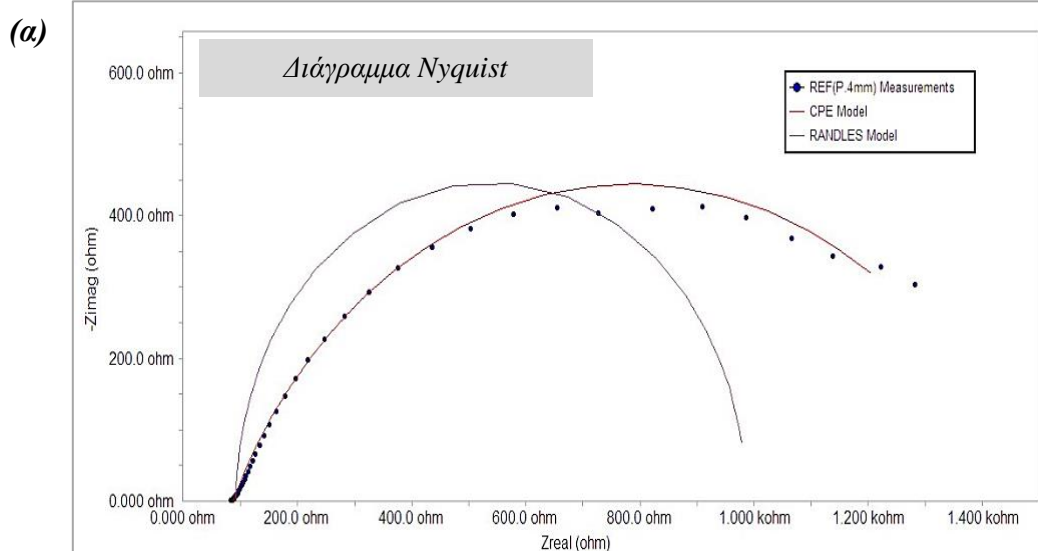
Η χωρητικότητα αυτή σχετίζεται με την αντιδραστικότητα επιφανειών, ανομοιογένεια επιφανειών, τραχύτητα ή την γεωμετρία των διάφορων κοκκομετρικών κλασμάτων της σύνθεσης του τσιμεντοκονιάματος καθώς και την κατανομή ρεύματος και τάσης που σχετίζεται με την γεωμετρία των ηλεκτροδίων. Παράλληλα στον πυκνωτή που δημιουργείται παρουσιάζεται μία εσωτερική αντίσταση η οποία οφείλεται στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) και ορισμένες φορές σε διαδικασίες διάχυσης φορτίου που αντιστοιχούν στην αντίσταση Warburg (W). Σε πολλές περιπτώσεις στο μοντέλο Randles οι αντιστάσεις R_{ct} και W αντικαθίσταται από μια ισοδύναμη αντίσταση R_p και έτσι απλοποιείται το μοντέλο καθώς απαιτείται ο υπολογισμός τριών μόνο παραμέτρων, R_s , C_{dl} και R_p . Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία των μετρήσεων της φασματοσκοπίας σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης (EIS) στην παρούσα εργασία.



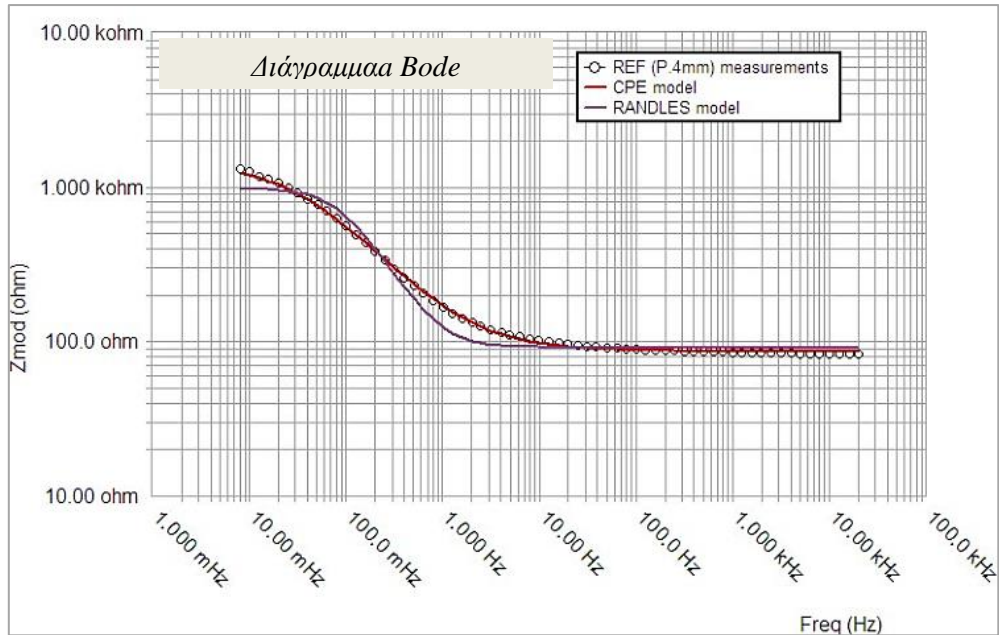
Σχήμα 6.11. Ισοδύναμο κύκλωμα Randles που χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία των μετρήσεων της φασματοσκοπίας σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης (EIS).

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του κυκλώματος χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό επεξεργασίας μετρήσεων EIS της εταιρείας Gamry Echem Analyst. Χρησιμοποιώντας την μέθοδο Simplex, το λογισμικό προσαρμόζει θεωρητικά μοντέλα στις πειραματικές μετρήσεις και υπολογίζει την τιμή χωρητικότητας C_{dl} , και των

αντιστάσεων του συστήματος (R_s , R_p) καθώς και την ακρίβεια με την οποία έχει γίνει η προσαρμογή του θεωρητικού μοντέλου στις πειραματικές τιμές. Στο [Σχήμα 6.12](#). δίνεται ενδεικτικά η εφαρμογή του μοντέλου Randles και του μοντέλου CPE (Constant Phase Element), τόσο στο διάγραμμα Nyquist όσο και στο διάγραμμα Bode για το δοκίμιο REF(P.4mm) ύστερα από την 4^η ημέρα παρασκευής του και αφού έχει αφεθεί να ωριμάσει τρεις ημέρες στον θάλαμο ωρίμανσης. Το μοντέλο CPE έχει πέντε παραμέτρους και σε κάποιες περιπτώσεις φάνηκε να υπερέχει του μοντέλου Randles. Σε άλλες περιπτώσεις όμως δεν έδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα και επιπλέον οι εκτιμήσεις των παραμέτρων του είχαν μεγάλη αβεβαιότητα (μεγάλα σφάλματα εκτίμησης). Αντίθετα το μοντέλο Randles αποδείχθηκε αρκετά πιο αξιόπιστο και εύρωστο αφού τα σφάλματα εκτίμησης των παραμέτρων του σε όλες τις περιπτώσεις ήταν αρκετά μικρά. Με βάση λοιπόν τις διαπιστώσεις αυτές το μοντέλο Randles θεωρήθηκε το πλέον κατάλληλο για την αξιολόγηση των μετρήσεων της EIS. Οι τιμές για τα στοιχεία του κυκλώματος για αυτό το δοκίμιο εκτιμήθηκαν για $R_s = 92.08 \pm 0.35$ Ohm, $R_p = 893.60 \pm 7.78$ Ohm και $C_{dl} = 2.061 \pm 0.018$ mF. Η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε για όλα τα διαγράμματα που αποκτήθηκαν από τις μετρήσεις της EIS και παρουσιάζονται αναλυτικά στον [πίνακα 6.2](#).



(β)



Σχήμα 6.12. Εφαρμογή μοντέλου Randles και CPE για το δοκίμιο REF(P.4mm); 4^η ημέρα ωρίμανσης με ποσοστό υγρασίας εκτός θαλάμου 0.85% στην (α) Καμπύλη Nyquist και (β) Καμπύλη Bode.

Πίνακας 6.2.a. Αποτελέσματα υπολογισμού παράλληλης αντίστασης (R_p), εξωτερικής αντίστασης (R_s) και χωρητικότητας (C_{dl}) από την εφαρμογή του μοντέλου Randles για τα δοκίμια REF για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm, 8mm και 16mm σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης.

	REF (P.4mm)			REF (P.8mm)			REF (P.16mm)		
Ημέρα μέτρησης	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)
1 ^η	0.83	0.03	0.62	0.80	0.04	0.77	0.99	0.07	0.88
4 ^η	0.89	0.09	2.06	0.96	0.11	1.93	1.04	0.21	1.79
7 ^η	0.77	0.14	1.67	0.77	0.16	2.11	0.87	0.26	3.88
14 ^η	1.18	0.15	3.01	0.89	0.17	5.17	1.01	0.28	12.26
28 ^η	2.76	0.15	4.94	2.14	0.21	6.27	2.01	0.40	8.98
41 ^η	6.09	0.18	0.005	4.03	0.23	0.01	3.82	0.38	0.003
58 ^η	15.17	0.19	0.0003	8.36	0.25	0.0002	8.01	0.41	0.0005

Πίνακας 6.2.β. Αποτελέσματα υπολογισμού παράλληλης αντίστασης (R_p), εξωτερικής αντίστασης (R_s) και χωρητικότητας (C_{dl}) από την εφαρμογή του μοντέλου Randles για τα δοκίμια NAZ για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm, 8mm και 16mm σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης.

	NAZ (P.4mm)			NAZ (P.8mm)			NAZ (P.16mm)		
<i>Ημέρα μέτρησης</i>	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)
1 ^η	6.93	0.10	0.36	6.05	0.19	0.36	7.32	0.25	0.37
4 ^η	16.56	0.17	0.34	15.91	0.27	0.33	18.51	0.41	0.35
7 ^η	36.48	0.51	0.30	36.28	0.52	0.29	39.74	0.95	0.31
14 ^η	128.10	1.41	0.18	125.90	1.65	0.18	105.16	3.05	0.18
28 ^η	173.20	11.77	0.13	176.20	16.80	0.13	196.60	22.91	0.13
41 ^η	195.60	20.37	0.11	200.60	21.50	0.11	215.80	39.59	0.11
58 ^η	2210.0	23.90	0.14	548.00	28.60	0.17	731.00	44.30	0.17

Πίνακας 6.2.γ. Αποτελέσματα υπολογισμού παράλληλης αντίστασης (R_p), εξωτερικής αντίστασης (R_s) και χωρητικότητας (C_{dl}) από την εφαρμογή του μοντέλου Randles για τα δοκίμια AZAN για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm, 8mm και 16mm σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης.

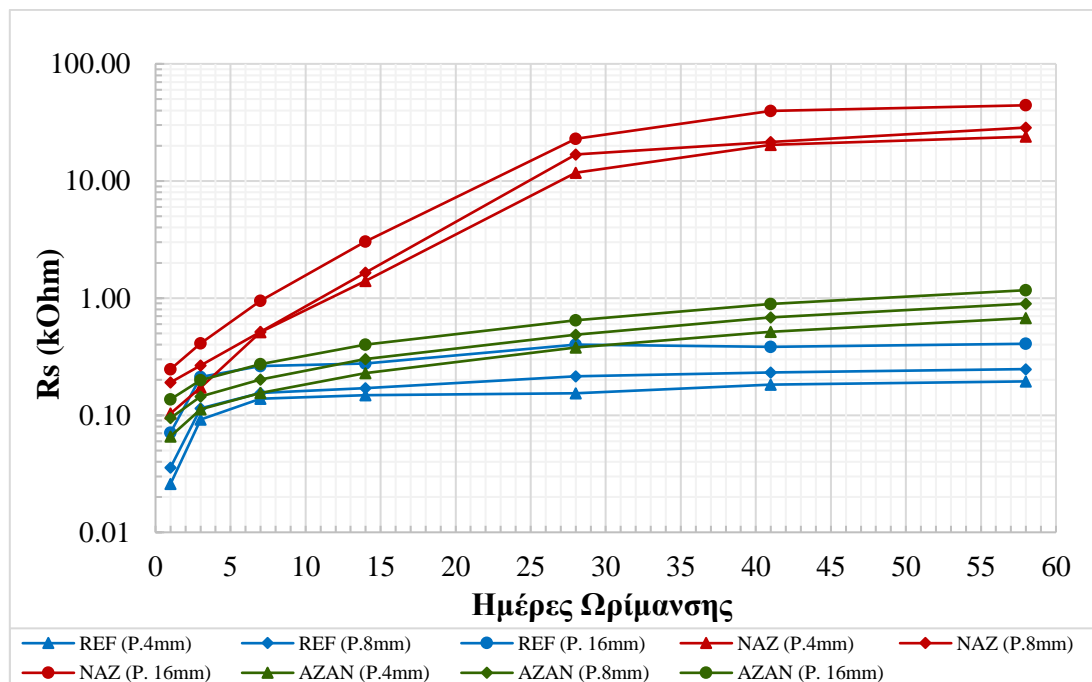
	AZAN (P.4mm)			AZAN (P.8mm)			AZAN (P.16mm)		
<i>Ημέρα μέτρησης</i>	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)	R_p (kOhm)	R_s (kOhm)	C_{dl} (mF)
1 ^η	0.86	0.07	0.56	0.99	0.09	0.53	0.75	0.14	0.58
4 ^η	1.14	0.11	0.26	1.28	0.14	0.27	1.34	0.20	0.34
7 ^η	1.69	0.15	0.24	1.92	0.20	0.26	1.91	0.27	0.34
14 ^η	3.37	0.23	0.25	3.89	0.30	0.26	3.52	0.40	0.31
28 ^η	5.16	0.38	0.29	6.09	0.49	0.29	5.08	0.65	0.41
41 ^η	48.40	0.52	0.17	59.80	0.68	0.19	37.49	0.89	0.19
58 ^η	120.00	0.68	0.12	124.00	0.90	0.13	123.0	1.17	0.14

Η αντίσταση R_s περιγράφει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη μεταξύ των πόρων του σκληρυσμένου τσιμεντοκονιάματος. Ως ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται η ποσότητα των ελεύθερων ιόντων που εμφανίζονται και μετακινούνται στο πορώδες σύστημα των τσιμεντοκονιαμάτων κατά την διάρκεια ενυδάτωσης και στερεοποίησης του τσιμέντου.

Σύμφωνα με την διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής της αντίστασης R_s με τις ημέρες ωρίμανσης, όπως αυτή παρουσιάζεται στο [Σχήμα 6.13.](#), φαίνεται πως η τιμή της R_s αυξάνεται καθώς περνούν οι ημέρες ωρίμανσης των δοκιμίων τόσο εντός

όσο και εκτός του θαλάμου ωρίμανσης. Οι χαμηλότερες τιμές της R_s στο αρχικό στάδιο ωρίμανσης για όλες τις συνθέσεις αποδίδονται στην μέγιστη συγκέντρωση των ιόντων στο πορώδες σύστημα δηλώνοντας μία αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ της αντίστασης ηλεκτρολύτη και της συγκέντρωσης ιόντων (OH^- , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-}). Η σύσταση NAZ δείχνει να εμφανίζει υψηλότερη αντίσταση από τις συστάσεις AZAN και REF, ενώ σε κάθε περίπτωση όσο αυξάνεται η απόσταση των ηλεκτροδίων μεγαλώνει και η σχετική αντίσταση R_s για την κάθε σύσταση.

Η σύσταση NAZ εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή καθώς ο φυσικός ζεόλιθος που έχει προστεθεί στο σύννηθες τσιμεντοκονίαμα έχει την ικανότητα να ανταλλάσσει και να ενσωματώνει ιόντα στο κρυσταλλικό του πλέγμα καθώς και να δεσμεύει μόρια νερού. Η ιδιότητα αυτή μειώνει τα ελεύθερα ιόντα που βρίσκονται σε μία τυπική σύσταση τσιμέντου, άμμου και νερού. Επίσης, η απόσταση των 16mm εμφανίζει την μεγαλύτερη R_s καθώς το υλικό που περικλείεται εσωτερικά των ηλεκτροδίων είναι περισσότερο και συνεπώς υπάρχει μεγαλύτερη δέσμευση ελεύθερων ιόντων. Τέλος, για όλες τις συστάσεις παρατηρείται μία σταθεροποίηση της τιμής R_s όταν τα δοκίμια αφεθούν σε περιβάλλον δωματίου και με ίδια τιμή υγρασίας (0.50%).

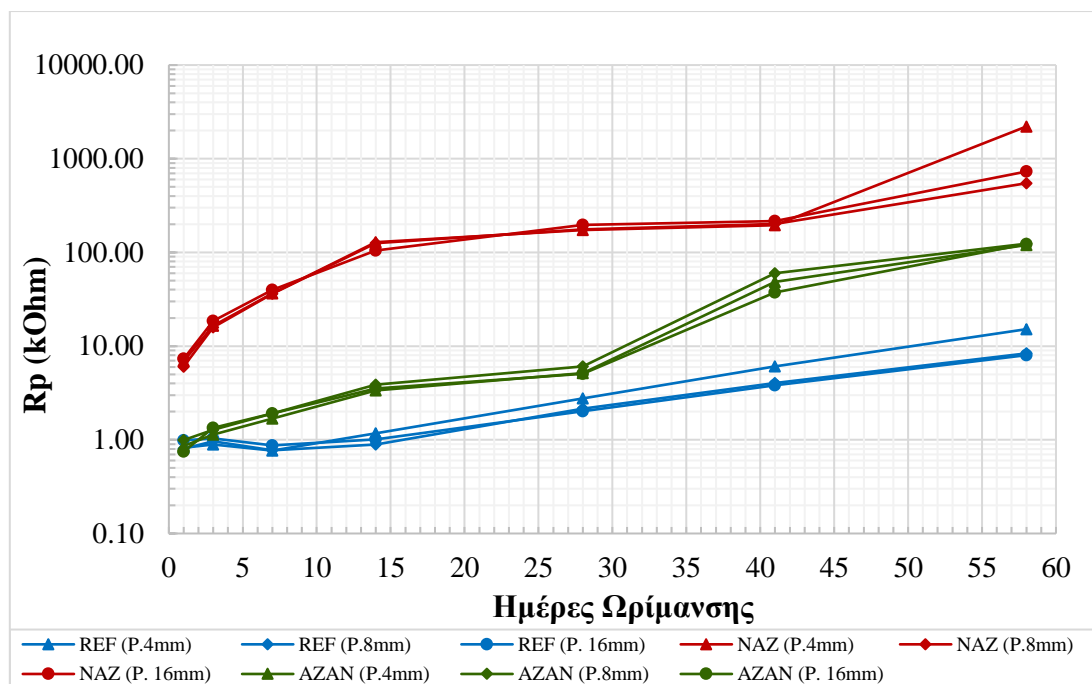


Σχήμα 6.13. Μεταβολή της αντίστασης υλικού R_s , υπολογισμένη με το μοντέλο Randles, για όλα τα δοκίμια σε σχέση με τις ημέρες ωρίμανσης.

Το στοιχείο R_p , σε ένα κλασικό κύκλωμα Randles, αντιπροσωπεύει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου των ένυδρων ηλεκτρονίων (hydrate electrons), δηλαδή ηλεκτρόνια που περιβάλλονται από μόρια νερού και λειτουργούν ως ανιόντα, που βρίσκονται εντός της γέλης που προκύπτει κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Η R_p είναι αντιστρόφως ανάλογη με αριθμό των ένυδρων ηλεκτρονίων γέλης και της συγκέντρωσης ιόντων στο διάλυμα που βρίσκεται στο πορώδες σύστημα του υλικού [25, 26].

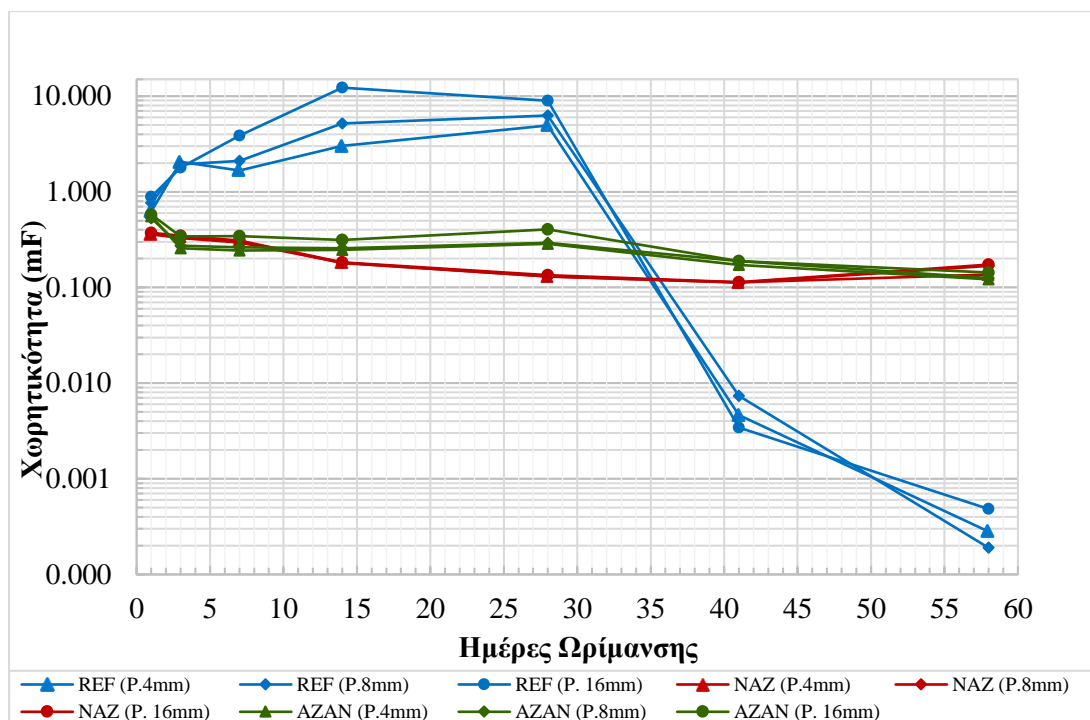
Με βάση τη μεταβολή της αντίστασης R_p με τις ημέρες ωρίμανσης, όπως αυτή παρουσιάζεται στο [Σχήμα 6.14.](#), φαίνεται πως η τιμή της R_p αυξάνεται με τον χρόνο ωρίμανσης των δοκιμίων τόσο εντός όσο και εκτός του θαλάμου ωρίμανσης. Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_p) εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερες τιμές για την σύνθεση NAZ σε σχέση με τις τιμές που λαμβάνει για τις συνθέσεις AZAN και REF, υποδηλώνοντας πως η δυνατότητα μεταφοράς φορτίου είναι μικρότερη σε σχέση με τις άλλες συνθέσεις. Οι τιμές της R_p σε σχέση αυτές της R_s εμφανίζονται υψηλότερες κατά δύο τάξεις μεγέθους (10^2). Όσα περισσότερα δεσμευμένα ιόντα βρίσκονται στα κενά των πόρων τόσο λιγότερα ελεύθερα ιόντα υπάρχουν για να πραγματοποιηθεί μεταφορά τους.

Η σχέση μεταξύ των δύο αντιστάσεων αντικατοπτρίζεται και στην απόσταση των ηλεκτροδίων όπου πλέον για την R_p μεγαλύτερη τιμή εμφανίζουν τα δοκίμια με απόσταση ηλεκτροδίων στα 4mm. Η αντίστροφη σχέση ως προς την απόσταση ερμηνεύεται από τον μηχανισμό ενυδάτωσης του τσιμέντου. Καθώς τα αγώγιμα ιόντα μειώνονται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου, τα προϊόντα ενυδάτωσης καταλαμβάνουν τους εσωτερικούς πόρους των υλικών που βασίζονται στο τσιμέντο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία πιο πυκνή διάταξη μικροπορώδους, η οποία δυσχεραίνει την διαδικασία μεταφοράς φορτίων και αυξάνει ραγδαία την τιμή της R_p . Έτσι, όσο πιο μικρή είναι η απόσταση των ηλεκτροδίων και όσο λιγότερο είναι το υλικό μεταξύ αυτών τόσο μεγαλύτερη είναι και η τιμή της αντίστασης μεταφοράς φορτίου και συνεπώς οι τιμές της R_p επηρεάζονται από την συγκέντρωση ιόντων και την διασύνδεση των πόρων και της μικροδομής [25].



Σχήμα 6.14. Μεταβολή της παράλληλης αντίστασης, υπολογισμένη με το μοντέλο Randles, για όλα τα δοκίμια σε σχέση με τις ημέρες ωρίμανσης.

Σε αντίθεση με τις τιμές των αντιστάσεων που αυξάνονται με τον χρόνο ωρίμανσης η μεταβολή της χωρητικότητας των δοκιμίων σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά (Σχήμα 6.15). Για το χρονικό διάστημα που τα δοκίμια παραμένουν στον θάλαμο ωρίμανσης, δηλαδή από την 1^η έως και την 28^η ημέρα, μεγαλύτερη χωρητικότητα εμφανίζουν τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν από την σύσταση REF, με τις τιμές να είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές των δοκιμίων με συστάσεις NAZ και AZAN. Αυτό συνδέεται με την σχετικά υψηλή συγκέντρωση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη καθώς και στην ύπαρξη ελεύθερου νερού, δηλαδή νερού το οποίο δεν έχει χρησιμοποιηθεί ακόμη για την ενυδάτωση του τσιμέντου. Για την ίδια χρονική περίοδο η απόσταση ηλεκτροδίων των 16mm φαίνεται να δίνει την μεγαλύτερη χωρητικότητα. Η σχέση μεταξύ της απόστασης των ηλεκτροδίων και της χωρητικότητας είναι αναμενόμενη καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση των ηλεκτροδίων τόσο περισσότερα ιόντα διαχέονται και προσανατολίζονται δίνοντας μεγαλύτερες τιμές χωρητικότητας [1]. Μετά το πέρας της χρονικής περιόδου παραμονής των δοκιμίων στον θάλαμο ωρίμανσης τα δοκίμια REF, ανεξάρτητα από την απόσταση ηλεκτροδίων, εμφανίζουν μεγάλη μείωση της χωρητικότητας τους.



Σχήμα 6.15. Μεταβολή της χωρητικότητας, υπολογισμένης με βάση το μοντέλο Randles, για όλα τα δοκίμια σε σχέση με το χρόνο ωρίμανσης.

Η μείωση αυτή οφείλεται στην κατανάλωση των ιόντων από την διαδικασία ενυδάτωσης/ωρίμανσης του τσιμέντου. Επίσης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η υγρασία των δοκιμίων καθώς με την πτώση της φυσικής υγρασίας μειώνεται και το ελεύθερο νερό που μπορεί να βρίσκεται εσωτερικά των πόρων καθώς πέρα από το ποσοστό που χρειάστηκε για την ενυδάτωση του τσιμέντου αρχίζει η αεροξήρανση.

Διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων που παρασκευάστηκαν με προσθήκη φυσικού (NAZ) και ενεργοποιημένου ζεολίθου (AZAN). Τα δοκίμια αυτά στην πάροδο του χρόνου, παρά τις σχετικά μικρές τιμές χωρητικότητας που παρουσιάζουν, φαίνεται να τις διατηρούν σταθερές και μετά την απομάκρυνση τους από τον θάλαμο ωρίμανσης και την παραμονή τους στις συνθήκες περιβάλλοντος και υγρασίας του εργαστηρίου. Συνεπώς, μέσα από την ενσωμάτωση ζεολίθου στις συνθέσεις επιτυγχάνεται μακροχρόνια χωρητικότητα η οποία συνδέεται με την μικροδομή των ζεολίθων και την ικανότητα τους να φιλοξενούν ιόντα τα οποία μπορούν να παρουσιάσουν κινητικότητα.

Η χωρητικότητα, με βάση τον Aurbacht [34], μειώνεται καθώς τα ιόντα εγκλωβίζονται στα κενά των πόρων μη επιτρέποντας την κίνησή τους. Ο ζεόλιθος ως ένα μικροπορώδες αλλά ταυτόχρονα και ένα υλικό που επιτρέπει την μεταφορά μέσω των διαύλων του κρυσταλλικού πλέγματος, προσφέρει ομοιογένεια στην δομή των τσιμεντοκονιαμάτων και κινητικότητα των ιόντων τόσο στο κρυσταλλικό πλέγμα όσο και στο μικροπορώδες. Επίσης, μπορεί να προσφέρει ιόντα στην σύνθεση τα οποία δεν καταναλώνονται από την διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου ενώ η ικανότητά του να χάνει και να απορροφά μόρια νερού δημιουργεί περισσότερα ιόντα OH^- τα οποία συντελούν στην ενίσχυση του μηχανισμού δημιουργίας πυκνωτή διπλής στιβάδας (Electric Double Layer Capacitor). Συνεπώς, η προσθήκη ζεόλιθου ενεργοποιημένου ή μη προσφέρει ευελιξία στην κινητικότητα ιόντων στην μικροδομή ενός υλικού όπως το τσιμέντο το οποίο η σύνθεσή του επηρεάζεται άμεσα από τις διαδικασίες ενυδάτωσης και σκλήρυνσης του.

6.4. Εκτίμηση ενέργειας αποθήκευσης

Η ενέργεια αποθήκευσης (E) σε πυκνωτή υπολογίζεται από την σχέση:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (8)$$

Όπου:

- E είναι η αποθηκευμένη ενέργεια σε Joule
- C είναι η χωρητικότητα του πυκνωτή σε Farad
- V είναι η εφαρμοζόμενη τάση στον πυκνωτή σε Volt

Σύμφωνα με την σχέση (8) πραγματοποιήθηκε ένας ενδεικτικός υπολογισμός της ενέργειας αποθήκευσης για τα δοκίμια των συνθέσεων REF, AZAN και NAZ με βάση την χωρητικότητα της 58^{ης} ημέρας μέτρησης για απόσταση ηλεκτροδίων 8mm. Υπολογίστηκε η ανηγμένη ανά τετραγωνικό μέτρο χωρητικότητα για κάθε σύνθεση τσιμεντοκονιάματος και στη συνέχεια έγινε ο υπολογισμός της αποθηκευμένης ενέργειας ανά τετραγωνικό μέτρο επίσης. Ως τάση χρησιμοποιήθηκε η τιμή των 1.2V που είναι τυπική τιμή για πυκνωτή EDLC με υδατικό ηλεκτρολύτη. Η δυνατότητα εφαρμογής υψηλότερης των 1.2V τάσης για τα δοκίμια των 58 ημερών είναι εφικτή, όπως φάνηκε από μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας που πραγματοποιήθηκαν. Έτσι

έγινε και υπολογισμός της αποθηκευμένης ενέργειας E για εφαρμογή της μέγιστης τάσης των 10V του ποντεσιοστάτη που χρησιμοποιήθηκε. Το θέμα αυτό που σχετίζεται με την μέγιστη ασφαλή τάση που μπορεί να εφαρμοστεί απαιτείται να διερευνηθεί περαιτέρω καθόσον επηρεάζει σημαντικά την τιμή της αποθηκευμένης ενέργειας.

Στον Πίνακα 6.3 δίνονται οι ανηγμένες τιμές (ανά m^2) της χωρητικότητας και της αποθηκευμένης ενέργειας ανά σύνθεσης για τάση μεταβαλλόμενη από 1.2 σε 10 V. Η αναγωγή των τιμών της χωρητικότητας ανά m^2 έγινε λαμβάνοντας υπόψη ότι η επιφάνεια των ηλεκτροδίων A εντός του κονιάματος είναι 16 cm^2 . Για σύγκριση παρατίθεται επίσης οι αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν για δοκίμια γεωπολυμερών (GEOPOLYMER) που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [31].

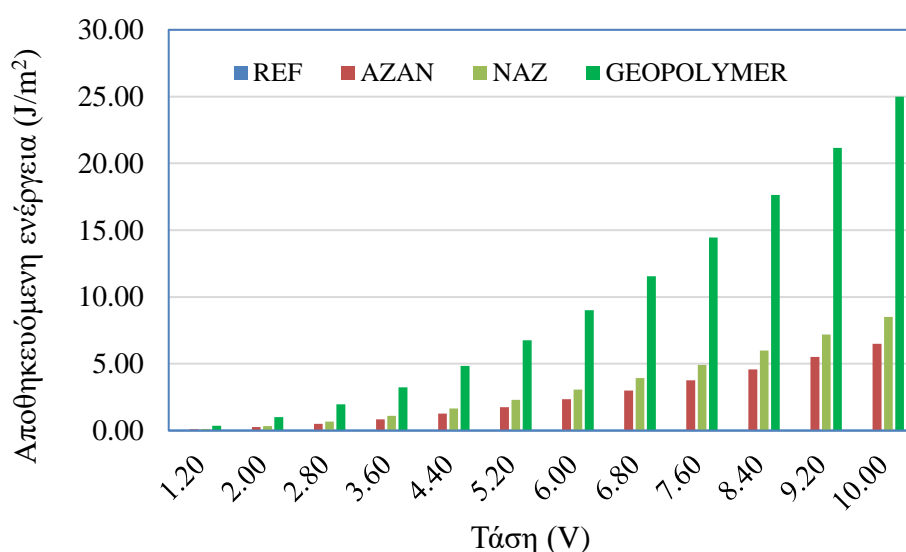
Πίνακας 6.3. Ανηγμένες τιμές (ανά m^2) της χωρητικότητας και της αποθηκευμένης ενέργειας ανά σύνθεση.

	Σύνθεση			
	REF	AZAN	NAZ	GEOPOLYMER [31]
	Χωρητικότητα (F/m^2)			
	0.0002	0.1300	0.1700	0.5000
Τάση (V)	Αποθηκευμένη ενέργεια E (J/m^2)			
1.20	0.0001	0.0936	0.1224	0.3600
2.00	0.0004	0.2600	0.3400	1.0000
2.80	0.0008	0.5096	0.6664	1.9600
3.60	0.0013	0.8424	1.1016	3.2400
4.40	0.0019	1.2584	1.6456	4.8400
5.20	0.0027	1.7576	2.2984	6.7600
6.00	0.0036	2.3400	3.0600	9.0000
6.80	0.0046	3.0056	3.9304	11.5600
7.60	0.0058	3.7544	4.9096	14.4400
8.40	0.0071	4.5864	5.9976	17.6400
9.20	0.0085	5.5016	7.1944	21.1600
10.00	0.0100	6.5000	8.5000	25.0000

Από τον πίνακα 6.3 φαίνεται η πολύ μεγαλύτερη τιμή ανηγμένης χωρητικότητας που πέτυχαν οι συνθέσεις AZAN και NAZ σε σχέση με τη σύνθεση REF, ως αποτέλεσμα υποκατάστασης του 20% του τσιμέντου με ενεργοποιημένο και φυσικό ζεόλιθο αντίστοιχα στα δοκίμια των τσιμεντοκονιαμάτων. Η ανηγμένη χωρητικότητα των

συνθέσεων AZAN και NAZ υστερούν εκείνης που έχει επιτευχθεί για τη σύνθεση των γεωπολυμερών (GEOPOLYMER).

Με βάση τιμές του Πίνακα 6.3 κατασκευάστηκε το Σχήμα 6.16. που δίνει την μεταβολή της ενέργειας αποθήκευσης ανά m^2 ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης V για τις συνθέσεις που εξετάστηκαν. Είναι φανερό ότι η δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών τάσης αυξάνει σημαντικά την ενέργεια αποθήκευσης, οπότε η περαιτέρω διερεύνηση του θέματος αυτού είναι εξαιρετικά σημαντική. Όσον αφορά την σύγκριση με τις τιμές που επιτυγχάνονται από τα αντίστοιχα δοκίμια γεωπολυμερών (GEOPOLYMER) που αναφέρονται στην βιβλιογραφία, τα δοκίμια των συνθέσεων NAZ και AZAN εμφανίζουν μικρότερες τιμές. Η παραγωγή τους όμως είναι εξαιρετικά απλούστερη των συνθέσεων των γεωπολυμερών και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή τους χαμηλού κόστους, ευρέως διαθέσιμα και με δυνατότητα άμεσης ενσωμάτωσης στην υφιστάμενη τεχνολογία κατασκευής κτηρίων.



Σχήμα 6.16. Μεταβολή της ενέργειας αποθήκευσης ανά μονάδα επιφάνειας σε σχέση με την τάση για τις διαφορετικές συνθέσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μια αρχική διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης ζεόλιθων ως πρόσθετο σε οπλισμένα με μεταλλικό πλέγμα τσιμεντοκονιάματα, για την ανάπτυξη πολυλειτουργικών δομικών στοιχείων που μπορούν να αποθηκεύσουν ηλεκτρική ενέργεια. Παρασκευάστηκαν τρεις συνθέσεις τσιμεντοκονιαμάτων, η σύνθεση αναφοράς REF, η σύνθεση NAZ, όπου υποκαταστάθηκε το 20% του τσιμέντου από το ζεόλιθο και η σύνθεση AZAN όπου υποκαταστάθηκε το 20% του τσιμέντου από τον ενεργοποιημένο με NH_4NO_3 ζεόλιθο. Η αρχική αυτή διερεύνηση βασίστηκε στη χρήση των τεχνικών της κυκλικής βολταμετρίας (Cyclic Voltammetry, CV) και της φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) με στόχο να προσδιοριστεί η επίδραση της προσθήκης ζεολίθου και του βαθμού ωρίμανσης στις ηλεκτρικές ιδιότητες των τσιμεντοκονιαμάτων που επηρεάζουν τη δυνατότητα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας.

Με βάση τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας CV και φασματοσκοπίας εμπέδησης EIS, προέκυψε ότι το ηλεκτροχημικό σύστημα που μελετήθηκε συμπεριφέρεται ως ένας μη ιδανικός ηλεκτροχημικός πυκνωτής διπλής στοιβάδας (Electrical Double Layer Capacitor) και επιλέχθηκε το ηλεκτροχημικό μοντέλο Randles ως το πλέον κατάλληλο για τον προσδιορισμό των ηλεκτροχημικών παραμέτρων του συστήματος (αντιστάσεις R_s , R_p και χωρητικότητα C_{dl}).

Από την ανάλυση των μετρήσεων CV και EIS φάνηκε ότι καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των δοκιμών διαδραματίζει ο χρόνος ωρίμανσης και η υγρασία του υλικού. Οι αντιστάσεις R_s και R_p αυξάνονται με την πάροδο το χρόνου ωρίμανσης για όλες τις συνθέσεις. Τις υψηλότερες τιμές εμφανίζει η σύνθεση NAZ, ακολουθούμενη από την σύνθεση AZAN, ενώ η σύνθεση REF έχει σημαντικά μικρότερες.

Η μεταβολή της χωρητικότητας C_{dl} σε σχέση με τον χρόνο ωρίμανσης παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά. Για το χρονικό διάστημα που τα δοκίμια παραμένουν στον θάλαμο ωρίμανσης, δηλαδή από την 1^η έως και την 28^η ημέρα, μεγαλύτερη χωρητικότητα εμφανίζουν τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν από την σύσταση REF,

ενώ μετά την παραμονή τους στο περιβάλλον του εργαστηρίου και την περαιτέρω ωρίμανση τους η τιμή της χωρητικότητας μειώνεται σημαντικά. Αντίθετα τα δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων που παρασκευάστηκαν με προσθήκη φυσικού (NAZ) και ενεργοποιημένου ζεολίθου (AZAN) διατηρούν σχετικά σταθερές τις τιμές της χωρητικότητας τους και μετά την απομάκρυνσή τους από τον θάλαμο ωρίμανσης και την παραμονή τους στις συνθήκες περιβάλλοντος και υγρασίας του εργαστηρίου. Συνεπώς, με την ενσωμάτωση ζεολίθου στις συνθέσεις αναπτύσσεται μόνιμη χωρητικότητα η οποία συνδέεται με την μικροδομή των ζεολίθων και την ικανότητα τους να φιλοξενούν ιόντα και μόρια νερού τα οποία συντελούν στην ενίσχυση του μηχανισμού δημιουργίας πυκνωτή διπλής στιβάδας (Electric Double Layer Capacitor). Συνεπώς, η προσθήκη ζεολίθου ενεργοποιημένου ή μη προσφέρει ευελιξία στην κινητικότητα ιόντων στην μικροδομή ενός υλικού όπως το τσιμέντο, το οποίο η σύνθεσή του επηρεάζεται άμεσα από τις διαδικασίες ενυδάτωσης και σκλήρυνσης του.

Οι τιμές της ανηγμένης χωρητικότητας των συνθέσεων AZAN και NAZ στις 58 ημέρες ανέρχεται σε 130 και 170 mF/m² αντίστοιχα και είναι σημαντικά υψηλότερες από εκείνη του δοκιμίου της σύνθεσης REF (0.2 mF/m²). Η τιμή αυτή καθιστά τα τσιμεντοκονιάματα με προσθήκη ζεολίθου ως υλικά που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα σε εφαρμογές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας.

7.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα κρίνεται σημαντική η συνέχιση της έρευνας στον τομέα αυτό για την περαιτέρω κατανόηση των μηχανισμών που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των υλικών. Αυτό θα μπορούσε να περιλαμβάνει την μελέτη της προσθήκης διαφόρων τύπων ζεολίθων ή την προσθήκη συστατικών (όπως ενεργός άνθρακας στην περιοχή των ηλεκτροδίων πλέγματος) ή την χρήση πλέγματος από ανθρακονήματα αντί για το σύνηθες μεταλλικό πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε. Επιπλέον, μπορεί να διερευνηθεί η επίδραση παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία και η επιβολή φορτίου στο τσιμεντοκονίαμα, καθώς τέτοια συστήματα μπορεί να αποδειχθούν χρήσιμα και ως αισθητήρες ενσωματωμένοι σε δομικά στοιχεία που παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές και εντατικές συνθήκες στις οποίες βρίσκονται τα δομικά στοιχεία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα Ι. Περιγραφή διαδικασίας παρασκευής των δοκιμίων

Η τοποθέτηση του εκάστοτε τσιμεντοκονιάματος έγινε σε κατακόρυφες στρώσεις με την βοήθεια μίας σπάτουλας. Για την τοποθέτηση κάθε στρώσης χρησιμοποιήθηκε ένα σιδερένιο πλακίδιο το οποίο είχε ίδιο υλικό με αυτό της μήτρας και με διαστάσεις 1cm x 5cm x 5cm. Χρησιμοποιήθηκε σαν μία δεύτερη επιφάνεια η οποία τοποθετούνταν απέναντι από την παρειά της κυβικής θέσης της μήτρας. Τα χαρακτηριστικά που οδήγησαν στην επιλογή του σιδερένιου πλακιδίου ήταν η λεία και σκληρή επιφάνεια καθώς και η δυνατότητα μετακίνησης μέσα στην μήτρα, ανάλογα με τις αποστάσεις και τους όγκους που χρειάστηκε να πληρωθούν με τσιμεντοκονίαμα. Η στήριξη του πλακιδίου στην κάθε θέση πραγματοποιήθηκε με την χρήση πρισματικών στοιχείων από διογκωμένη πολυστερίνη (φενιζόλ) με σταθερές διαστάσεις κατά το ύψος και το πλάτος στα 5cm και μεταβλητό μήκος ανάλογα με την θέση στην οποία τοποθετείται το σιδερένιο πλακίδιο.

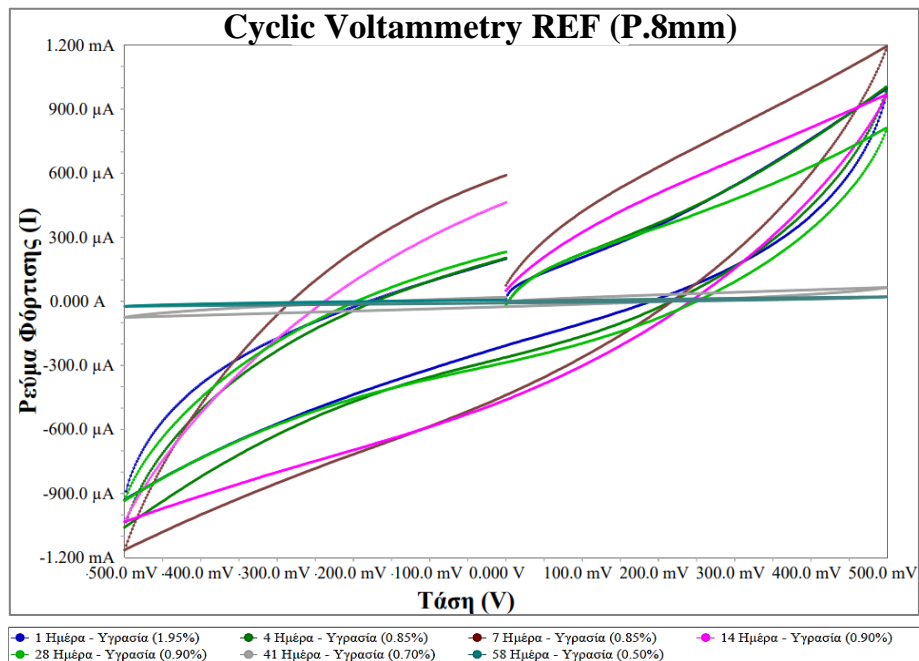
Για την κατασκευή των δοκιμίων αρχικά δημιουργήθηκε η πρώτη στρώση μήκους 1cm. Στην σιδερένια μήτρα τοποθετήθηκε το 1^ο στοιχείο από φενιζόλ με διαστάσεις 3cm x 5cm x 5cm και το σιδερένιο πλακίδιο. Με μία μικρή σπάτουλα στρώθηκε το τσιμεντοκονίαμα μέχρι να πληρωθεί ο κενός όγκος και απομακρύνθηκε το βοηθητικό στοιχείο από φενιζόλ και το πλακίδιο. Στην ελεύθερη επιφάνεια τοποθετήθηκε το πρώτο πλέγμα.

Στην συνέχεια τοποθετήθηκε το 2^ο στοιχείο από φενιζόλ με διαστάσεις 2.6cm x 5cm x 5cm μαζί με το σιδερένιο πλακίδιο. Έγινε η πλήρωση με υλικό του κενού όγκου, απόσπαση των βοηθητικών στοιχείων και η τοποθέτηση του δεύτερου πλέγματος στην ελεύθερη επιφάνεια. Έτσι, η απόσταση μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου πλέγματος ήταν 4mm. Για την απόσταση των 8mm χρησιμοποιήθηκε το 3^ο φενιζόλ με διαστάσεις 1.8cm x 5cm x 5cm και το πλακίδιο και ακολούθησε η ίδια διαδικασία τοποθετώντας σε σειρά το τρίτο πλέγμα.

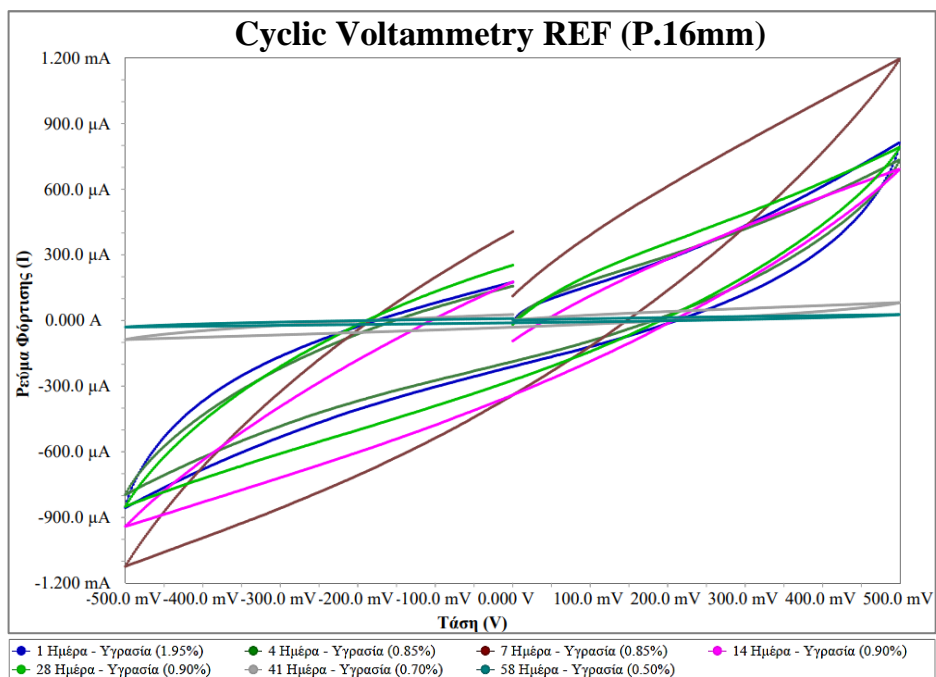
Τέλος, για την απόσταση των 16mm χρησιμοποιήθηκε το σιδερένιο πλακίδιο και μία επίπεδη ξύλινη επιφάνεια (0.2cm x 5cm x 7cm). Ύστερα της πλήρωσης του όγκου και τοποθέτησης του πλέγματος ο όγκος που έμεινε κενός πληρώθηκε με το υπόλοιπο τσιμεντοκονίαμα. Η διαδικασία αυτή ακολούθηθηκε για την παρασκευή και των τριών δοκιμίων.

Παράρτημα II Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας

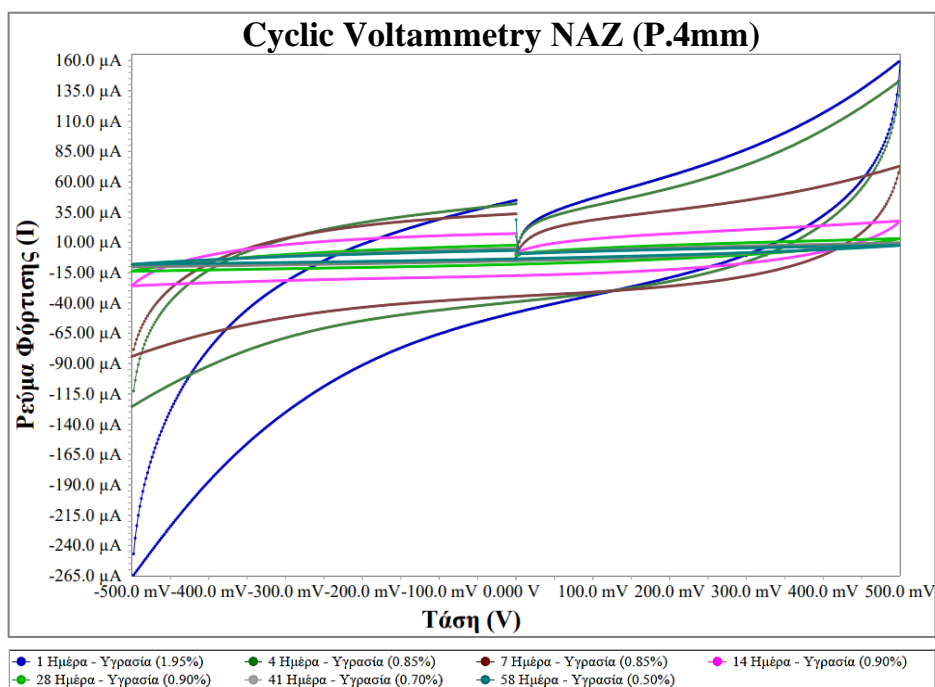
Παρατίθενται τα συνολικά διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας σε σχέση με την πάροδο του χρόνου για κάθε σύσταση (REF, NAZ, AZAN) και διαφορετική απόσταση ηλεκτροδίων (4mm, 8mm, 16mm) και για ρυθμό σάρωσης 100 mV/s..



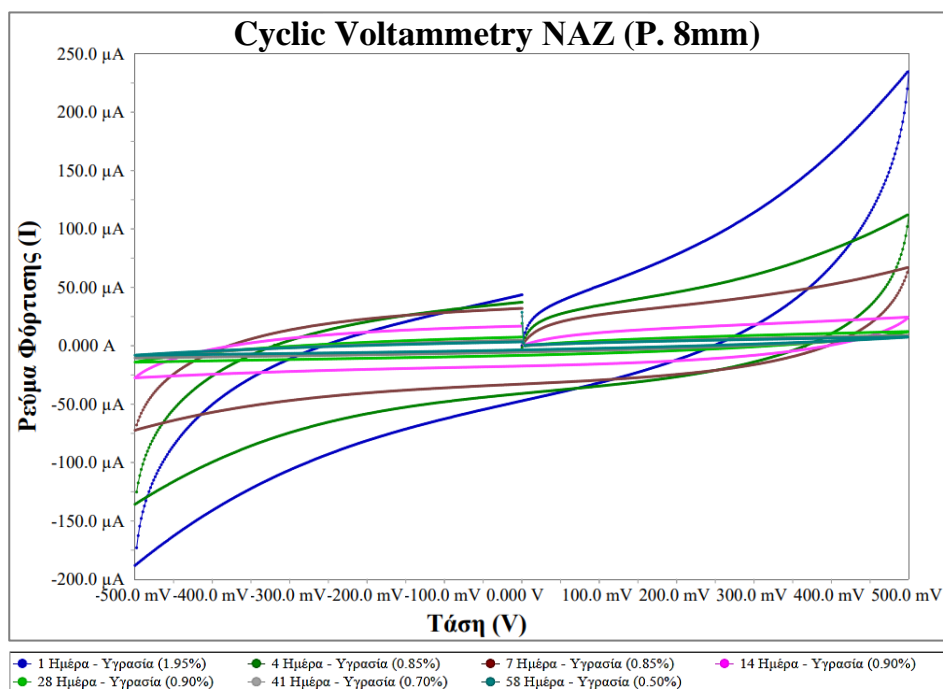
Σχήμα 6.3.1. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο REF και για απόσταση ηλεκτροδίων 8mm.



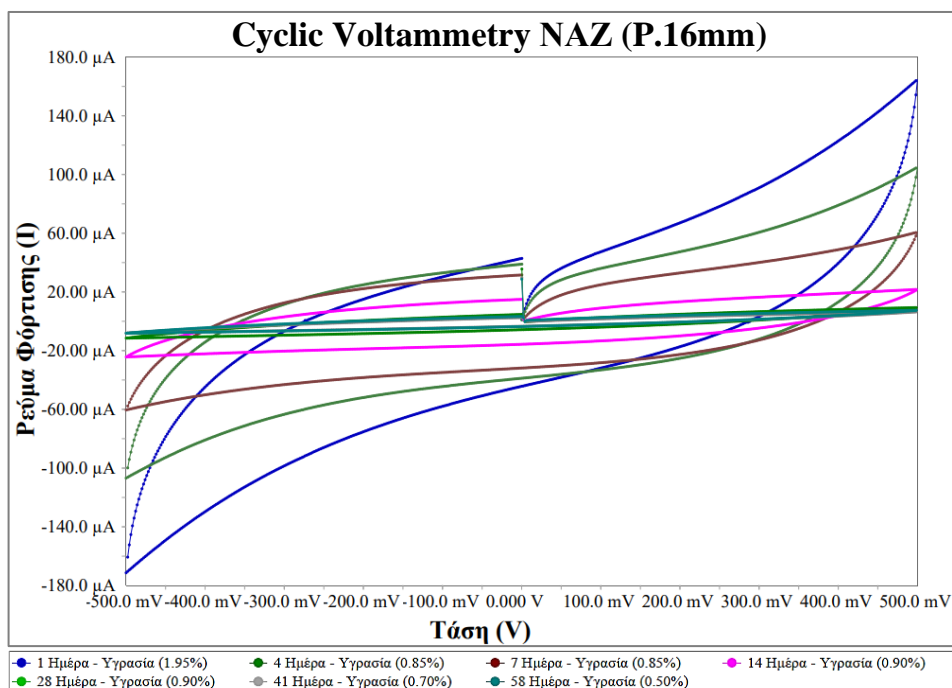
Σχήμα 6.3.2. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο REF και για απόσταση ηλεκτροδίων 16mm.



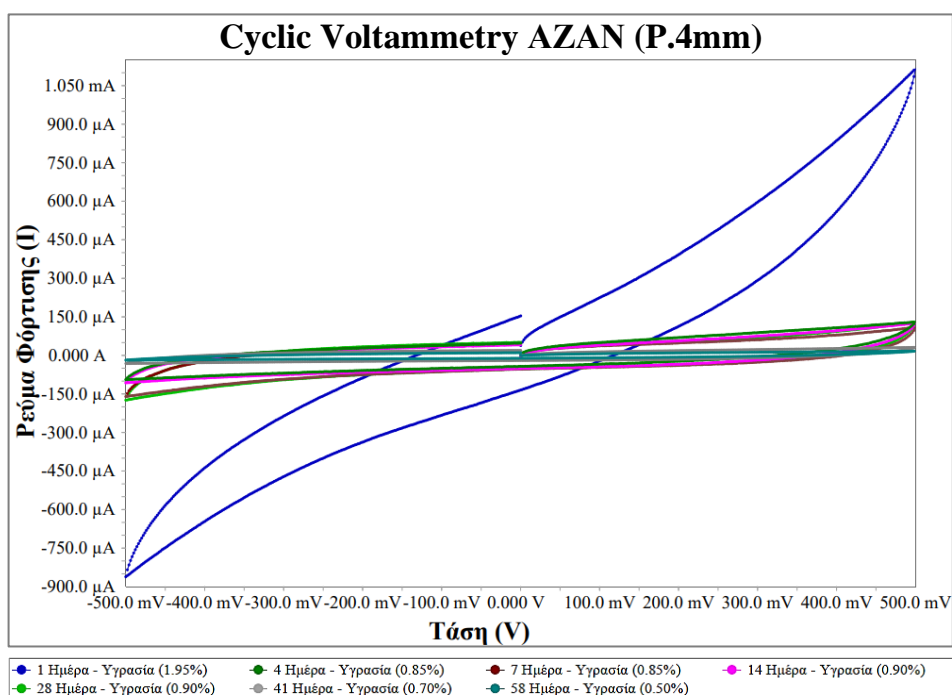
Σχήμα 6.3.3. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο NAZ και για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm.



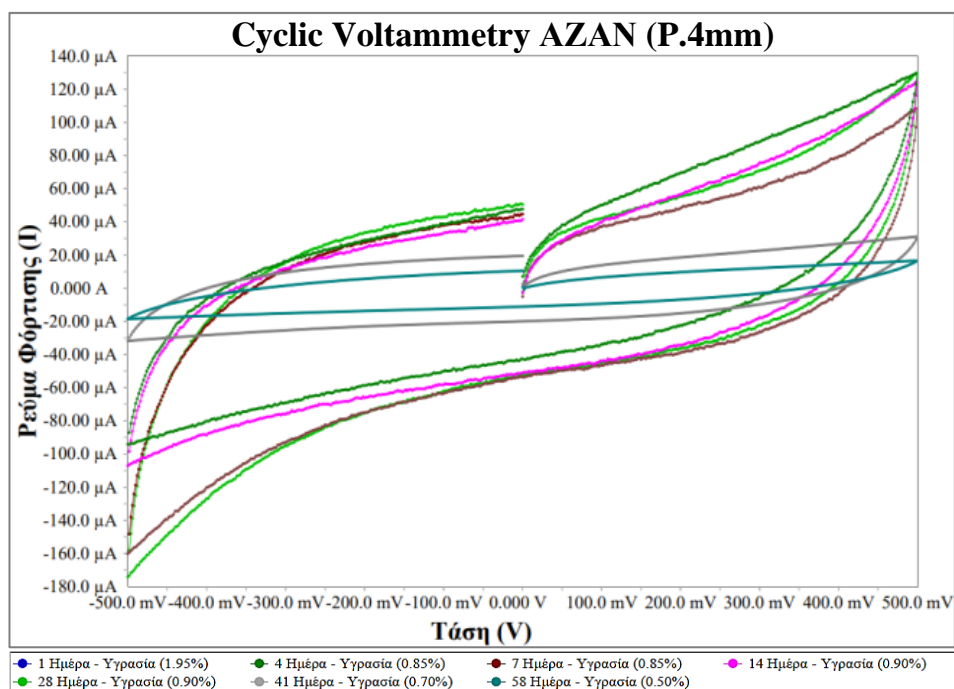
Σχήμα 6.3.4. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο NAZ και για απόσταση ηλεκτροδίων 8mm.



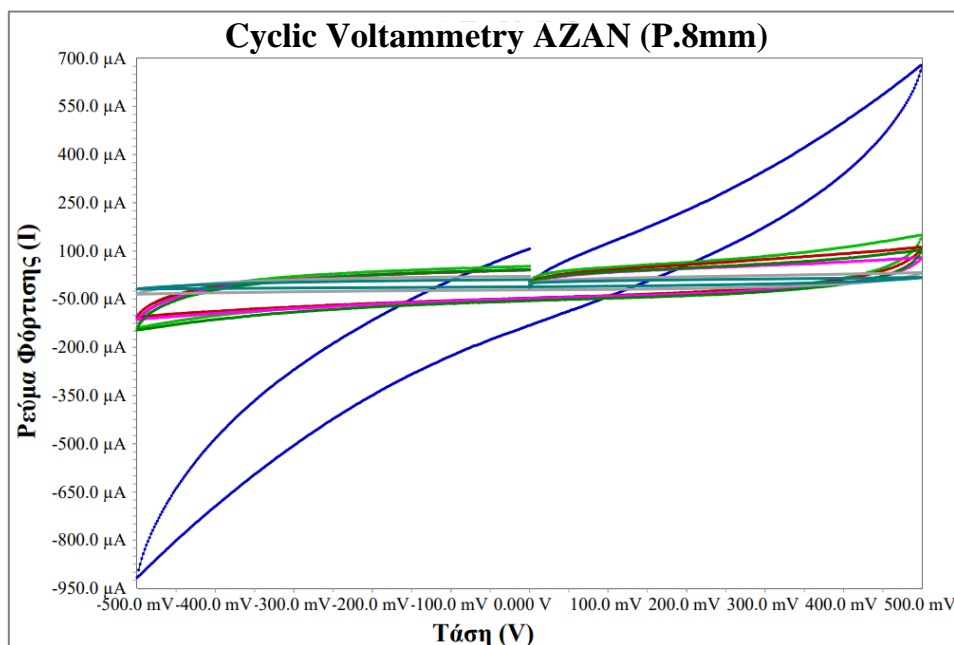
Σχήμα 6.3.5. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο NAZ και για απόσταση ηλεκτροδίων 16mm.



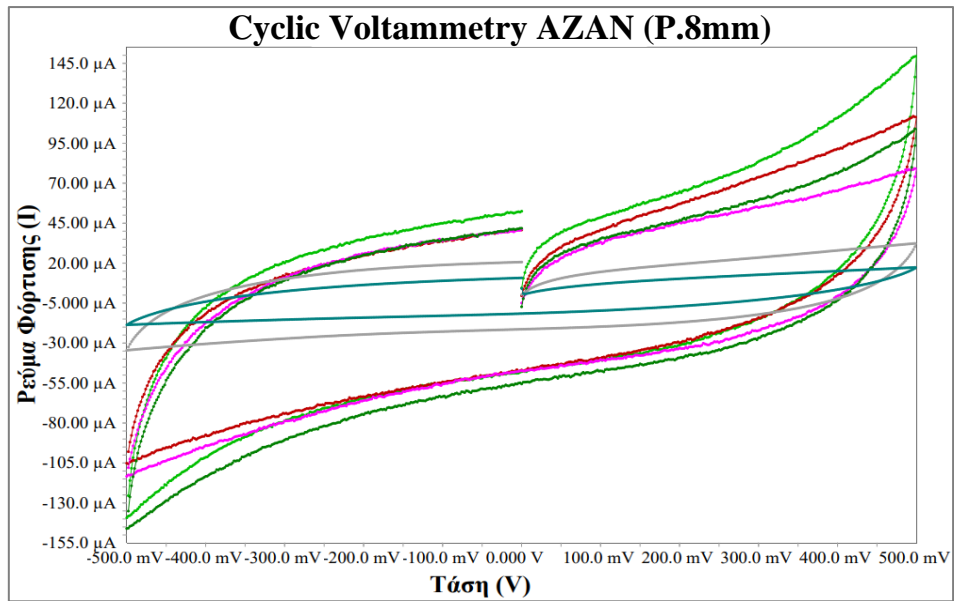
Σχήμα 6.3.6. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο AZAN και για απόσταση ηλεκτροδίων 4mm.



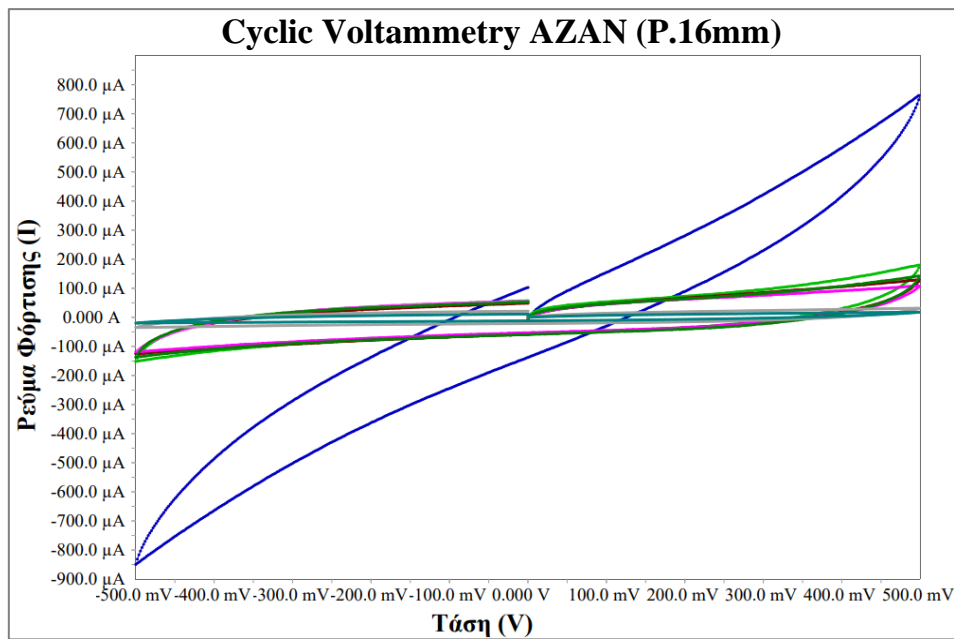
Σχήμα 6.3.6a. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο AZAN με απόσταση ηλεκτροδίων 4mm χωρίς την πρώτη ημέρα μέτρησης.



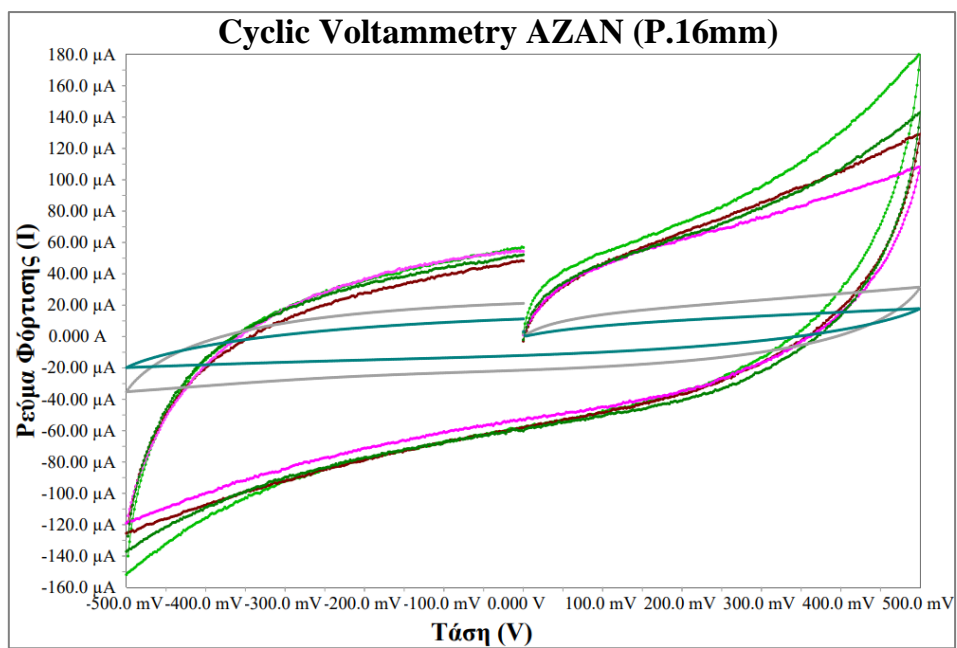
Σχήμα 6.3.7. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο AZAN και για απόσταση ηλεκτροδίων 8mm.



Σχήμα 6.3.7α. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο AZAN με απόσταση ηλεκτροδίων 8mm χωρίς την πρώτη ημέρα μέτρησης.



Σχήμα 6.3.8. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο AZAN και για απόσταση ηλεκτροδίων 16mm.



Σχήμα 6.3.8α. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας για το δοκίμιο AZAN με απόσταση ηλεκτροδίων 16mm χωρίς την πρώτη ημέρα μέτρησης.

Βιβλιογραφία

Διεθνής

Άρθρο επιστημονικού περιοδικού

- [1] Xu J., Zhang D. (2016), *Electrochimica Acta*: Multifunctional structural supercapacitor based on graphene and geopolymer, 105-112.
- [2] Meng Q., Chung D.D.L. (2010), *Cement & Concrete Composites*: Battery in the form of a cement-matrix composite, 829-839
- [3] Ahmadi B., Shekarchi M. (2009), *Cement & Concrete Composites*: Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material, 134-141
- [4] Tran Y. Thi, Lee J., Kumar P., Kim Ki-Hyun, Lee S.S. (2019), *Composites Part B: Natural zeolite and its application in concrete composite production*, 354-364
- [5] Zhang E.Q., Tang L. (2021), *Buildings*: Rechargeable Concrete Battery, 103
- [6] Byrne A., Barry S., Holmes N. & Norton B. (2017), *Advances in Material Science and Engineering Volume: Optimizing the performance of Cement – Based Batteries*.
- [7] J. Mitali, S. Dhinakaran, and A.A. Mohamad (2022). *Energy storage systems: a review*, 166-216
- [8] Xi Xiang, Chung D.D.L. (2020), *Applied Energy*: Deviceless cement-based structures as energy sources that enable structural self-powering, 115916.
- [9] N. Shirshova, A. Bismarck, S. Carregette, Q. P. V. Fontana, E. S. Greenhalgh, P. Jacobsson, P. Johansson, M. J. Marczewski, G. Kalinka, A. R. J. Kucernak, J. Scheers, M. S. P. Shaffer, J. H. G. Strinke, and M. Wienrich, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15300 (2013).
- [10] K. Matsumoto and T. Endo, *Macromolecules*, **41**, 6981 (2008).
- [11] J. E. Snyder, E. D. Wetzel, and C. M. Waston, *Polym. Compos.*, **50**, 4906 (2009).
- [12] S. H. Wang and K. Min, *Polym. Compos.*, **51**, 2621 (2010).
- [13] Bojaddayni I., Küçük M.E., Ouadi Y., (2023) *Minerals Engineering: A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: Recent approaches and progress*, 108086
- [14] J. Wang, C. Xu, D. Zhang, Zhan P., (2023) *Journal of Energy Storage: Porous polymer cement composites for quasi-solid graphene supercapacitors*, 106991
- [15] K. Praveena, S.R. Murthy, 2013, *Dielectric Properties of Dehydrated Zeolites*

- [16] Geoffrey A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, 1989, Advanced Zeolite Materials Science.
- [17] A. Walcarius, 1996, Review, Zeolite – Modified Electrodes: Analytical Applications and Prospects.
- [18] Electricity Storage and Renewables: Costs and Markets to 2030. IRENA (International Renewable Energy Agency), 2021. <https://www.irena.org/publications/2017/oct/electricity-storage-and-renewables-costs-and-markets>.
- [19] T. Gür, Review of electrical energy storage technologies, materials, and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage, *Energy Environ. Sci.* 10 (2018) 2696–2767.
- [20] Mohau N. Moshoeshe, M. Nadiye-Tabbiruka, V. Obuseng (2017); A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites.
- [21] Magar H.S., Hassan R.Y.A., Mulchandani A., 2021, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications.
- [22] Wubulikasimu Yiming, 2013, Synthesis and Characterization of Zn-doped LiFePO_4 for Li-Ion Battery Cathode Material.
- [23] T. Mathis et.al. *Adv. Ener. Mater.* 2019,9(39):1902007
- [24] D. Boonpakdee, *J.Mater.Chem.A.*,2018,6,7162
- [25] Snyder K.A., Feng X., Keen B.D., Mason T.O., 2003, Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH^- , K^+ and Na^+ concentrations.
- [26] Junjun Zhang, Jiaming Xu, Dong Zhang, A structural supercapacitor based on graphene and hardened cement paste, 2016, *J. Electrochem. Soc.* 163
- [27] Segalini J., Daffos B., Taberna P.L., Gogotsi Y., Simon P., Qualitative electrochemical impedance spectroscopy study of ion transport into sub-nanometer carbon pores in electrochemical double layer capacitor electrodes., 2010, *Electrochimica Acta* 55, 7489 – 7494
- [28] Dong, B., Qiu, Q., Xiang, J., Huang, C., Xing, F., Han, N. Study on the Carbonation Behavior of Cement Mortar by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Materials* 2014, 7, 218-231.
- [29] Zhu Y., Liu Y, Zhang J, Monitoring the hydration behavior of hardened cement paste affected by different environmental pH regimes. *Front. Mater.* 2022, 9:980887.
- [30] Matsuzaki K., Kusaka R., Nihonyanagi S., Yamaguchi S., Nagata T., Tahara T., Partially Hydrated Electrons at the Air/Water Interface Observed by UV-Excited Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 7551- 7557.

[31] Saafi, M., Gullane, A., Huang, B., Sadeghi, H., Ye, J., & Sadeghi, F. (2018). Inherently multifunctional geopolymeric cementitious composite as electrical energy storage and self-sensing structural material. *Composite Structures*, 201, 766-778.

Ελληνική

Βιβλίο

[32] Στέργιος Σ. Θεοδωρίκας Ph.D., Θεσσαλονίκη 2017, 4^η Έκδοση : Ορυκτολογία – Πετρολογία

Διπλωματική Μεταπτυχιακή Εργασία

[33] Γαβαλάς Σπυρίδων, Αθήνα, Οκτώβριος 2019; Νανοδομημένες μεμβράνες με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα για την αφαλάτωση και τον καθαρισμό υδάτων: Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός.

Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος 9^{ου} εξαμήνου του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης

[34] Δρ. Χρηστίδης, Χανιά, Μάρτιος 2012, Κοιτασματολογία II: Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα.

Διαδικτυακές πηγές

[35]http://www.naturam.gr/lib_files/meletes/georgia/kaliergies/Meleti_Gia_thn_thermiki_epexergasia_Zeolithos.pps (προσπελάστηκε 13/2/2023)

[36]<http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/sbu.gif> (προσπελάστηκε 3/12/2023)