



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

Μελέτη και Ανάπτυξη Ηλεκτροδίων Υπερπυκνωτή Carbon Black - Τσιμέντου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΓΓΕΛΙΚΗ Α. ΚΟΥΡΗ

Επιβλέπων : Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

Μελέτη και Ανάπτυξη Ηλεκτροδίων Υπερπυκνωτή Carbon Black - Τσιμέντου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΓΓΕΛΙΚΗ Α. ΚΟΥΡΗ

Επιβλέπων : Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 25^η Ιουλίου 2024.

.....
Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Ιωάννης Γκόνος
Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Χρήστος Χριστοδούλου
Επ. Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2024

.....
Αγγελική Α. Κουρή

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Αγγελική Κουρή, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την ανάπτυξη ενός υπερπυκνωτή (supercapacitor) ηλεκτροδίων βασισμένων σε σύνθεση μαύρου άνθρακα (carbon black) και τσιμέντου. Στόχος της έρευνας είναι η αξιολόγηση των ηλεκτροχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του καινοτόμου αυτού ηλεκτροδίου.

Καθώς η ενεργειακή μετάβαση προς καθαρές πηγές ενέργειας είναι πιο επιτακτική από ποτέ, η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει έντονα τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της στην μελέτη και ανάπτυξη προηγμένων συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και τεχνολογιών εξασφάλισης της ευσταθούς και αξιόπιστης λειτουργίας των συστημάτων και δικτύων ηλεκτρικής ενέργειας. Το ενδιαφέρον αυτό πηγάζει από τον πρωταγωνιστικό ρόλο που κατέχουν οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) στο ενεργειακό μείγμα αλλά και του ακόμα πιο πρωταγωνιστικού που πρόκειται να αποκτήσουν στο άμεσο μέλλον βάσει των συμφωνηθέντων φιλόδοξων εθνικών και διεθνών στόχων. Πιο συγκεκριμένα, ο στοχαστικός και απρόβλεπτος χαρακτήρας των ΑΠΕ απαιτεί την παράλληλη εγκατάσταση συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, καταδεικνύοντας την ανάγκη ανάπτυξης αποδοτικότερων και πιο βιώσιμων τεχνολογιών αποθήκευσης. Μεταξύ αυτών, οι υπερπυκνωτές ξεχωρίζουν ως προηγμένα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας με δυνατότητες ταχείας φόρτισης και εκφόρτισης, υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και μεγάλης διάρκειας ζωής.

Στην παρούσα εργασία αρχικά παρουσιάζονται οι υφιστάμενες τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας, ακολούθως εξετάζεται η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί έως σήμερα στην ανάπτυξη υπερπυκνωτών με ηλεκτρόδια από συνθέσεις μαύρου άνθρακα και τσιμέντου και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής. Στη συνέχεια, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των ηλεκτροδίων μαύρου άνθρακα-τσιμέντου, τα υλικά και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής εφαρμογής, αναλύονται τα κύρια ευρήματα αυτής και παρατίθενται και συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία.

Λέξεις Κλειδιά:

υπερπυκνωτές, συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, τεχνολογίες αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, ηλεκτρόδια, μαύρος άνθρακας, δομικός υπερπυκνωτής, νανοσωματίδια, υπερπυκνωτές διπλού στρώματος

Abstract

This dissertation examines the development of a supercapacitor's electrodes based on carbon black and cement composites. The objective of the research is to evaluate the electrochemical and mechanical properties of this novel electrode.

As the transition to clean energy sources has become increasingly urgent, the global scientific community has focused intensively in recent years on energy storage technologies and technologies that also ensure the stable and reliable operation of electrical energy systems and electrical grids. This interest stems from the leading role that Renewable Energy Sources (RES) play in the energy mix and the even more prominent role they are expected to gain according to the agreed European and international targets. Specifically, the stochastic and unpredictable nature of RES necessitates the installation of energy storage systems, highlighting the need for the development of more efficient forms of these systems. Supercapacitors can meet many of the needs of the occurring energy transition as they are advanced electrochemical energy storage systems with capabilities for rapid charging and discharging, high energy density, and long lifespan.

This thesis initially presents the existing energy storage technologies, examines the research conducted to date on the development of supercapacitors with electrodes made from carbon black and cement composites, and presents their findings. Following the literature review, the experimental procedure implemented for the preparation of carbon black-cement electrodes, the materials and equipment used, and the measurements conducted are described. Finally, the results of the experimental application are presented, the main findings are analyzed, and conclusions and suggestions for future work are provided.

Key words:

supercapacitor, energy storage systems, energy storage technologies, carbon black, structural supercapacitor, nanoparticles, nCB, EDLC, Electrically Conductive Cement Composites

Ευχαριστίες

Δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του και μάλιστα σε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Τον ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου για όλη την υποστήριξη, την καθοδήγηση και τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε. Κύριε Χριστοφόρου σας ευχαριστώ πολύ για το ενδιαφέρον που δείξατε από την πρώτη στιγμή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στον Κωστή Ζαφείρη, υποψήφιο διδάκτωρ της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών του ΕΜΠ για την βοήθεια του στην διπλωματική μου εργασία. Έδειξε από την πρώτη στιγμή ενδιαφέρον για την πορεία της εργασίας μου με τον καλύτερο δυνατό τρόπο και τον ευχαριστώ πολύ για αυτό και για την άριστη συνεργασία που είχαμε.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον κ. Τσακιρίδη Πέτρο, Αν. Καθηγητή της Σχολής Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., για την πολύτιμη βοήθεια του και τις σημαντικές κατευθύνσεις που μοιράστηκε μαζί μου από την αρχή της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω και στον κ. Αιμίλιο Ζερβά, Μεταλλουργό Μηχανικό ΕΜΠ MSc στη Διεύθυνση Κέντρου Καινοτομίας της ΔΕΗ ΑΕ και τον κύριο Ηλία Σαμμά, μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού της Σχολής Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., για την ιδιαίτερα σημαντική τους βοήθεια στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου τους γονείς μου, τα αδέρφια μου και τον σύντροφό μου Γιάννη, χωρίς την στήριξη των οποίων η ολοκλήρωση αυτή των σπουδών μου δε θα ήταν δυνατή. Ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου και όλους τους δικούς μου ανθρώπους που όλα αυτά τα χρόνια δεν έπαψαν να με στηρίζουν και να με αγαπάνε. Τους αγαπάω και εγώ και τους ευχαριστώ, για όλα.

Αθήνα, Ιούλιος 2024

Αγγελική Κουρή

Στη μητέρα μου, Παναγιώτα

Περιεχόμενα

Περίληψη	vi
Abstract	viii
Περιεχόμενα.....	xiv
Κατάλογος Σχημάτων	xvi
Κατάλογος Πινάκων	xix
Συντομογραφίες	xx
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή	1
1.1 Κλιματική Αλλαγή & Συμμετοχή ΑΠΕ στο Ενεργειακό Μείγμα	1
1.2 Υψηλή διείσδυση ΑΠΕ και Σταθμοί Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας	3
Κεφάλαιο 2. Συστήματα Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας.....	5
2.1 Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας.....	5
2.1.1 Θερμικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ενέργειας.....	6
2.1.2 Μηχανικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας	9
2.1.3 Χημικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας	12
2.1.4 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας	14
2.1.5 Ηλεκτρικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας	25
Κεφάλαιο 3. Υπερπυκνωτές (Supercapacitors)	27
3.1 Ταξινόμηση Υπερπυκνωτών	28
3.1.1 Ηλεκτροχημικοί Πυκνωτές Διπλού Στρώματος (Electrochemical double layer capacitors – EDLCs).....	28
3.1.2 Ψευδοπυκνωτές (Pseudocapacitors)	32
3.1.3 Υβριδικοί Πυκνωτές (Hybrid Capacitors)	32
3.2 Εφαρμογές Υπερπυκνωτών.....	34
3.3 Ηλεκτρολύτες.....	37
3.3.1 Υδατικοί Πρωτικοί Ηλεκτρολύτες.....	37
3.3.2 Οργανικοί Απρωτικοί Ηλεκτρολύτες.....	37
3.3.3 Υδατικοί Ιοντικοί Ηλεκτρολύτες	38
3.3.4 Στερεοί Ηλεκτρολύτες	38
3.4 Διαχωριστές (Separators).....	39
3.5 Υλικά Ηλεκτροδίων	40
3.5.1 Ηλεκτρόδια με βάση τον Άνθρακα (Carbon-based)	40
3.5.2 Ηλεκτρόδια από Οξείδια Μετάλλων	43

3.5.3 Ηλεκτρόδια από Αγώγιμα Πολυμερή	43
Κεφάλαιο 4. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Υπερπυκνωτών Τσιμέντου-Άνθρακα	45
4.1 Εισαγωγή.....	45
4.2 Σύνθεση Υπερπυκνωτών Τσιμέντου - Άνθρακα Τελευταίας Τεχνολογίας	46
4.2.1 Μήτρα Τσιμέντου	46
4.2.2 Αγώγιμα Πληρωτικά Υλικά με βάση τον Μαύρο Άνθρακα.....	46
4.2.3 Μέθοδος Διασποράς Αγώγιμου Πρόσθετου.....	48
4.2.4 Διαδικασία Ανάμειξης	48
4.3 Μηχανισμός Λειτουργίας του Υπερπυκνωτή Τσιμέντου-Άνθρακα	49
4.3.1 Κατώφλι διήθησης (Percolation Threshold)	50
4.3.2 Αγωγιμότητα Επαφής	52
4.3.3 Φαινόμενο Σήραγγας και Φαινόμενο Εκπομπής Πεδίου.....	52
4.4 Σπουδαιότερα Ερευνητικά Ευρήματα στην ανάπτυξη Υπερπυκνωτών Τσιμέντου-Άνθρακα.....	52
Κεφάλαιο 5. Πειραματική Διαδικασία.....	55
5.1 Επιλογή Υλικών	55
5.1.1 Τύπος Μαύρου Άνθρακα Νανοδομημένων (nCB)	55
5.1.2 Τσιμέντο Portland	56
5.1.3 Ποζολάνη	56
5.2 Σύνθεση Μείγματος	58
5.3 Προετοιμασία Δοκιμίων.....	58
5.4 Αξιολόγηση Δοκιμίων.....	61
5.4.1 Μηχανικές Δοκιμές.....	61
5.4.2 Δοκιμές Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας	63
5.4.3 Μικρογραφικός Έλεγχος σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	65
5.5 Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προοπτικές	70
Βιβλιογραφία	73

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Μέση μέγιστη θερμοκρασία κατά τον χειμώνα στην Ελλάδα 1960-2024 [3]	2
Σχήμα 1.2 2 Εγκατεστημένη ισχύς ΑΠΕ το 2022 και το 2030 βάσει του "Net Zero by 2050" της IEA [5]	2
Σχήμα 1.3 Δεκαετής εξέλιξη παραγωγής ΑΠΕ 2013-2023 [7]	3
Σχήμα 1.4 Ενεργειακό Μείγμα Παραγωγής 2023 (TWh/%) [6]	3
Σχήμα 1.5 Καμπύλη φορτίου (φαινόμενο duck curve) για τα έτη 2010-2025 [8]	4
Σχήμα 2.1. Κύριες Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας [9]	5
Σχήμα 2.2. Θερμικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ενέργειας [11]	6
Σχήμα 2.3.Σχηματικό Διάγραμμα της βασικής αρχής λειτουργίας ενός LAES συστήματος [12]	7
Σχήμα 2.4. Χρονοδιάγραμμα της εξέλιξης της τεχνολογίας LAES [14]	8
Σχήμα 2.5. Σχηματική Αναπαράσταση μονάδας PHES [9]	8
Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση σταθμού αντλησιοταμίευσης [9]	9
Σχήμα 2.7. Σταθμοί PSH ανοιχτού (αριστερά) και κλειστού βρόχου (δεξιά) [16]	10
Σχήμα 2.8 Κύριες συνιστώσες και διάγραμμα ροών ενέργειας σταθμού CAES [19]	11
Σχήμα 2.9 Δομή και κύριες συνιστώσες σφονδύλου [11]	12
Σχήμα 2.10 Κύριοι τρόποι παραγωγής H ₂ [22]	13
Σχήμα 2.11. Σχηματική απεικόνιση αρχής λειτουργίας ενός κελιού ηλεκτρολύσης (α) με αλκαλικό ηλεκτρολύτη (β) με ηλεκτρολύτη μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και (γ) με ηλεκτρολύτη Στερεού Οξειδίου (SOE) [24]	14
Σχήμα 2.12 Συνολική παγκόσμια ισχύς συσσωρευτών που προστέθηκε σε ετήσιο επίπεδο κατά τα έτη 2010-2023 [27]	16
Σχήμα 2.13 Σχηματική Απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας της κυψέλης συσσωρευτή μολύβδου-οξέος κατά την εκφόρτιση (Discharging) και την φόρτιση (Charging) [30]	17
Σχήμα 2.14. Σταθμισμένο κατά όγκο μέσο κόστος (\$/kWh) μιας κυψέλης (cell) συσσωρευτή ιόντων λιθίου και ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου (pack) κατά την περίοδο 2013-2023 [32]	18
Σχήμα 2.15 Σχηματική Απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας της κυψέλης συσσωρευτή ιόντων λιθίου κατά την εκφόρτιση (Discharging) και την φόρτιση (Charging) [19]	18
Σχήμα 2.16 Σχηματική Απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας της κυψέλης συσσωρευτή θείου-νατρίου (NaS) [9]	20
Σχήμα 2.17 Σχηματική απεικόνιση μιας κυψέλης θείου-νατρίου (NaS) [34]	20
Σχήμα 2.18 Σχηματική απεικόνιση συσσωρευτή θείου-χλωριούχου νικελίου [39]	22
Σχήμα 2.19 Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση μιας All-Solid-State Lithium Ion Battery [43]	23
Σχήμα 2.20 Σχηματική αναπαράσταση της δομής μιας μπαταρίας ροής VRFB [45]	24
Σχήμα 2.21 Σχηματική απεικόνιση της βασικής δομής ενός SMES κρυογενικού συστήματος [50]	26

Σχήμα 3.1 Δομή ενός υπερπυκνωτή [69].....	27
Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση της δομής και της βασικής αρχής λειτουργίας ενός EDLC υπερπυκνωτή [54].....	29
Σχήμα 3.3 Διάγραμμα Μοντέλων του Ηλεκτρικού Διπλού Στρώματος (α) το Μοντέλο Helmholtz, (β) το Μοντέλο Gouy-Chapman και (γ) το Μοντέλο Stern που απεικονίζει το inner Helmholtz plane (IHP) και το outer Helmholtz plane (OHP) [55]	29
Σχήμα 3.4 (Α) Σχηματική απεικόνιση των προφίλ τάσεων ενός ιδανικού EDLC (Β) Προφίλ τάσεων ηλεκτροδίου και καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης που αφορούν EDLC από ηλεκτρόδια νανοσωλήνων άνθρακα και ηλεκτρολύτη θειικού οξέος (H ₂ SO ₄) [48]	31
Σχήμα 3.5 (α) Διακριτά βολταμογραφήματα κυκλικής βολταμετρίας I-V (b) Καμπύλες γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης ενός EDLC, ψευδοπυκνωτή και μιας μπαταρίας [63]	33
Σχήμα 3.6 Σχηματική απεικόνιση (α) ενός EDLC πυκνωτή, (β) ενός ψευδοπυκνωτή, και (γ) ενός υβριδικού πυκνωτή [53]	33
Σχήμα 3.7 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Φόρτισης - Εκφόρτισης Υβριδικού Υπερπυκνωτή και Υπερπυκνωτή Διπλού Στρώματος [64].....	34
Σχήμα 3.8 Μέγεθος αγοράς υπερπυκνωτών 2022-2023 (Δολάρια ΗΠΑ) [65]	34
Σχήμα 3.9 Στα αριστερά BOSCs που αναπτύχθηκε από τον ESA για διαστημικές εφαρμογές και στα δεξιά εφαρμογή υπερπυκνωτών σε σύστημα ελέγχου βήματος και πέδησης ανεμογεννήτριας [69, 70]	35
Σχήμα 3.10 Πλεονεκτήματα υδατικών ιοντικών ηλεκτρολυτών στα συστήματα αποθήκευσης ηλεκτροχημικής μεθόδου [74]	38
Σχήμα 3.11 Σύγκριση χαρακτηριστικών και επιδόσεων των ιοντικών, υδατικών και οργανικών ηλεκτρολυτών [75]	39
Σχήμα 4.1 (α) Μαύρος άνθρακας σε μορφή πούδρας (β) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ενός συσσωματώματος μαύρου άνθρακα [93]	47
Σχήμα 4.2 Παρακρυσταλλική δομή μαύρου άνθρακα [117]	48
Σχήμα 4.3 Οι τρεις συνήθειες μέθοδοι ανάμειξης ηλεκτρικά αγωγίμων υλικών τσιμέντου μαύρου άνθρακα [95].....	49
Σχήμα 4.4 Εικόνα υπολογιστικής τομογραφίας (CT scan) από τον J. Perrin, Soleil synchrotron Paris του υπερπυκνωτή τσιμέντου- nCB που αναπτύχθηκε από τους Chanut κ.ά. [85, 100]	50
Σχήμα 4.5 (α) Θεωρία διήθησης [90] (β) Πραγματική καμπύλη όπου εμφανίζεται το κατώφλι διήθησης του SSC τσιμέντου-nCB ανέπτυξαν οι Chanut κ.ά. [85].	51
Σχήμα 4.6 (α) Κύρια υλικά παρασκευής ηλεκτροδίων τσιμέντου-άνθρακα (β) EC ³⁺ , απεικόνιση αυτού (γ) σύνθεση υπερπυκνωτή δια δοκιμές [85] [102]	53
Σχήμα 4.7 Θλιπτική αντοχή ηλεκτροδίου τσιμέντου-μαύρου άνθρακα ωρίμανσής 28 ημερών [88].....	54
Σχήμα 5.1 Πειραματική διαδικασία ανάμειξης ξηρού μείγματος τσιμέντου-ποζολάνης (α) Κεραμικά σφαιρίδια μύλου ανάμειξης (β) στερεό μείγμα τσιμέντου-ποζολάνης (γ) Μύλος ανάμειξης Εργαστηρίου Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων ΕΜΠ.....	59
Σχήμα 5.3 Ογκομετρικές ποσότητες carbon black για τις τέσσερις συνθέσεις	60

Σχήμα 5.2 (α) Δοκίμια μετά τις 24 ώρες στο δοχείο εμβάπτισης για συντήρηση 28 ημερών (β) Πλανητικό mixer ανάδευσης συνθέσεων και ογκομετρικός σωλήνας μέτρησης ποσότητας νερού (γ) Δοκίμιο 5x5x5cm από την τέταρτη (Δ') σύνθεση.....	60
Σχήμα 5.4 Πειραματική διάταξη Instron® 4482 dual-column Universal Testing Machine για μέτρηση θλιπτικής τάσης.....	61
Σχήμα 5.5 Διάγραμμα θλιπτικής τάσης (MPa) - εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης ϵ (%) για τα πέντε δοκίμια ωρίμανσης 7 ημερών.....	62
Σχήμα 5.6 Διάγραμμα θλιπτικής τάσης (MPa) - εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης ϵ (%) για τα πέντε δοκίμια ωρίμανσης 28 ημερών.....	62
Σχήμα 5.7 Απλοποιημένο κύκλωμα διάταξης 2PPM, όπου R_x το κυβικό δοκίμιο.....	63
Σχήμα 5.8 Σχηματική απεικόνισή SEM [116].....	65
Σχήμα 5.9 (α) SEM Thermo Scientific Phenom XL του ΚΔΕΠ ΔΕΗ (β) Το δείγμα εμβάπτισμένο σε εποξική ρητίνη που προετοιμάστηκε από το τεμαχισμό του δοκιμίου Δ.3 (γ) το δείγμα κατά την εισαγωγή του στο SEM.....	66
Σχήμα 5.10 (α) Στοιχείο Ποζολάνης, SiO_2 (β) Εικόνα SEM κλίμακας 3 μm στην οποία φαίνονται τα προϊόντα ενυδάτωσης C-S-H του τσιμέντου (γ) EDS χάρτης στον οποίο φαίνεται η κατανομή του άνθρακα	67
Σχήμα 5.11 (α) EDS map με επισήμανση στοιχείων οξυγόνου (πορτοκαλί χρώμα) και άνθρακα (μπλε χρώμα) (β) Εικόνα SEM κλίμακας 5 μm στην οποία εμφανίζονται συσσωματώματα nCB (γ) Ettringite	68
Σχήμα 5.12 Εικόνες SEM ΕΜΠ κλίμακας 5 μm σε δυναμικό 20kV και μεγέθυνση x4500 στις οποίες φαίνονται τα σωματίδια nCB και τα προϊόντα ενυδάτωσης C-S-H του τσιμέντου.....	69

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Τυπική στοιχειακή σύνθεση μαύρου άνθρακα.....	47
Πίνακας 2. Φυσικές Ιδιότητες Lamp Black 101	55
Πίνακας 3. Ανάλυση XRF Ποζολάνης 45μm.....	57
Πίνακας 4. Αναλογίες Συνθέσεων Ηλεκτροδίων.....	58
Πίνακας 5. Πίνακας μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης και υπολογισμού ειδικής αντίστασης και ειδικής αγωγιμότητας των τεσσάρων συνθέσεων	64

Συντομογραφίες

AC	Activated Carbon
ASSLMB	All-Solid-State Li-ion Battery
BESS	Battery Energy Storage System
CAES	Compressed Air Energy Storage
CB	Carbon Black
CDC	Carbide-derived Carbon
CNT	Carbon Nanotubes
CPS	Concentrated Solar Power
ECCC	Electrically Conductive Cement Composites
EDLC	Electrochemical double layer capacitors
EV	Electric Vehicle
FCV	Fuel Cell Vehicle
FESS	Flywheel Energy Storage System
HES	Hydrogen Energy Storage
IEA	International Energy Agency
LAES	Liquid Air Energy Storage
LIB	Li-ion Battery
LNG	Liquefied Natural Gas
nCB	nano-Carbon Black
PHES	Pumped Heat Energy Storage
PSH	Pumped Storage Hydropower
SC	Supercapacitor
SEM	Scanning Electron Microscope
SMES	Superconducting Magnetic Energy Storage
SSC	Structural Supercapacitor
UPS	Uninterrupted Power Supply
VRFB	Vanadium Redox Flow Battery
ΑΠΕ	Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
ΣΑΗΕ	Σταθμοί Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας
ΦΒ	Φωτοβολταϊκά

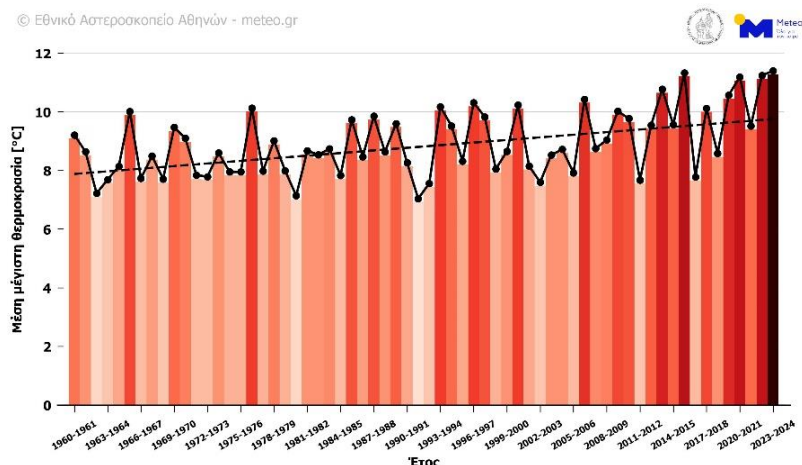
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Η επιτακτική ανάγκη για άμεση εγκατάσταση συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω της διαρκώς αυξανόμενης συμμετοχής των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), με κυρίαρχες την ηλιακή και την αιολική, στο ενεργειακό μείγμα, έχει οδηγήσει στην διαρκή μελέτη και ανάπτυξη προηγμένων και καινοτόμων συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο μεγάλης κλίμακας όσο και μικρής για οικιακές εφαρμογές και απομονωμένα συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας. Οι τεχνολογίες αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας επιτρέπουν την αποθήκευση της περίσσειας παραγόμενης ενέργειας από ΑΠΕ και τη χρήση της όταν η ζήτηση υπερβαίνει την προσφορά, καθώς και την αντιμετώπιση των διακυμάνσεων της στοχαστικής και μη προβλέψιμης παραγωγής και της διαρκώς μεταβαλλόμενης σε πραγματικό χρόνο ζήτησης. Μεταξύ των υπό μελέτη τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας, οι υπερπυκνωτές (supercapacitors) ξεχωρίζουν ως μία από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες λόγω των εξαιρετικών χαρακτηριστικών τους, όπως η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, η δυνατότητα ταχείας φόρτισης και εκφόρτισης, και η μεγάλη διάρκεια ζωής τους.

1.1 Κλιματική Αλλαγή & Συμμετοχή ΑΠΕ στο Ενεργειακό Μείγμα

Εν έτει 2024, οι επιστημονικές ενδείξεις σχετικά με τη σοβαρότητα της κλιματικής αλλαγής είναι αδιαμφισβήτητες. Οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής είναι πλέον ορατές σε όλους τους τομείς της ανθρώπινης ζωής και αποτελούν τεράστια απειλή για την ευημερία της ανθρωπότητας και της βιοποικιλότητας. Μια από τις πιο εμφανείς συνέπειες της αποτελεί η ακραία αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια και η οποία ευθύνεται για τις συχνότερες εμφανίσεις ακραίων καιρικών φαινομένων, όπως των εντονότερων και μεγαλύτερων σε διάρκεια κυμάτων καύσωνα, ακραίων πλημμυρών, ξηρασιών και τυφώνων. Τα ακραία αυτά καιρικά φαινόμενα έχουν ως αποτέλεσμα μεταξύ άλλων τα φαινόμενα λειψυδρίας, που αυξάνουν ειδικά τελευταία το ρίσκο διαθεσιμότητας νερού, τις ανεξέλεγκτες δασικές πυρκαγιές και τις μειωμένες σε αποδοτικότητα γεωργικές καλλιέργειες που εντείνουν το παγκόσμιο ζήτημα της επισιτιστικής κρίσης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως σε επίπεδο μακροοικονομίας, η κλιματική αλλαγή έχει άμεσες συνέπειες και στον οικονομικό τομέα, επηρεάζοντας τη διαθεσιμότητα των αγαθών και οδηγώντας σε αύξηση τιμών, τον τουρισμό της κάθε χώρας και προκαλώντας τεράστιες υλικές ζημιές. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Κλιματικής Αλλαγής Copernicus της Ευρωπαϊκής Ένωσης, κατά το έτος 2023 οι παγκόσμιες θερμοκρασίες ήταν κατά μέσο όρο 1,6°C υψηλότερες σε σχέση με τα από τα προβιομηχανικά επίπεδα, αύξηση ιδιαίτερα ανησυχητική καθώς ξεπέρασε το όριο των 1,5°C για το οποίο έχουν δεσμευτεί 196 χώρες με τη Συμφωνία του Παρισιού το 2016, η οποία αποτελεί ιστορικό ορόσημο για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής [1, 2]. Επίσης, σε εθνικό επίπεδο, ο χειμώνας του 2023-2024, Δεκέμβριος 2023, Ιανουάριος και Φεβρουάριος 2024, στην Ελλάδα, αποτελεί βάσει

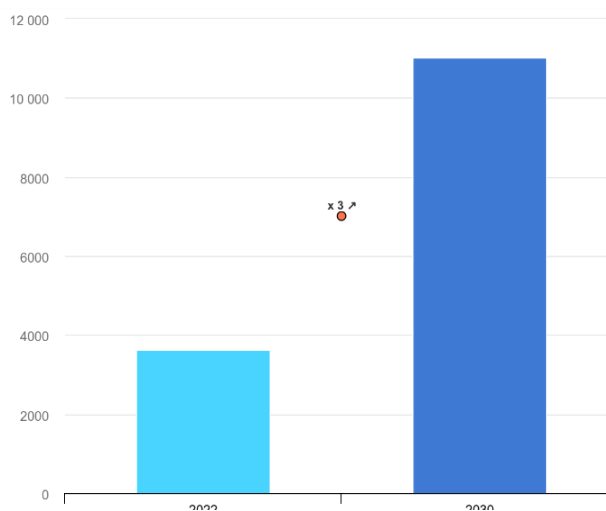
των μετρήσεων που ανέλυσε η επιστημονική ομάδα του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών [3, 4], τον θερμότερο χειμώνα όλων των εποχών.



Σχήμα 1.1 Μέση μέγιστη θερμοκρασία κατά τον χειμώνα στην Ελλάδα 1960-2024 [3]

Η εντατικοποίηση αυτή της κλιματικής κρίσης, επιτάσσει τη λήψη συντονισμένων και αποτελεσματικών μέτρων σε παγκόσμιο επίπεδο προς την αντιμετώπιση των αιτιών της. Οι κύριες δραστηριότητες οι οποίες ευθύνονται για την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων αερίων του θερμοκηπίου πέραν από τα όσα απαντώνται φυσικά στην ατμόσφαιρα, επιδεινώνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την υπερθέρμανση του πλανήτη είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, η αποψίλωση δασών και η κτηνοτροφία. Εξ αυτών, η καύση ορυκτών καυσίμων είτε στον τομέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είτε στον τομέα των μεταφορών είτε στον τομέα της βιομηχανίας, αφορά το μεγαλύτερο ποσοστό των εκπομπών αερίων ρύπων, υπεύθυνων για την εντατικοποίηση της κλιματικής κρίσης.

Ως εκ τούτου, ιδιαίτερη θέση στην αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής κατέχει ο εξηλεκτρισμός, η χρήση δηλαδή της ηλεκτρικής ενέργειας στη θέση ορυκτών καυσίμων. Φυσικά, ο εξηλεκτρισμός για να αποτελέσει μέσο αντιμετώπισης της κλιματικής αλλαγής, θα πρέπει να βασίζεται σε ηλεκτρική ενέργεια η οποία παράγεται από καθαρές πηγές ενέργειας, όπως οι ΑΠΕ. Για το σκοπό αυτό, σύμφωνα με τη μακροπρόθεσμη στρατηγική για μηδενικές εκπομπές έως το 2050 της Ευρωπαϊκής Ένωσης [5] και την αναφορά «Net Zero by 2050» του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας (IEA) η οποία συντάχθηκε για πρώτη φορά το 2016 και ανανεώθηκε το 2023, θα πρέπει έως το 2030 να έχει τριπλασιαστεί η εγκατεστημένη κατά το 2022 ισχύς ΑΠΕ [6]. Σε εθνικό επίπεδο, σε σύμπνοια

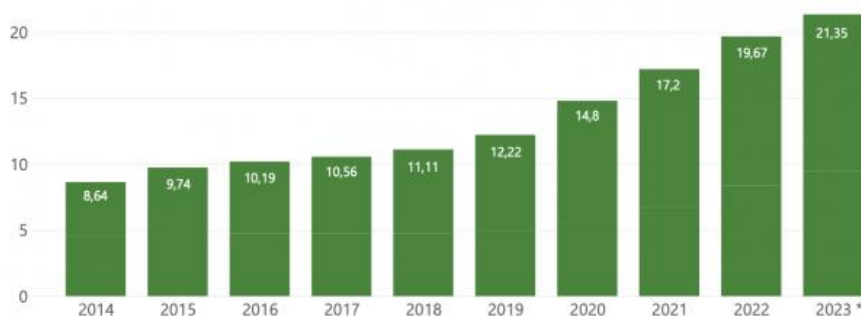


Σχήμα 1.2 2 Εγκατεστημένη ισχύς ΑΠΕ το 2022 και το 2030 βάσει του "Net Zero by 2050" της IEA [5]

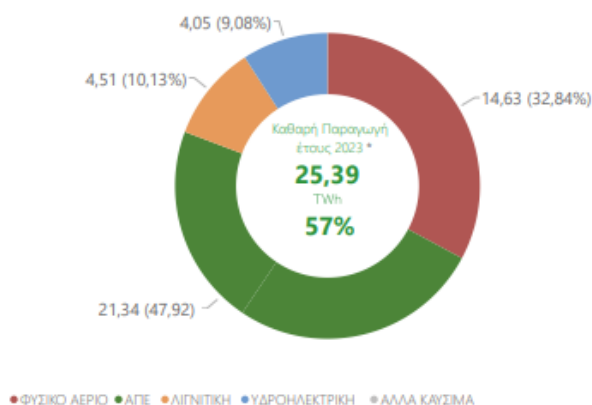
βρίσκεται και το Εθνικό Σχέδιο για την Ενέργεια και το Κλίμα, το οποίο αποτελεί τον οδικό χάρτη της χώρας για την ενεργειακή μετάβαση και το οποίο βρίσκεται υπό δημόσια διαβούλευση, βάσει του οποίου προβλέπεται ο διπλασιασμός σχεδόν της εγκατεστημένης ισχύος ΑΠΕ σε σχέση με τα τρέχοντα επίπεδα έως το 2030, προβλέπεται δηλαδή να αυξηθεί η εγκατεστημένη ισχύς των ΑΠΕ στα 23GW από τα περίπου εγκατεστημένα 12GW σήμερα.

1.2 Υψηλή διείσδυση ΑΠΕ και Σταθμοί Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας

Ακολουθώντας όλους τους ανωτέρω φιλόδοξους εθνικούς και παγκόσμιους στόχους για την ενεργειακή μετάβαση, η Ελλάδα έχει καταφέρει να σημειώσει εντυπωσιακή αύξηση της εγκατεστημένης ισχύος ΑΠΕ και συνεπώς και της συμμετοχής αυτών στο ενεργειακό μείγμα. Συγκεκριμένα κατά το 2023 σημειώθηκε ιστορικό ποσοστό συμμετοχής στο ενεργειακό μείγμα καθώς, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.4, το 57% του ενεργειακού μείγματος καλύφθηκε από ΑΠΕ και από υδροηλεκτρικές μονάδες, ξεπερνώντας τις 25TWh, όταν το 2022 το αντίστοιχο ποσοστό ήταν 50,12%. Επιπλέον, η παραγωγή πράσινης ενέργειας αυξήθηκε κατά 147% σε σύγκριση με το 2014, ενώ για πρώτη φορά στην ιστορία του ηλεκτρικού συστήματος της Ελλάδας, η παραγωγή από ΑΠΕ ξεπέρασε το 1,5TWh ανά μήνα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους.



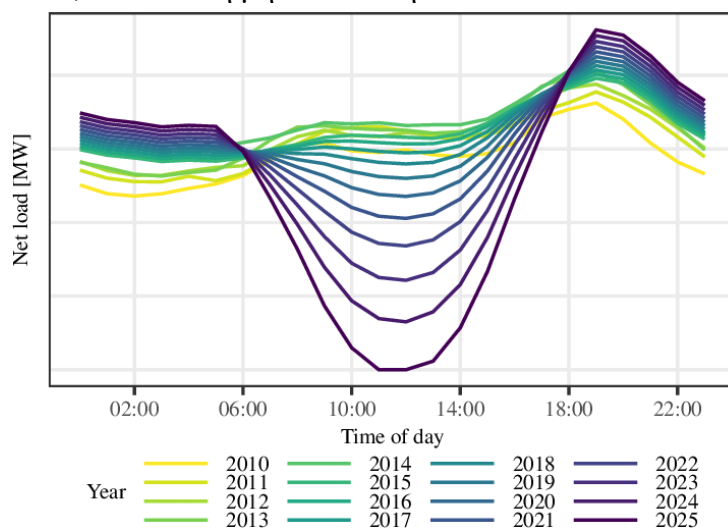
Σχήμα 1.3 Δεκαετής εξέλιξη παραγωγής ΑΠΕ 2013-2023 [7]



Σχήμα 1.4 Ενεργειακό Μείγμα Παραγωγής 2023 (TWh/%) [6]

Δεδομένου του απρόβλεπτου και μη κατανεμόμενου χαρακτήρα των ΑΠΕ ο οποίος δεν τους επιτρέπει να αποτελούν την ίδια ευελιξία ως μονάδες όπως οι σταθμοί ορυκτών καυσίμων, η διαρκώς αυξανόμενη διείσδυση τους στο ενεργειακό μείγμα καθιστά ιδιαίτερα επιτακτική την ανάγκη για εγκατάσταση σταθμών αποθήκευσης ηλεκτρική

ενέργειας (ΣΑΗΕ). Οι ΣΑΗΕ μπορούν να εξισορροπήσουν τις διακυμάνσεις των ΑΠΕ, απορροφώντας τις αιχμές ζήτησης και διατηρώντας την τάση και την συχνότητα εντός αποδεκτών ορίων. Είναι συνεπώς απαραίτητη συνιστώσα των ηλεκτρικών δικτύων καθώς μπορούν να απορροφούν την περίσσεια ενέργεια ΑΠΕ που ξεπερνά τη ζήτηση σε φορτίο και να την απελευθερώνουν σε ύστερο χρονικό διάστημα, όταν η ζήτηση το επιβάλλει, εξασφαλίζοντας την διατήρηση του ενεργειακού ισοζυγίου σε επίπεδο milliseconds, παρά την διαρκώς μεταβλητή και μη προβλέψιμη παραγωγή τους. Η εγκατάσταση ΣΑΗΕ, αποτελεί μονόδρομο για την πλήρη απεξάρτηση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα, καθώς μέσω αυτών θα μπορεί επίσης να διασφαλιστεί η ευελιξία και η σταθερότητα του δικτύου ηλεκτρικής ενέργειας που έως τώρα προσφερόταν αποκλειστικά από τις μονάδες ορυκτών καυσίμων. Η στοχαστικότητα, η ημερήσια κυκλικότητα και η εποχικότητα της διαθέσιμης παραγωγής οδηγούν αναπόφευκτα σε πλεονάσματα παραγωγής, τόσο σε σχέση με το επίπεδο ζήτησής όσο και σε σχέση με την μεταφορική ικανότητα των δικτύων ηλεκτρικής ενέργειας. Ως εκ τούτου, στην περίπτωση εγκατάστασης και άλλων σταθμών καθαρής μορφής ενέργειας σε συνδυασμό με σταθμούς ΑΠΕ, όπως οι πυρηνικοί σταθμοί, που δύνανται να προσφέρουν υπηρεσίες ευελιξίας και σταθερότητας στο δίκτυο, η ανάγκη για τεχνολογίες αποθήκευσης εξακολουθεί να είναι επιτακτική, λόγω των περικοπών που πραγματοποιούνται στις παραγόμενες ενέργειες των ΑΠΕ, κατάσταση μη αποδοτική.

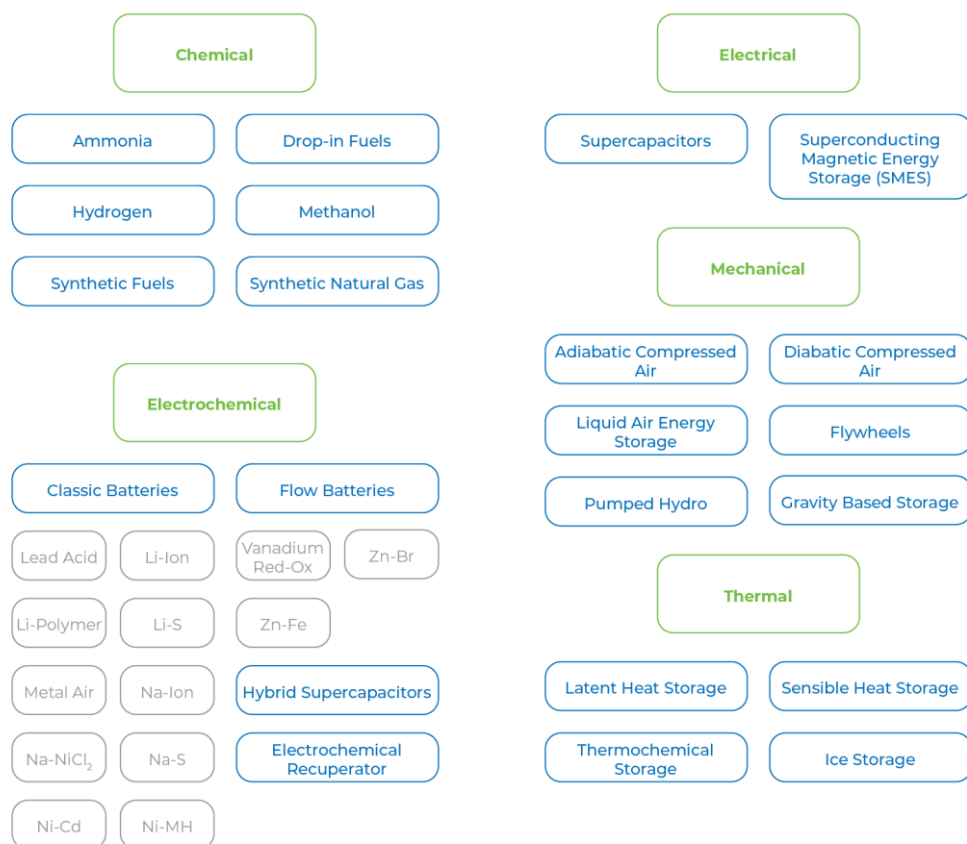


Σχήμα 1.5 Καμπύλη φορτίου (φαινόμενο duck curve) για τα έτη 2010-2025 [8]

Κεφάλαιο 2. Συστήματα Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας

2.1 Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας

Οι τεχνολογίες αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας ταξινομούνται σε πέντε κύριες κατηγορίες βάσει του τρόπου αποθήκευσης της ενέργειας, οι οποίες και φαίνονται με πράσινο χρώμα στο Σχήμα 2.1. Κάθε κατηγορία περιλαμβάνει διάφορες επιμέρους μεθόδους που εξυπηρετούν διαφορετικές ανάγκες, απαιτήσεις και εφαρμογές των συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας.



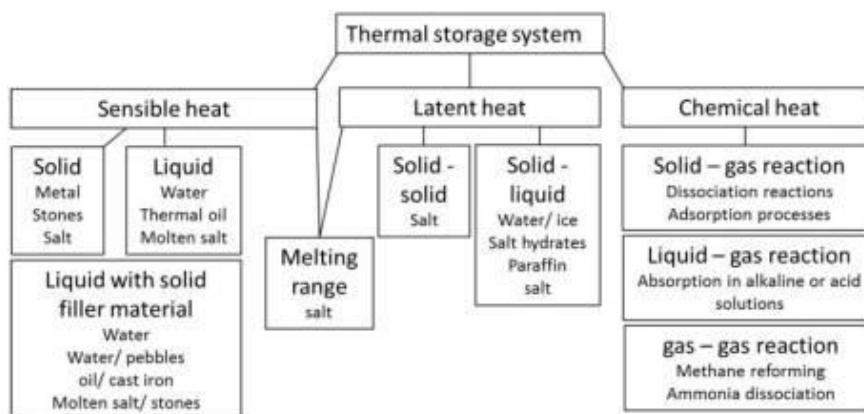
Σχήμα 2.1. Κύριες Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας [9]

2.1.1 Θερμικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ενέργειας

Ενώ η τεχνολογία της θερμικής αποθήκευσης ενέργειας χρησιμοποιείται εδώ και αρκετά χρόνια σε ήλιο-θερμικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας από συγκεντρωμένη ηλιακή ενέργεια (**Concentrated Solar Power** – CPS), τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να βρίσκει εφαρμογή και στην μετατροπή παλαιών λιγνιτικών σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε πράσινες μονάδες αποθήκευσης ενέργειας [10].

Η αποθήκευση της θερμικής ενέργειας δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων μεθόδων, τη ψύξη, θέρμανση, τήξη, συμπύκνωση ή εξάτμιση μιας ουσίας. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας αποθηκεύονται σε μονωμένο θάλαμο, είτε σε υψηλές είτε σε χαμηλές θερμοκρασίες, ανάλογα με το δεδομένο φάσμα θερμοκρασιών λειτουργίας. Η ενέργεια που ανακτάται από αυτά τα υλικά χρησιμοποιείται στη συνέχεια για διάφορες οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές, τη θέρμανση ή ψύξη χώρων, παραγωγή ζεστού νερού ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ανάλογα με το εύρος της θερμοκρασίας. Τα συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας χρησιμοποιούνται για ποικίλους σκοπούς, όπως βιομηχανική ψύξη κάτω από -18°C , ψύξη κτιρίων μεταξύ 0 και 12°C , θέρμανση κτιρίων μεταξύ 25 και 50°C , και για εφαρμογές βιομηχανικής θέρμανσης για θερμοκρασίες άνω των 175°C , συστήματα τηλεθέρμανσης κ.λπ...

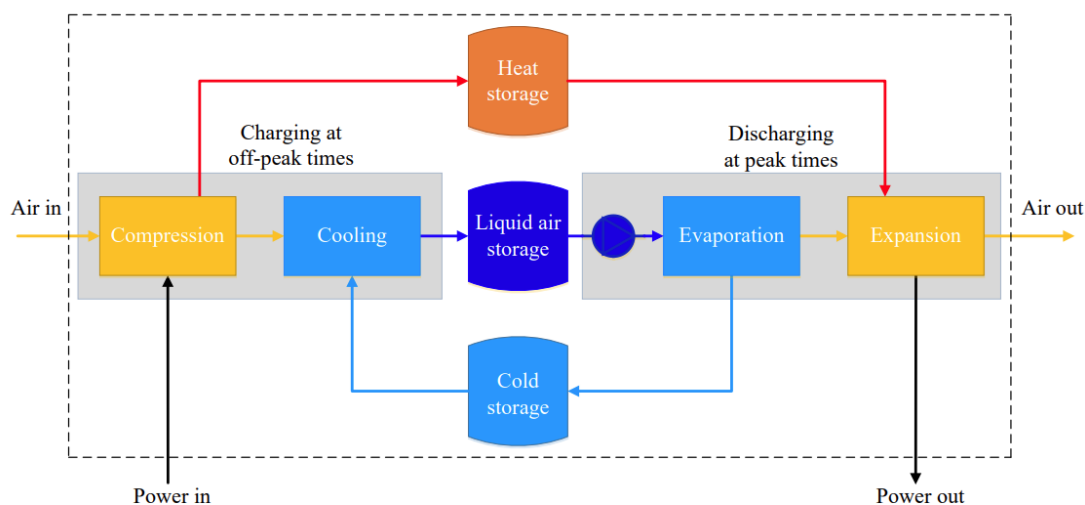
Η κατηγοριοποίηση τους πραγματοποιείται σε δύο ομάδες με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας του υλικού αποθήκευσης ενέργειας σε σχέση με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, οι οποίες είναι τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας χαμηλής θερμοκρασίας και τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας υψηλής θερμοκρασίας [11].



Σχήμα 2.2. Θερμικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ενέργειας [11]

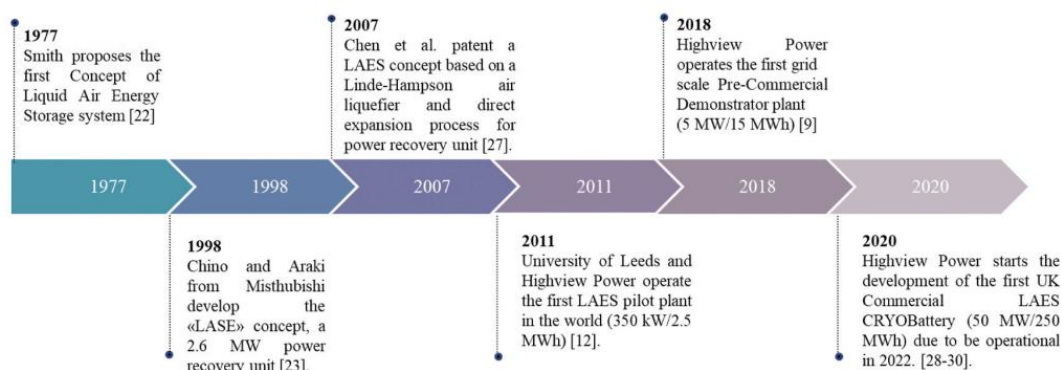
2.1.1.1 Αποθήκευση Ενέργειας με Υγροποίηση Αέρα (LAES – Liquid Air Energy Storage)

Στα συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας με υγροποίηση αέρα ή κρυογενικής αποθήκευσης ενέργειας, η ηλεκτρική ενέργεια του δικτύου χρησιμοποιείται για την ψύξη του αέρα, μέχρι αυτός να υγροποιηθεί και να αποθηκευτεί σε κατάλληλες δεξαμενές χαμηλής πίεσης. Αντίθετα, όταν υπάρχει η ανάγκη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ο υγροποιημένος αέρας αντλείται από την δεξαμενή υπό υψηλή πίεση, επανέρχεται μέσω θέρμανσης σε αέρια μορφή παράγοντας έτσι ένα αέριο υψηλής πίεσης που χρησιμοποιείται για την κίνηση ενός στροβίλου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω μιας γεννήτριας.



Σχήμα 2.3. Σχηματικό Διάγραμμα της βασικής αρχής λειτουργίας ενός LAES συστήματος [12]

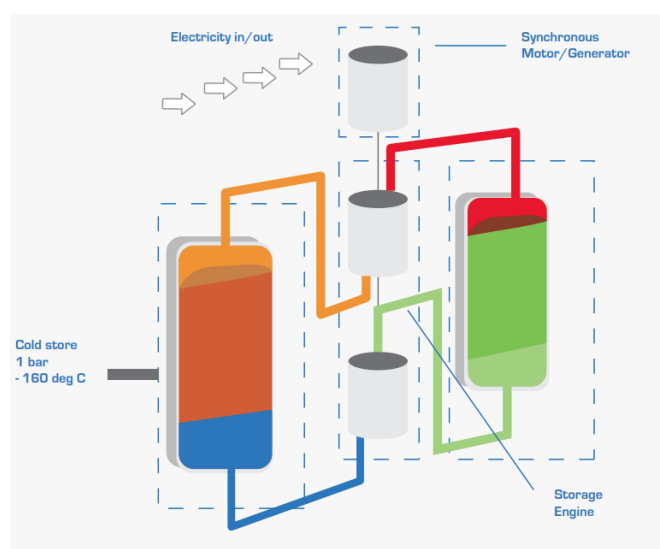
Η αποθήκευση υγροποιημένου αέρα ανήκει στην κατηγορία της κρυογενικής αποθήκευσης ενέργειας. Αυτή η μορφή αποθήκευσης ενέργειας είναι μια φθηνή μορφή αποθήκευσης, καθώς οι μονάδες κατασκευάζονται με χρήση τυπικών βιομηχανικών εξαρτημάτων. Πιο συγκεκριμένα, ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για αποθήκευση του υγροποιημένου αέρα έχει ήδη αναπτυχθεί παγκοσμίως για μαζική αποθήκευση υγρού αζώτου, οξυγόνου και LNG και οι δεξαμενές έχουν κατασκευαστεί για να μπορούν να συγκρατούν αποθηκευμένη ενέργεια της τάξης αρκετών GWh, αφού 700 λίτρα περιβαλλοντικού αέρα μετατρέπονται περίπου σε 1 λίτρο υγροποιημένου αέρα. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι η χαμηλή απόδοση, η οποία είναι σε επίπεδα χαμηλότερα από 50%, σε σύγκριση με συσσωρευτές που έχουν απόδοση 75-90% [13].



Σχήμα 2.4. Χρονοδιάγραμμα της εξέλιξης της τεχνολογίας LAES [14]

2.1.1.2 Αποθήκευση Ενέργειας με άντληση θερμότητας (PHES – Pumped Heat Energy Storage)

Η αποθήκευση ενέργειας με άντληση θερμότητας (Pumped Heat Energy Storage, PHES) είναι μια τεχνολογία που αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια μετατρέποντάς την σε θερμική ενέργεια και αντίστροφα. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τη χρήση αντλιών θερμότητας για τη μεταφορά θερμότητας μεταξύ δύο μεγάλων θερμικών δεξαμενών που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο, η μηχανή της αποθήκευσης λειτουργεί σαν αντλία θερμότητας καθώς αντλεί θερμότητα από την ψυχρή δεξαμενή και την μεταφέρει στη θερμή δεξαμενή. Ως εκ τούτου, οι δεξαμενές παρουσιάζουν ακόμα μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας. Κατά την αντίστροφη λειτουργία, αυτή της έγχυσης ηλεκτρικής ενέργειας στο δίκτυο, η μηχανή του συστήματος λειτουργεί ως θερμική μηχανή. Σε αυτή την περίπτωση, αφαιρείται θερμότητα από τη θερμή δεξαμενή, η οποία στη συνέχεια μεταφέρεται στη ψυχρή δεξαμενή. Μέσω αυτής της διαδικασίας παράγεται μηχανική ενέργεια, η οποία τροφοδοτεί τη γεννήτρια ηλεκτρικής ενέργειας.



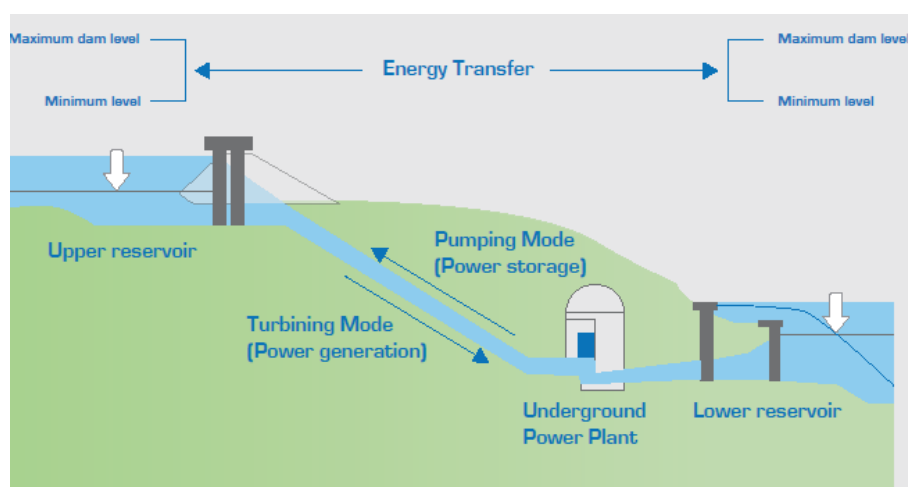
Σχήμα 2.5. Σχηματική Αναπαράσταση μονάδας PHES [9]

2.1.2 Μηχανικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας

2.1.2.1 Αντλησιοταμίευση (PSH - Pumped Storage Hydropower)

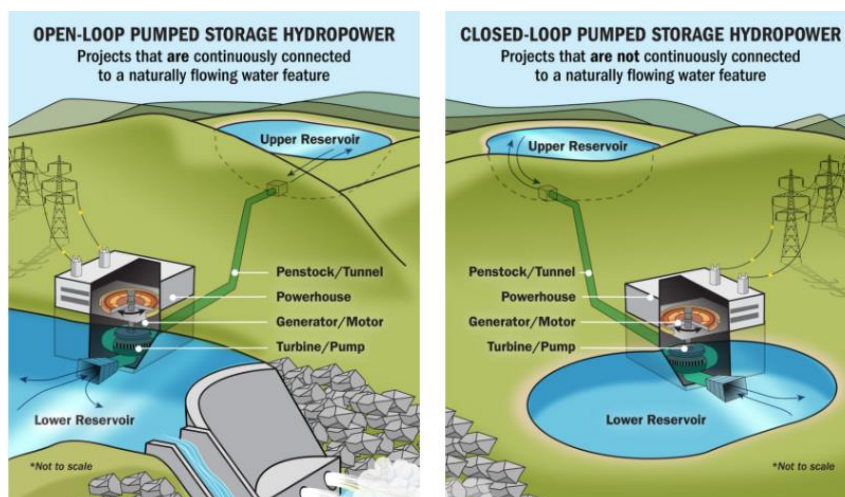
Η αντλησιοταμίευση αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως με τη συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ να ξεπερνά τα 181GW για το έτος 2023, συνιστώντας πάνω από το 90% της παγκόσμιας εγκατεστημένης χωρητικότητας ενέργειας των σταθμών αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Δικαίως από πολλούς αποκαλείται ως η μεγαλύτερη μπαταρία αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας στον κόσμο [15].

Η βασική αρχή της αντλησιοταμίευσης είναι η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση της δυναμικής ενέργειας του νερού. Για την υλοποίηση αυτής της εγκατάστασης απαιτούνται δύο ταμιευτήρες νερού με υψομετρική διαφορά μεταξύ τους. Κατά την διαδικασία της φόρτισης, σε περιόδους δηλαδή χαμηλής ζήτησης και υψηλής διαθεσιμότητας ηλεκτρικής ενέργειας, η ηλεκτρική ενέργεια που απορροφάται αξιοποιείται για την μεταφορά του νερού από τον κατώτερο ταμιευτήρα, μέσω της αντλίας/γεννήτριας, προς τον ταμιευτήρα που βρίσκεται σε μεγαλύτερο υψόμετρο. Κατά το στάδιο της εκφόρτισης οπότε και εγχέεται ηλεκτρική ενέργεια στο δίκτυο, το νερό από τον ανώτερο ταμιευτήρα διοχετεύεται στον κατώτερο μέσω της γεννήτριας/αντλίας μέσα σε ικανοποιητικά σύντομο χρόνο αντίδρασης.



Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση σταθμού αντλησιοταμίευσης [9]

Οι σταθμοί PSH διακρίνονται σε κλειστού και ανοιχτού βρόχου τεχνολογίας, ανάλογα με τον τύπο των ταμιευτήρων νερού που χρησιμοποιούνται. Οι κλειστού βρόχου PSH, γνωστοί και ως αμιγείς PSH, δε συνδέονται με φυσικά υδατορεύματα και δεν χρησιμοποιούν φυσικές εισροές νερού. Αντίθετα, οι ανοιχτοί βρόχου PSH χρησιμοποιούν φυσικές εισροές νερού από ποτάμια, ρυάκια καθώς και υπόγεια ύδατα.



Σχήμα 2.7. Σταθμοί PSH ανοιχτού (αριστερά) και κλειστού βρόχου (δεξιά) [16]

Οι κύριες εφαρμογές της τεχνολογίας αποθήκευσης PSH είναι η διαχείριση ενέργειας μέσω χρονικής μετατόπισης, η ρύθμιση συχνότητας και η παροχή επικουρικών υπηρεσιών.

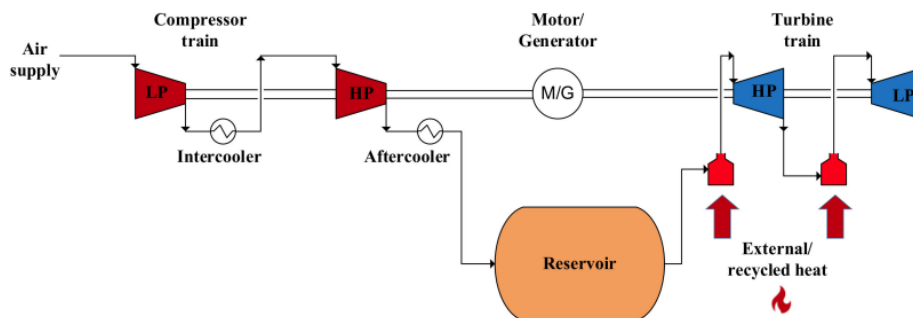
Λόγω της αργής απόκρισης που παρουσιάζει και η οποία οφείλεται στη διάταξή του, ένας σταθμός αντλησιοταμίευσης δεν είναι κατάλληλος για την αντιστάθμιση των συνεχών διακυμάνσεων των στοχαστικών ΑΠΕ, ενώ επιπροσθέτως απαιτεί ιδιαίτερες γεωγραφικές συνθήκες για να είναι δυνατή η κατασκευή του, ιδιαίτερα όταν υπερβαίνει κάποιο επίπεδο ισχύος, καθώς επίσης θεωρείται πως έχει αντίκτυπο στο φυσικό περιβάλλον.

Αναλυτικότερα, είναι απαραίτητο να υπάρχει μεγάλη υψομετρική διαφορά μεταξύ των ταμιευτήρων και ταυτόχρονα να μπορούν εξασφαλιστούν μεγάλοι όγκοι νερού. Τέλος, η απόδοση του πλήρους κύκλου τους (round trip efficiency) κυμαίνεται μεταξύ 65% και 87% [17] αναλόγως με τα συγκεκριμένα τεχνικά χαρακτηριστικά του σταθμού.

2.1.2.2 Αποθήκευση Ενέργειας με Συμπιεσμένο Αέρα (Compressed Air Energy Storage -CAES)

Οι σταθμοί αποθήκευσης ενέργειας με συμπιεσμένο αέρα (CAES) για την αποθήκευση ενέργειας, χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια για να συμπιέσουν αέρα ο οποίος και αποθηκεύεται υπό υψηλή πίεση και κατά την αντίστροφη διαδικασία, αυτή της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποθήκευσης χρησιμοποιεί ηλεκτρικούς συμπιεστές για τη συμπίεση του αέρα, ο οποίος στη συνέχεια αποθηκεύεται είτε σε κάποια υπόγεια δομή, όπως σπήλαια αλατιού ή εγκαταλελειμμένα ορυχεία, είτε σε υπέργειο σύστημα σωληνώσεων. Όταν απαιτείται η απελευθέρωση του συμπιεσμένου αέρα, αυτός αναμειγνύεται με φυσικό αέριο, διαστέλλεται και τροφοδοτεί έναν τροποποιημένο αεριοστρόβιλο υψηλής ισχύος, του οποίου η ενεργειακή απόδοση εξαρτάται από τις γεωγραφικές συνθήκες και τις τεχνικές προδιαγραφές. Η λειτουργία του αεριοστρόβιλου παράγει ηλεκτρική ενέργεια, αλλά απαιτεί και την καύση φυσικού αερίου, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο λιγότερο

φιλική προς το περιβάλλον σε σύγκριση με άλλες μεθόδους αποθήκευσης. Η απόδοση της μεθόδου κυμαίνεται μεταξύ 54-70% [18, 19].



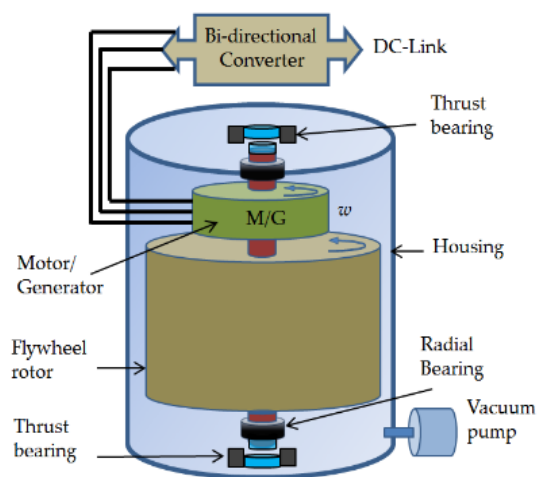
Σχήμα 2.8 Κύριες συνιστώσες και διάγραμμα ροών ενέργειας σταθμού CAES [19]

Εκτός από αυτήν την τυπική μορφή διαβατικής αποθήκευσης ενέργειας με πεπιεσμένο αέρα, υπάρχουν και τροποποιήσεις αυτής, όπως οι προηγμένοι αδιαβατικοί σταθμοί συμπιεσμένου αέρα (AA-CAES). Σε παγκόσμιο επίπεδο, υπάρχουν μόνο δύο σταθμοί διαβατικής CAES μεγάλης κλίμακας σε λειτουργία, ενώ οι μονάδες AA-CAES βρίσκονται ακόμη σε φάση σχεδιασμού χωρίς εμπορικές εφαρμογές. Οι μονάδες AA-CAES αντλούν θερμότητα από μια αποθήκη θερμικής ενέργειας, η οποία δεσμεύει τη θερμότητα που εκλύεται κατά τη συμπίεση του αέρα, μειώνοντας έτσι την ρυπογόνο φύση της διαβατικής CAES.

2.1.2.3 Σφόνδυλοι (Flywheel Energy Storage Systems - FESS)

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας με σφόνδυλο (Flywheel Energy Storage Systems - FESS) λειτουργούν με βάση την αρχή αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας ως περιστροφική σε μια περιστρεφόμενη μάζα, τον ρότορα (σφόνδυλο), προκειμένου να αξιοποιηθεί αργότερα. Επί της ουσίας, απορροφούν ηλεκτρική ενέργεια η οποία αποθηκεύεται με τη μορφή κινητικής ενέργειας. Οι κύριες συνιστώσες ενός FESS είναι ο ένας δρομέας και μια ηλεκτρική μηχανή τα οποία περιστρέφονται στο κενό, με τη χρήση μια αντλίας αέρα, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες ενέργειας κατά την διάρκεια της περιστροφής [20].

Κατά την διάρκεια της φόρτισης, ο δρομέας επιταχύνεται σε ταχύτητα έως και πάνω από 50,000 στροφές ανά λεπτό μέσω της ηλεκτρικής ενέργειας που απορροφάται από το δίκτυο. Συνεπώς, η ηλεκτρική ενέργεια αποθηκεύεται σε κινητική ενέργεια στο σφόνδυλο, οποίος περιστρέφεται για αυτό το σκοπό σε σταθερή ταχύτητα. Κατά την αντίστροφη λειτουργία του FESS, η ηλεκτρική μηχανή μεταπίπτει σε λειτουργία γεννήτριας, ο ρότορας επιβραδύνεται, και η κινητική ενέργεια μετατρέπεται σε



Σχήμα 2.9 Δομή και κύριες συνιστώσες σφονδύλου [11]

ηλεκτρική, η οποία και εγχέεται μέσω κατάλληλου εξοπλισμού ηλεκτρονικών ισχύος στο δίκτυο.

Μερικά από τα βασικά πλεονεκτήματα της αποθήκευσης ενέργειας με σφόνδυλο είναι η ταχεία απόκριση (milliseconds), οι ελάχιστες απαιτήσεις για συντήρηση, η μεγάλη διάρκεια ζωής (ορισμένοι σφόνδυλοι είναι ικανοί για πάνω από 100.000 πλήρεις κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης), η υψηλή ενεργειακή απόδοση, η υψηλή πυκνότητα ισχύος και φυσικά το σχεδόν αμελητέο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Τα χαρακτηριστικά αυτά το καθιστούν τα

συστήματα FESS ιδιαίτερα κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτείται η ταχεία εκφόρτιση ενέργειας και για εφαρμογές διασφάλισης ποιότητας ισχύος (ρύθμισης τάσης και συχνότητας) για την αντιστάθμιση γρήγορων διακυμάνσεων της παραγωγής των ΑΠΕ.

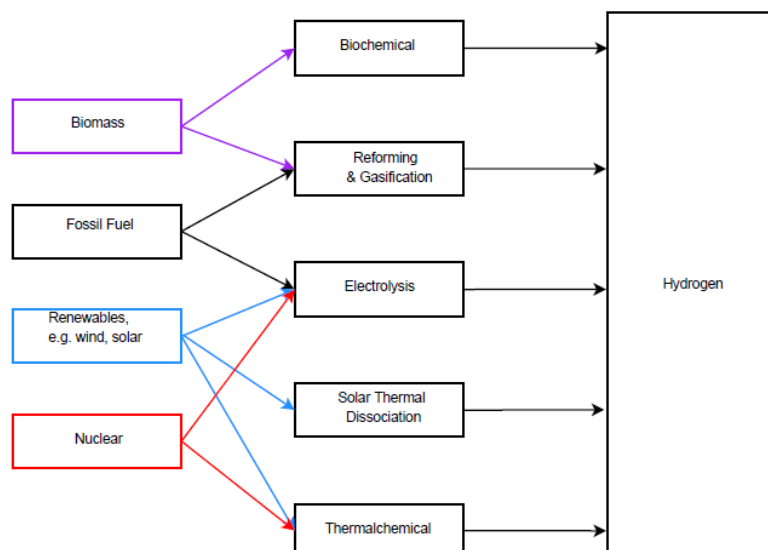
Η πιο συνήθης εφαρμογή των σφονδύλων στην αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας είναι τα συστήματα αδιάλειπτης παροχής ηλεκτρικής ενέργειας (Uninterrupted Power Supply – UPS) σε υποδομές όπως κέντρα δεδομένων (Datacenters) και νοσοκομεία. Αρκετά συχνή είναι η χρήση του και για τη ρύθμιση συχνότητας δικτύου [21]. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιείται στην τομέα τους αεροδιαστημικής για τον έλεγχο του υψομέτρου καθώς και στον τομέα της ηλεκτροκίνησης ως συνιστώσα της αναγεννητικής πέδησης των ηλεκτροκίνητων και υβριδικών οχημάτων.

2.1.3 Χημικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας

2.1.3.1 Υδρογόνο (Hydrogen Energy Storage -HES)

Το υδρογόνο, το απλούστερο στοιχείο που βρίσκεται στη μεγαλύτερη αφθονία στη Γη, πρόκειται να διαδραματίσει πρωταγωνιστικό στην κάλυψη της ανάγκης για αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας την επόμενη δεκαετία. Αποτελεί φορέα ενέργειας και αποθήκευσης αυτής και όχι πηγή καθαρής ενέργειας επειδή για να μπορεί να αξιοποιηθεί καθ' αυτόν τον τρόπο, δεδομένου ότι το υδρογόνο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, πρέπει να πραγματοποιηθεί μια διαδικασία παραγωγής του.

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου. Μια από τις πιο κοινές μεθόδους είναι η αναμόρφωση μεθανίου όπου το μεθάνιο (CH_4) αντιδρά με υδρατμούς (H_2O) σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($700\text{--}1,000^\circ\text{C}$) παρουσία ενός καταλύτη για την παραγωγή υδρογόνου (H_2), μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2).

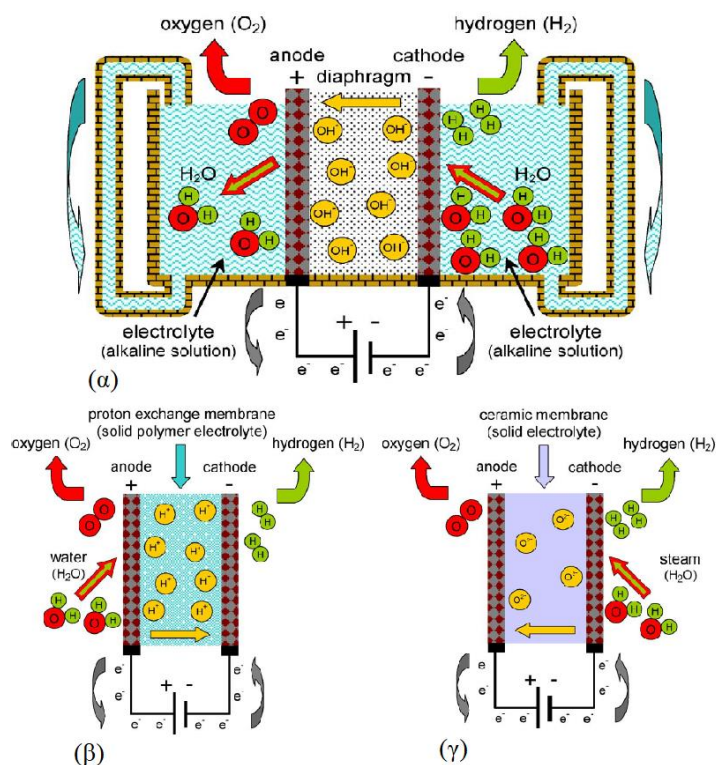


Σχήμα 2.10 Κύριοι τρόποι παραγωγής H_2 [22]

Για τους σκοπούς απορρόφησης και αποθήκευσης της περίσσειας ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από σταθμούς ΑΠΕ, έχει μελετηθεί πως η μέθοδος παραγωγής υδρογόνου με τα περισσότερα πλεονεκτήματα είναι αυτή της ηλεκτρόλυσης του νερού. [23] Η ηλεκτρόλυση του νερού έχει χαρακτηριστεί επίσης ως μια από τις πιο καθαρές και βιώσιμες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου, ειδικά όταν η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Κατά την ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται ένα υδατικό διάλυμα που παρέχει ελεύθερα κινούμενα ιόντα, ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος μαζί με την παροχή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος προκαλεί τη διάσπαση του νερού στα βασικά του στοιχεία του, το υδρογόνο (H_2) και το οξυγόνο (O_2). Από την χημική αυτή αντίδραση εκλύεται και διαχέεται στην ατμόσφαιρα οξυγόνο και το υδρογόνο αποθηκεύεται έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελλοντική χρήση. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι τύποι ηλεκτρολυτών για την ηλεκτρόλυση του νερού είναι οι τρεις κάτωθι:

- Αλκαλικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης (π.χ., KOH ή NaOH)
- Πολυμερικές μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)
- Στερεά οξείδια (SOE)



Σχήμα 2.11. Σχηματική απεικόνιση αρχής λειτουργίας ενός κελιού ηλεκτρόλυσης (α) με αλκαλικό ηλεκτρολύτη (β) με ηλεκτρολύτη μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και (γ) με ηλεκτρολύτη Στερεού Οξειδίου (SOE) [24]

Συγκεκριμένα, το υδρογόνο αποθηκεύεται υπό τη μορφή συμπιεσμένου αερίου ή υγροποιημένου υδρογόνου σε δεξαμενές υψηλής πίεσης και κρυογενικές δεξαμενές σε θερμοκρασίες κάτω των $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα. Με την δεύτερη μέθοδο αποθήκευσης επιτυγχάνεται υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα του αποθηκευμένου υδρογόνου.

Κατά την αντίστροφη διαδικασία, αυτή της μετατροπής της αποθηκευμένης ενέργειας σε ηλεκτρική, το υδρογόνο τροφοδοτείται σε θερμικές μονάδες ή κυψέλες καυσίμου όπου και αντιδρά με το οξυγόνο με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας.

2.1.4 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας

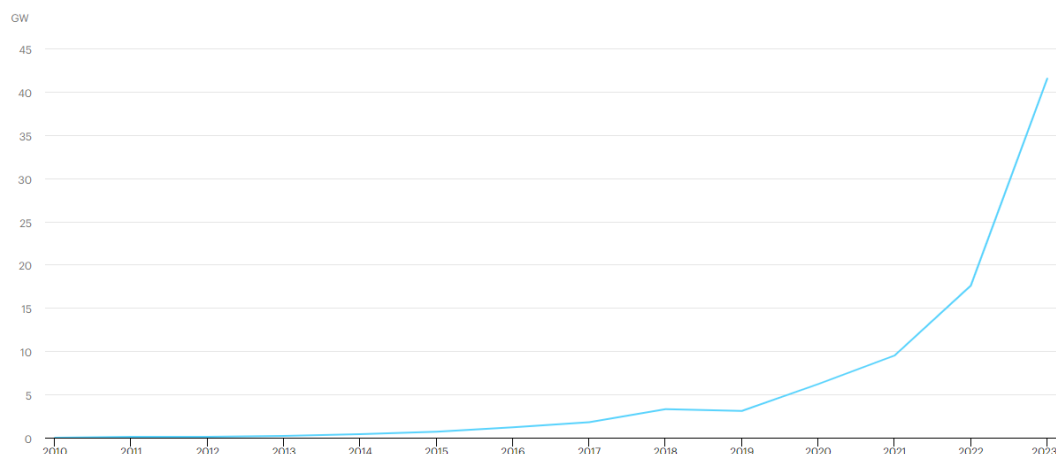
Η αποθήκευση ενέργειας με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι παγκοσμίως η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία αποθήκευσης. Διακρίνεται σε δύο κύριες κατηγορίες, στα συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση συσσωρευτών (battery energy storage systems – BESS) στα οποία τα φορτία αποθηκεύονται στα ηλεκτρόδια και στις μπαταρίες ροής (flow battery energy storage systems – FBES) στις οποίες τα φορτία συγκεντρώνονται πρώτα στο καύσιμο και στη συνέχεια τροφοδοτούνται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων [25].

Οι ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας αποτελούνται συνήθως από δύο ηλεκτρόδια: την άνοδο και την κάθοδο. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση, ενώ η κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή. Τα ηλεκτρόδια αυτά κατασκευάζονται από υλικά υψηλής ηλεκτρικής

αγωγιμότητας, όπως μέταλλα ή άνθρακα, και επικαλύπτονται με κατάλληλες χημικές ουσίες. Και τα δύο ηλεκτρόδια βυθίζονται σε ένα ηλεκτρολύτη, ο οποίος λειτουργεί ως αγωγός ιόντων μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι είτε υγρό είτε γέλη που περιέχει κατάλληλα άλατα ή οξέα. Χάρη στον ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται η μετακίνηση των ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, η οποία είναι απαραίτητη για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Επιπλέον, οι συσκευές ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας περιλαμβάνουν έναν διαχωριστή που αποτρέπει την άμεση επαφή των ηλεκτροδίων, αποφεύγοντας έτσι το σχηματισμό βραχυκυκλώματος. Ο διαχωριστής πρέπει να είναι διαπερατός από ιόντα για να επιτρέπει τη ροή του φορτίου μεταξύ των ηλεκτροδίων, διατηρώντας παράλληλα τη μόνωση σε ηλεκτρικό επίπεδο [26]. Η βασική αρχή λειτουργίας των ηλεκτροχημικών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας βασίζεται στις χημικές αντιδράσεις μεταξύ του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων που βρίσκονται βυθισμένα εντός αυτού και έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία ελλείματος ηλεκτρονίων στο ένα ηλεκτρόδιο και αντιστοίχως περίσσειας στο άλλο, και κατά συνέπεια την δημιουργία διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού.

2.1.4.1 Συσσωρευτές

Η αποθήκευση ενέργειας με χρήση συσσωρευτών (μπαταρίες) ήταν η ταχύτερα αναπτυσσόμενη εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία ενέργειας το 2023 παρουσιάζοντας υπερδιπλάσια ανάπτυξη σε σχέση με το προηγούμενο έτος, όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα. Σημαντική ανάπτυξη σημείωσε στον τομέα των συστημάτων ηλεκτρικής ισχύος και συγκεκριμένα στους σταθμούς αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας μεγάλης κλίμακας, σταθμούς αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας πίσω από τον μετρητή, συστήματα μικροδικτύων και οικιακά φωτοβολταϊκά συστήματα. Αναλυτικότερα, κατά το 2023 προστέθηκαν συνολικά 42GW ισχύος συστημάτων αποθήκευσης με χρήση συσσωρευτών σε παγκόσμιο επίπεδο [27], ισχύς διπλάσια από αυτή του 2022. Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως η ανάπτυξη συσσωρευτών για ηλεκτρικά οχήματα (EVs) αυξήθηκε κατά 40% το 2023, με 14 εκατομμύρια νέα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, αντιπροσωπεύοντας τη συντριπτική πλειοψηφία των μπαταριών που χρησιμοποιούνται στον τομέα της ενέργειας.



Σχήμα 2.12 Συνολική παγκόσμια ισχύς συσσωρευτών που προστέθηκε σε ετήσιο επίπεδο κατά τα έτη 2010-2023 [27]

2.1.4.2 Συσσωρευτές Ιόντων Μολύβδου-Οξέος (Lead-Acid Battery)

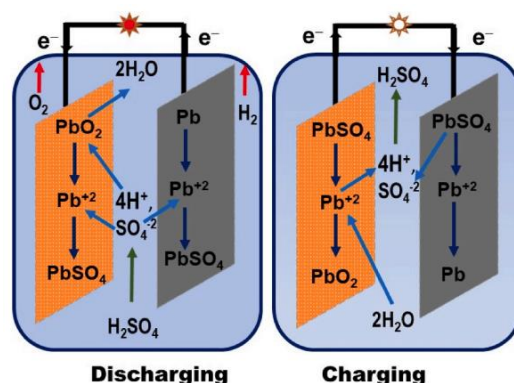
Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος είναι ο πιο ευρέως διαδομένος και ο παλαιότερος τύπος μπαταριών στον κόσμο, καθώς η χρήση τους χρονολογείται από το 1890. Ειδικότερα, οι σημερινές μπαταρίες μολύβδου-οξέος που συναντώνται σε ένα πλήθος καθημερινών εφαρμογών, εφευρέθηκαν το 1869 από τον Γάλλο φυσικό Gaston Planté [28]. Στη συγκεκριμένη τεχνολογία μπαταριών, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα αραιό υδατικό διάλυμα θειικού οξέος H_2SO_4 με συγκέντρωση ύψους 37.5%, ενώ το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) αποτελείται από λεπτά διαιρεμένο μόλυβδο Pb και το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) από πορώδες διοξείδιο του μολύβδου, PbO_2 [26, 29].

Η ολική αντίδραση κατά την εκφόρτιση μίας μπαταρίας μολύβδου-οξέος εκφράζεται από την εξίσωση:



Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος διακρίνονται γενικά σε δύο κύριους τύπους: τις πλημμυρισμένες και τις ρυθμιζόμενες/σφραγισμένες με βαλβίδα (Valve Regulated Lead Acid-VRLA/Seal Lead Acid-SLA). Οι πλημμυρισμένες μπαταρίες περιέχουν σημαντική περίσσεια υδατικού διαλύματος ηλεκτρολύτη θειικού οξέος και συνεπώς ένα μη επιθυμητό χαρακτηριστικό τους είναι οι διαρροές και οι απώλειες διαλύματος του ηλεκτρολύτη [26]. Επίσης, μπορούν εύκολα να μετακινηθούν σε χωρίσματα κυψελών, απαιτώντας συχνή περιοδική συντήρηση, και παράγουν διαβρωτικό νέφος. Οι μπαταρίες VRLA είναι σφραγισμένες με βαλβίδα ρύθμισης της πίεσης η οποία δεν επιτρέπει την είσοδο του αέρα στα κελιά της μπαταρίας.

Τα κύρια πλεονεκτήματα των μπαταριών VRLA, είτε τύπου απορροφητικού υαλοβάμβακα (AGM), είτε τύπου gel, βασίζονται στον κύκλο επανασύνδεσης οξυγόνου. Είναι κλειστού τύπου (encapsulated), με αποτέλεσμα να μην χρειάζονται συντήρηση και να επιτρέπουν εξατομικευμένο σχεδιασμό. Ένα πιθανό μειονέκτημα μιας σφραγισμένης μπαταρίας μολύβδου-οξέος είναι ότι λόγω της αδυναμίας συντήρησης, ενδέχεται να μην αποδίδει εξίσου καλά [29].

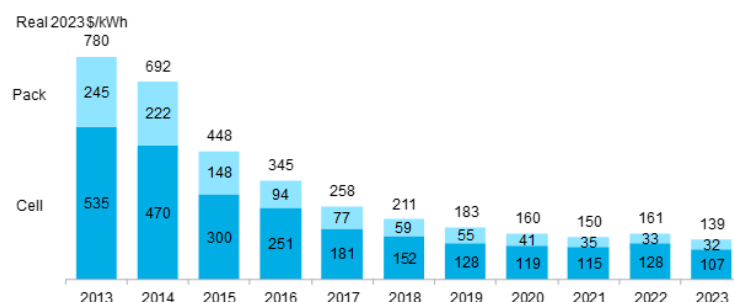


Σχήμα 2.13 Σχηματική Απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας της κυψέλης συσσωρευτή μολύβδου-οξέος κατά την εκφόρτιση (Discharging) και την φόρτιση (Charging) [30]

Οι κυριότερες εφαρμογές είναι η SLI (εκκίνηση-φως-ανάφλεξη) αυτοκινήτων, η αδιάλειπτη παροχή ενέργειας (UPS), ο ηλιακός φωτισμός δρόμων, τα συστήματα για τα περονοφόρα ανυψωτικά και για τα αμαξίδια γκολφ. [29] Ωστόσο, αν και οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος έχουν μια ευρεία γκάμα εφαρμογών σε μια εξειδικευμένη αγορά που υποστηρίζεται από μια εδραιωμένη και ώριμη αλυσίδα εφοδιασμού, εντούτοις δεν είναι κατάλληλες για εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας μεγάλης κλίμακας λόγω των περιορισμένων κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης, της μικρής ενεργειακής πυκνότητας και της γρήγορης αποφόρτισης που παρουσιάζουν. Επιπροσθέτως, καθώς ο μόλυβδος είναι τοξική χημική ουσία, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της συγκεκριμένης τεχνολογίας παραμένει υψηλό παρότι έχουν σημειωθεί σημαντικές βελτιώσεις χάρη σε υψηλότερα ποσοστά ανακύκλωσης των υλικών τους.

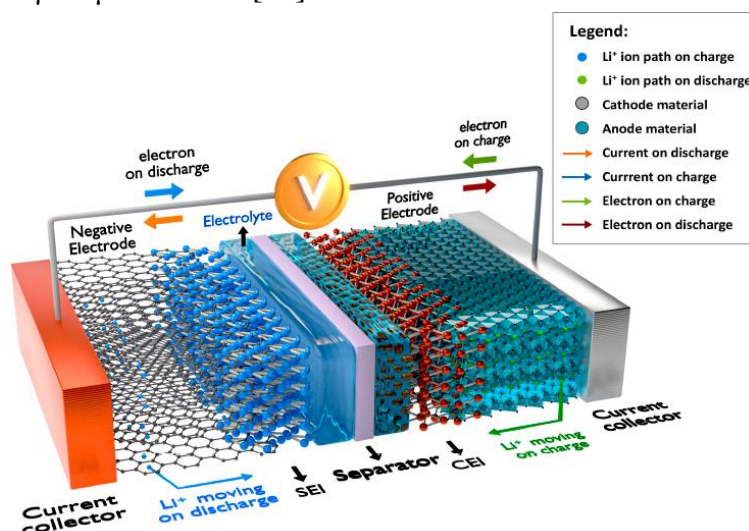
2.1.4.3 Συσσωρευτές Ιόντων Λιθίου (Li-ion)

Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου (Li-ion) αποτελούν την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Χάρη στο πολύ χαμηλό ατομικό βάρος του λιθίου (το τρίτο ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα και το πιο ελαφρύ γνωστό μέταλλο), στο ιδιαίτερα αρνητικό δυναμικό οξειδοαναγωγής του λιθίου και στη χρήση μη υδαρούς ηλεκτρολύτη που εξασφαλίζει υψηλή τάση λειτουργίας, οι συσσωρευτές λιθίου διακρίνονται από την υψηλότερη ογκομετρική και βαρυμετρική ενεργειακή πυκνότητα στην τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων μπαταριών [31]. Αποτελούν την τεχνολογία συσσωρευτών που χρησιμοποιεί σήμερα η πλειοψηφία των κατασκευαστών των εμπορικότερων ηλεκτροκίνητων οχημάτων καθώς και σχεδόν όλοι οι κατασκευαστές συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας για εφαρμογές μικρής έως μεγάλης κλίμακας. Μάλιστα, η ραγδαία πτώση της τιμής του λιθίου που έχει σημειωθεί από το 2010 έως σήμερα και η οποία ξεπέρασε το ποσοστό ύψους 90%, με ιδιαίτερα δραματική πτώση να παρατηρείται και κατά το πρόσφατο έτος του 2024, καθώς και η ιδιαίτερα σημαντική βελτίωση των χαρακτηριστικών απόδοσής του, αποτέλεσμα της σημαντικής ερευνητικής δραστηριότητας των τελευταίων δύο δεκαετιών, έχουν συντελέσει ολότελα στην κυριαρχία του λιθίου στη βιομηχανία των συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση συσσωρευτών.



Σχήμα 2.14. Σταθμισμένο κατά όγκο μέσο κόστος (\$/kWh) μιας κυψέλης (cell) συσσωρευτή ιόντων λιθίου και ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου (pack) κατά την περίοδο 2013-2023 [32]

Συνολικά, τα τελευταία πέντε χρόνια, πάνω από 2,000GWh ενεργειακής χωρητικότητας συσσωρευτών ιόντων λιθίου έχουν προστεθεί στην παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ, οι οποίες αξιοποιούνται για τροφοδοσία πάνω από 40 εκατομμυρίων ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων και χιλιάδων έργων αποθήκευσης ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο [27].



Σχήμα 2.15 Σχηματική Απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας της κυψέλης συσσωρευτή ιόντων λιθίου κατά την εκφόρτιση (Discharging) και την φόρτιση (Charging) [19]

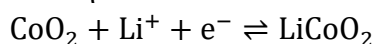
Ένας συσσωρευτής ιόντων λιθίου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (την άνοδο και την κάθοδο), τον ηλεκτρολύτη, τον διαχωριστή και τους συλλέκτες ρεύματος. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο συνιστά την άνοδο και συνήθως κατασκευάζεται από γραφίτη. Κάθοδος ονομάζεται το θετικό ηλεκτρόδιο το οποίο κατασκευάζεται συνήθως από κάποιο οξείδιο μετάλλου-λιθίου, π.χ. από οξείδιο κοβαλτίου-λιθίου (LiCoO_2), οξείδιο μαγγανίου-λιθίου ("LMO", LiMn_2O_4), το οποίο οξειδώνεται με την απομάκρυνση του λιθίου. Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί το μέσο διέλευσης των ιόντων λιθίου για την μεταφορά τους από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο ανάλογα την κατάσταση λειτουργίας. Χαρακτηρίζεται από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και ηλεκτρονική μόνωση και συνήθως αποτελείται από άλας λιθίου διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη, με δημοφιλέστερο το εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6) με ανθρακικό αιθυλένιο ανθρακικού διμεθυλεστέρα [33]. Ο διαχωριστής είναι η μεμβράνη που βρίσκεται εντός του ηλεκτρολύτη και η οποία διαχωρίζει την άνοδο από την κάθοδο, αποτρέποντας

καθ' αυτόν τον τρόπο το βραχυκύκλωμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων χωρίς όμως να παρεμποδίζει την μετακίνηση των ιόντων λιθίου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Κατά την διάρκεια της φόρτισης ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου, πραγματοποιείται η μεταφορά ιόντων λιθίου και ηλεκτρονίων, μέσω δύο ανεξάρτητων διαδρομών, από το αρνητικό ηλεκτρόδιο, την άνοδο, στο θετικό ηλεκτρόδιο, την κάθοδο. Η αντίστροφη διαδικασία πραγματοποιείται κατά την εκφόρτιση.

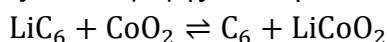
Αναλυτικότερα, από ηλεκτροχημική σκοπιά, κατά την εκφόρτιση μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου με κάθοδο από οξείδιο του κοβαλτίου-λιθίου (LiCoO_2), πραγματοποιείται η οξείδωση του λιθίου το οποίο βρίσκεται στην άνοδο μέσω της ακόλουθης χημικής αντίδρασης:



Τα ιόντα λιθίου που έχουν δημιουργηθεί μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο όπου ενσωματώνονται στο οξείδιο του λιθίου-κοβαλτίου μέσω της ακόλουθης αντίδρασης αναγωγής, με την οποία μειώνεται ο βαθμός οξείδωσης του κοβαλτίου από την κατάσταση +4 στην κατάσταση +3:



Η συνολική αντίδραση της οξειδοαναγωγής είναι η ακόλουθη:

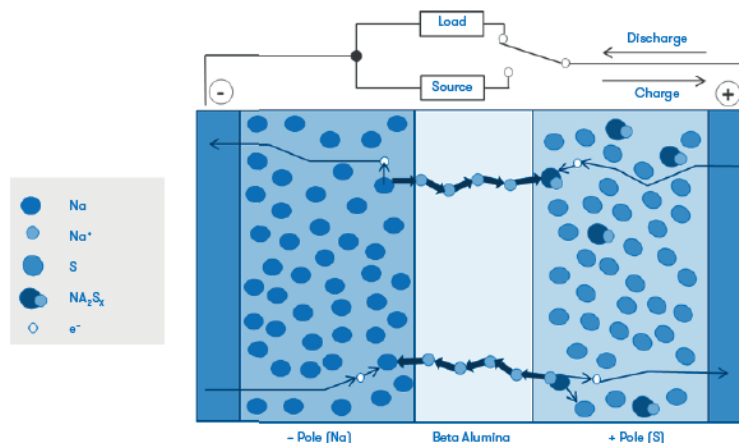


2.1.4.4 Συσσωρευτές Θείου-Νατρίου (NaS Battery)

Οι μπαταρίες θείου-νατρίου (NaS) αποτελούν μπαταρίες υψηλής θερμοκρασίας τηγμένου άλατος οι οποίες πρωτοεμφανίστηκαν το 1966 ως προϊόν έρευνας και ανάπτυξης της αυτοκινητοβιομηχανίας Ford Motor Company για εφαρμογή στα οχήματα της. Ωστόσο, στη συνέχεια διαπιστώθηκε πως οι μπαταρίες θείου-νατρίου, διαθέτουν χαρακτηριστικά που τις καθιστούν καταλληλότερες για μεγαλύτερης κλίμακας εφαρμογές και σήμερα αποτελούν μια από τις ωριμότερες τεχνολογίες αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας μακράς διάρκειας. Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά αυτά είναι το πολύ χαμηλό degradation rate ανά έτος, η σχετικά υψηλή ενεργειακή απόδοση της τάξεως του 85%, η μεγάλη διάρκεια εκφόρτισης που μπορεί να φτάσει έως και τις 7 ώρες, ο υψηλός αριθμός κύκλων ζωής ο οποίος φθάνει τους 7,300 κύκλους και ο οποίος επί της ουσίας μεταφράζεται σε διάρκεια ζωής 20 ετών [34] για λειτουργία ενός κύκλου την ημέρα, η ταχεία απόκριση της τάξεως του 1ms και το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών.

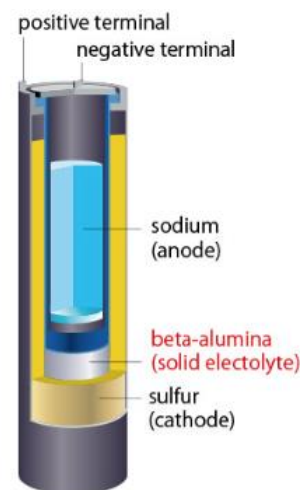
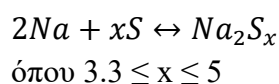
Η μπαταρία νατρίου-θείου (NaS) υποβάλλεται σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ του αρνητικού ηλεκτροδίου νατρίου και του θετικού ηλεκτροδίου θείου για να σχηματίσει πολυσουλφίδια νατρίου [35]. Αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως γύρω στους 300°C - 350°C , και επιτρέπει την αποθήκευση και την απελευθέρωση ενέργειας μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αναλυτικότερα, η μπαταρία νατρίου-θείου αποτελείται από την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο) η οποία συνιστάται από τηγμένο θείο (S), την άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) η οποία συνιστάται από το τηγμένο νάτριο (Na) και τον ηλεκτρολύτη στερεάς μεμβράνης ο οποίος παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο και ο οποίος κατά βάση

αποτελείται από ένα σκληρό κεραμικό υλικό, το οξείδιο του αργιλίου, που ονομάζεται β-αλουμίνα ή βήτα-αλουμίνα (Al_2O_3). Μέσω του κεραμικού ηλεκτρολύτη επιτρέπεται αποκλειστικά η διέλευση ιόντων νατρίου αποτρέποντας καθ' αυτόν τον τρόπο την αυτοεκφόρτιση της μπαταρίας NaS μέσω της μεταφοράς των ηλεκτρονίων στην κάθοδο.



Σχήμα 2.16 Σχηματική Απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας της κυψέλης συσσωρευτή θείου-νατρίου (NaS) [9]

Κατά την εκφόρτιση, το τηγμένο νάτριο οξειδώνεται στη αλληλεπίδραση του με τα τριοξείδια του αλουμινίου σχηματίζοντας κατιόντα νατρίου Na^+ , τα οποία μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη, και ηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Τα ιόντα νατρίου που φθάνουν στην άνοδο, αλληλοεπιδρούν με το θείο το οποίο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που φθάνουν από το εξωτερικό κύκλωμα και έτσι σχηματίζονται τα πολυσουλφίδια νατρίου Na_2S_x . Καθώς πραγματοποιείται η εκφόρτιση, το επίπεδο του νατρίου μειώνεται στην άνοδο. Κατά την φόρτιση, οι χημικές αυτές αντιδράσεις αντιστρέφονται. Είναι αξιοσημείωτο ότι η παραγόμενη από τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης θερμότητα είναι επαρκής για να διατηρηθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας χωρίς την χρήση εξωτερικού συστήματος θέρμανσης [36]. Η συνολική χημική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την φόρτιση-εκφόρτιση σε μιας μπαταρίας NaS είναι η ακόλουθη:



Σχήμα 2.17 Σχηματική απεικόνιση μιας κυψέλης θείου-νατρίου (NaS) [34]

Μια κυψέλη θείου-νατρίου έχει κυλινδρική μορφή και καλύπτεται από ένα χαλύβδινο περίβλημα με αντιδιαβρωτική προστασία χρωμίου και μολυβδαινίου και θερμική μόνωση. Το περίβλημα σφραγίζεται από την πάνω μεριά με αεροστεγές καπάκι αλουμίνιας. Επίσης, το περίβλημα επιτελεί και το ρόλο του συλλέκτη ρεύματος της καθόδου δεδομένου πως

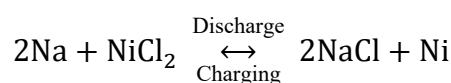
μέσα σε αυτό βρίσκεται το υγρό θείο. Στο Σχήμα 2.17 απεικονίζεται η διαμόρφωση μίας μπαταρίας θείου-νατρίου [34].

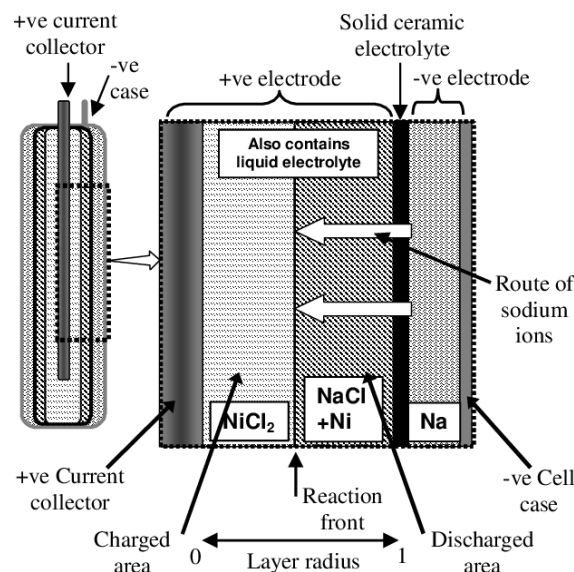
Η συμβατική μπαταρία NaS απαιτεί θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 350°C για να διατηρεί την υψηλή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και την τηγμένη κατάσταση των ηλεκτροδίων. Ως εκ τούτου, ένα μέρος της παραγόμενης ενέργειας πρέπει συνεχώς να καταναλώνεται για τη διατήρηση της θερμοκρασίας, γεγονός που μειώνει την συνολική απόδοσή της. Επιπλέον, σε περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης έχει καταστραφεί, τότε η επαφή της ανόδου με την κάθοδο έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση πυρκαγιάς ή ακόμα και σοβαρής έκρηξης. Συνεπώς, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας περιορίζει τις δυνατότητες εφαρμογής αυτών των συστημάτων και κατά συνέπεια η έρευνα των τελευταίων ετών έχει στραφεί στην ανάπτυξη μπαταριών NaS που λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου [36].

2.1.4.5 Συσσωρευτές Θείου-Χλωριούχου Νικελίου (Sodium Nickel Chloride Battery)

Στην οικογένεια των μπαταριών νατρίου, ανήκουν επίσης οι μπαταρίες θείου-χλωριούχου νικελίου (NaNiCl₂), επίσης γνωστές ως ZEBRA (Zero Emission Battery Research Activity). Η τεχνολογία νατρίου-νικελίου αναπτύχθηκε τη δεκαετία του '80 στη Νότιο Αφρική και στη Μεγάλη Βρετανία μέσω του ερευνητικού προγράμματος ZEBRA το οποίο είχε ως κύριο σκοπό την ανάπτυξη μπαταριών υψηλής απόδοσης για ηλεκτρικά οχήματα μηδενικών εκπομπών αέριων ρύπων [37]. Η τεχνολογία αυτή μπαταριών, όπως και οι μπαταρίες θείου-νατρίου από τις οποίες και προέρχεται, χρησιμοποιούν τηγμένο νάτριο (Na) ως άνοδο και β-αλουμίνα (β-Al₂O₃) ως στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη ο οποίος μονώνει ηλεκτρικά τα δύο ηλεκτρόδια της μπαταρίας, επιτρέποντας την σχεδόν ανεμπόδιστη διέλευση των ιόντων νατρίου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Το θετικό ηλεκτρόδιο, η κάθοδος, αποτελείται από πορώδες νικελίου και χλωρίου Ni/NiCl₂. Διαφοροποιείται από τις μπαταρίες θείου-νατρίου με την ύπαρξη ενός ακόμα ηλεκτρολύτη υγρής μορφής, του χλωρο-αλουμίνιου νατρίου NaAlCl₄, ο οποίος είναι απαραίτητος για την άμεση μεταφορά των ιόντων νατρίου από την κάθοδο στον κεραμικό ηλεκτρολύτη [38]. Το σημείο τήξης του άλατος αυτού, οι 157°C, είναι η ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας της μπαταρίας θείου-χλωριούχου νικελίου, ενώ η θερμοκρασία βέλτιστης λειτουργίας κυμαίνεται στους 270-350°C. Απαιτείται συνεπώς εξωτερικό σύστημα θέρμανσης για να μπορεί να λειτουργεί.

Κατά την εκφόρτιση, τα ιόντα νατρίου, που μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο, αντιδρούν με το χλωριούχο νικέλιο και σχηματίζεται άλας (NaCl) και νικέλιο (Ni). Η αντίστροφη χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα κατά την φόρτιση του συσσωρευτή. Η συνολική χημική αντίδραση είναι η ακόλουθη:





Σχήμα 2.18 Σχηματική απεικόνιση συσσωρευτή θείου-χλωριούχου νικελίου [39]

Η ύπαρξη του δεύτερου ηλεκτρολύτη υγρού άλατος καθιστά τις μπαταρίες νατρίου-χλωριούχου νικελίου από τις πιο ασφαλείς χάρη στην μείωση των εξώθερμων χημικών αντιδράσεων που εξασφαλίζει κατά συνέπεια από τις πιο κατάλληλες για χρήση σε συστήματα αποθήκευσης μεγάλης κλίμακας τόσο συμβατικών όσο και βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Τα μειωμένα ποσοστά επικινδυνότητας κατά την λειτουργία τους επιβεβαιώνονται από πλήθος διενεργηθέντων ελέγχων σε εν λειτουργία συστήματα αποθήκευσης κατά τα τελευταία πλέον 15 έτη.

2.1.4.6 Συσσωρευτές Ιόντων Λιθίου Στερεάς Κατάστασης (All-Solid-State LIBs)

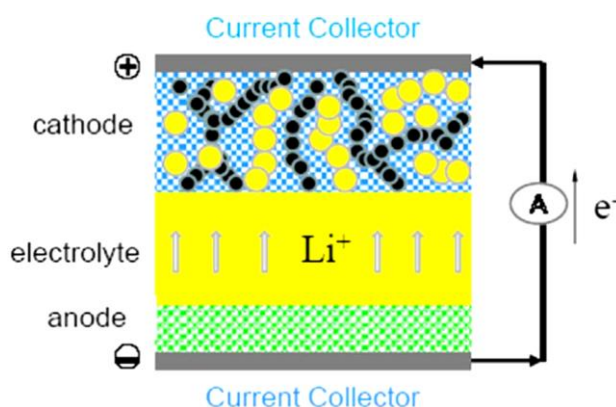
Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου στερεάς κατάστασης, all-solid-state lithium metal batteries στα αγγλικά (ASSLMBs), έχουν αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση των συμβατικών μπαταριών ιόντων λιθίου, προσφέροντας τη δυνατότητα για βελτιωμένη ασφάλεια, υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Η σύνθεση τους, η οποία χρησιμοποιεί στερεούς ηλεκτρολύτες αντί για υγρούς και δε χρησιμοποιεί οργανικό διαχωριστή και υγρές φάσεις των λοιπών υλικών [40], μειώνει σημαντικά τους κινδύνους που συνδέονται με διαρροές και την ευφλεκτότητα, καθιστώντας τες ιδιαίτερα ελκυστικές για εφαρμογές σε ηλεκτρικά οχήματα και συστήματα αποθήκευσης ενέργειας μεγάλης κλίμακας. Επιπλέον, η δομική ακεραιότητα των μπαταριών στερεάς κατάστασης επιτρέπει τον πιο συμπαγή σχεδιασμό τους, ο οποίος τους προσδίδει υψηλότερα επίπεδα ενεργειακής απόδοσης και λειτουργικής σταθερότητας, ιδιαίτερα σε εφαρμογές σε απαιτητικά περιβάλλοντα όπου οι συμβατικές μπαταρίες ενδέχεται να αποτύχουν λόγω προβλημάτων στα συστήματα θέρμανσης που χρησιμοποιούν.

Στις άνευ ανόδου (anode-free) ASSLMBs δεν υπάρχει ξεχωριστό υλικό που να επιτελεί το ρόλο της ανόδου αλλά το ίδιο το μέταλλο του λιθίου λειτουργεί και ως άνοδος [41]. Η αρχή λειτουργίας τους είναι παρόμοια με αυτή των LIBs. Κατά την φόρτιση, τα

κατιόντα λιθίου διαχωρίζονται από το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού της καθόδου και μεταφέρονται μέσω του ιοντικά αγωγίμου στερεού ηλεκτρολύτη στην πλευρά της ανόδου, στην οποία κατά την πρώτη φόρτιση υπάρχει μόνο ο συλλέκτης ρεύματος στην επιφάνεια του οποίου και προσροφώνται. Αναλυτικότερα, κατά την πρώτη φόρτιση, σχηματίζεται και η άνοδος, η οποία αποτελείται από μια στρώση λιθίου, καθώς τα ιόντα λιθίου εναποτίθενται στο μέταλλο του συλλέκτη. Παράλληλα, τα ηλεκτρόνια που έχουν απελευθερωθεί από την εξωτερική στοιβάδα του λιθίου, μεταφέρονται στην άνοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Η απουσία κάποιου υλικού στην άνοδο πέρα του ίδιου του συλλέκτη ρεύματος από λίθιο, μειώνει το χρόνο φόρτισης, δεδομένου ότι τα κατιόντα του λιθίου δεν χρειάζεται να διαχυθούν στο υλικό της ανόδου, και τους προσδίδει μεγαλύτερη ογκομετρική και βαρυμετρική ενεργειακή πυκνότητα. Συγκεκριμένα, μια από τις εταιρείες που πρωταγωνιστεί στην εισαγωγή των ASSLMBs στην μαζική αγορά έως το τέλος του 2024, η Quantum Scape Battery, Inc, υποστηρίζει πως η φόρτιση για DoD ίσο με 70% (10%-80%) μπορεί να πραγματοποιηθεί σε λιγότερο από 15 λεπτά [42], χαρακτηριστικό ιδιαίτερα σημαντικό για τα ηλεκτροκίνητα οχήματα. Συνολικά, μια ASSLMB μπαταρία αποτελείται από:

- Το συλλέκτη ρεύματος στην πλευρά της καθόδου
- Το υλικό της καθόδου (θετικό ηλεκτρόδιο) το οποίο κατασκευάζεται συνήθως από κάποιο οξείδιο μετάλλου-λιθίου
- Τον ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης μη οργανικού υλικού που λειτουργεί και ως ο διαχωριστής καθώς είναι μόνο ιοντικά αγωγίμος
- Την άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) η οποία κατασκευάζεται από κάποιο μέταλλο ικανό να υποδεχθεί ιόντα λιθίου, ιδανικά από καθαρό λίθιο. Στο σχεδιασμό anode-free η άνοδος σχηματίζεται κατά την πρώτη φόρτιση ως μια ζώνη λιθίου που εναποτίθεται στο συλλέκτη.
- Το συλλέκτη ρεύματος στην πλευρά της ανόδου

Όλες οι παραπάνω αναφερθείσες επιμέρους συνιστώσες μιας all solid state μπαταρίας απεικονίζονται και στο αμέσως ακόλουθο σχήμα.



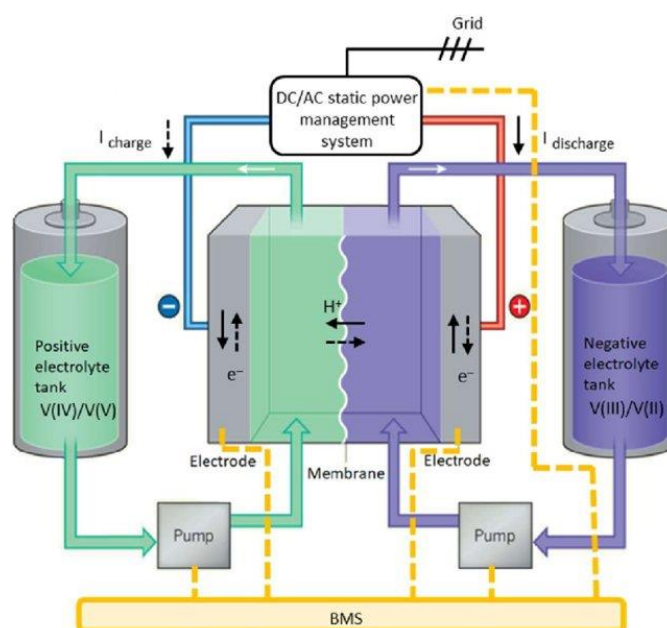
Σχήμα 2.19 Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση μιας All-Solid-State Lithium Ion Battery [43]

2.1.4.7 Μπαταρίες Ροής (Flow Batteries)

Οι μπαταρίες ροής (flow batteries) αποτελούν ένα είδος επαναφορτιζόμενων μπαταριών που βασίζονται σε ροή υγρών ηλεκτρολυτών για την αποθήκευση και απελευθέρωση ενέργειας. Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές μπαταρίες, όπου η αποθήκευση της ενέργειας γίνεται εντός των ηλεκτροδίων, στις μπαταρίες ροής οι ηλεκτρολύτες (ανόδου και καθόδου) αποθηκεύονται σε εξωτερικές δεξαμενές [44] και διοχετεύονται σε μια «κυψέλη» κατά τη διάρκεια της φόρτισης και εκφόρτισης με τη χρήση δύο εξωτερικών αντλιών.

Οι μπαταρίες ροής διακρίνονται σε διάφορους τύπους, με πιο κοινές τις μπαταρίες ροής οξειδοαναγωγής βαναδίου, Vanadium Redox Flow Battery ή VRFB όπως έχουν καθιερωθεί, στις οποίες χρησιμοποιούνται τα ιόντα βαναδίου ως φορείς φορτίου και στους δύο ηλεκτρολύτες, και τις μπαταρίες ροής ψευδαργύρου-βρωμίου (Zn-Br). Οι πρώτες, VRFB, είναι οι πιο γνωστές και οι μόνες που αναπτύσσονται εμπορικά.

Η βασική δομή μιας μπαταρίας ροής βαναδίου (VRFB) περιλαμβάνει δύο δεξαμενές υγρού βαναδίου, μία για τον θετικό ηλεκτρολύτη (καθολύτη) και μία για τον αρνητικό ηλεκτρολύτη (ανολύτη), μια δεξαμενή που συνιστά την ηλεκτροχημική κυψέλη, η οποία περιλαμβάνει τα ηλεκτρόδια και έναν διαχωριστή (separator) από λεπτή πορώδη μεμβράνη που επιτρέπει τη διέλευση μόνο των ιόντων, και από τις αντλίες για την κυκλοφορία των υγρών. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας, οι ηλεκτρολύτες αντλούνται στην κυψέλη, όπου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Πιο συγκεκριμένα, οι ηλεκτρολύτες οξειδώνονται και ανάγονται χημικά μετατρέποντας την ηλεκτρική σε χημική ενέργεια και αντίστροφα.



Σχήμα 2.20 Σχηματική αναπαράσταση της δομής μιας μπαταρίας ροής VRFB [45]

Η οξείδωση του ενός ηλεκτρολύτη στο ένα ηλεκτρόδιο αποβάλλει ηλεκτρόνια από τα ιόντα του, ενώ η αναγωγή του άλλου ηλεκτρολύτη στο άλλο ηλεκτρόδιο τα

επανασυνδέει. Τα ιόντα μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο και αντιστρόφως μέσω ενός στερεού ηλεκτρολύτη που είναι μη διαπερατός από ηλεκτρόνια, έτσι ώστε αυτά να εξαναγκάζονται να μετακινούνται μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος.

Οι μπαταρίες VRFB παρουσιάζουν πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως:

- ο μεγάλος αριθμός κύκλων ζωής άνω των 20,00 [46]
- η ευελιξία στην διαστασιολόγηση συγκεκριμένης επιθυμητής ενεργειακής χωρητικότητας και ισχύος λειτουργίας (π.χ. για περισσότερη ενέργεια απλώς επιλέγονται μεγαλύτερες δεξαμενές),
- η δυνατότητα πλήρους εκφόρτισης (λειτουργία υπό υψηλά επίπεδα DoD) χωρίς να υποστούν φθορά [47], σε αντίθεση με άλλες συμβατικές μπαταρίες που δεν μπορούν να λειτουργούν σε τέτοια βάθη εκφόρτισης χωρίς να υποστούν σημαντική υποβάθμιση,
- και η απουσία του φαινομένου της αυτό-εκφόρτισης σε περιόδους αναμονής καθώς ως ήλεκτρο-ενεργό στοιχείο χρησιμοποιείται ένα μόνο υλικό, το βανάδιο.

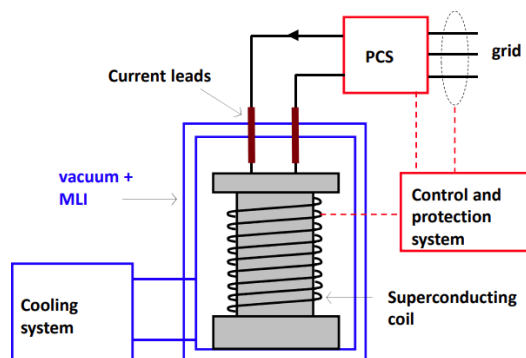
Εντούτοις, αντιμετωπίζουν ακόμα αρκετές προκλήσεις που σχετίζονται με:

- τον μέτριο βαθμό απόδοσης πλήρους κύκλου (RTE) της τάξεως του 70-80% [48] [44], σε αντιπαράβολή με αυτόν των μπαταριών ιόντων λιθίου ο οποίος ξεπερνά πλέον το 90%, εξαιτίας κυρίως της χαμηλής απόδοσης των αντλιών
- την χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα,
- το υψηλό κόστος των ηλεκτρολυτών και του εξοπλισμού,
- καθώς και την πολυπλοκότητα του συστήματος λόγω της ανάγκης αντλιών και σωληνώσεων.

2.1.5 Ηλεκτρικές Μέθοδοι Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας

2.1.5.1 Υπεραγώγιμη Μαγνητική Αποθήκευση Ενέργειας (Superconducting Magnetic Energy Storage-SMES)

Η υπεραγώγιμη μαγνητική αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας πρόκειται για μια τεχνολογία αποθήκευσης εντάσεως ισχύος. Η βασική αρχή λειτουργίας των συστημάτων υπεραγώγιμης μαγνητικής αποθήκευσης ενέργειας (SMES) είναι η αποθήκευση ενέργειας με τη μορφή μαγνητικού πεδίου εντός ενός υπεραγώγιμου πηνίου. Τα συστήματα αυτά λειτουργούν σε κρυογενικές θερμοκρασίες προκειμένου να επιτυγχάνεται η υπεραγωγιμότητα του πηνίου. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, το ηλεκτρικό συνεχές ρεύμα διέρχεται μέσω του υπεραγώγιμου πηνίου και δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο, το οποίο αποθηκεύει την ενέργεια. Όταν υπάρχει ανάγκη για ενέργεια, το ρεύμα που ρέει στο πηνίο απελευθερώνεται στο δίκτυο, παρέχοντας συνεπώς άμεσα την αποθηκευμένη ηλεκτρική ισχύ του, αφού πρώτα πραγματοποιηθεί η αντιστροφή του ρεύματος από συνεχές σε εναλλασσόμενο μέσω του PCS που βρίσκεται στην έξοδο του πηνίου [49].

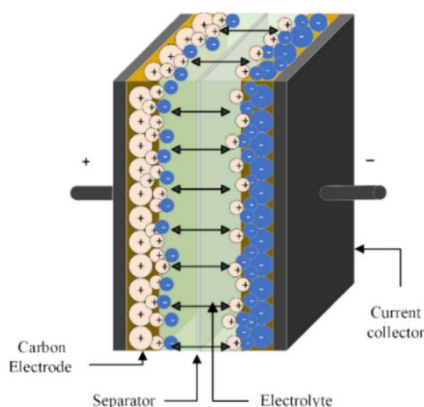


Σχήμα 2.21 Σχηματική απεικόνιση της βασικής δομής ενός SMES κρυογενικού συστήματος [50]

Καθώς πρόκειται για τεχνολογία αποθήκευσης εντάσεως ισχύος, έχουν πολύ υψηλή πυκνότητα ισχύος αλλά πολύ χαμηλή πυκνότητα ενέργειας και πολύ άμεσο χρόνο απόκρισης που διαρκεί ωστόσο για μικρό χρονικό διάστημα. Η ταχύτητα με την οποία μπορούν να αποδώσουν ενέργεια, καθιστά τα SMES ιδανικά για εφαρμογές όπου απαιτείται άμεση απόκριση, όπως σταθεροποίηση του δικτύου και αποτροπή βραχυπρόθεσμων διαταραχών τάσης. Παρουσιάζουν επίσης ιδιαίτερα υψηλό βαθμό απόδοσης πλήρους κύκλου ο οποίος κυμαίνεται στα επίπεδα του 95-98% [49] και μεγάλη διάρκεια ζωής και αξιοπιστίας και ελάχιστες ανάγκες συντήρησης καθώς δεν αποτελείται από κινούμενα μέρη. Το βασικότερο μειονέκτημά τους είναι το υψηλό κόστος λόγω του σύνθετου και εξειδικευμένου εξοπλισμού που τα συνιστά.

Κεφάλαιο 3. Υπερπυκνωτές (Supercapacitors)

Οι υπερπυκνωτές (Supercapacitors ή Ultracapacitors) είναι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλού στρώματος που προσφέρουν πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα συγκριτικά με τους συμβατικούς πυκνωτές, η οποία είναι της τάξεως αρκετών χιλιάδων Farads (kF). Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους είναι η πολύ μεγαλύτερη, σε σχέση με τις μπαταρίες, ένταση ρεύματος με την οποία μπορούν να λειτουργούν. Η αποθήκευση της ενέργειας γίνεται μέσω της ηλεκτροστατικής χωρητικότητας διπλού στρώματος (διεπι-



Σχήμα 3.1 Δομή ενός υπερπυκνωτή [69]

φάνειες ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίων) και μέσω της ηλεκτροχημικής ψευδοχωρητικότητας (pseudocapacitance). Βάσει του τρόπου που αποθηκεύουν ενέργεια διακρίνονται σε τρεις γενικούς τύπους υπερπυκνωτών, τους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος, τους ψευδοπυκνωτές (pseudocapacitors) και τους υδραίικους που αποτελούν ένα συνδυασμό των δύο παραπάνω. Σε αντίθεση με τους συμβατικούς πυκνωτές, οι υπερπυκνωτές δε χρησιμοποιούν το στερεό διηλεκτρικό μέσο, αλλά διαθέτουν έναν ηλεκτρολύτη (όπως πχ. KOH, H₂SO₄, Na₂CO₃) μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, διαφοροποίηση που συντελεί στην αύξηση της χωρητικότητας του υπερπυκνωτή. Χαρακτηριστικά, οι υπερπυκνωτές αποθηκεύουν 10 έως 100 φορές περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα μάζας (ή όγκου) από τους παραδοσιακούς πυκνωτές και μπορούν να λειτουργούν σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών (-40°C έως 70°C) [51]. Σημαντικό πλεονέκτημα των υπερπυκνωτών αποτελεί και ο μεγάλος αριθμός, ακόμα και εκατομμυρίων, πλήρων κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης που υποστηρίζουν. Ωστόσο, σε σχέση με τους συμβατικούς πυκνωτές παρουσιάζουν πολύ μικρότερη πυκνότητα ενέργειας, μεγάλο βαθμό αυτό-εκφόρτισης (self-discharge rate) και ορισμένους λειτουργικούς περιορισμούς ως προς το εύρος των τάσεων λειτουργίας. Η ενεργειακή πυκνότητα ενός υπερπυκνωτή εξαρτάται από τη χωρητικότητα και την τάση- αν αυξηθεί μία από τις δύο ή και οι δύο, η ενεργειακή πυκνότητα θα βελτιωθεί. Στην ακόλουθη εξίσωση έχουμε την ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί σε έναν υπερπυκνωτή (E), την ειδική χωρητικότητα (C), την πυκνότητα φορτίου (Q) και την τάση (V):

$$E = \frac{CV^2}{2} = \frac{QV}{2}$$

Η πυκνότητα ενός υπερπυκνωτή ορίζει την ταχύτητα φόρτισης-εκφόρτισης αυτού και εξαρτάται από την τάση και την ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση σειράς (R_s). Η τελευταία πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα προκειμένου να εξασφαλίζεται υψηλή πυκνότητα ισχύος. Ακολουθεί η εξίσωση της ισχύος (P) λειτουργίας του:

$$P = \frac{V^2}{4R_s}$$

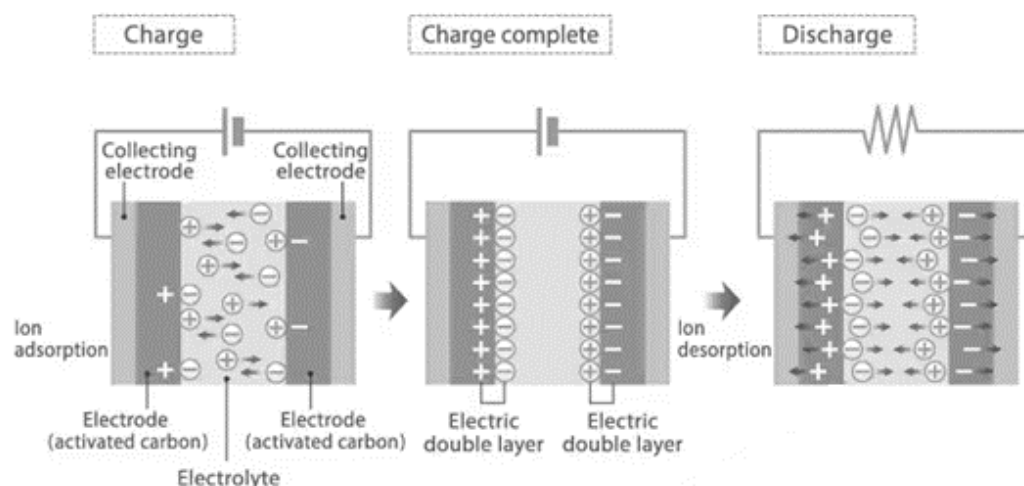
3.1 Ταξινόμηση Υπερπυκνωτών

3.1.1 Ηλεκτροχημικοί Πυκνωτές Διπλού Στρώματος (Electrochemical double layer capacitors – EDLCs)

Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλού στρώματος, στα αγγλικά Electrochemical Double Layer Capacitors (EDLCs), αποτελούν την μοναδική αμιγώς ηλεκτρική μέθοδο αποθήκευσης ενέργειας που βασίζεται μόνο στο διαχωρισμό φορτίων από ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία διαχωρίζονται από έναν ιοντικά αγωγίμο διαχωριστή και από τον ηλεκτρολύτη μέσα στον οποίο είναι εμποτισμένα τα παραπάνω. Ο ηλεκτρισμός αποθηκεύεται και διοχετεύεται με την προσρόφηση και την εκρόφηση ιόντων πάνω στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Πιο συγκεκριμένα, στην διάταξη του EDLC, τα αντίθετα φορτία εντός του ηλεκτρολύτη διαστρώνονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και διαχωρίζονται με μια ατομική απόσταση, παρόμοια με την διάταξη ενός συμβατικού πυκνωτή δύο πλακών [52].

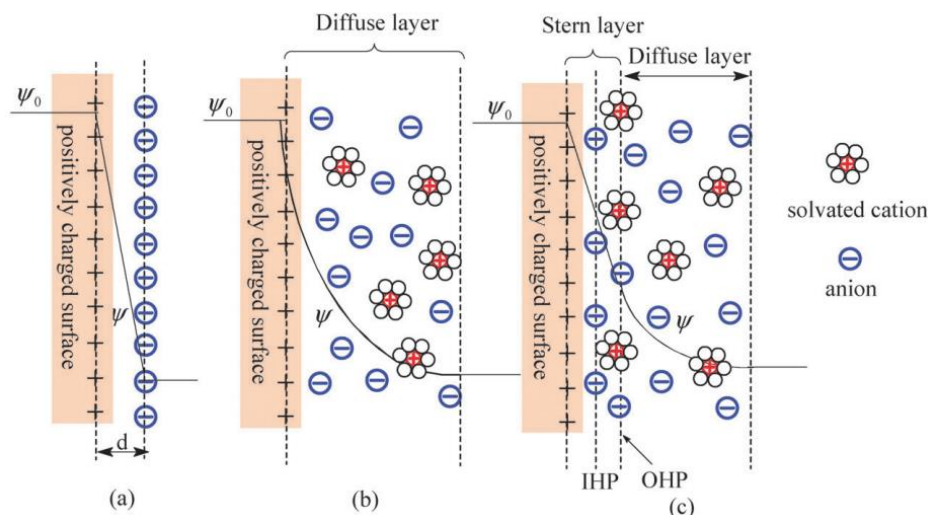
Τα ηλεκτρόδια, οι πλάκες του υπερπυκνωτή, κατασκευάζονται από πορώδη υλικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας, τα τελευταία χρόνια συνήθως ενεργό άνθρακα, ώστε να είναι ικανά να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες φορτίων. Ο διαχωριστής είναι ιοντικά αγωγίμος αλλά ηλεκτρικά μονωτής έτσι ώστε μεταξύ των δύο πλακών (ηλεκτροδίων) του υπερπυκνωτή να μπορούν να κινούνται τα ιόντα του ηλεκτρολύτη αλλά όχι τα ηλεκτρόνια. Στους υπερπυκνωτές με οργανικό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται διαχωριστές από πολυμερή ή χάρτινες ίνες ενώ στους υπερπυκνωτές με υγρό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται διαχωριστές από κεραμικά υλικά ή ίνες υάλου (glass-fiber) [53].

Κατά την φόρτιση, οι EDLCs αποθηκεύουν ενέργεια σε δύο διπλά ηλεκτρικά στρώματα, τα λεγόμενα Helmholtz στρώματα, τα οποία δημιουργούνται στις διεπιφάνειες μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του αγωγίμου θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου του υπερπυκνωτή αντίστοιχα. Συνεπώς, η δομή ενός EDLC θα μπορούσε να παρομοιαστεί με την παράλληλη σύνδεση δύο συμβατικών πυκνωτών. Όταν ένας EDLC έχει φορτιστεί, τότε τα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν συσσωρευτεί στο θετικό ηλεκτρόδιο, την κάθοδο, έλκουν τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη και ταυτόχρονα η απουσία ηλεκτρονίων στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, την άνοδο, έλκει τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη μέχρι να επιτευχθεί η τοπική ισορροπία των φορτίων εντός του υπερπυκνωτή. Με τον παραπάνω τρόπο σχηματίζονται στις διεπιφάνειες ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου τα δύο διπλά στρώματα των αντίστροφων φορτίων κατά την φόρτιση και εκφόρτιση του EDLC, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση της δομής και της βασικής αρχής λειτουργίας ενός EDLC υπερπυκνωτή [54]

Ο μηχανισμός αποθήκευσης ενέργειας με τον οποίο λειτουργούν οι EDLCs αναπτύχθηκε αρχικά το 19^ο αιώνα από τον Helmholtz κατά την διάρκεια ερευνών για αντίθετα φορτία σε διεπιφάνειες κολλοειδών σωματιδίων [55]. Σύμφωνα με το Helmholtz μοντέλο [56], όταν ένας ηλεκτρικός αγωγός τοποθετείται εντός ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη, τότε λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων στην διεπιφάνεια αγωγού/ηλεκτρολύτη δημιουργείται ένα διπλό στρώμα φορτίων αντίθετης πολικότητας. Αργότερα, στις αρχές του 20^{ου} αιώνα το μοντέλο Helmholtz βελτιώθηκε από τους Gouy και Chapman οι οποίοι εισήγαγαν την έννοια του στρώματος διάχυσης (diffuse layer). Το στρώμα διάχυσης δημιουργείται λόγω της συσσώρευσης ιόντων κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 3.3 Διάγραμμα Μοντέλων του Ηλεκτρικού Διπλού Στρώματος (α) το Μοντέλο Helmholtz, (β) το Μοντέλο Gouy-Chapman και (γ) το Μοντέλο Stern που απεικονίζει το inner Helmholtz plane (IHP) και το outer Helmholtz plane (OHP) [55]

Ο Stern αργότερα συνδύασε και τα δύο μοντέλα Helmholtz και Gouy-Chapman λόγω της αποτυχίας των μοντέλων Helmholtz και Gouy-Chapman να λάβουν σωστά υπόψη διάφορους κρίσιμους παράγοντες. Το μοντέλο Helmholtz απέτυχε να λάβει υπόψη του τη διάχυση των ιόντων εντός του ηλεκτρολύτη και τις σχέσεις της διπολικής ροπής του

ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου. Το μοντέλο Stern [57] συνιστάται από δύο ζώνες κατανομής ιόντων: την εξωτερική ζώνη (στρώμα διάχυσης) και την εσωτερική ζώνη (στρώμα Stern ή συμπαγές στρώμα), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3. Το στρώμα Stern έχει δύο επίπεδα Helmholtz: το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP), που βρίσκεται πιο κοντά στο ηλεκτρόδιο και περνά μέσα από το κέντρο των ιόντων που προσροφώνται συγκεκριμένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP), το οποίο περνά μέσα από το κέντρο των διαλυμένων ιόντων. Τα δύο στρώματα του μοντέλου Stern ισοδυναμούν με δύο πυκνωτές σειράς με χωρητικότητες C_H και C_{diff} που αντιστοιχούν στη χωρητικότητα από το στρώμα Helmholtz και το στρώμα διάχυσης αντίστοιχα, ενώ η ισοδύναμη χωρητικότητα του ηλεκτροδίου, C_{dl} , υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}}$$

Η ηλεκτροχημική απόδοση του ηλεκτροδίου σε έναν EDLC διέπεται από το ηλεκτρικό πεδίο στο ενεργό υλικό, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη, τον διαλύτη που χρησιμοποιείται για τη διάλυση των ιόντων του ηλεκτρολύτη, καθώς και από τη χημική συγγένεια μεταξύ της επιφάνειας του ενεργού υλικού και των προσροφημένων ιόντων. [58]

Η χωρητικότητα του EDLC μπορεί να υπολογιστεί από την τυπική εξίσωση που αφορά ένα συμβατικό πυκνωτή παράλληλων πλακών [59] ως εξής:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

Όπου ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του ηλεκτρολύτη,

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} CV^{-1}m^{-1}$ η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού

A η επιφάνεια του ενεργού υλικού του ηλεκτροδίου

D το πάχος του διπλού στρώματος (απόσταση διαχωρισμού φορτίων)

Συμπερασματικά, οι υπερπυκνωτές διπλού στρώματος έχουν πολύ υψηλότερες τιμές χωρητικότητας σε σχέση με τους συμβατικούς πυκνωτές, λόγω της εξαιρετικά μεγάλης επιφάνειας των ηλεκτροδίων κατάλληλων πορωδών υλικών και της εξαιρετικά μικρής (ατομικής) απόστασης του διπλού στρώματος, της τάξης μερικών $\text{\AA}$ (0,3–0,8 nm). Επίσης, η απουσία συμβατικού στερεού διηλεκτρικού και χημικών αντιδράσεων, οι γρήγορες φορτίσεις/ εκφορτίσεις δεν επηρεάζουν σημαντικά το προσδόκιμο ζωής των υπερπυκνωτών διπλού στρώματος. Ωστόσο, το διπλό στρώμα που δημιουργείται στα δύο ηλεκτρόδια δεν μπορεί να αντέξει υψηλές τάσεις και κατά συνέπεια σε εφαρμογές υψηλού επιπέδου τάσεως οι υπερπυκνωτές συνδέονται σε σειρά.

Συνολικά, δεδομένου ότι ένας υπερπυκνωτής διπλού στρώματος μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο συμβατικούς πυκνωτές σε σειρά [60], χωρητικότητας C_{anode} και $C_{cathode}$ για την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα, η συνολική χωρητικότητα του δίνεται από τη σχέση:

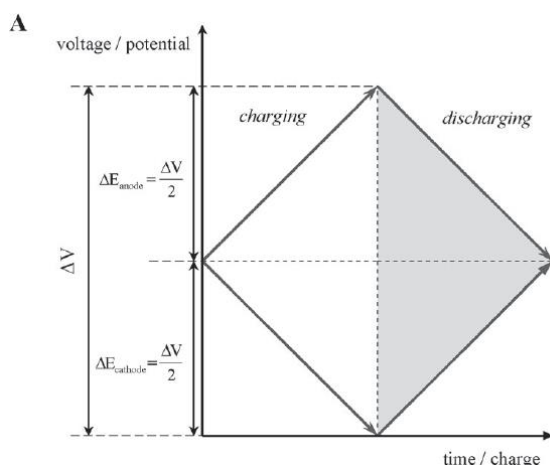
$$\frac{1}{C_{edlc}} = \frac{1}{C_{anode}} + \frac{1}{C_{cathode}}$$

Σε ένα συμμετρικό σύστημα η τελευταία εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί λαμβάνοντας υπόψη την ακόλουθη ισότητα μεταξύ των θετικών και αρνητικών χωρητικοτήτων ηλεκτροδίων EDLC:

$$C_{\text{anode}} = C_{\text{cathode}} = C_{\text{elec}}$$

Τελικά, προκύπτει ότι η χωρητικότητα του συμμετρικού ιδανικού υπερπυκνωτή δύο ηλεκτροδίων είναι ίση με το μισό μόνο της χωρητικότητας κάθε μεμονωμένου ηλεκτροδίου.

$$C_{\text{edlc}} = \frac{1}{2} C_{\text{elec}}$$



Όπως έχει αναφερθεί, ο μηχανισμός αποθήκευσης ενέργειας σε ένα EDLC σε μια ιδανική περίπτωση είναι καθαρά ηλεκτροστατικός (ή μη φαρανταϊκός) και το ρεύμα είναι ανεξάρτητο από το δυναμικό. Επομένως, το σύστημα παρουσιάζει μια ιδανικά σταθερή χωρητικότητα που είναι ανεξάρτητη της τάσης, και η οποία περιγράφεται ως εξής:

$$C_{\text{edlc}} = \frac{\Delta q}{\Delta V}$$

Όπου q το φορτίο, V η τάση. Αυτό το σύστημα παρουσιάζει γραμμική μεταβολή της τάσης με το χρόνο για εκφόρτιση σταθερού ρεύματος, η οποία συνάγεται εύκολα από τον ορισμό της χωρητικότητας και την έκφραση της ολοκλήρωσης του φορτίου $q = \int i \cdot dt$ όπου i η ένταση του ρεύματος και t ο χρόνος.

$$C_{\text{edlc}} = \int \left(\frac{i \cdot dt}{\Delta V} \right) = i \cdot \frac{\Delta t}{\Delta V}$$

Ως αποτέλεσμα της άμεσης αυτής της αναλογικής σχέσης τάσης-χρόνου που παρουσιάζει ο EDLC, η λειτουργία του χαρακτηρίζεται από τριγωνικές καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης, όπως

Σχήμα 3.4 (Α) Σχηματική απεικόνιση των προφίλ τάσεων ενός ιδανικού EDLC (Β) Προφίλ τάσεων ηλεκτροδίου και καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης που αφορούν EDLC από ηλεκτρόδια νανοσωλήνων άνθρακα και ηλεκτρολύτη θεικού οξέος (H_2SO_4) [48]

όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 3.4. Είναι επομένως αρκετά εύκολος ο υπολογισμός της χωρητικότητας ενός EDLC, καθώς το μόνο που απαιτείται είναι να εφαρμοστεί η τελευταία εξίσωση στον κατάλληλο κλάδο εκφόρτισης των προφίλ τάσης, αποφεύγοντας την ωμική πτώση.

3.1.2 Ψευδοπυκνωτές (Pseudocapacitors)

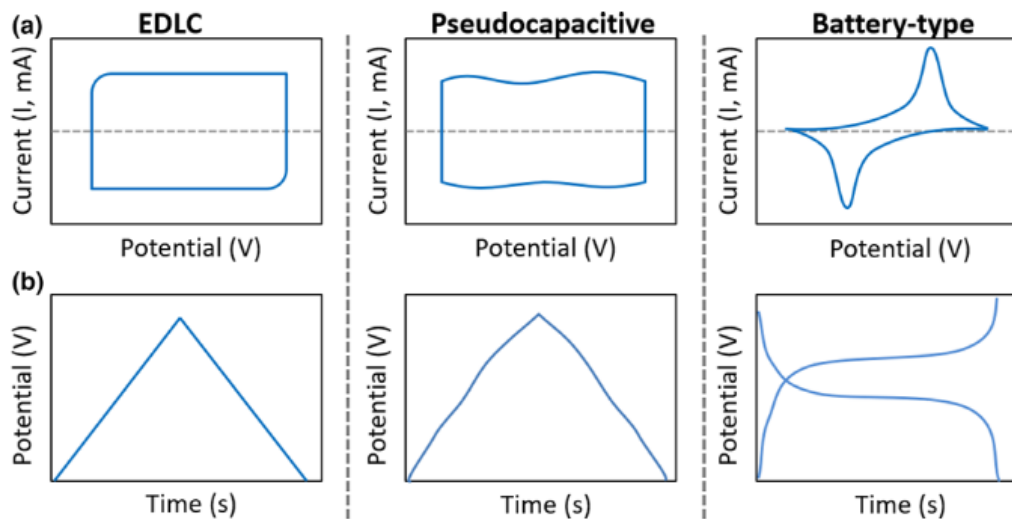
Οι ψευδοπυκνωτές είναι υπερπυκνωτές οι οποίοι αποθηκεύουν ενέργεια μέσω αντιστρέψιμων φαρανταϊκών (Faradaic) αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, οι οποίες μεταφορές συμβαίνουν λόγω ταχέων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής στην διεπιφάνεια μεταξύ εκάστου ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, παρεμβολών ή προσροφήσεων ηλεκτρονίων. Η γέννηση των ψευδοπυκνωτικών ηλεκτροδίων οφείλεται στην ανακάλυψη της ασυνήθιστης ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του διοξειδίου του ρουθηνίου, RuO_2 [61]. Έκτοτε, έχουν μελετηθεί διάφορα φθηνά οξείδια μετάλλων ως πιθανά ηλεκτροενεργά υλικά για ψευδοπυκνωτές.

Σε έναν ιδανικό EDLC υπερπυκνωτή το φορτίο μεταφέρεται μέσα στο διπλό στρώμα χωρίς να υπάρχουν καθόλου αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των οπλισμών (ηλεκτροδίων) και συνιστούν τις φαρανταϊκές αντιδράσεις. Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή η χωρητικότητα παραμένει ανεξάρτητη από την τάση και δεν μεταβάλλεται. Στην περίπτωση ωστόσο των ψευδοπυκνωτών, το φορτίο ως επί το πλείστο μεταφέρεται στην επιφάνεια, ή κοντά στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα την πραγματοποίηση φαρανταϊκών αντιδράσεων. Καθότι η ψευδοχωρητικότητα είναι ανάλογη του φορτίου και το φορτίο εξαρτάται από την τάση, υπάρχει άμεση συσχέτιση της ψευδοχωρητικότητας με την τάση. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του φορτίου που αποθηκεύεται αυξάνεται γραμμικά με την εφαρμοζόμενη τάση [62].

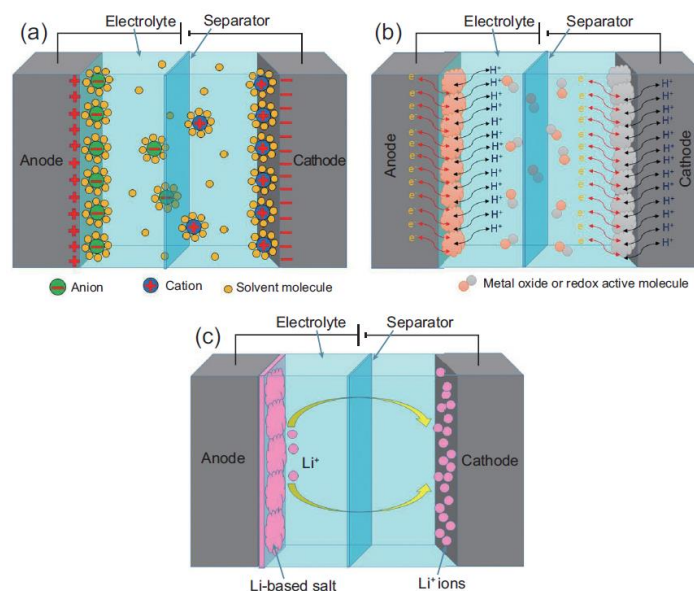
Η ικανότητα των ηλεκτροδίων να επιτυγχάνουν το φαινόμενο ψευδοχωρητικότητας εξαρτάται από την αγωγιμότητα τους, τη χημική συγγένεια των υλικών τους με τα ιόντα που προσροφώνται στην επιφάνεια τους, τη δομή και τη διάσταση των πόρων του υλικού τους και συνεπώς και από την ειδική τους επιφάνεια [53]. Συνήθως, τα ηλεκτρόδια ενός ψευδοπυκνωτή κατασκευάζονται από αγώγιμα πολυμερή ή οξείδια μετάλλων με υψηλή ψευδοχωρητικότητα. Μια απλοποιημένη τυπική δομή ενός ψευδοπυκνωτή απεικονίζεται στο Σχήμα 3.6(β).

3.1.3 Υβριδικοί Πυκνωτές (Hybrid Capacitors)

Οι υβριδικοί υπερπυκνωτές αποτελούνται από ένα ηλεκτρόδιο ηλεκτροστατικής χωρητικότητας, συνήθως από άνθρακα, που λειτουργεί με την αρχή του διπλού στρώματος και από ένα ηλεκτρόδιο ηλεκτροχημικής ψευδοχωρητικότητας από ψευδοχωρητικό υλικό. Συνεπώς το πρώτο αποθηκεύει φορτίο εξαιτίας των ηλεκτροστατικών φαινομένων και το δεύτερο εξαιτίας των φαρανταϊκών φαινομένων. Συνδυάζουν καθ' αυτό τον τρόπο τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι EDLCs και οι ψευδοπυκνωτές, επιτυγχάνοντας τόσο υψηλή πυκνότητα ενέργειας όσο και ισχύος.

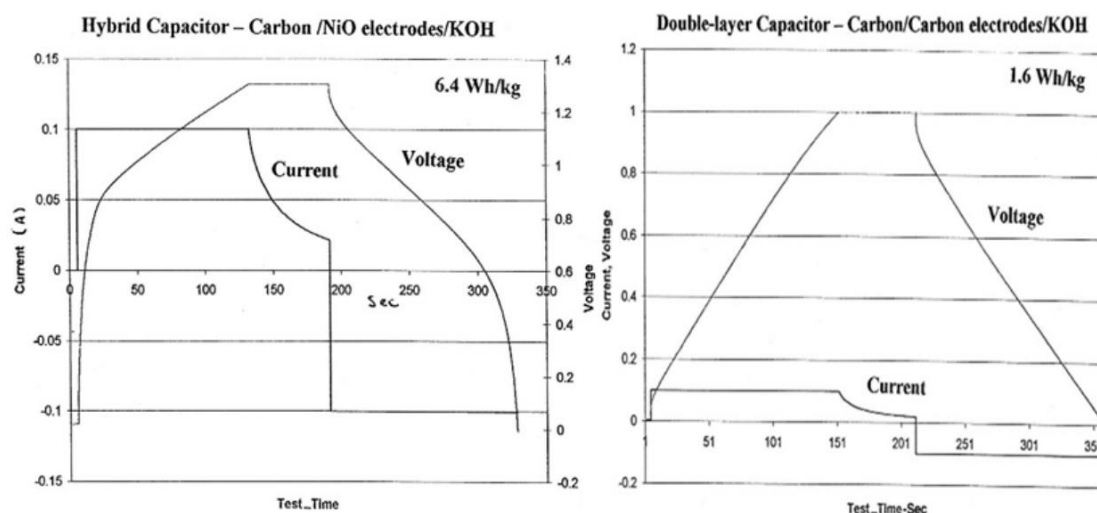


Σχήμα 3.5 (α) Διακριτά βολταμογραφήματα κυκλικής βολταμετρίας I-V (β) Καμπύλες γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης ενός EDLC, ψευδοπυκνωτή και μιας μπαταρίας [63]



Σχήμα 3.6 Σχηματική απεικόνιση (α) ενός EDLC πυκνωτή, (β) ενός ψευδοπυκνωτή, και (γ) ενός υβριδικού πυκνωτή [53]

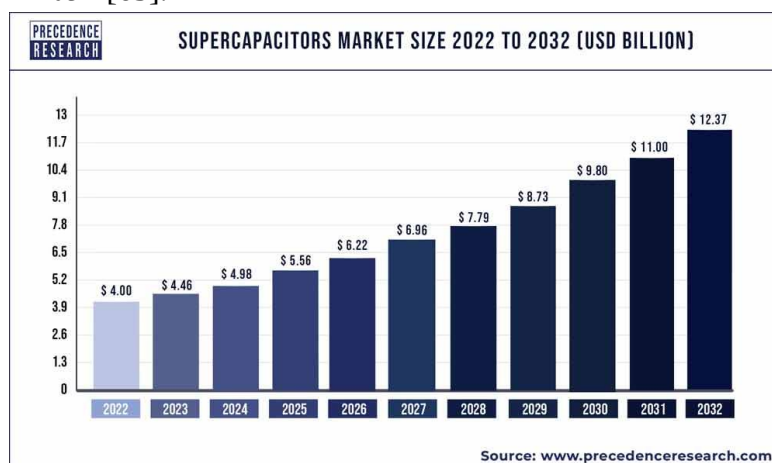
Μολονότι παρουσιάζουν αυτόν τον ιδανικό συνδυασμό πλεονεκτημάτων έναντι των EDLC, τα χαρακτηριστικά φόρτισης-εκφόρτισης τους απέχουν πολύ από τα ιδανικά, καθότι οι χαρακτηριστικές καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης, όπως φαίνονται στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζουν μη γραμμικότητα, σε αντίθεση με τους EDLCs στους οποίους η μεταβολή της τάσης μπορεί να θεωρηθεί ευθέως ανάλογη του φορτίου που αποθηκεύεται ή απελευθερώνεται.



Σχήμα 3.7 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Φόρτισης - Εκφόρτισης Υβριδικού Υπερπυκνωτή και Υπερπυκνωτή Διπλού Στρώματος [64]

3.2 Εφαρμογές Υπερπυκνωτών

Οι υπερπυκνωτές σήμερα χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές όπου απαιτείται αποθήκευση ή απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, η πράσινη ενεργειακή μετάβαση και ο σταδιακός εξηλεκτρισμός του τομέα της ηλεκτροκίνησης, σε συνδυασμό με τη σημαντική βελτίωση της ειδικής ενέργειας των υπερπυκνωτών που αναμένεται να επιτευχθεί στο άμεσο μέλλον, δημιουργούν ένα ευνοϊκό περιβάλλον για την διερεύνηση του μεριδίου των υπερπυκνωτών στην παγκόσμια αγορά συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Σύμφωνα με έκθεση της канаδικής Precedence Research, η παγκόσμια αγορά υπερπυκνωτών αναμένεται να παρουσιάσει σημαντική ανάπτυξη. Συγκεκριμένα, το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς υπερπυκνωτών εκτιμήθηκε σε 4,46 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ το 2023 και προβλέπεται να φθάσει περίπου τα 12,37 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ μέχρι το 2032 [65].

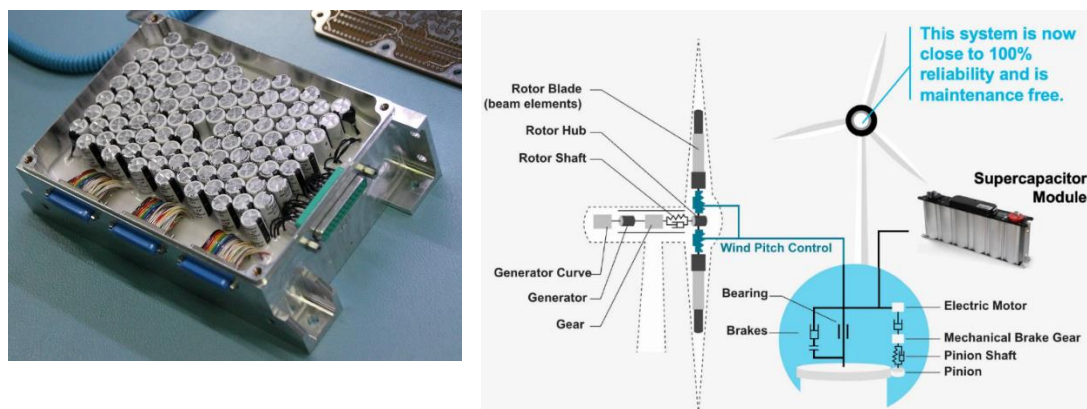


Σχήμα 3.8 Μέγεθος αγοράς υπερπυκνωτών 2022-2032 (Δολάρια ΗΠΑ) [65]

Μία από τις πρώτες εφαρμογές των υπερπυκνωτών ήταν η χρήση τους ως εφεδρική πηγή ενέργειας για πρωτεύοντα συστήματα αποθήκευσης με χρήση συσσωρευτών, ώστε να γεφυρώνονται οι σύντομες διακοπές ρεύματος ή να εξομαλύνεται η παροχή

της ηλεκτρικής ισχύος. Η συγκεκριμένη χρήση τους παραμένει ακόμα και σήμερα ευρέως διαδεδομένη, καθώς οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται σε συστήματα αδιάλειπτης παροχής ισχύος (UPS) [66], ασύρματα συστήματα συναγερμού, έξυπνους μετρητές και ακόμη και σε δίσκους στερεάς κατάστασης (SSDs). Επιπλέον, χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές συσκευές, όπως τα αντίγραφα ασφαλείας μνήμης στους υπολογιστές, σε συστήματα τηλεπικοινωνιών, εμφυτεύσιμες ιατρικές συσκευές, συσκευές και αισθητήρες Internet of Things (IoT), ραντάρ και πολλά άλλα. Ένας ακόμα τομέας εφαρμογής τους είναι τα συστήματα συλλογής ενέργειας, όπως ηλιακά πάνελ ή ανεμογεννήτριες, όπου οι υπερπυκνωτές έχουν συνήθως επικοινωνικό ρόλο. Ως απόδειξη της αξιοπιστίας και ασφαλούς λειτουργίας των υπερπυκνωτών, από το 2007 η NASA χρησιμοποιεί πακέτα υπερπυκνωτών στο τρυπάνι που χρησιμοποιούν οι αστροναύτες στις διαστημικές τους βόλτες για επισκευές στον Διεθνή Διαστημικό Σταθμό [67].

Ένας από τους πιο σημαντικούς τομείς εφαρμογής των υπερπυκνωτών τελευταίας τεχνολογίας αποτελεί η σύγχρονη αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς χρησιμοποιούνται σε Υβριδικά Ηλεκτρικά Οχήματα (HEV), Ηλεκτροκίνητα Οχήματα (EV) και Οχήματα Κυψελών Καυσίμου (FCV) όπως επιβατικά αυτοκίνητα, τρένα και τρόλεϊ κ.λπ.. Η κλασική λειτουργία στην οποία βρίσκουν εφαρμογή οι υπερπυκνωτές στην αυτοκινητοβιομηχανία είναι η αναγεννητική πέδηση στην οποία η κινητική ενέργεια της πέδησης μπορεί να αποθηκεύεται και να επαναχρησιμοποιείται στην επιτάχυνση του αυτοκινήτου, η οποία βελτιώνεται σημαντικά λόγω της υψηλής πυκνότητας των υπερπυκνωτών, κάτι που επιτυγχάνει μείωση της κατανάλωσης σε ποσοστό 30-40%. Χαρακτηριστικά, το 2019 η Lamborghini ξεκίνησε να διαθέτει εμπορικά ένα υβριδικό της μοντέλο το οποίο ως σύστημα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιεί μια συστοιχία (bank) από υπερπυκνωτές συνδεδεμένους σε σειρά. Η εν λόγω τεχνολογία, και έκτοτε πατέντα, αποτελεί το ερευνητικό αποτέλεσμα της συνέργειας του MIT-Italy με την Lamborghini [68]. Επίσης, ειδικά στην περίπτωση των λεωφορείων, των τρόλεϊ και των τραμ, οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται χωρίς τη συνδυαστική χρήση συσσωρευτών δεδομένου ότι οι συχνές στάσεις επιτρέπουν την αποθήκευση επαρκούς ενέργειας για τη μετάβαση από τη μια στάση στην άλλη.



Σχήμα 3.9 Στα αριστερά BOSCs που αναπτύχθηκε από τον ESA για διαστημικές εφαρμογές και στα δεξιά εφαρμογή υπερπυκνωτών σε σύστημα ελέγχου βήματος και πέδησης ανεμογεννήτριας [69, 70]

Ο τομέας των ΑΠΕ, και συγκεκριμένα ο τομέας των φωτοβολταϊκών συστημάτων και των ανεμογεννητριών, προβλέπεται να παρέχουν πολλές προοπτικές για την άμεση υιοθέτηση των υπερπυκνωτών. Για παράδειγμα, υπερπυκνωτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα συστήματα ελέγχου βήματος (pitch control) και πέδησης στις ανεμογεννήτριες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9. Τα συστήματα αυτά είναι απαραίτητα για την βέλτιστη λειτουργία των ανεμογεννητριών, μέσω της μεγιστοποίησης της εκμετάλλευσης του διαθέσιμου αιολικού δυναμικού με έλεγχο της κλίσης των πτερυγίων, καθώς και για την αποφυγή της δομικής καταστροφής της ανεμογεννήτριας λόγω ισχυρών δυνάμεων που δημιουργούνται από ακραίες ταχύτητες ανέμου, μέσω της έγκαιρης πέδησης αυτής. Η μεγάλη διάρκεια ζωής, οι γρήγοροι χρόνοι απόκρισης, σε επίπεδο millisecond, και οι σχεδόν μηδενικές ανάγκες συντήρησης, και επίσης το πλέον συγκρίσιμο κόστος αγοράς και λειτουργίας με αυτό των συμβατικών μπαταριών λιθίου, καθιστούν τους υπερπυκνωτές την πλέον κατάλληλη και αξιόπιστη τεχνολογία τροφοδότησης των εν λόγω συστημάτων ελέγχου της ασφαλούς και καλής λειτουργίας των ανεμογεννητριών [71, 66].

Στην αεροπορία, οι υπερπυκνωτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από την τροφοδοσία των συστημάτων αεροναυπηγικής και φωτισμού έως την παροχή εφεδρικής ενέργειας για συστήματα έκτακτης ανάγκης. Για παράδειγμα, το Airbus 380 χρησιμοποιεί υπερπυκνωτές στις πόρτες έκτακτης ανάγκης του [72], και μάλιστα χωρίς την παράλληλη σύνδεση συστοιχία συσσωρευτών, επιβεβαιώνοντας την αξιοπιστία τους. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης υπερπυκνωτών σε αεροπορικές εφαρμογές είναι η ικανότητά τους να παρέχουν γρήγορη και αποτελεσματική παροχή ενέργειας. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για συστήματα που απαιτούν υψηλή ισχύ, όπως η εκκίνηση κινητήρων, η ενεργοποίηση υδραυλικών συστημάτων ή η τροφοδοσία ηλεκτρικών κινητήρων. Οι υπερπυκνωτές μπορούν να αποθηκεύουν ενέργεια γρήγορα και να την απελευθερώνουν γρήγορα, γεγονός που τους καθιστά ιδανική επιλογή για τέτοιου είδους εφαρμογές. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπου απαιτούνται συχνοί κύκλοι φόρτισης και εκφόρτισης, όπως στα συστήματα προσγείωσης αεροσκαφών. Σε αυτά τα συστήματα, οι υπερπυκνωτές μπορούν να παρέχουν μια αξιόπιστη πηγή ενέργειας που μπορεί να επαναφορτιστεί περισσότερες φορές από τις παραδοσιακές μπαταρίες, μειώνοντας την ανάγκη αντικατάστασης των μπαταριών και μειώνοντας το συνολικό κόστος ιδιοκτησίας.

Επιπροσθέτως, οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται σήμερα και σε εφαρμογές αεροδιαστημικής. Ένα έργο υπό την ηγεσία του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Διαστήματος (European Space Agency, ESA) σε συνεργασία με την Airbus Defence and Space ανέπτυξε και δοκίμασε έναν σχεδιασμό υπερπυκνωτών ικανό να παρέχει σύντομες εκφορτίσεις πολύ υψηλών επιπέδων ισχύος για διαστημικές αποστολές, όταν αυτό απαιτείται. Πιθανές χρήσεις περιλαμβάνουν τη λειτουργία συστημάτων ραντάρ υψηλής ισχύος σε δορυφόρους, τη σταθεροποίηση της συνολικής ισχύος επί του σκάφους κατά τη διάρκεια ηλιακών εκλείψεων ή άλλων παρόμοιων γεγονότων, ή την κατεύθυνση ώθησης εκτοξευτών [73].

3.3 Ηλεκτρολύτες

Η ηλεκτροχημική απόδοση ενός υπερπυκνωτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο από την επιλογή του ενεργού υλικού του ηλεκτροδίου αλλά και από την επιλογή του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Συγκεκριμένα, η δομή και το μέγεθος των πόρων του ενεργού υλικού και το μέγεθος των ιόντων του ηλεκτρολύτη είναι τα στοιχεία που υπαγορεύουν κατά κύριο λόγο τη χωρητικότητα ενός υπερπυκνωτή. Επίσης, η πτητικότητα του ηλεκτρολύτη επηρεάζεται άμεσα από το δυναμικό που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια ενός υπερπυκνωτή και άρα η ενεργειακή πυκνότητα του εξαρτάται άμεσα από τον επιλεγθέντα προς χρήση ηλεκτρολύτη. Οι δύο κύριοι τύποι ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται συχνά στην τεχνολογία των υπερπυκνωτών είναι οι υδατικοί πρωτικοί και οργανικοί απρωτικοί ηλεκτρολύτες. Ο όρος απρωτικός αναφέρεται σε ηλεκτρολύτες που δεν περιέχουν υδρογόνα ικανά να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου. Αυτό σημαίνει ότι οι απρωτικοί διαλύτες δεν έχουν διαθέσιμα πρωτόνια (H^+) που μπορούν να δωρίσουν ή να δεχθούν κατά τη διάρκεια χημικών αντιδράσεων, σε αντίθεση με τους πρωτικούς διαλύτες που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου λόγω της παρουσίας αυτών των πρωτονίων.

3.3.1 Υδατικοί Πρωτικοί Ηλεκτρολύτες

Οι υδατικοί πρωτικοί ηλεκτρολύτες προσφέρουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η οποία προκύπτει από την υψηλή ιοντική συγκέντρωση, την μικρή ιοντική ακτίνα που παρουσιάζουν και από και χαμηλό κόστος, αλλά περιορίζονται από την εξαρτώμενη από την τάση πτητικότητα τους, με ανώτατο όριο τάσης στα 0,9 V, περιορίζοντας συνεπώς την ενεργειακή τους πυκνότητα. Οι πιο διαδεδομένοι υδατικοί πρωτικοί ηλεκτρολύτες για χρήση σε υπερπυκνωτές είναι το θειικό οξύ (H_2SO_4), το υδροξείδιο του νατρίου ($NaOH$) και το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Το δυναμικό λειτουργίας περιορίζεται σε χαμηλά επίπεδα καθώς στα 1.23V λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης του νερού. Το περιορισμένο αυτό δυναμικό λειτουργίας τους καθιστά λιγότερο πλεονεκτικούς όσον αφορά την ενεργειακή πυκνότητα σε σύγκριση με τους οργανικούς ηλεκτρολύτες.

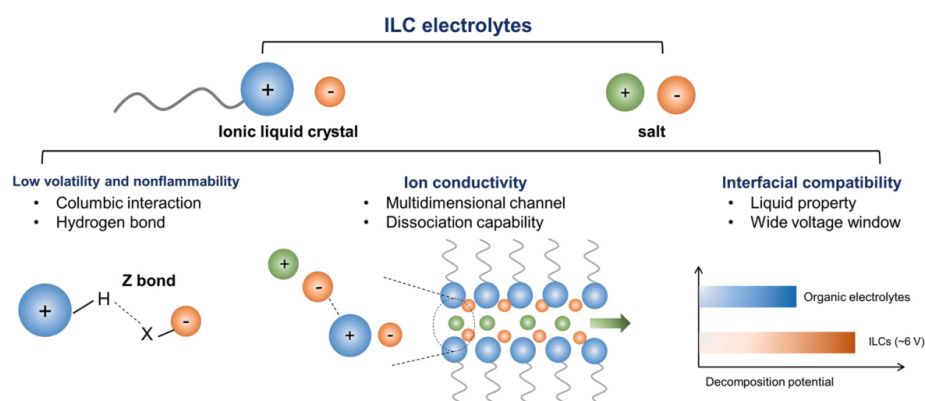
3.3.2 Οργανικοί Απρωτικοί Ηλεκτρολύτες

Οι υπερπυκνωτές με οργανικό ηλεκτρολύτη μπορούν να λειτουργούν σε υψηλότερα δυναμικά, έως και περίπου 3.5V, επιτυγχάνοντας καθ' αυτό τον τρόπο υψηλότερες ενεργειακές πυκνότητες. Ωστόσο, συνοδεύονται από μεγαλύτερο κόστος, ζητήματα ασφάλειας και περιβαλλοντικές προκλήσεις. Ως εκ τούτου, υπερπυκνωτές οργανικών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιομηχανικές εφαρμογές ώστε η επικινδυνότητα τους να μπορεί να ελεγχθεί. Συνήθως ως οργανικός ηλεκτρολύτης σε υπερπυκνωτές χρησιμοποιείται το ακετονιτρίλιο, το ανθρακικό προπυλένιο, ο προπυλενοκαρβονικός εστέρας (PC) ή η ακρυλονιτρίλη (CH_3CN) και λοιπά άλατα λιθίου όπως το εξαφθοροφωσφορικό λίθιο ($LiPF_6$). Η επιλογή μεταξύ υδατικών και οργανικών ηλεκτρολυτών εξαρτάται από τις απαιτήσεις λειτουργικής τάσης,

ενεργειακής πυκνότητας, κόστους, ασφάλειας και περιβαλλοντικών επιπτώσεων που παρουσιάζει η κάθε εφαρμογή [55].

3.3.3 Υδατικοί Ιοντικοί Ηλεκτρολύτες

Οι υδατικοί ιοντικοί ηλεκτρολύτες, γνωστοί και ως ηλεκτρολύτες τηγμένου άλατος θερμοκρασίας δωματίου, είναι μια νέα γενιά ηλεκτρολυτών που ερευνάται έντονα τα τελευταία έτη. Αποτελούμενοι από οργανικά άλατα που παραμένουν υγρά σε θερμοκρασία δωματίου (θερμοκρασίες κάτω από 100°C), χαρακτηρίζονται από μη πτητικότητα, θερμική σταθερότητα και χαμηλή ευφλεκτότητα, καθιστώντας τους κατάλληλους για διάφορα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, όπως μπαταρίες και υπερπυκνωτές. Οι υδατικοί ιοντικοί ηλεκτρολύτες υπερτερούν έναντι άλλων τύπων ηλεκτρολυτών και στη θερμική σταθερότητα καθώς μπορούν να λειτουργούν σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών χωρίς να αποσυντίθενται, ενισχύοντας την ασφάλεια των συσκευών στις οποίες είναι ενσωματωμένοι. Επίσης, σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς υδατικούς ηλεκτρολύτες, οι υδατικοί ιοντικοί ηλεκτρολύτες δεν εξατμίζονται, συμβάλλοντας στη μακροζωία και την απόδοσή τους σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Χάρη σε όλα τα προαναφερθέντα σπουδαία χαρακτηριστικά τους, ο συγκεκριμένος τύπος ηλεκτρολύτη αποτελεί την πιο περιβαλλοντικά φιλική επιλογή που θα συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στην μαζικότερη εφαρμογή των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας.



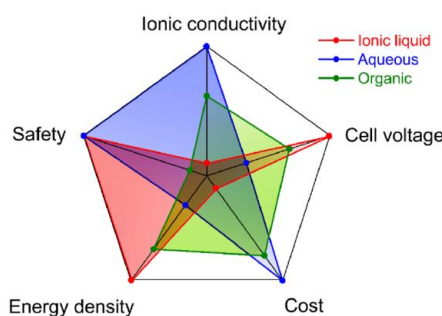
Σχήμα 3.10 Πλεονεκτήματα υδατικών ιοντικών ηλεκτρολυτών στα συστήματα αποθήκευσης ηλεκτροχημικής μεθόδου [74]

3.3.4 Στερεοί Ηλεκτρολύτες

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: στερεούς κεραμικούς ηλεκτρολύτες, ηλεκτρολύτες σε μορφή γέλης, οργανικούς ιοντικούς και πλαστικούς κρυστάλλους ξηρούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες.

Οι ηλεκτρολύτες σε μορφή γέλης (gel) είναι υγρά με ευέλικτη κρυσταλλική δομή, που μοιάζουν με τους υγρούς ηλεκτρολύτες και η αγωγιμότητά τους μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη προσθέτων. Οι ξηροί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες διαφέρουν από τους υγρούς και τους gel ηλεκτρολύτες και παρασκευάζονται με άμεση διάλυση του άλατος στο στερεό μέσο. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες περιέχουν πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο, το ακρυλικό γυαλί, και άλλα με υψηλή διηλεκτρική σταθερά και άλατα με χαμηλή ενέργεια κρυστάλλου. Συχνά χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά για την ενίσχυση της μηχανικής αντοχής και της αγωγιμότητας αυτών των ηλεκτρολυτών.

Οι στερεοί κεραμικοί ηλεκτρολύτες είναι υαλώδεις-κεραμικοί, μέσω των οποίων τα ιόντα κινούνται μέσω κενών ή ενδιάμεσων θέσεων μέσα στο πλέγμα. Οι οργανικοί ιοντικοί πλαστικοί κρύσταλλοι είναι οργανικά άλατα με μεσοφάσεις, όπου τα ιόντα είναι μη τακτοποιημένα ως προς τον προσανατολισμό ή την περιστροφή, αλλά οι κεντρικές θέσεις τους είναι διατεταγμένες στο πλέγμα. Αυτά τα υλικά έχουν πλαστικές ιδιότητες, καλή μηχανική ευελιξία και βελτιωμένη επαφή στην επιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, λόγω μιας ή περισσότερων μεταβάσεων στερεάς φάσης κάτω από το σημείο τήξης.



Σχήμα 3.11 Σύγκριση χαρακτηριστικών και επιδόσεων των ιοντικών, υδατικών και οργανικών ηλεκτρολυτών [75]

3.4 Διαχωριστές (Separators)

Οι διαχωριστές είναι συνήθως κατασκευασμένοι από πορώδη υλικά, όπως πολυμερικά [69] φίλτρα ή υφασμένα υλικά, τα οποία επιτρέπουν τη διέλευση των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη, ενώ ταυτόχρονα διαχωρίζουν τα ηλεκτρόδια. Η επιλογή του υλικού του διαχωριστή εξαρτάται από τις επιθυμητές ιδιότητες, όπως η ηλεκτρική αντοχή, η διαπερατότητα ιόντων, και η χημική σταθερότητα. Τα πιο συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διαχωριστών υπερπυκνωτών είναι τα ακόλουθα:

- Πολυπροπυλένιο (PP): Ένα πολυμερές υλικό με καλή μηχανική αντοχή και χημική σταθερότητα, το οποίο είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο λόγω της υψηλής του διαπερατότητας στα ιόντα και της χαμηλής του αντίστασης.
- Πολυαιθυλένιο (PE): Παρόμοιο με το πολυπροπυλένιο, χρησιμοποιείται για την κατασκευή πορώδων μεμβρανών που επιτρέπουν την ελεύθερη κίνηση των ιόντων.
- Κεραμικές μεμβράνες: Χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου απαιτείται μεγαλύτερη αντοχή στη θερμότητα και χημική σταθερότητα. Παρέχουν υψηλή διηλεκτρική αντοχή και ασφάλεια.
- Ίνες υαλοβάμβακα (fiberglass): Προσφέρουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα, χημική ανθεκτικότητα και καλή μηχανική αντοχή. Οι διαχωριστές από ίνες υάλου είναι πορώδεις και μεγάλης ειδικής επιφάνειας, επιτρέποντας την ελεύθερη διέλευση των ιόντων, ενώ ταυτόχρονα λειτουργούν ως μονωτές, αποτρέποντας τη βραχυκύκλωση μεταξύ των ηλεκτροδίων.
- Υβριδικά υλικά: Συνδυάζουν πολυμερή με κεραμικά υλικά για να ενισχύσουν τις ιδιότητες αντοχής και σταθερότητας του διαχωριστή.

3.5 Υλικά Ηλεκτροδίων

Για την μεγιστοποίηση της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας ενός υπερπυκνωτή, είναι σημαντικό να μεγιστοποιείται η τάση λειτουργίας του. Ο τύπος του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται διατελεί κρίσιμο ρόλο στο ζήτημα αυτό. Είναι συνεπώς εύλογο το έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον που συγκεντρώνει τα τελευταία έτη η ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών, με απώτερο σκοπό τη δημιουργία υπερπυκνωτών ικανών να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες σε εφαρμογές μέτριων ενεργειακών αναγκών. Το ιδανικό ηλεκτρόδιο θα πρέπει να επιτυγχάνει μια βέλτιστη ισορροπία μεταξύ των ακόλουθων ιδιοτήτων: να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια (specific surface area), να διαθέτει εξαιρετική αγωγιμότητα, να παρουσιάζει υψηλή πτητικότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, να είναι χημικά αδρανές, να έχει χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και να είναι οικονομικά βιώσιμο στην παραγωγή. Η μεγάλη επιφάνεια του ηλεκτροδίου μεγιστοποιεί την επαφή με τον ηλεκτρολύτη, επιτρέποντας περισσότερες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και αντιδράσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα υψηλότερη χωρητικότητα. Η πορώδης δομή επιτρέπει την καλύτερη μεταφορά ιόντων και αυξάνει την επαφή μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, βελτιώνοντας τη συνολική απόδοση των υπερπυκνωτών. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι κρίσιμη για τη γρήγορη φόρτιση και εκφόρτιση, ενώ παράλληλα βελτιώνει την ενεργειακή πυκνότητα μέσω της μείωσης της αντίστασης μεταφοράς του φορτίου [76]. Επιπλέον, απαιτούνται καλές μηχανικές ιδιότητες για την αντοχή στις τάσεις και τις καταπονήσεις που προκύπτουν κατά τους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης.

Διάφορα υλικά έχουν μελετηθεί ως συστατικά ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές, πρωτίστως υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως το γραφένιο, νανοϋλικά (νανοσωλήνες) άνθρακα και ο ενεργός άνθρακας, καθώς και οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και τα αγωγιμα πολυμερή. Μεταξύ αυτών, τα νανοϋλικά άνθρακα έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως η αγωγιμότητα και η ευελιξία στη ρύθμιση της κατανομής του πορώδους τους. Ωστόσο, η παραγωγή τους απαιτεί σύνθετες και ενεργοβόρες διαδικασίες, ενώ στηρίζεται σε παράγωγα ορυκτών καυσίμων, με αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ως εκ τούτου, η μελλοντική έρευνα εστιάζει τόσο στην πιο πράσινη όσο και στην πιο οικονομικά αποδοτική παραγωγή ηλεκτροδίων από άνθρακα.

Στη συνέχεια ακολουθεί η κατηγοριοποίηση και περιγραφή των πιο διαδεδομένων υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα στην κατασκευή υπερπυκνωτών.

3.5.1 Ηλεκτρόδια με βάση τον Άνθρακα (Carbon-based)

Τα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια ως υλικά ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν, της καλής ηλεκτροχημικής σταθερότητας και της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα πιο ευρέως διαδεδομένα, τα οποία περιγράφονται ακολούθως, είναι ο ενεργός άνθρακας, τα καρβίδια και οι νανοσωλήνες άνθρακα

3.5.1.1 Ενεργός Άνθρακας (Activated Carbon, AC)

Ο ενεργός άνθρακας είναι από τα πιο δημοφιλή υλικά ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών λόγω της εξαιρετικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας (specific surface area), της ικανοποιητικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του χαμηλού κόστους που παρουσιάζει. Συντίθενται είτε μέσω φυσικών διεργασιών είτε μέσω χημικών από διάφορες ύλες πλούσιες σε άνθρακα. Η χημική διεργασία, (διαδικασία ενεργοποίησης) περιλαμβάνει τη χρήση καταλυτών όπως υδροξείδιο του νατρίου, υδροξείδιο του καλίου, χλωριούχο ψευδάργυρο κ.λπ. σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (400-700°C), ενώ στη φυσική ενεργοποίηση, οι πρόδρομες ενώσεις άνθρακα υποβάλλονται σε επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες (700-1200 °C) με την παρουσία οξειδωτικών αερίων όπως ατμός, CO₂, αέρας [77]. Η διαδικασία αυτή της ενεργοποίησης δημιουργεί ένα τρισδιάστατο πορώδες δίκτυο με μικροπόρους (μέγεθος πόρων <2nm), μεσοπόρους (2-50nm) και μακροπόρους (>50nm), προσδίδοντας καθ' αυτό τον τρόπο την υψηλή ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη των 3000 m² g⁻¹ στα συγκεκριμένα υλικά άνθρακα. Σημειώνεται πως οι μακροπόροι, αν και καταλαμβάνουν σημαντικό όγκο ωφέλιμης επιφάνειας, δεν είναι αποτελεσματικοί στη συσσώρευση φορτίου και άρα δε συμμετέχουν στην χωρητικότητα ενός υπερπυκνωτή με ηλεκτρόδια ενεργού άνθρακα [59]. Ανάλογα με τον τρόπο που παρασκευάζονται τα ηλεκτρόδια, ευνοείται συγκεκριμένο μέγεθος πόρων.

Ενεργοί άνθρακες χαμηλού κόστους μπορούν να παραχθούν από την απανθράκωση και ενεργοποίηση πρόδρομων υλικών φυσικού άνθρακα, όπως το ξύλο, το κέλυφος καρύδας, το κέλυφος πυρήνα φοίνικα ή ο ανθρακίτης, τα οποία είναι άμορφα με δομή δικτύου. Μια δομή που περιέχει χημικές ουσίες όπως οξυγόνο ή άζωτο, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας του ενεργού άνθρακα. Αυτό οδηγεί στην ανάγκη προσθήκης μαύρου άνθρακα ή αιθάλης για την ενίσχυση της αγωγιμότητας σε τέτοια ηλεκτρόδια άνθρακα.

3.5.1.2 Καρβίδια Άνθρακα (Carbide-derived Carbon, CDC)

Ο άνθρακας που προέρχεται από καρβίδια (Carbide-derived carbon, CDC) είναι μια ευρεία κατηγορία άνθρακα που παράγεται από πρόδρομες ενώσεις καρβιδίου (ενώσεις του άνθρακα με ηλεκτροθετικά στοιχεία, κυρίως σε μέταλλα [78]) άνθρακα μέσω φυσικών ή χημικών διεργασιών, όπως η θερμική επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας και η θερμική διάσπαση. Αυτά τα υλικά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών και απορροφητικών ηλεκτροδίων, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους χάρη στην πορώδη δομή που διαθέτουν. Ορισμένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά τους είναι η υψηλή ειδική επιφάνεια και το ρυθμιζόμενο μέγεθος πόρων με στενή κατανομή μεγέθους, που επιτυγχάνεται μέσω της αλογόνωσης [79].

Καθώς πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ατόμων μετάλλου από το πλέγμα του καρβιδίου, ο υπολειπόμενος άνθρακας συνθέτει μικροπορώδεις δομές CDC. Η δημιουργία CDC με ρυθμιζόμενη νανοδομή και ρυθμιζόμενες ιδιότητες πόρων για εφαρμογή σε υπερπυκνωτές, πραγματοποιείται με χρήση διαφόρων μεθόδων και πρόδρομων ουσιών. Ο τρόπος σύνθεσης, όπως η επιλογή πρόδρομης ένωσης, το

μέγεθος των σωματιδίων και η θερμοκρασία, επηρεάζουν σημαντικά τη χωρητικότητα αυτών των υλικών. Παραδείγματα περιλαμβάνουν το ZrC-CDC και το TiC-CDC.

3.5.1.3 Νανοςωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNT)

Οι νανοςωλήνες άνθρακα (CNT) αποτελούν αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα με πολύ ξεχωριστές ιδιότητες οι οποίες προσελκύουν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών. Είναι σαν ένα φύλλο από γραφίτη (γραφένιο) τυλιγμένο σε σωλήνα. Είναι δηλαδή παρόμοιοι στη δομή με τα φουλερένια, εκτός από το ότι έχουν σφαιρική δομή. Οι CNT είναι κυλινδρικοί, συμπεριλαμβανομένων των μονότοιχων CNT (Single-walled CNT, SWCNT) και των πολύτοιχων CNT (Multi-walled CNT, MWCNT). Είναι κατάλληλοι για συσκευές αποθήκευσης ενέργειας καθώς παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια, μοναδική δομή πόρων, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και καλή μηχανική σταθερότητα [80].

Σε αντίθεση με άλλα ηλεκτρόδια με βάση τον άνθρακα, οι CNT έχουν μεσοπόρους που επιτρέπουν συνεχή κατανομή φορτίου. Ως εκ τούτου, μπορούν να χρησιμοποιήσουν σχεδόν όλες τις προσβάσιμες περιοχές. Επιπλέον, αποτελούν ιδανικές ενισχύσεις για ενεργά υλικά λόγω του σωληνοειδούς δικτύου και της υψηλής μηχανικής ευκαμψίας. Το κύριο μειονέκτημα είναι η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα η οποία οφείλεται στην μικρή ειδική επιφάνεια ($< 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) που διαθέτουν σε σύγκριση με τα ηλεκτρόδια ενεργού άνθρακα. Για την αύξηση της χωρητικότητας των υπερπυκνωτών με ηλεκτρόδια από CNT, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαδικασίες ενεργοποίησης, θερμικής επεξεργασίας και επιφανειακής επεξεργασίας.

3.5.1.4 Γραφένιο

Το γραφένιο είναι ένα άλλο ενεργό υλικό που ερευνάται ευρέως για την τεχνολογία των υπερπυκνωτών. Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο (2D) υλικό που αποτελείται από ένα μονό ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων με sp^2 που είναι διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα, το οποίο διαθέτει εξαιρετικά υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και υψηλή μηχανική αντοχή. Το γραφένιο ικανοποιεί σε μεγάλο βαθμό τις περισσότερες από τις απαιτήσεις ενός ενεργού υλικού ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της υψηλής ειδικής επιφάνειας, της υψηλής μηχανικής αντοχής και υψηλή θερμική και χημικής σταθερότητας [81].

Αναλυτικότερα, το γραφένιο έχει εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Hummer ή την τροποποιημένη μέθοδο Hummer [82], το γραφένιο μπορεί να ληφθεί από την οξείδωση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφίτη. Στη συνέχεια, το οξείδιο του γραφίτη ανάγεται με οποιοδήποτε αναγωγικό μέσο, όπως η υδραζίνη, για να ληφθεί το γραφένιο. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα του γραφένιου ως υλικό ηλεκτροδίων έναντι του ενεργού άνθρακα και των νανοςωλήνων άνθρακα αποτελεί το γεγονός ότι η κατανομή των πόρων δεν επηρεάζει στον ίδιο βαθμό την επίδοση του.

Οι τιμές χωρητικότητας που μπορεί να επιτευχθούν με χρήση ηλεκτροδίων από γραφένιο ποικίλλουν κατά κύριο λόγο με βάση το είδος του ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα με τον οργανικό ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται ειδική χωρητικότητα η οποία ανέρχεται στα 99Fg^{-1} , ενώ με υδατικό καταλύτη 135Fg^{-1} [83].

Μέχρι σήμερα, διάφορες μορφές ηλεκτροδίων με βάση το γραφένιο έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενεργά υλικά για υψηλής τάσης ηλεκτρόδια υπερπυκνωτή, συμπεριλαμβανομένου του χημικά τροποποιημένου γραφενίου (CMG), των κάθετων νανοτοιχωμάτων γραφενίου, του μειωμένο γραφένιο οξειδίου, και των φύλλων μεσοσφουγγαριού γραφενίου (GMS).

3.5.2 Ηλεκτρόδια από Οξείδια Μετάλλων

Τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης παρουσιάζουν ηλεκτροχημικές φαρανταϊκές αντιδράσεις μεταξύ του ηλεκτροδίου και των ιόντων του ηλεκτρολύτη και συνεπώς συναντώνται κυρίως στους ψευδοπυκνωτές και στους υβριδικούς υπερπυκνωτές. Τα οξείδια μετάλλου μετάπτωσης διαθέτουν υψηλότερη ειδική χωρητικότητα, μεγαλύτερη χημική σταθερότητα σε σχέση με τα αγωγιμα πολυμερή, και μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα συγκριτικά με τα υλικά άνθρακα. Συνήθως χρησιμοποιούνται το οξείδιο του νικελίου (NiO), οξείδιο του μαγγανίου (MnO_2), διοξείδιο του ρουθηνίου (RuO_2), οξείδιο του ιριδίου (IrO_2), Co_3O_4 , MnO_2 , ZnO κλπ. Το διοξείδιο του ρουθηνίου έχει αποδειχθεί ως μια ιδανική εναλλακτική λύση για την κατασκευή ηλεκτροδίων, αλλά το υψηλό κόστος και η τοξικότητά του αποτελούν σοβαρό πρόβλημα στις εφαρμογές του. Το MnO_2 και το ZnO είναι άφθονα στη φύση και προσφέρουν ικανοποιητική χωρητικότητα, γι' αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές υπερπυκνωτών [84].

3.5.3 Ηλεκτρόδια από Αγωγιμα Πολυμερή

Τα αγωγιμα πολυμερή αποτελούν μια αρκετά υποσχόμενη τεχνολογία για τα ηλεκτρόδια ψευδοπυκνωτών. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά στα οποία υπερέχουν έναντι των άλλων δημοφιλών υλικών για ηλεκτρόδια και τα οποία τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση σε υπερπυκνωτές είναι η πολύ υψηλή αγωγιμότητα, το μεγάλο εύρος δυναμικών λειτουργίας, η εξαιρετική ικανότητα γρήγορης φόρτισης/εκφόρτισης, το χαμηλό περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα και τέλος το συγκριτικά χαμηλό κόστος παρασκευής τους. Η λειτουργία τους ως ηλεκτρόδια βασίζεται στις χημικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στις τις οποίες κατά την οξείδωση τα ιόντα του ηλεκτρολύτη του υπερπυκνωτή μεταφέρονται στον κορμό του πολυμερούς και κατά την αναγωγή τα ιόντα απελευθερώνονται στον ηλεκτρολύτη.

Ορισμένα από τα πιο συχνά μελετώμενα αγωγιμα πολυμερή για χρήση σε υπερπυκνωτές είναι τα ακόλουθα:

- το πολυπυρρόλιο (PPy),
- η πολυανιλίνη (PANi),
- και η πολυθειοφαίνη (PTh).

Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της διεργασίας εισχώρησης/απελευθέρωσης ιόντων, τα αγωγή πολυμερή υφίστανται συσσωματώσεις και συρρίκνωση, προκαλώντας μηχανική καταπόνηση του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ηλεκτροχημικής απόδοσης του υπερπυκνωτή κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης, καθιστώντας τα ακατάλληλα προς ώρας για εμπορική χρήση ως υλικά ηλεκτροδίων.

Κεφάλαιο 4. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Υπερπυκνωτών Τσιμέντου-Άνθρακα

4.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία έτη έχει συγκεντρώσει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον η ανάπτυξη δομικών υπερπυκνωτών (Structural Supercapacitors, SSC) οι οποίοι θα είναι κατάλληλοι για εφαρμογές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας μεγάλης κλίμακας, αποτελώντας παράλληλα δομικά υλικά με επαρκή μηχανική αντοχή. Η ενσωμάτωση των χωρητικών ιδιοτήτων των υπερπυκνωτών στα ευρέως χρησιμοποιούμενα δομικά υλικά προσδίδει σημαντικές προοπτικές στους τομείς της αποθήκευσης ενέργειας και των σύγχρονων ευφυών τεχνολογιών δόμησης, καθώς εκτός από την αντοχή σε μηχανικό φορτίο, θα μπορούν και να αποθηκεύουν ηλεκτρικό φορτίο. Για το σκοπό, αυτό έχουν ερευνηθεί τα ηλεκτρικά αγωγιμα σύνθετα υλικά τροποποιημένου με άνθρακα τσιμέντου [85, 86, 87, 88], καθώς συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των υλικών άνθρακα, όπως είναι η υψηλή ειδική επιφάνεια και αγωγιμότητα, με τη δομική ακεραιότητα και την ανθεκτικότητα του σχεδόν μονωτικού τσιμέντου. Το τσιμέντο, το δεύτερο σε κατανάλωση υλικό παγκοσμίως, προσφέρει ένα πολλά υποσχόμενο μέσο για την ενσωμάτωση χωρητικών ιδιοτήτων λόγω του εγγενούς πορώδους του, το οποίο μπορεί να διευκολύνει τη μεταφορά και αποθήκευση ιόντων [88]. Η ενσωμάτωση των αγωγιμων πρόσθετων στο μη αγωγιμο τσιμέντο έχει αποδειχθεί ότι δημιουργεί αγωγιμα σταθερά κανάλια εντός αυτού, ενώ το τσιμέντο χάρη στην πορώδη δομή του και την μηχανική σταθερότητα του συγκρατεί τα κανάλια αυτά.

Από ένα πλήθος μελετών έχει προκύψει ότι αυτά τα αγωγιμα ηλεκτρόδια τσιμέντου-άνθρακα μπορούν να κατασκευαστούν εύκολα, παρουσιάζουν υψηλή ειδική αγωγιμότητα, μηχανικές ιδιότητες και παρέχουν οικονομικά αποδοτικές λύσεις για εφαρμογές υπερπυκνωτών μεγάλης κλίμακας. Επιπροσθέτως, οι δομικοί υπερπυκνωτές τσιμέντου με προσθήκη άνθρακα θα μπορούσαν να συνδράμουν στις προσπάθειες για αειφορία, καθώς θα συντελούσαν στην αντιστάθμιση του σημαντικά υψηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος της τσιμεντοβιομηχανίας, το οποίο επί του παρόντος αντιπροσωπεύει περίπου 8% [89] των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ καθιστώντας την τη δεύτερη πιο ρυπογόνα βιομηχανία, γεγονός το οποίο ευθυγραμμίζεται με την αυξανόμενη ανάγκη για οικολογικά βιώσιμα οικοδομικά υλικά.

Σε αντίθεση με τους συσσωρευτές, ο βαθμός εξάπλωσης και το κόστος των οποίων εξαρτώνται άμεσα από σπανίζοντα, υψηλού και ευμετάβλητου κόστους, ορυκτά υλικά, από τα οποία συντίθενται, η σύνθεση των υπερπυκνωτών από ηλεκτρόδια τροποποιημένου με άνθρακα τσιμέντου (Cement Carbon Supercapacitor, CCSC) βασίζεται σε τρία υλικά που είναι ευρέως διαθέσιμα και παρουσιάζουν μικρό κόστος, το τσιμέντο, που θα συνεχίσει να αποτελεί το δημοφιλέστερο δομικό υλικό, τον άνθρακα και το νερό. Οι δυνητικές εφαρμογές των υπερπυκνωτών τσιμέντου με άνθρακα ποικίλουν από ενεργειακά αυτόνομα σπίτια και αυτοφορτιζόμενους δρόμους

για ηλεκτρικά οχήματα έως θεμέλια ανεμογεννητριών για την αποθήκευση της περίσσειας ενέργειας της [85].

4.2 Σύνθεση Υπερπυκνωτών Τσιμέντου - Άνθρακα Τελευταίας Τεχνολογίας

Τα ηλεκτρικά αγώγιμα σύνθετα υλικά με βάση το τσιμέντο (Electrically Conductive Cement Composites, ECCC) μπορούν να θεωρηθούν πολυφασικά υλικά [90] που αποτελούνται από την μήτρα τσιμέντου, τα αγώγιμα πληρωτικά (για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας ο μαύρος άνθρακας), την διεπιφάνεια πρόσθετων και μήτρας και την διεπιφάνεια μεταξύ των πρόσθετων καθ' αυτών. Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ECCC καθορίζονται από μια πληθώρα παραγόντων, οι πιο σημαντικές από τις οποίες είναι το είδος και η ποσότητα του αγώγιμου πληρωτικού υλικού, οι αναλογίες της σύνθεσης, οι μέθοδοι παρασκευής και ο βαθμός διασποράς του πρόσθετου αγώγιμου υλικού. Όλες αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν την ηλεκτρική απόδοση σε διάφορους βαθμούς και με διάφορους μηχανισμούς ο καθένας και αναλύονται ακολούθως. Παραλείπεται η ειδική αναφορά στους ηλεκτρολύτες που μπορούν να αξιοποιηθούν στους υπερπυκνωτές τσιμέντου-άνθρακα καθώς υπάρχει η δυνατότητα να αξιοποιηθεί οποιοσδήποτε από τους τύπους που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3.3., εφόσον είναι συμβατός με το τσιμέντο και δεν το υποβαθμίζει αλλοιώνοντας την χωρητική του λειτουργία. Από πληθώρα μελετών, έχει προκύψει πως οι υδατικοί (π.χ. χλωριούχο κάλιο, KCl) και οι οργανικοί (PC) ηλεκτρολύτες είναι συγκριτικά πιο κατάλληλοι.

4.2.1 Μήτρα Τσιμέντου

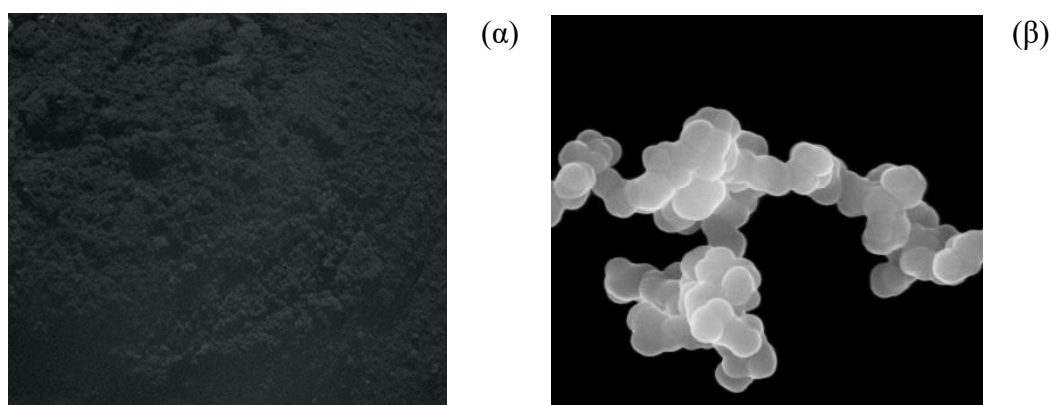
Η μήτρα έχει το ρόλο του συνδετικού υλικού που υποστηρίζει και συγκρατεί τα αγώγιμα πληρωτικά υλικά ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό σύνθετο υλικό. Το ρόλο αυτό μπορούν να τον υποστηρίξουν διάφοροι τύποι τσιμέντου για την ανάπτυξη των SSC. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο είναι το τσιμέντο Ποζολάνης, και έχει κατά συνέπεια μελετηθεί αυτό κατά κύριο λόγο ως μήτρα τσιμέντου για δομικούς υπερπυκνωτές. Αν και το τσιμέντο έχει σχεδόν τις ίδιες ιδιότητες με έναν μονωτή, με την ειδική του αντίσταση να κυμαίνεται μεταξύ 10^6 και $10^9 \Omega\text{cm}$, η μοναδική πορώδης δομή που αποκτά το τσιμέντο με τη συντήρησή του, του προσδίδει αγώγιμα μονοπάτια για την μεταφορά και αποθήκευση ιόντων του ηλεκτρολύτη ενός δομικού υπερπυκνωτή [88]. Συνεπώς, οι παράμετροι της παρασκευής οι οποίοι επηρεάζουν την μικροδομή του, όπως η αναλογία νερού-τσιμέντου και ο τρόπος συντήρησής του, έχουν άμεση επίδραση στην ηλεκτρική απόδοση ενός υπερπυκνωτή από τσιμέντο.

4.2.2 Αγώγιμα Πληρωτικά Υλικά με βάση τον Μαύρο Άνθρακα

Διάφορα είναι τα υλικά που έχουν εξεταστεί έως σήμερα ως πιθανά κατάλληλα αγώγιμα πληρωτικά δομικών υπερπυκνωτών τσιμέντου. Την μεγαλύτερη προσοχή την έχουν ωστόσο συγκεντρώσει τα υλικά με βάση τον άνθρακα καθώς έχουν αποδειχθεί ως τα πλέον ιδανικά για το ζητούμενο σύνθετο υλικό. Μεταξύ αυτών, τα πιο δημοφιλή είναι ο μαύρος άνθρακας (αιθάλη), οι νανοσωλήνες άνθρακα [91] και οι ίνες άνθρακα

[92]. Στην παρούσα εργασία, μελετάται ο μαύρος άνθρακας (CB), ο οποίος πρωταγωνιστεί λόγω της καλής σχέσης κόστους-απόδοσης της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, της σχετικά υψηλής αγωγιμότητάς και της χημικής σταθερότητας που τον διακρίνουν. Ο μαύρος άνθρακας είναι μια εμπορική μορφή στερεού άνθρακα που παρασκευάζεται σε εξαιρετικά ελεγχόμενες διεργασίες για την παρασκευή ειδικών συσσωματωμάτων σωματιδίων άνθρακα τα οποία ποικίλλουν ως προς το μέγεθος των σωματιδίων τους, το μέγεθος των συσσωματωμάτων, το σχήμα, το πορώδες τους και τη χημεία της επιφάνειας [93]. Πιο συγκεκριμένα, παράγεται μέσω της της ελεγχόμενης καύσης ή θερμικής αποσύνθεσης υδρογονανθράκων, όπως φυσικό αέριο ή πετρέλαιο, σε συνθήκες χαμηλής διαθεσιμότητας οξυγόνου.

Ο μαύρος άνθρακας αποτελείται κατά περισσότερο από 95% από καθαρό άνθρακα με ελάχιστες ποσότητες οξυγόνου, υδρογόνου και αζώτου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Κατά την διαδικασία της παρασκευής, τα σωματίδια μαύρου άνθρακα διαμορφώνονται ώστε να έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 10nm έως περίπου 500nm σε μέγεθος. Αυτά τα σφαιρικά πρωτογενή σωματίδια συσσωματώνονται σε αλυσιδωτές μεγαλύτερες δομές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1, τα οποία καθορίζουν τις ιδιότητες της κάθε βαθμίδας μαύρου άνθρακα.

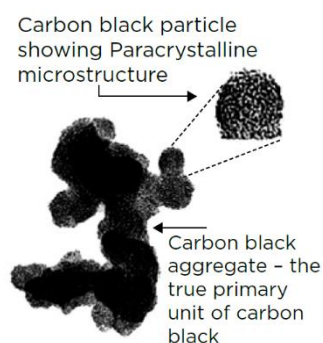


Σχήμα 4.1 (α) Μαύρος άνθρακας σε μορφή πούδρας (β) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ενός συσσωματώματος μαύρου άνθρακα [93]

Πίνακας 1. Τυπική στοιχειακή σύνθεση μαύρου άνθρακα

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (% of wt.)
Άνθρακας	96 – 99.5
Υδρογόνο	0.2 – 1.3
Οξυγόνο	0.2 – 0.5
Άζωτο	0 – 0.7
Θείο	0.1 – 1.0

Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, διαφαίνεται πως τα στοιχειώδη σφαιρικά σωματίδια του μαύρου άνθρακα αποτελούνται από συγκεντρικά διατεταγμένους κρυσταλλίτες γραφίτη. Η παρουσία αυτών των παρακρυσταλλικών γραφιτικών περιοχών επιτρέπει καλύτερη κινητικότητα των ηλεκτρονίων σε σύγκριση με τον εντελώς άμορφο άνθρακα, η οποία με τη σειρά της ενισχύει την ηλεκτρική αγωγιμότητά του. Η ηλεκτρική αγωγιμότητά του ενισχύεται επίσης πολύ λόγω της πορώδους δομής του.



Σχήμα 4.2 Παρακρυσταλλική δομή μαύρου άνθρακα [117]

4.2.3 Μέθοδος Διασποράς Αγώγιμου

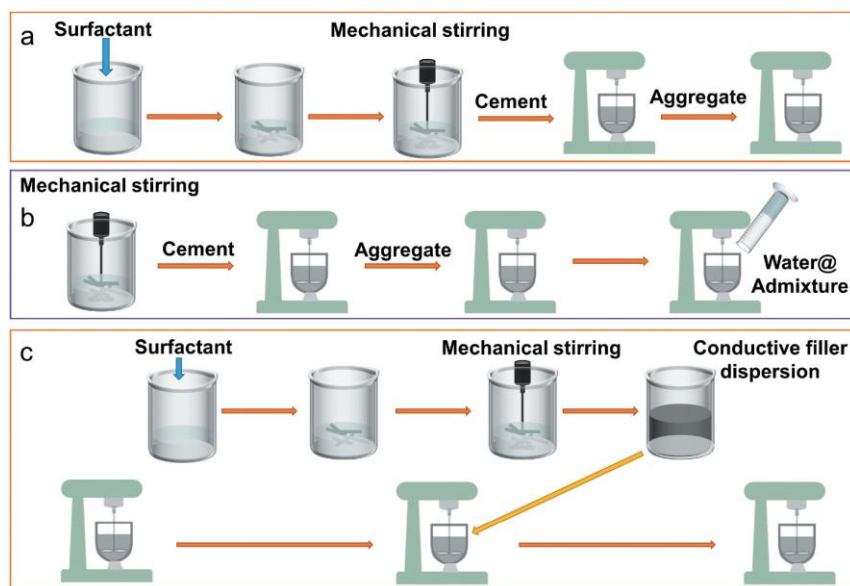
Πρόσθετου

Η ομοιογενής διασπορά του αγώγιμου πληρωτικού υλικού είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο για τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου αγώγιμου υλικού, όσο φυσικά και για τις ηλεκτρικές ιδιότητες, καθώς είναι ο πρωταρχικός παράγοντας που επηρεάζει το σχηματισμό των αγώγιμων διαδρομών εντός του τσιμέντου [86]. Είναι ωστόσο ιδιαίτερα δύσκολη η διασπορά του μαύρου άνθρακα στην τσιμεντοειδή μήτρα εξαιτίας των πολύ υψηλών Van der Waals δυνάμεων και της υδρόφοβης φύσης του. Η ικανότητα διασποράς εξαρτάται από το μέγεθος του στοιχειώδους σωματιδίου μαύρου άνθρακα, την περιεκτικότητα του μείγματος σε μαύρο άνθρακα και την αναλογία νερού προς τσιμέντο. Η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, η ελεγχόμενη μηχανική ανάδευση και η επεξεργασία με υπερήχους μπορούν να ενισχύσουν την αποτελεσματικότητα της διασποράς στην τσιμεντοειδή μήτρα. Ωστόσο, λόγω της αρχής του κορεσμού της προσφόρησης, μόνο μια ορισμένη ποσότητα λειτουργικού πληρωτικού υλικού μπορεί να απορροφήσει μια σταθερή ποσότητα επιφανειοδραστικού. Ως εκ τούτου, μετά από μια συγκεκριμένη ποσότητα του επιφανειοδραστικού, δεν μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω η αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού καθώςπιθανώς λόγω «υπερ-διασποράς» χάνεται η συνέχεια των αγώγιμων μονοπατιών. Κατά την ανάπτυξη ηλεκτροδίου από Carbon Black Nanoparticles, η Solinan [94] διαπίστωσε πως για σταθερή περιεκτικότητα μείγματος σε μαύρο άνθρακα και σταθερή αναλογία νερού-τσιμέντου (0.42) η αύξησης της αγωγιμότητας του υλικού πραγματοποιήθηκε για περιεκτικότητα επιφανειοδραστικής ουσίας έως 4% κατά βάρος του μαύρου άνθρακα. Πέραν τούτων, η υπερβολική ποσότητα επιφανειοδραστικής ουσίας δημιουργεί φυσαλίδες αέρα, καταστρέφοντας έτσι το σχηματισμό αγώγιμων μονοπατιών και οδηγώντας σε διαχωρισμό το σύνθετο υλικό.

4.2.4 Διαδικασία Ανάμειξης

Με βάση τη σειρά προσθήκης του αγώγιμου πληρωτικού, η ανάμιξη για την παρασκευή ενός ECCC μπορεί να ταξινομηθεί στις ακόλουθες τρεις μεθόδους

- τη μέθοδο πρώτης ανάμειξης,
- τη μέθοδο σύγχρονης ανάμειξης
- και τη δεύτερη μέθοδο ανάμειξης



Σχήμα 4.3 Οι τρεις συνήθεις μέθοδοι ανάμειξης ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών τσιμέντου μαύρου άνθρακα [95]

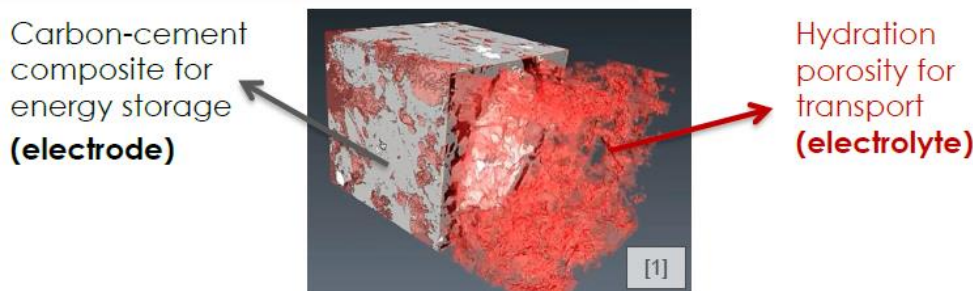
4.3 Μηχανισμός Λειτουργίας του Υπερπυκνωτή Τσιμέντου-Άνθρακα

Η αγωγιμότητα και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες που παρουσιάζονται σε ένα σύνθετο υλικό τσιμέντου-άνθρακα μπορούν, βάσει βιβλιογραφίας, να ερμηνευθούν από τους μηχανισμούς οι οποίοι αφορούν το φαινόμενο του κατωφλιού διήθησης, την αγωγιμότητα επαφής, την αγωγιμότητα του κβαντικού φαινομένου της σήραγγας και την αγωγιμότητα υπό την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου [96].

Πρώτου αναλύσουμε τους επιμέρους αυτούς μηχανισμούς, μέσω των οποίων πραγματοποιείται η μεταφορά φορτίων εντός της μήτρας τσιμέντου, θα πρέπει να γίνει κατανοητός ο τρόπος δημιουργίας του ηλεκτρικά αγώγιμου δικτύου άνθρακα εντός αυτής, καθώς και ο τρόπος αποθήκευσης φορτίου. Οι Chanut κ.ά. [85] στην μελέτη τους αναφέρουν πως η δημιουργία του αγώγιμου καναλιού οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ της συσσωμάτωσης των υδρόφοβων σωματιδίων μαύρου άνθρακα [97, 98] και της ταυτόχρονης ζήτησης νερού από τις αντιδράσεις ενυδάτωσης του υδρόφιλου τσιμέντου. Αναλυτικότερα, η ενυδάτωση του άνυδρου κλίνκερ της μελέτης διαλύει το οξείδιο του ασβεστίου, απελευθερώνοντας ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) που αντιδρούν με το νερό για να σχηματίσουν διάφορα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου. Το αγώγιμο δίκτυο άνθρακα σχηματίζεται από τις τοπικές συσσωματώσεις των σωματιδίων μαύρου άνθρακα που είναι το αποτέλεσμα των δυνάμεων έλξης Van der Waals, οι οποίες ξεκινούν να υπερισχύουν καθώς μειώνεται η ιοντική δύναμη των ελεύθερων ιόντων ασβεστίου λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης του τσιμέντου.

Η ικανότητα αποθήκευσης στους υπερπυκνωτές τσιμέντου-άνθρακα, βασίζεται είτε σε μια δεξαμενή πόρων για τη διάχυση των ιόντων του ηλεκτρολύτη η οποία είναι προϊόν των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Αυτή η υπόθεση βασίζεται στη χαρακτηριστική στοιχειομετρία των αντιδράσεων ενυδάτωσης, η οποία περιορίζει τη μέγιστη ποσότητα νερού που μπορεί να συνδεθεί χημικά στο υδροξείδιο του ασβεστίου (CH) και στο

ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (C-S-H) [99], καθώς και την ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων C-S-H. Συνεπώς, όταν η ποσότητα του νερού στο μείγμα του σύνθετου αγωγίμου υλικού τσιμέντου-άνθρακα υπερβαίνει αυτό το στοιχειομετρικό όριο, τότε λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός μικρομετρικών/υπομικρομετρικών πορώδους ενυδάτωσης, το οποίο με τη σειρά του λειτουργεί ως δεξαμενή πόρων του κορεσμένου ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός δομικού υπερπυκνωτή υψηλής επίδοσης.



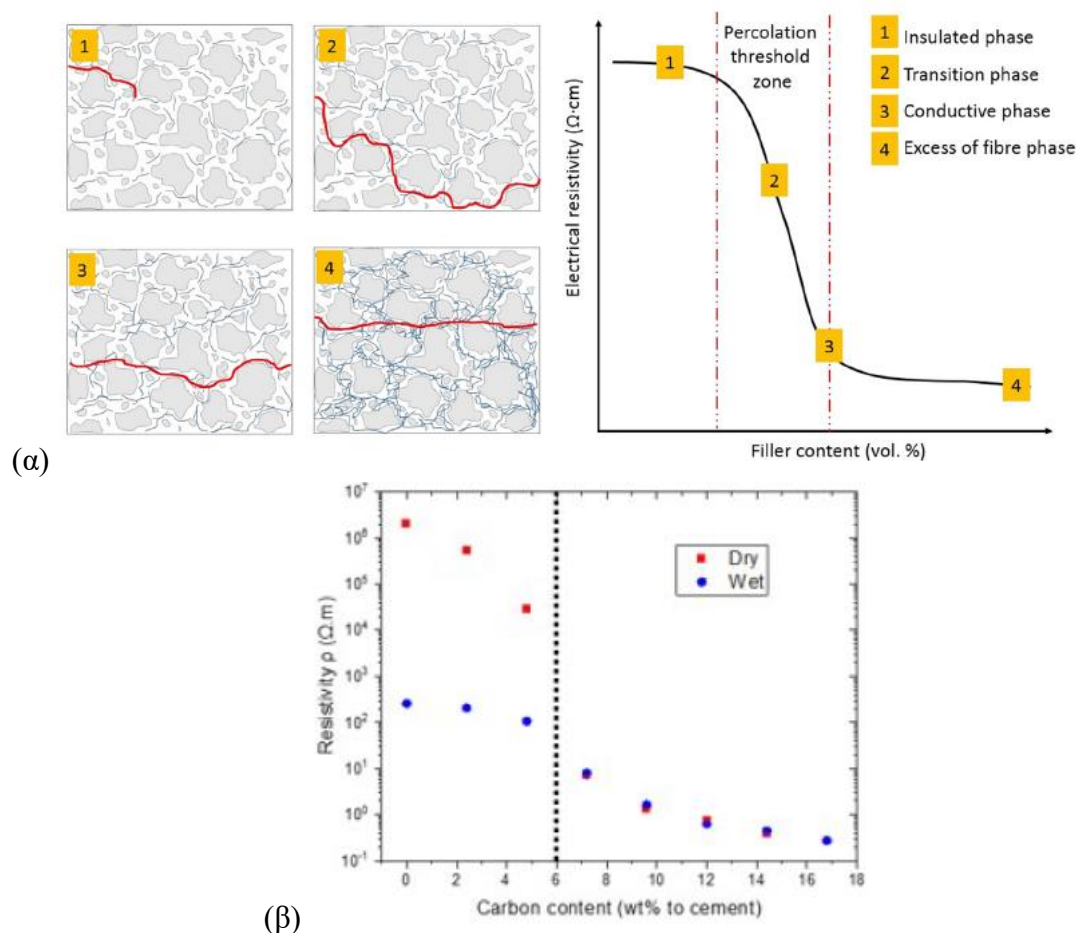
Σχήμα 4.4 Εικόνα υπολογιστικής τομογραφίας (CT scan) από τον J. Perrin, Soleil synchrotron Paris του υπερπυκνωτή τσιμέντου- nCB που αναπτύχθηκε από τους Chanut κ.ά. [85, 100]

Στο Σχήμα 4.4 απεικονίζεται η διάκριση του ηλεκτροδίου από ηλεκτρολύτη του σε εικόνα Υπολογιστικής Τομογραφίας του δομικού υπερπυκνωτή τσιμέντου-άνθρακα που ανέπτυξαν οι Chanut κ.ά. [85].

4.3.1 Κατώφλι διήθησης (Percolation Threshold)

Από τις πρώτες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την ανάπτυξη ηλεκτρικά αγωγίμων σύνθετων υλικών τσιμέντου, έχει γίνει κατανοητό ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα προκύπτει από την ανάπτυξη ενός διηθημένου ηλεκτρικού δικτύου μέσα στο μη αγωγίμο τσιμέντο [86]. Σύμφωνα με την θεωρία του κατωφλιού διήθησης, υπάρχει μια ζώνη τιμών περιεκτικότητας του αγωγίμου πληρωτικού υλικού, εντός της οποίας τα σωματίδια αυτού δύναται να ενωθούν και να σχηματίσουν ένα ενιαίο ηλεκτρικά αγωγίμο δίκτυο. Όταν η περιεκτικότητα του αγωγίμου υλικού λαμβάνει τιμές εκτός της ζώνης αυτής, τότε παρατηρείται ελάχιστη μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του σύνθετου αγωγίμου υλικού. Στην περίπτωση των χαμηλότερων τιμών που βρίσκονται εντός της πρώτης ζώνης (insulated phase) του γραφήματος στο Σχήμα 4.5, η περιεκτικότητα του πληρωτικού υλικού δεν επαρκεί για το σχηματισμό των ηλεκτρικών δικτύων στο ηλεκτρόδιο και συνεπώς η κίνηση των ιόντων εντός αυτού είναι περιορισμένη. Όταν ξεπερνούνται οι τιμές της ζώνης διήθησης, τότε η αγωγιμότητα του υλικού παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη καθότι έχει επέλθει κορεσμός στην δημιουργία των αγωγίμων οδεύσεων. Στην περίπτωση του μαύρου άνθρακα, από την έως τώρα έρευνα, προκύπτει ότι η ιδανική περιεκτικότητα είναι μια έως δύο φορές υψηλότερη από αυτή που απαιτείται σε άλλα υλικά άνθρακα (νανοσωλήνες άνθρακα, νανοϊνες άνθρακα, γραφένιο) δεδομένου ότι είναι πιο δύσκολος ο σχηματισμός αγωγίμων διαδρομών λόγω του χαμηλότερου λόγου διαστάσεων που διαθέτουν.

Οι Li κ.ά. [101] διαπίστωσαν μέσω της μελέτης τους ότι CB έχει κατώφλι διήθησης το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 7.22-11.39 vol% του σύνθετου αγωγίμου υλικού. Παρόμοια ποσοστά κατωφλίου διήθησης επιβεβαιώθηκαν και από τους Chanut κ.ά. [85] οι οποίοι το υπολόγισαν περίπου ίσο με το 7% κατά βάρος. Ωστόσο, το κατώφλι διήθησης δεν είναι πάντα σταθερό σε κάθε εφαρμογή του ίδιου πληρωτικού υλικού αλλά μπορεί να μεταβάλλεται λόγω διαφορετικών αναλογιών του μείγματος, διαφορετικής μεθόδου ανάμειξης του δείγματος, διαφορετικής κατανομής μέσου μεγέθους σωματιδίων πληρωτικού υλικού κ.α.. Για παράδειγμα, οι Soliman N.A. κ.ά [94] από την μελέτη τους βρήκαν πως το κατώφλι διήθησης nCB (nano Carbon Black) σε μήτρα τσιμέντου με λόγο νερού προς τσιμέντο ίσο με 0.42 ανέρχεται περίπου στο 4 vol% του σύνθετου αγωγίμου υλικού.



Σχήμα 4.5 (α) Θεωρία διήθησης [90] (β) Πραγματική καμπύλη όπου εμφανίζεται το κατώφλι διήθησης του SSC τσιμέντου-nCB ανέπτυξαν οι Chanut κ.ά. [85].

Συνοψίζοντας, το όριο διήθησης αποτελεί βασική παράμετρο για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της αγωγιμότητας των ηλεκτρικά αγωγίμων τσιμεντοειδών σύνθετων υλικών και η κατάλληλη συγκέντρωση του αγωγίμου πληρωτικού θα πρέπει να επιλεγεί σύμφωνα με αυτή τη θεωρία.

4.3.2 Αγωγιμότητα Επαφής

Η αγωγιμότητα επαφής αφορά επί της ουσίας τα αγωγήμα κανάλια που σχηματίζονται από την άμεση επαφή των σωματιδίων των αγωγίμων πληρωτικών υλικών. Προκύπτουν από την άμεση προσθήκη και ανάμιξη τους στην μήτρα του τσιμέντου.

4.3.3 Φαινόμενο Σήραγγας και Φαινόμενο Εκπομπής Πεδίου

Ορισμένα από τα σωματίδια των αγωγίμων πληρωτικών υλικών είναι διασκορπισμένα μέσα στη μήτρα του τσιμέντου ως μεμονωμένα σωματίδια ή μικρά συσσωματώματα. Οι θερμικές δονήσεις και οι μεταβάσεις ηλεκτρονίων ενεργοποιούν τα ηλεκτρόνια, και ως ένα λεπτό στρώμα ένυδρων μεταξύ αυτών των απομονωμένων σωματιδίων, εμφανίζεται το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας όπου τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν το λεπτό αυτό στρώμα και να εισέλθουν στα γειτονικά αγωγήμα σωματίδια.

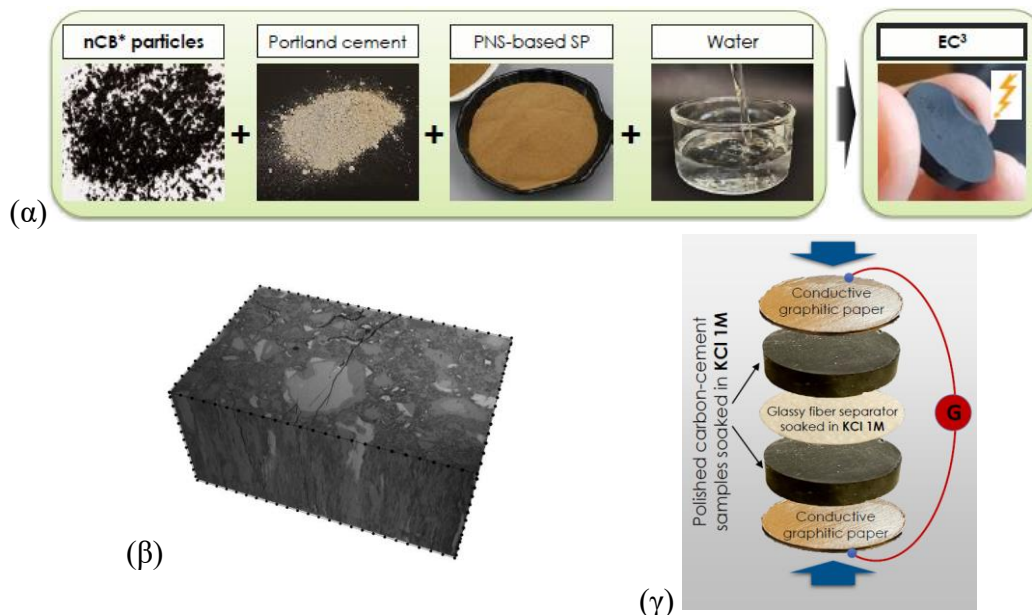
Ειδικά όταν εφαρμόζεται ένα ισχυρό εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των αγωγίμων σωματιδίων, σχηματίζεται ρεύμα εκπομπής ηλεκτρικού πεδίου, που επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να υπερπηδήσουν το ενεργειακό φράγμα, χάρη στην επιπλέον δυναμική ενέργεια που τους έχει προσδοθεί.

Το φαινόμενο της σήραγγας παίζει κυρίαρχο ρόλο όταν η περιεκτικότητα σε CB είναι μικρότερη από το κατώφλι διήθησης, ενώ το φαινόμενο διήθησης παίζουν κυρίαρχο ρόλο όταν η περιεκτικότητα σε CB είναι μεγαλύτερη από το κατώφλι διήθησης. Όταν η περιεκτικότητα σε CB υπερβαίνει τις τιμές της ζώνης διήθησης, τότε η αγωγιμότητα επαφής είναι αυτή που παίζει κυρίαρχο ρόλο στην αγωγιμότητα και τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού τσιμέντου-άνθρακα [101].

4.4 Σπουδαιότερα Ερευνητικά Ευρήματα στην ανάπτυξη Υπερπυκνωτών Τσιμέντου-Άνθρακα

Σε μια από τις πιο πρόσφατες εργασίες, οι Chanut κ.ά., [85] κατάφεραν να αναπτύξουν στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο Μασαχουσέτης τον δομικό υπερπυκνωτή τσιμέντου-άνθρακα, τον “EC³”, όπως τον αποκαλούν, ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα εύκολης επεκτασιμότητας για ευρεία εφαρμογή σε συστήματα αποθήκευσης σε επίπεδο δικτύου και βιομηχανίας και εκτιμάται πως διαθέτει πυκνότητα ενέργειας η οποία κυμαίνεται μεταξύ 20-220Wh/m³. Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων του χρησιμοποίησαν τρία είδη Carbon Black Nanoparticles (nCB) με διαφορετικές ειδικές επιφάνειες, τσιμέντο Πόρτλαντ (Portland), υπερρευστοποιητή (HRWRA) με βάση το πολυναφθαλένιο-σουλφονικό (PNS) σε περιεκτικότητα 3-4vol% του τελικού μείγματος και φυσικά νερό με διαφορετικούς λόγους νερού προς τσιμέντου (w/c), από 0.42 έως 1.4. Στο Σχήμα 4.6, παρουσιάζονται τα κύρια αυτά υλικά του ηλεκτροδίου τσιμέντου άνθρακα που ανέπτυξαν. Η συντήρηση των δοκιμών διήρκεσε 28 μέρες. Για την αξιολόγηση των χωρητικών ιδιοτήτων του υπερπυκνωτή, χρησιμοποίησαν επίσης ως διάλυμα ηλεκτρολύτη το χλωριούχο κάλιο (KCl) το οποίο διαθέτει υψηλό συντελεστή διάχυσης και έχει ουδέτερο Ph και συνεπώς δεν αντιδρά με την μικροδομή της μήτρας τσιμέντου των ηλεκτροδίων [102, 85]. Η τιμή της ειδικής αντίστασης που

μετρήθηκε ήταν μικρότερη των 5 Ωm για τιμές περιεκτικότητας άνθρακα εκτός της ζώνης διήθησης.



Σχήμα 4.6 (α) Κύρια υλικά παρασκευής ηλεκτροδίων τσιμέντου-άνθρακα (β) EC³⁺, απεικόνιση αυτού (γ) σύνθεση υπερπυκνωτή δια δοκιμές [85] [102]

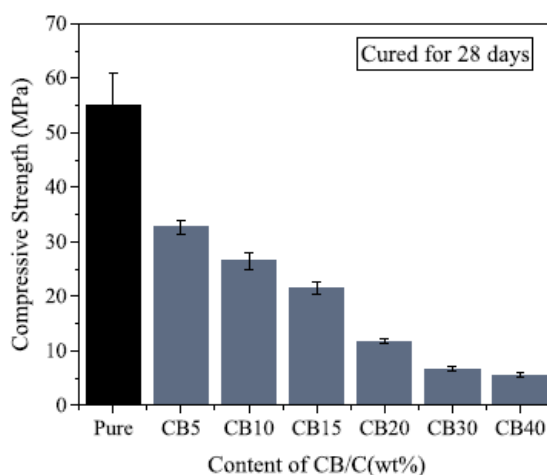
Σημαντική είναι και η έρευνα των Soliman κ.ά. [94], τα κύρια ευρήματα της οποίας, αποτέλεσαν μάλιστα την βάση για την παραπάνω ανάπτυξη του δομικού υπερπυκνωτή από το Τεχνολογικό Ινστιτούτο Μασαχουσέτης. Οι Soliman κ.ά., ανέπτυξαν ηλεκτρόδια δομικού υπερπυκνωτή σε δύο διαφορετικές αναλογίες μάζας νερού προς τσιμέντο, $w/c = 0.42$ και $w/c = 0.6$, και σε τρεις συνδυασμούς μάζας άμμου (S) προς μάζα πάστας (P) με χρήση υπερρευστοποιητή (superplasticizer) PNS. Ως αγωγίμο πληρωτικό υλικό χρησιμοποιήθηκε nCB σε αναλογίες που κυμαίνονται για $w/c = 0.42$ από 0-20% κ.β. του τσιμέντου και για $w/c = 0.6$ από 0-24% κ.β. του τσιμέντου. Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια που είχαν σκληρυνθεί μετά από 28 μέρες συντήρησης.

Από τις μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας των συνολικά 43 δοκιμών που προέκυψαν για τις παραπάνω διαφορετικές αναλογίες δειγμάτων, διαπιστώθηκε ότι τόσο οι τσιμεντόπαστες (δοκίμια με αδρανή, άμμο) όσο και τα κονιάματα που έχουν πρόσθετο αγωγίμο nCB, γίνονται ηλεκτρονικά αγωγά πέρα από ένα πολύ χαμηλό και σαφώς καθορισμένο κατώφλι διήθησης, το οποίο υπολογίστηκε περίπου στα 3-4 vol% του μείγματος. Για τιμές εντός της ζώνης διήθησης καθώς και για την περιεκτικότητα υπερρευστοποιητή που επιτυγχάνεται η βέλτιστη ειδική αντίσταση (4% PNS κατ' όγκο του nCB), υπολογίστηκε η μέγιστη ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 5.8S/m.

Σημαντική διαπίστωση της εν λόγω εργασίας αποτελεί και η απόδειξη της μη έντονης εξάρτησης της αγωγιμότητάς του σύνθετου υλικού από την αναλογία w/c και την περιεκτικότητα σε άμμο.

Μια ακόμα πρόσφατη και σημαντική έρευνα είναι αυτή των D.Yan κ.ά. [88] οι οποίοι μέσω της έρευνας τους κατάφεραν να μεγιστοποιήσουν την αγωγιμότητα ηλεκτροδίων πυριτικού τσιμέντου-άνθρακα, βελτιστοποιώντας την μικροδομή του μέσω ελαχιστοποίησης των μακροπόρων που περιέχει και μεγιστοποίηση της επιφάνειας επαφής των συσσωματωμάτων των Carbon Black Nanoparticles με την τσιμεντοειδή μήτρα. Για το σκοπό αυτό, κατά την παρασκευή των δοκιμών εφάρμοσαν πίεση στο υγρό δείγμα ώστε να ελεγχθεί το περιεχόμενο του σε πόρους. Επιπροσθέτως, ελέγχοντας προσεκτικά την περιεκτικότητα σε Carbon Black Nanoparticles, οι ερευνητές κατάφεραν να αυξήσουν την χωρητικότητα των ηλεκτροδίων του υπερπυκνωτή από 54 mF/cm² σε 2188 mF/cm², η οποία βελτίωση αποτελεί την σπουδαιότερη έως σήμερα. Εξαιρετική είναι και η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας των ηλεκτροδίων που μετρήθηκε στην υπόψη εργασία, η οποία φθάνει τα 36.18 S/m, τιμή πολλαπλάσια των ειδικών αγωγιμοτήτων των προηγούμενων μελετών.

Όσον αφορά την μηχανική αντοχή του δομικού υπερπυκνωτή που ανέπτυξαν, διαπίστωσαν πως η περιεκτικότητα nCB σε ποσοστό ίσο με 15% κ.β του πυριτικού τσιμέντου προσδίδει την βέλτιστη ισορροπία μεταξύ ηλεκτρικής αγωγιμότητας και μηχανικής αντοχής. Πέραν της περιεκτικότητας αυτής, η θλιπτική αντοχή του μειώνεται δραματικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7.



Σχήμα 4.7 Θλιπτική αντοχή ηλεκτροδίου τσιμέντου-μαύρου άνθρακα ωρίμανσης 28 ημερών [88]

Κεφάλαιο 5. Πειραματική Διαδικασία

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, με έμπνευση όλη την παραπάνω ενδιαφέρουσα σχετική επιστημονική έρευνα, αναπτύχθηκαν ηλεκτρόδια δομικού υπερπυκνωτή από τσιμέντο εμπλουτισμένο με μαύρο άνθρακα. Η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων και στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας (Pilot Plant) της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου ενώ η αξιολόγηση για τις ηλεκτρικές και μηχανικές τους ιδιότητες και τη σύσταση τους πραγματοποιήθηκε στα παραπάνω εργαστήρια καθώς και στο Κέντρο Δοκιμών, Ερευνών και Προτύπων της ΔΕΗ Α.Ε. Σκοπός ήταν να αναπτυχθεί ένα ηλεκτρόδιο τσιμέντου-μαύρου άνθρακα με όσο το δυνατόν απλούστερη διαδικασία, προκειμένου να είναι εφικτή η ευρεία εφαρμογή της τεχνολογίας των δομικών υπερπυκνωτών.

5.1 Επιλογή Υλικών

5.1.1 Τύπος Μαύρου Άνθρακα Νανοςωματιδίων (nCB)

Ως αγώγιμο πληρωτικό υλικό των ηλεκτροδίων επιλέχθηκε η υποκατηγορία μαύρου άνθρακα νανοςωματιδίων (nCB) που ονομάζεται “lamp black” (αιθάλη). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το Lamp Black 101 της εταιρείας Orion Engineered Carbons S.A. που παρουσιάζει μέσο μέγεθος σωματιδίων (αριθμητικό μέσο) ίσο με 95nm και ειδική επιφάνεια BET (Brunauer-Emmett-Teller), μετρηθείσα κατά το πρότυπο ASTM D2414 [103] που αφορά τις μεθόδους ελέγχου της ποιότητας των υλικών μαύρου άνθρακα, ίση με 29m²/g. Αναλυτικότερα οι φυσικές ιδιότητες του nCB που αξιοποιήθηκε παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 2. Φυσικές Ιδιότητες Lamp Black 101

Παράμετρος	Μέθοδος	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή
Μέση διάμετρος σωματιδίου	TGZ3	nm	95
Ειδική Επιφάνεια BET	following ASTM D 6556	m ² /g	29
Πυκνότητα		(g/cm ³)	1.7 -1.9
pH	following ASTM D 1512		8
Υπολείμματα 45μ	following ISO 787-18	ppm	<100
Περιεκτικότητα σε τέφρα		ppm	5
Περιεκτικότητα σε τέφρα	following ASTM D 1506	%	0.02

Ο συγκεκριμένος τύπος άνθρακα επιλέχθηκε σε συνέχεια τόσο της βιβλιογραφικής ανασκόπησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίων τσιμέντου-μαύρου άνθρακα όσο και σε συνέχεια περιορισμένης ανάλυσης της διεθνούς αγοράς που υφίσταται για την προμήθεια μαύρου άνθρακα σε μορφή πούδρας. Αν και δε συγκαταλέγεται στους τύπους nCB με τις υψηλότερες ειδικές επιφάνειες, η ικανοποιητική του ηλεκτρική αγωγιμότητα, η συγκριτικά απλούστερη διαδικασία παραγωγής του και συνεπώς το συγκριτικά χαμηλότερο κόστος του, συντέλεσαν στην επιλογή του για το σκοπό της παρούσας εργασίας. Επίσης, επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος μαύρος άνθρακας

νανοσωματιδίων σαφώς χάρη και στην ιδιαίτερα χαμηλή μέση διάμετρο των σωματιδίων του καθότι έχει διαπιστωθεί από πλήθος μελετών πως όσο μικρότερο είναι το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του nCB, τόσο περισσότερο αγωγίμο είναι το τελικό σύνθετο αγωγίμο υλικό τσιμέντου-μαύρου άνθρακα. Η διαπίστωση αυτή έχει συγκεκριμένα επιβεβαιωθεί από το μοντέλο των Huang κ.ά. [104, 105]. Τέλος, σημαντικό χαρακτηριστικό του είναι και η ευρεία κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων του, η οποία κυμαίνεται από τα 30nm έως τα 140nm [93].

Η διαδικασία παραγωγής lamp black αποτελεί την παλαιότερη εμπορική διαδικασία παραγωγής μαύρου άνθρακα. Ωστόσο, η σημερινή τεχνολογία παραγωγής lamp black διαφέρει κατά πολύ από αυτές του παρελθόντος στις οποίες γινόταν χρήση των καμινάδων και των δεξαμενών καθίζησης. Πιο συγκεκριμένα, η παλαιότερη διαδικασία παραγωγής του lamp black αφορούσε την ατελή καύση φυτικών ελαίων σε λαμπτήρες, και χρησιμοποιούταν ως μελάνι [106], εξού και η ονομασία του. Το lamp black σήμερα παράγεται από την ελεγχόμενη ατελή καύση υδρογονανθράκων, όπως βαριά έλαια ή πίσσα, σε ελεγχόμενο περιβάλλον με περιορισμένη παροχή αέρα. Η σύγχρονη διαδικασία παραγωγής είναι πιο εξελιγμένη από τις παλαιότερες μεθόδους και περιλαμβάνει συστήματα φιλτραρίσματος και συλλογής των σωματιδίων άνθρακα. Αναλυτικότερα, ο καπνός άνθρακα που προκύπτει περνάει μέσα από μια σειρά θαλάμων καθίζησης που επιφέρουν την αυτόματη διαβάθμιση του μεγέθους των σωματιδίων [107, 108].

5.1.2 Τσιμέντο Portland

Για την μήτρα του τσιμέντου αξιοποιήθηκε το κοινό και ευρέως χρησιμοποιούμενο τσιμέντο Portland CEM I 52.5R βάσει ΕΛΟΤ EN 197-1:2011 της εταιρείας Lafarge. Το τσιμέντο είναι ένα γκρίζο λεπτομερές υλικό, που προκύπτει από τη λειοτρίβηση κλίνκερ τσιμέντου [99]. Η σημαντικότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου είναι τα ασβεστολιθικά πετρώματα (CaO) τα οποία αναμειγνύονται με αργιλικά πετρώματα, χαλαζιακά πετρώματα (SiO₂), σιδηρομεταλλεύματα κ.α. σε κατάλληλη αναλογία και λειοτριβούνται. Έπειτα, το μείγμα που έχει λειοτριφτεί υφίσταται πυρομεταλλουργική κατεργασία μέσα σε περιστροφική κάμινο στην οποία με χρήση καυσίμων θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι προκύπτει υλικό μορφής σφαιριδίων διαμέτρου 10-25mm, το οποίο ονομάζεται κλίνκερ τσιμέντου.

Το καθαρό τσιμέντο τύπου CEM I που αξιοποιήσαμε είναι ένα τσιμέντο το οποίο προέρχεται από την άλεση μόνο κλίνκερ τσιμέντου και γύψου μαζί σε ποσοστό που δεν υπερβαίνει συνήθως το 3%, ποσοστό που απαιτείται για τη ρύθμιση της πήξεως. Το συγκεκριμένο τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε, βάσει του τεχνικού φυλλαδίου από τον προμηθευτή, αποτελεί ένα λεπτό-αλεσμένο στερεό ανόργανο υλικό (φαιά ή λευκή σκόνη) που παρουσιάζει κύριο μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 5 μm και 30 μm.

5.1.3 Ποζολάνη

Για τη περαιτέρω ενίσχυση των υδραυλικών αντιδράσεων εντός του σύνθετου αγωγίμου υλικού του ηλεκτροδίου, προστέθηκε στο μείγμα σε μικρό ποσοστό και ποζολάνη της εταιρείας Όλυμπος Α.Ε. η οποία παρουσιάζει μέσο μέγεθος σωματιδίων

45 μm και μέγεθος του μέγιστου ποσοστού των σωματιδίων το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 2-40 μm .

Εν γένει, η ποζολάνη είναι ένα άμορφο άργιλό-πυριτικό υλικό το οποίο αφ' εαυτού δεν έχει υδραυλικές ιδιότητες, δεν μπορεί δηλαδή να ενυδατωθεί και να πήξει. Όταν όμως αλεσθεί σε πολύ μικρό μέγεθος (<35 μm) και αναμειχθεί με τσιμέντο, παρουσία νερού αντιδρά το ενεργό τμήμα του SiO_2 με αργή ταχύτητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με την υδράσβεστο (Ca(OH)_2) και σχηματίζει σκληρές και ανθεκτικές ένυδρες ασβεστοπυριτικές ή αργιλοπυριτικές ενώσεις τύπου γέλης. Ως ποζολανικά υλικά θεωρούνται όχι μόνο αυτά τα οποία βρίσκονται φυσικά και έχουν ορυκτή προέλευση, όπως οι ηφαιστειακές τέφρες αλλά και βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως για παράδειγμα η πυριτική «παιπάλη»- silica fuma.

Πίνακας 3. Ανάλυση XRF Ποζολάνης 45 μm

Ανάλυση XRF		Απαιτήσεις ASTM 618-5
SiO_2	70,20%	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$
Al_2O_3	14,40%	
Fe_2O_3	1,99%	
CaO	1,09%	
MgO	0,52%	$\text{SO}_3 < 4\%$
SO_3	0,04%	
Na_2O	2,71%	
K_2O	4,82%	
TiO_2	0,21%	$\text{L.O.I} < 10\%$
P_2O_5	0,11%	
Mn_2O_3	0,10%	
SrO	0,05%	
Cr_2O_3	0,01%	$\text{Υγρασία} < 3\%$
ZnO	0,02%	
L.O.I	3,72%	
Υγρασία	<1%	

Σύμφωνα με μετρήσεις του Α.Π.Θ. [109], η ποζολάνη που χρησιμοποιήθηκε έχει ειδική επιφάνεια 8920 cm^2/g . Επίσης, σε ποσοστό άνω του 70% περιέχει δραστικό πυρίτιο SiO_2 . Αυτά τα δύο χαρακτηριστικά της δίνουν εξαιρετικές ποζολανικές ιδιότητες, δηλαδή την αντίδραση του ενεργού τμήματος του SiO_2 με την άσβεστο και την δημιουργία.

Από όλα τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως η ποζολάνη 45 μm προστέθηκε στο σύνθετο αγωγίμο υλικό τσιμέντου-μαύρου άνθρακα που αναπτύχθηκε προκειμένου να προσδώσει μεγαλύτερη μηχανική αντοχή στο ηλεκτρόδιο αλλά και να μειωθεί η συνολικά απαιτούμενη μάζα κοινού τσιμέντου.

5.2 Σύνθεση Μείγματος

Προκειμένου να διερευνήσουμε τη συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε nCB του σύνθετου αγωγίμου υλικού και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, το nCB προστέθηκε σε διάφορες περιεκτικότητες σε σχέση με τη μάζα του στερεού μείγματος που αποτελείτο από το τσιμέντο και την ποζολάνη. Συγκεκριμένα, προετοιμάστηκαν συνολικά πέντε διαφορετικές συνθέσεις για περιεκτικότητες άνθρακα 0% (για το δοκίμιο αναφοράς), 5%, 10%, 15% και 20%. Τα δοκίμια ονομάστηκαν για τη σύνθεση της αναφοράς O.1 και O.2, για την πρώτη σύνθεση με προθήκη άνθρακα A.1, A.2, για τη δεύτερη σύνθεση B.1, B.2, B.3, για την τρίτη σύνθεση Γ.1, Γ.3, για την τέταρτη σύνθεση Δ.1, Δ.2 και Δ.3 και. Σε όλες τις συνθέσεις, ο λόγος της μάζας ποζολάνης προς το τσιμέντο παρέμεινε σταθερός και ίσος με 20% κατά βάρος. Παρομοίως και ο λόγος μάζας νερού προς το στερεό μείγμα τσιμέντου και ποζολάνης ο οποίος σε όλες τις συνθέσεις παρέμεινε ίσος με 0.44, τιμή που επαρκεί για την ομοιογενή διασπορά του nCB. Επιλέχθηκε να είναι ελαφρά υψηλότερος από το στοιχειομετρικό όριο του 0.42, ακολουθώντας την διαπίστωση των Chanut κ.ά., [85], σχετικά με την ανάγκη ύπαρξης περίσσειας νερού ώστε να μπορεί να δημιουργηθεί το πορώδες δίκτυο της ενυδάτωσης. Ακολουθεί με τις αναλογίες σε μάζα της κάθε σύνθεση που υλοποιήθηκε:

Πίνακας 4. Αναλογίες Συνθέσεων Ηλεκτροδίων

ΣΥΝΘΕΣΗ	nCB (g)	Τσιμέντο (g)	Ποζολάνη (g)	Νερό (g)
0	0	800	200	440
1	50	800	200	462
2	100	800	200	485
3	150	800	200	506
4	200	800	200	530

5.3 Προετοιμασία Δοκιμίων

Συνολικά παρασκευάστηκαν 11 δοκίμια. Για τα δοκίμια χρησιμοποιήθηκε μήτρα (καλούπι) μορφής κύβου πλευράς 5cm από εύκαμπτο υλικό σιλικόνης. Η διαδικασία ξεκίνησε με την ακριβή ζύγιση όλων των ξηρών πρώτων υλών και τον υπολογισμό του όγκου του νερού με τον ογκομετρικό σωλήνα 1000mL. Αρχικά προετοιμάστηκε το ξηρό μείγμα του καθαρού τσιμέντου με την ποζολάνη, το οποίο αναμείχθηκε για 20 λεπτά με χρήση του μύλου κεραμικών σφαιριδίων που βρίσκεται στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού. Στη συνέχεια, προετοιμάστηκαν οι πέντε διαφορετικές συνθέσεις. Η ανάμειξη της κάθε σύνθεσης έγινε στον πλανητικό αναδευτήρα ισχύος 550W του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας. Κάθε σύνθεση αναδεύτηκε συνολικά 10 λεπτά με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ανομοιογένειας στον όγκο εκάστης σύνθεσης ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή διασπορά των συσσωματωμάτων του μαύρου άνθρακα εντός της μήτρας τσιμέντου.

Ακολουθώντας, το μείγμα κάθε σύνθεσης τοποθετήθηκε στα καλούπια για συνολικά 24 ώρες. Μετά τις 24 ώρες, τα δοκίμια αφαιρέθηκαν από τα καλούπια και ακολούθησε η

διαδικασία της συντήρησης τους, όπως ορίζεται από το πρότυπο EN 196-1:2005. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η εμφάνιση των δοκιμίων σε δοχείο νερού, διατηρώντας απόσταση μεγαλύτερη των 5mm μεταξύ τους ώστε να υπάρχει ανεμπόδιση πρόσβαση του νερού σε όλες τις επιφάνειες του κύβου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2. Η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με $20,0 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$ και δεν αντικαταστάθηκε ποσότητα μεγαλύτερη από το 50% της μάζας του καθ' 'όλη την διάρκεια των 28 ημερών της συντήρησης.

Την 7η και την 28^η μέρα αφαιρέθηκαν δοκίμια κάθε σύνθεσης από το νερό προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι μηχανικές δοκιμές. Οι δοκιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν μόνο σε δοκίμια των 28 ημερών ωρίμανσης αφού πρώτα παρέμειναν εκτός νερού για 24 ώρες, σύμφωνα με την πρόταση των Soliman κ.ά. [94] και Li κ.ά. [101], προκειμένου να είναι αμελητέο το φαινόμενο της ιοντικής αγωγιμότητας του διαλύματος των πόρων στη μέτρηση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



(α)



(β)

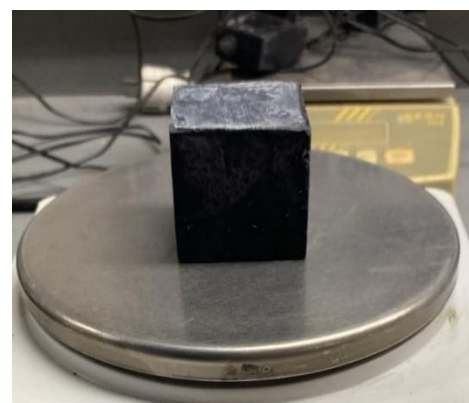


(γ)

Σχήμα 5.1 Πειραματική διαδικασία ανάμειξης ξηρού μείγματος τσιμέντου-ποζολάνης (α) Κεραμικά σφαιρίδια μύλου ανάμειξης (β) στερεό μείγμα τσιμέντου-ποζολάνης (γ) Μύλος ανάμειξης Εργαστηρίου Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων ΕΜΠ



Σχήμα 5.3 Ογκομετρικές ποσότητες carbon black για τις τέσσερις συνθέσεις



Σχήμα 5.2 (α) Δοκίμια μετά τις 24 ώρες στο δοχείο εμφύσησης για συντήρηση 28 ημερών (β) Πλανητικό mixer ανάδευσης συνθέσεων και ογκομετρικός σωλήνας μέτρησης ποσότητας νερού (γ) Δοκίμιο 5x5x5cm από την τέταρτη (Δ') σύνθεση

5.4 Αξιολόγηση Δοκιμίων

5.4.1 Μηχανικές Δοκιμές

Για τον έλεγχο της επίδρασης της προσθήκης του carbon black στη μηχανική αντοχή του ηλεκτροδίου, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε θλιπτική καταπόνηση.

Η δοκιμή της μονοαξονικής θλίψης (uniaxial compression test) είναι ένας έλεγχος που χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η μέγιστη αντοχή του δοκιμίου σε συμπίεση κατά μήκος ενός μόνο άξονα. Υπολογίζεται δηλαδή η μονοαξονική αντοχή σε θλίψη σ_0 (Compressive Strength) [110], η οποία μετρείται σε MPa. Κατά τη διάρκεια αυτής της δοκιμής, το δοκίμιο υπόκειται σε συμπίεση σε μια μόνο κατεύθυνση.

Η θλιπτική τάση με την οποία καταπονείται το δοκίμιο, δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \frac{P}{A}$$

όπου P το θλιπτικό φορτίο σε kN, και A το εμβαδόν της βάσης του δοκιμίου.

Κατά την διεξαγωγή της δοκιμής καταγράφονται οι ενδείξεις φορτίου της θλιπτικής μηχανής και η ένδειξη παραμόρφωσης. Η αξονική παραμόρφωση, ε , δίνεται από τη σχέση:

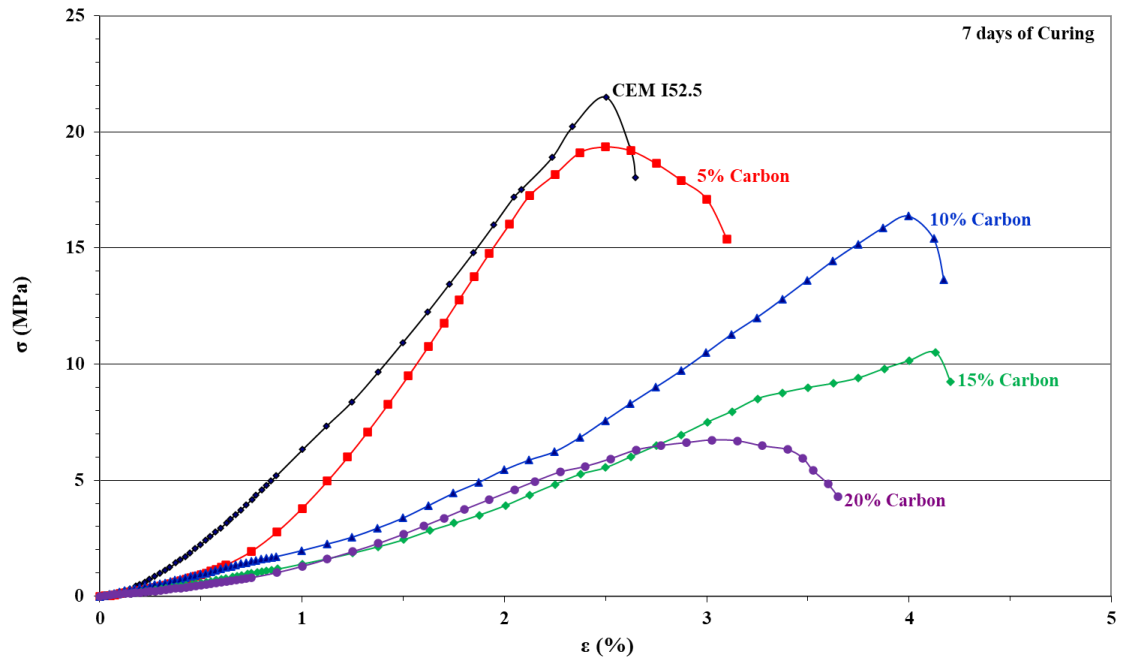
$$\varepsilon = \frac{\Delta l_x}{l_x}$$

όπου Δl_x η μεταβολή του μήκους που μετράει ο μετρητής και l_x το μήκος στο οποίο γίνεται αυτή η μέτρηση.

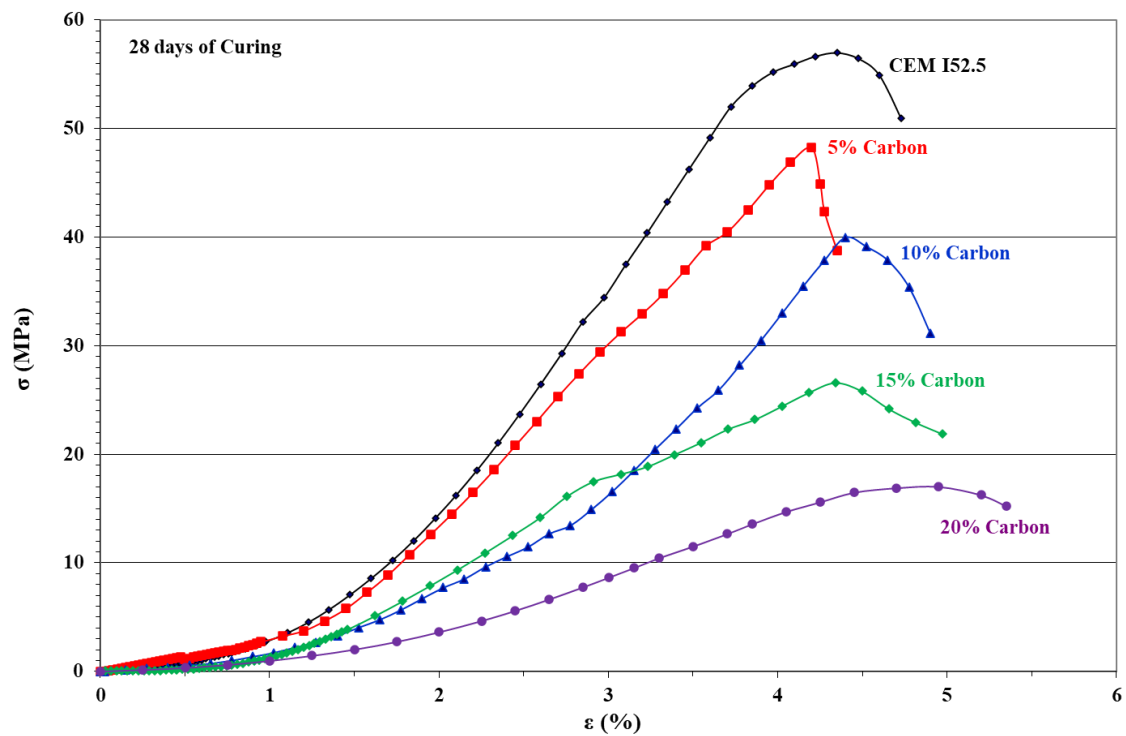
Για τη δοκιμή της αντοχής σε θλίψη των πέντε διαφορετικών συνθέσεων δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε η μηχανή δοκιμής Instron® 4482 dual-column Universal Testing Machine της Σχολής των Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1:2005, οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια ωρίμανσης 7 ημερών και σε δοκίμια ωρίμανσης 28 ημερών ώστε να μελετηθεί η πορεία της σκλήρυνσης του τσιμέντου μέσω των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα της θλιπτικής τάσης, σ , συναρτήσει του ποσοστού της παραμόρφωσης, ε .



Σχήμα 5.4 Πειραματική διάταξη Instron® 4482 dual-column Universal Testing Machine για μέτρηση θλιπτικής τάσης



Σχήμα 5.5 Διάγραμμα θλιπτικής τάσης (MPa) - εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης ϵ (%) για τα πέντε δοκίμια ωρίμανσης 7 ημερών



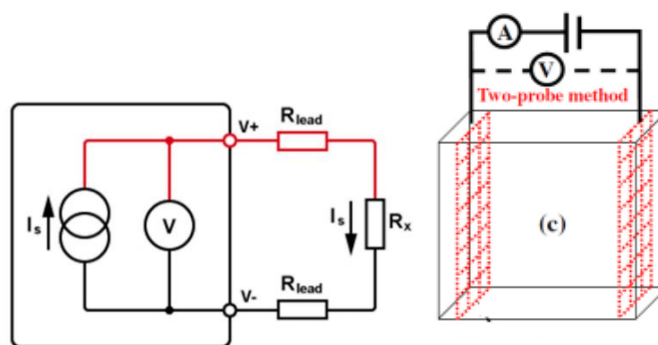
Σχήμα 5.6 Διάγραμμα θλιπτικής τάσης (MPa) - εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης ϵ (%) για τα πέντε δοκίμια ωρίμανσης 28 ημερών

Όπως ήταν αναμενόμενο, από τα σχήματα Σχήμα 5.5 και Σχήμα 5.6 παρατηρείται ότι η αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων παρουσιάζει σημαντική μείωση καθώς το ποσοστό του άνθρακα στη σύνθεση αυξάνεται. Έτσι, ενώ το δοκίμιο αναφοράς καθαρού τσιμέντου με ποζολάνη και w/c 0.44 την 7^η μέρα παρουσιάζει μέγιστη θλιπτική τάση ίση με 21.5 MPa, το δοκίμιο της Δ' σύνθεσης με ποσοστό άνθρακα 20% κ.β. του στερεού μείγματος μειώνεται κατά πολύ, στα 6.2 MPa. Η μείωση αυτή της αντοχής σε θλίψη καθώς αυξάνεται η ποσότητα του nCB προκύπτει κυρίως από την μεγάλη ειδική επιφάνεια του μαύρου άνθρακα η οποία εμποδίζει την κανονική ενυδάτωση του τσιμέντου και της ποζολάνης. Συγκεκριμένα, η ισχυρή υδροφοβική ιδιότητα του nCB, λόγω της οποίας το νερό προσροφάται στην επιφάνεια του, εμποδίζει τη σύνθεση των προϊόντων ενυδάτωσης C-S-H τα οποία ευθύνονται για την μηχανική αντοχή του τσιμέντου. Επίσης, η προσρόφηση αυτή του νερού στα σωματίδια του μαύρου άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία της επιπρόσθετης πορώδους δομής, μεγέθους έως και μακροπόρων, στην μήτρα του τσιμέντου, με αποτέλεσμα σαφώς την μείωση της αντοχής σε θλίψη του ηλεκτροδίου τσιμέντου-nCB. Τέλος, η μείωση στην αντοχή θλίψης που παρατηρείται πιθανώς να αποδίδεται και στην παρουσία εντός αυτών μεγάλων συσσωματωμάτων nCB που έχουν προκύψει λόγω μη επαρκούς ομογενοποίησης.

Αναμενόμενη είναι επίσης η βελτίωση των αποτελεσμάτων αντοχής σε θλίψη για τα δοκίμια ωρίμανσης 28 ημερών καθώς οι αντιδράσεις ενυδάτωσης συνεχίζουν να αναπτύσσονται με την πάροδο του χρόνου και συνεπώς τα δοκίμια ωρίμανσης μεγαλύτερου χρονικού διαστήματος παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη. Ενδεικτικά, η μέγιστη θλιπτική τάση του δοκιμίου αναφοράς τσιμέντου-ποζολάνης ωρίμανσης 28 ημερών αυξάνεται από τα 21.5 MPa στα 59.98MPa και του δοκιμίου της Δ' Σύνθεσης (20% κ.β. nCB) από 6.2 MPa στα 17MPa.

5.4.2 Δοκιμές Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

Για την υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δοκιμίων, αξιοποιήθηκε η μέθοδος των δύο σημείων 2PPM (two point probe method) και έγινε χρήση του πολύμετρου Mastech Multimeter MY 68.



Σχήμα 5.7 Απλοποιημένο κύκλωμα διάταξης 2PPM, όπου R_x το κυβικό δοκίμιο

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα προέκυψε από τον ακόλουθο τύπο, βάσει των μετρηθείσων τιμών αντίστασης των δοκιμίων:

$$\sigma_m = \frac{D}{R_m A}$$

Όπου D (cm) το πάχος του δοκιμίου σχήματος κύβου, R_m (Ω) η μετρηθείσα ηλεκτρική αντίσταση του κάθε δοκιμίου και A (cm^2) η επιφάνεια του δοκιμίου σχήματος κύβου. Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των υπολογισμών για κάθε δοκίμιο. Σημειώνεται πως οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν μόνο στα δοκίμια ωρίμανσης 28 ημερών, και συνεπώς σε συνολικά 11 δοκίμια αντί για 15 καθότι τα υπόλοιπα 4 αξιοποιήθηκαν για την αντοχή σε θλίψη κατά την 7^η ημέρα ωρίμανσης τους. Επίσης, πριν την πραγματοποίηση των μετρήσεων, τα δοκίμια αφού αφαιρέθηκαν από το νερό αφέθηκαν να στεγνώσουν για 24 ώρες προκειμένου να περιοριστεί η πιθανή ιοντική αγωγιμότητα του διαλύματος των πόρων, σύμφωνα με την πρόταση των Soliman κ.ά. [94].

Πίνακας 5. Πίνακας μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης και υπολογισμού ειδικής αντίστασης και ειδικής αγωγιμότητας των τεσσάρων συνθέσεων

Σύνθεση	Δοκίμιο	nCB w/w %	Μάζα (g)	R_m (k Ω)	ρ_m ($\Omega \cdot \text{m}$)	σ_m (mS/m)
O	O.2	0	241.35	10000-20000	-	-
A	A.1	5	216.32	31.50	1575.00	0.63
	A.2	5	220.53	22.93	1146.50	0.87
	A.3	5	209.84	29.95	1497.50	0.67
B	B.1	10	215.50	56.90	2845.00	0.35
	B.2	10	216.81	22.00	1100.00	0.91
Γ	Γ.1	15	233.69	0.85	42.60	23.47
	Γ.2	15	231.29	6.97	348.50	2.87
Δ	Δ.1	20	201.05	1.19	59.45	16.82
	Δ.2	20	201.51	0.69	34.40	29.07
	Δ.3	20	201.93	0.36	18.20	54.95

Από τις παραπάνω μετρήσεις, προκύπτει πως τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε μαύρο άνθρακα νανοσωματιδίων άνω του 15% κ.β. του στερεού μείγματος εμφάνισαν συγκριτικά με τις δύο άλλες συνθέσεις, την Α' και την Β', δραματικά μικρότερες τιμές ηλεκτρικής αντίστασης και συνεπώς ικανοποιητικά μεγαλύτερες τιμές ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να ερμηνευθεί με βάση το θεώρημα της διήθησης (percolation theorem) που περιεγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4 και επίσης βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα προηγούμενων μελετών στις οποίες το εν λόγω όριο διήθησης υπολογίστηκε μεταξύ 8-12% [85, 101] σε ηλεκτρόδια τσιμέντου-μαύρου άνθρακα που ανέπτυξαν. Στις πρώτες συνθέσεις τα δοκίμια δεν παρουσίασαν αγωγιμότητα, γεγονός το οποίο βάσει του μηχανισμού λειτουργίας των αγωγίμων υλικών τσιμέντου-μαύρου άνθρακα όπως αναλύονται στο Κεφάλαιο 4, αποδεικνύει πως για τα δοκίμια των Α' και Β' συνθέσεων που παρασκευάσαμε δεν επαρκούσε η περιεκτικότητα του άνθρακα για το σχηματισμό ενιαίου αγωγίμου δικτύου εντός της μήτρας του τσιμέντου. Επί της ουσίας, για τιμές περιεκτικότητας nCB κάτω του 15% κ.β. δεν βρισκόμαστε εντός της ζώνης διήθησης για τις συγκεκριμένες συνθέσεις που παρασκευάσαμε. Επίσης, η μέτρηση της

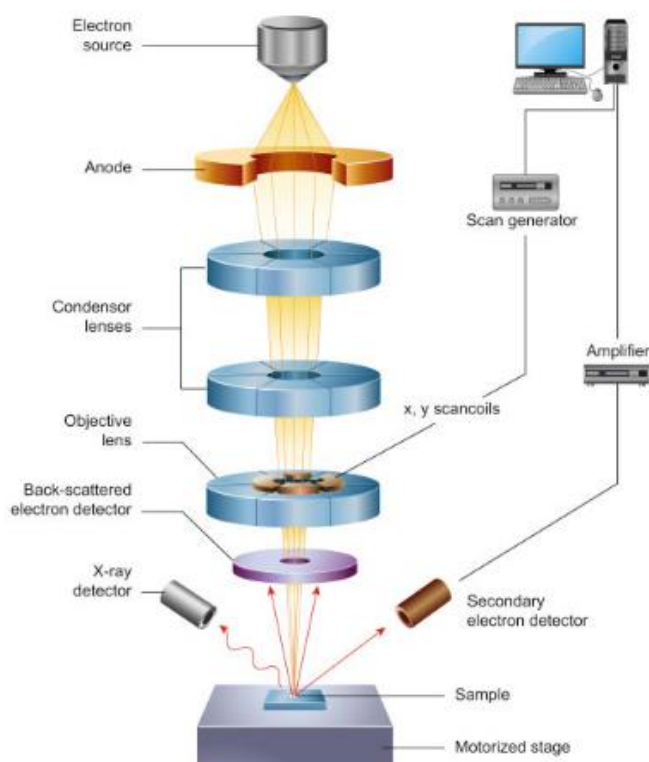
ηλεκτρικής αντίστασης στο δοκίμιο αναφοράς όπου δεν προστέθηκε καθόλου nCB ανήλθε στα 10MΩ, όπως ήταν αναμενόμενο.

5.4.3 Μικρογραφικός Έλεγχος σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Για την αξιολόγηση της μορφολογίας της μικροδομής των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκε ο μικρογραφικός τους έλεγχος με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι μια προηγμένη τεχνική απεικόνισης που χρησιμοποιείται ευρέως για μικροδομική ανάλυση. Χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων για να σαρώσει την επιφάνεια ενός δείγματος, δημιουργώντας εικόνες υψηλής ανάλυσης και επιτρέποντας τη στοιχειακή ανάλυση μέσω ενσωματωμένων συστημάτων, η οποία δυνατότητα τους όπως αναλύεται παρακάτω αξιοποιήθηκε για τους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα με υψηλή τάση (0-30 kV) για να αλληλοεπιδράσουν με το δείγμα, παράγοντας δευτερεύοντα και ανακλώμενα ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται για τη δημιουργία εικόνων βάσει της έντασης των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων η οποία επηρεάζεται σαφώς από την επιφάνεια του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται, κυρίως, δευτερογενή (secondary), οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, ή ακτίνες X. Η ανάλυση μπορεί να φτάσει μέχρι και 1 nm, υπερβαίνοντας σημαντικά τα οπτικά μικροσκόπια. Τα βασικά συστατικά περιλαμβάνουν έναν οπτικό σωλήνα ηλεκτρονίων, διάφορα κανόνια ηλεκτρονίων και ένα σύστημα κενού, τα οποία είναι απαραίτητα για τη δημιουργία και την εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων. Τα SEMs συχνά ενσωματώνουν φασματομέτρα διασποράς ενέργειας για στοιχειακή ανάλυση, ενισχύοντας τις αναλυτικές τους δυνατότητες [111, 112]

Μετά την ωρίμανση των 28 ημερών των δοκιμίων και τις ηλεκτρικές μετρήσεις, ελέγχθηκε για την μικροδομή του το δοκίμιο Δ.3, ως το πλέον αντιπροσωπευτικό, εξαιτίας της σημαντικά μικρότερης

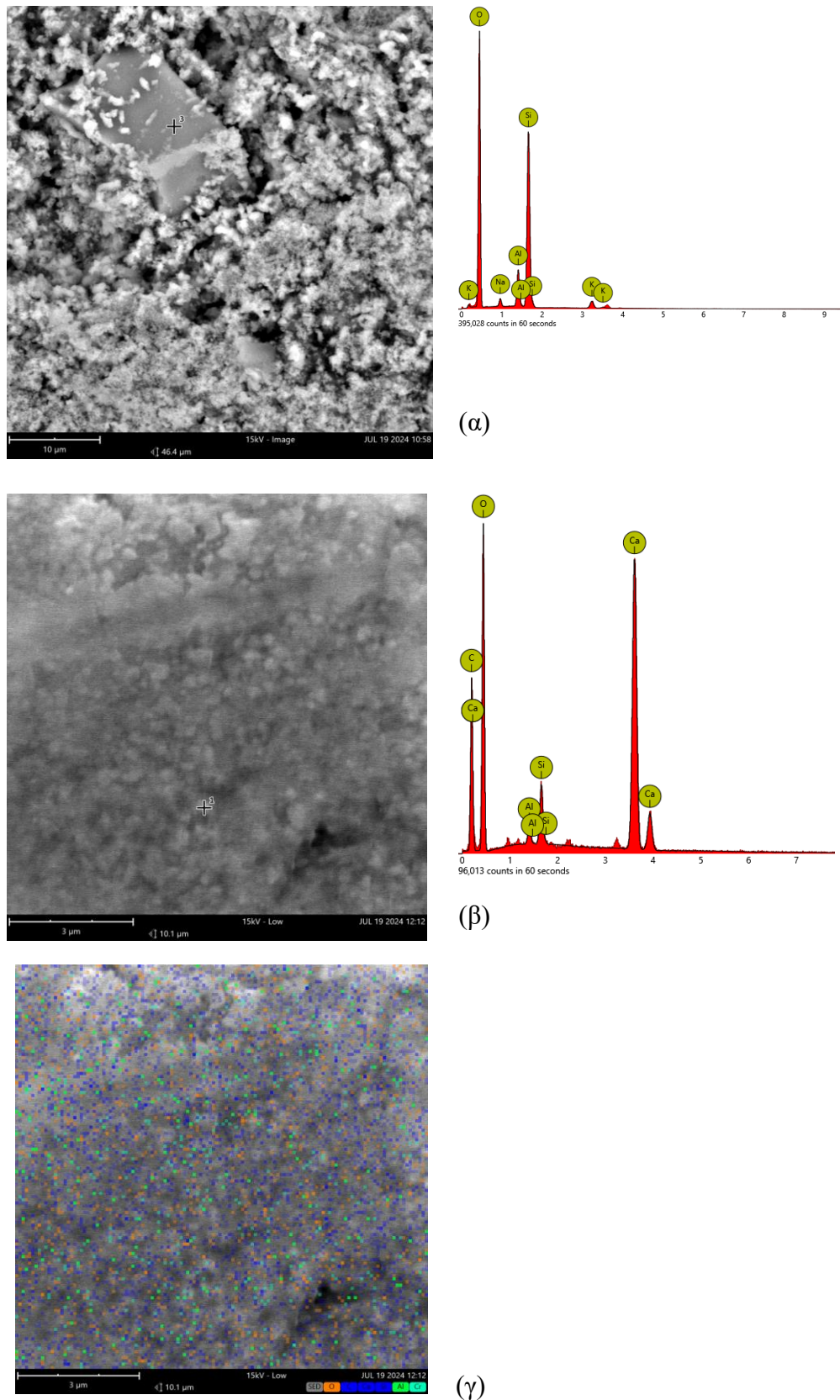


Σχήμα 5.8 Σχηματική απεικόνισή SEM [116]

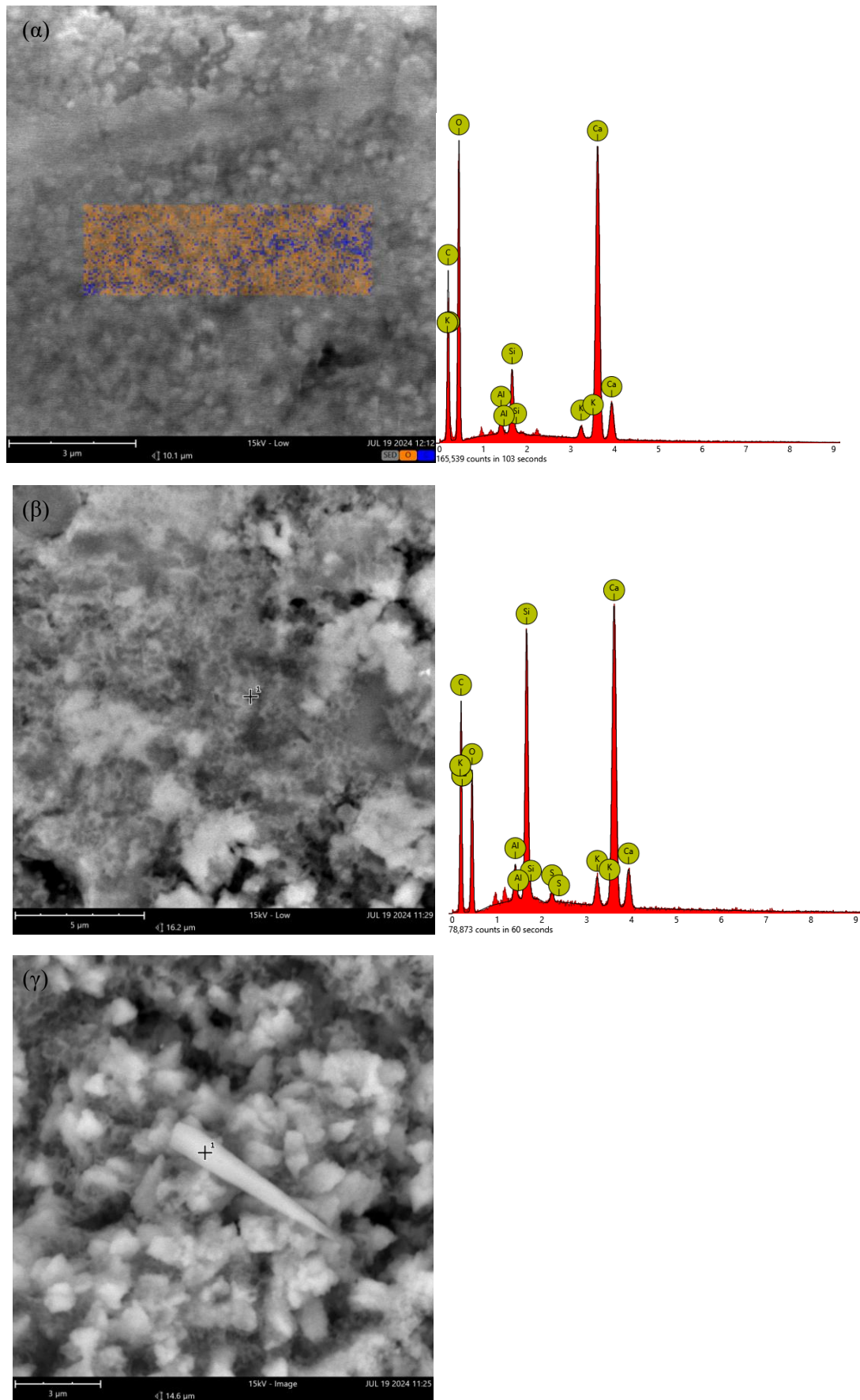
ηλεκτρικής αντίστασης που παρουσίασε. Ο έλεγχος του πραγματοποιήθηκε σε δύο SEM, στο SEM της σχολής των Μεταλλειολόγων- Μεταλλουργών του ΕΜΠ και στο SEM Thermo Scientific Phenom XL της Nanoscience Instruments που διαθέτει το Innovation Hub (ΚΔΕΠ) της ΔΕΗ Α.Ε.. Το τελευταίο υποστηρίζει και την Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) η οποία τεχνική χρησιμοποιήθηκε για το σημειακό στοιχειακό έλεγχο του δείγματος και για την δημιουργία στοιχειακών χαρτών που δείχνουν τη κατανομή των στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος. Συνεπώς, τα αποτελέσματα που παρατίθενται στη συνέχεια είναι από δύο διαφορετικά SEM, και διευκρινίζεται κάθε φορά από ποιο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι εκάστη εικόνα. Η παρασκευή του κατάλληλου για χρήση σε SEM δείγματος πραγματοποιήθηκε από τον τομέα Μηχανικών και Μεταλλουργικών Δοκιμών και Ελέγχων του ΚΔΕΠ. Πιο αναλυτικά, το δοκίμιο κόπηκε σε μικρά τεμάχια με τη χρήση του κοπτικού μηχανήματος Qcut 350A της εταιρείας QATM, και στη συνέχεια εμβαπτίστηκε μέσα σε εποξική ρητίνη.



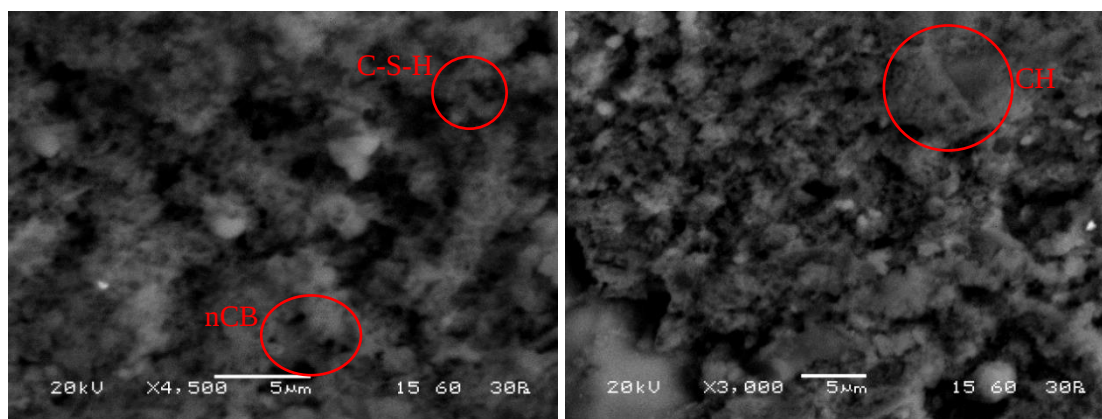
Σχήμα 5.9 (α) SEM Thermo Scientific Phenom XL του ΚΔΕΠ ΔΕΗ (β) Το δείγμα εμβαπτισμένο σε εποξική ρητίνη που προετοιμάστηκε από το τεμαχισμό του δοκιμίου Δ.3 (γ) το δείγμα κατά την εισαγωγή του στο SEM



Σχήμα 5.10 (α) Στοιχείο Ποζολάνης, SiO_2 (β) Εικόνα SEM κλίμακας 3 μm στην οποία φαίνονται τα προϊόντα ενυδάτωσης C-S-H του τσιμέντου (γ) EDS χάρτης στον οποίο φαίνεται η κατανομή του άνθρακα



Σχήμα 5.11 (α) EDS map με επισήμανση στοιχείων οξυγόνου (πορτοκαλί χρώμα) και άνθρακα (μπλε χρώμα) (β) Εικόνα SEM κλίμακας 5μm στην οποία εμφανίζονται συσσωματώματα nCB (γ) Ettringite



Σχήμα 5.12 Εικόνες SEM ΕΜΠ κλίμακας 5μm σε δυναμικό 20kV και μεγέθυνση x4500 στις οποίες φαίνονται τα σωματίδια nCB και τα προϊόντα ενυδάτωσης C-S-H του τσιμέντου

Από τις εικόνες SEM που δημιουργήθηκαν, δεν κατέστη εύκολη η διάκριση του αγωγίμου δικτύου από μαύρο άνθρακα, αφενός λόγω του ορίου της ευκρίνειας των SEM που χρησιμοποιήθηκαν (έως 5μm, ενώ το nCB του δοκιμίου έχει μέση διάμετρο σωματιδίου 95nm) και αφετέρου πιθανώς επειδή τα σωματίδια του μαύρου άνθρακα αλληλοεπικαλύπτονται με τα προϊόντα της ενυδάτωσης που είναι πληθέστερα και μεγαλύτερων διαστάσεων.

Παρ' ολ' αυτά, στο Σχήμα 5.12 παρατηρήθηκαν ορισμένα σημεία τα οποία λόγω της σαφώς ορισμένης μορφής τους και του μεγέθους τους, της τάξεως του 1μm, αποτελούν πιθανά σημεία ύπαρξης nCB. Στο ίδιο σχήμα, και στις δύο εικόνες αυτού, διακρίνονται επίσης σε αρκετά σημεία τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου. Στο Σχήμα 5.10 (γ) αποτυπώνεται η πιθανή κατανομή των σωματιδίων του μαύρου άνθρακα μέσω της στοιχειακής χαρτογράφησης EDS. Η κατανομή του μαύρου άνθρακα αποτυπώνεται και σε έναν ακόμα χάρτη EDS στο Σχήμα 5.11 (α) ενώ στην εικόνα SEM (γ) του ίδιου σχήματος διακρίνεται εύκολα ο σχηματισμός εττριγγίτη, ενός ένυδρου στοιχείου θεικού αλουμινίου-ασβεστίου. Εύκολη είναι και η διάκριση και σωματιδίου της ποζολάνης, και συγκεκριμένα του διοξειδίου του πυριτίου, που κατά κύριο λόγο την αποτελεί, στο Σχήμα 5.10 (β). Τέλος, πληροφορία για την κατανομή του δικτύου μαύρου άνθρακα μπορούμε να αντλήσουμε και από την εικόνα SEM του σχήματος 5.10 (β) στην οποία φαίνονται πιθανά συσσωματώματα nCB διεσπαρμένα στη μήτρα τσιμέντου.

5.5 Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προοπτικές

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας αρχικά θεμελιώθηκε η σπουδαιότητα των συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας κάθε συνδυασμού πυκνότητας ενέργειας και ισχύος για την επίτευξη της πράσινης ενεργειακής μετάβασης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση στην ενδιαφέρουσα έρευνα επί της τεχνολογίας των ηλεκτροδίων τσιμέντου εμπλουτισμένου με μαύρο άνθρακα.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η προσπάθεια ανάπτυξης ενός ηλεκτροδίου από τσιμέντο, ποζολάνη και nCB το οποίο θα μπορεί να αξιοποιηθεί ως ηλεκτρόδια σε δομικό υπερπυκνωτή (SSC).

Από τα ηλεκτρόδια των τεσσάρων διαφορετικών συνθέσεων που αναπτύξαμε, συμπεραίνουμε βάσει των μετρήσεων μας πως για περιεκτικότητα του υλικού πάνω από 15% κ.β. σε nCB, το nCB πράγματι προσδίδει σημαντική αγωγιμότητα στο τσιμεντοειδές υλικό, χωρίς τη χρήση κάποιου superplasticizer. Ωστόσο, η προσθήκη του μαύρου άνθρακα, ακόμα και σε πολύ μικρές περιεκτικότητες, είχε άμεση αρνητική επίδραση στην μηχανική αντοχή του υλικού, μειώνοντας την μέγιστη θλιπτική τάση του υλικού σε τιμές που δεν τον καθιστούν κατάλληλο για χρήση ως δομικό υλικό. Είναι λοιπόν ιδιαίτερα σημαντικό να ευρεθεί το σημείο επίτευξης της βέλτιστης ισορροπίας μεταξύ ηλεκτρικής αγωγιμότητας και μηχανικής αντοχής προκειμένου τα ηλεκτρόδια να μπορούν να αποτελούν συνιστώσες ενός δομικού υπερπυκνωτή που θα απαντάται σε δρόμους, θεμέλια οικοδομημάτων, θεμέλια ανεμογεννητριών και πολλές άλλες δομικές εφαρμογές.

Αξίζει να σημειωθεί πως θεωρείται βέβαιη η μελλοντική συνέχιση της ερευνητικής δραστηριότητας επί του εν λόγω αντικειμένου σε παγκόσμιο επίπεδο, σκοπός της οποίας θα είναι ο προσδιορισμός βέλτιστης αναλογίας της σύνθεσης και ο βέλτιστος τεχνοοικονομικά τρόπος παρασκευής του. Η επιστημονική κοινότητα θα πρέπει φυσικά πρώτα να καταλήξει στην πλήρη κατανόηση του τρόπου που αλληλεπιδρά το nCB με το τσιμέντο για το σχηματισμό του ενιαίου αγωγίμου δικτύου. Σε μελλοντικές εργασίες επί του αντικειμένου θα μπορούσαν να εξεταστούν τα κάτωθι:

- Σύνθεση υπερπυκνωτή με χρήση των παρασκευασμένων ηλεκτροδίων, εμβαπτισμένων σε χλωριούχο κάλιο (KCl), και έλεγχος της χωρητικής λειτουργίας αυτού
- Χρήση ultrasonic mixer στην παρασκευή των ηλεκτροδίων προς διερεύνηση της καλύτερης ομογενοποίησης του μείγματος των ηλεκτροδίων
- Προσθήκη δύο διαφορετικών υλικών ως πληρωτικά υλικά αντί για ένα προς εξέταση πιθανής επιθυμητής συνέργειας αυτών
- Άσκηση κατάλληλης πίεσης με κατάλληλη τεχνική στα δοκίμια κατά την εφαρμογή τους στις μήτρες, προς βελτιστοποίηση της μικροδομής του τσιμέντου-άνθρακα μέσω ελέγχου του πλήθους των μακροπόρων που σχηματίζονται

Εν κατακλείδι, η παρούσα διπλωματική εργασία επιβεβαιώνει τις δυνατότητες των τροποποιημένων με μαύρο άνθρακα ηλεκτροδίων από τσιμέντο και ποζολάνη για χρήση σε δομικές εφαρμογές ως υπερπυκνωτές και επισημαίνει την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα βελτίωσης των ιδιοτήτων τους.

Βιβλιογραφία

- [1] Ευρωπαϊκό Συμβούλιο, "Συμφωνία του Παρισιού για την κλιματική αλλαγή," [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/el/policies/climate-change/paris-agreement/>.
- [2] Copernicus, «Surface air temperature for June 2024,» 2024. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://climate.copernicus.eu/surface-air-temperature-june-2024>. [Πρόσβαση 7 2024].
- [3] Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, "Χειμώνας 2023-2024: Ο θερμότερος όλων των εποχών στην Ελλάδα," [Online]. Available: https://www.meteo.gr/article_view.cfm?entryID=3145.
- [4] Α. Μαρμαρά, Ε. Χατζηαποστόλου and Ν. Καραταράκης, "Ο Χειμώνας 2023-24 στην Ελλάδα και αντίστοιχη κλιματολογική," Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία, 2024.
- [5] European Parliament, *European Parliament resolution of 15 January 2020 on the European Green Deal*, Strasbourg, 2020.
- [6] IEA, "Net Zero Roadmap - A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in reach," 2023.
- [7] "Χρονιά ρεκόρ το 2023 για την καθαρή ενέργεια στην Ελλάδα," ΑΔΜΗΕ, 1 2024. [Online]. Available: <https://www.admie.gr/nea/deltia-typoy/hronia-rekor-2023-gia-tin-kathari-energeia-stin-ellada>. [Accessed 7 2024].
- [8] D. Yang, W. Wang, C. A. Gueymard, T. Hong, J. Kleissl, J. Huang, M. J. Perez, R. Perez, J. M. Bright, X. Xia, D. van der Meer and M. Peters, "A review of solar forecasting, its dependence on atmospheric sciences and implications for grid integration: Towards carbon neutrality," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 161, 1 6 2022.
- [9] EASE, European Association for Storage of Energy, "Energy Storage Technology Descriptions," [Online]. Available: <https://ease-storage.eu/energy-storage/technologies/>.
- [10] T. G. Tank, "Techno-economic assessment of replacement options for Ptolemaida V," Enervis, Berlin, 2021.
- [11] S. Vasta, V. Brancato, D. La Rosa, V. Palomba, G. Restuccia, A. Sapienza and A. Frazzica, "Adsorption Heat Storage: State-of-the-Art and Future Perspectives," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 7, 12 07 2018.
- [12] X. Peng, "Liquid Air Energy Storage: Process Optimization and Performance," University of Birmingham, Birmingham, UK, 2018.
- [13] G. G. Njema, R. Ben and J. K. Kibet, "A Review on the Recent Advances in Battery Development and Energy Storage Technologies," *Journal of renewable energy*, 8 5 2024.

- [14] E. Borri, A. Tafone, A. Romagnoli and G. Comodi, "A Review on Liquid Air Energy storage: History, State of the Art and Recent Developments," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 137, p. 110572, 2021.
- [15] I. H. A. (IHA), "2024 World Hydropower Outlook," hydropower.org, 2024.
- [16] Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, «Pumped Storage Hydropower,» U.S. Department of Energy, 2024. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.energy.gov/eere/water/pumped-storage-hydropower>.
- [17] J. Menéndez, J. M. Fernández-Oro, M. Galdo and J. Loredó, "Efficiency analysis of underground pumped storage hydropower plants," 4 2024.
- [18] B. Zakeri and S. Syri, "Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53, 1 2016.
- [19] E. Borri, A. Tafone, G. Comodi, A. Romagnoli and L. F. Cabeza, "Compressed Air Energy Storage—An Overview of Research Trends and Gaps through a Bibliometric Analysis," *Energies*, vol. 15, no. 20, 18 10 2022.
- [20] M. Amiryar and K. Pullen, "A Review of Flywheel Energy Storage System Technologies and Their Applications," *Applied Sciences*, vol. 7, no. 3, 14 7 2024.
- [21] J. Yu, J. Fang and Y. Tang, "Inertia Emulation by Flywheel Energy Storage System for Improved Frequency Regulation," 12 2018.
- [22] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu και J. Maddy, «The survey of key technologies in hydrogen energy storage,» *International Journal of Hydrogen Energy*, τόμ. 41, αρ. 33, 9 2016.
- [23] J. Chi και H. Yu, «Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production,» *Chinese Journal of Catalysis*, τόμ. 39, αρ. 3, 3 2018.
- [24] A. Ursua, L. M. Gandia and P. Sanchis, "Hydrogen Production from Water Electrolysis: Current Status and Future Trends," *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410-426, 2 2012.
- [25] J. Mitali, S. Dhinakaran and A. Mohamad, "Energy Storage systems: A Review," *Energy Storage and Saving*, vol. 1, no. 3, 7 2022.
- [26] K. Detka και K. Górecki, «Selected Technologies of Electrochemical Energy Storage—A Review,» *Energies*, τόμ. 16, αρ. 13, 29 6 2023.
- [27] I. E. A. (IEA), "Batteries and Secure Energy Transitions," 2024.
- [28] D. Linden and T. Reddy, *Handbook of Batteries*, New York: McGraw Hill Professional, 2002.
- [29] G. J. May, A. Davidson και B. Monahov, «Lead batteries for utility energy storage: A review,» *Journal of Energy Storage*, τόμ. 15, 2 2018.
- [30] N. Vangapally, T. R. Penki, S. Muduli, S. Maddukuri, S. Luski, D. Aurbach and S. K. Martha, "Lead-acid batteries and lead–carbon hybrid systems: A review," vol. 579, pp. 233312-233312, 1 9 2023.

- [31] A. Manthiram, "An Outlook on Lithium Ion Battery Technology," *ACS Central Science*, vol. 3, no. 10, 8 7 2017.
- [32] BloombergNEF, "Lithium-Ion Battery Pack Prices Hit Record Low of \$139/kWh," BloombergNEF, 26 11 2023. [Online]. Available: <https://about.bnef.com/blog/lithium-ion-battery-pack-prices-hit-record-low-of-139-kwh/>.
- [33] J. Arteaga, H. Zareipour και V. Thangadurai, «Overview of Lithium-Ion Grid-Scale Energy Storage Systems,» *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*, τόμ. 4, αρ. 4, 10 8 2017.
- [34] NGK Insulators, "About NAS Batteries," [Online]. Available: <https://www.ngk-insulators.com/en/product/nas-about.html>.
- [35] Z. Wen, Y. Hu, X. Wu, J. Han και Z. Jinduo, «Main Challenges for High Performance NAS Battery: Materials and Interfaces,» *Advanced Functional Materials*, τόμ. 23, αρ. 8, 2012.
- [36] D. Kumar, S. K. Rajouria, S. B. Kuhar και D. Kanchan, «Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review,» *Solid State Ionics*, τόμ. 312, 12 2017.
- [37] R. Benato, N. Cosciani, G. Crugnola, S. Dambone Sessa, G. Lodi, C. Parmeggiani και M. Todeschini, «Sodium nickel chloride battery technology for large-scale stationary storage in the high voltage network,» *Journal of Power Sources*, 10 2025.
- [38] J. Sudworth, «The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery,» *Journal of Power Sources*, τόμ. 100, αρ. 1-2, 30 11 2001.
- [39] T. O'Sullivan, C. Bingham and R. Clark, "Zebra battery technologies for all electric smart car," in *International Symposium on Power Electronics,Electrical Drives, Automation and Motion*, 2006.
- [40] R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen and H. Li, "Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces," *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 14, 25 11 2019.
- [41] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang and Z. Chen, "Review—Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 7, 2017.
- [42] QuantumScape Battery, Inc, "Delivering on the promise of solid-state technology," 2024. [Online]. Available: <https://www.quantumscape.com/technology/>.
- [43] M. Y. Worku, "Recent Advances in Energy Storage Systems for Renewable Source Grid Integration: A Comprehensive Review," vol. 14, no. 10, p. 5985, 15 5 2023.
- [44] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer and S. Tasnim, "Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review," *Journal of Energy Storage*, vol. 25, 10 2019.

- [45] A. Trovò, "Battery management system for industrial-scale vanadium redox flow batteries: Features and operation," *Journal of Power Sources*, vol. 465, 7 2020.
- [46] P. Fischer, M.-N. Pons, N. Blume, C. Minke and A. Bischi, "Life cycle assessment (LCA) for flow batteries: A review of methodological decisions," *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 53, 10 2022.
- [47] F. Pan και Q. Wang, «Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review,» *Molecules*, τόμ. 20, αρ. 11, 18 11 2015.
- [48] G. L. Soloveichik, "Flow Batteries: Current Status and Trends," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 20, 21 9 2015.
- [49] B. B. Adetokun, O. Oghorada και S. J. Abubakar, «Superconducting magnetic energy storage systems: Prospects and challenges for renewable energy applications,» *Journal of Energy Storage*, τόμ. 55, 11 2022.
- [50] A. Morandi, M. Breschi, M. Fabbri, U. Melaccio και P. Ribani, «Superconducting Magnetic Energy Storage,» σε *International Workshop on Supercapacitors and Energy Storage*, Bologna, 2019.
- [51] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors," 1999.
- [52] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, M. Mehmood and E. E. Kwon, "Recent advancements in supercapacitor technology," *Nano Energy*, vol. 52, no. 2211-2855, pp. 441-473, 10 2018.
- [53] X. Chen, R. Paul and L. Dai, "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage," *National Science Review*, vol. 4, no. 3, p. 453–489, 1 5 2017.
- [54] TDK Corporation, «TDK's TECH-MAG,» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.tdk.com/en/tech-mag/electronics_primer/11.
- [55] L. L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, 2009.
- [56] H. Helmholtz, «Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche,» *Annalen der Physik und Chemie*, τόμ. 165, αρ. 6, pp. 211-233, 1853.
- [57] O. Stern, «ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT,» *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, τόμ. 30, αρ. 21-22, pp. 508-516, 11 1924.
- [58] K. O. Oyedotun, J. O. Ighalo, J. F. Amaku, C. Olisah, A. O. Adeola, K. O. Iwuozor, K. G. Akpomie, J. Conradie and K. A. Adegoke, "Advances in Supercapacitor Development: Materials, Processes, and Applications," *Journal of Electronic Materials*, vol. 52, no. 1, pp. 96-129, 25 10 2022.
- [59] E. Frackowiak, "Carbon materials for supercapacitor application," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 15, 2007.
- [60] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría and C. Blanco, "An approach to classification and capacitance expressions in

- electrochemical capacitors technology," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 2, 10 12 2014.
- [61] S. Trasatti and G. Buzzanca, "Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 29, no. 2, pp. A1-A5, 2 1971.
- [62] Poonam, K. Sharma, A. Arora and S. Tripathi, "Review of supercapacitors: Materials and devices," *Journal of Energy Storage*, vol. 21, pp. 801-825, 2 2019.
- [63] Y. Jiang and J. Liu, "JinpingDefinitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review," *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, vol. 2, no. 1, pp. 30-37, 3 2019.
- [64] A. Burke, "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology," *Journal of Power Sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37-50, 11 2000.
- [65] Precedence Research, "Supercapacitors Market Size, Share, and Trends 2024 to 2034," 2023. [Online]. Available: <https://www.precedenceresearch.com/supercapacitors-market>.
- [66] MAXWELL TECHNOLOGIES KOREA CO., LTD., "160 Volt Module," [Online]. Available: <https://maxwell.com/products/ultracapacitors/160v-module/>. [Accessed 7 2024].
- [67] NASA John H. Glenn Research Center, «Ultracapacitor-Powered Cordless Drill,» 2007. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20100002860>. [Πρόσβαση 07 2024].
- [68] MIT News, «Lamborghini and MIT pave the way for the electric supercar of the future,» MIT Italy, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://news.mit.edu/2019/lamborghini-mit-pave-way-electric-supercar-future-1119>. [Πρόσβαση 7 2024].
- [69] K. Dissanayake and D. Kularatna-Abeywardana, "A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 96, 8 2024.
- [70] European Space Academy (ESA), «Supercapacitors ready to deliver maximum power to space,» 27 11 2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.esa.int/Enabling_Support/Space_Engineering_Technology/Supercapacitors_ready_to_deliver_maximum_power_to_space. [Πρόσβαση 7 2024].
- [71] Skeleton Technologies GmbH, "Pitch Control - Ultracapacitors provide reliability with Lowest TCO," 2019. [Online]. Available: <https://www.skeletontech.com/>.
- [72] European Space Agency (ESA), «Opening doors to space,» 9 2014. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.esa.int/Applications/Connectivity_and_Secure_Communications/Opening_doors_to_space. [Πρόσβαση 2024].

- [73] European Space Agency, «Supercapacitors ready to deliver maximum power to space,» 11 2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.esa.int/Enabling_Support/Space_Engineering_Technology/Supercapacitors_ready_to_deliver_maximum_power_to_space. [Πρόσβαση 7 2024].
- [74] Q. Ruan, M. Yao, D. Yuan, H. Dong, J. Liu, X. Yuan, W. Fang, G. Zhao and H. Zhang, "Ionic liquid crystal electrolytes: Fundamental, applications and prospects," *Nano Energy*, vol. 106, 1 2 2023.
- [75] V. T. Nguyen, J. Kim and K.-K. Lee, "High-voltage and intrinsically safe supercapacitors based on a trimethyl phosphate electrolyte," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 36, 1 1 2021.
- [76] A. Pramitha and Y. Raviprakash, "Recent developments and viable approaches for high-performance supercapacitors using transition metal-based electrode materials," *Journal of Energy Storage*, vol. 49, 5 2022.
- [77] A. Pandolfo and A. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11-27, 3 2006.
- [78] H. Kunst, B. Haase, J. C. Malloy, K. Wittel, M. C. Nestler, A. R. Nicoll, U. Erning and G. Rauscher, "Metals, Surface Treatment," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 15 4 2006.
- [79] V. Presser, M. Heon and Y. Gogotsi, "Carbide-Derived Carbons - From Porous Networks to Nanotubes and Graphene," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 5, 9 2 2011.
- [80] H. Pan, J. Li and Y. P. Feng, "Carbon Nanotubes for Supercapacitor," *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 3, 5 1 2010.
- [81] J. M. Lim, Y. S. Jang, H. Van T. Nguyen, J. S. Kim, Y. Yoon, B. J. Park, D. H. Seo, K.-K. Lee, Z. Han, K. (. Ostrikov and S. G. Doo, "Advances in high-voltage supercapacitors for energy storage systems: materials and electrolyte tailoring to implementation," *Nanoscale Advances*, vol. 5, no. 3, pp. 615-626, 2023.
- [82] J. Chen, B. Yao, C. Li and G. Shi, "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide," *Carbon*, vol. 64, pp. 225-229, 11 2013.
- [83] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R. S. Ruoff, "Graphene-Based Ultracapacitors," vol. 8, no. 10, pp. 3498-3502, 8 10 2008.
- [84] N. Reenu, N. Sonia, L. Phor, A. Kumar and S. Chahal, "Electrode materials for supercapacitors: A comprehensive review of advancements and performance," *Journal of Energy Storage*, vol. 84, 1 4 2024.
- [85] N. Chanut, D. Stefaniuk, J. C. Weaver, Y. Zhu, Y. Shao-Horn, A. Mašić and F. J. Ulm, "Carbon–cement Supercapacitors as a Scalable Bulk Energy Storage Solution," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 120, no. 32, 25 9 2023.
- [86] C. D. D. L., "Electrically conductive cement-based materials," *Advances in Cement Research*, vol. 16, no. 4, pp. 167-176, 10 2004.

- [87] R. J. .. M. .. Pellenq, A. Ioannidou, N. Chanut, T. Divoux, R. Backov and F. -. J. Ulm, "ELECTRON CONDUCTING CARBON - BASED CEMENT". US Patent US 2019 / 0218144 A1, 18 7 2019.
- [88] D. Yan, J. Mao, R. Gao, W. Wang, S. Wang, S. Ruan, H. Qian, F. Mu, S. Chen and Y. Liu, "Improving the electrochemical performance of cement-based supercapacitors through microstructure optimization," *Journal of Energy Storage*, vol. 96, 2024.
- [89] M. Jacoby, «Shrinking concrete's giant carbon footprint,» *C&EN Global Enterprise*, τόμ. 98, αρ. 45, pp. 26-30, 23 11 2020.
- [90] L. Wang and F. Aslani, "A review on material design, performance, and practical application of electrically conductive cementitious composites," *Construction and Building Materials*, vol. 229, 12 2019.
- [91] S. Parveen, S. Rana, R. Fanguiero και M. C. Paiva, «Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique,» *Cement and Concrete Research*, pp. 215-227, 7 2015.
- [92] S. Wen and D. Chung, "The role of electronic and ionic conduction in the electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement," *Carbon*, vol. 44, no. 11, 9 2006.
- [93] Orion Engineered Carbons LLC, *What is Carbon Black*, B. Hock, Ed., 2024.
- [94] N. A. Soliman, N. Chanut, V. Deman, Z. Lallas and F.-J. Ulm, "Electric energy dissipation and electric tortuosity in electron conductive cement-based materials," *Physical Review Materials*, vol. 4, no. 12, 9 12 2020.
- [95] D. Lu, Z. Leng, G. Lu, D. Wang and Y. Huo, "A critical review of carbon materials engineered electrically conductive cement concrete and its potential applications," *International Journal of Smart and Nano Materials*, vol. 14, no. 2, 11 11 2023.
- [96] Q. Zhang, C. Luan, C. Yu, Y. Huang και Z. Zhou, «Mechanisms of carbon black in multifunctional cement matrix: Hydration and microstructure perspectives,» *Construction & Building Materials*, τόμ. 346, 9 2022.
- [97] H. Parant, G. Muller, T. Le Mercier, J. Tarascon, P. Poulin and A. Colin, "Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications: Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles," *Carbon*, vol. 119, pp. 10-20, 8 2017.
- [98] K. Dhangar, M. Kumar, M. Aouad, J. Mahlknecht and N. P. Raval, "Aggregation behaviour of black carbon in aquatic solution: Effect of ionic strength and coexisting metals," *Chemosphere*, vol. 311, 1 2023.
- [99] Κ. Τσακαλάκης, *Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος*, Αθήνα, 2010.

- [100] D. Stefaniuk, N. Chanut, J. C. Weaver, Y. Shao-Horn, A. Masic and F.-J. Ulm, "Carbon-Cement Supercapacitors: A disruptive technology for renewable energy storage," in *American Concrete Institute*, Boston, MA, USA, 2023.
- [101] H. Li, H.-g. Xiao and J.-p. Ou, "Effect of compressive strain on electrical resistivity of carbon black-filled cement-based composites," *Cement and Concrete Composites*, vol. 28, no. 9, pp. 824-828, 10 2006.
- [102] N. Chanut, D. Stefaniuk, J. C. Weaver, Y. Zhu, Y. Shao-Horn, A. Masic and F.-J. Ulm, "Supporting Information for Carbon-cement supercapacitors as a scalable bulk energy storage solution," *PNAS*, 2023.
- [103] ASTM International, *ASTM D2414-22 - Standard Test Method for Carbon Black—Oil Absorption Number (OAN)*, 2023.
- [104] J. Huang, B. Sumpter and V. Meunier, "A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes," *Chemistry - A European Journal*, vol. 14, no. 22, 28 7 2008.
- [105] J. Huang, B. Sumpter and V. Meunier, "Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors," *Angewandte Chemie*, vol. 120, no. 3, pp. 530-534, 4 1 2008.
- [106] M. Mohanapriya, K. Deshmukh, M. Ahamed, K. Chidambaram and S. Khadheer Pasha, "National conference on Nanomaterials for Environmental [NCNER-2015] Structural, Morphological and Dielectric Properties of Multiphase Nanocomposites Consisting of Polycarbonate, Barium titanate and Carbon Black Nanoparticles," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 8, no. 5, pp. 32-41, 2015.
- [107] A. Y. Watson and P. A. Valberg, "Carbon Black and Soot: Two Different Substances," *AIHAJ - American Industrial Hygiene Association*, vol. 62, no. 2, 2001.
- [108] B. Grob, J. Schmid, N. P. Ivleva and R. Niessner, "Conductivity for Soot Sensing: Possibilities and Limitations," *Analytical Chemistry*, vol. 84, no. 8, 29 3 2012.
- [109] ΟΛΥΜΠΙΟΣ Α.Ε., "Ποζολάνη," [Online]. Available: <https://olympus-minerals.com/pozolani/>. [Accessed 7 2024].
- [110] Α. Σοφιανός και Π. Νομικό, *Προχωρημένη Μηχανική Πετρωμάτων*, Αθήνα, 2008.
- [111] A. Mohammed and A. Abdullah, "SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW," 2018.
- [112] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology : techniques and applications*, New York: Springer, 2007.
- [113] L. Hüttermann, R. Span, P. Maas and V. Scherer, "Investigation of a Liquid Air Energy Storage (LAES) System with Different Cryogenic Heat Storage Devices," *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 4410-4415, 2 2019.

- [114] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, L. John P. and J. Liu, "Electrochemical Energy Storage for Green Grid," *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 5, 4 3 2021.
- [115] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech and M. Sedlářiková, "Supercapacitors: Properties and applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 224-227, 6 2018.
- [116] UniversalLab, "Scanning Electron Microscope (SEM) Knowledge," [Online]. Available: https://universallab.org/blog/blog/scanning_electron_microscope_sem_knowledge/. [Accessed 7 2024].
- [117] Birla Carbon, *Fundamental Properties of Carbon Black*, 2022.
- [118] Y. Wang, H. He, C. Wang, Y. Lu, K. Dong, F. Huo and S. Zhang, "Insights into Ionic Liquids: From Z-Bonds to Quasi-Liquids".