



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών  
(M.Sc)

Σταθεροποίηση υλικών μεταβολής φάσης σε ενεργό άνθρακα παραγόμενο  
από βιομάζα για εφαρμογές αποθήκευσης θερμικής ενέργειας

ΓΙΑΝΝΙΩΤΗ ΕΛΕΝΗ  
ΕΠΙΒΛΕΨΗ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΑΛΜΑΣ  
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022



---

## Εσώφυλλο:

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στη Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την .....από την εξεταστική επιτροπή:

### ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

### ΒΑΘΜΙΑΔΑ

.....Επιβλέπων

.....

1. Κωνσταντίνος Σαλμάς, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων,  
**Επιβλέπων**
2. Μιχαήλ Καρακασιδής, Καθηγητής του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων
3. Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων

### ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

*"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."*

(Υπογραφή υποψηφίου)

---

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια οι εφαρμογές των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας υπό λανθάνουσα μορφή είναι αρκετά εκτεταμένες, τόσο στον επιστημονικό όσο και στον τεχνολογικό τομέα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν αποκτήσει τα υλικά αλλαγής φάσης (PCMs) για αποθήκευση θερμικής ενέργειας λανθάνουσας θερμότητας (Latent Heat Thermal Energy Storage: LHTES). Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά τους είναι η μεγάλη πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας, με μικρότερη θερμοκρασιακή διακύμανση κατά την ανάκτησή της. Σήμερα η χρήση των PCMs για LHTES τους θεωρείται η προτιμότερη μέθοδος, λόγω της ασφάλειας, σταθερότητας και της υψηλής πυκνότητας ενεργειακής αποθήκευσης που προσφέρουν. Ιδιαίτερα στον τομέα της δόμησης, τα υλικά αλλαγής φάσης εισάγουν καινοτόμες ιδιότητες, οι οποίες κυρίως περιλαμβάνουν την αποθήκευση θερμικής ενέργειας και μείωση του ημερήσιου μεταδιδόμενου μέγιστου φορτίου ψύξης και θέρμανσης των κατασκευών, αλλά παράλληλα μείωση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου σε ένα χώρο, προσφέροντάς ηλεκτρονική θωράκιση και λειτουργία ως ασπίδα ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών.

Με βάση το παραπάνω θεωρητικό πλαίσιο, η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως βασικό στόχο την ανάπτυξη νέων προηγμένων δομικών στοιχείων με τη χρήση σύνθετων υλικών μεταβολής φάσης (Phase Change Materials: PCMs)- νανοϋλικών άνθρακα, που θα παρουσιάζουν υβριδικές ιδιότητες συνδυάζοντας τη μείωση των απαιτήσεων για θέρμανση/ψύξη των κατασκευών προσφέροντας παράλληλα ηλεκτρομαγνητική θωράκιση από ασύρματες ακτινοβολίες. Έτσι, πρωταρχικό μέλημα αποτέλεσε η ενθυλάκωση των ενισχυτικών- πρόσθετων (οργανικά PCMs παραφίνης) σε σταθεροποιητές σχήματος από πορώδη άνθρακα.

Ως σταθεροποιητής σχήματος χρησιμοποιήθηκε ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος παρήχθη από υπολείμματα καφέ τύπου espresso και ο οποίος μετά τον εμποτισμό με υδροξείδιο του καλίου (KOH) εισήχθη στο φούρνο και ακολούθησε η διαδικασία της πυρόλυσης. Τέσσερα είδη παραφινών με διαφορετικό σημείο τήξης χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά-πρόσθετα, σε διαφορετικές συστάσεις προκειμένου να επιτευχθεί το μέγιστο ποσοστό φόρτωσης. Πριν και μετά την ενθυλάκωση μετρήθηκε η μάζα των δειγμάτων, ενώ αντίστοιχα πραγματοποιήθηκε μια σειρά τεχνικών χαρακτηρισμού, οι οποίες επέδειξαν την επιτυχή ενσωμάτωση των υλικών μεταβολής φάσης εντός του ενεργού άνθρακα.

---

## ABSTRACT

Lately, latent energy storage systems applications are quite extensive, both in scientific and technological fields. Phase change materials (PCMs) have gained particular interest for Latent Heat Thermal Energy Storage (LHTES). One of their most important advantages is high energy storage density, with less temperature variation during its recovery. Nowadays the use of PCMs for LHTES considered as the most preferred method, due to the safety, stability and high energy storage density they offer. More specifically in the constructing field, phase change materials introduce innovative properties, which mainly include thermal energy storage and reduction of the daily transmitted maximum cooling and heating load of structures, but at the same time reduction of the electromagnetic field, offering electronic and electromagnetic interference shielding.

According to this theoretical framework, the main objective of this diploma thesis is the development of new advanced structural elements using composite materials of phase change (Phase Change Materials: PCMs) - carbon nanomaterials, which will possess hybrid properties by combining the requirements reduction of structures heating/cooling , while offering electromagnetic shielding from wireless radiation. Thus, the primer concern was the encapsulation of the reinforcements-additives (paraffin organic PCMs) in porous carbon shape stabilizers.

Activated carbon was used as a shape stabilizer, which was produced from espresso-type coffee residues and which, after impregnation with potassium hydroxide (KOH), was introduced into the oven followed by the pyrolysis process. Four paraffins types with different melting points were used as boosters-additives, in different compositions in order to achieve the maximum loading percentage. Before and after encapsulation, the samples mass was measured, while correspondingly a series of characterization techniques were performed, demonstrating the successful incorporation of the phase change materials into activated carbon.

---

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμότατα τον καθηγητή μου, κ. Σαλμά Κωνσταντίνο, για την επίβλεψη καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, τη σχεδίαση των πειραμάτων, την επιστημονική καθοδήγηση και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές όπου ήταν καθοριστικές για την επιτυχή υλοποίηση της εργασίας. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής για τη συμμετοχή τους στη διεξαγωγή και την τελική εξέταση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ, επίσης, όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ιδιαίτερα την κ. Γιώτη Χριστίνα για τις συζητήσεις μας κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της διπλωματικής εργασίας, και για το γεγονός ότι με έκαναν να αισθανθώ άμεσα μέλος της ομάδας του εργαστηρίου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στις κόρες μου και στον σύζυγό μου για την συνεχή ενθάρρυνση, την ηθική και υλική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Γιαννιώτη Ελένη

---

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	6
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>9</b>
1.1 Ενεργός άνθρακας.....	9
1.1.1 Παρασκευή ενεργού άνθρακα.....	10
1.1.2 Εφαρμογές του ενεργού άνθρακα.....	12
1.2 Υλικά αλλαγής φάσης (PCMs).....	14
1.2.1 Ιστορική αναδρομή.....	15
1.2.2 Κατηγοριοποίηση Υλικών Αλλαγής Φάσης.....	16
1.2.3 Ιδιότητες Υλικών Αλλαγής Φάσης.....	19
1.2.4 Εφαρμογές των υλικών αλλαγής φάσης (PCM).....	20
1.3 Σταθεροποιημένα υλικά αλλαγής φάσης.....	21
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ - ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ.....</b>	<b>23</b>
2.1 Φασματοσκοπία.....	23
2.2 Φασματοσκοπία Raman.....	23
<b>2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....</b>	<b>28</b>
2.3.1 Βασική αρχή της FTIR.....	28
2.4 Ποροσιμετρία.....	30
2.4.1 Μοντέλο Σύνθετου Κυλινδρικού Πόρου (CPSM).....	33
2.5 Τεχνική Περίθλασης των Ακτίνων Χ (XRD).....	34
2.6 Οι τεχνικές Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) και σταθμικής Ανάλυσης (TG).....	36
<b>2.7 Τεχνική Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).....</b>	<b>38</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>41</b>
<b>3.0 Όργανα και συσκευές.....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Παρασκευή ενεργού άνθρακα (AC).....</b>	<b>41</b>
<b>3.2 Σύνθεση υβριδικών υλικών AC@PCM.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3. Δοκιμές Διαρροής.....</b>	<b>46</b>
<b>3.4. Οργανολογία.....</b>	<b>46</b>
3.4.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).....	46
3.4.2 Ποροσιμετρία αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	48
3.4.3 Διαφορική θερμική ανάλυση –DTA και Θερμοβαρυντική ανάλυση TGA.....	50
3.4.4 Τεχνική DSC.....	52
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙV- ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>53</b>
<b>4.1. Χαρακτηρισμός μήτρας- Ενεργός άνθρακας.....</b>	<b>53</b>
4.1.1. Φασματοσκοπία Raman Ενεργού Άνθρακα.....	53

---

<b>4.1.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Ενεργού άνθρακα</b> .....	54
<b>4.1.3. Περίθλαση Ακτίνων - Χ</b> .....	55
<b>4.1.4. Ποροσιμετρία Αζώτου</b> .....	56
<b>4.1.5 Αποτελέσματα Διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA/TG)</b> .....	57
<b>4.2. Ενθυλάκωση παραφινών</b> .....	58
<b>4.2.1 Αποτελέσματα Δοκιμών Διαρροής (leaching tests)</b> .....	59
<b>4.3 Θερμική μελέτη των υβριδικών υλικών AC@PCMs</b> .....	64
4.3.1. Ενθυλάκωση Ενεργού Άνθρακα με την παραφίνη RT18HC .....	64
4.3.2. Ενθυλάκωση Ενεργού Άνθρακα με την παραφίνη Octadecane .....	66
4.3.3. Ενθυλάκωση Ενεργού Άνθρακα με την παραφίνη Hexadecane.....	68
4.3.4. Ενθυλάκωση Ενεργού Άνθρακα με την παραφίνη Coconut Oil .....	70
<b>4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) των σύνθετων Υλικών (AC@PCM's)</b> .....	71
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ V- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	80
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	82



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας (AC) είναι ένα υλικό με βάση τον γραφίτη με εξαιρετικά ανεπτυγμένες πορώδεις δομές [1]. Ο ενεργοποιημένος άνθρακας, ο οποίος ονομάζεται επίσης ενεργός άνθρακας, είναι το πιο διαδεδομένο υλικό προσρόφησης. Η κατασκευή και η χρήση του χρονολογούνται από τον 19ο αιώνα [2]. Αυτή η μαύρη στερεή ουσία λέγεται ότι έχει τις ισχυρότερες φυσικές δυνάμεις προσρόφησης του υψηλότερου όγκου ικανότητας προσρόφησης από οποιοδήποτε υλικό που είναι γνωστό στην ανθρωπότητα [1]. Εκτός από το ότι περιέχει 87%-97% στοιχείο άνθρακα, ο AC αποτελείται επίσης από άλλα στοιχεία όπως οξυγόνο, υδρογόνο, άζωτο και θείο. Το πρωτονιωμένο ( $C^+OH^{+2}$ ), το ουδέτερο (COH) και το ιονισμένο ( $CO^-$ ) είναι οι τρεις κύριες λειτουργικές ομάδες που μπορούν να υπάρχουν στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα AC [1]. Η χρησιμότητά του προέρχεται κυρίως από τους μεγάλους όγκους μικροπόρων και μεσοπόρων και την προκύπτουσα υψηλή ειδική επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, είναι μια μορφή άνθρακα που έχει υποστεί επεξεργασία και έχει μικρούς πόρους που αυξάνουν την επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση. Το πλήθος των πόρων και το επιθυμητό μέγεθός του προσαρμόζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ενεργοποίησης. Ο όγκος των πόρων κυμαίνεται συνήθως από 0,20 έως 0,60  $cm^3g^{-1}$  ενώ η επιφάνεια κυμαίνεται από 800 έως 2000  $m^2g^{-1}$  [3].

Στην παραγωγή διαφόρων ενεργών ανθράκων μεγάλη επίδραση στα τελικά χαρακτηριστικά και στις επιδόσεις του ενεργού άνθρακα AC, διαδραματίζουν ο τύπος και οι ιδιότητες της πρώτης ύλης ή της πρόδρομης ουσίας που χρησιμοποιείται. Οι οξειδωτικοί παράγοντες όπως ο ατμός, το διοξείδιο του άνθρακα, ο αέρας και το οξυγόνο παίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης [2]. Οι ενεργοποιητές έχουν τη δική τους βέλτιστη θερμοκρασία και συνθήκες για να είναι αποτελεσματική η ενεργοποίηση.

Οι χημικοί και φυσικοί παράγοντες ενεργοποίησης παίζουν επίσης ζωτικό ρόλο στην προετοιμασία του ενεργού άνθρακα AC. Ο παράγοντας ενεργοποίησης χρησιμοποιείται για την ενίσχυση και την παροχή καλύτερης επιφάνειας και πορώδους του ενεργού άνθρακα AC [4].

Ο ενεργός άνθρακας, AC, μπορεί να παραχθεί σε τρεις διαφορετικές μορφές, συγκεκριμένα, κοκκώδη, σκόνη και σφαιρίδιο. Το μέγεθος του κοκκώδους ενεργού άνθρακα

AC είναι από 0,2-5 mm, η σκόνη είναι κυρίως <0,18 mm και το pellet κυμαίνεται από 0,8 έως 5 mm. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας AC έχει ακανόνιστο σχήμα και χρησιμοποιείται συνήθως τόσο σε εφαρμογές υγρής όσο και σε αέρια φάση. Η σκόνη ενεργού άνθρακα AC χρησιμοποιείται κυρίως σε υγρή φάση και για επεξεργασία καυσαερίων.[1]



*Εικόνα 1: Σκόνη ενεργού άνθρακα.*

### 1.1.1 Παρασκευή ενεργού άνθρακα

Η παρασκευή του ενεργού άνθρακα περιλαμβάνει δύο στάδια: την ενανθράκωση και την ενεργοποίηση. Στο πρώτο στάδιο γίνεται εμπλουτισμός στην περιεκτικότητα σε άνθρακα και ταυτόχρονα ανάπτυξη του αρχικού πορώδους. Στο δεύτερο στάδιο, λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη της δομής των πόρων, η οποία οδηγεί στη δημιουργία ενός πολύ πορώδους στερεού ως τελικό προϊόν [5]. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του AC που προκύπτει, εξαρτώνται από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται, είτε φυσικές είτε χημικές ενεργοποιήσεις, οι οποίες επηρεάζονται από τη θερμοκρασία ενεργοποίησης, τον χρόνο ενεργοποίησης, την αναλογία εμποτισμού, τις συνθήκες θέρμανσης, τις συνθήκες ενανθράκωσης, τον ρυθμό ροής αζώτου, τον παράγοντα ενεργοποίησης, κ.λ.π. [6]. Όλες αυτές είναι οι κύριες διαδικασίες στην παραγωγή ενεργού άνθρακα.

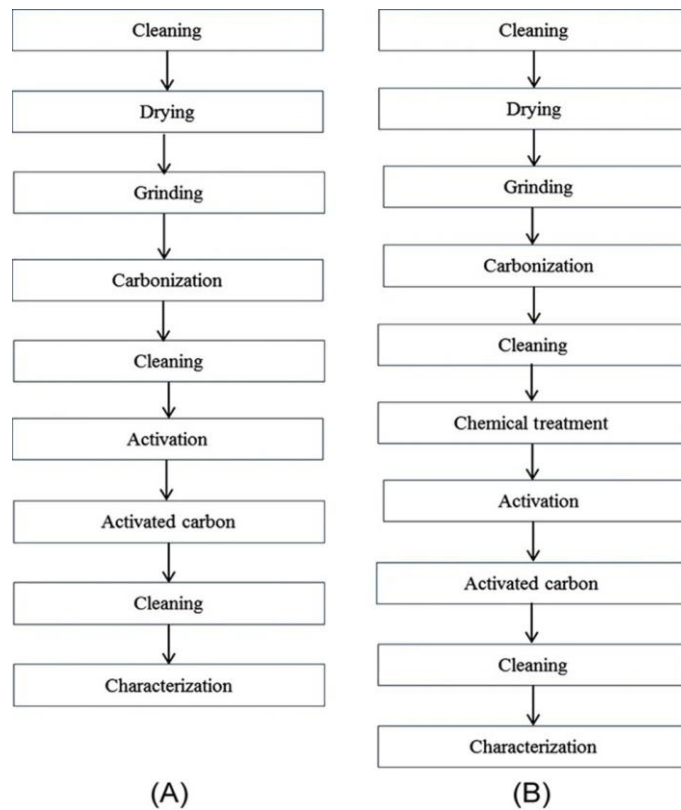
Στη μέθοδο φυσικής ενεργοποίησης, η διαδικασία της ενανθράκωσης είναι πολύ σημαντική για την παρασκευή του AC καθώς αυτή η διαδικασία θα καθορίσει το αποτέλεσμα της αποτύπωσης στο τελικό προϊόν. Στη διαδικασία της ενανθράκωσης, υπάρχουν αρκετές παράμετροι που θα επηρεάσουν τη δομή, και μία από αυτές είναι η θερμοκρασία

ενανθράκωσης η οποία συνήθως κινείται σε εύρος θερμοκρασιών 500–900°C[36]. Μέσω αυτής της διεργασίας γίνεται αρχικά επιλεκτική εξάλειψη των πιο δραστικών ατόμων άνθρακα της δομής που παράγει το πορώδες και έπειτα με περαιτέρω αεριοποίηση θα παραχθεί ο τελικός άνθρακας με την επιδιωκόμενη δομή πόρων.

Στη μέθοδο χημικής ενεργοποίησης, οι πρώτες ύλες εμποτίστηκαν πρώτα με χημικά αντιδραστήρια πριν ο πρόδρομος ενεργοποιηθεί περαιτέρω σε αδρανή ατμόσφαιρα, συνήθως υπό αέριο άζωτο για να αποφευχθεί η ολική οξείδωση. Αυτό θα επηρεάσει την πυρολυτική τους αποσύνθεση και θα αναστείλει το σχηματισμό πίσσας [8]. Στη χημική ενεργοποίηση, χρησιμοποιείται συνήθως ένας παράγοντας ενεργοποίησης όξινου ή βασικού διαλύματος για την παραγωγή υψηλής επιφάνειας και πορώδους που εξαρτάται από την εφαρμογή που πρόκειται να αξιοποιηθεί [7]. Η παρασκευή AC με μέθοδο χημικής ενεργοποίησης παράγει γενικά υψηλότερη απόδοση άνθρακα και καλύτερη ανάπτυξη της δομής των πόρων σε σύγκριση με τη φυσική ενεργοποίηση [9].

Η χημική μέθοδος ενεργοποίησης παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με την φυσική ενεργοποίηση. Αρχικά, χρησιμοποιεί χαμηλότερες θερμοκρασίες για πυρόλυση. Συνήθως, μπορεί να ολοκληρωθεί σε ένα μόνο βήμα. Ο ενεργός άνθρακας που παράγεται παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη δραστικότητα από εκείνους που παράγονται με φυσική ενεργοποίηση, και μπορούν να ληφθούν ενεργοί άνθρακες πολύ υψηλής ειδικής επιφάνειας. Έπειτα, το μικροπορώδες μπορεί να αναπτυχθεί καλά, να ελεγχθεί και να διατηρηθεί σε στενή περιοχή μεγέθους πόρων, εάν είναι επιθυμητό. Τέλος, υπάρχει σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε ορυκτές ύλες. Από την άλλη πλευρά η χημική ενεργοποίηση του άνθρακα εμφανίζει μερικά μειονεκτήματα όπως η διαβρωτικότητα της διεργασίας και το στάδιο πλύσης το οποίο παράγει απόβλητα τα οποία πρέπει να διαχειριστούν. Τέλος, ο έλεγχος του μεγέθους των πόρων είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του ενεργού άνθρακα σε πολλές εφαρμογές [45].

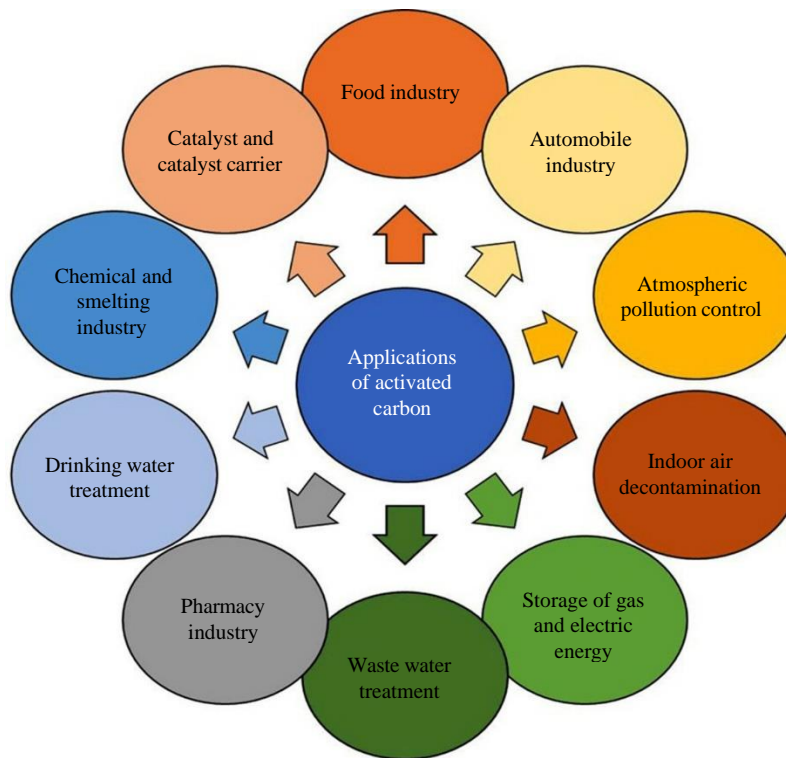
Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται συνήθως για την επεξεργασία των προδρόμων AC, συγκεκριμένα,  $H_3PO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KOH$ ,  $ZnCl_2$  και  $H_2SO_4$ . Στη βιβλιογραφία αναφέρονται μελέτες όπου η χρήση χημικής ενεργοποίησης οδήγησε στην παραγωγή AC με υψηλή ειδική επιφάνεια.



*Εικόνα 2: Διάγραμμα ροής της διαδικασίας ενεργοποίησης με (A) φυσική ενεργοποίηση και (B) χημική ενεργοποίηση.*

### 1.1.2 Εφαρμογές του ενεργού άνθρακα

Η κύρια εφαρμογή του AC είναι στις διαδικασίες καθαρισμού που καταναλώνουν περίπου το 80% της παγκόσμιας παραγωγής, ειδικά για εφαρμογές υγρής φάσης [45]. Στην προηγμένη τεχνολογία, ο AC χρησιμοποιείται πλέον σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3[2].



*Εικόνα 3: Διάφορες εφαρμογές ενεργού άνθρακα*

- **Υλικά προσρόφησης**

Η ικανότητα του ενεργού άνθρακα ως εξαιρετικό προσροφητικό υλικό τον καθιστά αποτελεσματικό για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων [10]. Κατά την επεξεργασία υψηλής αντοχής λυμάτων από βιομηχανίες φυτοφαρμάκων, χρωμάτων, φαρμακευτικών, ξύλου, χαρτιού και χαρτοπολτού, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα γίνεται η πιο αποτελεσματική τεχνική που πρέπει να υιοθετηθεί. Η χρήση ενεργού άνθρακα έχει περιοριστεί καθώς ο εμπορικά διαθέσιμος ενεργός άνθρακας όπως ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας έχει υψηλό κόστος λόγω της χρήσης μη ανανεώσιμων και σχετικά ακριβών πρώτων υλών [12]. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται επίσης ως υλικό προσρόφησης σε πολλούς τύπους καθαρισμού και περιβαλλοντικούς σκοπούς [13] συμπεριλαμβανομένου του διαχωρισμού αερίων, της απομάκρυνσης οργανικών ρύπων και της ανάκτησης του διαλύτη και της επεξεργασίας λυμάτων.

Οι κοκκώδεις ενεργοί άνθρακες (GAC) χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση οργανικών ενώσεων που επηρεάζουν την ποιότητα και τη γεύση των ποτών στην παραγωγή οινοπνευματωδών ποτών και οινοπνευματωδών ποτών. [14].

- **Έλεγχος θερμοκρασίας**

Στην εφαρμογή της αποθήκευσης θερμικής ενέργειας, ο ενεργός άνθρακας (AC), ένα πορώδες υλικό χρησιμοποιείται για την ενθυλάκωση υλικών αλλαγής φάσης. Για παράδειγμα, το n-οκταδεκάνιο χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αλλαγής φάσης και ενθυλακώθηκε σε διάφορες συστάσεις στους πόρους του ενεργού άνθρακα (AC). Με την ενθυλάκωση του υλικού μεταβολής φάσης στους πόρους του ενεργού άνθρακα AC, η θερμική σταθερότητα και η θερμική αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού βελτιώθηκαν καθώς ο συνδυασμός παρέχει αποτελέσματα που αποτρέπουν τη διαρροή του PCM [2]. Η ενσωμάτωση του PCM στον AC ονομάζεται νανοσύνθεση θέσης n-οκταδεκανίου/AC (SSOAC) με σταθεροποιημένο σχήμα.[24]

- **Άλλες εφαρμογές**

Οι ιδιότητες του AC έχουν προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον για χρήση του ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου σε στερεά κατάσταση.

Ο ενεργός άνθρακας (AC) χρησιμοποιείται επίσης για αποθήκευση καυσίμου αερίου. Λόγω της ασταθούς τιμής και της υψηλής ζήτησης αργού πετρελαίου, η χρήση φυσικού αερίου ως καύσιμο αυξάνεται ραγδαία. Η αποθήκευση φυσικού αερίου είναι μια καλή τεχνολογία για τη μείωση του κόστους κεφαλαίου, της αποθήκευσης σε θερμοκρασία δωματίου και της ευκολίας αναπλήρωσης [17]. Ο ενεργός άνθρακας που παρασκευάστηκε από πετρελαϊκό κοκ εφαρμόστηκε ως προσροφητικό υλικό χαμηλού κόστους για την αποθήκευση καυσίμου αερίου ( $H_2$  και  $CH_4$ ) και την προσρόφηση αερίων θερμοκηπίου ( $CO_2$ ).

## 1.2 Υλικά αλλαγής φάσης (PCMs)

Τα υλικά αλλαγής φάσης (PCM) είναι τα υλικά που μπορούν να αλλάξουν την κατάστασή τους από στερεά σε υγρά και αντίστροφα απελευθερώνοντας και αποθηκεύοντας θερμική ενέργεια [15]. Η ιδιότητα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας του PCM βασίζεται στην ικανότητα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας, δεδομένου ότι μεγάλες ποσότητες ενέργειας μπορούν να αποθηκευτούν σε μικρό όγκο [26]. Η διαδικασία εξαρτάται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην οποία το PCM θα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση όταν υπερβαίνει τη θερμοκρασία τήξης του καθώς η θερμότητα του απορροφάται. Από την άλλη πλευρά, το PCM θα απελευθερώσει τη θερμότητα και επιστρέφει στη στερεά κατάσταση

όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από τη στερεά ενδεικτική θερμοκρασία του. Τα PCM χρησιμοποιούν χημικούς δεσμούς για να αποθηκεύσουν και να απελευθερώσουν θερμότητα. Η αποθήκευση ή η απελευθέρωση θερμότητας συμβαίνει, όταν ένα υλικό μεταπίπτει από στερεό σε υγρό ή από υγρό σε στερεό αντίστοιχα. Όταν θερμαίνεται ένα στερεό PCM, η θερμοκρασία του αρχίζει να αυξάνεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αισθητή θερμότητά του. Όταν η θερμοκρασία προσεγγίσει τη θερμοκρασία τήξης του υλικού, το υλικό αρχίζει να λιώνει, αλλάζει δηλαδή φάση από στερεό σε υγρό. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή μέχρι το υλικό να λιώσει τελείως και το υλικό αποθηκεύει λανθάνουσα θερμότητα. Λανθάνουσα θερμότητα είναι, λοιπόν, η θερμότητα που δεν ευθύνεται για την ανύψωση της θερμοκρασίας του σώματος, αλλά για την καταστροφή της κρυσταλλικής δομής της στερεάς ή της υγρής φάσης του υλικού. Η αντίστροφη διαδικασία ισχύει, όταν έχουμε πτώση της και αλλαγή της φάσης του υλικού από υγρό σε στερεό.

### 1.2.1 Ιστορική αναδρομή

Οι πρώτες προσπάθειες που έγιναν για να χρησιμοποιηθούν τα PCM στη θέρμανση και ψύξη κτηρίων ξεκινούν το 1920. Στα τέλη της δεκαετίας του 1940 χτίζονται τα πρώτα σπίτια- που χρησιμοποιούν PCM. Ο Δρ. Maria Telkes από τις Η.Π.Α, ήταν από τους πρώτους που προσπάθησε να εισαγάγει τα PCM στα κτήρια. Το 1946 πρότεινε τη κατασκευή ενός δοκιμαστικού σπιτιού, που ονομάστηκε το σπίτι του Ντόβερ και που κατασκευάστηκε με τη βοήθεια του αρχιτέκτονα Eleanor Raymond σε ένα κτήμα κοντά στη Βοστώνη. Ο Δρ. Telkes χρησιμοποίησε ως υλικό αλλαγής φάσης το άλας του Glauber (ένυδρο άλας,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , με σημείο τήξης  $32^\circ$ ). Τα πρώτα δύο έτη το σύστημα θέρμανσης αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματικό ακόμα και σε περιόδους με επτά ημέρες συνεχόμενης συννεφιάς. Το σύστημα λειτούργησε με επιτυχία παρέχοντας ένα άνετο περιβάλλον γύρω στους  $21^\circ\text{C}$ , χωρίς να χρειαστεί οποιοδήποτε συνοδευτικό σύστημα θέρμανσης. Τον τρίτο χρόνο, όμως, το σύστημα απέτυχε. Βρέθηκε ότι η απόδοση του άλατος του Glauber πέφτει μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους. Παρατηρήθηκε ότι το άλας του Glauber είχε διαχωριστεί σε διάλυμα και άνυδρο άλας ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), χάνοντας έτσι την αποθηκευτική του ιδιότητα.



Το 1950 ο ηλεκτρολόγος μηχανικός Lawrence Gardenhire ξεκίνησε να κατασκευάζει ένα «ηλιακό σπίτι» με PCM στη περιοχή του New Mexico. Δυστυχώς και αυτή η κατασκευή αντιμετώπιζε τα ίδια προβλήματα με την κατασκευή του Telkes.

Την επόμενη προσπάθεια για ένα «ηλιακό σπίτι» με PCM (διόροφο, 111 m<sup>2</sup>) την έκαναν το 1959 οι αρχιτέκτονες Aladar και Victor Olgyay στη περιοχή του New Jersey. Το σχεδιασμό της αποθήκευσης ενέργειας τον ανέλαβε ο Δρ. Telkes λόγω της προηγούμενης εμπειρίας του. Και σε αυτή τη περίπτωση ο Δρ. Telkes χρησιμοποίησε ως υλικό αλλαγής φάσης το άλας του Glauber (ένυδρο άλας, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O, σημείο τήξης τους 32°). Για να ξεπεραστούν τα προηγούμενα προβλήματα, το σύστημα αποθήκευσης ενέργειας εκτός από 12 τόνους PCM που περιελάβανε, ήταν εμπλουτισμένο με πυριτικό άλας νατρίου και χρώμιο, ουσία που παρεμποδίζει τη διάβρωση. Τα PCM ήταν ενσωματωμένα σε κυλινδρικά δοχεία χάλυβα, διαμέτρου 0.1 m και ύψους 0.6 m, τα οποία ήταν τοποθετημένα κάθετα στους τοίχους. Παρόλο που τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά οι προσπάθειες δεν συνεχίστηκαν[26]. Τα σημερινά σπίτια και εμπορικά κτίρια γίνονται δομικά πιο ελαφρά και εγείρονται ανησυχίες σχετικά με τη θερμική άνεση των εσωτερικών χώρων λόγω της μειωμένης δυνατότητας αποθήκευσης θερμότητας. Τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει έντονη συζήτηση σχετικά με την κατασκευή αποδοτικότερων κατασκευών με λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον και της τάσης να προστεθεί περισσότερη μάζα στην κατασκευή για θερμική αποθήκευση. Αυτά τα ζητήματα ενισχύονται περισσότερο από την παγκόσμια κλιματική αλλαγή και την αύξηση του ενεργειακού κόστους

### 1.2.2 Κατηγοριοποίηση Υλικών Αλλαγής Φάσης

Τα Υλικά Αλλαγής Φάσης (PCM) μπορούν να ταξινομηθούν ως οργανικά (παραφίνες, μη παραφίνες και πολυαλκοόλες), ανόργανα (ένυδρα άλατα, άλατα, μέταλλα και κράματα) και ευτηκτικά.

Τα οργανικά υλικά αλλαγής φάσης διακρίνονται σε αυτά που περιέχουν παραφίνη και σε αυτά που δεν περιέχουν. Τα οργανικά χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφη τήξη. Το σημείο τήξης τους εμπίπτουν στο θερμοκρασιακό εύρος 20-32° C. Συνήθη οργανικά υλικά με τα σημεία τήξης τους και τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:



Χημική ένωση	Σημείο τήξης (°C)	Θερμότητα τήξης (kJ/kg)
Butyl stearate	19	140
Paraffin C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	20-22	152
Capric-Lauric acid	21	143
Dimethyl sabacate	21	120
Polyglycol E 600	22	127.2
Paraffin C <sub>13</sub> -C <sub>24</sub>	22-24	189
(34% Mistiric acid+66% Capric acid)	24	147.7
1-Dodecanol	26	200
Paraffin C <sub>18</sub> (45-55%)	28	244
Vinyl stearate	27-29	122
Capric acid	32	152.7

*Πίνακας 1. Ιδιότητες οργανικών υλικών αλλαγής φάσης*

Παρόλο που η παραφίνη έχει τις επιθυμητές ιδιότητες για χρήση για αποθήκευση θερμικής ενέργειας, έχει επίσης ορισμένες αδυναμίες: χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και μεγάλη αλλαγή όγκου κατά τη μετάβαση φάσης. Η θερμική τους αγωγιμότητα θα μπορούσε να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας μεταλλικά πληρωτικά, μεταλλική μήτρα κατασκευών, σωλήνα με πτερύγια και ρινίσματα αλουμινίου. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά δοχεία και διαφορετικά σχέδια δοχείων για να ξεπεραστεί η αλλαγή όγκου κατά τη διάρκεια της τήξης και της ψύξης της παραφίνης [19]. Το εμπορικό κερί, το n-οκταδεκάνιο και το n-εικοζάνιο είναι τρεις τύποι παραφίνης τεχνικής ποιότητας που χρησιμοποιούνται συνήθως σε σύγκριση με την καθαρή παραφίνη, η οποία είναι πολύ ακριβή.

Τα ανόργανα υλικά κατατάσσονται σε ένυδρα άλατα και σε μεταλλικά στοιχεία. Ανόργανα μίγματα έχουν υψηλή θερμότητα τήξης ανά μονάδα μάζας και είναι πιο φθηνά από ανόργανα μίγματα και από μη εύφλεκτα. Το μειονέκτημά τους είναι ότι υστερούν στην αποσύνθεση και την υπέρψυξη. Συνήθως χρησιμοποιούμενα ανόργανα υλικά αλλαγής φάσης

εμπίπτουν στο θερμοκρασιακό εύρος 20-32 ° C. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συνήθη ανόργανα PCM:

Χημική ένωση	Σημείο τήξης (°C)	Θερμότητα τήξης (kJ/kg)
KF·4H <sub>2</sub> O	18.5	231
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	25.8	125.9
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	29	190.8
LiNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	30	296
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	32	251

*Πίνακας 2. Ιδιότητες ανόργανων υλικών αλλαγής φάσης*

Λόγω του χαμηλού κόστους τους, το αλάτι, το ασβέστιο, το εξαένυδρο χλωριούχο, το δεκαένυδρο θειικό νάτριο (άλας Glauber), το πενταένυδρο θειοθειικό νάτριο, το τριένυδρο οξικό νάτριο και το οκταένυδρο υδροξείδιο του βαρίου διερευνώνται. Οι ιδιότητες των ένυδρων αλάτων όπως η υπέρψυξη και ο διαχωρισμός φάσεων είναι τα κύρια μειονεκτήματα για την εφαρμογή τους, αλλά χρησιμοποιώντας τραχιά τοιχώματα δοχείου, αυτό επιτρέπει την επίλυση του προβλήματος της υπέρψυξης [18]. Ο διαχωρισμός φάσης μπορεί να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας πηκτικό μέσο και άμεση μεταφορά θερμότητας σε επαφή.

Ένα εύτηκτο υλικό είναι μία σύνθεση από δύο ή περισσότερα συστατικά, κάθε ένα από τα οποία λιώνει και παγώνει δημιουργώντας ένα μίγμα κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της κρυσταλλοποίησης. Συνήθη οργανικά-οργανικά, οργανικά-ανόργανα και ανόργανα-ανόργανα εύτηκτα υλικά που χρησιμοποιούνται για κτηριακές εφαρμογές φαίνονται στο παρακάτω πίνακα:

Χημική ένωση	Σημείο τήξης (°C)	Θερμότητα τήξης (kJ/kg)
66.6% CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+33.3% MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	25	127
48% CaCl <sub>2</sub> +4.3% NaCl+0.4% KCl+47.3% H <sub>2</sub> O	26.8	188
47% Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O+53% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	30	136
60% Na(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O+40% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30	200.5

*Πίνακας 3. Ιδιότητες εύτηκτων υλικών αλλαγής φάσης*

Το κερί παραφίνης, το n-οκταδεκάνιο, το n-nonadecane και το n-hexadecane έχουν υψηλή ικανότητα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας. Επιπλέον, τα σημεία τήξης και πήξης τους βρίσκονται εντός της ζώνης θερμοκρασίας άνεσης του ανθρώπου. Αυτό τα καθιστά χρήσιμα για χρήση ως υποψήφια οργανικά PCM. Το κερί παραφίνης μπορεί επίσης να παγώσει χωρίς μεγάλη υπόψυξη, λιώνει ομοίως και είναι χημικά σταθερό, συμβατό με τα συμβατικά δομικά υλικά, ασφαλές και μη αντιδραστικό [20]. Ωστόσο, το κερί παραφίνης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό αποθήκευσης ενέργειας, καθώς έχει κακή θερμική αγωγιμότητα και παρουσιάζει αλλαγές όγκου κατά τη διάρκεια των διαδικασιών αλλαγής φάσης που οδηγούν σε χαμηλή ανταλλαγή θερμότητας και διαρροή, ειδικά εάν ενσωματώνεται απευθείας στα δομικά υλικά [21]. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, το PCM μπορεί να ενθυλακωθεί σε ένα υποστηρικτικό υλικό μέσω διαφόρων τεχνικών όπως ο σχηματισμός νανοκαψουλών δομής πυρήνα-κελύφους, παρεμβολή σε υλικά με στρώματα ή ενθυλάκωση στους πόρους του ενεργού άνθρακα. Η εφαρμογή πολυμερών με βάση οργανικά υλικά ή ανόργανων πορωδών υλικών ως υποστηρικτικών υλικών [22] θα μπορούσε να ξεπεράσει τα μειονεκτήματα της απευθείας χρήσης PCM. Έτσι ο πιο ενδεδειγμένος τρόπος για την πρόληψη της διαρροής της παραφίνης κατά τη μετάβαση φάσης στερεού-υγρού καθώς και για τη μείωση του επιπέδου διάβρωσης των δομικών υλικών, είναι η χρήση μιας μήτρας στήριξης σταθεροποιητή σχήματος που περικλείει το PCM και το καθιστά ικανό να διατηρεί την τηγμένη μορφή του ακίνητη σε υψηλές θερμοκρασίες.[56-57]

### 1.2.3 Ιδιότητες Υλικών Αλλαγής Φάσης

Τα PCM είναι υλικά που έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν θερμότητα ως λανθάνουσα θερμότητα σύντηξης σε σταθερή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας χημικούς δεσμούς μεταξύ των μορίων τους και να την απελευθερώνουν όταν απαιτείται. Η αποθήκευση της θερμότητας συμβαίνει όταν πραγματοποιείται αλλαγή της φάσης, δηλαδή όταν ένα υλικό μεταπίπτει από υγρό σε στερεό ή από στερεό σε υγρό παρουσιάζοντας μια υψηλή ειδική θερμότητα της διαδικασίας αλλαγής φάσης.[28]

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των PCM αποθήκευσης θερμικής ενέργειας λανθάνουσας θερμότητας είναι οι εξής:

- Θερμοκρασία τήξης μέσα στο επιθυμητό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας.

- Υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα για να παρέχει πρόσθετο απόθεμα αισθητής θερμότητας.
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα στερεής και υγρής φάσης για να έχουμε αποτελεσματική φόρτιση και αποφόρτιση του συστήματος.
- Μικρή μεταβολή όγκου κατά την αλλαγή φάσης.
- Ομοιόμορφη τήξη του υλικού αλλαγής φάσης για σταθερή αποθηκευτική ικανότητα του υλικού σε κάθε κύκλο τήξης/ πήξης.
- Απουσία χημικής αποικοδόμησης μετά από μεγάλο αριθμό κύκλων τήξης-ψύξης.
- Απουσία διαβρωτικότητας στα υλικά κατασκευής.
- Μη τοξικά, μη εύφλεκτα και μη εκρηκτικά υλικά για λόγους ασφαλείας.

Η μετάβαση φάσης του PCM μπορεί να διακριθεί σε τρεις τύπους: στερεό-υγρό, στερεό-αέριο και υγρό -αέριο. Ωστόσο προτιμάται περισσότερο το στερεό-υγρό λόγω της μικρής διακύμανσης του όγκου του.[23]

### 1.2.4 Εφαρμογές των υλικών αλλαγής φάσης (PCM)

Τα PCM έχοντας ιδιότητες που τους επιτρέπουν να αποθηκεύουν ενέργεια σε σταθερή σχεδόν θερμοκρασία, προσέλκυσαν μεγάλο ενδιαφέρον σε διάφορες εφαρμογές.

Οι συνεχείς βελτιώσεις στις τεχνολογίες κελύφους κτιρίων υποδηλώνουν ότι οι κατοικίες σύντομα θα κατασκευάζονται με χαμηλά φορτία θέρμανσης και ψύξης. Η χρήση νέων δομικών υλικών που περιέχουν ενεργά θερμικά συστατικά (π.χ. PCM) θα ήταν ένα απόλυτο βήμα για την επίτευξη σημαντικής εξοικονόμησης ενέργειας θέρμανσης και ψύξης από τις τεχνολογικές βελτιώσεις του κελύφους των κτιρίων. Το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης PCM είναι ότι παρέχει βελτιωμένες δυνατότητες θερμικής αποθήκευσης με ελάχιστη αλλαγή στον υπάρχοντα σχεδιασμό του κτιρίου (Sharma 2013). Οι κύριες μέθοδοι για την ενσωμάτωση PCM στα δομικά υλικά περιλαμβάνουν τη χρήση γυψοσανίδων και άλλων δομικών σανίδων και την ανάμειξη PCM με θερμομονώσεις.[26] Η ιδιότητα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας του PCM βασίζεται στην ικανότητα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας δεδομένου ότι μεγάλες ποσότητες ενέργειας μπορούν να αποθηκευτούν σε μικρό όγκο. Επομένως, το υλικό που περιέχει PCM μπορεί να απορροφήσει και να απελευθερώσει θερμότητα πιο αποτελεσματικά από τα συμβατικά δομικά υλικά.

Όταν τα υλικά αποθήκευσης θερμότητας που αλλάζουν φάση ενσωματώνονται στο κέλυφος του κτιρίου ή στα εσωτερικά δομικά στοιχεία του κτιρίου, κατά τη διάρκεια της ημέρας απορροφούν θερμότητα από το τζάμι και το αδιαφανές περίβλημα. Καθώς το PCM λιώνει, σταθεροποιούν την εσωτερική θερμοκρασία. Τη νύχτα, όταν οι θερμοκρασίες του εσωτερικού χώρου μειώνονται, σε σενάρια παθητικής ψύξης, το PCM απελευθερώνει την αποθηκευμένη ενέργεια, αποτρέποντας έτσι τη θερμοκρασία στο δωμάτιο από το υπερβολικά κρύο. Στην περίπτωση της ψύξης, χρησιμοποιώντας PCM ως υλικό αποθήκευσης, ο δροσερός αέρας κατά τη διάρκεια της νύχτας χρησιμοποιείται για να σταθεροποιηθεί το PCM και το συσσωρευμένο κρύο εξάγεται κατά τη διάρκεια των ζεστών ημερών[27]. Σε ορισμένα κτίρια, αυτή η κυκλική διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ροής θερμότητας από τα εξωτερικά προς τα εσωτερικά περιβλήματα, η οποία με τη σειρά της μετατοπίζει τα φορτία αιχμής ψύξης σε περιόδους εκτός αιχμής, κατανέμοντας έτσι ομοιόμορφα τη ζήτηση για ηλεκτρική ενέργεια και αποφεύγοντας τις ελλείψεις ενέργειας που συχνά συναντώνται κατά τη διάρκεια τις περιόδους αιχμής. Τα κτιριακά κελύφη ενισχυμένα με PCM προσφέρουν υψηλότερη χωρητικότητα αποθήκευσης θερμότητας ανά μονάδα από τα συμβατικά δομικά υλικά και παρέχουν ελαφριές κατασκευές το πλεονέκτημα της αυξημένης θερμικής μάζας.

Ως αποτέλεσμα της βελτιωμένης θερμικής απόδοσης που αποκτήθηκε από την ενσωμάτωση PCM, μπορούν να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν ελαφρύτεροι και λεπτότεροι τοίχοι κτιρίων για να αξιοποιήσουν πλήρως την απόδοση. [26]

### 1.3 Σταθεροποιημένα υλικά αλλαγής φάσης

Τα υλικά αλλαγής φάσης παρουσιάζουν ορισμένους περιορισμούς όπως η υπόψυξη, ο διαχωρισμός φάσης, η ευφλεκτότητα, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και η θερμική αστάθεια. Προκειμένου να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, αναπτύχθηκε επιτυχώς η ενθυλάκωση των PCM, παρέχοντας μειωμένη υπόψυξη, μεγάλο εύρος μεταφοράς θερμότητας και έλεγχο της μεταβολής του όγκου των υλικών αποθήκευσης όταν συμβαίνει η μετάβαση φάσης.[28]

Το υλικό αλλαγής φάσης με σταθεροποίηση σχήματος είναι οποιοδήποτε υλικό που μπορεί να φιλοξενήσει το PCM και να διατηρήσει το σχήμα του PCM στη στερεά του κατάσταση πάνω από το σημείο τήξης του PCM.[1]

Στην εφαρμογή της αποθήκευσης θερμικής ενέργειας, ο ενεργός άνθρακας (AC), ένα πορώδες υλικό χρησιμοποιήθηκε ως ανόργανο υλικό-πλαίσιο για την ενθυλάκωση υλικών αλλαγής φάσης. Για παράδειγμα το n-οκταδεκάνιο, χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αλλαγής φάσης για αποθήκευση θερμικής ενέργειας και ο ενεργός άνθρακας έδρασε ως υποστηρικτικό υλικό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το n-οκταδεκάνιο ενθυλακώθηκε ικανοποιητικά στο πορώδες δίκτυο του ενεργού άνθρακα και δεν υπήρξε διαρροή του n-οκταδεκανίου από τα σύνθετα υλικά ακόμη και όταν ήταν σε τηγμένη κατάσταση.[24]

Η αποθήκευση θερμικής ενέργειας (TES) βασισμένη σε υλικά αλλαγής λανθάνουσας θερμικής φάσης (PCM) θεωρείται μια προηγμένη προσέγγιση στην αποθήκευση ενέργειας [34]. Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης αυτών των υλικών στα κτίρια είναι ότι μπορούν να συμβάλουν στην αντιστοίχιση της προσφοράς και της ζήτησης ενέργειας, η οποία μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ενεργειακού κόστους. Τα υλικά TES που βασίζονται σε PCM προτιμώνται σε σύγκριση με τη λογική αποθήκευση θερμότητας και την τεχνολογία θερμοχημικής αποθήκευσης θερμότητας επειδή έχει μεγάλη πυκνότητα αποθήκευσης θερμότητας με μικρότερες θερμοκρασίες και οι διαδικασίες αλλαγής φάσης είναι σχεδόν ισοθερμικές [35].

Τις τελευταίες δεκαετίες, διάφορα PCM όπως κεριά παραφίνης (π.χ. n-οκταδεκάνιο και n-εξαδεκάνιο), λιπαρά οξέα, ενυδατωμένα άλατα και τα υγρά έχουν εξεταστεί για διάφορες εφαρμογές. Τα κεριά παραφίνης προτιμώνται για χρήση σε δομικά υλικά λόγω των πλεονεκτημάτων τους [35]. Οι παραφίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως λόγω της υψηλής τους ικανότητας αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας και των κατάλληλων θερμικών ιδιοτήτων, όπως λίγη ή καθόλου υπερψύξη, καλή θερμική και χημική σταθερότητα [30,31]. Ωστόσο, έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και χρειάζονται ενθυλάκωση προκειμένου να αποτραπεί η διαρροή των λιωμένων υλικών αλλαγής φάσης κατά τη διαδικασία αλλαγής φάσης.[33]. Έτσι, λόγω δύο βασικών προβλημάτων, συμπεριλαμβανομένης της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας και της διαρροής υγρού κατά τη διάρκεια των διαδικασιών αλλαγής φάσης, η εφαρμογή της σε κτίρια ήταν περιορισμένη. Η ενθυλάκωση κεριών παραφίνης σε ανόργανα πορώδη υλικά όπως διογκωμένος γραφίτης [38], μπορεί να μας επιτρέψει να ξεπεράσουμε αυτά τα δύο προβλήματα [39]. Τα ανόργανα πορώδη υλικά προτιμώνται ως υποστηρικτικά υλικά για PCM επειδή τα ανόργανα πορώδη υλικά έχουν υψηλή επιφάνεια

και εξαιρετική θερμική σταθερότητα. Επιπλέον, αυτά τα υλικά δεν περιέχουν δηλητηριώδη αέρια όπως φορμαλδεΐδη που μπορεί να απελευθερωθούν από ορισμένα πολυμερή.

Πρόσφατα, ο ενεργός άνθρακας (AC) έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή επειδή είναι σε θέση να παρέχει στο PCM σταθερότητα στη μορφή και υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Επιπλέον, ο AC έχει χαμηλή πυκνότητα και είναι άφθονος, χημικά σταθερός, εύκολος στην παρασκευή και φθηνός. Ως εκ τούτου, ο AC είναι πιο οικονομικός για χρήση ως υποστηρικτικό υλικό για την παρασκευή PCM σταθεροποιημένου σχήματος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ II - ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

### 2.1 Φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι μπορούν να βασιστούν σε φαινόμενα εκπομπής, απορρόφησης φθορισμού ή σκέδασης. Το βασικό αποτέλεσμα είναι η μεταβολή στην ενεργειακή κατάσταση της ύλης. Καταγράφοντας την ένταση του φωτός σε κάθε σχετική συχνότητα αποκτώνται πολύτιμες πληροφορίες για τις ενεργειακές μεταβάσεις τις ύλης και κατ' επέκταση για την δομή, την σύσταση και τις ιδιότητες του υλικού. Το φάσμα που λαμβάνεται είναι ένα δισδιάστατο γράφημα της έντασης του φωτός ως προς την συχνότητα.[47]

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις των δειγμάτων. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιείται για να προσδιοριστεί η ταυτότητα του δείγματος ενώ η ποσοτική για την εκτίμηση της συγκέντρωσης της αναλύομενης ουσίας. Ορισμένες φασματοσκοπικές μέθοδοι (*UV-Vis*) ως μέθοδος διαλογής δεδομένου δίνει προσωρινή ταυτοποίηση του δείγματος ενώ άλλες (*IR*) παρέχουν αξιόπιστη ταυτοποίηση του δείγματος.

### 2.2 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία RAMAN ονομάστηκε προς τιμήν του εφευρέτη C.V. RAMAN ο οποίος μαζί με τον συνεργάτη του K.S. KRISHNAN δημιούργησαν την πρώτη δημοσίευση για την τεχνική αυτή. Η φασματοσκοπία RAMAN είναι μία ευέλικτη μέθοδος ανάλυσης δειγμάτων. Επιλύει τους περισσότερους περιορισμούς που προκαλούνται από την ανάλυση



άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για ποσοτικούς όσο και για ποιοτικούς σκοπούς. Η ποιοτική ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί από τη μέτρηση της συχνότητας των σκεδαζόμενων ακτινοβολιών ενώ η ποσοτική από την μέτρηση της έντασης αυτών.

Η φασματοσκοπία RAMAN είναι μια τεχνική σκέδασης. Βασίζεται σε μια μικρή διαφορά της συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με την συχνότητα της μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Στηρίζεται στην ανελαστική σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μέσω της αλληλεπίδρασης με τα δονούμενα μόρια. Η τεχνική ανιχνεύει τις δονήσεις των μορίων.

Στην φασματοσκοπία το δείγμα ακτινοβολείται με μια μονοχρωματική δέσμη που αλληλοεπιδρά με τα μόρια του και λαμβάνεται μια σκεδαζόμενη δέσμη. Η σκεδαζόμενη δέσμη με συχνότητα διαφορετική της προσπίπτουσας χρησιμοποιείται για την κατασκευή ενός φάσματος RAMAN. Τα φάσματα προκύπτουν από ανελαστικές σκεδάσεις της μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τα μόρια του δείγματος. Όταν μια ακτινοβολία χτυπήσει το δείγμα διασκορπίζεται σε όλες τις κατευθύνσεις μετά την αλληλεπίδραση με τα μόρια. Μεγάλο μέρος αυτής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας έχει συχνότητα ίση με αυτή της προσπίπτουσας και αποτελεί της σκέδαση *Rayleigh*. Μόλις ένα μικρό ποσό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ωστόσο έχει διαφορετική συχνότητα από της προσπίπτουσας και καθιστά την σκέδαση RAMAN. Όταν η συχνότητα σκέδασης είναι μεγαλύτερη από την πρόσπτωσης εμφανίζονται οι γραμμές *Stokes* στο φάσμα ενώ όταν είναι χαμηλότερης οι *Anti-Stokes*. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συνήθως μετράτε σε ορθή γωνία.

Οι γραμμές *Stokes* μετατοπίζουν τις ζώνες RAMAN με τις μεταβάσεις από μια υψηλότερη σε μια χαμηλότερη ζώνη ενέργειας και επομένως οι ζώνες *Stokes* είναι πιο έντονες από τις *Anti-Stokes* και ως εκ τούτου μετρούνται με την συμβατική φασματοσκοπία RAMAN ενώ οι ζώνες *Anti-Stokes* με δείγματα φθορισμού. Το μέγεθος των μετατοπίσεων RAMAN δεν εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αντιθέτως η σκέδαση RAMAN εξαρτάται. Η αλλαγή στην πολικότητα κατά την διάρκεια των δονήσεων είναι η βασική απαίτηση για την λήψη φάσματος.

Ένα φάσμα RAMAN παρουσιάζεται ως ένταση συναρτήσει του μήκους κύματος σε ένα εύρος  $4000-10 \text{ cm}^{-1}$ . Οι ενεργές λειτουργίες των δονήσεων των οργανικών μορίων εμφανίζονται σε μια περιοχή  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . [48]



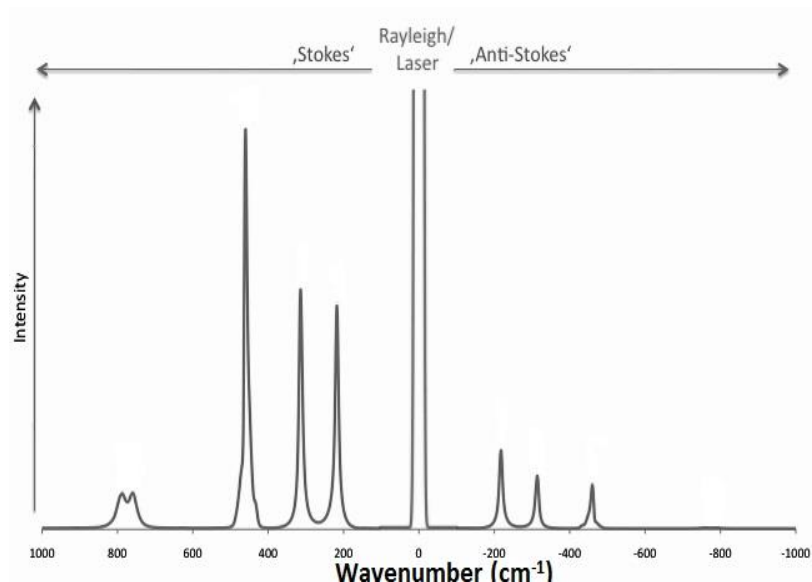
Ένα σύστημα RAMAN αποτελείται από τέσσερα βασικά στοιχεία.

- 1) Πηγή διέγερσης (λείζερ)
- 2) Σύστημα φωτισμού δείγματος και οπτικό σύστημα συλλογής φωτός
- 3) Επιλογή μήκους κύματος (φίλτρο ή φασματόμετρο)
- 4) Ανιχνευτής

Ένα δείγμα φωτίζεται με μια δέσμη λέιζερ στην περιοχή της υπεριώδους (*UV*), ορατή (*Vis*) ή κοντά στην υπέρυθρη ακτινοβολία (*NIR*). Σκεδαζόμενο φως συλλέγεται από έναν φακό και αποστέλλεται μέσω φίλτρου παρεμβολής ή φασματόμετρου για να ληφθεί το φάσμα του δείγματος.

Δεδομένου ότι η αυθόρμητη σκέδαση RAMAN είναι αρκετά αδύναμη η κύρια δυσκολία της φασματοσκοπίας είναι να διαχωριστεί από την έντονη σκέδαση *Rayleigh*. Πιο συγκεκριμένα το κύριο πρόβλημα δεν είναι αυτή καθ' αυτή η σκέδαση *Rayleigh* αλλά το γεγονός ότι η ένταση του εκτρεπόμενου φωτός από την σκέδαση *Rayleigh* μπορεί να υπερβαίνει σε μεγάλο βαθμό την ένταση του σήματος RAMAN κοντά στο μήκος κύματος του λέιζερ. Σε πολλές περιπτώσεις το πρόβλημα αυτό επιλύεται απλά με την αποκοπή της φασματικής περιοχής κοντά στην γραμμή λέιζερ όπου το εκτρεπόμενο φως έχει την μεγαλύτερη επίπτωση. Συνήθως χρησιμοποιούνται φίλτρα που αποκόπτουν την φασματική περιοχή σε εύρος  $80\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ . Αυτή η μέθοδος είναι αποτελεσματική για την εξάλειψη του εκτρεπόμενου φωτός αλλά δεν επιτρέπει την ανίχνευση εντάσεων χαμηλής συχνότητας.[49]

Η δέσμη λέιζερ αρχικά περνάει από έναν μικρό μονοχρωμάτορα ο οποίος με την παραπάνω λειτουργία αποκόπτει την ασύμφωνη ακτινοβολία. Στη συνέχεια διέρχεται από ένα σημείο πόλωσης και ύστερα από ένα επόμενο οπτικό μέσο που εστιάζει την δέσμη. Έπειτα από τον φακό εστίασης η δέσμη κατευθύνεται στο δοκίμιο μέσω ενός μικρού κάτοπτρου. Τέλος το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται από έναν φακό και οδηγείται στην σχισμή εισόδου του φασματόμετρου. Πριν την σχισμή εισόδου παρεμβάλλεται ένας δεύτερος πολωτής που λειτουργεί ως αναλυτής πόλωσης. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία αναλύεται από το φασματόμετρο με την βοήθεια δύο ολογραφικών φραγμάτων, τεσσάρων σχισμών και πέντε καθρεπτών. Η ανάλυση του φωτός γίνεται με περίθλαση και ανάκλαση. Η καταγραφή των φασμάτων γίνονται γραμμικά ως προς την συχνότητα της ακτινοβολίας.[50]



*Εικόνα 4. Τυπικό φάσμα σκέδασης RAMAN όπου απεικονίζονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh) και οι ζώνες μη ελαστικής (Stokes) και (Anti-Stokes)*

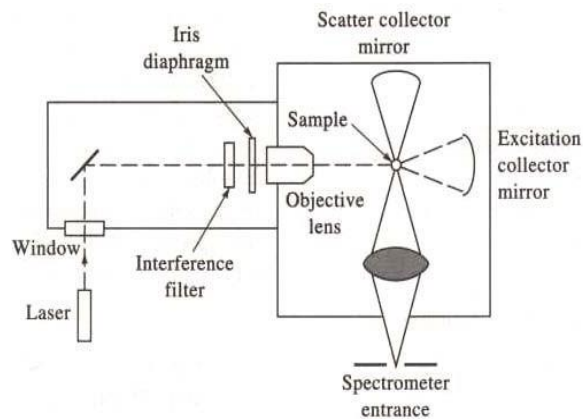
Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον **κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού** που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές (αλλά όχι απαραίτητα όλες) οι δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR. Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου.

Τεχνική καταγραφής των φασμάτων Raman

Το διάγραμμα ενός τυπικού φασματομέτρου Raman και η εικόνα ενός μηχανήματος φαίνονται στην Εικόνα 5.



(α)



(β)

**Εικόνα 5.** α) Φασματοφωτόμετρο *Micro-Raman* (*visible Raman microspectroscopy*) *Renishaw 1000* με ενσωματωμένο μικροσκόπιο και ισχυρές ακτίνες λέιζερ. β) Διαγραμματική παρουσίαση της διαμόρφωσης των συσκευών στο φασματοφωτόμετρο *Raman*.

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται πηγές ακτινών λέιζερ που δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό τμήμα και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε πολύ μικρή περιοχή συχνότητας. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια είναι κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες λέιζερ. Οι ακτίνες λέιζερ, λειτουργούν σε χαμηλές συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος, έτσι με τον τρόπο αυτό η σκέδαση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά και μπορεί να γίνει μελέτη του φάσματος Raman μέχρι και την περιοχή των  $20\text{cm}^{-1}$  (περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία IR).

Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης. Η ακτινοβολία, ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν, να ερμηνευθούν με σύγκριση (τράπεζα φασμάτων) και μετά να εκτυπωθούν.

## 2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια τεχνική που έχει εφαρμοστεί για τον χαρακτηρισμό μορίων και μας παρέχει πληροφορίες για την μοριακή δομή και το περιβάλλον μιας ένωσης. Καθώς μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπέσει πάνω σε ένα μέσο μπορεί να απορροφηθεί, να σκεδαστεί ή να ανακλαστεί. Το μέρος της ακτινοβολίας που απορροφάται διεγείρει τα μόρια σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες είναι χαρακτηριστικές. Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων που αποτελούν ένα μόριο.[51]

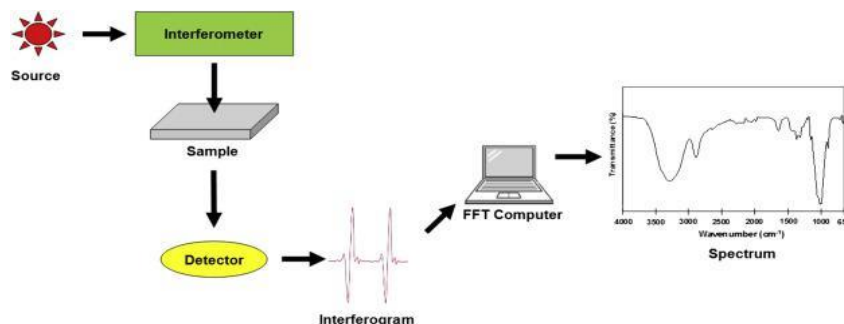
Τα φάσματα IR φαίνονται αρκετά περίπλοκα διότι οι δονήσεις των δεσμών δημιουργούν ζώνες απορρόφησης. Η ένταση μιας ζώνης εξαρτάται από τη μεταβολή της διπολικής ροπής του δεσμού και τον αριθμό των δεσμών που παρίστανται. Ο διπολικός δεσμός προκύπτει από δύο πράγματα: το μήκος του δεσμού και την διαφορά του φορτίου μεταξύ των ατόμων. Όταν ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο εκτείνεται και το μήκος του δεσμού αλλάζει. Εάν υπάρχουν δύο διαφορετικά άτομα υφίστανται μια διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα τους και ως συνέπεια ένα φωτόνιο θα απορροφηθεί. Από την άλλη εάν δεν υπάρχει αυτή η διαφορά το φωτόνιο δεν θα απορροφηθεί και το μόριο δεν θα διεγερθεί σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα τόσο πιο έντονη θα είναι η απορρόφηση. Επιπλέον ο αριθμός των δεσμών καθορίζει και την ένταση μιας κορυφής. Για παράδειγμα εάν συγκριθούν τα φάσματα του μεθανίου και του οκτανίου, το μόριο του οκτανίου θα έχει πιο έντονη κορυφή C-H επειδή έχει περισσότερους δεσμούς από αυτό του μεθανίου.

### 2.3.1 Βασική αρχή της FTIR

Όταν ένα δείγμα βομβαρδίζεται από υπέρυθη ακτινοβολία, απορροφά το φως και δημιουργεί διάφορες λειτουργίες δόνησης. Αυτή η απορρόφηση σχετίζεται ακριβώς με τη φύση των δεσμών στο μόριο. Οι κλίμακες συχνότητας μετριούνται ως αριθμοί κυμάτων (κυματαριθμοί) τυπικά στην περιοχή από  $4000-600\text{ cm}^{-1}$ . Το φάσμα FTIR μετριέται ως αριθμός κύματος, επειδή ο αριθμός κυμάτων είναι άμεσα συνδεδεμένος με την ενέργεια και τη συχνότητα, παρέχοντας έτσι έναν εύκολο τρόπο για την ερμηνεία του φάσματος.

Πριν από την ανάλυση του δείγματος, καταγράφεται το υπόβαθρο, προκειμένου να αποφευχθούν αιχμές (spikes) ρύπανσης αέρα και υδρατμών. Η αναλογία του υποβάθρου και του φάσματος του δείγματος σχετίζονται άμεσα με το φάσμα απορρόφησης του δείγματος. Το φάσμα απορρόφησης δείχνει διάφορες δονήσεις των δεσμών που υπάρχουν στο μόριο του δείγματος. Πολλές από αυτές προκύπτουν λόγω των διαφορετικών τρόπων δόνησης των ίδιων δεσμών. Έτσι, με τον τρόπο αυτό μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν οι χαρακτηριστικές ομάδες σε ένα μόριο.

Το τυπικό φασματόμετρο FTIR αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας IR, ένα συμβολόμετρο, ένα δειγματοφορέα, έναν ανιχνευτή, έναν ενισχυτή και υπολογιστή. Η φωτεινή πηγή παράγει ακτινοβολία που χτυπά το δείγμα περνώντας μέσα από το συμβολόμετρο και φτάνει στον ανιχνευτή [46].



*Εικόνα 6 : Βασική διάταξη των οργάνων στη φασματοσκοπία υπερέυθρων μετασχηματισμού Fourier  
Τεχνική καταγραφής των φασμάτων*

Η πιο συχνή και απλή τεχνική που χρησιμοποιείται για την καταγραφή του φάσματος υπερέυθρου οποιουδήποτε στερεού ανόργανου ή οργανικού είναι η τεχνική των πιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κατά την παρασκευή των πιεσμένων δισκίων, περίπου 1 mg κονιοποιημένου δείγματος αναμειγνύεται με 100 mg KBr, αποξηραμένου και υψηλής καθαρότητας, και συμπιέζεται σε υδραυλική πρέσα με υψηλή πίεση μέχρι 10 τόνων. Έτσι λαμβάνεται ένα δισκίο υψηλής διαπερατότητας, που τοποθετείται σε ειδική υποδοχή στο φασματόμετρο υπερέυθρου. Οι λόγοι που χρησιμοποιούμε για την παρασκευή των δισκίων KBr, είναι: i) το KBr είναι χημικά αδρανές και δεν αντιδρά συνήθως με τις ουσίες του δείγματος, ii) δεν απορροφά στην περιοχή του μέσου υπερέυθρου και iii) έχει την ιδιότητα της

«ψυχρής ροής», δηλαδή, εάν εφαρμοστεί σε αυτό αρκετή πίεση, αποκτά ιδιότητες διαφανούς ή ημιδιαφανούς υλικού όπως η ύαλος.

### 2.4 Ποροσιμετρία

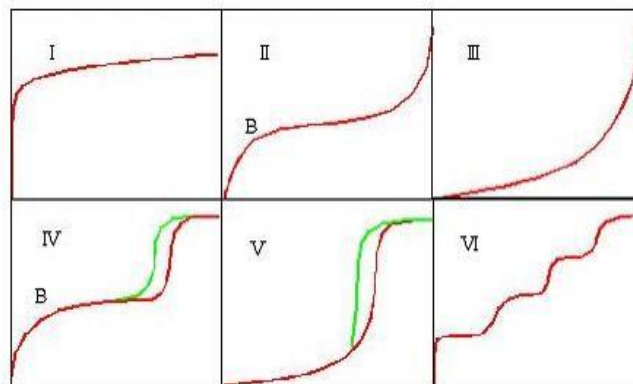
Υπάρχουν υλικά φυσικά ή συνθετικά που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν (προσροφούν) πάνω στην επιφάνειά τους μόρια ή άτομα κάποιου αερίου ή υγρού. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως προσροφητικά υλικά. Η δέσμευση αυτή όταν οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (20 – 50 kJ/mole), ονομάζεται φυσική προσρόφηση, ενώ όταν δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί (200 – 400 kJ/mole) μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, ονομάζεται χημική προσρόφηση.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι επιφανειακό κι επομένως εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια του προσροφητικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο περισσότερη ποσότητα προσροφούμενου δεσμεύεται σε αυτή. Σαν επιφάνεια νοείται όχι τόσο η εξωτερική όσο η εσωτερική επιφάνεια των πόρων του υλικού. Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους: μακροπόροι (με διάμετρο > 50nm), μεσοπόροι (με διάμετρο μεταξύ 2 και 50nm) και μικροπόροι (με διάμετρο < 2nm). Η διάμετρός τους καθορίζει το αν σε δεδομένα μόρια θα επιτραπεί ή όχι η προσρόφηση μέσα στους πόρους του υλικού.

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων ενός υλικού, περιλαμβάνει μια διαδικασία που βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά. Δηλαδή όταν καλυφθεί η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου, αρχίζει να δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η επιφάνεια του υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται, μιας και το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του, ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από το συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται.

Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει

προσροφηθεί. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσεως, υπό σταθερή θερμοκρασία. Υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων κατά IUPAC



**Εικόνα 7.** (I) Τυπική ισόθερμη μικροπορώδων στερεών με σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος που αναμένεται στη χημειορόφηση, (II) φυσική προσρόφηση από μη πορώδη στερεά, αντιστοιχεί σε σχηματισμό μονοστρώματος, (III) παρατηρείται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφούμενου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις σνάφειας προσροφούμενου-προσροφητικού απαιτούμενες για το σχηματισμό μονοστρώματος, (IV) παρατηρείται στη περίπτωση όπου μετά το σχηματισμό του πρώτου μονομοριακού στρώματος (B) σχηματίζεται και δεύτερο, (V) είναι σχετική με την III μόνο που αυτή τείνει σε κάποιο σημείο κορεσμού, (VI) εμφανίζεται στη περίπτωση προσρόφησης αζώτου πάνω σε special carbon. Ο βρόχος υστέρησης που εμφανίζεται στη IV και V είναι χαρακτηριστικός της παρουσίας μεσοπόρων,

Στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης (Εικ.7 IV και V). Η φυσική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές  $P/P_0$  από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησης του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.

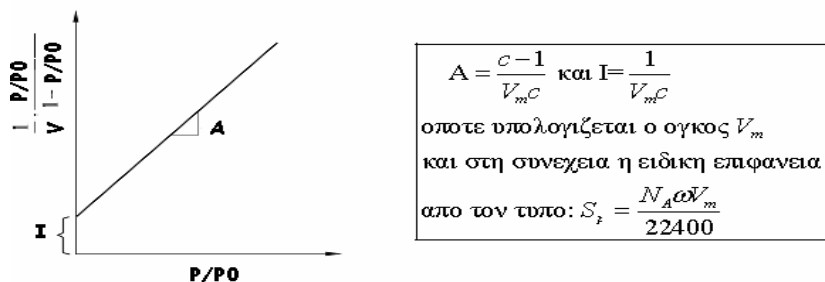
Έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα που οδηγούν στον προσδιορισμό της επιφάνειας ή αλλιώς της ειδικής επιφάνειας (η ανά μονάδα βάρους επιφάνεια) των υλικών και των πόρων των στερεών. Τα μοντέλα αυτά προβλέπουν και τους έξι διαφορετικούς τύπους ισόθερμων.

Μέθοδος BET

Η μέθοδος των *Brunauer, Emmett και Teller (BET)* είναι ένα επιτυχές μοντέλο που εξηγεί ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η θεωρία αυτή είναι επέκταση της θεωρίας του Langmuir, η οποία προβλέπει το σχηματισμό ενός μόνο μονομοριακού στρώματος. Δεδομένου λοιπόν ότι δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των μονοστρωμάτων, τα μονοστρώματα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και για κάθε μονόστρωμα ισχύει η εξίσωση του Langmuir<sup>1</sup>, προκύπτει η εξίσωση BET.

$$P/V(P_0-P) = 1/(V_m * C) + [(C-1)/V_m * C] * P/P_0$$

Όπου: P = η μερική πίεση του προσροφούμενου, P<sub>0</sub> = η πίεση κορεσμού, V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V<sub>m</sub> = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c = σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως. Κάνοντας τη γραφική παράσταση που φαίνεται στην Εικόνα 8α υπολογίζεται με βάση τη μέθοδο που φαίνεται στην Εικόνα 8β η ειδική επιφάνεια. [42]



**Εικόνα 8.** (α) ένα παράδειγμα ισόθερμων BET, (β) μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου N<sub>A</sub> ο αριθμός Avogadro και ω η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του αερίου προσροφούμενο.



### 2.4.1 Μοντέλο Σύνθετου Κυλινδρικού Πόρου (CPSM)

Το μοντέλο Σύνθετου Κυλινδρικού Πόρου είναι ένα απλό, μονοδιάστατο, κατανεμημένο, γεωμετρικό πρότυπο πόρων. Το πρότυπο αυτό αποτελεί την ελάχιστη δυνατή τροποποίηση του συμβατικού και ευρύτατα χρησιμοποιούμενου προτύπου της «δέσμης παράλληλων κυλινδρικών πόρων, σταθερού μήκους και κατανεμημένης διαμέτρου» και συνίσταται στην στατιστικά τυχαία ομαδοποίηση κυλινδρικών στοιχείων πόρων σε ομάδες ανά  $N_s$ . Με τον τρόπο αυτό εισάγεται η έννοια του «ονομαστικού μήκους πόρων  $N_s$ ». Όσον αφορά τα μονο-διάστατα πρότυπα φαίνεται ότι το πρότυπο CPSM αποτελεί την απλούστερη δυνατή διαμόρφωση πορώδους δομής, επαρκές για να ερμηνεύσει τα περισσότερα φαινόμενα της ποροσιμετρίας.

Το πρότυπο CPSM-Hg βασίζεται στη θεώρηση των πόρων με μεταβλητή διάμετρο. Σύμφωνα με τη θεώρηση αυτή η πορώδης δομή θεωρείται ότι απαρτίζεται από ένα μεγάλο στατιστικά πλήθος πόρων ( $N$ ) οι οποίοι προκύπτουν από τη σύνδεση πολλών κυλινδρικών στοιχείων πόρων συνδεδεμένων στη σειρά. Οι πόροι είναι μονοδιάστατοι ανοικτοί στα δύο άκρα τους. Μια άλλη εκδοχή του προτύπου CPSM-Hg είναι αυτή των πόρων ανοικτών μόνο στο ένα άκρο. Η εφαρμογή του προτύπου CPSM-Hg δίνει τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε την περιοχή τριών ανεξάρτητων αθροιστικών κατανομών όγκου πόρων.

Το πρότυπο CPSM- $N_2$  βασίζεται στη στατιστική ανάλυση ενός πρότυπου σύνθετου κυλινδρικού πόρου με τυχαία κατανεμημένη διάμετρο. Το δομικό αυτό πρότυπο έχει χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν για την ερμηνεία φαινομένων απενεργοποίησης καταλυτών λόγω της εναπόθεσης ανθρακούχων ουσιών, στην ερμηνεία της υστέρησης βρόχων ποροσιμετρίας υδραργύρου και φαινομένων παγίδευσης καθώς και στον προσδιορισμό μιας τομογραφίας της πορώδους δομής των υλικών, που βασίζεται στη σάρωση του βρόχου υστέρησης της ποροσιμετρίας υδραργύρου. Το πρότυπο CPSM- $N_2$  αντιπροσωπεύει την απλούστερη δυνατή εξέλιξη του προτύπου «δέσμης ανεξάρτητων κυλινδρικών πόρων, με κατανεμημένη διάμετρο» [52].

**CPSM-Tortuosity:** Το μοντέλο CPSM-tortuosity επιτρέπει ρεαλιστικές προβλέψεις παραγόντων δαιδαλώδους της πορώδους δομής σε ικανοποιητική συμφωνία με τα σχετικά βιβλιογραφικά δεδομένα και συνίσταται σε μια εμπειρική συσχέτιση που βασίζεται σε

προβλέψεις του CPSM-N<sub>2</sub> για την εγγενή κατανομή μεγέθους πόρων και το ονομαστικό μήκος πόρου.

**CPSM-Μικροπορώδες:** Το μοντέλο CPSM-N<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για τον προσδιορισμό του όγκου μικροπόρων μέσω της ολοκλήρωσης της εγγενούς κατανομής όγκου πόρων στην περιοχή  $0 < D \leq 2$  nm.

**Ειδική επιφάνεια CPSM:** Η ειδική επιφάνεια που προκύπτει από την ανάλυση κατά CPSM των δεδομένων προσρόφησης αζώτου αντιπροσωπεύει την αθροιστική επιφάνεια που υπολογίζεται από την ολοκλήρωση της σχετικής διαφορικής κατανομής επιφανείας πόρων στην περιοχή του μεγέθους πόρων που ανιχνεύτηκε από την ποροσιμετρία [53].

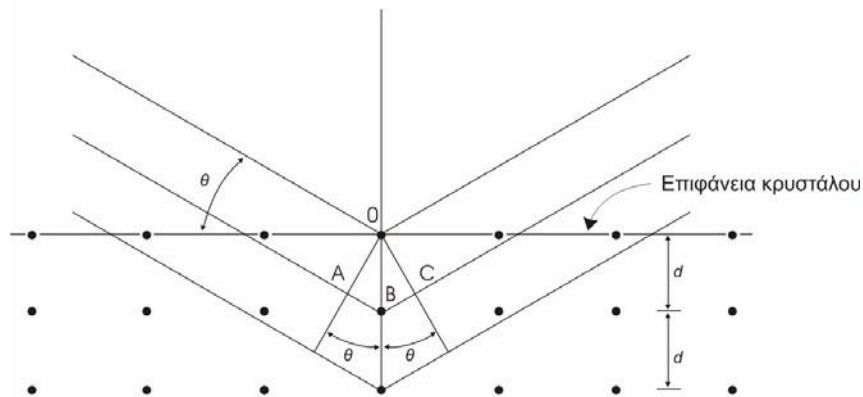
## 2.5 Τεχνική Περίθλασης των Ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X (ή ακτίνες Röntgen) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (περίπου 0.1-1000 Å) που παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Όταν πρόκειται για αναλυτικούς σκοπούς, οι ακτίνες X παράγονται με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους:

- (1) με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας,
- (2) με έκθεση μιας ουσίας σε πρωτογενή δέσμη ακτίνων X, ώστε να παραχθεί δευτερογενής δέσμη φθορισμού ακτίνων X,
- (3) με χρήση ραδιενεργού πηγής της οποίας ο μηχανισμός διάσπασης δημιουργεί εκπομπή ακτίνων X
- (4) από πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου (μόνο τρία εργαστήρια στις ΗΠΑ διαθέτουν υποδομή για πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου).

Όπως και στους άλλους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έτσι κι εδώ, η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας X με τα ηλεκτρόνια της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση. Όταν οι ακτίνες X προσπίπτουν στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή καταστρεπτική) των σκεδαζόμενων ακτίνων επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων

σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας. Όταν λοιπόν μια δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε κρυσταλλική επιφάνεια υπό κάποια γωνία  $\theta$ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων ενώ το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα (Εικ.9) κ.ο.κ. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης. Σύμφωνα με τον Bragg, οι ακτίνες X εμφανίζονται να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη σχέση  $\sin\theta = n\lambda/2d$  (γνωστή ως εξίσωση του Bragg). Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική.



Εικόνα 9. Περίθλαση ακτίνων X από ένα κρύσταλλο.

Οι εντάσεις των περιθλώμενων ακτίνων μπορούν να αποτυπωθούν πάνω σε φιλμ ή να μετρηθούν από έναν ανιχνευτή ακτίνων X. Πρόκειται για το διάγραμμα περίθλασης το οποίο αποτελείται από μερικές χιλιάδες ή δεκάδες χιλιάδες ανακλάσεις.

#### Τεχνική καταγραφής των διαγραμμάτων περίθλασης

Η κλασική μέθοδος καταγραφής των διαγραμμάτων περίθλασης είναι η φωτογραφική. Το συνηθέστερο όργανο για τον σκοπό αυτό είναι η κάμερα σκόνης Debye – Scherrer.

Για ταυτοποιήσεις ρουτίνας, το δείγμα λειοτριβείται σε λεπτή σκόνη όπου οι μικροκρύσταλλοι προσανατολίζονται τυχαία, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg

για όλες τις δικτυωτές αποστάσεις. Στην περίπτωση όμως της μελέτης της κρυσταλλικής δομής απαιτούνται μονοκρύσταλλοι επειδή πρέπει να είναι γνωστός ο προσανατολισμός των κρυσταλλικών επιπέδων ως προς τη διεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X.

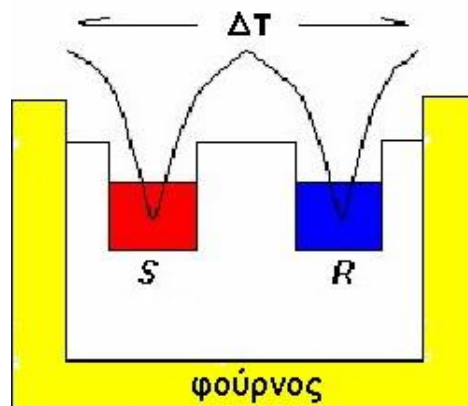
Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σ' ένα λεπτό γυάλινο σωλήνα ή απλώνεται με λίγη κόλλα σ' ένα πλαστικό φιλμ (οξική κυτταρίνη). Ακτίνες X από μια λυχνία Coolidge αφού περάσουν από ένα φίλτρο, παράγουν μια μονοχρωματική δέσμη. Το μέρος της μη περιθλώμενης δέσμης απορροφάται, ενώ οι περιθλώμενες ακτίνες παίρνουν ένα κωνικό σχήμα. Μέρος αυτής της δέσμης πέφτει σ' ένα φωτογραφικό φιλμ που βρίσκεται τυλιγμένο κυκλικά στο εσωτερικό τοίχωμα της κάμερας. Έτσι το διάγραμμα περίθλασης εμφανίζεται σε μια σειρά από ομόκεντρα τόξα, που οι ακτίνες τους προσδιορίζονται από τη γωνία περίθλασης  $\theta$ , και τη δικτυωτή απόσταση  $d$ . Αν  $\lambda$  και  $\theta$  είναι γνωστά, οι τιμές του  $d$  υπολογίζονται από την εξίσωση του Bragg. Συνήθως η ταυτοποίηση των κρυστάλλων βασίζεται στη σύγκριση των αποστάσεων  $d$  και των σχετικών εντάσεων με τις καρτέλες γνωστών ενώσεων. Τα μοντέρνα φασματομέτρα των ακτίνων X είναι αυτοματοποιημένα με ενσωματωμένους ηλεκτρονικούς ανιχνευτές σάρωσης. Ένας υπολογιστής μπορεί να ελέγχει όλη τη λειτουργία και να συγκρίνει τα αποτελέσματα με τα δεδομένα γνωστών ενώσεων που είναι καταχωρημένα στη μνήμη του.[43]

## 2.6 Οι τεχνικές Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) και σταθμικής Ανάλυσης (TG)

Πρόκειται για τεχνικές με τις οποίες μετράται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασής της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν αυτή μεταβάλλεται κατά ένα προγραμματισμένο τρόπο. Οι τεχνικές αυτές διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις μετρούμενες παραμέτρους. Στη μεν διαφορική θερμική ανάλυση DTA μετράται η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ του δείγματος κι ενός υλικού αναφοράς, καθώς και τα δύο υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας. Στη διαφορική θερμική σταθμική ανάλυση TG, καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος καθώς η θερμοκρασία του αυξάνεται. Ωστόσο και οι δύο τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρύτατα τόσο στο ποιοτικό έλεγχο, όσο και σε ερευνητικές εφαρμογές σε βιομηχανικά προϊόντα.

Για τη διαφορική θερμική ανάλυση DTA χρησιμοποιείται ένα υλικό αναφοράς που είναι μια αδρανής ουσία όπως οξείδιο του αργιλίου, καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά υάλινα σφαιρίδια. Μερικά mg από το δείγμα και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται σε κυψελίδες από πλατίνα. Οι κυψελίδες αυτές τοποθετούνται πάνω σε δύο θερμοζεύγη, του δείγματος (S) και του υλικού αναφοράς (R) αντίστοιχα, μέσα σε έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο θάλαμο. Με τη βοήθεια μικροϋπολογιστή τα σήματα εξόδου από τα δύο θερμοζεύγη μετατρέπονται σε θερμοκρασία και σε διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$  ( $T_{\text{υλικού αναφοράς}} - T_{\text{δείγματος}}$ ). Το λεγόμενο θερμογράφημα προκύπτει από την θερμοκρασία του δείγματος (τετμημένη του θερμογραφήματος) και την διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$  (τεταγμένη του θερμογραφήματος).

Οι κορυφές που εμφανίζονται στα θερμογραφήματα μπορεί να οφείλονται τόσο σε φυσικές διεργασίες όσο και σε χημικές αντιδράσεις, που προκαλούν οι μεταβολές της θερμοκρασίας του δείγματος. Τα μέγιστα του θερμογραφήματος δηλώνουν εξώθερμες διεργασίες ή αντιδράσεις ενώ τα ελάχιστα ενδόθερμες. Φυσικές εξώθερμες διεργασίες είναι συνήθως η κρυστάλλωση και η προσρόφηση, και ενδόθερμες η τήξη, η εξάτμιση, η εξάχνωση, η απορρόφηση και η εκρόφηση. Αντίστοιχα στις χημικές αντιδράσεις, εξώθερμες είναι η οξείδωση παρουσία αέρα ή οξυγόνου, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις, και ενδόθερμες η αφυδάτωση, η αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου και η διάσπαση.[43]



**Εικόνα 10:** (α) Διαφορικός Θερμικός Αναλυτής Perkin-Elmer Pyris-Diamond. (β) Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού οργάνου για διαφορική θερμική ανάλυση. Ο θάλαμος που φιλοξενεί το δείγμα και το υλικό αναφοράς είναι σχεδιασμένος με τρόπο που επιτρέπει τη ροή ενός αδρανούς (όπως το άζωτο) ή δραστικού (όπως το οξυγόνο) αερίου.

## 2.7 Τεχνική Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

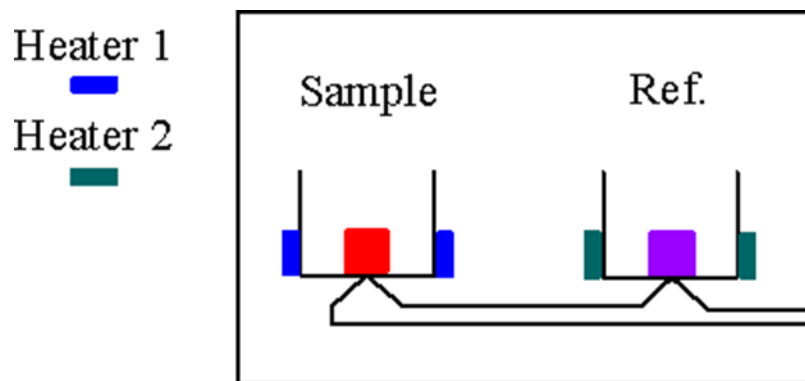
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry DSC) αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσης σε ευρύ φάσμα υλικών όπως κεραμικά, πολυμερή, υγροκρυσταλλικά υλικά κ.ά. Η τεχνική DSC καταγράφει τη διαφορά του ενεργειακού περιεχομένου μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η τεχνική διαφορικής θερμιδομετρικής διερεύνησης έχει τη δυνατότητα να καταγράφει το ποσό της ενέργειας (θερμότητας) που απαιτείται ή αποδίδεται στο περιβάλλον σε κάθε μετατροπή που συμβαίνει στο υπό εξέταση υλικό. Δίνει παρόμοιες πληροφορίες με την τεχνική DTA, όμως με μεγαλύτερη ακρίβεια. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατόν να μετρηθεί ακόμη η θερμοχωρητικότητα και η καθαρότητα των υλικών, βρίσκει δε ευρείες εφαρμογές σε πολλές περιοχές της επιστήμης, όπως βιοτεχνολογία και βιομηχανίες τροφίμων (π.χ. μελέτη της μετουσίωσης των πρωτεϊνών, μέτρηση του ελεύθερου και δεσμευμένου νερού στα τρόφιμα, μέτρηση των λιπαρών ενώσεων στα στερεά τρόφιμα), στα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή (π.χ. μέτρηση της υαλώδους μετατροπής, μελέτη της κρυστάλλωσής τους, ανάλυση των ιδιοτήτων των συμπολυμερών, μελέτη της επίδρασης των προσθέτων υλών), στα ανόργανα και μεταλλικά υλικά (π.χ. προσδιορισμός του σημείου Curie, μέτρηση του λόγου των συστατικών στα κράματα, προσδιορισμός του σημείου τήξεως) και στα φαρμακευτικά υλικά (π.χ. μέτρηση της καθαρότητας, ανάλυση των κρυσταλλικών πολυμορφικών συστατικών, προσδιορισμός του προσροφημένου και του ένυδρου νερού).

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης.

Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων (Εικ. 11) οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό. Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος παραμένει συνεχώς ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς, ενώ η θερμοκρασία και των δύο αυξάνει (ή μειώνεται) γραμμικά με το χρόνο ακολουθώντας τον προκαθορισμένο

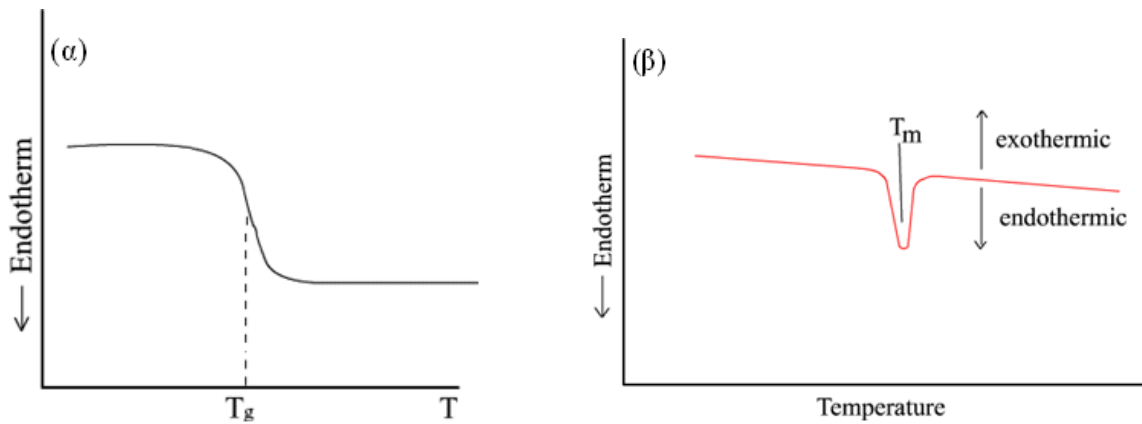
ρυθμό θέρμανσης (ή ψύξης). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και τη κυψελίδα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Στη συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα.



*Εικόνα 11:* Το υπό μελέτη δείγμα και το δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε κυψελίδες οι οποίες θερμαίνονται από διαφορετικά θερμαντικά σώματα.

Τα διαγράμματα που λαμβάνονται (Εικ. 12) παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης (ή απόδοσης) θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές αποτελούν τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι μετατροπές φάσης. Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της ενθαλπίας των μετατροπών.



**Εικόνα 12:** Παραδείγματα καμπύλων DSC (α) προσδιορισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) και (β) προσδιορισμός θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ).

Στην Εικόνα 12(α) καταγράφεται η υαλώδης μετάβαση πολυμερούς κατά τη διαδικασία θέρμανσης. Η μετάβαση συνοδεύεται με μεγαλύτερη παροχή θερμότητας σε αυτό ώστε να διατηρήσει την ίδια θερμοκρασία με το δείγμα αναφοράς. Η αύξηση της ροής θερμότητας προς το δείγμα κατά τη μετατροπή παριστάνεται με την ενδόθερμη καμπύλη του σχήματος. Στην Εικόνα 12(β) παριστάνεται η ενδόθερμη κορυφή που συνοδεύει τη διαδικασία τήξης ενός υλικού σε ένα κύκλο θέρμανσης. Η αντίστροφη διαδικασία της ψύξης θα συνοδευόταν από την αντίστοιχη εξώθερμη κορυφή (αντεστραμμένη ως προς την προηγούμενη).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.0 Όργανα και συσκευές

Για την παρασκευή του ενεργού άνθρακα (AC) χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη υπολείμματα καφέ (SCF). Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της πυρόλυσης από ανάμιξη υπολειμμάτων καφέ και υδροξειδίου του καλίου (Potassium Hydroxide, KOH).

#### Εξοπλισμός

- Πλανητικός μύλος της εταιρίας Fritch Pulverisette 6 classic line
- Γουδί πορσελάνης
- Αναλυτικός ζυγός της εταιρίας Kern -770
- Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών της εταιρίας Termolab ( $T_{\max}=1650^{\circ}\text{C}$ )
- Κλίβανος ξήρανσης (Πυριαντήριο), της εταιρίας Venticell MMM
- Υδραυλική πρέσα της εταιρίας Pike
- Αναδευτήρας της εταιρίας Velp Scientifica

### 3.1 Παρασκευή ενεργού άνθρακα (AC).

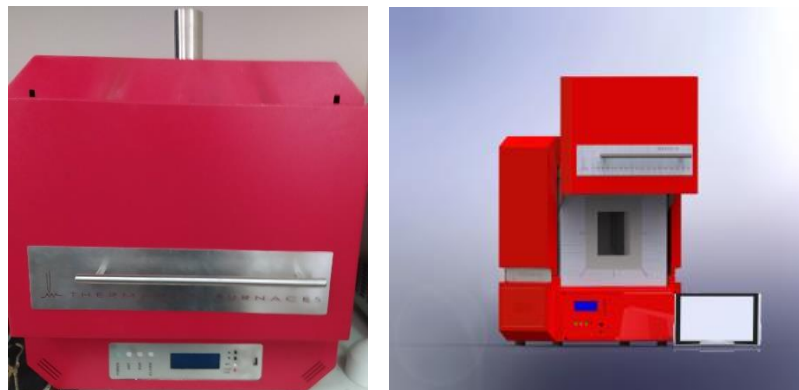
Η πειραματική διαδικασία για την παρασκευή ενεργού άνθρακα πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



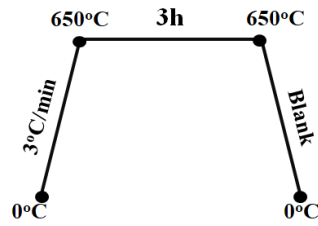
*Εικόνα.13: Πάστα υλικού*

Για την παρασκευή ενεργού άνθρακα (AC) χρησιμοποιήθηκαν υπολείμματα καφέ, τα οποία ξηράνθηκαν στους  $80^{\circ}\text{C}$  για 24h προκειμένου να απομακρυνθούν τα φυσικά προσροφημένα μόρια

του νερού από την επιφάνειά τους. Μετά την ξήρανση, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: 90 g υπολειμμάτων καφέ (χρήσης παρασκευής καφέ τύπου espresso) αναμείχθηκαν με 90 g υδροξειδίου του καλίου (Potassium Hydroxide, KOH) σε αναλογία 1:1 (υπολείμματα καφέ: καταλύτης) [1]. Στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην απιονισμένο νερό (pH= 7.04) υπό συνεχή χειροκίνητη ανάδευση, μέχρι να προκύψει ομοιογενές μίγμα. Η προσθήκη νερού προκάλεσε εξώθερμη αντίδραση συνοδευόμενη από απελευθέρωση θερμότητας, η οποία βοήθησε τη χημική ενεργοποίηση, ενώ το εμποτισμένο μίγμα παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου για 24h. Ακολούθησε η διαδικασία της θέρμανσης σε θερμοκρασία 650 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα με σκοπό την πυρολυτική αποσύνθεση, με το ρόλο του παράγοντα ενεργοποίησης (υδροξείδιο του καλίου) να βοηθά στην καύση, με τελικό αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικροπορώδους δομής. Οι συνθήκες της θέρμανσης ήταν 3°C/min έως τους 650 °C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για χρονικό διάστημα 3 ωρών (3h) (Εικόνα 15), ενώ η ροή αδρανούς αερίου ρυθμίστηκε στα 0.2 mL/min [2]. Χρησιμοποιήθηκε φούρνος υψηλών θερμοκρασιών της εταιρίας Thermancys (Εικόνα 14), ενώ αντίστοιχα οι συνθήκες θέρμανσης παρατίθενται στην εικόνα 15.

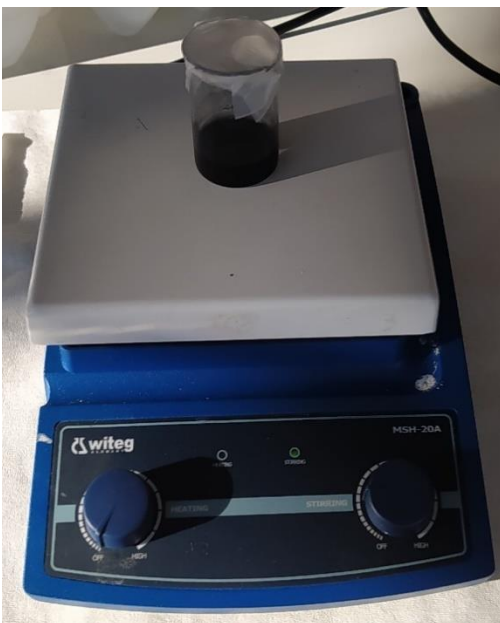


*Εικόνα 14: Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών της εταιρίας Thermancys*



Εικόνα 15: Συνθήκες Θέρμανσης

Μετά την πυρόλυση το δείγμα τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl 1M) υπό ανάδευση για 24h, ώστε να απομακρυνθούν τα ιόντα καλίου, ενώ το τελικό στάδιο περιλάμβανε έκπλυση με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου, έως ότου το pH να γίνει ουδέτερο (pH=7)[2]. Η διήθηση πραγματοποιήθηκε με κεραμικό φίλτρο και τετραπλό ηθμό. Τέλος, το τελικό προϊόν τοποθετήθηκε για ξήρανση σε πυριαντήριο σε θερμοκρασία 80 °C.



(α)



(β)

Εικόνα 16: (α) Συσκευή για μαγνητική ανάδευση της εταιρίας Witeg. (β) Ανάδευση μείγματος ενεργού άνθρακα με HCl σε ποτήρι ζέσεως

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε διήθηση και αρκετές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου, ενώ τελικά το δείγμα τοποθετήθηκε για ξήρανση στο φούρνο στους 80 °C για μια ημέρα(24 hours). Τέλος, το προϊόν συλλέχθηκε και ζυγίστηκε.



**Εικόνα 17:** (α) Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε (β) Κεραμικό φίλτρο κατά τη διαδικασία της έκπλυσης

### 3.2 Σύνθεση υβριδικών υλικών AC@PCM

Για την παρασκευή των υλικών AC@PCM χρησιμοποιήθηκε ο ενεργός άνθρακας (Activated Carbon, AC) ο οποίος παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που αναλύθηκε παραπάνω (παράγραφος 3.1). Προκειμένου να απομακρυνθεί η προσροφημένη υγρασία, τα δείγματα τοποθετήθηκαν για τουλάχιστον είκοσι τέσσερις ώρες (24h) στο πυριαντήριο, σε θερμοκρασία 110°C. Για την πειραματική διαδικασία της ενθυλάκωσης χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά είδη παραφίνης οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους στο σημείο τήξης. Στον πίνακα 4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι παραφίνες που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και τα σημεία τήξης τους.

**Πίνακας 4:** Παραφίνες και σημεία τήξης τους

Παραφίνη	Σημείο Τήξης (°C)
RT18HC	18° C
Coconut Oil	25° C
Hexadecane	30° C
Octadecane	28-30° C

Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής:

Η κάθε παραφίνη θερμάνθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι το σημείο τήξης της. Στη συνέχεια προστέθηκαν 15ml απόλυτης αιθανόλης χωρίς περαιτέρω θέρμανση με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θολού διαλύματος, στο οποίο όταν επιτεύχθηκε πλήρης ανάμειξη (διαγνές διάλυμα), προστέθηκε 1g ενεργού άνθρακα (AC). Το μείγμα αναδευτήκε για τέσσερις ώρες (4h) με ρυθμό 600rpm. Τέλος, το μείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για τουλάχιστον σαράντα οκτώ ώρες (48 h) στους 80° C, προκειμένου να ξηρανθεί.

Η επιτυχής σύνθεση των υλικών AC@PCM, πιστοποιήθηκε μετρώντας τη μάζα των στερεών πριν και μετά την ενθυλάκωση των παραφινών (Πίνακας 5), όπως επίσης και με δοκιμές διαρροής (Leaching tests -Εικόνες 25, 26) στους 30 °C και στους 80°C, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία.

Για να επιτευχθεί το μέγιστο ποσοστό φόρτωσης, παρασκευάστηκαν διαφορετικές συστάσεις ενεργού άνθρακα-παραφίνης (AC@PCM) οι οποίες και αποτυπώνονται στον πίνακα 5.

*Πίνακας 5: Αναλυτικές Συστάσεις πριν και μετά την ενθυλάκωση*

Sample	Loading (% wt)	BEFORE	
		Activated Carbon (g)	Paraffin
AC/RT18HC	20	1	RT18HC
	50	1	
	80	1	
	100	1	
	200	1	
	300	1	
AC/Coconut Oil	20	1	Coconut Oil
	50	1	
	80	1	
	100	1	
	200	1	
	300	1	
AC/Hexadecane	20	1	Hexadecane
	50	0.5	
	80	1	
	100	1	
	200	1	
	300	0.5	
AC/Octadecane	50	0.5	Octadecane
	100	0.5	
	200	0.5	
	300	0.5	

### 3.3. Δοκιμές Διαρροής

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαρροής (*Leaching tests*) προκειμένου να μελετηθεί η ικανότητα των πόρων του ενεργού άνθρακα AC να συγκρατούν τα υλικά μεταβολής φάσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο τήξης της εκάστοτε παραφίνης. Σε κάθε περίπτωση, 1 g από τα σύνθετα υλικά AC/PCM (AC/RT18HC, AC/Coconut Oil, AC/Hexadecane και AC/Octadecane) ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε διηθητικό χαρτί πριν από τη δοκιμή διαρροής. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 30°C για 8 ώρες και στους 80°C για 72 ώρες (3 ημέρες) [40]

### 3.4. Οργανολογία

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές:

#### 3.4.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου, καταγράφηκαν στην περιοχή 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  με Fourier transform (FT) φασματόμετρο Jasco του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 64 φασμάτων τα οποία μετρήθηκαν στην περιοχή 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  με διακριτική ικανότητα 4  $\text{cm}^{-1}$ . Τα δείγματα ήταν σε στερεή μορφή (τα δείγματα προηγουμένως κονιορτοποιήθηκαν) και έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5%) και σκόνη βρωμιούχου καλίου (Potassium Bromide)-KBr (95%) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκοκκης σκόνης.



**Εικόνα 18:** Λειτουργία βρωμιούχου καλίου (KBr) και σκόνης ενεργού άνθρακα για την παρασκευή πελέτας.

Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή



του οργάνου. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος.

Στη συνέχεια το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (~7 N) με υδραυλική πρέσα Pike, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο (pelet) διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1,5 mm. Τα δισκία τοποθετήθηκαν στην ειδική υποδοχή του φασματομέτρου, ενώ η καταγραφή έγινε με background αέρα.



**Εικόνα 19:** Υδραυλική πρέσα της εταιρίας Pike



**Εικόνα 20:** Πελέτες διαφόρων δειγμάτων

Οι λόγοι που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των δισκίων βρωμιούχο κάλιο (KBr) είναι: α) το KBr είναι χημικά αδρανές και δεν αντιδρά συνήθως με τις ουσίες του δείγματος, β) δεν απορροφά στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου και γ) έχει την ιδιότητα της «ψυχρής ροής», δηλαδή, εάν εφαρμοστεί σε αυτό αρκετή πίεση, αποκτά ιδιότητες διαφανούς ή ημιδιαφανούς υλικού όπως η ύαλος. Καθώς λοιπόν το KBr δεν απορροφά στο υπέρυθρο, το φασματοφωτόμετρο IR ανιχνεύει μόνο τις απορροφήσεις που οφείλονται στο δείγμα.



**Εικόνα 21:** Φασματοόμετρο FT/IR-6200 της εταιρίας Jasco

### 3.4.2 Ποροσιμετρία αζώτου (N<sub>2</sub>)

Για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας του δείγματος χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο αζώτου AutosorbIQ Quantachrome instruments, του Εργαστηρίου Κεραμικών Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (ποροσιμετρία N<sub>2</sub>) καταγράφηκαν με μετρήσεις σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) με το ποροσίμετρο αζώτου AutosorbIQ Quantachrome instruments, του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ειδική επιφάνεια του δείγματος προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET (Brunauer – Emmett – Teller) χρησιμοποιώντας τα σημεία προσρόφησης στην περιοχή σχετικών πιέσεων P/P<sup>0</sup> από 0,05 έως 0,25, τη μέθοδο Langmuir χρησιμοποιώντας τα σημεία προσρόφησης στην περιοχή σχετικών πιέσεων P/P<sup>0</sup> από 0,01 έως 0,15, και μέσω της προσομοίωσης των διεργασιών προσρόφησης-εκρόφησης και του βρόχου υστέρησης με το μοντέλο CPSM. Από την προσομοίωση του βρόχου με τις ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης N<sub>2</sub> υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους των πόρων, ο συνολικός όγκος πόρων, καθώς και το ποσοστό μικροπορώδους του υλικού με τη μέθοδο CPSM. Το δείγμα, πριν υποβληθεί στις μετρήσεις ειδικής επιφάνειας, απαερώθηκε σε θερμοκρασία 150 °C για 10 ώρες μέχρι να επιτευχθεί υψηλό κενό (10<sup>-6</sup> mbar).

#### Μέθοδος μέτρησης - Οργανολογία

Η φυσική προσρόφηση είναι φαινόμενο που εμφανίζεται σε οποιοσδήποτε περιβαλλοντικές συνθήκες (πίεσης και θερμοκρασίας) αλλά είναι μετρήσιμο μόνο σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Κατά συνέπεια τα πειράματα μετρήσεων επιφάνειας και μεγέθους πόρων εκτελούνται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K σε ατμοσφαιρική πίεση). Τέτοιου είδους μετρήσεις πραγματοποιούνται με το ποροσίμετρο (Εικ.22α) του οποίου η εσωτερική διάταξη φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 22β.

Αφού το δείγμα απαερωθεί με ταυτόχρονη θέρμανση, τοποθετείται στη θέση της ανάλυσης και περιβάλλεται από ένα δοχείο με υγρό άζωτο ώστε το δείγμα να βρίσκεται σε θερμοκρασία 77K κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Η αρχή της μεθόδου μέτρησης έχει να κάνει με τη διαδοχική εισαγωγή στο δείγμα γνωστών ποσών αερίου αζώτου. Το πορώδες στερεό προσροφά το αέριο και έτσι προκύπτει μεταβολή στο βάρος του υλικού και στη πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρόνο η πίεση του αερίου παραμένει σταθερή και το βάρος του υλικού δεν αυξάνει. Το προσροφούμενο ποσό αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσεως ή/και την αύξηση του βάρους του υλικού.

Η ανάλυση της πορώδους δομής των παραχθέντων υλικών έγινε με τη χρήση των ακόλουθων μοντέλων:



- Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων ποροσιμετρίας αζώτου με τη χρήση του μοντέλου CPSM-N2. Η προσαρμογή του μοντέλου φαίνεται στο πρώτο γράφημα όπου τα μαύρα σημεία είναι οι πειραματικές τιμές προσρόφησης-συμπύκνωσης αζώτου, τα ανοικτά σημεία είναι οι πειραματικές τιμές εξάτμισης - εκρόφησης αζώτου, και τέλος ο βρόχος με τη συνεχή μαύρη γραμμή είναι η προσομοίωση που επιτυγχάνεται με τη χρήση του μοντέλου CPSM. Παρατηρείται άριστη προσαρμογή του θεωρητικού CPSM στα πειραματικά σημεία.
- Προσδιορισμός της κατανομής όγκου πόρων για τη μικροπορώδη και τη χαμηλή μεσοπορώδη περιοχή με τη χρήση του μοντέλου DFT.
- Διάγραμμα Dubinin-Radushkevich για τον προσδιορισμό του κλάσματος όγκου που ανήκει στην περιοχή των μικροπόρων (προσδιορισμός μικροπορώδους).
- Γράφημα κατανομής όγκου πόρων όπως αυτή προβλέπεται από το μοντέλο CPSM και προσδιορισμός περιοχών μικροπορώδους, μεσοπορώδους, και μακροπορώδους.
- Γράφημα κατανομής πλήθους πόρων όπως αυτή κατανέμονται πληθυσμιακά στις περιοχές του μικροπορώδους, μεσοπορώδους, και μακροπορώδους.

Οι συνθήκες ποροσιμετρίας ήταν οι εξής:

Tol=0

Προσρόφηση (adsorption)

eq=10,  $10^{-5}$  –  $9 \cdot 10^{-5}$

eq=8,  $10^{-4}$  –  $8 \cdot 10^{-4}$

eq=6,  $10^{-3}$  –  $9 \cdot 10^{-3}$

eq=4,  $10^{-2}$  –  $8 \cdot 10^{-2}$

eq=3, 0,1 – 0,995

Εκρόφηση (desorption)

eq=4, 0,995 – 0.01

Απαέρωση

Μέχρι 50 °C με 1 °C /min για 15 min

Μέχρι 150 °C με 1,5 °C /min για 600 min

Ψύξη

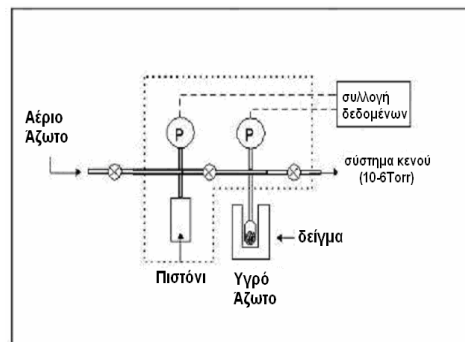
Μέχρι τους 25 °C κατέβαινε με 10 °C /min για 60 min.

Backfil με άζωτο

Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο σύνθετου κυλινδρικού πόρου με κατανομημένη διάμετρο (CPSM-N<sub>2</sub>) για τη μελέτη της πορώδους δομής των υλικών. Επίσης χρησιμοποιήθηκε μια εμπειρική συσχέτιση (CPSM-tortuosity) για την πρόβλεψη των συντελεστών δαιδαλώδους:

$$\tau_{\text{CPSM}} = 1 + A[(D_{\text{max,eff}} - D_{\text{min,eff}})/D_{\text{mean}}](N_s - 2)^a$$

Οι σταθερές  $A$  και  $a$  είναι ρυθμιζόμενες παράμετροι με βάση την ποροσιμετρία γνωστών υλικών, γνωστού δαιδαλώδους. Ο δεύτερος παράγοντας αντικατοπτρίζει την επίδραση της εγγενούς κατανομής μεγέθους πόρων και ο τρίτος εκφράζει τη συμβολή της παραμέτρου ονομαστικού μήκους πόρου  $N_s$ . Το τελευταίο είναι, εξ ορισμού, ο αριθμός κυλινδρικών τεμαχίων που σχηματίζουν έναν μονό σύνθετο κυλινδρικό πόρο του μοντέλου διαμόρφωσης πόρων CPSM και αντιπροσωπεύει τη συχνότητα διακύμανσης της διατομής των πόρων ανά μονάδα μήκους. Ο προσδιορισμός των  $N_s$  και  $(D_{\text{max, eff}} - D_{\text{min, eff}}) / D_{\text{mean}}$  επιτυγχάνεται προσαρμόζοντας το μοντέλο CPSM-N<sub>2</sub> πάνω στα αντίστοιχα δεδομένα υστέρησης προσρόφησης αζώτου [62].



Εικόνα 22. (α) ποροσίμετρο για τις μετρήσεις ειδικής επιφάνειας

(β) σχηματικά η εσωτερική διάταξη του ποροσίμετρου Quantachrome Autosorb iQ

### 3.4.3 Διαφορική θερμική ανάλυση –DTA και Θερμοβαρυτική ανάλυση TGA

Οι θερμικές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν σε θερμικό αναλυτή TGA, TG-DSC και TG-DTA της εταιρείας Setsys Evolution- Setaram του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Περίπου 30 mg από το δείγμα, σε μορφή σκόνης, τοποθετείται σε μικρό χωνευτήριο από πλατίνα, και αυτό τοποθετείται σε ειδική θέση επάνω στο μικροζυγό του οργάνου.

Το δεύτερο χωνευτήριο, το οποίο τοποθετείται επάνω στο μικροζυγό δίπλα στο προηγούμενο προς μέτρηση δείγμα, αποτελεί το δείγμα αναφοράς και παραμένει κενό. Στη συνέχεια, ρυθμίζεται η ροή του αερίου και του νερού. Σε όλα τα πειράματα της εν λόγω εργασίας, ο ρυθμός θέρμανσης και ροής αζώτου ( $N_2$ ) ήταν σταθεροί και συγκεκριμένα  $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$  και  $25 mL \cdot min^{-1}$  αντίστοιχα, στο θερμοκρασιακό εύρος από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι  $700^{\circ}C$ .

Η τεχνική DTA καταγράφει τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού, όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η καμπύλη DTA μας δίνει πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής της ενθαλπίας.

Για τα φάσματα **Raman** των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματοόμετρο micro-Raman ( $\mu$ -Raman) Renishaw 1000 με δέσμη LASER 532 nm του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Εικόνα 23) σε ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση (για τα φάσματα των μαγνητικών υλικών χρησιμοποιήθηκε ένταση δέσμης  $<7$  mW μετρούμενης επί της επιφανείας του δείγματος). Το συγκεκριμένο φασματοόμετρο είναι εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας το φακό 100x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 1  $\mu m$ . Το φασματοόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους  $520 cm^{-1}$ .



Εικόνα 23. Φασματοφωτόμετρο micro-Raman της εταιρίας Renishaw

### 3.4.4 Τεχνική DSC

Η τεχνική DSC καταγράφει τη διαφορά του ενεργειακού περιεχομένου μεταξύ του υπο μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού, όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Καταγράφει έτσι το ποσό της ενέργειας (θερμότητας) που απαιτείται ή αποδίδεται στο περιβάλλον σε κάθε μετατροπή που συμβαίνει στο υπό εξέταση υλικό. Δίνει παρόμοιες πληροφορίες με την τεχνική DTA, όμως με μεγαλύτερη ακρίβεια. Με την τεχνική DSC καταγράφονται διαφορές ενέργειας ενώ με την DTA καταγράφονται διαφορές θερμοκρασίας. Η DTA παραμένει σημαντική ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000°C) ή σε επιθετικά περιβάλλοντα όπου η DSC δεν λειτουργεί.

Οι θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων μετρήθηκαν με θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης (DSC) με ρυθμό σάρωσης 10 °K/min υπό ατμόσφαιρα αζώτου N<sub>2</sub>.

#### Αρχή λειτουργίας

Μετράτε η ενέργεια που είναι απαραίτητη για να δημιουργηθεί μια σχεδόν μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς ενώ τα δυο υλικά εκτίθενται στον ίδιο θερμοκρασιακό κύκλο. Υπάρχουν δύο τύποι

- DSC αντιστάθμισης ισχύος όπου δείγμα και υλικό αναφοράς θερμαίνονται με ξεχωριστές πηγές θέρμανσης, ώστε οι θερμοκρασίες τους να διατηρούνται ίδιες. Μεταβάλλεται έτσι η ενέργεια που δίδεται και συνδέεται με αλλαγές στην ενθαλπία ή την θερμοχωρητικότητα.
- DSC ροής θερμότητας: δείγμα και υλικό αναφοράς θερμαίνονται με την ίδια πηγή θέρμανσης. Μετρείται έτσι η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δείγμα και προς την ουσία αναφοράς.

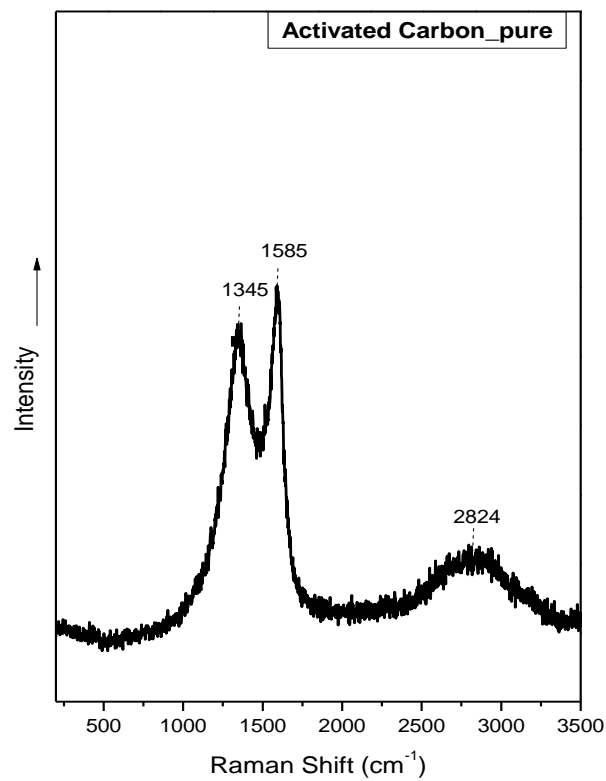
#### Προετοιμασία μέτρησης

- Ακριβής μέτρηση βάρους δειγμάτων (3-20mg), δείγμα σε σκόνη (3-5mg)
- Χρήση μικρών δειγματοφορέων αδρανών υλικών ή επεξεργασμένων μετάλλων
- Ίδιοι δειγματοφορείς και προετοιμασία για υλικό αναφοράς και δείγμα
- Πλήρης κάλυψη του πυθμένα για καλή θερμική επαφή
- Κατάλληλη βαθμονόμηση διάταξης
- Χρήση αδρανούς αερίου (N<sub>2</sub> ή He) για την απομάκρυνση διαβρωτικών αερίων
- Κατάλληλη επιλογή θερμοκρασιακού παραθύρου
- Κατάλληλη επιλογή του ρυθμού θέρμανσης. [59]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV- ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Χαρακτηρισμός μήτρας- Ενεργός άνθρακας

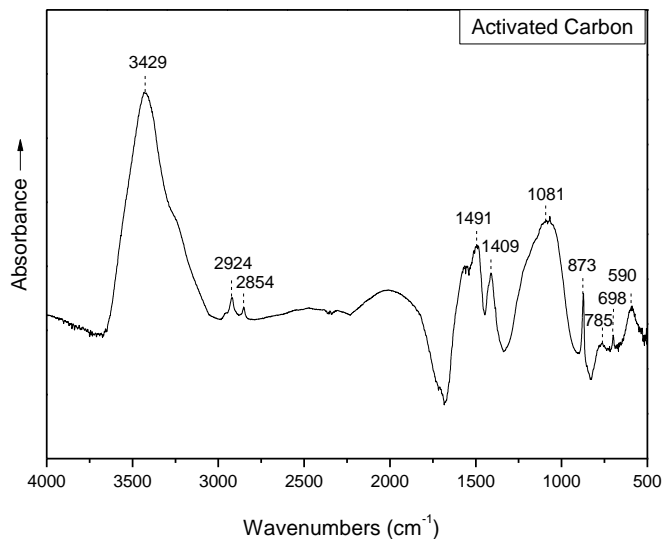
4.1.1. Φασματοσκοπία Raman Ενεργού Άνθρακα



Εικόνα 24: Φάσμα Raman ενεργού άνθρακα

Στην εικόνα 24 παρατίθεται το φάσμα Raman του ενεργού άνθρακα. Το φάσμα εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές των υλικών με βάση τον άνθρακα στους  $1585\text{ cm}^{-1}$  και στους  $1345\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν στις γνωστές δονήσεις της ζώνης G και D, αντίστοιχα. Η ζώνη G που έχει συμμετρία  $E_{2g}$  προέρχεται από την κίνηση έκτασης των δεσμών εντός επιπέδου δεσμού ζευγών ατόμων άνθρακα υβριδισμού  $sp^2$ , τόσο σε αρωματικούς δακτυλίους όσο και σε συζευγμένες αλυσίδες, ενώ η ζώνη D αντιστοιχεί σε δόνηση αναπνοής πλέγματος και έχει συμμετρία  $A_{1g}$ . Η ζώνη D γίνεται ενεργή μόνο παρουσία ατελειών και προέρχεται από δονήσεις αναπνοής των επιπέδων στα γραφίτικά άκρα  $sp^2$ [54]. Διάφοροι παράγοντες όπως ο βαθμός ενανθράκωσης, η συσσωμάτωση της φάσης  $sp^2$ , η διαταραχή δεσμών, η παρουσία δακτυλίων ή αλυσίδων  $sp^2$ , ο λόγος  $sp^2/sp^3$ , η κατανομή μεγέθους κρυσταλλίτη και η συγκέντρωση των άμορφων συστατικών επηρεάζουν τη θέση και το πλάτος της ζώνης D και G. [54-56].

### 4.1.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Ενεργού άνθρακα

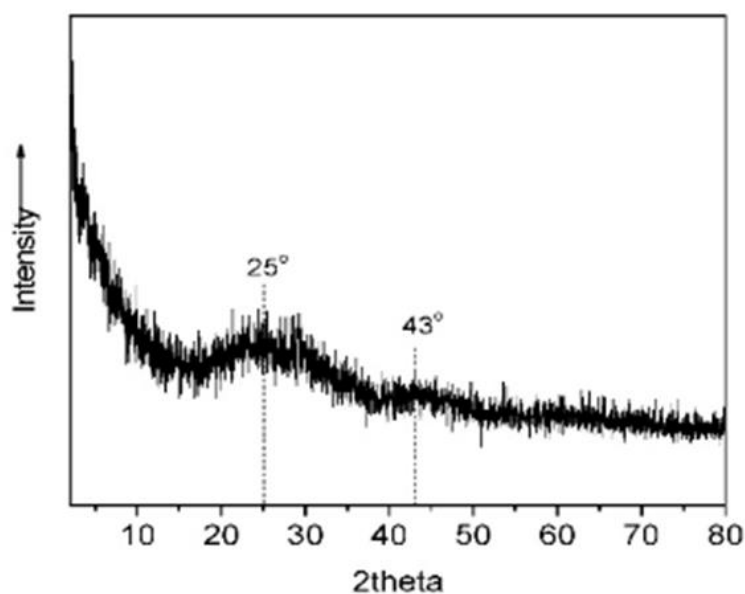


*Εικόνα 25: Φάσμα υπέρυθρου ενεργού άνθρακα*

Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 25) παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης FT-IR του ενεργού άνθρακα (AC). Ξεκινώντας την ανάλυση από τις μεγαλύτερες συχνότητες, παρατηρείται η μεγάλης έντασης ταινία στους  $3429\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών O-H, ενώ οι δύο μικρής έντασης κορυφές στους  $2924\text{ cm}^{-1}$  και  $2854\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των [54]

ομάδων CH<sub>3</sub> και CH<sub>2</sub> (C-H). Σε χαμηλότερες συχνότητες κάνει την εμφάνισή της η ταινία (πιο συγκεκριμένα στους ~1500 cm<sup>-1</sup>) η οποία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C που βρίσκονται στους αρωματικούς δακτυλίους. Η ευρεία ταινία στους 1081 cm<sup>-1</sup> μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις έκτασης των καρβονυλικών ομάδων -COO ενώ οι ταινίες χαμηλότερης συχνότητας (873 cm<sup>-1</sup>, 795 cm<sup>-1</sup>, 698 cm<sup>-1</sup> και 590 cm<sup>-1</sup>) οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H.

#### 4.1.3. Περίθλαση Ακτίνων - X



Εικόνα 26: Φάσμα XRD ενεργού άνθρακα

Μια διατεταγμένη δομή άνθρακα περιλαμβάνεται επίσης από το σχήμα διάχυσης ακτίνων X του δείγματος ενεργού άνθρακα στην Εικόνα 26. Το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) εμφανίζει δύο ευρείες κορυφές ανάκλασης σε γωνίες  $2\theta = 25^\circ$  και  $43^\circ$ . Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν αντίστοιχα στις ανακλάσεις (002) και (100) του γραφίτη, και προέρχονται από τη στοίβαξη (002) των φύλλων του γραφενίου και την (100) ενδοεπιπέδου δομή των γραφιτικών κρυσταλλιτών. Η διεύρυνση αυτών των κορυφών σε σύγκριση με το XRD του γραφιτικού άνθρακα δεικνύει μια πιο άμορφη δομή άνθρακα για το υλικό.

#### 4.1.4. Ποροσιμετρία Αζώτου

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία αλλά και την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων ποροσιμετρίας αζώτου. Πιο συγκεκριμένα στην οριζόντια πρώτη γραμμή του πίνακα υπάρχει η κωδικοποιημένη ονομασία του δείγματος ενώ στην κάθετη πρώτη στήλη οι παράμετροι είναι οι εξής:  $C_{BET} = \exp[(E_1 - E_L)/RT]$  σταθερά συσχέτισης της ενθαλπίας μονοστρωματικής προσρόφησης  $E_1$  με την ενθαλπία πολυστρωματικής προσρόφησης  $E_L$ . Σε περίπτωση αρνητικών πειραματικών τιμών ή πειραματικών τιμών  $>1000$  σημαίνει αδυναμία της BET multilayer για καλή πρόβλεψη της ειδικής επιφάνειας.

$S_{gBET}$  ( $m^2/g$ ) ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο BET multilayer.

$C_{Lang}$  σταθερά ενθαλπίας μονοστρωματικής προσρόφησης. Όσο πιο κοντά στη μονάδα τόσο καλύτερη η πρόβλεψη ειδικής επιφάνειας κατά Langmuir monolayer.

$S_{gLang}$  ( $m^2/g$ ) ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir.

$S_{isCPSM}$  ( $m^2/g$ ) ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο CPSM αγνοώντας την καμπυλότητα των πόρων (πολύ κοντά στην πρόβλεψη BET)

$S_{gCPSM}$  ( $m^2/g$ ) ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο CPSM λαμβάνοντας υπόψη την καμπυλότητα των πόρων.

**Total  $V_{pore}$  (cc liquid/g)** συνολικός ειδικός όγκος προσροφημένου υγρού αζώτου και άρα των πόρων του υλικού.

**% CPSM micropore volume** ποσοστό όγκου μικροπόρων ( $< 2$  nm) υπολογισμένο από την κατανομή όγκου πόρων (pore volume distribution) σύμφωνα με το μοντέλο CPSM.

**% D-R micropore volume** ποσοστό όγκου πόρων σύμφωνα με το μοντέλο Dubinin-Radushkevich.

**Tortuosity factor CPSM** συντελεστής δαιδαλώδους (πολυπλοκότητα) πορώδους δομής σύμφωνα με το μοντέλο CPSM.

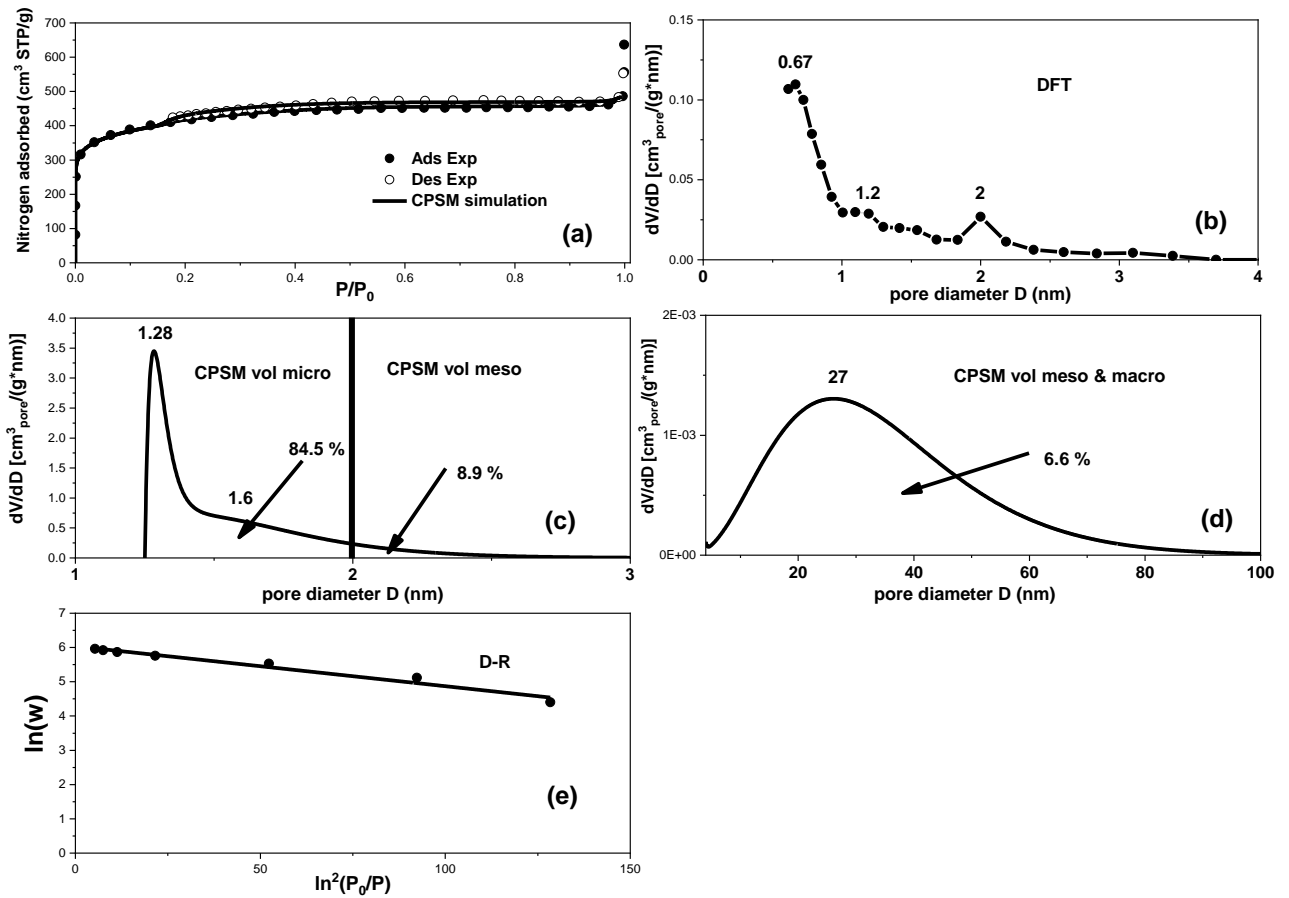
**$D_{mean N}$  (nm)** μέση διάμετρος πόρων σύμφωνα με την κατανομή πλήθους πόρων (κατά CPSM).

**$D_{mean V}$  (nm)** μέση διάμετρος πόρων σύμφωνα με την κατανομή όγκου πόρων (κατά CPSM).

*Πίνακας 6. Αποτελέσματα Ποροσιμετρικής Ανάλυσης*

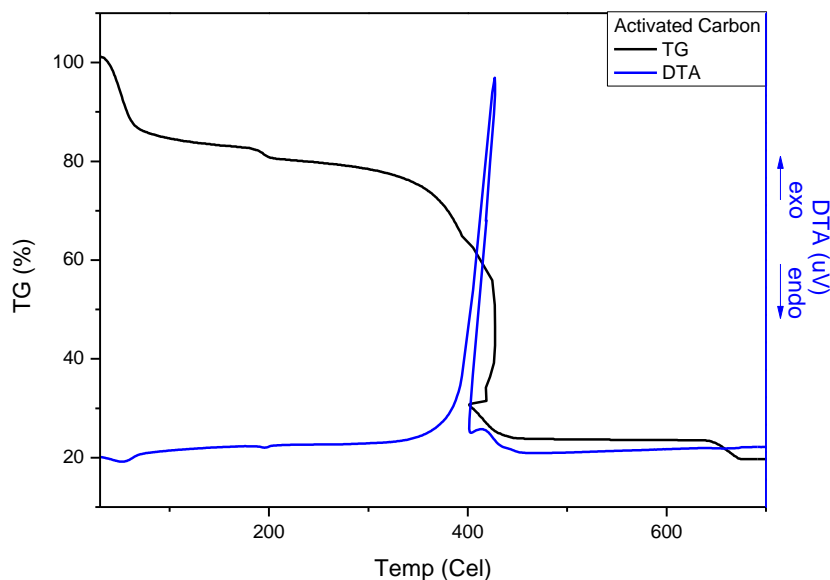
$C_{BET}$	$S_{gBET}$ ( $m^2/g$ )	$C_{Lang}$	$S_{gLang}$ ( $m^2/g$ )	$S_{isCPSM}$ ( $m^2/g$ )	$S_{gCPSM}$ ( $m^2/g$ )	Total $V_{pore}$ ( $cm^3/g$ )	%CPSM <sub>mic.vol.</sub>	%D-R <sub>mic.vol.</sub>	$D_{meanN}$ (nm)	$D_{meanV}$ (nm)
-93.5	1372	97.5	1875	1372	1869	0.748	84.5	86.6	1.47	3.71





**Εικόνα 27:** Ποροσιμετρική ανάλυση ενεργού άνθρακα από παραπροϊόν καφέ (AC@SCF) (a)προσομοίωση πειραματικών δεδομένων βρόχου υστέρησης (b) κατανομή μεγέθους πόρων κατά DFT (c) διαφορική κατανομή όγκου πόρων (d) διαφορική κατανομή πληθυσμού πόρων (e) γράφημα Dubinin-Radushkevich

#### 4.1.5 Αποτελέσματα Διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA/TG)



Εικόνα 28: Καμπύλη DTA / %TG ενεργού άνθρακα (AC)

Στην εικόνα 28 παρουσιάζονται οι καμπύλες DTA και %TG του ενεργού άνθρακα σε αδρανή ατμόσφαιρα. Μετά τη χημική ενεργοποίηση και την πυρόλυση, η καμπύλη DTA του AC εμφανίζει μία εξώθερμη κορυφή στους ~ 400 °C, η οποία αντιστοιχεί στην καύση της μήτρας του άνθρακα και συνοδεύονται από απώλεια βάρους 80%. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία (<100 °C) υπάρχει μία ενδόθερμη κορυφή που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των φυσικώς προσροφημένων μορίων νερού. Η εναπομένουσα μάζα στην καμπύλη TGA μετά τους 400 °C πιθανώς αποδίδεται στις προσμείξεις K από τον KOH που έχουν χρησιμοποιηθεί για χημική ενεργοποίηση και έχουν παγιδευτεί σε πόρους άνθρακα.

#### 4.2. Ενθυλάκωση παραφινών

Η διαδικασία για την ενθυλάκωση των παραφινών αναλύθηκε εκτενώς στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας (παράγραφος 3.2.). Όπως αναφέρθηκε, η μάζα των δειγμάτων μετρήθηκε πριν και μετά τη διαδικασία.

Στον πίνακα 7 παρατίθενται οι διαφορετικές συστάσεις που αναλύθηκαν κατά το πειραματικό μέρος, καθώς επίσης και η αρχική και τελική μάζα για καθένα από τα δείγματα. Όπως είναι εμφανές

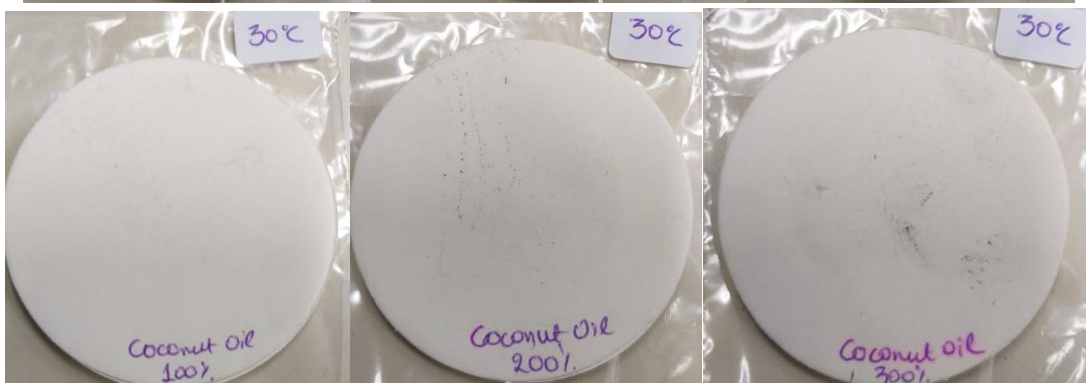
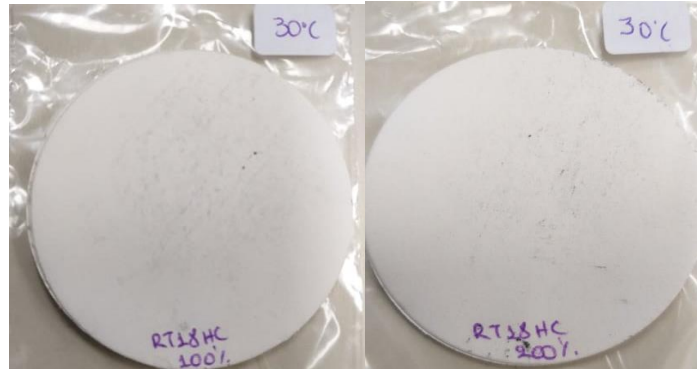
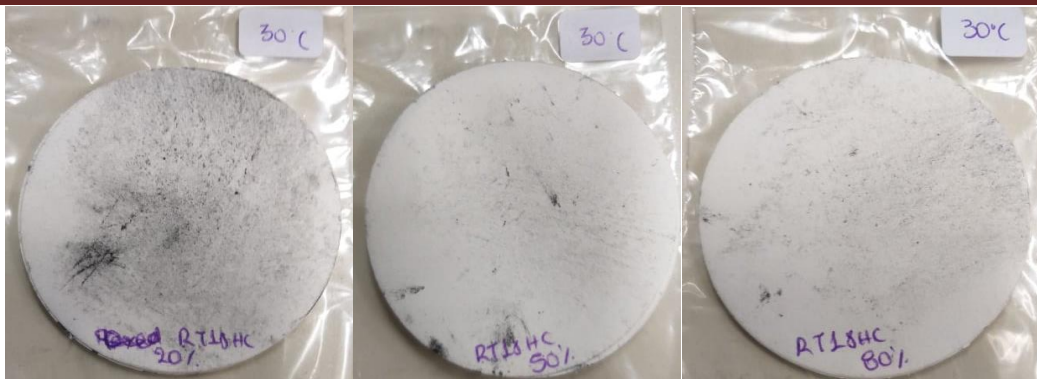
στις τιμές του πίνακα, η αυξημένη τελική μάζα σε σχέση με την αρχική αποτελεί μια αρχική ένδειξη της επιτυχούς ενθυλάκωσης των παραφινών εντός των πόρων του ενεργού άνθρακα. Για καθένα από τα δείγματα οι τιμές του πίνακα θα παρατεθούν αναλυτικότερα στη συνέχεια.

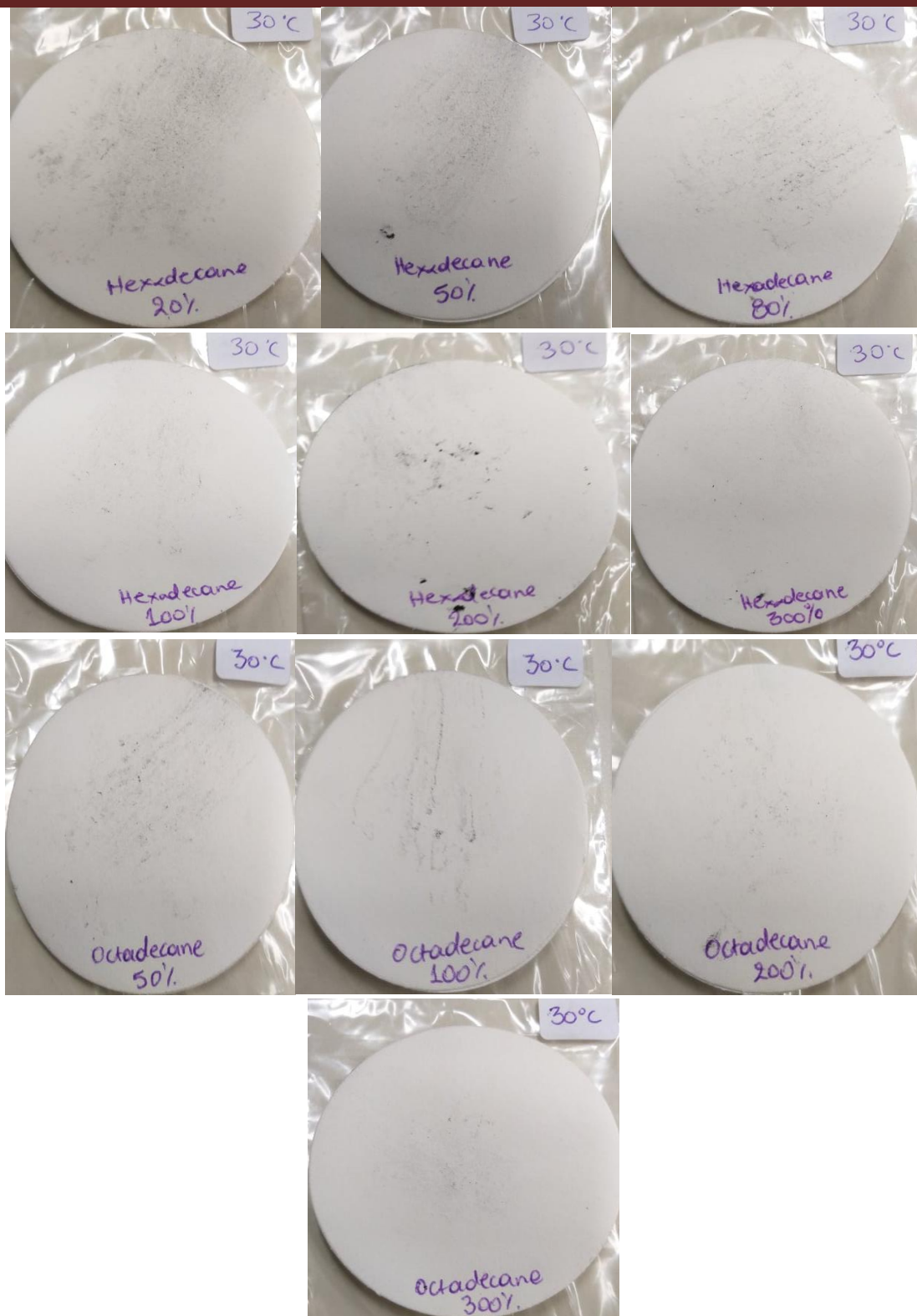
**Πίνακας 7: Αναλυτικές Συστάσεις πριν και μετά την ενθυλάκωση**

Δείγμα	Θεωρητικό ποσοστό φόρτωσης (% wt)	ΠΡΙΝ		ΜΕΤΑ (g)
		Ενεργός Άνθρακας (g)	Παραφίνη	
<b>AC/RT18HC</b>	20	1	<b>RT18HC</b>	1.2824
	50	1		1.3850
	80	1		1.6530
	100	1		1.9763
	200	1		2.1460
	300	1		3.5998
<b>AC/Coconut Oil</b>	20	1	<b>Coconut Oil</b>	1.2973
	50	1		1.4817
	80	1		1.9735
	100	1		2.4560
	200	1		2.9711
	300	1		4.9830
<b>AC/Hexadecane</b>	20	1	<b>Hexadecane</b>	1.2528
	50	0.5		0.6520
	80	1		1.6438
	100	1		1.6605
	200	1		2.8691
	300	0.5		1.3815
<b>AC/Octadecane</b>	50	0.5	<b>Octadecane</b>	0.7101
	100	0.5		0.8623
	200	0.5		1.4708
	300	0.5		1.8690

### 4.2.1 Αποτελέσματα Δοκιμών Διαρροής (leaching tests)

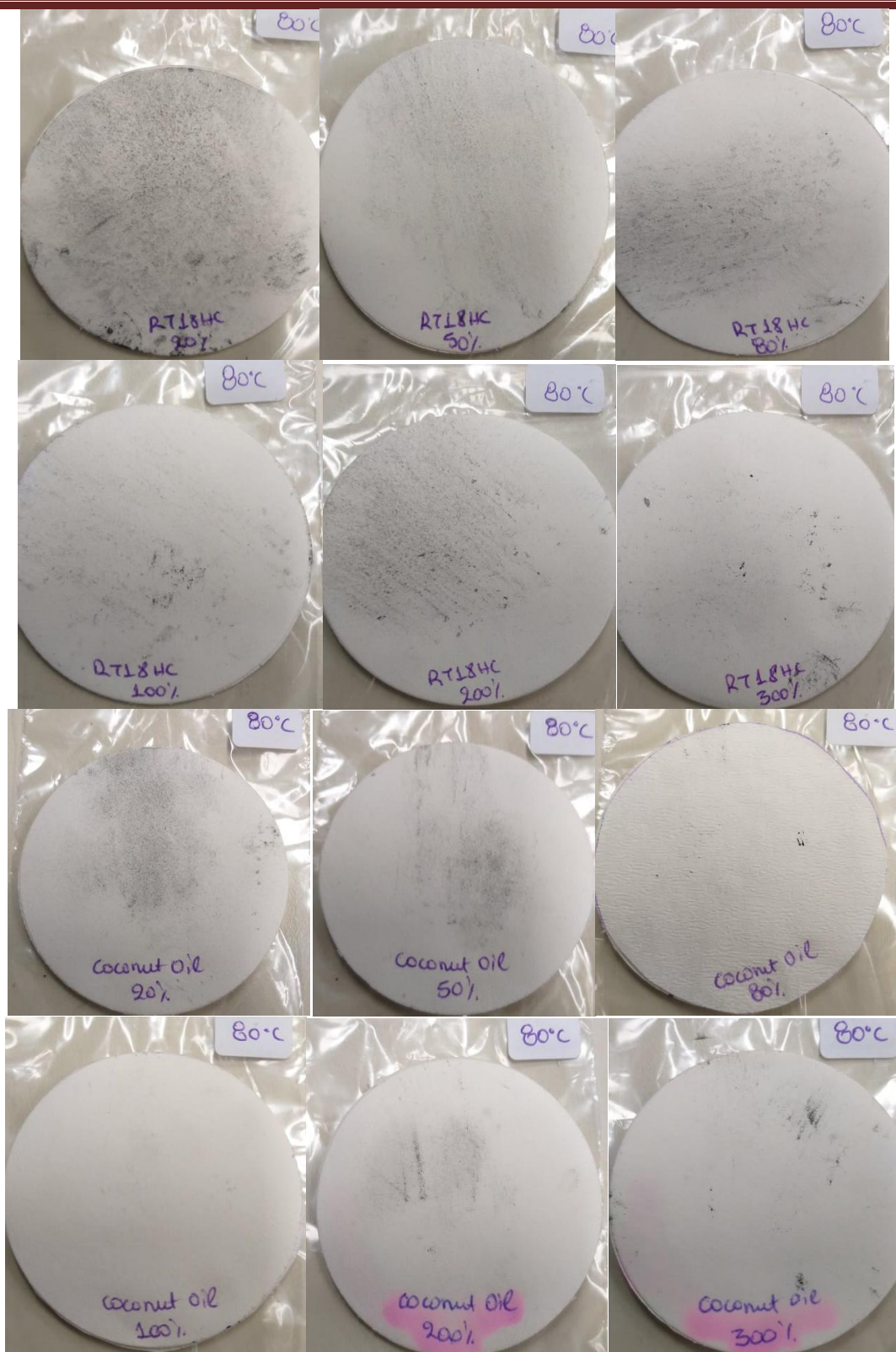
Όπως φαίνεται στις Εικόνες 29 και 30 που ακολουθούν, οι ενθυλακωμένες παραφίνες δεν διέφυγαν των σύνθετων υλικών, πιστοποιώντας όχι μόνο την επιτυχή τους σύνθεση, αλλά κυρίως τη δομική τους σταθερότητα, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες αρκετά μεγαλύτερες από το σημείο τήξης τους

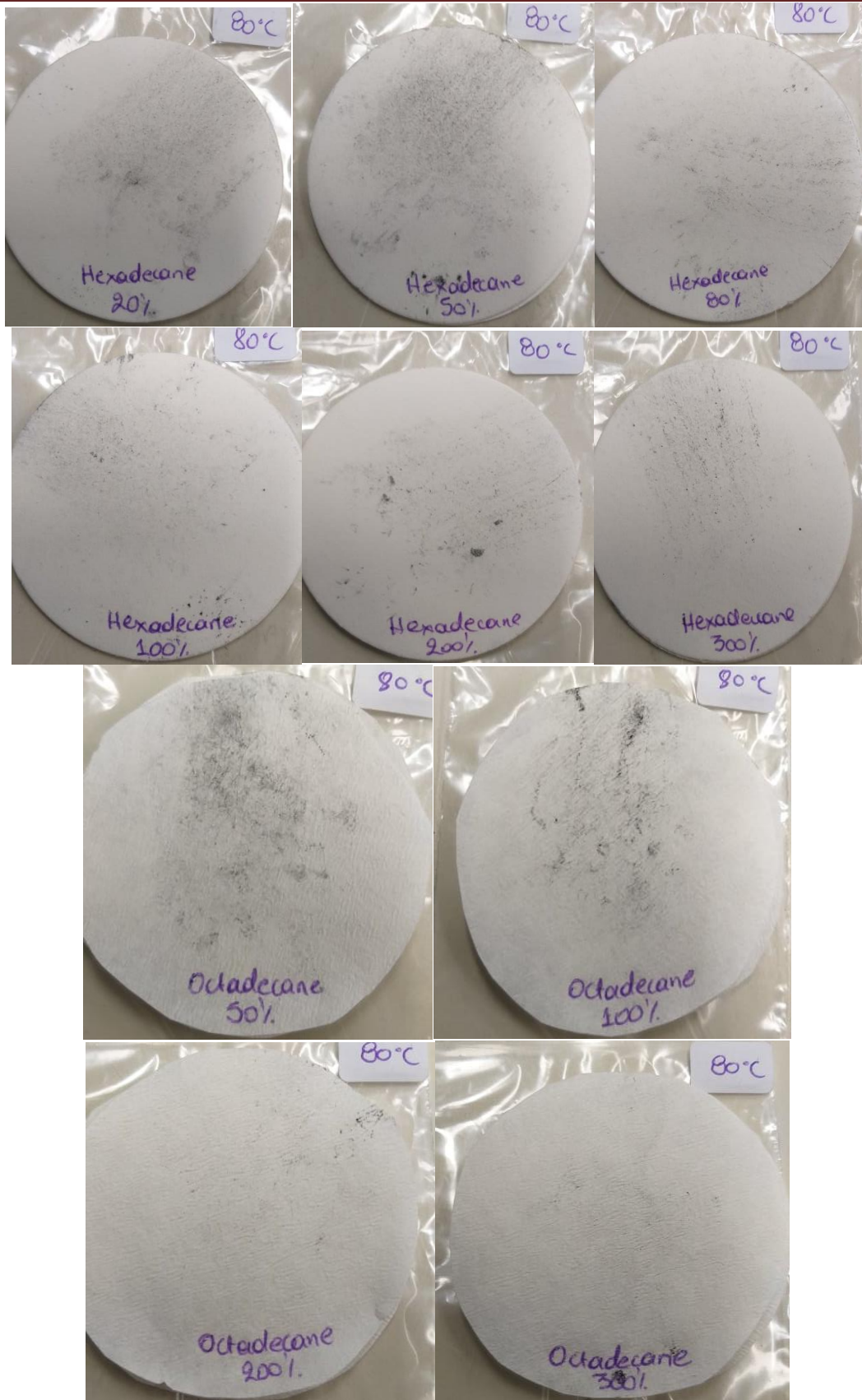




**Εικόνα 29:** Δοκιμές διαρροής (Leaching tests) στους 30 °C των δειγμάτων AC/RT18HC, AC/Coconut Oil, AC/Hexadecane και AC/Octadecane για όλες τις συστάσεις που παρασκευάστηκαν







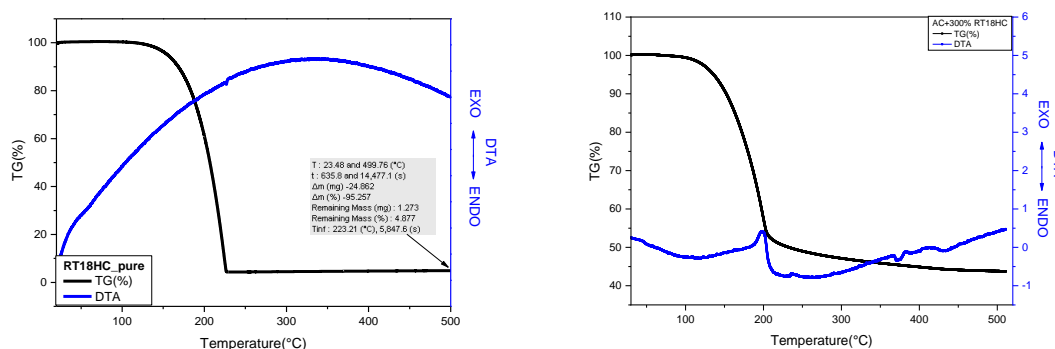
**Εικόνα 30:** Δοκιμές διαρροής (Leaching tests) στους 80°C των δειγμάτων AC/RT18HC, AC/Coconut Oil, AC/Hexadecane και AC/Octadecane για όλες τις συστάσεις που παρασκευάστηκαν

### 4.3 Θερμική μελέτη των υβριδικών υλικών AC@PCMs

Η μελέτη θερμικών ιδιοτήτων των υβριδικών υλικών AC@PCMs, περιλάμβανε μελέτη των υλικών του ενεργού άνθρακα (AC) με ενσωμάτωση PCMs, δηλαδή RT18HC, Octadecane, Coconut Oil και Hexadecane.

#### 4.3.1. Ενθυλάκωση Ενεργού Άνθρακα με την παραφίνη RT18HC (Activated Carbon +x% RT18HC)

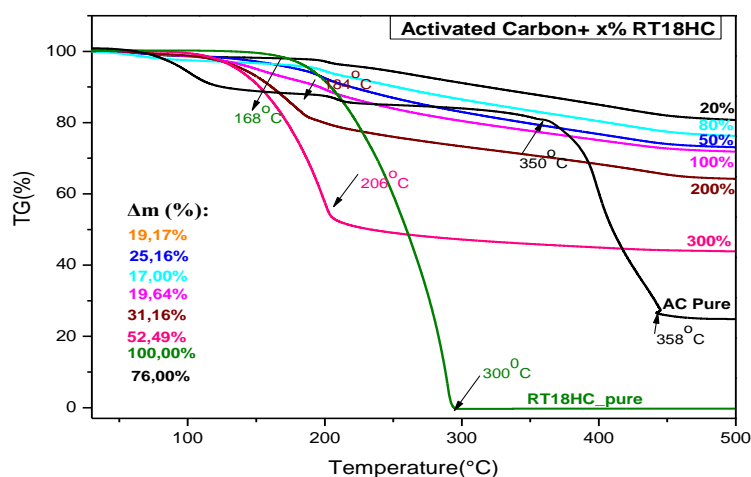
Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα(AC), αναφέρονται στην ενότητα 4.1, όπου έχουν προσδιοριστεί τα πορώδη χαρακτηριστικά με ποροσιμετρία αζώτου και η θερμική του συμπεριφορά πριν την ενθυλάκωση των PCMs. Η καμπύλη DTA της μήτρας του ενεργού άνθρακα υπό αδρανή ατμόσφαιρα, εμφανίζει εξώθερμες κορυφές κοντά στους 400 °C, οι οποίες αντιστοιχούν στην καύση του και συνοδεύονται από απώλεια βάρους 76%. Σε μικρότερες θερμοκρασίες, η καμπύλη απώλειας βάρους (TG) είναι σταθερή, όπου το υλικό παραμένει σταθερό και δεν οξειδώνεται, ενώ είναι δυνατόν να αυξηθεί κατά 300 °C περίπου στην συγκεκριμένη μέτρηση. Στην Εικόνα 31, δείχνονται οι καμπύλες DTA/TG(%) για το PCM, RT18HC. Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά, η καμπύλη TG του RT18HC είναι σταθερή για θερμοκρασίες έως ~170 °C, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αρχίζει να μειώνεται σταδιακά και να λαμβάνει μηδενική τιμή για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C. Η συμπεριφορά αυτή συνοδεύεται από αντίστοιχες ενδόθερμες κορυφές στην καμπύλη DTA στην αντίστοιχη περιοχή θερμοκρασιών που αποδίδεται στην διάσπαση και εξάτμιση της παραφίνης. Η χαρακτηριστική αυτή συμπεριφορά του PCM, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί το % ποσοστό ενσωμάτωσης του PCM στους σταθεροποιητές σχήματος.



Εικόνα 31: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης DTA/TGA (a) RT18HC, (b) AC με 300% κ.β. RT18HC



Με αυτή την υπόθεση, είναι δυνατόν να υπολογιστεί το ποσοστό ενθυλάκωσης των PCMs (RT18HC, για την Εικόνα 32.) εντός της μήτρας του ενεργού άνθρακα AC, χρησιμοποιώντας την διαφορά στις τιμές των καμπυλών απώλειας βάρους TG%, στους 500 °C του δείγματος AC@RT18HC. Προκύπτει ότι η ενθυλακωμένη μάζα του RT18HC στη μήτρα του άνθρακα είναι το 56.6% του υλικού στο AC@ RT18HC, επομένως καταγράφεται μια αύξηση ίση με το 130.2% κ.β. του βάρους της μήτρας του ενεργού άνθρακα AC. Οι τιμές αυτές είναι γενικά σε συμφωνία με τις μετρήσεις της μάζας τους που αναγράφονται στον πίνακα 6 που ακολουθεί. Παράλληλα, με την ενσωμάτωση της παραφίνης σε διάφορα ποσοστά στον ενεργό άνθρακα, η θερμοκρασία μετατοπίστηκε στους 184°C, 208 °C για το 200% και 300% RT18HC αντίστοιχα. Αυτές οι αλλαγές στη θερμοκρασία υποδεικνύουν μια επιτυχή ενθυλάκωση στους πόρους του ενεργού άνθρακα βελτιώνοντας τη θερμική του σταθερότητα.



**Εικόνα 32:** Καμπύλες θερμικής ανάλυσης TG%, του AC@RT18HC με διαφορετικά αρχικά ποσοστά ενθυλάκωσης RT18HC.

Στην Εικόνα 32, δείχνονται οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης TG%, του ενεργού άνθρακα AC, με διαφορετικές αρχικές ποσότητες φόρτωσης του RT18HC και στον Πίνακα 8, δείχνονται σε σύγκριση οι μετρήσεις μεταβολής βάρους του AC μετά την ενθυλάκωση του RT18HC και αυτές που προκύπτουν από την ανάλυση των δεδομένων της ανάλυσης TG%.

Πίνακας 8: Μεταβολή % βάρους του AC για διαφορετικά αρχικά ποσοστά φόρτωσης RT18HC.

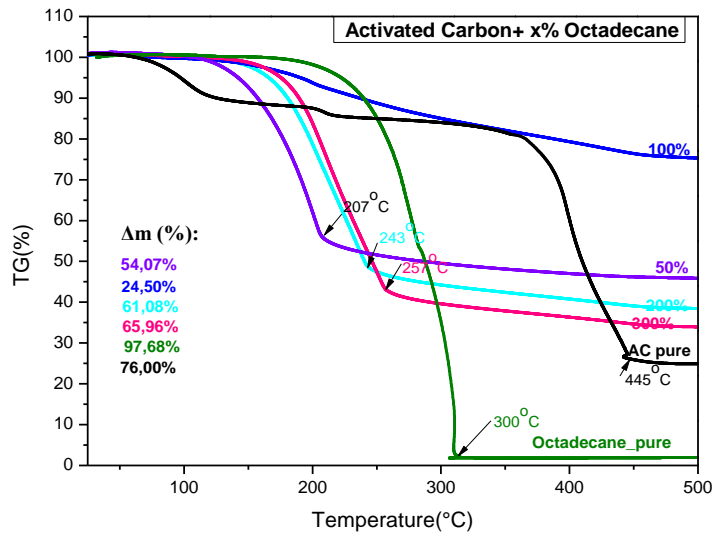
	Αρχική φόρτωση (%) κ.β.	Αύξηση ζύγιση (%) κ.β.	Ενθυλάκωση TG (%) κ.β.	Αύξηση TG (%) κ.β.
Δείγμα AC@RT18HC	20	28.24	19.14	26.98
	50	38.50	27.13	37.23
	80	65.30	23.78	31.20
	100	97.63	28.56	39.98
	200	114.60	35.93	56.07
	300	259.98	53.35	114.36

Από τα δεδομένα της εικόνας 32 και του πίνακα 8 παρατηρείται ότι οι τιμές βρίσκονται σε καλή συμφωνία. Παράλληλα είναι ασφαλές το συμπέρασμα ότι τόσο οι τιμές από την αύξηση της μάζας, όσο και τα δεδομένα που προκύπτουν από την θερμοβαρυτική ανάλυση, η ενθυλάκωση της παραφίνης RT18HC εντός των πόρων του ενεργού άνθρακα είναι επιτυχής, ενώ ήδη τα δεδομένα από τις δοκιμές διαρροής αποδεικνύουν ότι η δομή του σύνθετου είναι σταθερή και δεν διαφεύγει σε αυξημένες θερμοκρασίες (30°C και 80°C).

#### **4.3.2. Ενθυλάκωση Ενεργού Άνθρακα με την παραφίνη Octadecane (Activated Carbon +x% Octadecane)**

Με την ίδια μεθοδολογία, ήταν δυνατόν να υπολογιστεί το ποσοστό ενθυλάκωσης του Octadecane (Εικόνα 33) εντός της μήτρας του ενεργού άνθρακα -AC, χρησιμοποιώντας τη διαφορά στις τιμές των καμπυλών απώλειας βάρους TG%, στους 500 °C για το υλικό AC@Octadecane. Προκύπτει ότι η ενθυλακωμένη μάζα του octadecane στη μήτρα του άνθρακα είναι το 66.1% του υλικού δηλ. καταγράφεται μια αύξηση ίση με το 195.2% κ.β. του βάρους της μήτρας του ενεργού άνθρακα AC. Οι τιμές αυτές είναι γενικά σε συμφωνία με τις μετρήσεις βάρους των που αναφέρονται στον πίνακα 9.

Στην Εικόνα 33, δείχνονται οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης TG%, του ενεργού άνθρακα AC, με διαφορετικές αρχικές ποσότητες φόρτωσης του Octadecane, και στον Πίνακα 8, δείχνονται σε σύγκριση οι μετρήσεις μεταβολής βάρους του AC μετά την ενθυλάκωση του Octadecane και αυτές που προκύπτουν από την ανάλυση των δεδομένων της ανάλυσης TG%.



**Εικόνα 33:** Καμπύλες θερμικής ανάλυσης TG%, του AC@Octadecane με διαφορετικά αρχικά ποσοστά ενθυλάκωσης Octadecane.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, η καμπύλη TGA της παραφίνης Octadecane (pure), παρουσιάζει μια πρώτη υποβάθμιση στους 218°C και μια δεύτερη στους 309°C όπου χάνει σχεδόν το 75% της μάζας του. Με την ενθυλάκωση της παραφίνης σε διάφορα ποσοστά, η θερμοκρασία στην οποία τα δείγματα παρουσιάζουν απώλεια μάζας μετατοπίστηκε αριστερά στους 207°C, 243 °C και 257 °C για το 50%, 200% και 300% Octadecane αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η παραφίνη ενθυλακώθηκε με επιτυχία στους πόρους του ενεργού άνθρακα βελτιώνοντας τη θερμική του σταθερότητα.

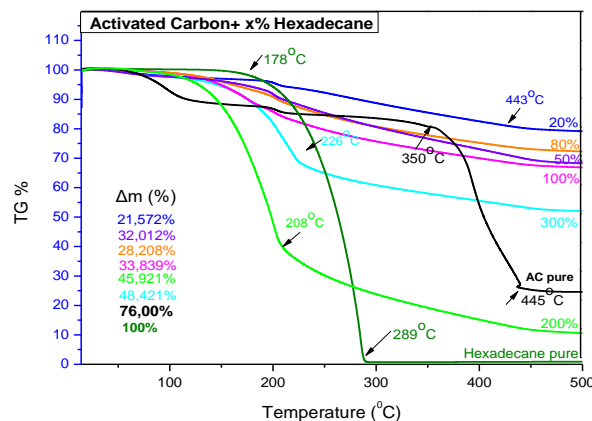
**Πίνακας 9:** Μεταβολή % βάρους του AC για διαφορετικά αρχικά ποσοστά φόρτωσης Octadecane.

	Αρχική φόρτωση (%) κ.β.	Αύξηση ζύγιση (%) κ.β.	Ενθυλάκωση TG (%) κ.β.	Αύξηση TG (%) κ.β.
<b>Δείγμα AC@Octadecane</b>	50	42.02	54.2	118.34
	100	72.46	25.0	33.30
	200	294.16	62.0	163.16
	300	373.80	66.0	195.20

Παρατηρείται ότι και στην περίπτωση των σύνθετων AC@Octadecane η ενθυλάκωση της παραφίνης Octadecane έχει επιτυχώς εισχωρήσει στους πόρους του ενεργού άνθρακα, ενώ παράλληλα τα δεδομένα των δοκιμών διαρροής πιστοποιούν τη σταθερότητα των υλικών.

### 4.3.3. Ενθυλάκωση Ενεργού Άνθρακα με την παραφίνη Hexadecane (Activated Carbon +x% Hexadecane)

Με την ίδια μεθοδολογία, ήταν δυνατόν να υπολογιστεί το ποσοστό ενθυλάκωσης του Hexadecane (Εικόνα 34) εντός της μήτρας του ενεργού άνθρακα -AC, χρησιμοποιώντας την διαφορά στις τιμές των καμπυλών απώλειας βάρους TG%, στους 500 °C για το υλικό AC@Hexadecane. Προκύπτει ότι η ενθυλακωμένη μάζα του Hexadecane στη μήτρα του άνθρακα είναι το 63.81% του υλικού δηλ. καταγράφεται μια αύξηση ίση με το 195.2% κ.β. του βάρους της μήτρας του ενεργού άνθρακα AC. Οι τιμές αυτές είναι γενικά σε συμφωνία με τις μετρήσεις βάρους που αναφέρονται στον πίνακα 10. Στην Εικόνα 34, δείχνονται οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης TG%, του ενεργού άνθρακα AC, με διαφορετικές αρχικές ποσότητες φόρτωσης του Hexadecane, και στον Πίνακα 10, δείχνονται σε σύγκριση οι μετρήσεις μεταβολής βάρους του AC μετά την ενθυλάκωση του Hexadecane και αυτές που προκύπτουν από την ανάλυση των δεδομένων της ανάλυσης TG%.



**Εικόνα 34:** Καμπύλες θερμικής ανάλυσης TG%, του AC@Hexadecane με διαφορετικά αρχικά ποσοστά ενθυλάκωσης Hexadecane

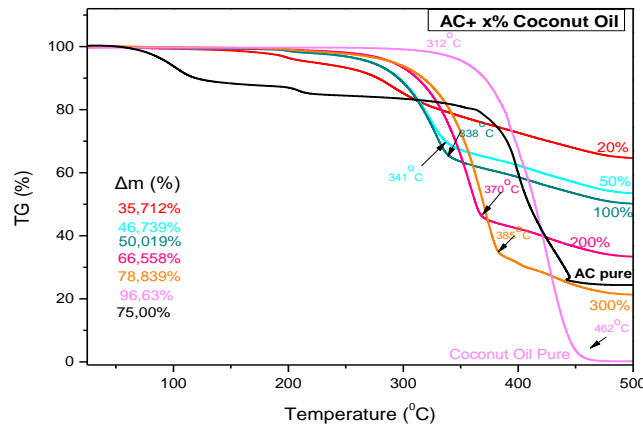
Στην καμπύλη TGA του Hexadecane παρατηρείται μια ανομοιομορφία στο θεωρητικό ποσοστό ενθυλάκωσης 80% Hexadecane και ενδεχομένως να απαιτείται επανάληψη της μέτρησης.

Πίνακας 10: Μεταβολή % βάρους του AC για διαφορετικά αρχικά ποσοστά φόρτωσης Hexadecane.

	Αρχική φόρτωση (%) κ.β.	Αύξηση ζύγιση (%) κ.β.	Ενθυλάκωση TG (%) κ.β.	Αύξηση TG (%) κ.β.
<b>Δείγμα AC@ Hexadecane</b>	20	25.28	20.18	11.25
	50	30.4	23.31	25.02
	80	66.05	39.16	14.91
	100	186.91	39.78	29.08
	200	66.05	65.14	47.74
	300	176.3	63.81	50.43

Οι συστάσεις AC@Hexadecane πιστοποιούν για ακόμη μια φορά ότι αφενός μεν ο ενεργός άνθρακας έχει ενσωματώσει στη δομή του την παραφίνη Hexadecane και αφετέρου η ενσωμάτωση αυτή έχει πραγματοποιηθεί με τρόπο τέτοιο, ώστε ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία τήξης της παραφίνης (30°C και 80°C), οι δομές είναι σταθερές. Ωστόσο, παρατηρείται μια μικρή ασυμφωνία στις τιμές της αύξησης της ζύγισης %κ.β. και στην αύξηση TG (%) κ.β. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η διαφορά έγκειται στο ποσοστό φόρτωσης και όχι στην επιτυχία της ενθυλάκωσης. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι ενδεχομένως ποσοστό παραφίνης δεν ενσωματώθηκε εντός της μήτρας του ενεργού άνθρακα, αλλά στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας. Σε κάθε περίπτωση, τα ποσοστά ενθυλάκωσης μετά τη θερμοβαρυτική μέτρηση είναι αρκετά ικανοποιητικά και είναι εκείνα τα οποία λαμβάνονται υπόψη, αφού η μέτρηση της μάζας πριν και μετά λειτουργεί ως συμπληρωματική μέτρηση.

**4.3.4. Ενθυλάκωση Ενεργού Άνθρακα με την παραφίνη Coconut Oil (Activated Carbon +x% Coconut Oil)**



**Εικόνα 35:** Καμπύλες θερμικής ανάλυσης TG%, του AC@Coconut Oil με διαφορετικά αρχικά ποσοστά ενθυλάκωσης Coconut Oil.

Η καμπύλη της παραφίνης Coconut Oil δείχνει ότι μέχρι τους 312 °C διατηρεί σταθερή τη μάζα της και στη συνέχεια χάνει όλη τη μάζα της στους 462 °C. Με την ενσωμάτωση της παραφίνης σε διάφορα ποσοστά στον ενεργό άνθρακα, η θερμοκρασία μετατοπίστηκε στους 270°C, 385 °C για το 200% και 300% Coconut Oil αντίστοιχα υποδεικνύοντας επίσης επιτυχή ενθυλάκωση στους πόρους του ενεργού άνθρακα και θερμική σταθερότητα.

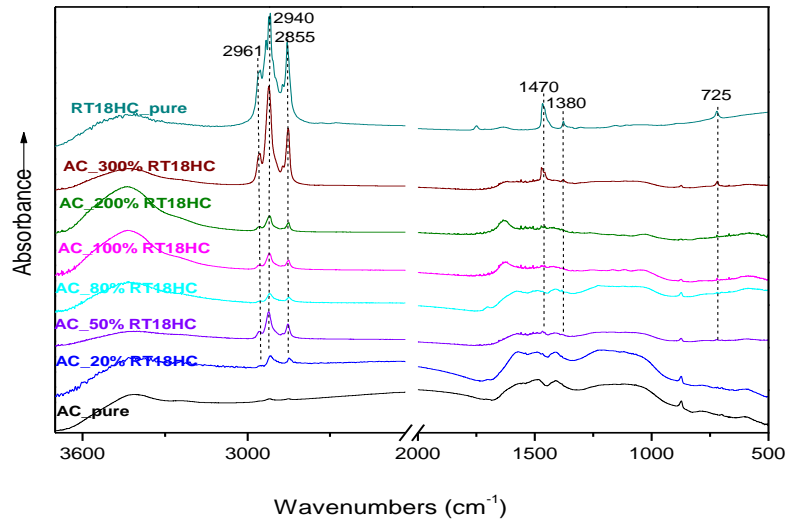
**Πίνακας 11:** Μεταβολή % βάρους του AC για διαφορετικά αρχικά ποσοστά φόρτωσης Coconut Oil.

	Αρχική φόρτωση (%) κ.β.	Αύξηση ζύγιση (%) κ.β.	Ενθυλάκωση TG (%) κ.β.	Αύξηση TG (%) κ.β.
	20	29,73	22.90	32.79
<b>Δείγμα AC@Coconut Oil</b>	50	48,17	32.51	48.65
	80	97,35	49.33	-
	100	145,6	59.28	52.02
	200	197,11	66.34	63.94
	300	398,3	79.93	69.55

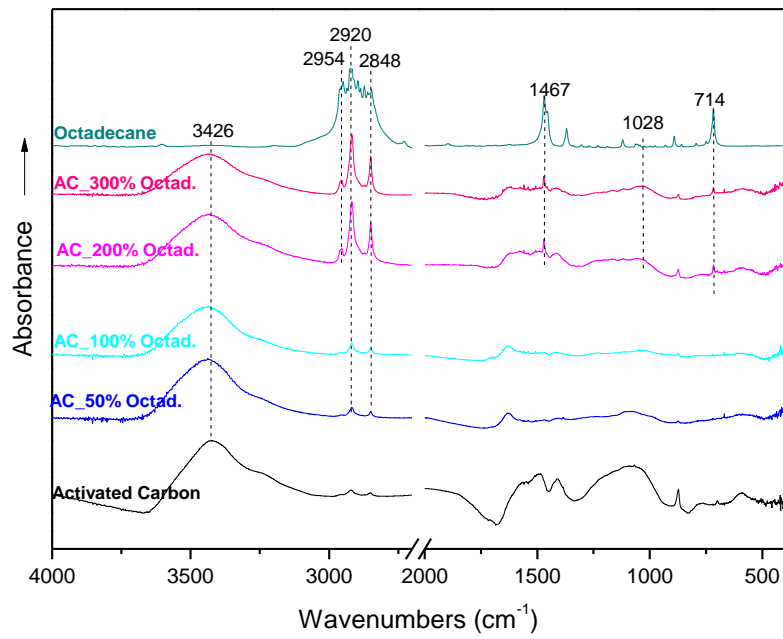
Οι συστάσεις των δειγμάτων ενεργού άνθρακα και της παραφίνης Coconut Oil πιστοποιούν και σε αυτή την περίπτωση ότι αφενός μεν ο ενεργός άνθρακας έχει ενσωματώσει στη δομή του την παραφίνη Coconut Oil και αφετέρου η ενσωμάτωση αυτή έχει πραγματοποιηθεί με τρόπο τέτοιο, ώστε ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία τήξης της παραφίνης (30°C και

80°C), οι δομές είναι σταθερές. Ακόμη και εδώ παρατηρείται μια μικρή ασυμφωνία στις τιμές της αύξησης της ζύγισης %κ.β. και στην αύξηση TG (%) κ.β.

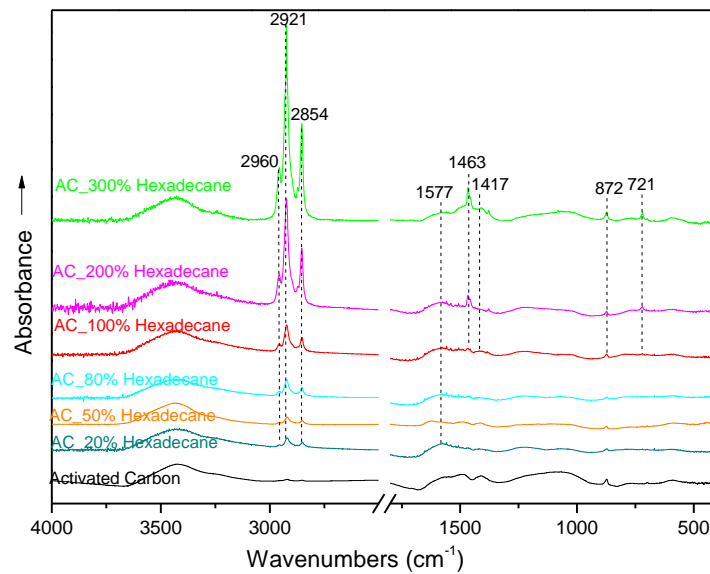
#### 4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) των σύνθετων Υλικών (AC@PCM's)



Εικόνα 36: Φάσματα υπερύθρου των σύνθετων υλικών AC@RT18HC

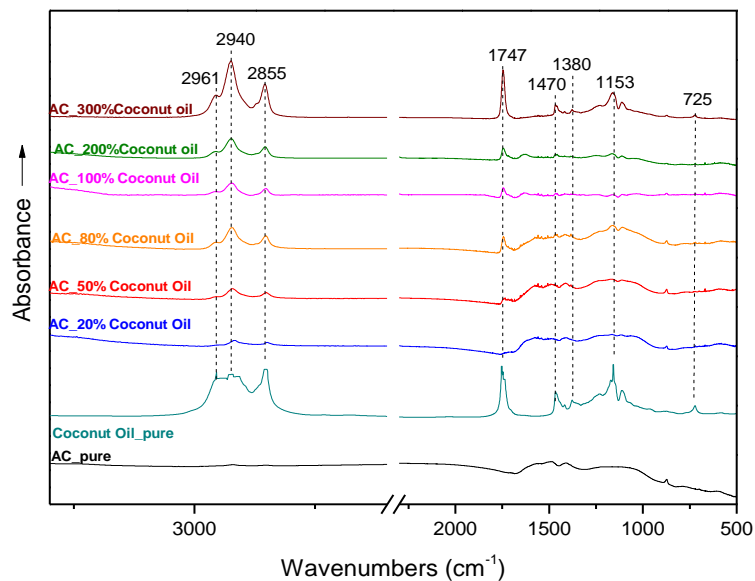


Εικόνα 37: Φάσματα υπερόθρου των σύνθετων υλικών AC@OCTADECANE



Εικόνα 38: Φάσματα υπερόθρου των σύνθετων υλικών AC@HEXADECANE

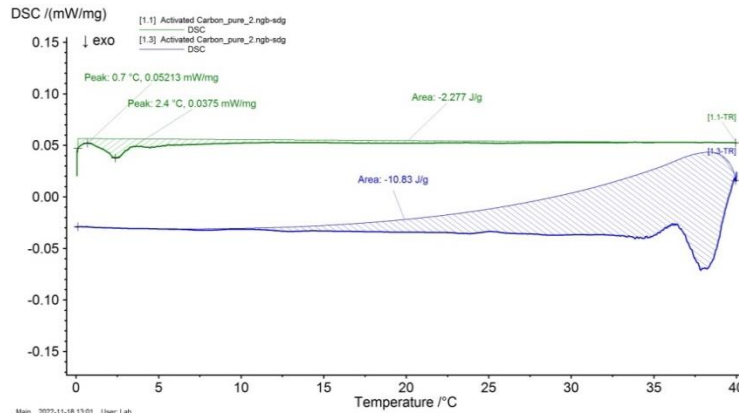




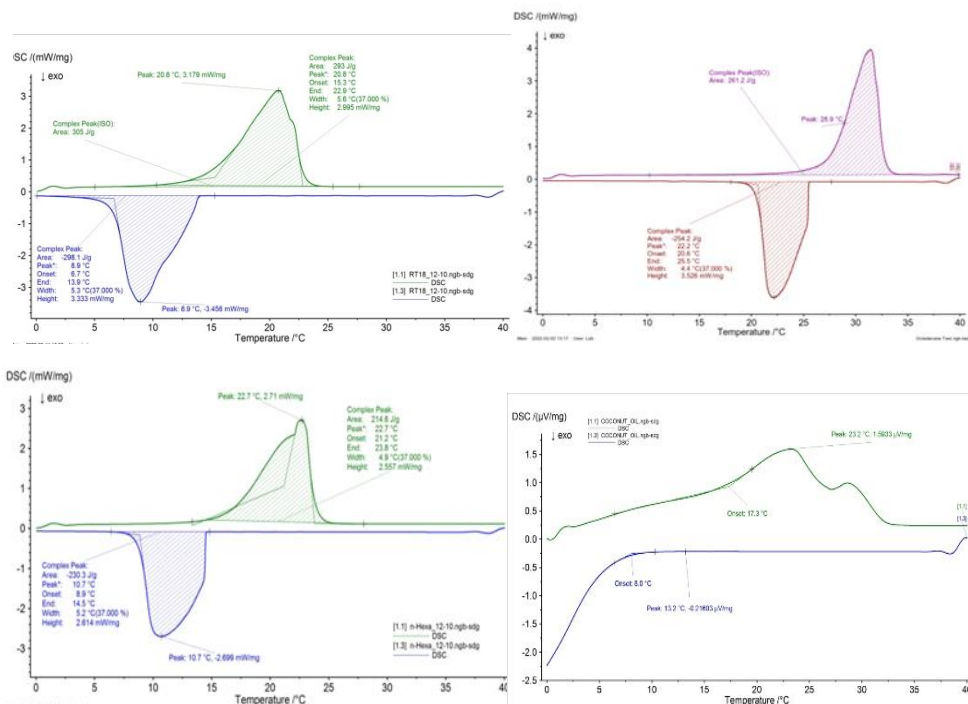
**Εικόνα 39:** Φάσματα υπερύθρου των σύνθετων υλικών AC@COCONUT OIL

Στις Εικόνες 36 έως 39 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης FT-IR μετά την ενθυλάκωση των διαφόρων παραφινών, ενώ σε όλα τα φάσματα παρατίθενται επίσης το αρχικό φάσμα υπερύθρου του ενεργού άνθρακα και της εκάστοτε παραφίνης (σκέτης) για σύγκριση. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους  $2855\text{ cm}^{-1}$  και στους  $2940\text{ cm}^{-1}$  σε όλες τις περιπτώσεις αποδίδονται στους δεσμούς C-H των παραφινών [40]. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους  $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις κάμψης της ομάδας  $-\text{CH}_2$ . Τέλος οι κορυφές στους  $725\text{ cm}^{-1}$  όλων των φασμάτων οφείλονται στις δονήσεις κάμψης της ομάδας  $-\text{CH}_2$  στις παραφίνες. Στο φάσμα του ενεργού άνθρακα παρατηρήθηκαν μόνο λίγες ευρείες ταινίες με τις πιο σημαντικές αυτές στους  $1590$  και  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Αυτές οι ταινίες μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις έκτασης των καρβονυλικών ομάδων ( $-\text{COO}-$ ) και δεσμούς C-O που υπάρχουν σε ομάδες αιθέρα και υδροξυλίου, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές των παραφινών είναι εμφανείς σε όλα τα φάσματα, ενώ παράλληλα η ύπαρξη των αντίστοιχων ταινιών του ενεργού άνθρακα είναι επίσης εμφανής, πιστοποιεί και σε αυτή την περίπτωση την επιτυχή ενθυλάκωσή τους εντός της μήτρας του ενεργού άνθρακα, αποδεικνύοντας ότι τα PCM είναι φυσικά σταθερά στο πορώδες του άνθρακα.

## 4.5 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)



Εικόνα 40: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης DSC του ενεργού άνθρακα (AC)

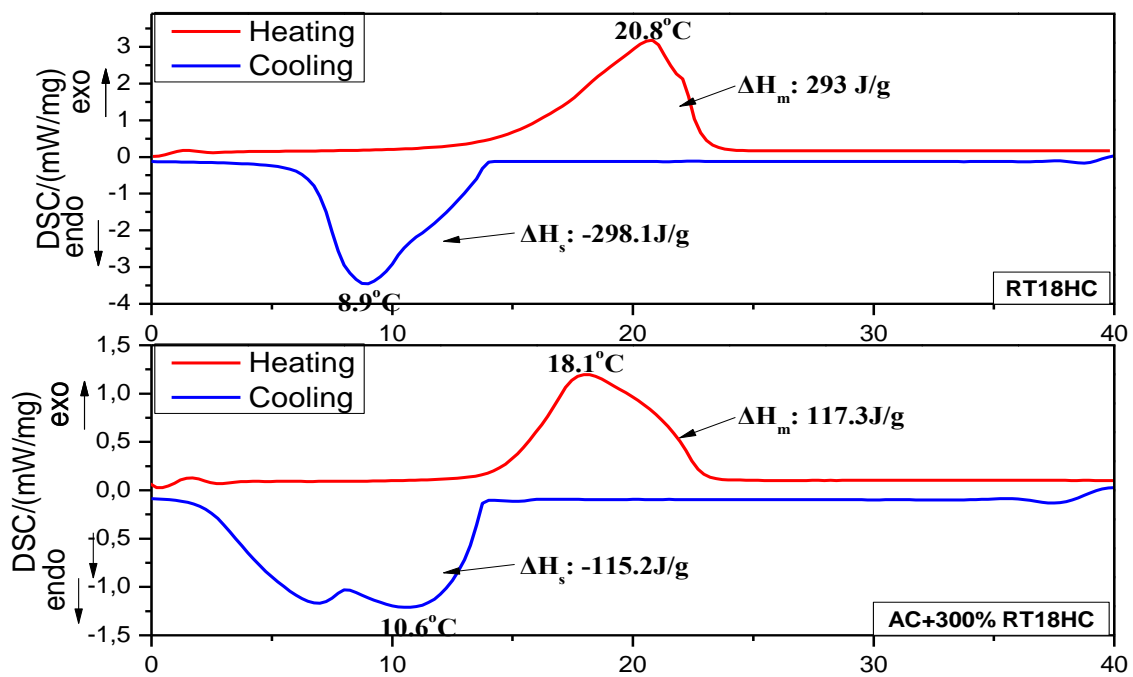


Εικόνα 41: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης DSC, των PCMs, RT18HC (πάνω αριστερά), n-οκταδεκάνιο (πάνω δεξιά), Hexadecane (κάτω αριστερά) και Coconut Oil (κάτω δεξιά)

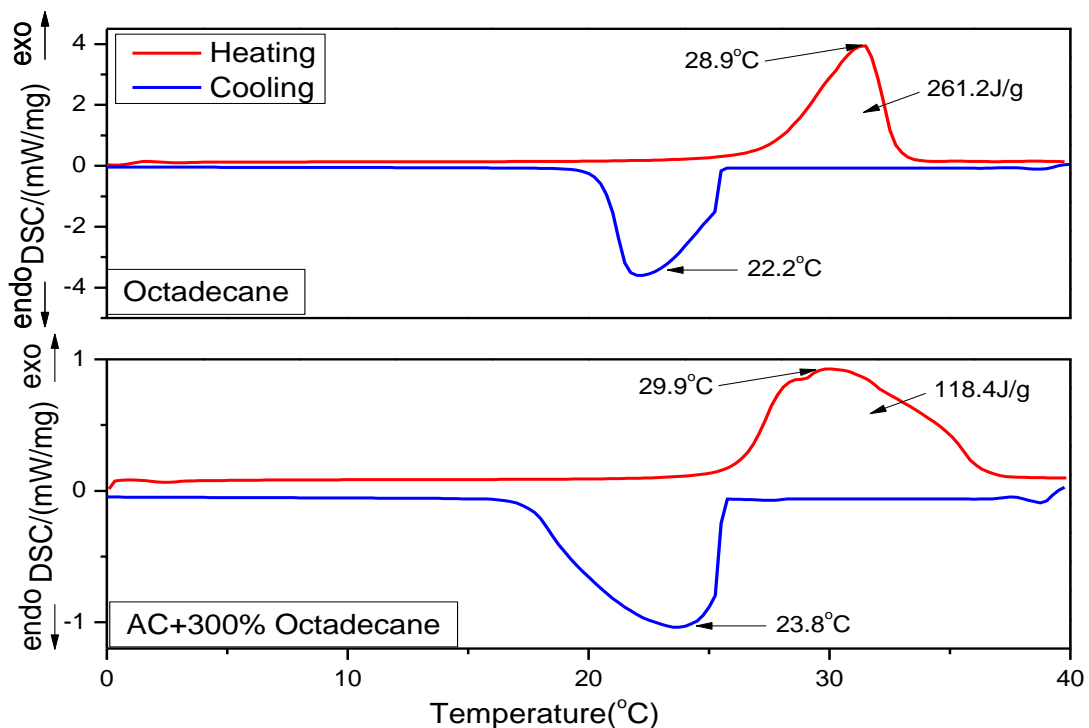
Στην εικόνα 40 παρατίθεται το θερμογράφημα DSC του ενεργού άνθρακα, πριν τη διαδικασία της ενθυλάκωσης. Όπως είναι δυνατόν να παρατηρηθεί, το θερμογράφημα του ενεργού άνθρακα- το οποίο πραγματοποιήθηκε στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος προκειμένου να υπάρξει σύγκριση- δεν παρουσίασε την ύπαρξη εξώθερμων ή ενδόθερμων κορυφών. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και στηριζόμενοι στα αποτελέσματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, εμφανίζει κορυφές σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ωστόσο στη συγκεκριμένη περίπτωση εξετάστηκε στις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια, συγκριτικά με τα υλικά μεταβολής φάσης.

Μελετήθηκαν οι ιδιότητες μετάβασης φάσης των PCM, δηλαδή του RT18HC, του n-οκταδεκανίου, του Hexadecane, καθώς και του Coconut Oil χρησιμοποιώντας τα θερμογραφήματα DSC. Στις εικόνες που ακολουθούν (Εικόνα 42) είναι εμφανείς οι θερμοκρασίες τήξης-πήξης ( $T_m$ ,  $T_s$ ) και οι αντίστοιχες ενθαλπίες ( $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_s$ ) για τα τέσσερα PCM. Όπως φαίνεται στην εικόνα, το καθαρό n-οκταδεκάνιο τήκεται στους 20,7 °C και παγώνει στους 28,9 °C, ενώ το RTH18HC λιώνει στους 22,2 °C και παγώνει στους 11,5 °C. Αντίστοιχα το Hexadecane εμφανίζει τήξη στους 24,3 °C και πήξη στους 9,35 °C, ενώ τέλος στο Coconut Oil η θερμοκρασία τήξης είναι 23,2 °C, ενώ η ψύξη, όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα δεν πραγματοποιήθηκε λόγω αστοχίας. Ωστόσο από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η ψύξη πραγματοποιείται στους 13,2 °C. Τόσο οι εξώθερμες όσο και οι ενδόθερμες κορυφές των PCM, ήταν ασύμμετρες, υποδηλώνοντας την ύπαρξη περισσότερων της μιας κρυσταλλικών φάσεων. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, οι κρύσταλλοι n-οκταδεκανίου αποτελούνται από δύο κρυσταλλικές φάσεις – οι οποίες παρουσιάζουν πολύ κοντινές θερμοκρασίες τήξης οι οποίες επικαλύπτονται μεταξύ τους [60]. Η παρόμοια ασύμμετρη εμφάνιση των κορυφών DSC του RT18HC, θα μπορούσε να εξηγηθεί με βάση τη δομή του, η οποία φαίνεται σύμφωνα με το φύλλο δεδομένων Rubitherm [61], να αποτελείται από περισσότερους από έναν υδρογονάνθρακες (η κύρια φάση πρέπει να είναι το δεκαεξάνιο,  $C_{16}H_{34}$ ). Οι εξώθερμες (τήξη) και ενδόθερμες (στερεοποίηση) μεταβατικές κορυφές των καμπυλών DSC χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ενθαλπιών, του RT18HC του n-οκταδεκανίου, του Hexadecane και του Coconut Oil, οι οποίες βρέθηκαν να είναι 293,0 J/g ( $\Delta H_m$ ), -298,1 J/g ( $\Delta H_s$ ) για το RT18HC, 261,2 J/g ( $\Delta H_m$ ), 214,6 J/g ( $\Delta H_m$ ), -254,2 J/g ( $\Delta H_s$ ), για το octadecane, 214,6 J/g ( $\Delta H_m$ ), -230,3 J/g ( $\Delta H_s$ ) για το Hexadecane και 68,06 J/g ( $\Delta H_m$ ) για το Coconut Oil, αντίστοιχα και που συνεπάγονται μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας.

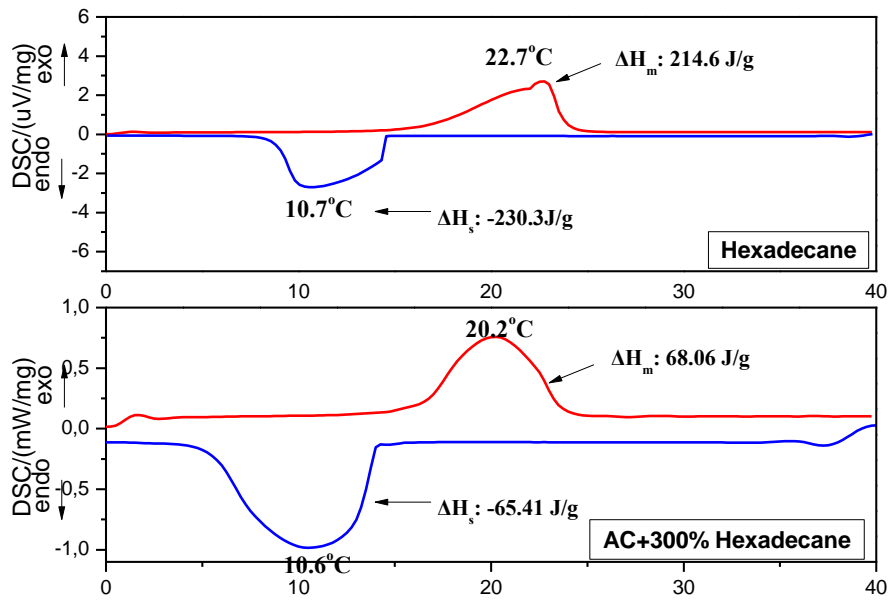
Με την ενσωμάτωση των PCM στη μήτρα του ενεργού άνθρακα, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα θερμογραφήματα DSC, οι εικόνες των οποίων παρατίθενται στη συνέχεια (Εικόνες 42-45), ενώ αντίστοιχα παρατίθενται και τα θερμογραφήματα των αντίστοιχων σκέτων παραφινών για σύγκριση. Σημειώνεται ότι σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν και μετρήθηκαν μόνο οι συστάσεις οι οποίες επέδειξαν το μεγαλύτερο ποσοστό φόρτωσης.



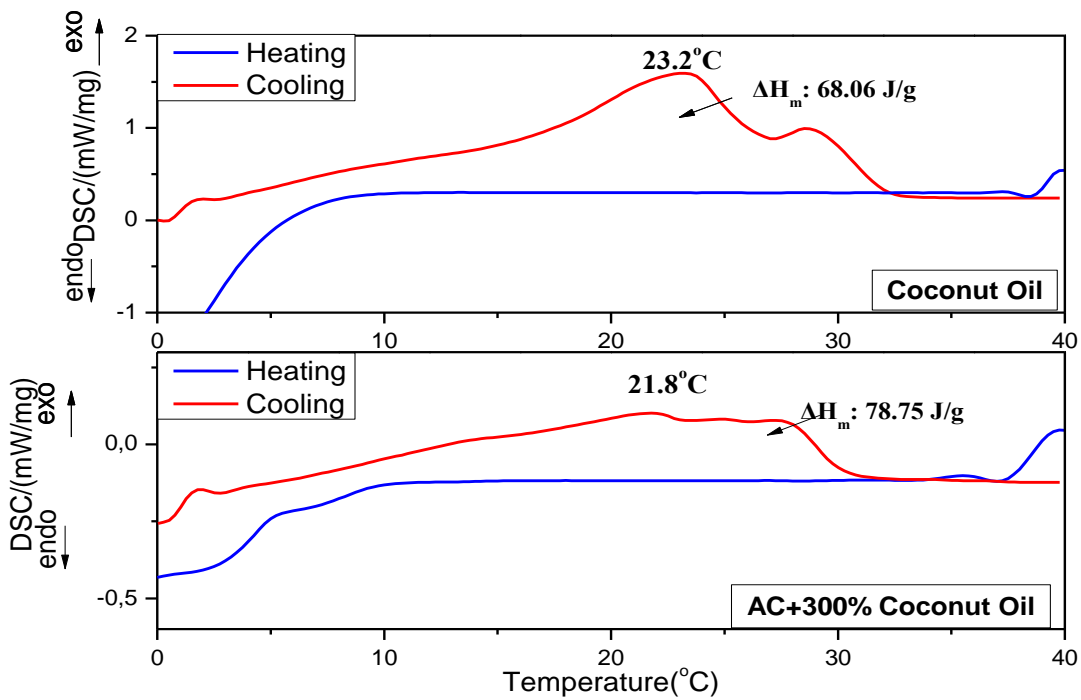
Εικόνα 42: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης DSC, των RT18HC και AC+300% RT18HC



Εικόνα 43: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης DSC, των Octadecane και AC+300% Octadecane



Εικόνα 44: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης DSC, των Hexadecane και AC+300% Hexadecane



Εικόνα 45: Καμπύλες θερμικής ανάλυσης DSC, των Coconut Oil και AC+300% Coconut Oil

Όπως φαίνεται στις εικόνες 42-45, με την ενσωμάτωση των παραφινών RT18HC, n-Octadecane, Hexadecane και Coconut Oil σε ποσοστό φόρτωσης 300% στην μήτρα του ενεργού άνθρακα, παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις παραφινών υπάρχουν διαφοροποιήσεις στα θερμογραφήματα DSC. Πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  του RT18HC μειώνεται ( $-2,7$  °C, καμπύλη AC+300% RT18HC) ενώ η θερμοκρασία στερεοποίησης  $T_s$  του RT18HC αυξάνεται ( $+1,7$  °C καμπύλη AC+300% RT18HC). Επιπλέον υπολογίστηκαν οι ενθαλπίες τήξης και πήξης του σύνθετου υλικού AC+300% RT18HC, οι οποίες βρέθηκαν να είναι  $117,3$  J/g και  $-115,2$  J/g. Αντίστοιχα για το n-octadecane η τιμή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τήξης  $T_m$  φαίνεται να αυξάνεται ( $+1$  °C, καμπύλη AC+300% n-octadecane) ενώ και η θερμοκρασία στερεοποίησης  $T_s$  του n-octadecane αυξάνεται ( $+1,6$  °C καμπύλη AC+300% n-octadecane), ενώ η ενθαλπία τήξης του σύνθετου υλικού AC+300% n-octadecane που υπολογίστηκε, βρέθηκε να είναι  $118,4$  J/g. Για το Hexadecane η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  του μειώθηκε κατά  $4$  °C ενώ η θερμοκρασία σταθεροποίησής του παρέμεινε σταθερή  $10,6$  °C. Τέλος κατά την ενσωμάτωση του Coconut Oil η θερμοκρασία τήξης μειώθηκε κατά  $1,4$  °C ενώ η ενθαλπία τήξης αυξήθηκε.

Οι αλλαγές αυτές που αναδείχθηκαν προηγουμένως, δηλαδή η μείωση της θερμοκρασίας τήξης στις εικόνες 42 και 44, δηλαδή στις παραφίνες RT18HC και Hexadecane και στα σύνθετά τους με τον ενεργό άνθρακα (AC+300% RT18HC και AC+300% Hexadecane) και η ελαφρώς αύξηση της θερμοκρασίας στερεοποίησης επιδεικνύουν καταρχήν ότι τα αρχικά υλικά διαφοροποιήθηκαν. Το γεγονός ότι η θερμοκρασία τήξης μειώνεται και στις δύο περιπτώσεις είναι απολύτως λογικό, με δεδομένο το ότι τα σύνθετα υλικά «αποτελούνται» τόσο από τις παραφίνες, όσο και από ενεργό άνθρακα- ο οποίος σημειωτέον δεν επέδειξε εξώθερμες ή ενδόθερμες κορυφές. Παράλληλα, στην περίπτωση των παραφινών octadecane και Coconut Oil, όσο και των σύνθετών τους φαίνεται ότι υπάρχει μια μικρή αύξηση στη θερμοκρασία τήξης, ιδιαίτερα δε η περίπτωση του σύνθετου AC@octadecane εμφανίζει και μια δεύτερη κορυφή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα, όσον αφορά στον υπολογισμό της ενθαλπίας για κάθε περίπτωση παραφίνης, φαίνεται να υπάρχει μια μείωση, η οποία είναι φυσικό επακόλουθο, λόγω της δομής των σύνθετων υλικών. Η μοναδική περίπτωση που υπάρχει αύξηση είναι στην παραφίνη coconut oil και στο σύνθετό της με τον ενεργό άνθρακα, που όμως πιθανότατα χρίζει περεταίρω διερεύνησης, λόγω των αποτελεσμάτων της μέτρησης.

Σε κάθε περίπτωση από τα δεδομένα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) καθίσταται σαφές ότι τα σύνθετα υλικά μήτρας ενεργού άνθρακα με ενθυλάκωση παραφινών συνεπάγονται μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας και καθίσταται υλικά τα

οποία παρουσιάζουν υβριδικές ιδιότητες συνδυάζοντας τη μείωση των απαιτήσεων για θέρμανση/ψύξη των κατασκευών.



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ V- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Τα τελευταία χρόνια τόσο το ερευνητικό, όσο και το βιομηχανικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην εξοικονόμηση ενέργειας, την αποδοτική χρήση των διαθέσιμων πόρων και τη βέλτιστη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Παράλληλα, πάγιος στόχος της επιστήμης υπήρξε ανέκαθεν ο προσανατολισμός και η επαναχρησιμοποίηση υλικών και πόρων σε πλήρη αντιστοιχία με την εξοικονόμηση ενέργειας, τη θερμική και ηλεκτρομαγνητική προστασία και τη δομική αναβάθμιση. Με βάση το παραπάνω πλαίσιο, βασικός στόχος της εν λόγω διπλωματικής εργασίας υπήρξε η επαναχρησιμοποίηση υπολειμμάτων καφέ τύπου espresso και η αξιοποίησή τους σε λειτουργικό υλικό το οποίο θα συμβάλλει αποδοτικά στην εξοικονόμηση ενέργειας. Έτσι, η χρήση υπολειμμάτων καφέ και η τροποποίησή τους με τη μέθοδο χημικής ενεργοποίησης (εμποτισμός με υδροξείδιο του καλίου (KOH)) οδήγησαν στην παρασκευή ενεργού άνθρακα, ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου υλικού. Σκοπός υπήρξε ο ενεργός άνθρακας να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα-σταθεροποιητής και στο εσωτερικό των πόρων του να φιλοξενήσει υλικά μεταβολής φάσης (PCMs) τα οποία σε ένα επόμενο στάδιο θα ενσωματωθούν στη δόμηση κτηρίων, προσφέροντας θερμική και ηλεκτρομαγνητική θωράκιση.

Τα αποτελέσματα της παρασκευής του ενεργού άνθρακα υπήρξαν εξαιρετικά και αρκετά συνεπή με τη διεθνή βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα με χρήση φασματοσκοπιών Raman και υπερύθρου διακρίθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές των υλικών με βάση τον άνθρακα, ενώ μέσω περίθλασης ακτινών-Χ παρατηρήθηκαν επίσης οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις επιδεικνύοντας μια πιο άμορφη δομή, σε σύγκριση με το XRD του γραφιτικού άνθρακα. Παράλληλα, με ποροσιμετρία αζώτου διαπιστώθηκε η ύπαρξη μικροπορώδους δομής μεγάλης ειδικής επιφάνειας, ενώ η διαφορική θερμική ανάλυση συνηγόρησε στο ίδιο συμπέρασμα, αυτό δηλαδή της επιτυχούς παρασκευής.

Παράλληλα, από τη μεγάλη κατηγορία υλικών μεταβολής φάσης χρησιμοποιήθηκαν οι παραφίνες, οι οποίες θα αποτελούσαν το υλικό πλήρωσης της μήτρας του ενεργού άνθρακα ως ενισχυτικά-πρόσθετα. Πιο συγκεκριμένα έγινε χρήση τεσσάρων παραφινών με διαφορετικό σημείο τήξης, RT18HC, Octadecane, Hexadecane και Coconut Oil προκειμένου να υπάρξει σύγκριση. Η διαδικασία ενθυλάκωσης των παραφινών πραγματοποιήθηκε βάσει βιβλιογραφικής επισκόπησης και τα αποτελέσματα κρίθηκαν επιτυχή. Η μάζα του ενεργού άνθρακα μετρήθηκε πριν και μετά την διαδικασία εγκόλπωσης διαφόρων συστάσεων, πιστοποιώντας σημαντική αύξηση. Πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές διαρροής προκειμένου να διαπιστωθεί η ικανότητα δομικής σταθερότητας των σύνθετων υλικών. Τα αποτελέσματα πιστοποίησαν όχι μόνο την επιτυχή σύνθεση των υλικών, αλλά κυρίως σημαντική δομική σταθερότητα ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία τήξης των παραφινών (30°C και 80°C). Παράλληλα, τα σύνθετα υλικά που

παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά επιδεικνύοντας απορροφήσεις χαρακτηριστικές τόσο των παραφινών όσο και του ενεργού άνθρακα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης οι οποίες αφενός προσδιόρισαν το ακριβές ποσοστό φόρτωσης και αφετέρου επέδειξαν σημαντική βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των σύνθετων υλικών σε σχέση με τα αρχικά. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης στις οποίες οι εξώθερμες (τήξη) και ενδόθερμες (στερεοποίηση) μεταβατικές κορυφές των καμπυλών DSC χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ενθαλπιών, ενώ οι δομές αποδείχθηκαν ιδιαίτερης θερμικής σταθερότητας.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν, το πλέον σημαντικό εύρημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η επιτυχής ανάπτυξη σύνθετων υλικών μεταβολής φάσης (Phase Change Materials: PCMs)-νανοϋλικών άνθρακα, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικές θερμικές ιδιότητες και είναι δυνατόν σε ένα επόμενο στάδιο να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση θερμικής ενέργειας λανθάνουσας θερμότητας σε νέα προηγμένα δομικά στοιχεία, καθώς συνδυάζουν μεγάλη πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας, με μικρότερη θερμοκρασιακή διακύμανση κατά την ανάκτησή της.

**BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. **Ahmad Fariz Nicholas\***, **Mohd Zobir Hussein\***, **Zulkarnain Zainal\***, **Tumirah Khadiran†**. Activated Carbon for Shape-Stabilized Phase Change Material. 2019.
2. **S.G. Herawan**, **M.S. Hadi**, **M.R. Ayob**, **A. Putra**, Characterization of activated carbons from oil-palm shell by CO<sub>2</sub> activation with no holding carbonization temperature, *Sci. World J.* 2013 (2013) 2013–2019.
3. **W.M.A.W. Daud**, **W.S.W. Ali**, Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell, *Bioresour. Technol.* 93 (1) (2004) 63–69.
4. **M.Z. Hussein**, **M.B. Abdul Rahman**, **A.H. Yahaya**, **Y.H. Taufiq-Yap**, **N. Ahmad**, Oil palm trunk as a raw material for activated carbon production, *J. Porous. Mater.* 8 (4) (2001) 327–334.
5. **W.M.A.W. Daud**, **W.S.W. Ali**, **M.Z. Sulaiman**, Effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, *Carbon* 38 (14) (2000) 1925–1
6. **S. Li**, **K. Han**, **J. Li**, **M. Li**, **C. Lu**, Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 243 (2017) 291–300.
7. **R. Hoseinzadeh Hesas**, **A. Arami-Niya**, **W.M.A. Wan Daud**, **J.N. Sahu**, Microwave-assisted production of activated carbons from oil palm shell in the presence of CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> adsorption, *J. Ind. Eng. Chem.* 24 (2015) 196–205.
8. **A.R. Hidayu**, **N.F. Mohamad**, **S. Matali**, **A.S.A.K. Sharifah**, Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques, *Procedia Eng.* 68 (2013) 379–384.
9. **R. Hoseinzadeh Hesas**, **A. Arami-Niya**, **W.M.A. Wan Daud**, **J.N. Sahu**, Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104 (2013) 176–184.
10. **C.P. Huang**, The removal of chromium (VI) from diluted aqueous solution by activated carbon, *Water Res.* 11 (Vi) (1977) 673–679.
11. **C. Moreno-Castilla**, **J. Rivera-Utrilla**, Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase, *MRS Bull.* 26 (11) (2001) 890–894.
12. **I.A.W. Tan**, **A.L. Ahmad**, **B.H. Hameed**, Fixed-bed adsorption performance of oil palm shell-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol, *Bioresour. Technol.* 100 (3) (2009) 1494–1496.
13. **Z. Duan**, **X. Peng**, **J. Srinivasakannan**, **C. Zhang**, **L. Xia**, **H. Yang**, **K. Zhang**, Process optimization for the preparation of activated carbon from *Jatropha* hull using response surface methodology, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 33 (21) (2011) 2005–20017.

- 
14. **H. Crespo Sariol, J. Yperman, A´. Brito Sauvanell, R. Carleer, J.N. Campa, G. Gryglewicz**, A novel acoustic approach for the characterization of granular activated carbons used in the rum production, *Ultrasonics* 70 (2016) 53–63.
15. **S. Liu, Z. Yan, L. Fu, H. Yang**, Hierarchical nano-activated silica nanosheets for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 167 (March) (2017) 140–149.
16. **S.M. Hasnain**, Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques, *Energy Convers. Manag.* 39 (11) (1998) 1127–1128
17. **S.Y. Sawant, K. Munusamy, R.S. Somani, M. John, B.L. Newalkar, H.C. Bajaj**, Precursor suitability and pilot scale production of super activated carbon for greenhouse gas adsorption and fuel gas storage, *Chem. Eng. J.* 315 (2017) 415–425.
18. **G.A. Lane**, *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Background and Scientific Principles*, vol. 1, Web, United States, 1983.
19. **A.G. De Jong, C.J. Hoogendoorn**, Improvement of heat transport in paraffins for latent heat storage systems, in: *Proceedings of an International TNO-Symposium Thermal Storage of Solar Energy*, Martinus Nijhoff Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1981, pp. 123–133
20. **V.V. Tyagi, S.C. Kaushik, S.K. Tyagi, T. Akiyama**, Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2) (2011) 1373–1391.
21. **C. Alkan, A. Sari**, Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage, *Sol. Energy* 82 (2) (2008) 118–124.
22. **D. Mei, B. Zhang, R. Liu, Y. Zhang, J. Liu**, Preparation of capric acid/halloysite nanotube composite as form-stable phase change material for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (10) (2011) 2772–2777.
23. **L. Xia, P. Zhang, R.Z. Wang**, Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material, *Carbon* 48 (9) (2010) 2538–2548.
24. **T. Khadiran, M.Z. Hussein, Z. Zainal, R. Rusli**, Shape-stabilised n-octadecane/activated carbon nanocomposite phase change material for thermal energy storage, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 55 (2015) 189–197.
25. **T. Khadiran, M.Z. Hussein, Z. Zainal, R. Rusli**, Activated carbon derived from peat soil as a framework for the preparation of shape-stabilized phase change material, *Energy* 82 (2015) 468–478.
26. **Springer International Publishing Switzerland 2015 J. Kośny**, PCM-Enhanced Building Components, *Engineering Materials and Processes*, DOI 10.1007/978-3-319-14286-9\_Short History of PCM Applications in Building Envelopes.

27. **Adeel Waqasa ZiaUd Dinb** Phase change material (PCM) storage for free cooling of buildings—  
A review
28. **Yanio E.Miliána Andrea Gutiérreza MarioGrágeda Svetlana Ushakab** A review on  
encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their  
thermophysical properties
29. **Hui Li · Xu Liu · Gui-Yin Fang** Synthesis and characteristics of form-stable n-  
octadecane/expanded graphite composite phase change materials, *Appl Phys A* (2010) 100: 1143–  
1148 DOI 10.1007/s00339-010-5724-y
30. **K. Cho, S.H. Choi, Int. J.** Heat Mass Transfer 43, 3183 (2000)
31. **B. He, F. Setterwall,** *Energy Convers. Manag.* 43, 1709 (2002)
32. **A. Trp,** *Sol. Energy* 79, 648 (2005)
33. **C. Alkan, A. Sari,** *Sol. Energy* 82, 118 (2008)
34. **Tan FL, Tso CP.** Cooling of mobile electronic devices using phase change materials. *Appl Therm  
Eng* 2004;24:159–69.
35. **Zalba B, Marin JM, Cabeza LF, Mehling H.** Review on thermal energy storage with phase  
change: materials, heat transfer analysis and applications. *Appl Therm Eng* 2003;23:251–83.
36. **Yuan Y, Zhang N, Tao W, Cao X, He Y.** Fatty acids as phase change materials: a review.  
*Renewable Sustainable Energy Rev* 2014;29:482–98.
37. **Farid MM, Khudhair AM, Razack SAK, Al-Hallaj S.** A review on phase change energy  
storage: materials and applications. *Energy Convers Manage* 2004;45:1597–615.
38. **Zhengguo Z, Ni Z, Jing P.** Preparation and thermal energy storage properties of  
paraffin/expanded graphite composite phase change material. *Appl Energy* 2012;91:426–31
39. **Min Li Zhishen Wub Hongtao Kao Jinmiao Tana** Experimental investigation of preparation  
and thermal performances of paraffin/bentonite composite phase change material, *Energy Conversion  
and management.* 2011;52:3275-81.
40. **Feng L., Zheng J, Yang H, Guo Y, Li W, Li X.** Preparation and characterization of polyethylene  
glycol/activated carbon composites as shape-stabilized phase change materials. *Sol Energy Mater Sol  
Cells* 2011; 85:644-50
41. **Georgios Asimakopoulos, Maria Baikousi, Vasilis Kostas, Marios Papantoniou, Athanasios  
Bourlinos, Radek Zbořil, Michael Karakassides1, Constantinos Salmas** ,Nanoporous activated  
carbon derived via pyrolysis process of spent coffee. Structural characterization. Investigation of its  
use for hexavalent chromium removal. *Appl. Sci.* 2020, 10, x; doi: FOR PEER REVIEW

42. **Διπλωματική Εργασία Μπαικούση Μ.** «Βιοενεργές ύαλοι και υαλοκεραμικά με μαγνητικές ιδιότητες» Ιωάννινα, Μάρτιος 2008
43. **D. A. Skoog, F. Holler and T. A. Nieman.** «Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης», 5η έκδοση, Αθήνα 1990. Απόδοση στην Ελληνική Γλώσσα: Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης.
44. **Διπλωματική Εργασία Χατζηγούλα Ο.** «ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PCM)» Σέρρες, Μάρτιος 2011
45. **Mina Madadi Yeganeh, Tahereh Kaghazchi, Mansooreh Soleimani.** Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons. *WILEY*. 2006, pp. 1247-1251.
46. **Author links open overlay panel M.A.Mohamed J.Jaafar A.F.Ismail M.H.D.Othman M.A.Rahman.** Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Membrane Characterization*. 2017, σσ. 3-29.
47. **Ε. Καλδούδη.** Κεφ.11 Φασματοσκοπία. Η φυσική της ζωής. 181-209
48. **G. S. Bumbrah, R. M. Sharma.(2016).** Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences* 6. 209-215
49. **Pricenton.** Raman Spectroscopic Basics
50. **I. Ράπτης.** (2016). Συμπληρωματικές σημειώσεις για το εργαστήριο Φασματοσκοπία Raman του μαθήματος μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών
51. **Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ. Παπαγιάννης.** (2015). Εργαστηριακές ασκήσεις για το μάθημα εργαστήριο υλικών I τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών. Πανεπιστημιακό τυπογραφείο Ιωαννίνων
52. **Κωνσταντίνος Σαλμάς.** *Χαρακτηρισμός Πορώδων Υλικών: Ανάπτυξη Νέων Υπολογιστικών Μεθόδων Προσδιορισμού της Πορώδους Δομής.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2004.
53. **Androusoyopoulos, Constantinos E. Salmas and George P.** Rigid Sphere Molecular Model Enables an Assessment of the Pore Curvature Effect upon Realistic Evaluations of Surface Areas of Mesoporous and Microporous Materials. *American Chemical Society*. 2005, σσ. 11146-11160.
54. **Ferrari, A.C.; Robertson, J.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 2000 61, 14095-14107, doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
55. **Ferrari, A.C.; Robertson, J.** Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev.B* 2001 64, 07541doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>.
56. **Sisu, C.; Iordanescu, R.; Stanciu, V.; Stefanescu, I.; Vlaicu, A.M.; Grecu, V.V.** Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves. *Digest J. Nanomat. Biostructures* 2016 11, 435-442, doi:[http://www.chalcogen.ro/435\\_SisuC.pdf](http://www.chalcogen.ro/435_SisuC.pdf)

- 
57. **Rathore, P.K.S.; Shukla, S.K.** Enhanced thermophysical properties of organic PCM through shape stabilization for thermal energy storage in buildings: A state of the art review. *Energy and Buildings* **2021**, *236*, doi:10.1016/j.enbuild.2021.110799.
58. **Abdeali, G.; Bahramian, A.R.; Abdollahi, M.** Review on Nanostructure Supporting Material Strategies in Shape-stabilized Phase Change Materials. *Journal of Energy Storage* **2020**, *29*, doi:10.1016/j.est.2020.101299.
59. **Νεκταρία Μαριάνθη Μπάρκουλα** Διάλεξη για το ΔΠΜΣ, Ιανουάριος 2019.
60. **Nguyen, G.T.; Hwang, H.S.; Lee, J.; Cha, D.A.; Park, I.** n-Octadecane/Fumed Silica Phase Change Composite as Building Envelope for High Energy Efficiency. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 566.
61. **GmbH, R.T.** RT18HC. **2020**.
62. **Androutsopoulos, Constantinos E. Salmas and George P.** A Novel Pore Structure Tortuosity Concept Based on Nitrogen Sorption Hysteresis Data. *American Chemical Society*. 2001, σσ. 721-730