

Comparison of Preparation Methods of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Composite Powder as a Heat Storage Material and Study of its Morphological and Phase Evolution during Redox Reactions

Maryam Delavari¹, *Mehdi Pourabdoli², Ahmad Ghaderi Hamidi³

1- MSc, Department of Metallurgy and Materials Eng., Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

2, 3- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Eng., Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

Citation: Delavari M, Pourabdoli M, Ghaderi Hamidi A. Comparison of Preparation Methods of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Composite Powder as a Heat Storage Material and Study of its Morphological and Phase Evolution during Redox Reactions. *Metallurgical Engineering* 2019; 22(3): 204-214 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.113310.1259>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.113310.1259>

ABSTRACT

In this study, Co_3O_4 -15 wt. % Fe_2O_3 composite powder was synthesized by two methods including: A-simultaneous milling of oxide mixtures (0, 1 and 16 h) and B-separately milling of cobalt oxide (0, 1 and 16 h) and iron oxide (0, 0.5 and 7 h) and then mixing. Average particle size, particle morphology, iron oxide distribution, phase analysis, and heat storage capacity were studied by FE-SEM, XRD and thermogravimetry methods. It was found that preparation method has a significant effect on the above-mentioned parameters. The results showed that decreasing of iron oxide particle size and addition of it to cobalt oxide, increase the heat storage capacity of the material relative to as-received cobalt oxide. It was revealed that samples prepared by method A generally had lower heat storage capacity than samples prepared by method B. In addition, it was found that small-scale particle size of the composite may not necessarily improve heat storage capacity of the material, and spinel phase formation ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO}$) also is a key factor that has a great effect on decreasing the heat storage capacity.

Keywords: Cobalt oxide, Iron oxide, Heat storage, Thermochemical, Mechanical milling.

Received: 23 August 2019

Accepted: 9 December 2019

■ ■

* *Corresponding Author:*

Mehdi Pourabdoli, PhD

Address: Department of Metallurgy and Materials Eng., Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

Tel: +98 (81) 38411445

E-mail: mpourabdoli@hut.ac.ir

مقایسه روش های تهیه پودر کامپوزیتی $Co_3O_4 - Fe_2O_3$ به عنوان ماده ذخیره کننده انرژی حرارتی و مطالعه مورفولوژی و تغییر فاز آن در طی واکنش های احیا - اکسیداسیون

مریم دلاوری^۱، *مهدی پورعبدلی^۲، احمد قادری حمیدی^۲

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.
 ۲- استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

چکیده

در این تحقیق پودر کامپوزیتی Co_3O_4 حاوی ۱۵ درصد وزنی Fe_2O_3 به دو روش کلی شامل الف- آسیاکاری هم‌زمان (۱، ۰ و ۱۶ ساعت) مخلوط اکسیدها و ب- آسیاکاری جداگانه اکسید کبالت (۰، ۱ و ۱۶ ساعت) و اکسید آهن (۰، ۵/۰ و ۷ ساعت) و سپس مخلوط کردن آن‌ها، تهیه و از نظر اندازه متوسط ذرات، مورفولوژی ذرات، نحوه پخش ذرات فاز ثانویه (اکسید آهن)، آنالیز فازی و ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی به روش‌های XRD، FE-SEM و ترموگراویمتری مورد مطالعه قرار گرفت. مشخص شد که روش آماده‌سازی تأثیر محسوس بر اندازه ذرات ماده و ظرفیت ذخیره اکسیژن (معادل ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی) دارد و افزودن اکسید آهن و نیز کاهش اندازه ذرات آن به عنوان فاز ثانویه موجب افزایش ظرفیت ذخیره ماده نسبت به اکسید کبالت اولیه می‌شود. نتایج نشان داد که به‌طور کلی نمونه‌های تهیه‌شده به روش الف ظرفیت ذخیره انرژی پایین‌تری نسبت به نمونه‌های تهیه‌شده به روش ب دارند. علاوه بر این مشخص شد که پودر کامپوزیتی تهیه‌شده به روش ب در زمان آسیاکاری کوتاه‌تر فاز زمینه (اکسید کبالت) منجر به ایجاد اندازه‌های ذرات کوچک‌تر در طی فرایندهای احیا-اکسیداسیون می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که کاهش اندازه ذرات پودر کامپوزیتی الزاماً هم‌جهت با بهبود ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی ماده نمی‌تواند باشد و سایر عوامل مانند تشکیل فاز اسپینل ($Fe_2O_3 \cdot CoO$) نیز از عواملی است که تأثیر زیادی در کاهش ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی در ماده دارد.

واژه‌های کلیدی: اکسید کبالت، اکسید آهن، ذخیره انرژی حرارتی، ترموشیمیایی، آسیاکاری مکانیکی.

دریافت: ۱۳۹۸/۶/۱ پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۱۸

۱. مقدمه

در ذخیره انرژی حرارتی به‌صورت ترموشیمیایی از یک واکنش شیمیایی گاز- جامد برگشت‌پذیر (احیا - اکسیداسیون) استفاده می‌شود به‌طوری‌که در طی واکنش، به‌واسطه‌ی شکستن یا برقرار شدن پیوندهای شیمیایی انرژی جذب یا آزاد می‌شود. در این روش عمدتاً انرژی حرارتی خورشید توسط صفحات متمرکز کننده نور خورشید یا گیرنده‌های خورشیدی روی یک ماده خاص متمرکز و موجب انجام یک واکنش گرماگیر می‌شود. این عملیات در زمانیکه خورشید در آسمان است، انجام می‌شود. سپس کل حرارت جذب‌شده، در مرحله‌ی برگشت توسط واکنش گرمازا در زمانیکه خورشید در آسمان نیست، می‌تواند دفع می‌شود [۸-۱۳].

جهت ذخیره‌سازی انرژی حرارتی به‌صورت ترموشیمیایی

یکی از مهم‌ترین تکنولوژی‌هایی که سبب کاهش مشکلات زیست‌محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی و افزایش بهره‌وری مصرف انرژی می‌شود، ذخیره‌سازی انرژی حرارتی (Thermal Energy Storage) به‌صورت ترموشیمیایی (Thermochemical heat storage) است. ذخیره‌سازی حرارت به‌صورت ترموشیمیایی که یکی از روش‌های ذخیره‌سازی انرژی حرارتی است، مزایای زیادی در مقایسه با سایر روش‌های ذخیره‌سازی حرارت دارد. این روش دارای ویژگی‌هایی از قبیل چگالی ذخیره‌سازی بالا، ذخیره‌سازی حرارت در دمای اتاق و نگهداری انرژی برای زمان‌های طولانی، حمل‌ونقل آسان ماده مورد استفاده و دمای برگشت‌پذیری مشخص است [۷-۱].

* نویسنده مسئول:

دکتر مهدی پورعبدلی

نشانی: همدان، بلوار شهید فهمیده، خیابان مردم، دانشگاه صنعتی همدان، گروه مهندسی متالورژی و مواد.
 تلفن: ۳۸۴۱۱۴۴۵ (۸۱) ۰۹۸-

پست الکترونیکی: mpourabdoli@hut.ac.ir

خلوص بیش از ۹۹ درصد، اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرون) و پودر Fe_2O_3 (Blulux)، خلوص بیش از ۹۹ درصد، اندازه ذرات کمتر از ۳۰ میکرون) بود. شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مواد اولیه مورد استفاده را نشان می‌دهد. در این تحقیق، پودر کامپوزیتی Co_3O_4 -15 wt.% Fe_2O_3 به روش‌های زیر تهیه و بعد از اعمال فرایندهای احیا و اکسیداسیون برای مطالعه مورفولوژی و ساختار فازی مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که مقدار ۱۵ درصد وزنی اکسید آهن، بر اساس نتایج تحقیقات قبلی [۲۱ الی ۲۳] انتخاب شده است.

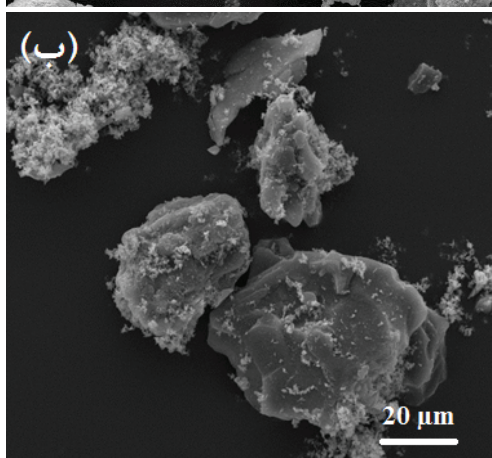
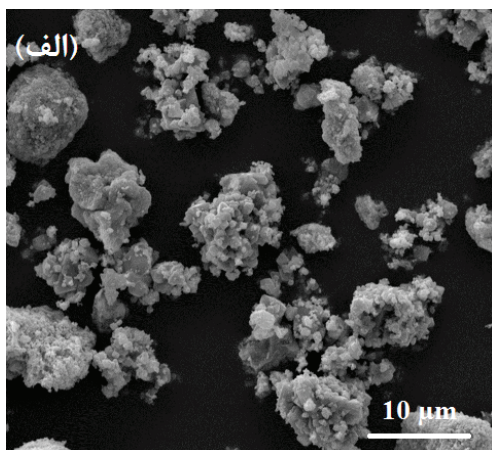
روش اول: مخلوط سازی پودرهای Co_3O_4 و Fe_2O_3 در یک بطری شیشه‌ای به مدت ۱۰ دقیقه؛

روش دوم: آسیاکاری هم‌زمان پودرهای Co_3O_4 و Fe_2O_3 به مدت ۱ و ۱۶ ساعت؛

روش سوم: آسیاکاری Co_3O_4 (۱ و ۱۶ ساعت) و آسیاکاری Fe_2O_3 (۰/۵ و ۷ ساعت) به‌صورت جداگانه و مخلوط کردن آن مشابه با روش اول؛

روش چهارم: آسیاکاری Co_3O_4 (۱ و ۱۶ ساعت) و مخلوط کردن آن با Fe_2O_3 اولیه؛

روش پنجم: آسیاکاری Fe_2O_3 (۰/۵ و ۷ ساعت) و مخلوط کردن آن با Co_3O_4 اولیه.



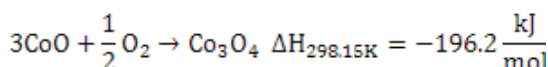
شکل ۱. تصاویر SEM: الف) Co_3O_4 اولیه و ب) Fe_2O_3 اولیه.

اکسیدهای مختلفی مانند Mn_3O_4 ، Mn_2O_3 ، Co_3O_4 ، Fe_2O_3 و CuO پیشنهاد شده‌اند. این اکسیدها از لحاظ ترمودینامیکی و آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته‌اند و فقط تعدادی از آن‌ها جهت استفاده در ذخیره‌سازی انرژی حرارتی مناسب تشخیص داده شده‌اند. اکسید کبالت در میان اکسیدهای مذکور به دلیل بالا بودن آنتالپی و نیز برگشت‌پذیری واکنش احیا-اکسیداسیون یک گزینه‌ی بسیار امیدوارکننده شناخته شده است. برای ذخیره انرژی حرارتی در این سیستم از اکسیدهای CoO و Co_3O_4 و امکان تبدیل آن‌ها به یکدیگر طی واکنش‌های برگشت‌پذیر احیا (۱) و اکسیداسیون (۲) زیر بهره گرفته می‌شود [۵-۱۸-۱۴]:

(۱)



(۲)

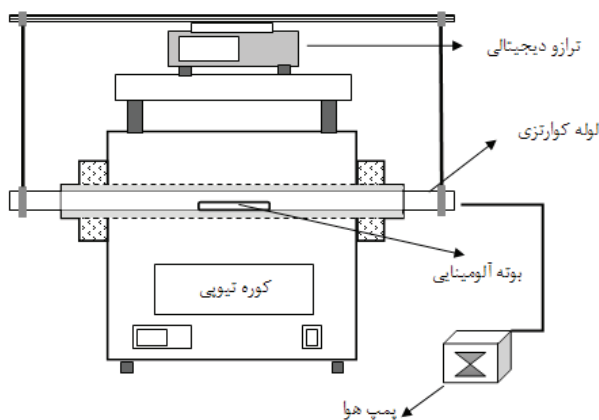


این دو اکسید در دمای تعادلی حدود 900°C به یکدیگر تبدیل می‌شوند که برای ذخیره‌سازی انرژی حرارتی خورشیدی و سیستم‌های مربوطه مناسب است زیرا سیستم‌های متمرکز کننده انرژی خورشید نیز دمایی در حدود 900 - 1000°C را فراهم می‌کنند. مشکل عمده اکسید کبالت برای ذخیره‌سازی انرژی حرارتی، کاهش قابلیت برگشت‌پذیری واکنش احیا-اکسیداسیون آن در تعداد زیاد سیکل‌های احیا و اکسیداسیون است. این امر به دلیل نقطه ذوب پایین Co_3O_4 (895°C) و در نتیجه ذوب سطحی ذرات و سینتر شدن اکسید کبالت اتفاق می‌افتد. سینتر شدن سبب درشت شدن دانه‌های پودر اکسید کبالت شده و مانع سینتیکی در مقابل ورود و خروج گاز اکسیژن به وجود می‌آورد. برای برطرف کردن این مشکل از افزودن اکسیدهای مختلف به اکسید کبالت از جمله Fe_2O_3 استفاده کرده‌اند. افزودن این اکسید تا حدودی می‌تواند از سینتر شدن دانه‌های اکسید کبالت جلوگیری کند [۲۳-۱۹].

روش آماده‌سازی از جمله آسیاکاری اجزا تشکیل‌دهنده ماده (فاز زمینه و فاز افزودنی)، نحوه مخلوط سازی و اندازه ذرات بر عملکرد ماده ذخیره‌ساز انرژی حرارتی می‌تواند مؤثر باشد. بررسی مراجع مختلف نشان داد که مطالعه اثر روش آماده‌سازی تاکنون روی پودر کامپوزیتی Co_3O_4 -15 wt.% Fe_2O_3 گزارش نشده است. بنابراین این تحقیق باهدف مطالعه تأثیر نحوه آماده‌سازی و اختلاط فازهای تشکیل‌دهنده (اکسید کبالت و اکسید آهن) بر مشخصات (مورفولوژی و ساختار فازی) و ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی پودر کامپوزیتی Co_3O_4 -15 wt.% Fe_2O_3 انجام شد.

۲. مواد و روش تحقیق

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل پودر Co_3O_4 (Merck)،



شکل ۲. شماتیک دستگاه مورد استفاده برای مطالعه رفتار احیا - اکسیداسیون در این تحقیق.

برای شناسایی فازهای نمونه‌ها، از آنالیز XRD توسط دستگاه پراش اشعه ایکس Rigaku با مدل Ultima iv و پرتو Cu- α در دمای 25°C و اندازه گام 0.02° درجه بر ثانیه در محدوده 80° - 10° Θ استفاده شد. برای تحلیل الگوهای پراش از نرم‌افزار X'Pert High Score (1.0d) بهره برده شد. مورفولوژی پودرها با میکروسکوپ الکترونی روبشی Jeol مدل JSM-840A و میکروسکوپ الکترونی QUANTA 200 مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری میانگین اندازه ذرات از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها و نرم‌افزار MIP4 برای آنالیزهای EDS-map از میکروسکوپ الکترونی TESCAN و میکروسکوپ الکترونی QUANTA 200 استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

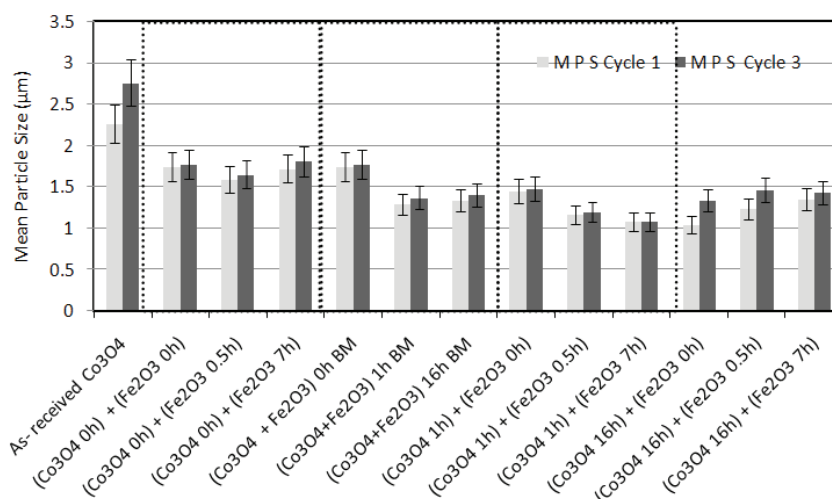
تأثیر روش آماده‌سازی بر متوسط اندازه ذرات بعد از فرایند احیا-اکسیداسیون

مقایسه کلی متوسط اندازه ذرات نمونه‌ها بعد از سیکل اول و سیکل سوم احیا - اکسیداسیون در شکل ۳ نشان می‌دهد که افزودن Fe_2O_3 به اکسید کبالت و روش آماده‌سازی نمونه‌ها در کاهش سینتر شدن ذرات بعد از فرایند احیا-اکسیداسیون مؤثر بوده است. مطابق شکل ۳، اندازه ذرات اکسید کبالت اولیه بیشترین رشد را داشته است زیرا اختلاف اندازه ذرات بعد از سیکل اول و سیکل سوم بیشتر از سایر نمونه‌ها است. ذرات نمونه مذکور بعد از سیکل اول و سیکل سوم به ترتیب به بیش از ۲ و $2/5$ میکرون رسیده است. این در حالی است که افزودن Fe_2O_3 به عنوان فاز ثانویه موجب کاهش اختلاف اندازه ذرات بعد از فرایندهای احیا-اکسیداسیون در سایر نمونه‌ها شده است. اثر مثبت افزودن اکسید آهن در کنترل رشد ذرات اکسید کبالت طی تحقیقات مختلف به اثبات رسیده است [۲۱ الی ۲۳]. تغییر در اندازه ذرات به معنی تغییر در سطح ویژه ماده و در نتیجه تغییر قابلیت واکنش‌پذیری در سیکل‌های بعدی است.

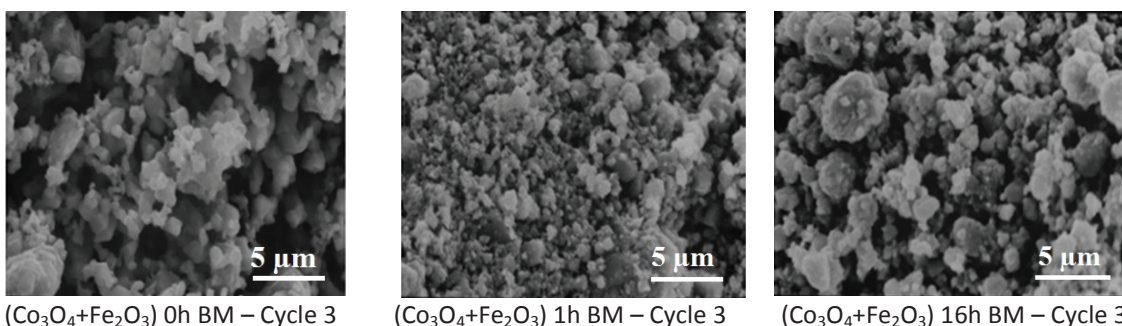
برای تهیه نمونه‌ها (۵ گرم) در همه روش‌ها (به جز روش اول)، Fe_2O_3 یا مخلوط آن‌ها با وزن مشخص داخل محفظه آسیابکاری ریخته و پس از تنظیم شرایط دستگاه آسیابکاری (سرعت چرخش ۳۰۰ rpm، نسبت گلوله به پودر ۲۰ و اتمسفر هوا)، آسیابکاری مکانیکی انجام شد. قابل ذکر است که برای جلوگیری از افزایش دمای محفظه و گلوله‌ها و تأثیر آن بر نمونه، بعد از هر ساعت آسیابکاری، ۱۵ دقیقه استراحت در نظر گرفته شد. برای آسیابکاری مکانیکی از یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای-سیاره‌ای (Restch PM 100) و محفظه‌ای از جنس فولاد کروم-نیکل (حجم ۱۵۰ میلی لیتر) و گلوله‌های فولادی ضد سایش کروم‌دار (قطر ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر) استفاده شد.

اندازه متوسط ذرات Fe_2O_3 بعد از ۰/۵ و ۷ ساعت آسیابکاری با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نرم‌افزار MIP4 به ترتیب ۶/۸ و ۵/۱ میکرون اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی (یا ظرفیت جذب و دفع اکسیژن)، دستگاهی با استفاده از یک کوره تیوبی (آذر کوره مدل TF5/ 25-1250)، لوله کوارتزی، پمپ هوا و سایر تجهیزات جانبی طراحی و ساخته شد. تصویر شماتیک دستگاه مذکور در شکل ۲ نشان داده شده است. برای انجام آزمایش، ۴ گرم از پودر کامپوزیتی تهیه‌شده، داخل قایقک آلومینایی ریخته شد و سپس در داخل لوله کوارتزی درون کوره قرار داده شد. سپس با اعمال دماهای موردنیاز به‌طور پیوسته برای فرایندهای احیا Co_3O_4 به CoO (900°C - 1100°C) و اکسیداسیون CoO به Co_3O_4 (900°C - 700°C)، آزمایش انجام و در پایان، وزن نمونه اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها با استفاده از یک ترازوی دیجیتال دو رقم اعشار ساخت شرکت AND ژاپن انجام شد. بر اساس دقت ترازو (۰/۰۱ گرم) و مقدار ماده مورد استفاده (۴ گرم) مقدار خطای اندازه‌گیری شده برای نمونه‌ها حدود ۱۰٪ در نظر گرفته شد. قابل ذکر است که تغییر وزن تئوری ماده بعد از احیا یا اکسیداسیون کامل حدود ۶/۶۴ درصد وزنی است. هر سیکل از فرایند احیا - اکسیداسیون در محدوده دمایی 700°C - 1100°C با نرخ گرمایش/سرمايش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و نرخ دمش هوا ۱/۵ لیتر بر دقیقه [۲۰ و ۱۹] انجام شد. ظرفیت جذب و دفع اکسیژن (معادل ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی) بر اساس وزن نمونه قبل و بعد از سیکل احیا - اکسیداسیون محاسبه شد.

مطابق واکنش‌های (۱) و (۲)، مقدار اکسیژن دفع شده / جذب شده کاملاً متناسب با مقدار انرژی حرارتی جذب شده / دفع شده در طی واکنش‌های احیا و اکسیداسیون است. لذا می‌توان با اندازه‌گیری مقدار اکسیژن جذب شده یا دفع شده، آن را معیاری از انرژی حرارتی آزاد شده یا جذب شده توسط ماده در نظر گرفت.



شکل ۳. متوسط اندازه ذرات پودر کامپوزیتی Co_3O_4 -15 wt. % Fe_2O_3 ، تهیه‌شده با روش‌های مختلف بعد از سیکل اول و سیکل سوم فرایند احیا-اکسیداسیون.



(Co₃O₄+Fe₂O₃) 0h BM – Cycle 3

(Co₃O₄+Fe₂O₃) 1h BM – Cycle 3

(Co₃O₄+Fe₂O₃) 16h BM – Cycle 3

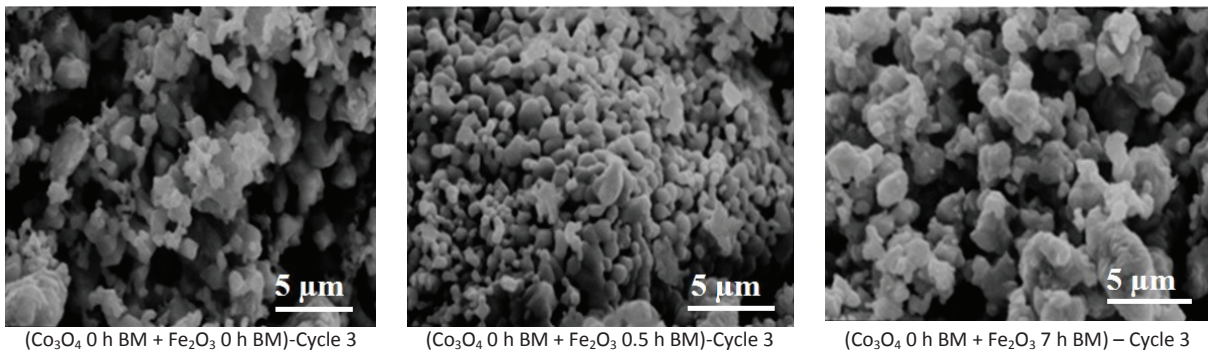
شکل ۴. تصاویر SEM از نمونه تهیه‌شده از آسیاکاری هم‌زمان اکسید کبالت و اکسید آهن بعد از سیکل سوم.

به‌طور کلی به نظر می‌رسد که نمونه‌هایی که اکسید کبالت آن‌ها به مدت ۱ ساعت تحت آسیاکاری قرار گرفته‌اند، نسبت به نمونه‌هایی که اکسید کبالت آن‌ها به مدت ۰، ۱۶ و ۷ ساعت تحت آسیاکاری قرار گرفته‌اند، دارای اندازه ذرات کمتری بعد از فرایند احیا-اکسیداسیون هستند. طبق مطالعات نکوکار و همکاران [۲۱ و ۲۲] و حسوند و همکاران [۲۴ و ۲۵] افزایش زمان آسیاکاری اکسید کبالت موجب افزایش اندازه ذرات اکسید کبالت بعد از فرایند احیا-اکسیداسیون می‌شود. آن‌ها دلیل این امر را افزایش سطح ویژه و انرژی ذخیره‌شده در ماده در آسیاکاری طولانی‌مدت و در نتیجه تسهیل سینتر شدن ذرات ذکر کرده‌اند.

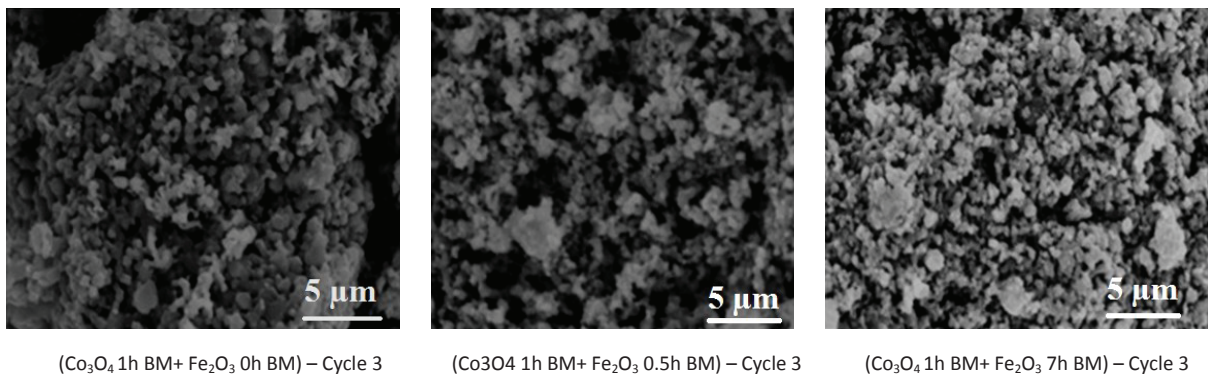
تأثیر روش آماده‌سازی بر مورفولوژی ذرات

اثر آسیاکاری هم‌زمان مخلوط اکسید کبالت و اکسید آهن
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های تهیه‌شده به روش آسیاکاری هم‌زمان مخلوط اکسید کبالت و اکسید آهن را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت ۰، ۱ و ۱۶ ساعت نشان می‌دهد که نمونه آسیاکاری شده به مدت ۱ ساعت، اندازه ذرات ریزتر و سینتر شدن کمتری نسبت به سایر نمونه‌های این گروه بعد از سیکل سوم

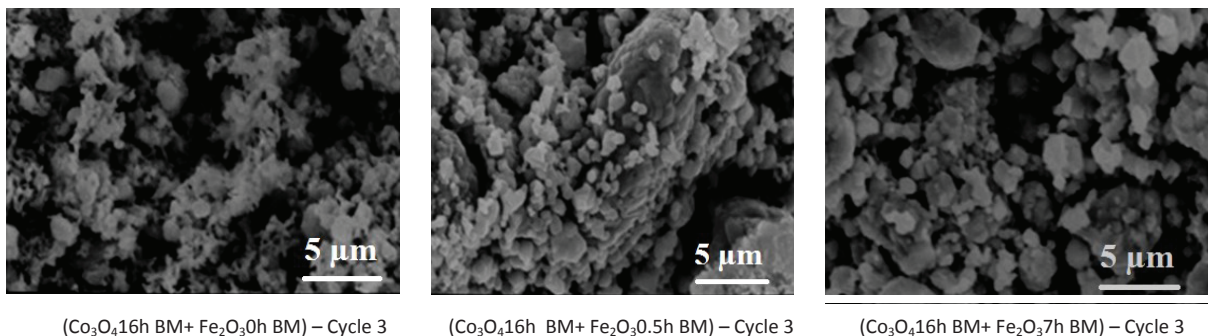
هم‌چنین مطابق شکل ۳، در نمونه‌هایی که اکسید کبالت در آن‌ها تحت عملیات آسیاکاری قرار نگرفته است (Co_3O_4 0h)، افزایش زمان آسیاکاری فاز ثانویه از ۰ به ۰/۵ و ۷ ساعت، تأثیر محسوسی در اندازه ذرات نمونه‌ها بعد از فرایندهای احیا-اکسیداسیون نداشته است. این در حالی است که زمان آسیاکاری فاز ثانویه در نمونه‌هایی که اکسید کبالت آن‌ها به مدت ۱ ساعت آسیاکاری شده است، اندازه ذرات کمتری را بعد از فرایند احیا-اکسیداسیون نتیجه داده است. هم‌چنین، زمان آسیاکاری فاز ثانویه در نمونه‌هایی که اکسید کبالت آن‌ها به مدت ۱۶ ساعت آسیاکاری شده است، اندکی موجب افزایش اندازه متوسط ذرات بعد از فرایند احیا-اکسیداسیون شده است. قابل ذکر است که نمونه‌های مذکور اختلاف اندازه ذرات بیشتری در سیکل اول و سیکل سوم نسبت به سایر روش‌های آماده‌سازی دارند. به‌عبارتی دیگر آسیاکاری ۱۶ ساعت فاز زمینه موجب افزایش بیشتر اندازه ذرات در سیکل‌های بالاتر شده است. دلایل تفاوت در رفتار نمونه‌ها به‌اندازه ذرات مواد اولیه، زمان آسیاکاری و نیز نحوه پخش فاز ثانویه در زمینه اکسید کبالت بستگی دارد که در بخش‌های بعدی با جزئیات بیشتری مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل ۵. تصاویر SEM از نمونه تهیه شده از اکسید کبالت اولیه بعد از سیکل سوم.



شکل ۶. تصاویر SEM از نمونه تهیه شده از اکسید کبالت آسیا کاری شده به مدت ۱ ساعت بعد از سیکل سوم.



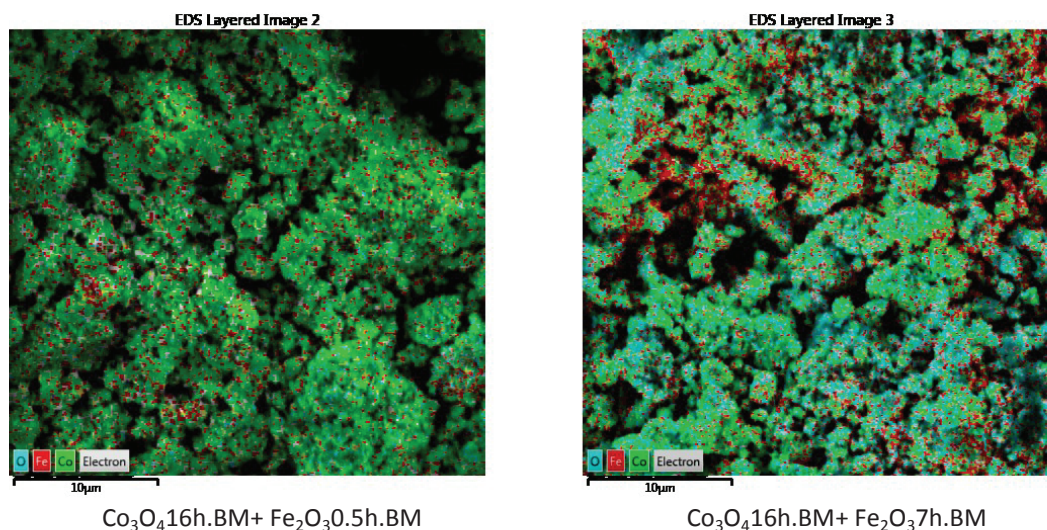
شکل ۷. تصاویر SEM از نمونه تهیه شده از اکسید کبالت آسیا کاری شده به مدت ۱۶ ساعت بعد از سیکل سوم.

سوم دارد. دلیل این امر را می توان به آگلومراسیون کم ذرات در حین آسیاکاری کوتاه مدت و نیز سینتر شدن کمتر ذرات مذکور پس از سیکل های احیا و اکسیداسیون نسبت داد [۲۱ و ۲۲]. طبق این تصاویر، سینتر شدن در نمونه مخلوط آسیاکاری نشده بیش از سایر نمونه ها مشهود است. دلیل این امر به احتمال زیاد اندازه ذرات درشت اولیه و پخش نامناسب ذرات اکسید آهن در زمینه اکسید کبالت اولیه است.

۱ و ۱۶ ساعت را نشان می دهد. مقایسه این تصاویر نشان می دهد که نمونه هایی که از اکسید کبالت آسیاکاری شده به مدت ۱ ساعت تهیه شده اند، دارای اندازه ذرات کوچک تری (سینتر شدن کمتر) هستند. در مورد اثر آسیاکاری فاز ثانویه نیز می توان گفت به طور کلی افزایش زمان آسیاکاری فاز ثانویه در زمان آسیاکاری فاز زمینه به مدت ۱ ساعت، اثر مثبت بر کاهش سینتر شدن و کاهش رشد ذرات دارد در حالی که افزایش زمان آسیاکاری فاز ثانویه در زمان های آسیاکاری فاز زمینه به مدت ۱۶ ساعت، اثر منفی در کاهش سینتر شدن و کاهش رشد ذرات داشته است. البته باید به تأثیر آگلومراسیون ذرات در زمان های طولانی آسیاکاری نیز توجه کرد که عاملی برای افزایش ذرات نمونه محسوب می شود. مقایسه نتایج

اثر زمان آسیا کاری Fe_2O_3 و زمان آسیا کاری Co_3O_4 بر مورفولوژی ذرات

شکل ۵، ۶ و ۷ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های تهیه شده از اکسید کبالت آسیاکاری شده به مدت ۰،



شکل ۸. تصاویر EDS-map نمونه‌های Co_3O_4 16h.BM+ Fe_2O_3 0.5h.BM و Co_3O_4 16h.BM+ Fe_2O_3 7h.BM.

تهیه شده است. در تصویر EDS-map (شکل ۸) نمونه Co_3O_4 16h.BM+ Fe_2O_3 7h.BM، تمرکز ذرات اکسید آهن (نقاط قرمز رنگ) در برخی نقاط نمونه بیشتر است. این احتمال می‌رود که زمان آسیاکاری بیشتر فاز زمینه و فاز ثانویه موجب افزایش واکنش پذیری این دو فاز و موجب تشکیل فاز اسپینل در حین فرایندهای احیا-اکسیداسیون شده باشد. این فاز اسپینل که غنی از اکسید آهن است، در تصاویر EDS-map به صورت نقاطی متمرکز از اکسید آهن دیده می‌شوند. تشکیل فاز اسپینل به صورت ذرات متمرکز در حین فرایند احیا-اکسیداسیون توسط نکوکار و همکاران [۲۱]، حسن وند و همکاران [۲۵ و ۲۴] و تینا بلاک [۱۹] نیز گزارش شده است. با این تحلیل، از تصاویر شکل ۸ کاملاً مشخص است که نمونه‌های حاوی اکسید آهن ۷ ساعت آسیاکاری شده دارای نقاط غنی از آهن بیشتری نسبت به نمونه تهیه شده از اکسید آهن ۰/۵ آسیاکاری شده هستند.

شکل ۹ تصویر EDS-map نمونه Co_3O_4 1h.BM+ Fe_2O_3 7h.BM را نشان می‌دهد. مشخص است که ذرات اکسید آهن در فاز زمینه به طور مطلوب پخش شده‌اند و نشانه کمتری از تمرکز ذرات اکسید آهن دیده می‌شود. مقایسه شکل ۸ و شکل ۹ نشان می‌دهد که افزایش آسیاکاری فاز زمینه موجب تمرکز بیشتر ذرات اکسید آهن یا به عبارتی تشکیل بیشتر فاز اسپینل می‌شود. دلیل این پدیده را به افزایش واکنش پذیری فاز زمینه و فاز ثانویه با افزایش زمان آسیاکاری می‌توان نسبت داد. به احتمال زیاد با افزایش زمان آسیاکاری فاز زمینه و ایجاد عیوب ساختاری، نفوذ اتم‌های آهن به ساختار اکسید کبالت افزایش و تشکیل فاز اسپینل تسهیل می‌شود.

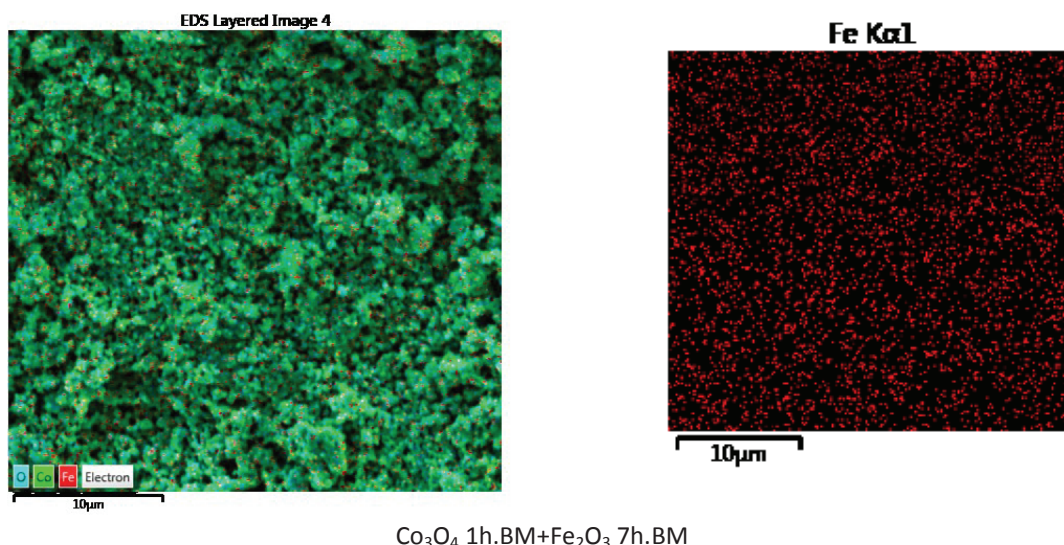
شکل ۱۰ تصویر EDS-map نمونه‌های تهیه شده به روش آسیاکاری مخلوط Co_3O_4 و Fe_2O_3 را در زمان‌های ۰، ۱ و

نشان می‌دهد که زمان بیشتر آسیاکاری فاز ثانویه با زمان کمتر آسیاکاری فاز زمینه برای کاهش رشد ذرات مطلوب تر است. مطابق شکل ۵، در نمونه‌ای که فاز زمینه آن آسیاکاری نشده است، افزایش زمان آسیاکاری فاز ثانویه موجب افزایش سینتر شدن ذرات شده است. به احتمال زیاد، انرژی ذخیره شده در فاز ثانویه در اثر آسیاکاری و آزاد شدن آن در حین فرایند احیا-اکسیداسیون، خود موجب تسهیل فرایند سینتر شدن ذرات ماده شده است. همچنین اندازه ذرات اولیه درشت تر (چون آسیاکاری نشده است) و عدم پخش یکنواخت فاز ثانویه نیز می‌تواند دلیل این امر باشد. علاوه بر این، افزایش سطح آزاد ذرات فاز ثانویه در اثر آسیاکاری و در نتیجه افزایش فصل مشترک ذرات نیز می‌تواند دلیل افزایش سینتر شدن ذرات با یکدیگر باشد.

طبق تحقیقات [۲۱-۲۳] افزایش زمان آسیاکاری فاز زمینه به دلیل افزایش سطح ویژه ذرات به شدت موجب افزایش سینتر شدن ذرات اکسید کبالت در فرایندهای احیا-اکسیداسیون می‌شود. از این رو، اگرچه افزودن اکسید آهن از سینتر شدن ذرات تا حدودی جلوگیری کرده است ولی افزودن اکسید آهن در زمان‌های آسیاکاری کمتر فاز زمینه بسیار مؤثرتر عمل می‌کند. به احتمال زیاد به دلیل افزایش سطح ویژه ذرات اکسید کبالت با افزایش زمان آسیاکاری، ذرات اکسید آهن امکان پوشاندن بیشتر ذرات اکسید کبالت و جلوگیری از سینتر شدن آن‌ها را ندارند.

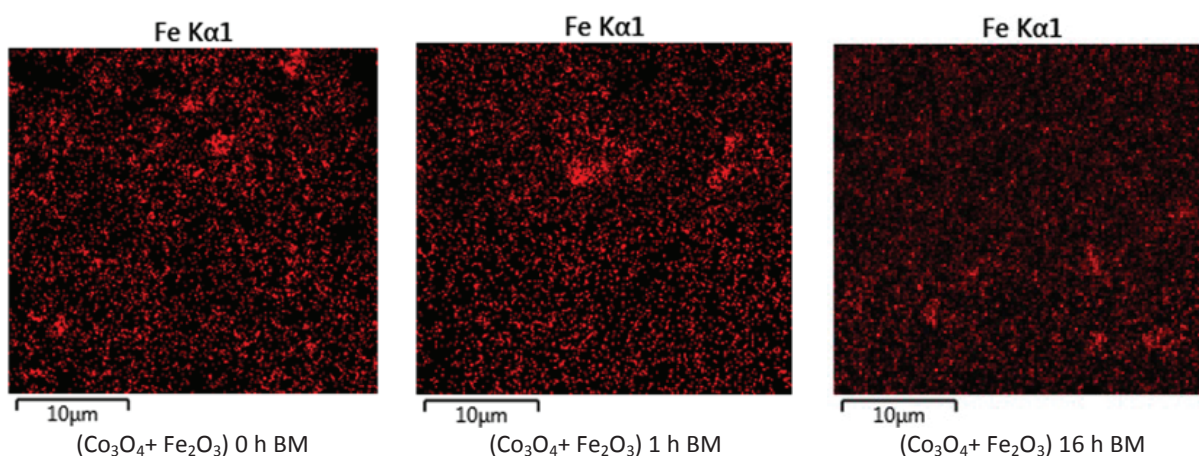
مطالعه اثر روش آماده سازی بر پخش ذرات Fe_2O_3 در زمینه اکسید کبالت

شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰ تصاویر EDS-map برخی از نمونه‌های آماده شده به روش‌های مختلف را نشان می‌دهد. این تصاویر به منظور مطالعه نحوه پخش ذرات فاز ثانویه



Co₃O₄ 1h.BM+Fe₂O₃ 7h.BM

شکل ۹. تصاویر EDS-map نمونه Co₃O₄ 1h.BM+Fe₂O₃ 7h.BM.



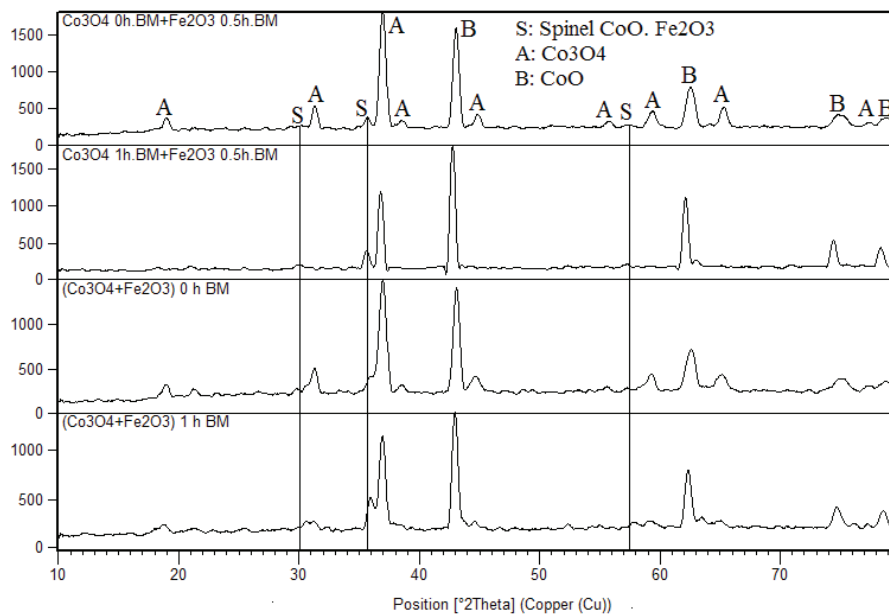
شکل ۱۰. تصاویر EDS-map نمونه‌های (Co₃O₄+ Fe₂O₃) 0 h BM ، (Co₃O₄+ Fe₂O₃) 1 h BM و (Co₃O₄+ Fe₂O₃) 16 h BM.

شد. همان‌طوری که قبلاً اشاره شد، افزایش زمان آسیاکاری موجب افزایش تشکیل فاز اسپینل می‌شود. این فاز اثری دوسویه روی ماده دارد. از یک‌طرف موجب کاهش ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی می‌شود زیرا این فاز در دمای کاری قابلیت تجزیه شدن ندارد و از طرفی به دلیل نقطه ذوب بالا موجب جلوگیری از سینتر شدن ذرات می‌شود. بسته به مقدار فاز اسپینل تشکیل‌شده و چگونگی پخش آن در فاز زمینه، برآیند این دو اثر می‌تواند اثر منفی یا مثبت بر میزان ظرفیت و سینتیک جذب و دفع اکسیژن در نمونه داشته باشد. مطابق شکل ۱۱، در الگوی پراش نمونه (Co₃O₄+ Fe₂O₃) 1 h BM، فاز اسپینل دارای شدت بیشتری نسبت به نمونه (Co₃O₄+ Fe₂O₃) 0 h BM است. به همین دلیل طبق شکل ۱۲، ظرفیت ذخیره نمونه اول کمتر از نمونه دوم است. در مورد نمونه‌های Co₃O₄ 1h.BM+Fe₂O₃ 0.5 h.BM و

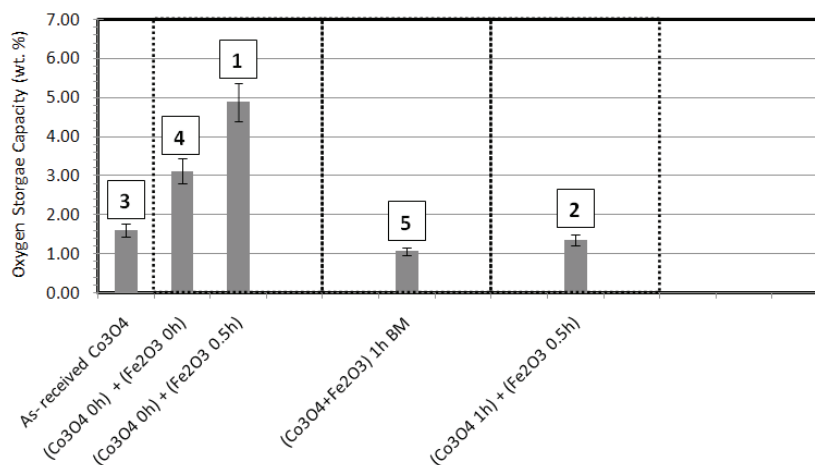
۱۶ ساعت نشان می‌دهد. طبق این تصاویر، میزان پخش فاز ثانویه در همه نمونه‌ها تقریباً باهم یکسان هستند و تمرکز ذرات آهن در همه نمونه‌ها دیده می‌شود که به احتمال زیاد فاز اسپینل است. بنابراین افزایش زمان آسیاکاری مخلوط، تأثیر قابل توجهی در نحوه پخش فاز ثانویه نداشته است. وجود فاز اسپینل در الگوهای پراش این نمونه‌ها که در بخش بعد ارائه شده است، به اثبات رسیده است. بدیهی است که آسیاکاری هم‌زمان دو اکسید در کنار هم موجب افزایش سطح تماس آن‌ها شده و تشکیل فاز اسپینل را تسهیل می‌کند.

مطالعه آنالیز فازی برخی از نمونه‌ها

شکل ۱۱، الگوهای پراش اشعه ایکس برخی از نمونه‌ها را بعد از سیکل سوم نشان می‌دهد. این مطالعه به منظور آشکار شدن تأثیر روش مورد استفاده بر تشکیل فاز اسپینل انجام



شکل ۱۱. الگوهای پراش اشعه ایکس برخی از نمونه‌های پودر کامپوزیتی Co_3O_4 -15 wt.% Fe_2O_3



شکل ۱۲. درصد ظرفیت ذخیره اکسیژن (معادل ذخیره انرژی حرارتی) برخی از نمونه‌ها بعد از سیکل سوم احیا-اکسیداسیون.

در سیکل اول تشکیل می‌شود ولی در واکنش اکسیداسیون مجدد، همه آن مجدد به Co_3O_4 تبدیل نمی‌شود (مشکل سینتیکی واکنش اکسیداسیون مجدد که در بخش مقدمه به آن اشاره شده است) و این مقدار در سیکل‌های بعدی اضافه و بیشتر می‌شود. به همین دلیل است که پیک CoO در الگوهای پراش بعد از سیکل سوم کاملاً نمایان است.

تأثیر روش آماده‌سازی بر درصد ظرفیت ذخیره اکسیژن (معادل ذخیره انرژی حرارتی)

شکل ۱۲، تأثیر نوع روش آماده‌سازی بر ظرفیت ذخیره اکسیژن برخی از نمونه‌ها را بعد از سیکل سوم نشان می‌دهد. طبق این شکل، نوع روش آماده‌سازی تأثیر قابل توجهی بر

Co_3O_4 0 h.BM+ Fe_2O_3 0.5 h.BM نیز بحث مشابهی مطرح است. طبق این الگوها، نمونه‌هایی که دارای فاز اسپینل بیشتری هستند، دارای فاز Co_3O_4 آزاد کمتری می‌باشند. این بدین معنی است آسیاکاری موجب افزایش واکنش‌پذیری ماده و در نتیجه تشکیل فاز اسپینل در هر یک از روش‌های مورد استفاده می‌شود.

قابل ذکر است که در طی واکنش‌های احیا و اکسیداسیون همه اکسید آهن به فاز اسپینل تبدیل نمی‌شود، بلکه مقداری از آن تبدیل و مقداری نیز به صورت آزاد باقی می‌ماند ولی چون مقدار اکسید آهن باقی‌مانده کم است لذا پیک‌های آن قابل تشخیص در الگوهای پراش نیست. برخلاف انتظار، پیک‌های مربوط به CoO در الگوهای پراش دیده می‌شود. در حقیقت CoO فازی است که در طی واکنش احیا Co_3O_4

فاز ثانویه موجب افزایش ظرفیت ذخیره ماده نسبت به اکسید کبالت اولیه می‌شود.

۴- اندازه ذرات کوچک‌تر ماده لزوماً همسو با ظرفیت ذخیره اکسیژن بیشتر در ماده نیست، این بدان معنی است که اثر منفی سایر عوامل مانند تشکیل فاز اسپینل می‌توانند بر اثر مثبت اندازه ذرات کوچک‌تر غلبه و برآیند ظرفیت ذخیره‌سازی ماده را کاهش دهند.

۵- از نظر ذخیره‌سازی انرژی حرارتی، نمونه‌های تهیه‌شده به روش ب، یعنی آسیاکاری جداگانه اکسید کبالت و اکسید آهن و سپس مخلوط سازی آن‌ها، دارای عملکرد بهتری بودند زیرا هم اندازه ذرات کمتر و هم تشکیل کمتر فاز اسپینل در آن‌ها قابل‌دستیابی بود.

۶- زمان بیشتر آسیاکاری فاز ثانویه (Fe_2O_3) با زمان کمتر آسیاکاری فاز زمینه در روش ب، برای کاهش اندازه ذرات مطلوب‌تر است.

References:

- [1] Silakhori, M., Jafarian, M., Arjomandi, M., Nathan, G. J. Thermogravimetric analysis of Cu, Mn, Co, and Pb oxides for thermochemical energy storage, *Journal of Energy storage*, 2019; 23:138-147.
- [2] Wu, S., Zhou, C., Doroodchi, E., Moghtaderi, B. Thermodynamic analysis of a novel hybrid thermochemical-compressed air energy storage system powered by wind, solar and/or off-peak electricity, *Energy Conversion and Management*, 2019; 180:1268-1280.
- [3] Bohm, H., Lindorfer, J. Techno-economic assessment of seasonal heat storage in district heating with thermochemical materials, *Energy*, 2019; 179: 1246-1264.
- [4] Yan, T., Wang, C. Y., Li, D. Performance analysis of a solid-gas thermochemical composite sorption system for thermal energy storage and energy upgrade, *Applied Thermal Engineering*, 2019; 150: 512-521.
- [5] Andre, L., Abanades, S., Cassayre, L., High-temperature thermochemical energy storage based on redox reactions using Co-Fe and Mn-Fe mixed metal oxides, *Journal of Solid State Chemistry*, 2017; 253: 6-14.
- [6] Abedin, A. H. and Rosen, M. A. A critical review of thermochemical energy storagesystems. *The Open Renewable Energy Journal*, 2011; 4: 42-46.
- [7] Pardo, P., Deydier, A., Anxionnaz-Minvielle, Z., Rougé, S., Cabassud, M., Cognet, P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014; 32:591-610.
- [8] Aydin, D., Casey, S. P., Riffat, S. The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015; 41:356-367.
- [9] Agrafiotis, C., Roeb, M., Schmucher, M., Sattler, C. Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat: Part 2. *Solar Energy* 2015; 114: 440-458.
- [10] Siegel, N. P. Thermal energy storage for solar power production. *Wires Energy and Environment*, 2012; 1:119-131.

ظرفیت نمونه‌ها داشته است. با تطبیق داده‌های شکل ۱ با شکل ۱۲ و نیز تطبیق داده‌های شکل ۱۱ با شکل ۱۲ می‌توان نتایج زیر را به دست آورد:

- اندازه ذرات کوچک‌تر ماده لزوماً همسو با ظرفیت ذخیره اکسیژن بیشتر در ماده نیست. این بدان معنی است که در شرایط حاکم بر این تحقیق عوامل دیگری نیز به‌جز اندازه ذرات در کاهش ظرفیت ذخیره نمونه‌ها می‌تواند نقش داشته باشند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به تشکیل فاز اسپینل اشاره کرد؛

- نمونه‌هایی که در آن‌ها شدت پیک اسپینل شدیدتر است یا به عبارتی مقدار فاز اسپینل بیشتری دارند، ظرفیت ذخیره اکسیژن کمتری دارند (مقایسه نمونه ۱ با نمونه ۲). این بدان معنی است که تشکیل فاز اسپینل اثر معکوس روی ظرفیت ذخیره اکسیژن در نمونه‌ها دارد. همان‌طوری که قبلاً نیز اشاره شد، فاز اسپینل در دماهای مورد استفاده برای فرایندهای احیا-اکسیداسیون قابلیت تجزیه ندارد و بنابراین ماده بخشی از ظرفیت جذب و دفع اکسیژن خود را با تشکیل فاز اسپینل از دست می‌دهد؛

- افزودن اکسید آهن به‌عنوان فاز ثانویه موجب افزایش ظرفیت ذخیره ماده نسبت به اکسید کبالت اولیه می‌شود (مقایسه نمونه ۳ با نمونه ۱ و ۴). به‌احتمال زیاد در این حالت فاز اسپینل در حد مطلوب و کم تشکیل و همراه اکسید آهن آزاد موجب جلوگیری از رشد ذرات اکسید کبالت شده است؛

- کاهش اندازه ذرات فاز ثانویه اثر مثبت روی ظرفیت ذخیره ماده دارد (مقایسه نمونه ۱ با نمونه ۴). به نظر می‌رسد که کاهش اندازه ذرات فاز ثانویه موجب تشکیل فاز اسپینل در حد مطلوب و پخش یکنواخت‌تر آن و ذرات فاز ثانویه در زمینه اکسید کبالت می‌شود و لذا اثر آن بیشتر نمایان می‌شود.

- آسیاکاری مواد اولیه موجب کاهش ظرفیت ذخیره در ماده می‌شود (مقایسه نمونه ۴ با نمونه ۵) زیرا آسیاکاری مواد اولیه موجب تشدید تشکیل فاز اسپینل می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

از انجام تحقیق حاضر، نتایج زیر حاصل شد:

- ۱- روش آماده‌سازی تأثیر محسوسی بر اندازه ذرات ماده و ظرفیت ذخیره اکسیژن (معادل ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی) داشت.
- ۲- در کلیه نمونه‌ها اندازه متوسط ذرات بعد از سیکل سوم نسبت به سیکل اول افزایش یافت اگرچه مقدار این افزایش بسته به مشخصات فاز ثانویه و روش آماده‌سازی متفاوت بود.
- ۳- افزودن اکسید آهن و نیز کاهش اندازه ذرات آن به‌عنوان

- [11] Kuravi, S., Trahan, J., Goswami, Y., Rahman, M. M., Stefanakos, E. K. Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2013; 39:285-319.
- [12] Mahlia, T. M. I., Saktisahdan, T. J., Jannifar, A., Hasan, M. H., Matseelar, H. S. C. A review of available methods and development on energy storage; technology update. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014; 33:532-454.
- [13] Andre, L., Abanades, S., Flamant, G. Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016; 64:703-715.
- [14] Carrillo, A. J., Moya, J., Bayon, A., Jana, P., Oshea, V. A., Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides. *Solar Energy & Solar Cells*, 2014; 123:47-57.
- [15] U.S. Department of Energy. Thermochemical heat storage for concentrated solar power. General atomic project, 2011; GA-C27137.
- [16] Muroyama, A. P., Schrader, A. J., Loutzenhiser, P. G. Solar electricity via an Air Brayton cycle with an integrated two-step thermochemical cycle for heat storage based on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ redox reactions II: Kinetic analyses. *Solar Energy*, 2015; 122:409-418.
- [17] Singh, A., Tescari, S., Lantin, G., Agrafiotis, C., Roeb, M., Sattler, C. Solar thermochemical heat storage via the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ looping cycle: Storage reactor modelling and experimental validation. *Solar Energy*, 2017; 144:453-465.
- [18] Yan, T., Wang, R. Z., Li, T. X., Wang, L. W., Fred, I. T. A review of promising candidate reactions for chemical heat storage. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015; 43:13-31.
- [19] Block, T., Knoblauch, N., Schmucker, M. The cobalt-oxide/iron-oxide binary system for use as high temperature thermochemical energy storage material. *Thermochemical Acta*, 2014; 577:25-32.
- [20] Zhang, H.L., Baeyens, J., Degreè, J., Cacères, G. Concentrated solar power plants: review and design methodology. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013; 22:466-81.
- [21] Nekokar, N., Pourabdoli, M., GhaderiHamidi, A. Effects of Fe_2O_3 addition and mechanical activation on thermochemical heat storage properties of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ system. *Journal of Particle Science and Technology*, 2018; 4:13-22.
- [22] Nekokar, N., Pourabdoli, M., GhaderiHamidi, A. Effect of mechanical activation on thermal energy storage of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ system. *Advanced powder Technology*, 2017; 2(29):333-340.
- [23] Nekokar, N., Pourabdoli, M. Isothermal redox kinetics of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite as a thermochemical heat storage material. *International Journal of Engineering*, 2019; 32 (8), 1200-1209.
- [24] Hasanvand, A., Pourabdoli, M., GhaderiHamidi, A., Thermochemical heat storage properties of mechanical activated $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Y}_2\text{O}_3$ Composite powders. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 2020, In press.
- [25] Hasanvand, A., Pourabdoli, M., Theoretical thermodynamics and practical studies of oxygen desorption from $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Y}_2\text{O}_3$ Composites. *Journal of Particle Science and Technology*, 2019, 5 (1):20-30.