



مطالعه اثر روش سنتز پودر کامپوزیتی $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ بر مشخصات و ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی آن

مریم دلاوری¹، مهدی پورعبدلی^{2*}، حدیثه حسینی منفرد³

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان

2- استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان

3- دانشجوی کارشناسی، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان

* همدان، صندوق پستی 65155-579، mpourabdoli@hut.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

در تحقیق حاضر، پودر کامپوزیتی $\text{Co}_3\text{O}_4 - 5\text{wt. \% Al}_2\text{O}_3$ به دو روش آسیاکاری همزمان مخلوط اکسیدها و آسیاکاری جداگانه اکسید کبالت و اکسید آلومینیوم و سپس مخلوط کردن آنها تهیه و ماده حاصل از نظر سینترشدن ذرات، اندازه متوسط ذرات، نحوه پخش ذرات اکسید آلومینیوم در فاز زمینه اکسید کبالت و رفتار احیا-اکسیداسیون آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Fe-SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS-map) و گرما وزن سنجی (TGA) بررسی شد. نتایج نشان داد که به طور کلی نمونه-های تهیه شده به روش آسیاکاری همزمان مخلوط اکسیدها در زمان کوتاه (کمتر از یک ساعت آسیاکاری)، ظرفیت ذخیره انرژی بالایی (معادل حدود 2 درصد وزنی ذخیره اکسیژن) نسبت به نمونه‌های تهیه شده در زمان کوتاه با استفاده از روش دوم (1-1.5 درصد وزنی ذخیره اکسیژن) دارند. این در حالی بود که نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های طولانی‌تر (16 ساعت آسیاکاری) با روش دوم دارای ظرفیت ذخیره بالایی (معادل 2-6 درصد وزنی ذخیره اکسیژن) نسبت به نمونه‌های تهیه شده با روش اول (حدود 2 درصد وزنی ذخیره اکسیژن) در زمان طولانی مدت آسیاکاری هستند. در بین نمونه‌های تهیه شده به روش دوم نیز نمونه‌هایی که فاز اکسید کبالت در آنها به مدت 16 ساعت آسیاکاری شده بودند رفتار احیا - اکسیداسیون بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان دادند. همچنین مشخص شد که کاهش اندازه ذرات پودر کامپوزیتی الزاما هم جهت با بهبود ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی نیست.

دریافت: 1398/07/28

پذیرش: 1399/06/25

کلیدواژگان:

ذخیره انرژی حرارتی

اکسید کبالت

اکسید آلومینیوم

آسیاکاری مکانیکی

Study of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Powder Synthesis Method on Specification and Thermal Energy Storage Capacity

Maryam Delavari, Mehdi Pourabdoli*, Hadiseh Hosseini Monfared

Department of Metallurgy and Materials, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran

* P.O.B. 65155-579, Hamedan, Iran, mpourabdoli@hut.ac.ir

Keywords

Thermal energy storage
Cobalt oxide
Aluminum oxide
Mechanical milling

Abstract

In this research, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}5\text{ wt. \% Al}_2\text{O}_3$ composite was prepared by two different methods including milling of oxide mixtures (first method) and mixing of pre-milled cobalt oxide and iron oxide (second method). Then, particle morphology, average particle size, Al_2O_3 distribution, and thermal energy storage capacity were investigated by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) methods. The results showed that samples prepared by first method during short milling time (less than one hour), generally showed better energy storage capacity (equivalent to 2 wt. % of O_2 storage) than the samples prepared by second method in the short milling time (equivalent to 1-1.5 wt. % of O_2 storage). It was while that samples prepared in long milling time (16 h) by second method had higher energy storage capacity (equivalent to 2-6 wt. % of O_2 storage) than samples prepared by first method (equivalent to 2 wt. % of O_2 storage) in similar ball milling time. Among the samples prepared by second method, the samples prepared by 16-h milled cobalt oxide showed better redox behavior than the other samples. It was also found that reducing the particle size of the composite powder (reducing the diffusion distance of oxygen atoms) is not necessarily accompanied by improved thermal energy storage capacity.

1- مقدمه

و ایجاد تکنولوژی‌های جدیدتری برای تولید انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر است [2 و 1]. یکی از روشهایی که می‌تواند جایگزین سوخت‌های فسیلی برای تولید انرژی شود، استفاده از تکنولوژی ذخیره سازی انرژی حرارتی خورشیدی است [3]. سیستم ذخیره سازی حرارت به صورت ترموشیمیایی

استفاده از سوخت‌های فسیلی سبب انتشار گازهای آلاینده و گلخانه‌ای شده و تغییرات آب و هوایی گسترده‌ای از جمله گرم شدن کره زمین و آلودگی هوا را سبب شده است. این موضوع بیان‌گر نیاز به تغییر در سیستم‌های تولید انرژی

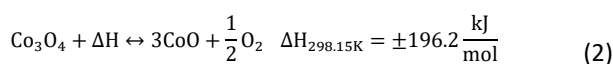
Please cite this article using:

Delavari, M., Pourabdoli, M., and Hosseini Monfared, H., "Study of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Powder Synthesis Method on Specification and Thermal Energy Storage Capacity", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 7, No. 4, pp. 1137-1144, 2021.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

مزایای قابل توجهی در مقایسه با سایر روش‌های ذخیره سازی حرارت دارد. این روش دارای ویژگی‌هایی از قبیل چگالی بالای ذخیره‌سازی انرژی، ذخیره سازی حرارت در دمای اتاق و نگهداری آن برای زمان‌های طولانی است [5] و [4]. در ذخیره انرژی حرارتی به صورت ترموشیمیایی از یک واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر استفاده می‌شود که در آن انرژی حرارتی به صورت شیمیایی در یک ماده به واسطه یک واکنش احیا یا اکسیداسیون ذخیره یا آزاد می‌شود. این عملیات توسط یک واکنش گاز-جامد که قادر به انجام واکنش‌های رفت و برگشت (احیا و اکسیداسیون) است، امکان‌پذیر می‌گردد [6]. واکنش 1 و 2 نمونه‌ای از این واکنش‌ها را نشان می‌دهد:

در واکنش‌های فوق، ماده C (Co₃O₄) با جذب انرژی حرارتی، به دو ماده A (CoO) و B (O₂) تبدیل می‌شود. مقدار گرمایی که در حین تولید مجدد C آزاد می‌شود نشان دهنده ظرفیت سیستم است. عوامل تاثیرگذار در انتخاب یک ماده مناسب (مثلاً اکسیدهای فلزی) به منظور ذخیره انرژی حرارتی به صورت ترموشیمیایی از طریق سیکل‌های اکسیداسیون-احیا وجود عبارتند از: شرایط ترمودینامیکی، قیمت مواد، ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی حرارتی، سینتیک واکنش، سمی بودن ماده و رفتار مواد در حین سیکل‌های احیا و اکسیداسیون [7-9]. Co₃O₄ برای ذخیره انرژی حرارتی به صورت شیمیایی، یک گزینه‌ی بسیار امیدوارکننده به علت بالا بودن آنتالپی و نیز برگشت-پذیری واکنش احیا-اکسیداسیون است. اگر چه اکسیداسیون مجدد ماده در سیکل‌های با تعداد زیاد به دلیل سینتر شدن ماده و مشکل سینتیکی نفوذ اکسیژن بسیار آهسته و در مواردی به طور کامل متوقف می‌شود. اکسیدهای Co₃O₄ و CoO در دمای تعادلی حدود 900 °C به یکدیگر تبدیل می‌شوند که برای ذخیره سازی انرژی حرارتی خورشیدی و سیستم‌های مربوطه مناسب است. سیستم‌های متمرکز کننده انرژی خورشید دمای در حدود 900-1000 °C را فراهم می‌کنند [10, 11]. با توجه به مطالعات انجام شده طی واکنش اکسیداسیون (واکنش 1)، تمامی ذرات CoO بطور کامل به Co₃O₄ تبدیل نمی‌شوند که این امر به دلیل کاهش سرعت واکنش در اثر تشکیل لایه‌های اکسیدی Co₃O₄ به عنوان مانع برای ادامه واکنش اکسیداسیون مجدد است [12, 13]. بنابراین، استفاده از اکسیدکبالت جهت ذخیره‌سازی انرژی حرارتی نیازمند به تحقیق و مطالعه بیشتری است. برای همین، جهت جلوگیری از سینتر شدن ذرات و کاهش ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی در اکسیدکبالت و نیز کاهش ضخامت لایه‌های Co₃O₄ (مانع نفوذ اکسیژن هستند)، از روش‌هایی مانند آسیاکاری مکانیکی [14] و افزودن فاز ثانویه Fe₂O₃ [10, 13] و Al₂O₃ [15, 16] و نیز بهره برده‌اند. اولین بار Hutching و همکاران [11] ذخیره انرژی حرارتی در اکسیدهای کبالت (CoO و Co₃O₄) را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که اکسیدهای کبالت دارای ظرفیت مناسب برای ذخیره انرژی حرارتی هستند. در سال 2011، یک تیم تحقیقاتی در وزارت انرژی آمریکا [8] رفتار اکسیدهای مختلف را از نقطه نظر ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی بررسی کردند. نتایج بررسی‌های گروه مذکور نشان داد که از میان بسیاری از اکسیدها، Co₃O₄ دارای ظرفیت مناسب برای ذخیره انرژی حرارتی است و عیب عمده آن، سینتیک ضعیف



نسبت به اکسید کبالت اولیه بهتر می‌شود. همچنین آنها دریافتند که افزودن Fe₂O₃ همراه با آسیاکاری مکانیکی موجب بهبود تاثیرگذاری Fe₂O₃ می‌شود. حسوند و همکاران [15] اثر زمان آسیاکاری مکانیکی را روی کامپوزیت‌های پودری Co₃O₄ حاوی Al₂O₃ و Y₂O₃ مطالعه کردند. آنها دریافتند که تاثیرگذاری Al₂O₃ در زمان‌های کوتاه آسیاکاری بیشتر است. این درحالی بود که نتایج آنها نشان داد که افزودن Y₂O₃ در هر زمان آسیاکاری موجب افت شدید ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی در کامپوزیت‌های پودری تهیه شده نسبت به اکسیدهای کبالت اولیه می‌شود. آنها سینتر شدن شدید ذرات اکسیدکبالت را با افزودن Y₂O₃ دلیل افت شدید ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی در کامپوزیت‌ها تشخیص دادند. علاوه بر مطالعات فوق، بررسی سینتیکی احیا و اکسیداسیون مجدد در کامپوزیت‌های حاوی Al₂O₃ و Y₂O₃ [16] و در کامپوزیت حاوی Fe₂O₃ [17] انجام و انرژی اکتیواسیون فرایندهای مذکور محاسبه شده است.

2- مواد و روش‌های آزمایش

در تحقیق حاضر با هدف ادامه تحقیقات قبلی و تکمیل اطلاعات در این زمینه، روش‌های مختلف مخلوط سازی، آماده‌سازی و سنتز (مخلوط سازی ساده، آسیاکاری همزمان فازهای تشکیل دهنده پودر کامپوزیتی در زمان‌های مختلف، آسیاکاری جداگانه فازهای تشکیل دهنده کامپوزیت در زمان‌های مختلف و سپس مخلوط سازی آنها) پودرهای کامپوزیتی 5 wt.% Co₃O₄-Al₂O₃ روی سینتر شدن ذرات، پخش فاز ثانویه و ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی اکسید کبالت مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه منابع و مراجع نشان داد که تاکنون مطلبی در مورد اثر روش‌های مختلف مخلوط سازی، آماده-سازی و سنتز روی مشخصات و ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی کامپوزیت‌های اکسید کبالت حاوی Al₂O₃ منتشر نشده است و تحقیق حاضر اولین تحقیق در این مورد و از این نقطه نظر دارای نوآوری است.

برای تهیه کامپوزیت 5wt.% Al₂O₃-Co₃O₄ از مواد اولیه با مشخصات ذکر شده در جدول 1 استفاده شد. شکل 1 تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر Co₃O₄ و Al₂O₃ را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، ذرات اکسید کبالت متشکل از ذرات ریز چسبیده به هم با اندازه کمتر از 10 میکرون و ذرات

برای آسیابکاری، وزن مشخصی از اکسید کبالت و اکسید آلومینیوم یا مخلوط آنها داخل محفظه آسیابکاری ریخته شد و با تنظیم سرعت چرخش rpm 300، نسبت گلوله به پودر 20 و اتمسفر هوا، تحت عملیات آسیابکاری قرار گرفت. برای جلوگیری از افزایش دمای نمونه در حین آسیابکاری، بعد از هر ساعت آسیابکاری، 15 دقیقه استراحت در نظر گرفته شد. برای آسیابکاری از یک دستگاه آسیای گلوله‌ای-سیاره‌ای (Restch PM 100) و محفظه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن (حجم 150 میلی‌لیتر و سختی حدود 30 HRC) و گلوله‌های فولادی ضد سایش کروم‌دار (قطر 10 و 20 میلی‌متر و سختی حدود 60 HRC) استفاده شد. برای اندازه‌گیری ظرفیت جذب و دفع اکسیژن (معادل ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی)، از اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها قبل و بعد از قرارگیری در کوره و انجام فرایند احیا-اکسیداسیون استفاده شد. برای انجام فرایند احیا-اکسیداسیون، 5 گرم از پودر کامپوزیتی، داخل بوته آلومینایی ریخته و سپس در داخل کوره قرار داده شد. سیکل‌های احیا-اکسیداسیون با اعمال دماهای مورد نیاز ($900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$) برای احیا و $700\text{--}900$ برای اکسیداسیون مجدد، انجام و در پایان وزن نمونه اندازه‌گیری شد. هر سیکل از فرایند احیا - اکسیداسیون با نرخ گرمایش/سرمايش 10 درجه سانتیگراد بر دقیقه و نرخ دمش هوا 1.5 لیتر بر دقیقه [16 و 15] انجام شد. همانطوری که قبلاً نیز اشاره شد، ظرفیت جذب و دفع اکسیژن بر اساس وزن نمونه قبل و بعد از سیکل احیا-اکسیداسیون محاسبه شد. اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها با استفاده از یک ترازوی دیجیتال دو رقم اعشار ساخت شرکت AND ژاپن انجام شد. مقدار خطای اندازه‌گیری برای نمونه‌ها حدود 10٪ بر اساس دقت ترازو (0.01 گرم) و مقدار ماده مورد استفاده در نظر گرفته شد. باید توجه شود که تغییر وزن تئوری ماده بعد از احیا یا اکسیداسیون کامل حدود 6.64 درصد وزنی است. از میکروسکوپ الکترونی روبشی Jeol مدل JSM-840A و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی QUANTA200 برای مطالعه سینترشدن پودرها و برای آنالیزهای EDS-map از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی TESCAN و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی QUANTA 200 استفاده شد. برای اندازه‌گیری میانگین اندازه ذرات نمونه‌ها از تصاویر SEM و نرم افزار MIP4 بهره برده شد.

3- نتایج و بحث

3-1- تاثیر روش آماده‌سازی بر متوسط اندازه ذرات و سینترشدن آنها بعد از فرایند احیا-اکسیداسیون (ردوکس)

شکل 2 متوسط اندازه ذرات نمونه‌ها را بعد از سیکل اول و سیکل سوم فرایند ردوکس برای نمونه‌هایی که با روشهای مختلف تهیه شده‌اند، نشان می‌دهد. در شکل 2 (و شکل 9)، منظور از Xh BM ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$) کامپوزیت تهیه شده از آسیابکاری همزمان اکسیدهای Co_3O_4 و Al_2O_3 به مدت X ساعت و منظور از (Yh BM) (Al_2O_3) + (Co_3O_4 Xh BM) کامپوزیت تهیه شده از مخلوط سازی Co_3O_4 آسیابکاری شده به مدت X ساعت و Al_2O_3 آسیابکاری شده به مدت Y ساعت است. مطابق این شکل، اکسیدکبالت اولیه بیشترین رشد اندازه ذرات در طی سیکل سوم فرایند ردوکس داشته است. همانطوری که مشخص است، اندازه متوسط ذرات این نمونه بعد از سیکل اول و سیکل سوم به ترتیب بیش از 2 و 2.5 میکرون است. مقایسه اکسیدکبالت اولیه با سایر نمونه‌ها، نشان می‌دهد که افزودن Al_2O_3 به عنوان فاز ثانویه توانسته است از رشد ذرات در طی سیکل سوم فرایند ردوکس جلوگیری کند. قابل ذکر است که اندازه متوسط ذرات Al_2O_3 بعد از 0.5 و 7 ساعت آسیابکاری

اکسید آلومینیوم به شکل اسفنجی و دارای ابعاد کمتر از 200 میکرون هستند. در این تحقیق، پودر کامپوزیتی $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}5\text{ wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ با روش‌های ذکر شده در جدول 2 تهیه و تحت سیکل فرایند احیا و اکسیداسیون قرار گرفت. مقدار 5 درصد وزنی اکسید آلومینیوم استفاده شده در پودر کامپوزیتی، بر اساس نتایج تحقیقات قبلی [15 و 16] انتخاب شده است.

جدول 1 مشخصات مواد مورد استفاده

Table 1. Specification of used materials

ترکیب	خلوص wt. %	اندازه ذرات μm	شرکت سازنده
Co_3O_4	>99	<10	Merck
Al_2O_3	>99	<200	Fluka

جدول 2 روش مورد استفاده برای تهیه پودر کامپوزیتی $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}5\text{wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$

Table 2. Methods used for synthesizing of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}5\text{wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ composite powder

روش	شرح
اول	مخلوط سازی دستی پودرهای Co_3O_4 و Al_2O_3 به مدت 10 دقیقه
دوم	آسیابکاری همزمان پودرهای Co_3O_4 و Al_2O_3 به مدت 1 و 16 ساعت
سوم	آسیابکاری Co_3O_4 (1 و 16 ساعت) و آسیابکاری Al_2O_3 (0.5 و 7 ساعت) به صورت جداگانه و مخلوط کردن آن
چهارم	آسیابکاری Co_3O_4 (1 و 16 ساعت) و مخلوط کردن آن با Al_2O_3 اولیه مشابه روش اول
پنجم	آسیابکاری Al_2O_3 (0.5 و 7 ساعت) و مخلوط کردن آن با Co_3O_4 اولیه مشابه با روش اول

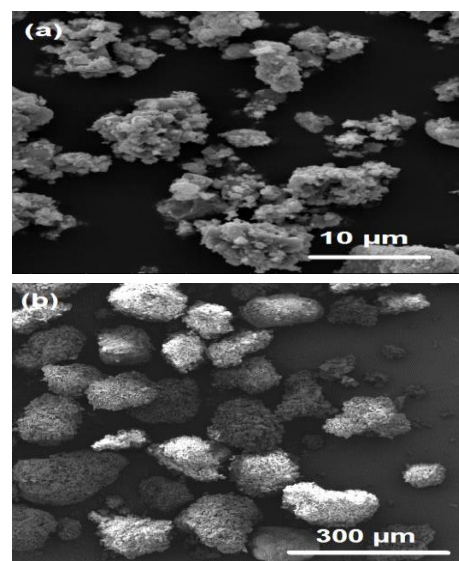


Fig. 1 SEM images of as-received a) Co_3O_4 and b) Al_2O_3

شکل 1 تصاویر میکروسکوپ الکترونی: (a) Co_3O_4 اولیه و (b) Al_2O_3 اولیه

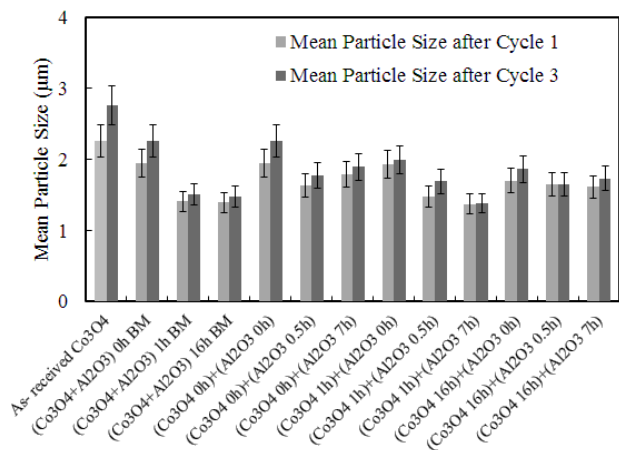


Fig.2 Mean particle size of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ composite powder, prepared by various methods after first and third redox

شکل 2 متوسط اندازه ذرات پودر کامپوزیتی $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده با روش‌های مختلف بعد از سیکل اول و سوم

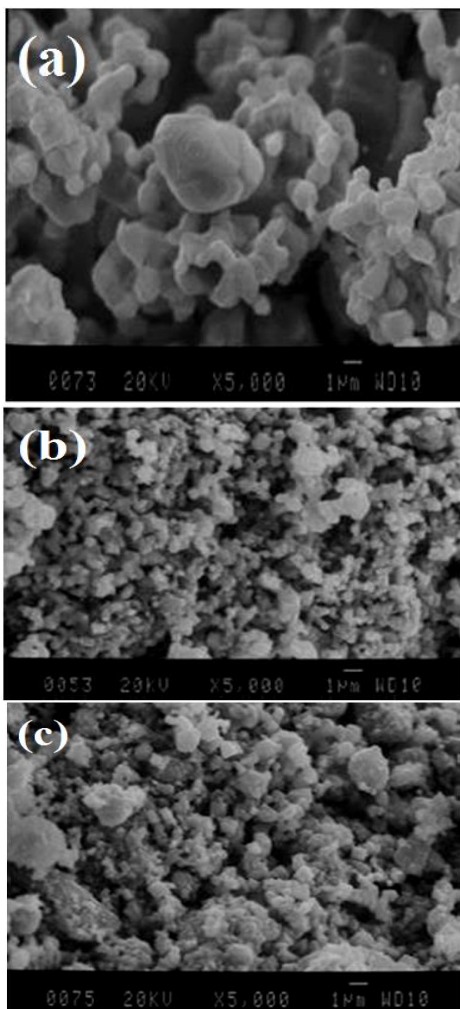


Fig. 3 SEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ powder prepared by milling of oxides during a) 0 h, b) 1 h, c) 16 h after third redox cycle

شکل 3 تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده با آسیابکاری اکسیدها به مدت (a) 0 ساعت، (b) 1 ساعت و (c) 16 ساعت بعد از سیکل سوم

مکانیکی نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نرم افزار MIP4 به ترتیب 6.6 و 4.3 میکرون بدست آمد. مطابق شکل 2، در نمونه‌هایی که در آنها اکسیدکبالت و اکسیدآلومینیوم به طور همزمان آسیابکاری شده‌اند، افزایش زمان آسیابکاری بیشترین تأثیر را در کاهش رشد اندازه متوسط ذرات در سیکل سوم داشته است. در نمونه‌هایی که اکسیدکبالت در آنها تحت عملیات آسیابکاری قرار نگرفته است (Co_3O_4 0BM)، افزایش زمان آسیابکاری فاز ثانویه از 0 به 0.5 و 7 ساعت تأثیر محسوسی در کاهش اندازه ذرات نمونه‌ها بعد از فرایند ردوکس داشته است. این در حالی است که افزایش زمان آسیابکاری فاز ثانویه برای نمونه‌هایی که اکسیدکبالت آنها 1 ساعت تحت آسیابکاری قرار گرفته است، موجب شده است که متوسط اندازه ذرات نمونه‌ها به ترتیب از حدود 2 میکرون به 1.5 و 1.4 میکرون متناظر با زمان آسیابکاری فاز ثانویه برسد که نشان دهنده کاهش رشد ذرات با انجام آسیابکاری فاز زمینه به مدت 1 ساعت است. دلیل این امر می‌تواند پخش بهتر ذرات آلومینا در زمینه باشد. علاوه بر این مطابق شکل مذکور، با مقایسه اندازه ذرات بعد از سیکل اول و سیکل سوم مشخص می‌شود که تقریباً در بیشتر نمونه‌ها اندازه ذرات بعد از سیکل سوم نسبت به سیکل اول افزایش یافته است. این اختلاف در مورد نمونه اکسیدکبالت اولیه و نمونه اکسید کبالت حاوی اکسیدآلومینیوم آسیابکاری نشده بیش از سایر نمونه‌ها است. دلیل این امر می‌تواند عدم وجود فاز ثانویه در اکسید کبالت اولیه و پخش غیر یکنواخت ذرات فاز ثانویه در نمونه آسیابکاری نشده، باشد. نمونه‌هایی که فاز ثانویه آنها آسیابکاری نشده است (Al_2O_3 0h.BM)، افزایش زمان آسیابکاری اکسید کبالت از 0 به 1 و 16 ساعت موجب کاهش اندازه ذرات نمونه‌ها بعد از فرایند ردوکس در حد کم شده است. اندازه ذرات کمتر نمونه اکسید کبالت 16 ساعت آسیابکاری شده نسبت به نمونه‌های 0 و 1 ساعت آسیابکاری می‌تواند به علت ریزدانه بودن ذرات اولیه نمونه اکسید کبالت (0.6 میکرون) در اثر زمان آسیابکاری زیاد باشد. همچنین برای نمونه‌هایی که فاز افزودنی آنها به مدت 0.5 ساعت آسیابکاری شده‌اند، افزایش زمان آسیابکاری اکسید کبالت تأثیر محسوسی در تغییر اندازه ذرات نمونه‌ها بعد از فرایند ردوکس نداشته است. طبق تحقیقات سایر محققین [13-16]، آسیابکاری در زمان‌های طولانی به دلیل ذخیره شدن انرژی در ذرات و آزادسازی آن در حین فرایندهای ردوکس، موجب تشدید سینتر شدن و رشد ذرات در حین فرایندهای ردوکس می‌شود.

3-1-1- آسیابکاری همزمان مخلوط اکسید کبالت و اکسید آلومینیوم

شکل 3 تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های تهیه شده به روش آسیابکاری همزمان مخلوط اکسیدکبالت و اکسیدآلومینیوم را بعد از سیکل سوم ردوکس نشان می‌دهد. مقایسه نمونه‌های آسیابکاری شده به مدت 0، 1 و 16 ساعت در شکل مذکور نشان می‌دهد که نمونه آسیابکاری شده به مدت 1 ساعت دارای اندازه ذرات ریز تر و سینترشدن کمتری نسبت به سایر نمونه‌های این گروه است. دلیل این امر را می‌توان به تأثیر مثبت زمان آسیابکاری کوتاه مدت بر کاهش سینترشدن ذرات نسبت داد [13, 14]. طبق این تصاویر، سینترشدن در نمونه مخلوط آسیابکاری نشده ($(\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 0h BM) بیش از سایر نمونه‌ها مشهود است. دلیل این امر ذرات بزرگتر اکسیدهای اولیه و نیز پخش ناهمگن ذرات اکسید آلومینیوم در زمینه اکسید کبالت می‌تواند باشد.

3-1-2- اثر زمان آسیاکاری Al_2O_3 و زمان آسیاکاری Co_3O_4

کبات نیز پخش شده است که می‌تواند دلیل کاهش سینتر شدن اکسید کبات در حین فرآیندهای احیا و اکسیداسیون باشد.

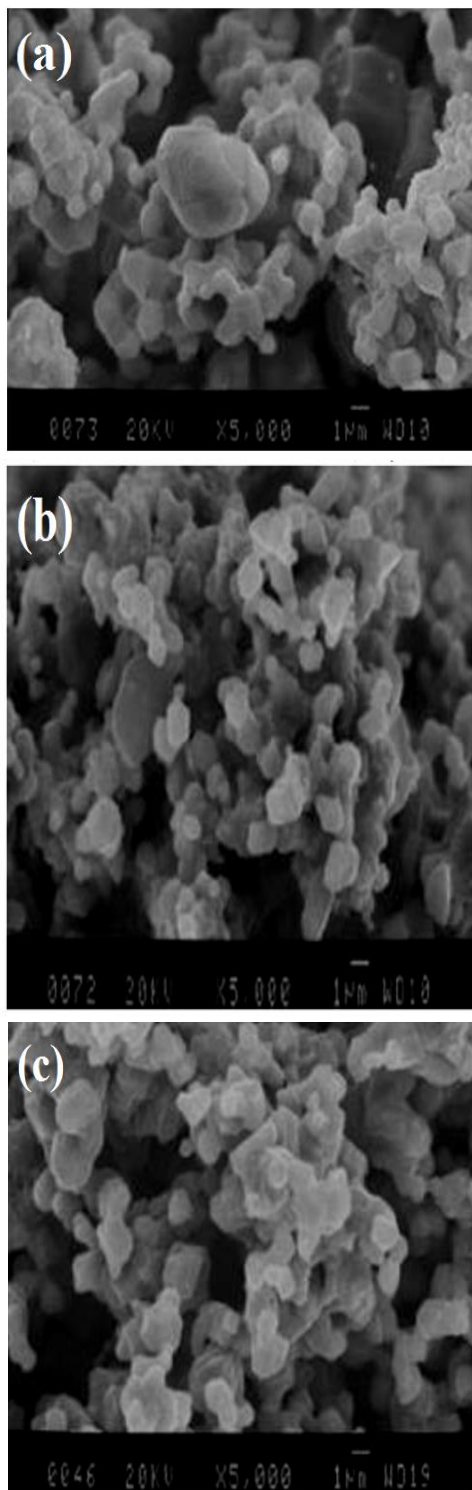


Fig 4. SEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ powder prepared from as-received cobalt oxide with Aluminum oxide ball milled for a) 0 h, b) 0.5, c) 7 h after third redox cycle

شکل 4 تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده از اکسید کبات اولیه با اکسید آلومینیوم آسیاکاری شده به مدت (a) 0 ساعت، (b) 0.5 ساعت و (c) 7 ساعت بعد از سیکل سوم

شکل 4، 5 و 6 به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های تهیه شده از اکسید کبات آسیاکاری شده به مدت 0، 1 و 16 ساعت را بعد از سیکل سوم نشان می‌دهد. مقایسه این تصاویر نشان می‌دهد که نمونه‌هایی که از اکسیدکبات آسیاکاری شده به مدت 1 ساعت تهیه شده‌اند، دارای اندازه ذرات کوچکتری (سینتر شدن کمتر) هستند. در مورد اثر آسیاکاری فاز ثانویه نیز می‌توان گفت به طور کلی افزایش زمان آسیاکاری فاز ثانویه در زمان آسیاکاری فاز زمینه به مدت 1 ساعت، اثر مثبت بر کاهش سینتر شدن و کاهش رشد ذرات دارد در حالی که افزایش زمان آسیاکاری فاز ثانویه در زمان‌های آسیاکاری فاز زمینه به مدت 16 ساعت، اثر منفی در کاهش سینتر شدن و کاهش رشد ذرات داشته است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که زمان بیشتر آسیاکاری فاز ثانویه با زمان کمتر آسیاکاری فاز زمینه برای کاهش اندازه ذرات مطلوب تر است. مطابق شکل 4، در نمونه‌ای که فاز زمینه آن آسیاکاری نشده است، افزایش زمان آسیاکاری فاز ثانویه تاثیر محسوسی بر کاهش سینتر شدن ذرات نداشته است. از این رو، نمونه تهیه شده از اکسیدکبات آسیا نشده دارای ذرات درشت و میزان سینتر شدن بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها است. این امر به دلیل اندازه ذرات اولیه درشت‌تر (چون آسیاکاری نشده است) و عدم پخش یکنواخت فاز ثانویه نسبت به سایر نمونه ها می‌تواند باشد. طبق تحقیقات نکوکار و همکاران [13] و حسونند و همکاران [15, 16] افزایش زمان آسیاکاری فاز زمینه به دلیل افزایش سطح ویژه ذرات به شدت موجب افزایش سینتر شدن ذرات اکسیدکبات در فرایند-های احیا-اکسیداسیون می‌شود. از این رو، اگر چه افزودن اکسیدآلومینیم از سینتر شدن ذرات تا حدودی جلوگیری کرده است ولی افزودن اکسیدآلومینیم در زمان‌های آسیاکاری کمتر فاز زمینه بسیار موثرتر عمل می‌کند. به احتمال زیاد به دلیل افزایش سطح ویژه ذرات اکسیدکبات با افزایش زمان آسیاکاری، ذرات اکسیدآلومینیم امکان پوشاندن همه ذرات اکسیدکبات و جلوگیری از سینتر شدن آنها را ندارند.

3-2- اثر روش آماده سازی بر پخش ذرات Al_2O_3 در زمینه اکسید کبات

شکل‌های 7 و 8 به ترتیب تصاویر EDS-map برخی از نمونه‌های آماده شده به روش‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، مشاهده می‌شود که تمرکز ذرات اکسید آلومینیوم در برخی نقاط نمونه بیشتر است. با توجه به شکل 7، اندازه ذرات اکسید آلومینیوم پخش شده در نمونه‌های حاوی آلومینیوم 0.5 ساعت و 7 ساعت آسیاکاری شده به ترتیب در حدود کمتر از 5 میکرون و کمتر از 2 میکرون هستند. اندازه ذرات اکسید آلومینیوم اولیه که حدود کمتر از 200 میکرون بوده است (شکل ب1)، موجب شده است که ذرات اکسید آلومینیوم آسیاکاری شده نیز نسبتاً درشت باشد. علاوه بر این، برخی از این نقاط می‌تواند مربوط به فاز اسپینل باشد که از نظر تئوری دارای حدود 57 درصد وزنی اکسید آلومینیوم است. به طور کلی، آنالیز EDS-map نمونه‌ها نشان می‌دهد که علاوه بر تمرکز آلومینیوم در برخی نقاط، این عنصر در سایر قسمت‌های نمونه و در بین ذرات اکسید

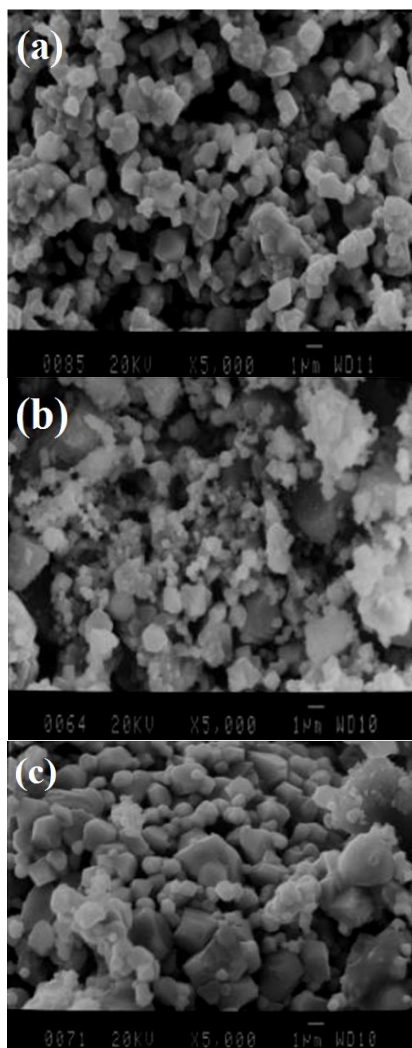


Fig 6. SEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ powder prepared from 16 h – ball milled cobalt oxide with Aluminum oxide ball milled for a) 0 h, b) 0.5, c) 7 h after third redox cycle

شکل 6 تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده از اکسید کبالت آسیاکاری شده به مدت 0 ساعت، (b) 0.5 ساعت و (c) 7 ساعت بعد از سیکل سوم

3-3- اثر روش آماده سازی بر ظرفیت ذخیره اکسیژن (معادل ذخیره انرژی حرارتی)

با توجه به واکنش 2، درصد جذب و دفع اکسیژن را می توان معیاری از ذخیره انرژی حرارتی در ماده در نظر گرفت. لذا، بحث روی ذخیره اکسیژن به معنی بحث روی ظرفیت ذخیره حرارت است. شکل 9، تأثیر نوع روش آماده سازی را بر ظرفیت ذخیره نمونه ها بعد از سیکل سوم نشان می دهد با مقایسه نمودارهای شکل 9، مشاهده می شود که نمونه های تهیه شده از اکسید کبالت 1 ساعت آسیاکاری شده، کاهش ظرفیت ذخیره بیشتری از خود نشان داده اند. این در حالی است که نمونه های تهیه شده از اکسید کبالت 16 ساعت آسیاکاری شده، بیشترین ظرفیت جذب اکسیژن را دارند. همچنین از شکل 9 دیده می شود کاهش ظرفیت در نمونه هایی که با آسیاکاری مخلوط اکسید کبالت و اکسید آلومینیوم تهیه شده اند و نمونه هایی که از اکسید کبالت اولیه

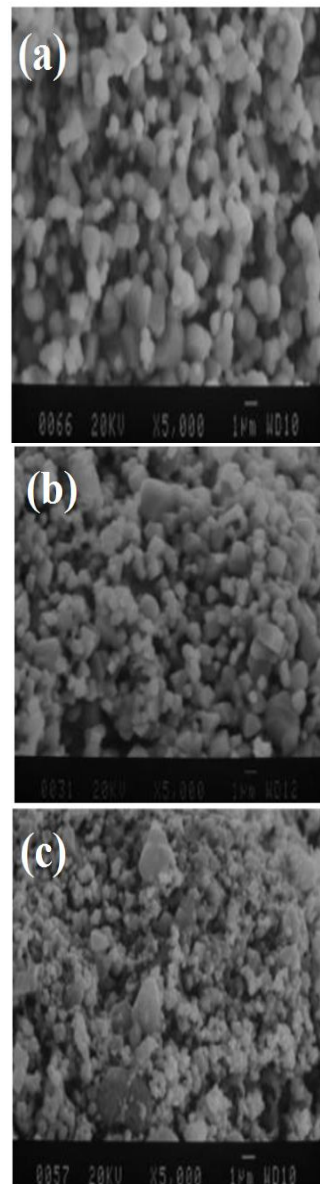


Fig 5. SEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ powder prepared from 1 h ball milled cobalt oxide with Aluminum oxide ball milled for a) 0 h, b) 0.5, c) 7 h after third redox cycle

شکل 5 تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5 wt. \% Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده از اکسید کبالت آسیاکاری شده به مدت 1 ساعت با اکسید آلومینیوم آسیاکاری شده به مدت 0 ساعت، (b) 0.5 ساعت و (c) 7 ساعت بعد از سیکل سوم

با توجه به شکل 8، نمونه هایی که به مدت 1 و 16 ساعت آسیاکاری شده اند، دارای ذرات اکسید آلومینیوم کوچکتری نسبت به اکسید آلومینیوم اولیه هستند و به ترتیب اندازه ذرات آلومینایی با حدود کمتر از 10 میکرون و کمتر از 5 میکرون در آنها قابل مشاهده است که نشان از خردایش ذرات آلومینا با افزایش زمان آسیاکاری و پخش بیشتر آن در زمینه اکسید کبالت است. مطالعه ساختار فازی نمونه های حاوی اکسید آلومینیوم توسط حسنوند و همکاران [15 و 16] نشان داد که فاز اسپینل (CoAl_2O_4) در نمونه های آسیاکاری شده تشکیل و وجود این فاز به علت عدم تجزیه آن در دمای واکنش (دمای تجزیه بیش از 1400°C) باعث کاهش سیکل پذیری و کاهش میزان دفع و جذب اکسیژن می شود.

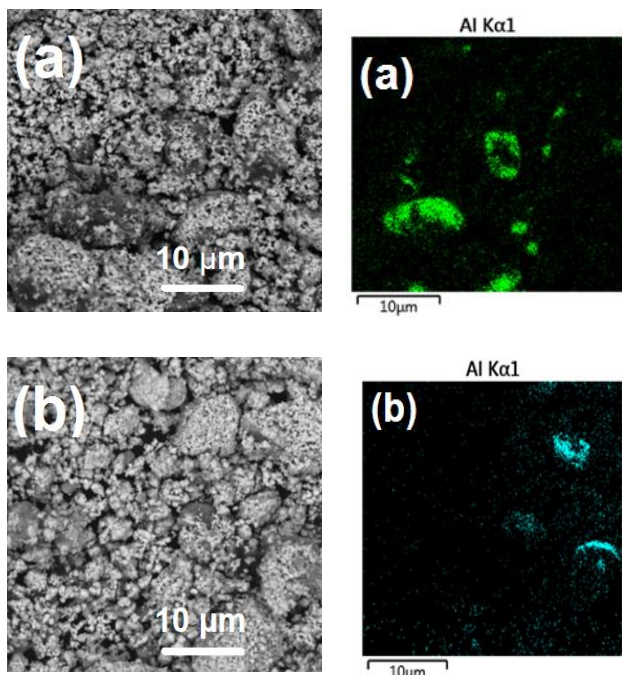


Fig. 8 EDS-map images a) (Co₃O₄ + Al₂O₃) 1 h BM and b) (Co₃O₄ + Al₂O₃) 16 h BM samples

شکل 8 تصاویر EDS-map نمونه‌های (a) (Co₃O₄ + Al₂O₃) 1 h BM و (b) (Co₃O₄ + Al₂O₃) 16 h BM

هم چنین افزایش زمان آسیاکاری فاز ثانویه در زمان 0 ساعت آسیاکاری فاز زمینه تغییری در مقدار ظرفیت ذخیره ایجاد نکرده است. این در حالی است که روی نمونه‌هایی که فاز زمینه آنها 1 ساعت آسیاکاری شده‌اند، تاثیر مثبت داشته است. به عبارتی دیگر می توان گفت که اندازه ذرات فاز ثانویه در این نمونه‌های تاثیری بر ظرفیت جذب نداشته است. این در حالی است که ظرفیت ذخیره نمونه‌هایی که در آنها اکسیدکبالت به مدت 16 ساعت آسیاکاری شده است، به طور قابل توجهی بهتر از سایر نمونه‌ها است. این مساله به احتمال زیاد به دلیل پخش بسیار مطلوب فاز ثانویه در فاز زمینه است.

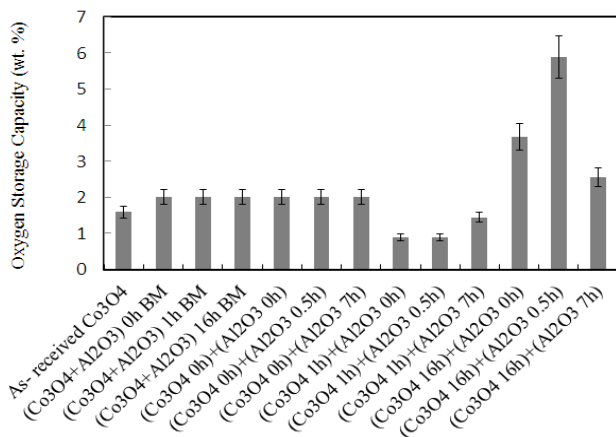


Fig. 9 Oxygen storage capacity after third cycle for various samples

شکل 9 ظرفیت ذخیره اکسیژن بعد از سیکل سوم در نمونه‌های تهیه شده به روش های مختلف

تپیه شده‌اند، تقریباً یکسان است. در ادامه تأثیر هر یک از روش‌های آماده‌سازی بر ظرفیت ذخیره نمونه‌ها مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

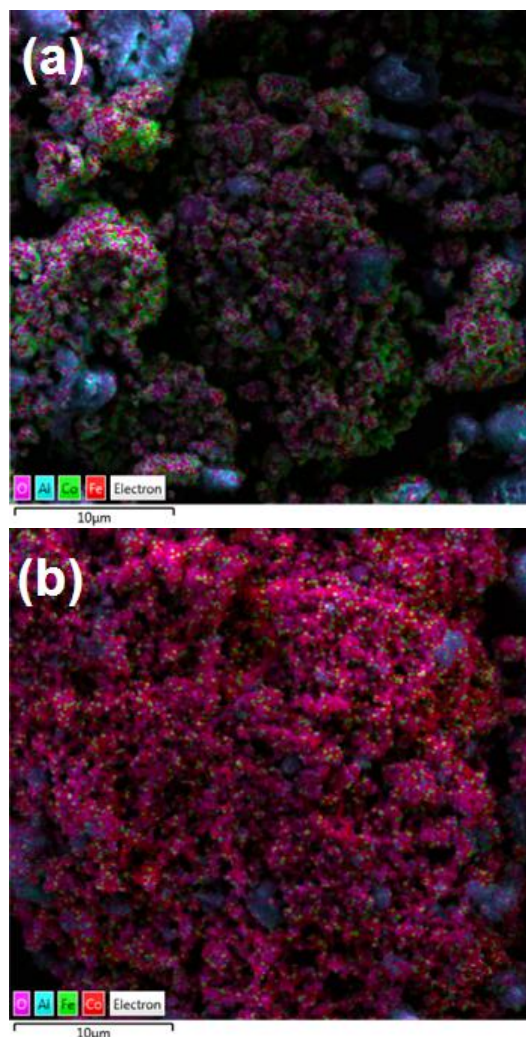


Fig. 7 EDS-map images of a) Co₃O₄ 16h.BM+ Al₂O₃ 0.5h.BM and b) Co₃O₄ 16h.BM+ Al₂O₃ 7h.BM samples

شکل 7 تصاویر EDS-map نمونه‌های (a) Co₃O₄ 16h.BM+ Al₂O₃ 0.5h.BM و (b) Co₃O₄ 16h.BM+ Al₂O₃ 7h.BM

مشاهده می‌شود که ظرفیت ذخیره نمونه‌های مخلوط آسیاکاری شده به صورت همزمان (0، 1 و 16 ساعت) مشابه می‌باشد، در حالی که با توجه به اندازه ذرات آنها در شکل 2، انتظار می‌رفت که ظرفیت ذخیره این نمونه‌ها به دلیل تفاوت در اندازه ذرات، باهم اختلاف داشته باشد. تشکیل فاز اسپینل زیاد در نمونه 16 ساعت آسیاکاری شده نسبت به نمونه‌های دیگر و نیز عدم اختلاف زیاد در اندازه ذرات سه نمونه مذکور دلیل یکسان بودن میزان کاهش ظرفیت اکسیژن است. علاوه بر این که زمان آسیاکاری زیاد موجب تشدید سینتر شدن می‌شود، پس می‌توان گفت که برابری این عوامل در نمونه‌های مختلف در کل میزان کاهش ظرفیت ذخیره یکسانی را نتیجه داده است.

4- نتیجه گیری

در این تحقیق، اثر روش های مختلف مخلوط سازی، آماده سازی و سنتز (مخلوط سازی ساده، آسیاکاری Co_3O_4 و Al_2O_3 در زمان های مختلف، آسیاکاری جداگانه Co_3O_4 و Al_2O_3 در زمانهای مختلف و سپس مخلوط سازی آنها) پودر کامپوزیتی اکسیدکبالت حاوی 5 درصد وزنی Al_2O_3 روی سینتر شدن ذرات، پخش فاز ثانویه و ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی اکسید کبالت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر از این تحقیق حاصل شد:

1- افزودن اکسید آلومینیوم و نیز کاهش اندازه ذرات آن به عنوان فاز ثانویه موجب افزایش ظرفیت ذخیره انرژی ماده نسبت به اکسید کبالت اولیه می-شود.

2- روش آماده سازی تأثیر محسوسی بر اندازه ذرات ماده و ظرفیت ذخیره اکسیژن (ظرفیت ذخیره انرژی حرارتی) دارد. نمونه هایی که اکسیدکبالت آنها 16 ساعت آسیاکاری شده و سپس با فاز ثانویه مخلوط شدند، بیشترین ظرفیت ذخیره اکسیژن را داشتند.

3- در کلیه نمونه ها اندازه متوسط ذرات بعد از سیکل سوم نسبت به سیکل اول افزایش یافت.

4- زمان بیشتر آسیاکاری فاز ثانویه (Al_2O_3) با زمان کمتر آسیاکاری فاز زمینه برای کاهش اندازه ذرات مطلوب تر است به طوری که نمونه تهیه شده از اکسیدکبالت 1 ساعت آسیاکاری شده و اکسیدآلومینیوم 7 ساعت آسیاکاری شده اندازه ذرات کمتری بعد از سیکل سوم نسبت به سایر نمونه ها داشتند.

5- اندازه ذرات کوچکتر ماده لزوماً همسو با ظرفیت ذخیره اکسیژن بیشتر در ماده نیست و سایر عوامل از جمله پخش یکنواخت فاز ثانویه، اندازه ذرات فاز ثانویه و تشکیل فاز اسپینل نیز در آن موثر هستند.

5- مراجع

- [9] Alexander, P., Andrew, J., Peter, 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*, Vol.122, pp. 409-418, 2015.
- [10] Block, T., Knoblauch, N., Schmucker, M., "The Cobalt-oxide/iron-oxide Binary System for Use as High Temperature Thermochemical Energy Storage Material", *Thermochemical Acta*, Vol. 577, pp. 25-32, 2014.
- [11] Hutchings, K., Wilson, M., Larsen, P., Raymond, C., "Kinetic and Thermodynamic Considerations for Oxygen Absorption/Desorption Using Cobalt Oxide", *Solid State Ionics*, Vol. 177, pp. 45-41, 2006.
- [12] Neises, M., "Solar heated rotary kiln for thermochemical energy storage", *Solar Energy*, Vol. 86, pp.3040-3048, 2014.
- [13] Nekokar, N., Pourabdoli, M., Ghaderi Hamidi, 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*, Vol. 4, pp.13-22, 2018.
- [14] Nekokar, N., Pourabdoli, M., Ghaderi Hamidi, A., "Effect of Mechanical Activation on Thermal Energy Storage of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ System", *Advanced powder Technology*, Vol. 2, No. 29, pp. 333-340, 2017.
- [15] Hasanvand, A., Pourabdoli, M., Ghaderi Hamidi, 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*, Vol. 16, pp. x-x, 2020 (In press).
- [16] 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*, Vol. 4, pp. x-x, 2018 (In press).
- [17] Nekokar, N., Pourabdoli, M., "Isothermal Redox Kinetics of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nano-Composite as a Thermochemical Heat Storage Material", *International Journal of Engineering*, Vol. 32, pp. 1200-1209, 2019.
- [1] 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", *Renew Sustain Energy Rev.*; Vol.33, pp. 532-454, 2014.
- [2] Pardo, P., Deydier, A., Anxionnaz-Minvielle, Z., Rougé, S., Cabassud, M., Cognet, P., "A Review on High Temperature Thermochemical Heat Energy Storage", *Renew Sustain Energy Rev*; Vol. 32, pp.591-610, 2014.
- [3] Yan, T., Wang, R. Z., Li, T. X., Wang, L. W., Fred, I. T., "A Review of Promising Candidate Reactions for Chemical Heat Storage", *Renew Sustain Energy Rev*, Vol. 43, pp.13-31, 2015.
- [4] Abedini, H., "A Critical Review of Thermochemical Energy Storage," *The open Renewable Energy*, Vol. 4, pp. 42-46, 2011.
- [5] Aydin, D., Casey, S. P., Riffat, S., "The Latest Advancements on Thermochemical Heat Storage Systems", *Renew Sustain Energy Rev*, Vol. 41, pp.356-367, 2015.
- [6] Agrafiotis, C., "Exploitation of Thermochemical Cycles Based on Solid Oxide Redox Systems for Thermochemical Storage of Solar Heat", *Solar Energy*, Vol. 114, pp. 440-458, 2015.
- [7] Carrillo, A., "Thermochemical Energy Storage at High Temperature via Redox Cycles of Mn and Co Oxides", *Solar Energy & Solar Cells*, Vol. 123, pp. 47-57, 2014.
- [8] U.S.Department of Energy, "Thermochemical heat storage for concentrated solar power", General atomic project 2011; GA-C27137.