

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

SLUTRAPPORT

Energilagring i metaller

AHLBERGER Vidar
JONSSON Linnnea
PETRÉN Albin

avidar@student.chalmers.se
linnjon@student.chalmers.se
petrena@student.chalmers.se

Handledare:

MATTISSON Tobias

tm@chalmers.se

Examinator:

AHLGREN Erik

erik.ahlgren@chalmers.se

Maj 2017 GÖTEBORG

Förord

Vi vill tacka vår handledare Tobias Mattisson för vägledning och stöd i projektet. Vi vill även tacka Burcak Ebin på avdelningen för industriell materialåtervinning, Henrik Leion, Sebastian Sundqvist och Seikh Mohammad Habibur Rahman på avdelningen för oorganisk miljö kemi samt Patrick Moldenhauer på avdelningen för energi och miljö för deras hjälp och engagemang i vårt laborativa arbete och kring användandet av programvara.

Abstract

There is a need for a major and rapid transition to renewable energy. Because of the low energy density and intermittent nature of renewable energy sources, there will likely also need to be a rapid development of energy storage methods. In this project thermochemical energy storage, TCS, has been studied with the intention to improve this way of storing energy. For a working TCS system, research is needed in three different areas; development of the reactor system, process integration and selection of storage materials. In this project the focus has been on the latter part, the selection of materials, which is the key for a successful implementation.

The project includes a review of previous research done in the area with emphasis on what systems have been studied experimentally. A thermodynamic evaluation was also performed on different oxide systems. Finally an experimental investigation was conducted, including selection and synthesis of the metal oxides, reactivity testing and kinetic modelling.

The summary of the literature study showed that the research mostly has been centered around manganese oxides. This is because the metal is cheap, easily accessible, persevering and it has good thermodynamic characteristics. Other metal oxides mixed with manganese oxide have also been in consideration. In this study all the experiments have been done on mixed oxides with manganese included in the matrix. The selected materials were: Mn70Fe30 (70% Mn_3O_4 and 30% Fe_2O_3), Mn48Mg51 (48% Mn_3O_4 and 51% MgO), Mn94Si06 (94% Mn_3O_4 and 6% SiO_2) and Mn79Fe20Cu01 (79% Mn_3O_4 , 20% Fe_2O_3 and 1% CuO).

The experimental part consisted of making one of the materials (Mn79Fe20Cu01) with solid state synthesis. Three compounds were spray-dried, two of these were selected from previous studies. Characterization of the phases of the compounds was done with x-ray powder diffraction and temperature cycling with thermogravimetric analysis. The temperature cycling was made in the temperature range 600-1000 °C in air. From the x-ray diffraction it was not possible to determine if the synthesis had been successful for the manufactured compound but it showed good results in the temperature cycling. Mn70Fe30 also showed good results in the cycling while the other two proved to be less reactive.

A kinetic evaluation was also conducted on Mn70Fe30, where the activation energy, frequency factor and reaction model for oxidation and reduction was studied. An activation energy of 124 kJ/mol was calculated for the oxidation and 294 kJ/mol for the reduction.

From the study performed it is clear that all materials worked relatively well, i.e. were oxidized and reduced at the investigated temperature interval. Still, in order to judge the applicability it is necessary to conduct further tests.

Sammanfattning

Det finns ett stort behov av en omfattande expansion av användandet av förnybara energikällor. På grund av den låga energidensiteten och de intermittenta egenskaperna hos förnyelsebara energikällor finns ett behov av utveckling av nya sätt att lagra energi. I detta projekt undersöks termokemisk energilagring, TCS, i syfte att förbättra denna energilagringss metod. Fokus ligger med avseende på val av material för TCS, och då främst på metalloxider som arbetsmaterial. Forskningen kring TCS utförs i tre olika delar; utveckling av reaktorsystem, processintegration av systemet med en kraftcykel, samt val av material. Fokus i detta projekt ligger i det sistnämnda, dvs val av lagringsmaterial, som är nyckeln till en fungerande process.

Projektet innefattar en litteraturstudie över vilka system som tidigare har studerats, en undersökning kring vilka system som är relevanta utgående från termodynamiska egenskaper samt experimentella undersökningar på fyra utvalda metalloxider.

Litteraturstudierna visar att forskningen främst kretsar kring manganoxid då denna metalloxid är billig, lättillgänglig, uthållig och har goda termodynamiska egenskaper. Även flera blandoxidsystem med manganoxid är av intresse. Utgående från den termodynamiska analysen och litteraturengångs gången valdes fyra blandoxidsystem ut för experimentell undersökning. Dessa var Mn70Fe30 (70 mol-% Mn₃O₄ och 30 mol-% Fe₂O₃), Mn48Mg51 (48 mol-% Mn₃O₄ och 51 mol-% MgO), Mn94Si06 (94 mol-% Mn₃O₄ och 6 mol-% SiO₂) samt Mn79Fe20Cu01 (79 mol-% Mn₃O₄, 20 mol-% Fe₂O₃ och 1 mol-% CuO).

Det experimentella utförandet bestod av tillverkningen av ett material (Mn79Fe20Cu01) genom solid state-syntes. Tre metalloxider var spraytorkade, varav två av dessa valdes ut då de tidigare ingått i studier av liknande karaktär. Materialens faser karakteriserades med röntgendiffraktion samt temperaturcykling med termogravimetrisk analys. Temperaturcykling utfördes i intervallet 600-1000°C i luft. Från resultaten av röntgendiffraktionen kunde det inte avgöras om materialsyntesen hade lyckats, dock visade materialet god reaktivitet vid temperaturcyklingen. Även Mn70Fe30 visade goda resultat i samma avseende medan de övriga materialen visade något sämre reaktivitet.

Även en kinetisk undersökning utfördes genom en isoterm termogravimetrisk analys där aktiveringsenergi, frekvensfaktor och reaktionsmodell bestämdes för oxidation och reduktion av Mn70Fe30. En aktiveringss energi på 124 kJ/mol för oxidationen beräknades samt 294 kJ/mol för reduktionen.

Utifrån resultaten från denna studie står det klart att alla material är kandidater för användning i TCS då de oxiderades och reducerades i rimliga temperaturintervall. Dock måste det genomföras mer utförliga studier för att avgöra om det faktiskt går att implementera dessa i en riktig process.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte	2
1.2	Avgränsningar	2
2	Teori	3
2.1	Termokemisk energilagring (TCS)	3
2.2	Metalloxider för termokemisk energilagring	4
2.2.1	Viktiga egenskaper hos metallloxider för TCS	4
2.2.2	Bakomliggande termodynamik för TCS med metalloxider	5
2.2.3	Litteraturgenomgång av metalloxider för TCS	6
2.3	Analysmetoder för utvärdering av materialegenskaper	7
3	Experimentella undersökningar av valda material	8
3.1	Tillverkning av valda metalloxider	8
3.2	Karakterisering av faser med röntgendiffraktometri (XRD)	9
3.3	Undersökning av reaktivitet av metalloxider med termogravimetrisk analys (TGA)	9
3.3.1	Temperaturcykling	9
3.3.2	Isoterm undersökning	9
3.4	Visualisering av partiklar med ljusmikroskopi	10
4	Resultat	11
4.1	Termodynamisk analys	11
4.2	Val av material	13
4.3	Karakterisering av faser med röntgendiffraktion	14
4.4	Reaktivitet av metalloxider	16
4.5	Visualisering av partiklar med ljusmikroskopi	19
4.6	Modellering av kinetik	22
4.6.1	Isoterm modellering	23
4.6.2	Icke-isoterm modellering	26
5	Diskussion	29
5.1	Experimentella resultat	29
5.1.1	Röntgendiffraktion (XRD)	29
5.1.2	Termogravimetrisk analys (TGA)	29
5.1.3	Modellering av kinetik	30
5.2	Vidare försök och förbättringar	31
5.3	Applikation av resultaten	31
6	Slutsats	32
7	Referenser	33
8	Bilagor	35
8.1	Fasdiagram som undersökts i den termodynamiska studien	35
8.2	Kurvanpassningar av alla modeller presenterade i den kinetika modelleringen	40

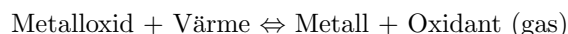
1 Inledning

I dagens samhälle är förbränning av fossila bränslen en av de mest använda teknikerna för att omvandla energi för kommersiellt bruk. Vid förbränningen avges stora mängder koldioxid som en produkt av förbränningen, vilket bidrar till växthuseffekten. Det blir därför allt viktigare att utveckla nya, och förfinna gamla, sätt att utvinna energi på. Dessa metoder måste vara miljövänliga och förnyelsebara, men även effektiva. Ett stort och inneboende problem med förnyelsebara energikällor är att de inte bara har låg energidensitet utan ofta är intermittenta [1]. Med intermittent menas, i detta fall, att energitillförseln inte är kontinuerlig, till exempel i ett solkraftverk, där solen endast är synlig vid vissa tillfällen av dygnet [2]. Nödvändigheten att växla från nuvarande energisystem med mycket fossila resurser till ett som använder sig av förnyelsebara medel, och samtidigt kunna förse konsumenten med olika former av energi, innebär att någon form av energilagringsslag kommer att krävas.

Det finns tre huvudsakliga metoder att lagra termisk energi: sensibel, latent och termokemiskt [2]. Med sensibel värmelagring menas lagring av värme i ett ämne genom dess värmekapacitet. Som exempel kan vatten i vätskefas användas. Om vatten värms till en viss temperatur, från en referenspunkt, har man tillsatt energi till vätskan. För att sedan frigöra energin kan man helt enkelt låta vätskan stå och sprida sin lagrade värme till omgivningen, dvs kylas. För alla typer av värmelagring krävs att omgivningen är kallare än materialet, annars kommer värmen från omgivningen lagras i materialet och dess totala energi kommer öka. Vid högre temperaturer kan t.ex. sand användas för sensibel värmelagring [2].

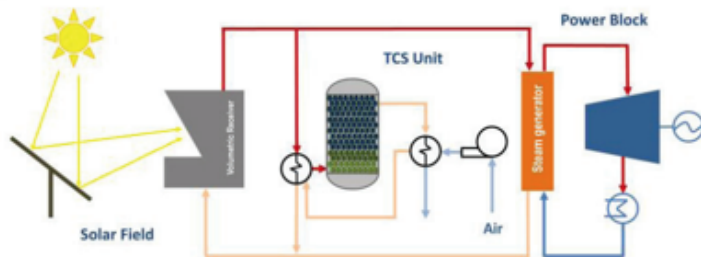
Latent värmelagring innebär att lagringen sker i ämnets fasövergångar, dvs för vatten som är vid 100°C och vid 1 atm tryck, måste en viss mängd energi tillsättas för att få den mättade vätskan att evaporera. Denna mängd av energi kallas förångningsenergi och lagras i den ånga som bildats. För att sen frigöra energin gör man på samma sätt som för sensibel värmelagring [2].

Termokemisk energilagring, TCS, är något annorlunda än de tidigare energilagringsslagmetoderna då denna typ av lagring baseras på ett ämnets kemiska egenskaper istället för dess fysiska [1]. I TCS lagras energi när ett ämne sönderfaller via en endoterm reaktion, t.ex. kan en metalloxid sönderfalla när värme tillförs och syre utvecklas i gasfas [1], se nedan.



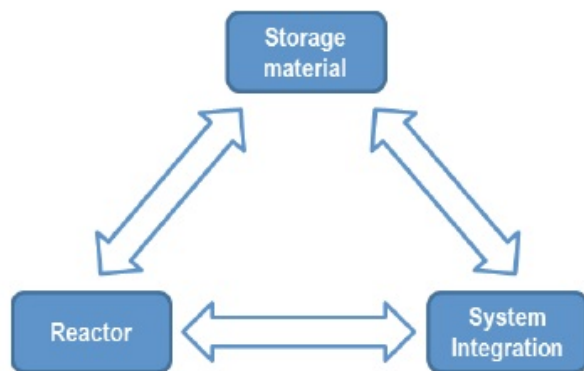
Det som är speciellt med denna lagringsslagmetod är att om temperaturen sänks ett antal grader i samma typ av omgivning som när reaktionen skedde, kommer ej bakåtreaktionen att ske. Detta gör det något enklare att bevara energin som lagrats från reaktionen [2].

I dagsläget är sensibel och latent energilagring de vanligaste [2]. Det finns ett antal olika material lämpliga för TCS och de vanligaste är metalloxider, svavelföreningar och hydroxider [2]. Forskning kring TCS utförs i tre huvudsakliga områden; utveckling av reaktorsystem, processintegration av systemet med en kraftcykel, se figur 1, samt val av material [3].



Figur 1: Schematisk bild över ett solvärmekraftverk där TCS har integrerats [3].

Reaktorn måste vara anpassad för den typ av partiklar som används för energilagringen och den temperatur som reaktionen kommer ske vid ($600 - 1000^{\circ}\text{C}$) [1]. Även systemet måste anpassas efter temperaturen på partiklarna men även efter omgivningen där processen är placerad. Dessa delar är sammanlänkade, se figur 2, och lika viktiga för att TCS ska fungera optimalt. I detta projekt ligger fokus på val av material för TCS.



Figur 2: Reaktortyp, val av material för energilagring samt processintegration är de tre delarna i TCS [3].

1.1 Syfte

Projektet syftar till förbättra termokemisk energilagring, TCS, i synnerhet med avseende på val av material för TCS. Detta utförs genom att experimentellt undersöka ett antal utvalda metalloxiders egenskaper, främst genom reduktion- och oxidationsreaktioner, för att avgöra ifall dessa metalloxider är lämpliga kandidater för ändamålet.

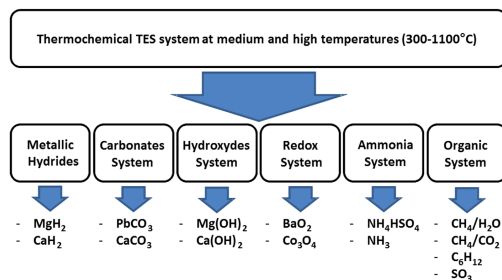
1.2 Avgränsningar

Projektet är avgränsat till att enbart fokusera på en specifik del av utvecklingen av TCS, vilken är val av material. Detta innebär att varken någon processintegration eller anpassning av reaktorsystem för tillämpning av metalloxiderna har utförts. Inom ramen för val av material för TCS innefattar arbetet en litteraturstudie över vilka system som tidigare har studerats, en undersökning kring vilka system som är relevanta utgående från termodynamiska egenskaper samt experimentella undersökningar på fyra utvalda metalloxider.

2 Teori

2.1 Termokemisk energilagring (TCS)

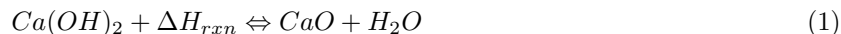
Det finns många olika material att välja mellan för TCS, se figur 3, men de vanligaste är svavelföreningar, hydroxider samt metalloxider som kalciumkarbonat och manganoxider.



Figur 3: Översiktlig bild över olika material att använda i termokemisk energilagring [4].

Vid energilagring i svavelföreningar används t.ex. solenergi för nedbrytning av svavelsyra till vatten och svaveltrioxid [2]. Därefter sker en spontan reaktion av svaveltrioxid som bildar vatten, svaveldioxid och syrgas [2]. Detta leder till ytterligare en reaktor där utspädd svavelsyra och rent, flytande svavel produceras [2]. Det är i detta tillstånd energin lagras [2]. För att sedan utvinna energin som lagrats förbränns det rena svavlet med luft till svaveldioxid [2]. Detta ger en mycket högt tempererad gas som sedan kan användas för att driva en Rankine cykel [2]. Fördelarna med användning av svavel som energilagringsmedie är att det redan finns mycket forskning om metoden och den är enkel att använda [2].

Kalciumhydroxid lämpar sig också bra för termokemisk energilagring, främst på grund av ämnena som används, vatten och bränd kalk, $CaO(s)$, vilka är vanligt förekommande inom industrin och även mycket billiga [4]. Reaktionen bygger på att kalciumhydroxid, $Ca(OH)_2(s)$, reagerar med hjälp av en varm gas, t.ex. luft, för att dehydreras till bränd kalk och vattenånga, se ekvation 1 [4]. Gasen värms förslagsvis med hjälp av solenergi. För att sedan frigöra den lagrade energin låter man CaO och vatten reagera till kalciumhydroxid så att vattnet hettas upp. Vid trycket 1.74 bar sker denna reaktion vid $550^\circ C$ [4].



Som de andra metoderna grundar sig energilagring i kalciumkarbonat ($CaCO_3(s)$) i en lagring- och en avgivningsreaktion, se ekv. 2. Den första reaktionen är en omvandling från kalciumkarbonat till kalciumoxid och koldioxid [4]. Detta är en endoterm reaktion så energi behöver tillsättas, återigen är tanken att solenergi skulle kunna användas [4]. För att frigöra den energi som lagrats i materialet låter man kalciumkarbonat reagera med en gasblandning på luft och koldioxid [4]. Denna reaktion har en jämviktstemperatur på $875^\circ C$ [4]. För att kunna lagra stora mängder kalciumkarbonat tillsätts kalciumoxid och trycksatt koldioxid [4]. Den största fördelen med denna metod är den väldigt höga energidensiteten ($4400 \text{ MJ } m^{-3}$) och att reaktionen sker vid en förhållandevis hög temperatur [4]. Utöver detta är kalciumkarbonat ett billigt material och naturligt förekommande, vilket är en stor fördel [4].



I detta projekt undersöks termokemisk energilagring genom oxidation och reduktion av metalloxider. Den reaktion som energin lagras genom är reduktionsreaktionen som allmänt skrivs enligt reaktion 3 [1]. Re-

aktion 4 är oxidationsreaktionen av metalloxiden och används för att frigöra den lagrade energin [1]. Genom användningen av metalloxider kan redoxreaktionerna ske upp mot 1000°C (Personlig kommunikation, H.Leion, docent oorganisk miljö kemi, Chalmers tekniska högskola, 2017-01-18).



Vid en temperatur där jämviktstrycket av oxidanten, dvs O_2 , är högre än omgivande koncentration, oxideras metallen enligt reaktion 4 [4]. Detta är alltid en exoterm reaktion och värme utvecklas och kan användas [4]. Om däremot partialtrycket av oxidanten är lägre än jämviktstrycket reduceras metallen och släpper oxidanten, vilket är en endoterm reaktion, reaktion 3 [4]. Detta skulle betyda att materialet ”laddas” vilket skulle kunna ske med t.ex. kraftig solstrålning [1]. Materialet är därmed redo att oxideras vid ett lämpligt tillfälle när primärenergi inte är tillgänglig. Metodens egenskap att lagra energi vid hög temperatur ger den stor potential för till exempel kraftverk eller inom industrin [2].

2.2 Metalloxider för termokemisk energilagring

Det första steget i detta projekt var att bestämma vilka metalloxider som har potential att användas i TCS, vilket utfördes genom litteraturstudier och en termodynamisk utvärdering. För detta krävdes att de sökta egenskaperna hos metalloxiderna och den bakomliggande termodynamiken var definierade.

2.2.1 Viktiga egenskaper hos metallxoxider för TCS

De egenskaper som avgör ifall materialet är av intresse för termokemisk energilagring är:

- Energidensitet
- Partialtryck av oxidant
- Reaktionstemperatur
- Reaktionshastighet
- Uthållighet
- Kostnad
- Miljöaspekter

Energidensiteten behöver vara hög, helst högre än vanliga sensibla och latent energilagringssystem då detta är en av de huvudsakliga anledningarna för utveckling av termokemisk energilagring tillsammans med att de kan användas vid höga temperaturer [2]. Upptagning och avgivning av energi behöver ske inom ett temperaturområde som är praktiskt, det vill säga inte vid temperaturer som är för höga för vanliga material och inte för låga där värmeenergin är av litet värde, eftersom man gärna vill använda energin i t.ex. en kraftcykel [4]. Redoxreaktionerna behöver ske snabbt för att vara användbara och ämnet behöver klara många reaktionscykler utan att några fysikaliska ändringar sker, t.ex. agglomerering, som medför att ämnet tappar sin energilagring förmåga [2]. Energilagringssystemet ska kunna tåla många laddningar och kunna användas under en längre period, annars kan kostnaderna för materialet bli mycket höga i slutändan [4]. Material som är giftiga eller på annat sätt miljöförstörande kommer inte heller att vara av intresse eftersom ämnet skall kunna användas storskaligt [4]. Därför måste materialet också ha en rimlig kostnad [4].

2.2.2 Bakomliggande termodynamik för TCS med metalloxider

Energidensitet, reaktionstemperatur och partialtryck av oxidant är alla egenskaper på beror på reaktionens termodynamik. Energidensiteten kan utvärderas antingen med avseende på massa eller volym beroende på vilken som är begränsande i processen [5]. Den kan tas fram med en känd molär reaktionsentalpi och känd densitet för ämnet. Reaktionstemperatur och partialtrycket av oxidant baseras på reaktionens jämviktskonstant, K [5].

Jämviktskonstanten definieras olika beroende på reaktionsformeln, t.ex. om man i detta fall väljer att basera den på reaktion 3 eller reaktion 4 [5]. I detta projekt har reaktion 3 används som referensreaktion. När det gäller monometalliska system har aktiviteten för de fasta faserna, oxiderna, antagits vara lika med ett eftersom de i princip är rena ämnen [5]. Detta ger ekvation 5 där aktiviteten för syrgas är lika med dess partialtryck. När partialtrycket av syre är högre än jämviktstrycket drivs oxiden mot sin oxiderade form och mot sin reducerade form vid lägre partialtryck.

$$K = \frac{a(O_2)a(M_xO_{y-1})^2}{a(M_xO_y)^2} = P_{O_2-eq} \quad (5)$$

Ekvation 5 medför även att jämviktstrycket endast styrs av jämviktskonstanten som i sin tur bestäms genom ekvation 6 där R är gaskonstanten, T är temperaturen i Kelvin och ΔG_r är Gibbs fria reaktionsenergi [5]. Värden på Gibbs fria energi, G , för metalloxidfaserna kan erhållas från termodynamiska databaser vilket gör att vid en känd temperatur kan jämviktstrycket för reaktionen beräknas och därmed vid vilket partialtryck och temperatur reaktionen börjar ske.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right) \quad (6)$$

I detta arbete har inte bara rena monometalliska system analyserats, utan även mer komplicerade system med fler komponenter och faser. För att analysera dessa system har programvaran FactSage använts. Med hjälp av en stor databas (FACT) beräknar den termodynamiska och fysikaliska egenskaper för blandade och rena ämnen [6]. Med programmet kan jämviktsdata och reaktionsdata som reaktionsentropi, ΔS , reaktionsentalpi, ΔH , och Gibbs fria energi, ΔG , tas fram för en reaktion. Programmet användes även till att ta fram fasdiagram för olika intressanta material för TCS.

Den gas som är mest lättillgänglig och billigast som oxiderande gas är luft vid en atmosfärs tryck. Därför har material med ett jämviktstryck av 0.21 atm vid temperaturintervallet 800-1000°C undersökts i projektet. Det kan dock även vara intressant att använda andra gaser eller gassammansättningar för TCS med metalloxider. Exempelvis skulle det enligt ekvation 5 och 6 vara jämviktsmässigt optimalt att använda en inert gas vid lågt tryck under reduktionen, ett höjt ΔS , och syrgas vid högt tryck under oxidationen, ett sänkt ΔS .

Ett enkelt sätt att avgöra ifall en reaktion är utförbar i luft är att använda sig av fasdiagram som visar fasövergångar som funktion av temperatur vid ett visst partialtryck av syre. I detta projekt har två typer av diagram producerats, dels för rena och dels blandade oxider. För rena ämnen har temperatur och partialtryck av syre används som axlar i diagrammen medan för blandade oxider, med mer än en katjon eller metall, används sammansättning och temperatur som axlar där partialtrycket av syre hålls konstant [6]. Dessa diagram visar då hur sammansättningen av oxiden påverkar fasövergångstemperaturen, exempel figur 7 och 37 i avsnitt 4.1 respektive 8.1.

2.2.3 Litteraturgenomgång av metalloxider för TCS

Stora delar av forskningen kring termokemisk energilagring och metalloxider lämpliga för denna metod har skett inom de senaste fem åren [2],[3],[4]. Redan på 70-talet föreslogs det dock att ren bariumoxid skulle kunna användas som lagringsmaterial för TCS, men därefter lades lite forskning på just detta material [7]. Carrillo et. al undersökte denna metalloxid ytterligare i en nyligen publicerad studie där de studerade oxidens förmåga att reduceras och oxideras samt dess uthållighet med hjälp av termogravimetrisk analys [7]. Mängden energi materialet kunde lagra och avge undersöktes med hjälp av differentiell svepkalorimetri [7]. Materialet visade lovande resultat i de studerade avseendena, men då ämnet är giftigt bör en storskalig användning av materialet undvikas [7].

Forskningen är i dagsläget centrerad kring manganoxid då den har visat sig vara den bäst lämpade metalloxiden för ändamålet eftersom den är billig, lättillgänglig, uthållig och har goda termodynamiska egenskaper [1]. En annan metall som har liknande egenskaper är kobolt men den är miljöfarlig och relativt dyr i jämförelse med manganoxid och därför inte ett aktuellt alternativ för storskaligt bruk [4]. Manganoxid har dock en väldigt långsam reaktionshastighet vilket leder till dålig värmeutvinning ur redoxreaktionen [2].

För att förbättra reaktionshastigheten för manganoxid har studier utförts där ämnet dopats med järn- och kopparoxid [3]. Tillsats av järnoxid har också visat att temperaturen för när oxidation och reduktion sker ökar, medan tillsats av kopparoxid har visat motsatt effekt [3]. Tillsammans ger dessa metalloxider effekten att temperaturskillnaden mellan reduktions- och oxidationsreaktionen minskar vilket innebär en mer effektiv lagring och avgivning av energi [3].

Det har gjorts ett antal studier kring TCS av Carrillo et al. där manganoxid blandats med olika mängd järn- och kopparoxid [3],[8]. En studie visade att manganoxid blandat med 20 mol-% järnoxid gav bättre egenskaper än ren manganoxid med avseende på energidensitet, oxidationshastighet och uthållighet [8]. Blandningen gav en minskad skillnad mellan oxidation- och reduktionstemperatur men den gav dock en lägre reduktionshastighet [8]. Ytterligare en studie visade att manganoxid blandat med 5 mol-% järnoxid och 1 mol-% kopparoxid gav förbättrade egenskaper i samma avseenden som ovan nämnt, men tillsats av större mängd koppar och järn gav sämre egenskaper [3].

Materialkombinationen 70 mol-% manganoxid och 30 mol-% järnoxid har tidigare undersökts på Chalmers för termokemisk energilagring. Denna studie utfördes i en packad bädd-reaktor i labbskala, då dels den nämnda kombination undersöktes och dels denna kombination med tillsats av titandioxid, zirkoniumdioxid respektive ceriumdioxid. Resultatet från denna studie visade att materialet utan tillsatser klarade flest reaktionscykler utan att försämrats samt att störst andel av ämnet reagerade under dessa cykler jämfört med de andra sammansättningarna (Personlig kommunikation, H.Leion, M.Linde, N.Neumann, M.Wokon, Material Stability of Doped Mn-Fe Particles, Antagen för publicering, planerat publiceringsår: 2017, Chalmers tekniska högskola, 2017-01-18).

En annan möjlighet som litteraturstudierna har visat är att byta ut koppar mot krom i manganoxidblandningar [9]. En undersökning av Carrillo et al. visade att tillsats av 5 mol-% krom gav liknande oxidations- och reduktionshastighet som tillsats av 5 mol-% koppar [9].

Ytterligare ett potentiellt ämne för TCS är manganoxid blandad med litiumoxid [10]. Detta material har undersökts i stor utsträckning i syfte att användas som katodmaterial i litiumbatterier, men har nyligen även studerats för användning i TCS [10]. Detta material har visats tåla många reaktionscykler och har en liten skillnad mellan reduktion- och oxidationstemperatur vilket är fördelaktiga egenskaper [10].

En annan metod som utnyttjar likande redoxreaktioner hos metalloxider är kemcyklisk förbränning [11]. Det är en teknik för koldioxidinfångning där processen består av två reaktorer; en luftreaktor och en bränslereaktor där fossilt bränsle förbränns [11]. Metalloxiderna som används i metoden, så kallade syrebärare, cirkulerar mellan dessa två reaktorer och oxideras i luftreaktorn och reduceras i bränslereaktorn [11]. Syret som metalloxiderna avger i bränslereaktorn reagerar med avgaserna från bränslet och detta bildar en ren koldioxidström [12]. Manganoxid blandat med kiseloxid respektive magnesiumoxid har funnits gett

bra reaktivitet med syre när det undersökts i samband med kemcyklisk förbränning [11],[12],[13]. Gällande systemet med manganoxid och kiseloxid gavs bäst resultat då materialet bestod av 25 vikt-% kisel, vilket motsvarar 29,7 mol-% kisel [11]. Systemet med manganoxid och magnesiumoxid resulterade i flera sammansättningar som gav goda resultat, främst systemet MnO_2/MgO med 31,7 vikt-% magnesiumoxid samt systemet $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ med 34,6 vikt-% magnesiumoxid [13]. Metalloxiderna i dessa studier har alltså utsatts för en annan typ av experiment än det som tillämpas i detta projekt, men då kemcyklisk förbränning kräver att metalloxiderna oxideras och reduceras på samma vis som vid termokemisk energilagring kan resultaten från dessa studier vara av intresse för detta projekt.

2.3 Analysmetoder för utvärdering av materialegenskaper

Den huvudsakliga analysmetod som används i detta projekt för att utvärdera metalloxidernas redoxreaktioner är termogravimetrisk analys, TGA. Metoden är lämplig för att analysera gas-fastfasreaktioner där de fasta partiklarna utsätts för en gas, och massan av det fasta ämnet analyseras som funktion av temperaturen [14]. Detta sker genom att ämnet placeras i en behållare i en ugn, där temperaturen kan specificeras, och behållaren är kopplad till en våg med hög känslighet [14]. Det går även att kontrollera syre- och kvävesammansättningen hos gasen i TGA vilket tillåter variation av syrepartialtrycket [14]. Massans förändring vid uppvärmning kan bero på till exempel förångning eller sublimering, beroende på vilket material som undersöks [14]. I detta projekt kommer viktförändringen hos de undersökta materialen bero på reduktion och oxidation enligt reaktion 3 och 4, avsnitt 2.1. I och med att viktförändring hos materialet mäts vid temperaturändring går det att förstå hur mycket av materialet som reduceras vid temperaturökningen och som oxideras vid temperaturminskningen [14]. Även reaktionstemperaturer för redoxreaktionerna kan avläsas för materialet [14].

Vågen i maskinen är väldigt känslig vilket innebär att små förändringar i massan kan detekteras. Denna känslighet innebär också att störningar lätt kan uppkomma på mätningarna om någon under experimentets gång till exempel stöter till bordet där maskinen står (Personlig kommunikation: Burcak Ebin, Industriell materialåtervinning, Chalmers tekniska högskola, 2017-04-26).

TGA kan också användas för att undersöka ett materials uthållighet [3]. Denna undersökning utförs genom att materialet får utstå flera temperaturcyklningar, dvs temperaturen ökas och minskas ett stort antal gånger i följd så att reduktion och oxidation av provet upprepas [3]. På sådant vis kan det upptäckas om viktförändringen minskar med antalet temperaturcyklningar, vilket skulle innebära att andelen av provet som reduceras och oxideras minskar [3].

Röntgendiffraktion, förkortat XRD, är en analysmetod som används för att avgöra kristallstrukturer i ett prov [15]. XRD är uppbyggt av en strålningskälla, en provhållare samt en detektor [15]. Strålningskällan bestrålar provet med röntgenstrålning, med en typisk våglängd av 1 Å [15]. När strålningen träffar provet uppstår en spridning av strålen, strålen diffrakteras [15]. Den diffraktionsvinkel som uppstår samt intensiteten av diffraktionsstrålen, som är proportionerlig mot antalet elektroner i provet, detekteras av detektorn [15]. Då både strålningens våglängd och diffraktionsvinkeln är känd kan avståndet mellan atomplanen i provet beräknas genom Braggs lag [15]. Därmed kan man avgöra hur mönstret på provet är uppbyggt och därefter avgöra vilket eller vilka ämnen det rör sig om [15].

3 Experimentella undersökningar av valda material

Nedan följer en presentation av de experimentella metoder och undersökningar som utfördes i projektet. För att underlätta förståelsen för det experimentella utförandet presenteras en sammanställning av de metalloxider som valdes ut för detta i tabell 1. Där presenteras benämning av materialet i detta projekt, materialets sammansättning, tillverkningsmetod och eventuella tidigare utförda experiment på materialen. För vidare beskrivning och motivering kring val av material, se avsnitt 4.2.

Tabell 1: Sammanställning över benämning, sammansättning, tillverkningsmetod samt tidigare utförda experiment för de utvalda materialen.

Benämning	Sammansättning	Tillverkningsmetod	Tidigare experiment
Mn70Fe30	70 mol-% Mn_3O_4 , 30 mol-% Fe_2O_3	Spraytorkning	TCS med packad bädd-reaktor
Mn48Mg51	48 mol-% Mn_3O_4 , 51 mol-% MgO	Spraytorkning	Ej testad
Mn94Si06	94 mol-% Mn_3O_4 , 6 mol-% SiO_2	Spraytorkning	Kemcyklisk förbränning
Mn79Fe20Cu01	79 mol-% Mn_3O_4 , 20 mol-% Fe_2O_3 , 1 mol-% CuO	Solid state-syntes	Ej testad

3.1 Tillverkning av valda metalloxider

De fyra utvalda ämnena tillverkades i partikelform med två olika metoder. Tre av materialen tillverkades genom spraytorkning av VITO, Flemish Institute for Technological Research (Personlig kommunikation, H. Ieion, T. Mattisson, Chalmers Tekniska Högskola, 2017-04-27). Spraytorkning är en metod där råmaterialet blandas i en vattenbaserad lösning tillsammans med bindemedel och dispergeringsmedel varefter blandningen sprayas i en varm reaktor tillsammans med luft [16]. På så vis förångas vattnet och sfäriska partiklar bildas [16]. Dessa partiklar siktas sedan till önskad storlek och kalcineras, vilket innebär att de värmebehandlas vid hög temperatur, för att öka deras stabilitet [16].

Det fjärde materialet, Mn79Fe20Cu01, tillverkades genom en solid state-syntes där råvarorna till materialet var: Fe_2O_3 Red-Anhydrous från Fisher Chemical (Cas nr: 1309-37-1), CuO från Merck (Cas nr: 1317-38-0) och Mn_3O_4 från Aldrich Chemical Company (Cas nr: 1317-35-7). Den önskade sammansättningen medförde att 1,659 g Fe_2O_3 , 6,259 g Mn_3O_4 samt 0,0826 g CuO blandades, vilket resulterade i totalt 8 g råmaterial. Denna syntes utfördes genom att rätt mängder av startmaterialen beräknades, vägdes upp och blandades. Blandningen mortlades i 20 minuter för att skapa en mer homogen blandning och för att partiklarna skulle få god kontakt med varandra. Därefter placerades blandningen i en rörugn för värmebehandling i 2 timmar i 950°C i luft för att bilda en blandoxid. Efter denna värmebehandling mortlades blandningen igen och placerades åter i en rörugn för värmebehandling, denna gång i 4 timmar med en temperatur av 1000°C .

Inför de experimentella undersökningarna siktades alla materialen till en patrikelstorlek av 125-180 μm . Ett av materialen bestod ursprungligen större partiklar, vilka mortlades innan de siktades. Denna storleksfördelning valdes för att alla TGA-försök som senare utfördes skulle få samma förutsättningar, samt att denna storlek ger en högre reaktivitet jämfört med partiklar av större storleksordning [14].

3.2 Karakterisering av faser med röntgendiffraktometri (XRD)

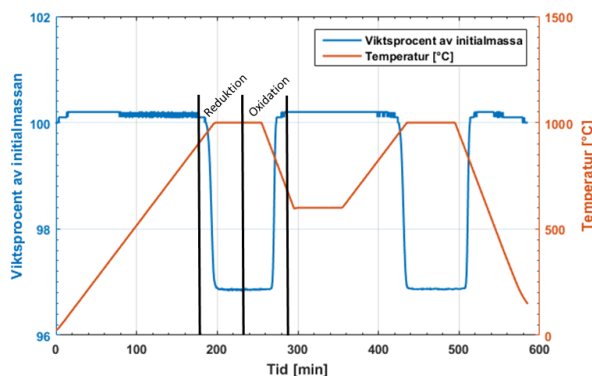
På alla de fräska materialen utfördes röntgendiffraktion, XRD, för att avgöra eller bekräfta vilken fas materialen befann sig i. För materialet som tillverkades med solid state-syntes utfördes två röntgendiffraktioner, en efter varje värmebehandling för att bekräfta om syntesen hade lyckats. Analyserna utfördes med en röntgendiffraktometer av modell Siemens Diffraktometer D5000.

3.3 Undersökning av reaktivitet av metalloxider med termogravimetrisk analys (TGA)

3.3.1 Temperaturcykling

Det TGA-försök som utfördes på alla materialen var en temperaturcykling där mängden prov som testades var 10-15 mg. Partiklarna cyklades med avseende på temperatur, som först ökades med 5/min från rumstemperatur till 1000°C. Därefter hölls temperaturen konstant i en timme varefter temperaturen sänktes till 600°C med 10°C/min och hölls sedan konstant i en timme. Därefter ökades temperaturen till 1000°C igen, hölls konstant i en timme och sedan avslutades försöket genom att temperaturen sänktes till rumstemperatur. Gasflödet, som i dessa försök bestod av luft, hölls konstant till 90 ml/min. Syftet med denna temperaturcykling var att få en uppfattning om vid vilken temperatur oxidation och reduktion sker, reaktionstid för detta samt hur mycket av provet som reducerades och oxiderades, dvs omsättningsgraden. TGA-maskinen som användes var av märket TA instruments, modell TGA Q500.

Ett exempel på hur ett sådant TGA-försök kan se ut ses i figur 4. I exemplet visas resultatet för Mn₇₉Fe₂₀Cu₀₁ från detta projekt. Den blå kurvan representerar viktförändringen av materialet och den röda kurvan representerar temperaturen. I figuren är områdena där materialet reduceras och oxideras markerade med svarta linjer.



Figur 4: Exempel på hur resultatet från en temperaturcykling i TGA kan se ut.

3.3.2 Isoterm undersökning

Det material som visade bäst resultat från temperaturcyklingen valdes ut för en isoterm undersökning i TGA för att ta fram kinetiska data för oxidation och reduktion. Detta genomfördes genom att låta materialet reducera vid 800°C i N₂ under 30 minuter och därefter oxidera vid 800°C under 30 minuter i luft. Detta gjordes totalt 5 gånger med 20 graders mellanrum dvs. vid 820°C, 840°C, 860°C och 880°C.

3.4 Visualisering av partiklar med ljusmikroskopi

Ljuskroskopi användes för att visualisera partiklarna hos de material som valdes ut för experimentella undersökningar. Bilder togs på materialen både före och efter temperaturcyklarna i TGA för att upptäcka eventuella tecken på degradering av materialen. Det ljuskroskop som användes var av märket Tagarno, modell Magnus HD Prestige och objektivet var av märket Motic, modell Plan APO PA ELWD 10x.

4 Resultat

Nedan presenteras projektets resultat bestående av den termodynamiska undersökningen, presentation av vilka material som utifrån litteraturstudier och den termodynamiska undersökningen valdes ut för experimentella undersökningar samt resultatet från dessa.

4.1 Termodynamisk analys

Inledningsvis gjordes termodynamiska undersökningar av olika typer av system, både monometalliska och blandoxider. Fokus ligger dock på blandoxider då dessa som tidigare nämnts har visat sig ha mer fördelaktiga egenskaper än rena metalloxider med avseende på reaktivitet och stabilitet. Även data för karbonater och hydroxider har tagits fram i jämförande syfte.

Som nämnts tidigare är det viktigt att materialen har bra energidensitet vid rimliga temperaturer och att partialtrycket av oxidanten är hög. I tabell 2 redovisas energidensiteter framtagna med FactSage Reaction 7.0 för några av de intressanta oxidationsreaktionerna för TCS. Man kan se att manganoxid har en förhållandevis låg energidensitet men som nämnts tidigare är manganoxid att föredra på grund av dess låga kostnad och ur miljösynpunkt. Alla värden i tabell anger per mol metalloxid. Som framgår av tabell 2 är jämviktstemperaturen för järnoxidsystemet väldigt hög, 1450°C. Detta innebär att systemet antagligen inte är relevant för användning i ren form.

Tabell 2: Reaktionsentalpi för olika reaktioner med rena oxider tagna ifrån FactSage Reaction 7.0 [6]. Temperaturen som är angiven inom parentes är den temperatur då reaktionen sker vid jämvikt.

Reaktion	ΔH kJ/mol	ΔH kJ/kg	ΔH kJ/dm ³
$Mn_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3}Mn_3O_4 + \frac{1}{6}O_2(950^\circ C, PO_2 = 0.21bar)$	33	209	941
$Fe_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{6}O_2(1450^\circ C, PO_2 = 0.21bar)$	119	746	3920
$Co_3O_4 \rightarrow 3CoO + \frac{1}{2}O_2(895^\circ C, PO_2 = 0.21bar)$	199	826	5049
$CuO \rightarrow \frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{4}O_2(1030^\circ C, PO_2 = 0.21bar)$	65	826	5235

Reaktionsformler och energidensiteter för blandoxider med mangan- och järnoxid är angivna i tabell 3. Vid jämförelse av denna data med data för ren manganoxid går det att utläsa att energidensiteten är högre för blandoxidsystemen. För ytterligare jämförelse med andra typer av system presenteras energidensiteter för karbonater och hydroxider i tabell 4. Även om dessa system inte studerats i detalj i detta arbete kan de vara av intresse då materialen är väldigt billiga och tillgängliga i stora kvantiteter. Ur tabell 4 går det att utläsa att $Ca(OH)_2$ och $CaCO_3$ har en högre energidensitet än blandoxiderna med mangan- och järnoxid.

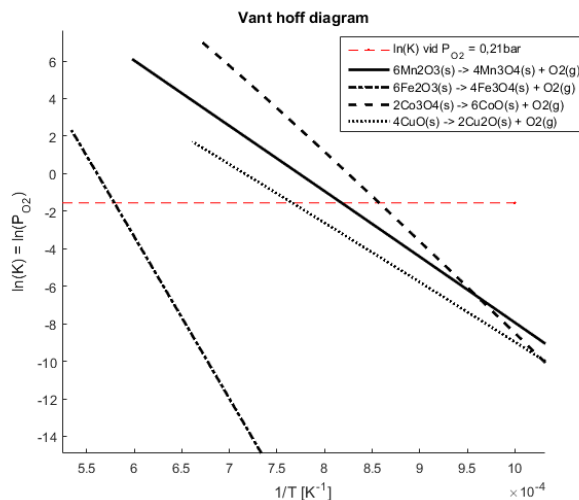
Tabell 3: Reaktionsentalpi för ett par blandade järn-manganoxider tagna ifrån FactSage equilb 7.0 [6]. Temperaturen som är angiven inom parentes är den temperatur då reaktionen sker vid jämvikt.

Reaktion	ΔH kJ/mol	ΔH kJ/kg	ΔH kJ/dm ³
$(Mn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3}(Mn_{0.7}Fe_{0.3})_3O_4 + \frac{1}{6}O_2(997^\circ C, PO_2 = 0.21bar)$	58	367	1817
$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3}(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_3O_4 + \frac{1}{6}O_2(963^\circ C, PO_2 = 0.21bar)$	48	302	1495

Tabell 4: Reaktionsentalpi för TCS med $Ca(OH)_2$ och $CaCO_3$, tagna ifrån FactSage Reaction 7.0 [6]. Temperaturen som är angiven inom parentes är den temperatur då reaktionen sker vid jämvikt.

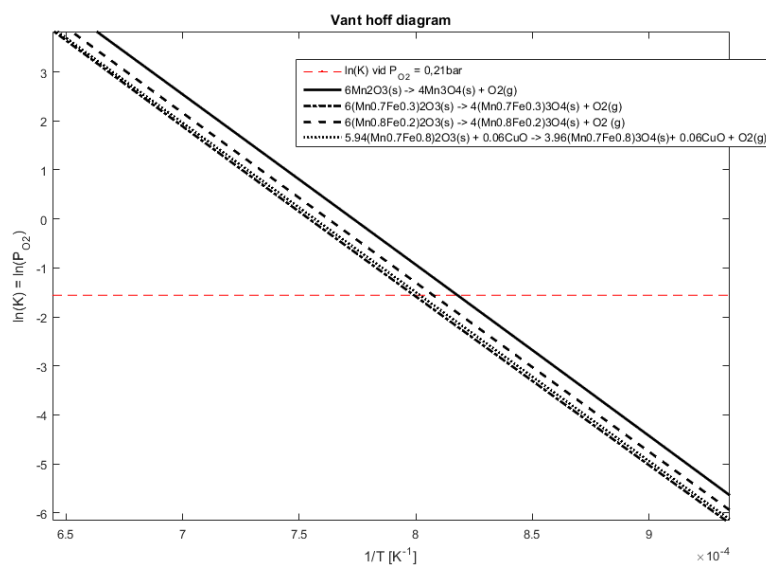
Reaktion	ΔH kJ/mol	ΔH kJ/kg	ΔH kJ/dm ³
$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O(550^\circ C, PH_2O = 1.58bar)$	99	1335	2989
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2(875^\circ C, PCO_2 = 0.76bar)$	167	1663	4508

Det är även viktigt att systemen har ett högt jämviktstryck av syre. Ett Van't Hoff diagram med de metalloxider som finns i tabell 2 ses i figur 5. Man kan återigen observera att järnoxid kräver en mycket högre temperatur än de tre andra oxiderna för att reagera och att kobolt har lägst reaktionstemperatur. Lutningarna ger ett mått på reaktionsentalpin för reaktionerna men eftersom det är olika mängd mol av reaktanterna i reaktionerna är det lättare att utvärdera energidensiteten utifrån tabell 2.



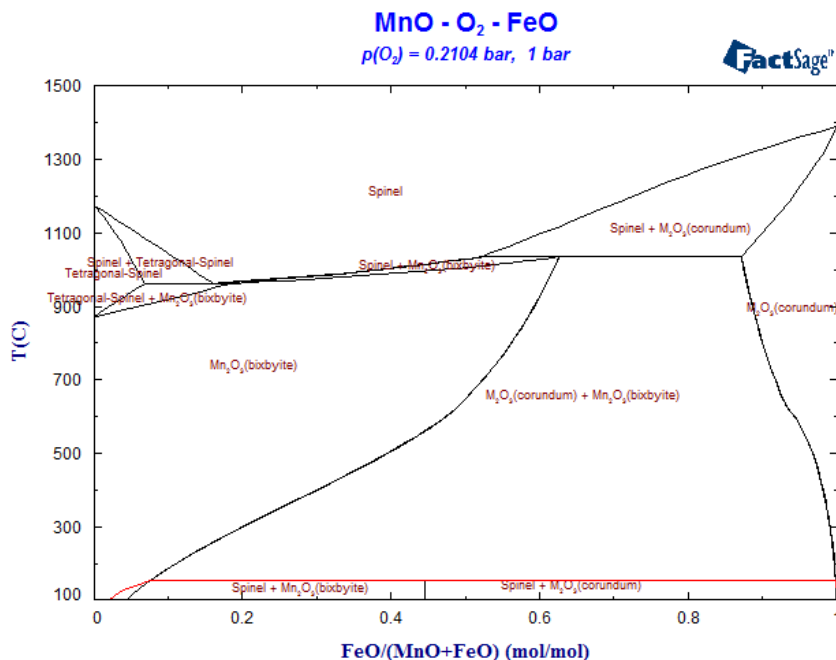
Figur 5: Van't Hoff diagram med ett antal metalloxider som ansetts relevanta för TCS, framtagna med FactSage reaction och equilibrium 7.0 med databasen FTOxid [6].

I figur 6 visas påverkan av tillsats av kopparoxid och järnoxid till manganoxid med avseende på partialtryck av syre vid olika temperaturer. Skillnaden är maximalt endast ca 40 °C och linjerna är i princip parallella vilket tyder på minimal skillnad i reaktionsentalpi.



Figur 6: Van't Hoff diagram med manganblandoxider framtagna med FactSage reaction och equilibrium 7.0 med FTOxid databasen [6].

Fasdiagram för olika blandningar av metalloxider har även tagits fram med hjälp av Factsage. Alla fasdiagram utgick från Mn, med tillsatts av Fe, Cu, Cr, Si eller Mg. Ett av de mest intressanta systemen, fasdiagrammet över systemet Mn-Fe-O visas i figur 7. Det kan observeras att tvåfasområdet med tetragonal-spinel kan undvikas vid ett molförhållande av ca 20% FeO. Detta kan innebära en snabbare reaktion eftersom det endast sker en fasövergång istället för två, som är fallet vid en högre andel Fe. Det är troligt att drivkraften för fullständig växling mellan oxidation och reduktion är störst vid en snäv övergång.



Figur 7: Fasdiagram över Mn-Fe-O systemet framtagen i FactSage 7.0 med databasen FTOxid [6].

Fasdiagram över blandoxider som ansågs vara av speciellt intresse utgående från termodynamiska egenskaper samt litteraturstudien visas i bilaga 8.1. Där presenteras fasdiagrammet för systemten Mn-Mg-O, Mn-Si-O samt Mn-Fe-Cu-O, figur 34, figur 35 respektive figur 36. Dessa valdes även ut för den experimentella undersökningen och beskrivs mer i avsnitt 4.2.

Ytterligare ett antal fasdiagram togs fram för andra blandoxider, men dessa var inte av intresse på grund av olika anledningar, t.ex. av att de hade olämpliga reaktionstemperatur i luft. Några exempel är systemen Mn-Fe-Cr-O och Mn-Cr-O i figur 37 och 38 i bilaga 8.1. Dessa system ligger inom rätt temperaturområde men krom är inte ett önskvärt material att använda i stora mängder då krom(VI) är giftigt och miljöfarligt [17].

4.2 Val av material

Utifrån litteraturstudierna och de termodynamiska studierna valdes fyra material ut för de experimentella undersökningarna. Ett av materialen var en blandning av mangan- och järnoxid som tidigare har undersökts på Chalmers. I detta projekt benämns detta material Mn70Fe30 då sammansättningen var 70 mol-% Mn_3O_4 och 30 mol-% Fe_2O_3 . Materialet valdes baserat på att det hade visat bra resultat i de tidigare studierna med packad bädd-reaktor, och det ansågs därför vara av intresse att göra ytterligare undersökningar på dessa partiklar. Även den termodynamiska undersökningen visade att denna blandning är av intresse, se fasdiagram i figur 7 avsnitt 4.1.

En blandning av mangan- och magnesiumoxid valdes också, benämnd Mn48Mg51. Sammansättning för detta material var 48 mol-% Mn_3O_4 och 51 mol-% MgO , vilket motsvarar Mg_2MnO_4 . Detta är inte den sammansättning som visade bäst resultat utifrån litteraturstudierna kring mangan- och magnesiumoxider för kemcyklisk förbränning. Det valda materialet består istället av en liknande sammansättning som inte tidigare har testats, varken med TGA eller kemcyklisk förbränning, vilket ökar intresset för detta material.

En oxid av mangan och kisel med sammansättning 94 mol-% Mn_3O_4 och 6 mol-% SiO_2 , benämnd Mn94Si06, valdes också. Denna sammansättning överensstämmer inte med den optimala sammansättningen som framkom genom litteraturstudierna, vilket var ett material med 29,7 mol-% kiseloxid. För att en reaktion skulle kunna ske i den TGA-maskin som fanns tillgänglig krävdes det att temperaturen inte översteg 1000°C då detta är den maximala temperaturen som maskinen klarar av. Fasdiagrammet från Factsage för detta system, figur 35 i bilaga 8.1, visar att en fasövergång inte sker förrän över 1000°C med 29,7 mol-% kisel, och för att möjliggöra en reaktion i TGA krävs enligt fasdiagrammet en sammansättning med omkring 10 mol-% kiseloxid. Därför fick kiselhalten i materialet sänkas för att få en fasövergång under 1000°C , vilket resulterade i ett material med enbart 6 mol-% kiseloxid. Samma fasdiagram som ovan nämnt samt resultatet från karakteriseringen med XRD indikerar att denna sammansättning motsvarar $\text{Mn}_6\text{SiO}_{12}$ samt Mn_2O_3 , se figur 10 i avsnitt 4.3.

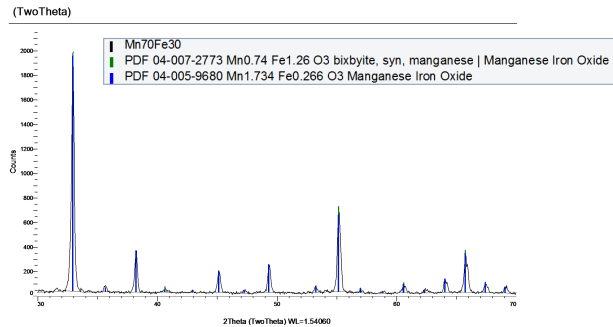
Utifrån litteraturstudierna gällande blandoxider av mangan, järn och koppar tillverkades ett material med sammansättningen 79 mol-% Mn_3O_4 , 20 mol-% Fe_2O_3 och 1 mol-% CuO , benämnt Mn79Fe20Cu01. Carrillo et. al visade att manganoxid blandat med 20 mol-% järnoxid ger goda resultat för TCS med avseende på uthållighet och reaktivitet, samt att manganoxid blandat med 5 mol-% järnoxid och 1 mol-% kopparoxid också ger goda resultat i samma avseenden. Det har dock inte tidigare undersökts hur materialets egenskaper påverkas om manganoxid blandas med 20 mol-% järnoxid och 1 mol-% kopparoxid, vilket är anledningen till att just denna sammansättning valdes ut. Detta material tillverkades som tidigare nämnt genom en solid state-syntes.

De tre förstnämnda materialen var alla tillverkade genom spraytorkning av VITO. Mn70Fe30 bestod ursprungligen av partiklar i storlek 2-3 mm medan de andra två av storleksordning 125-180 μm . Då Mn79Fe29Cu01 siktades inför de experimentella undersökningarna visade det sig att materialet bestod av mindre partiklar än önskat, dvs partiklar som var mindre än 125 μm . Exakt vilken storleksordning dessa partiklar bestod av har ej kunnat fastställas.

En sammanställning av de valda materialen ses i tabell 1 i avsnitt 3.

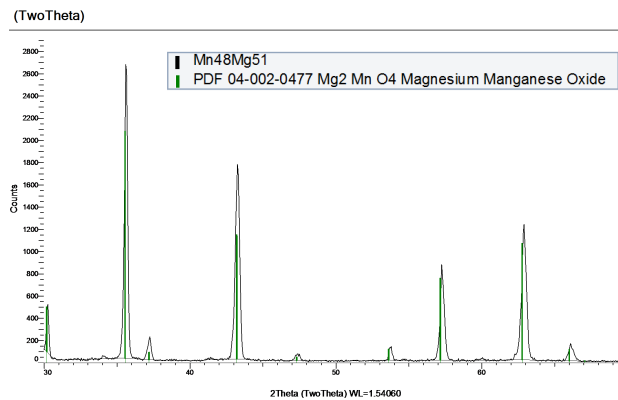
4.3 Karakterisering av faser med röntgendiffraktion

Resultatet från XRD för Mn70Fe30 ses i figur 8. Där jämfördes topparna mot två olika sammansättningar av mangan och järn i kombinerad form, Mn0.74Fe1.26O3 och Mn1.734Fe0.266O3. Båda dessa toppar sammanfaller med Mn70Fe30 och det är därför sannolikt att materialet består av mangan och järn, men vilken sammansättning det har, och ifall mangan eller järn är den dominerande parten går inte att utröna. Samtidigt verkar resultatet överensstämma med fasdiagrammet över järn-mangan-syre systemet då det gav bixbyit (Mn_2O_3), se figur 7 i avsnitt 4.1.



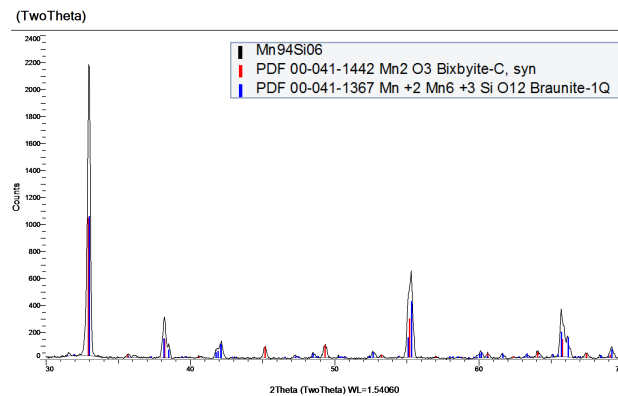
Figur 8: Graf över de detekterade topparna från röntgendiffraktion av Mn70Fe30.

XRD-resultatet för Mn48Mg51 visas i figur 9. Topparna jämfördes med toppar för Mg_2MnO_4 och i stort sett sammanföll dessa vilket tyder på att det är en oxid med ett molförhållande 1:2 mellan mangan och magnesium. Detta är konsekvent med ett 50:50 massförhållande mellan manganoxid och magnesiumoxid eftersom molmassaförhållandet är 1:2.



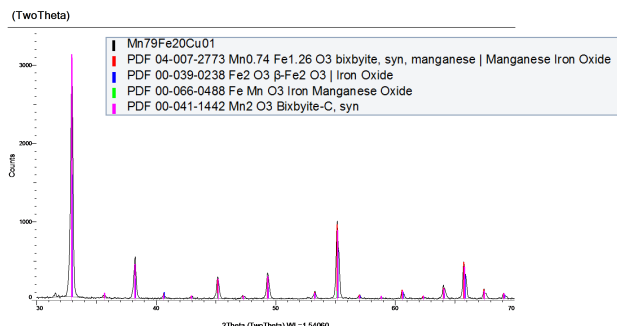
Figur 9: Graf över de detekterade topparna från röntgendiffraktionen av Mn48Mg51.

Materialet som benämns Mn94Si06 gav ett XRD-resultat som visar på en blandning av bixbyit (Mn_2O_3) och braunit ($\text{Mn}_6\text{SiO}_{12}$), se figur 10. Detta är samma fas som förväntats enligt fasdiagrammet för systemet Mn-Si-O som kan ses i figur 35 i bilaga 8.1.



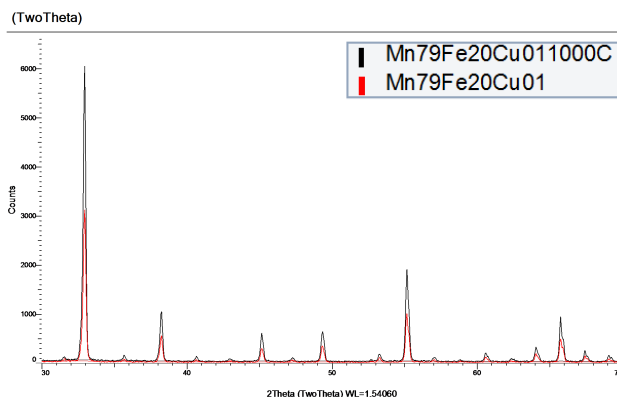
Figur 10: Graf över de detekterade topparna från röntgendiffraktionen av Mn94Si06.

För Mn79Fe20Cu01 kan resultatet från XRD efter första värmebehandlingen ses i figur 11. Det kan observeras att en fullständig övergång till bixbyit inte uppnåddes och någon närvaro av kopparoxid kan inte heller urskiljas. Det bör dock påpekas att XRD inte har möjlighet att fastställa faser av mycket låg koncentration och koppar förekommer i sådana koncentrationer att det kan vara svårt att upptäcka.



Figur 11: Graf över de detekterade topparna från röntgendiffraktionen av Mn79Fe20Cu01 efter första värmebehandlingen vid 950 °C.

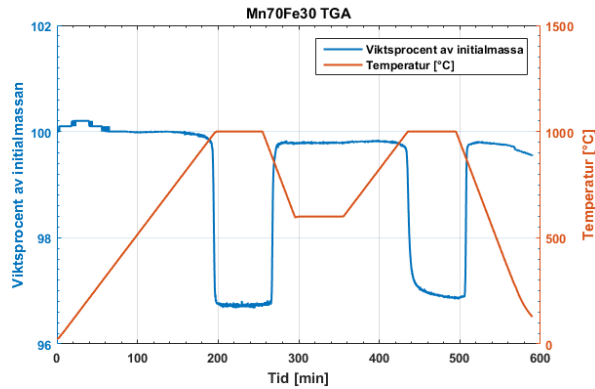
Efter den andra värmebehandlingen utfördes ytterligare en XRD på Mn79Fe20Cu01 där resultatet ses i figur 12. Där presenteras båda XRD-resultaten tillsammans, och då det är tydligt att topparna överlappar varandra innebär det att ingen förändring har skett mellan den första och andra värmebehandlingen.



Figur 12: En sammanslagen graf över de detekterade topparna från röntgendiffraktionen av Mn79Fe20Cu01 både efter första och andra värmebehandlingen.

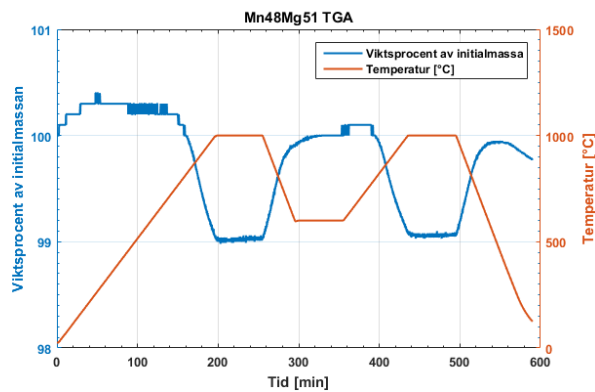
4.4 Reaktivitet av metalloxider

I figur 13 presenteras resultatet från det första TGA-försöket med Mn70Fe30. En massdifferens på ca 3.5% observerades vilket är ungefär det som förväntas vid övergång från bixbyit till spinel. Reduktionen skedde vid ca 950°C och tog ca 5 minuter, oxidation skedde vid ca 850°C och tog också ca 5 minuter. En viss förlust av omsättningsgrad kan observeras mellan den första och andra cykeln, samt att reduktion och oxidation inte sker fullständigt under den andra cykeln.



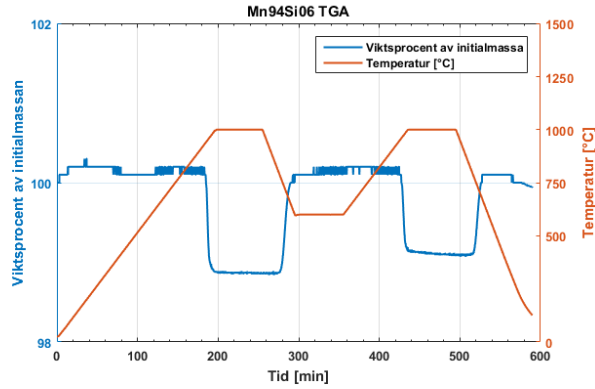
Figur 13: Graf med massa och temperatur mot tid för TGA-försöket med Mn70Fe30.

I TGA-försöket med Mn48Mg51, figur 14, förekom mycket mätbrus men ca 1% massförändring kan urskiljas mellan reducerat och oxiderat material. Reduktionen började vid 850°C och tog ca 40 minuter. Oxidationen började samtidigt som kylningen, det vill säga vid 1000°C, och tog ca 70 minuter att genomföras.



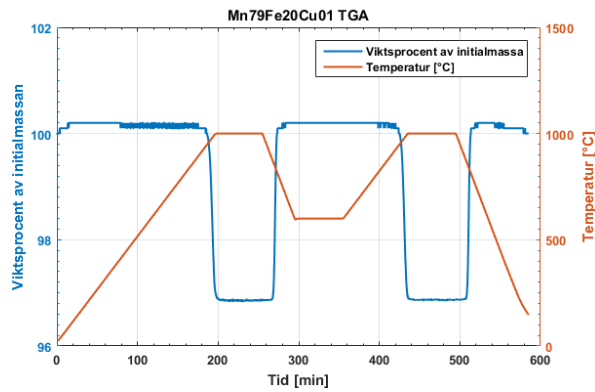
Figur 14: Graf med massa och temperatur mot tid för TGA-försöket med Mn48Mg51.

TGA-resultatet för Mn94Si06 visas i figur 15. Oxidationen startar ungefär vid 800°C tog ca 13 min medan reduktionen startar ungefär vid 940°C och tog ca 10 min. Vid första temperaturcyklingen minskar massan med drygt 1 % medan en något mindre minskning sker under den andra cykeln. Det går också att utläsa att det förekom mätbrus då materialet var i oxiderat tillstånd.



Figur 15: Graf med massa och temperatur mot tid för TGA-försöket med Mn96Si06.

För TGA-försöket med Mn79Fe20Cu01 startar oxidationen ungefär vid 860°C och tog ca 7 min medan reduktionen startar ungefär vid 940°C och tog ca 10 min. Materialet minskar ca 3 vikt-% under båda temperaturcyklningarna och även på detta material förekommer det en aning mätbrus i oxiderat tillstånd, se figur 16.



Figur 16: Graf med massa och temperatur mot tid för TGA-försöket med Mn79Fe20Cu01.

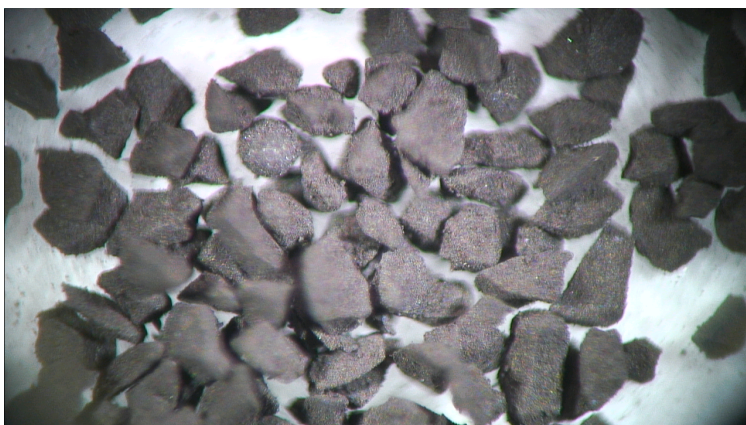
En sammanställning över resultatet från temperaturcyklningarna för alla materialen visas i tabell 5. I tabellen presenteras reduktions- och oxidationstemperatur (T_{red} , T_{ox}), vilka motsvarar den temperatur då reaktionen startar. Vidare presenteras tid för fullständig reduktion och oxidation (t_{red} , t_{ox}), viktförändring i procent under första cykeln (omsättning) samt om någon minskning i viktförändring skedde från första till andra cykeln (degradering). Det är tydligt att alla materialen reagerade inom intervallet 800-1000 °C, även om både reaktionstider och omsättningsgrad varierade kraftigt.

Tabell 5: Tabell över resultat från utförda temperaturcyklningar i TGA.

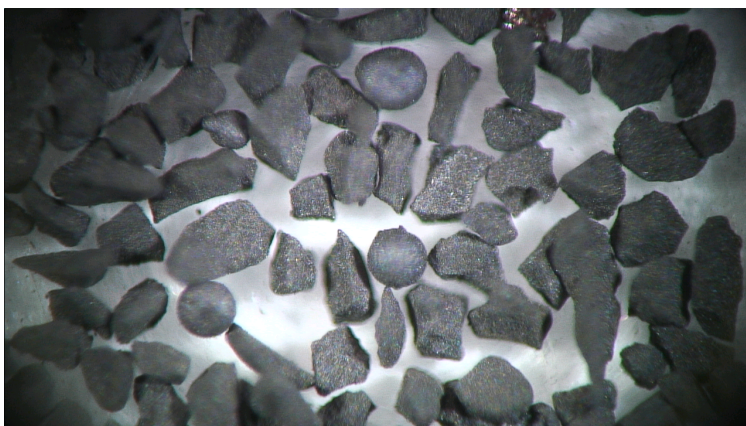
Material	T_{red} [°C]	T_{ox} [°C]	t_{red} [min]	t_{ox} [min]	Omsättning [%]	Degradering
Mn70Fe30	950	850	5	5	3,5	Ja
Mn48Mg51	850	1000	40	70	1	Nej
Mn94Si06	940	800	10	13	1	Ja
Mn79Fe20Cu01	940	860	10	7	3	Nej

4.5 Visualisering av partiklar med ljusmikroskopi

Nedan presenteras bilder tagna med ljusmikroskop. Figur 17 och figur 18 visar partiklarna av materialet $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30}$ före respektive efter TGA-försök. Det syns att partiklarna ej är perfekta sfärer utan de är kantiga och oregelbundna i formen, vilket beror på att partiklarna mortlades inför experimenten för att skapa rätt storleksintervall. Några enskilda sfäriska partiklar syns dock, både före och efter TGA, men ingen större skillnad hos partiklarna kan urskiljas.

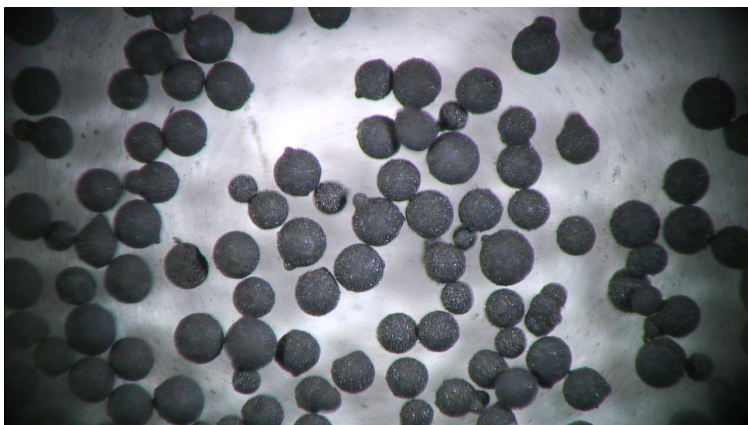


Figur 17: $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30}$ innan TGA-körning.

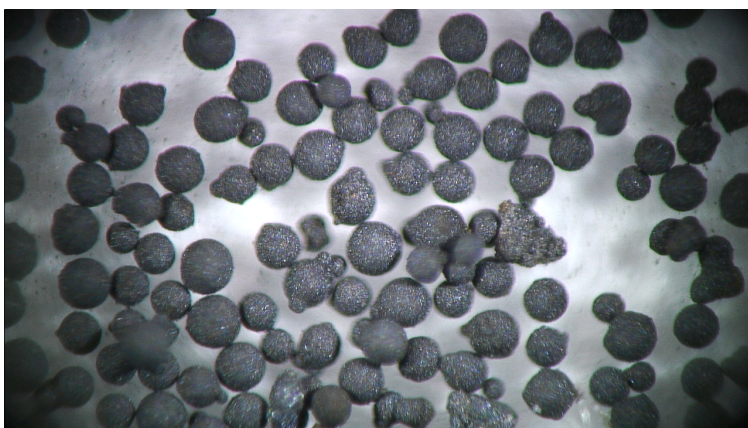


Figur 18: $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30}$ efter TGA-körning.

Till skillnad från $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{20}$ är $\text{Mn}_{48}\text{Mg}_{51}$ sfäriska partiklar, se figur 19 samt 20. Detta beror på att partiklarna ursprungligen var av rätt storleksfraktion och ej behövde mortlas. Någon förändring i partiklarnas utseende före och efter TGA-försök kan ej urskiljas.

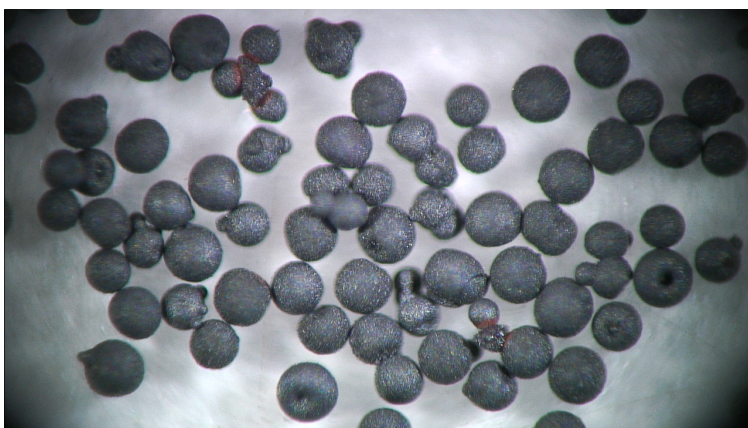


Figur 19: Mn48Mg51 innan TGA-körning.

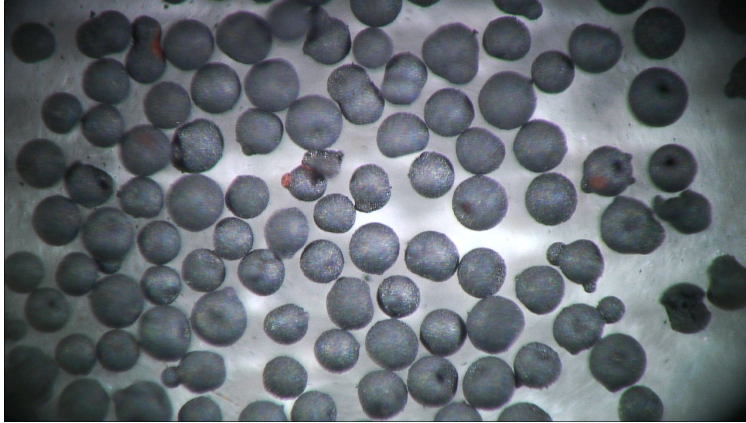


Figur 20: Mn48Mg51 efter TGA-körning.

Även Mn94Si06 är av sfärisk form, se figur 21 samt 22, av samma anledning som Mn48Mg51. Ingen förändring före och efter TGA-försök observeras.

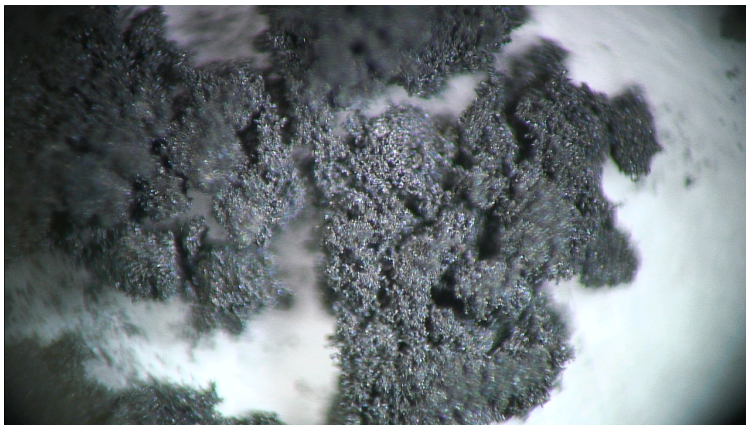


Figur 21: Mn94Si06 innan TGA-körning.

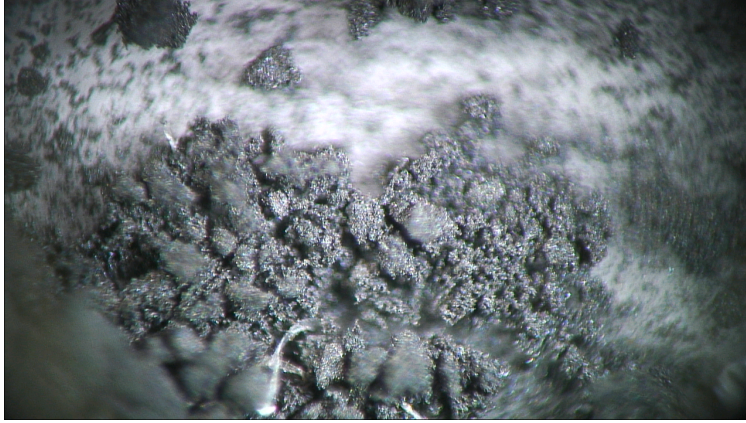


Figur 22: Mn94Si06 efter TGA-körning.

Mn79Fe20Cu01 skiljer sig markant från de övriga materialen gällande partikelstorleken. Det uppdagades, som tidigare nämnt, när materialet siktades att partiklarna var mindre än $125\ \mu\text{m}$ men det gick inte att bestämma dess exakta storlek. Ur figur 23 och 24 går det inte heller att bestämma dess exakta storlek, men bilderna visar tydligt att partiklarna är betydligt mindre än de övriga partiklar som testats. Inte heller för detta material kan någon förändring före och efter TGA-försök observeras.

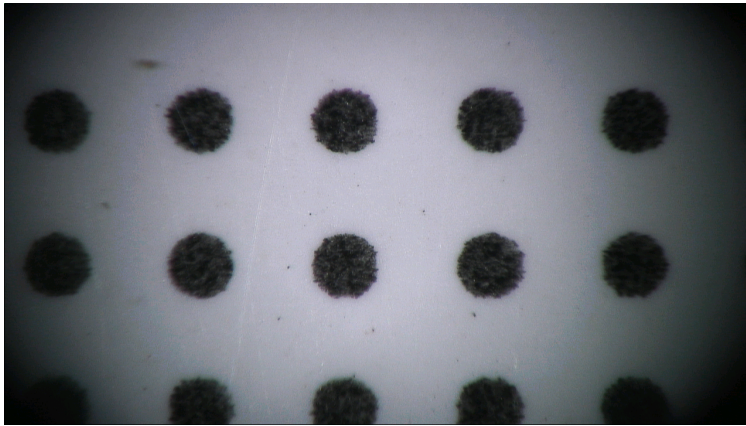


Figur 23: Mn79Fe20Cu01 innan TGA-körning.



Figur 24: Mn79Fe20Cu01 efter TGA-körning.

För alla tagna bilder används en mätreferens som visas i figur 25. Detta innebär att alla bilderna är av storlek 6x10mm och som referens är punkternas diameter 0,191 mm och avståndet mellan dem är 0,467 mm.



Figur 25: Mätreferens.

4.6 Modellering av kinetik

Reaktionshastigheten för reaktioner mellan fasta partiklar och gaser beskrivs generellt matematiskt med ekvation 7 där X är en omsättningsgrad och $k(T)$ är en reaktionskonstant som kan beskrivas med Arrhenius ekvation, ekvation 8, där A är frekvensfaktorn och E_a är aktiveringsenergin [18], [19]. Funktionen $f(X)$ beskriver hur hastigheten beror av omsättningen av partikeln, det vill säga hur långt reaktionen har gått genom partikeln. Ytterligare beror hastigheten på syrepartialtrycket, detta beroende beskrivs med en funktion h . Värdet på denna funktion beror av jämviktstrycket och det omgivande trycket. Värdet n betecknar ordningen till vilken hastigheten beror av syrepartialtrycket.

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X)h^n \quad (7)$$

$$k(T) = A * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

Det finns många modeller för att beskriva $f(X)$ och dessa kan vara baserade på olika fysikaliska mekanismer som diffusion och kärnbildning eller på empiriska observationer. Framtagna matematiska formler för några av dessa modeller presenteras i tabell 6 tillsammans med den integrerade formen, $g(X)$ som definieras med ekvation 9 [18], [20].

$$\int \frac{1}{f(X)} dX = g(X) \quad (9)$$

Tabell 6: Matematisk representation av vissa kinetiska modeller som används för solid state-kinetik [19].

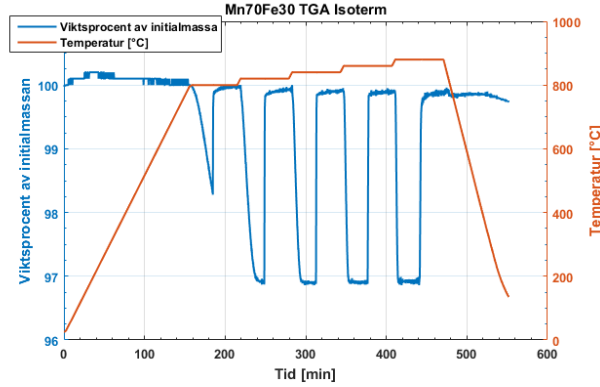
Modell	Beteckning	Differentiell form ($f(x)$)	Integrerad form ($g(x)$)
Contracting area	CA	$(1-X)^{1/2}$	$2[1-(1-X)^{1/2}]$
Contracting volume	CV	$(1-X)^{2/3}$	$3[1-(1-X)^{2/3}]$
Three dimensional diffusion (Jander equation)	3D	$\frac{3(1-X)^{2/3}}{2(1-X)^{1/3}}$	$(1-(1-X)^{1/3})^2$
Mampel (first order)	F1	$1-X$	$-\ln(1-X)$
Avrami-Erofeev 2	AE2	$2(1-X)(-\ln(1-X))^{1/2}$	$(-\ln(1-X))^{1/2}$
Avrami-Erofeev 3	AE3	$3(1-X)(-\ln(1-X))^{2/3}$	$(-\ln(1-X))^{1/3}$
Avrami-Erofeev 4	AE4	$4(1-X)(-\ln(1-X))^{3/4}$	$(-\ln(1-X))^{1/4}$
Power law 2	P2	$2X^{1/2}$	$X^{1/2}$
Power law 3	P3	$3X^{1/3}$	$X^{1/3}$
Power law 4	P4	$4X^{1/4}$	$X^{1/4}$

Utvärdering av reaktionshastigheten för materialen som behandlats i projektet kräver att de kinetiska parametrarna är kända. För att ta reda på dessa har dels ett isotermt försök utförts men även en utvärdering av temperaturcyklarna från TGA-försöken har utförts. Resultatet från det isoterma försöket tillåter framtagande av parametrar för både oxidationen och reduktionen men under temperaturcyklingen varierar h , k och f samtidigt vilket gör att bara parametrar för reduktionen tas fram, där n kan antas vara noll. Det bör noteras att fler fullständiga cykler genomförs med det isoterma försöket vilket ger mer mätdata.

4.6.1 Isoterm modellering

För den isoterma undersökning valdes Mn70Fe30. Detta material och Mn79Fe20Cu01 visade båda goda, och liknande resultat vid temperaturcyklingen, se tabell 5 i avsnitt 4.4, men eftersom partikelstorleken ej kunde avgöras för Mn79Fe20Cu01 valdes Mn70Fe30 till att undersökas isotermt.

Resultatet från den isoterma TGA-undersökningen presenteras i figur 26, där materialet reduceras och oxideras vid 820°C, 840°C, 860°C och 880°C. En viss förlust av omsättning för reduktionen observeras efter andra cykeln och den första cykeln var inte fullständig utan nådde endast en omsättning på ca 50% under reduktionen. Detta berodde antagligen på att temperaturen var för låg för att materialet skulle hinna reduceras fullständigt under 30 min.



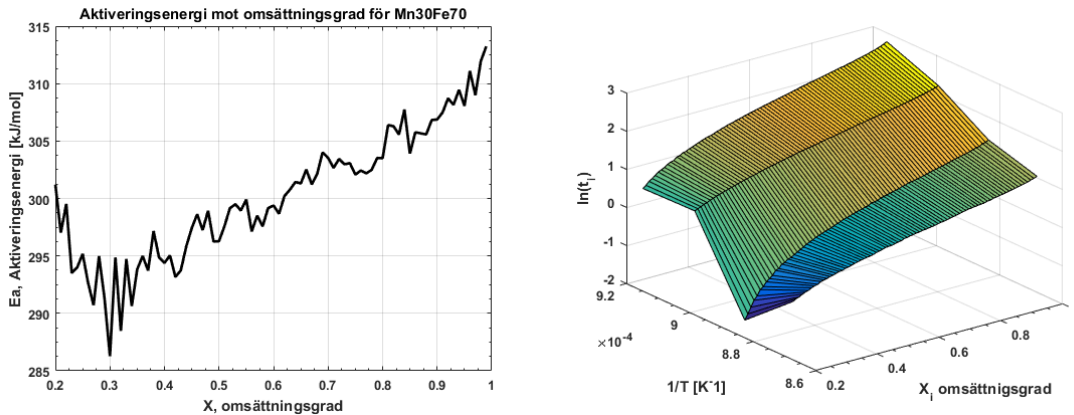
Figur 26: Resultatet från det isoterma försöket med Mn70Fe30 i TGA med reduktion och oxidation vid 820°C, 840°C, 860°C och 880°C.

Framtagandet av E_a skedde först för reduktionen med ekvation 10 som härleds från integration och logaritmering av ekvation 7, där h beskrivs med ekvation 11 [19]. Eftersom reduktionen skedde i kvävgas är h lika med ett, vilket gör $\ln(t_i)$ linjär mot $1/T$ för ett visst värde på X_i . Därigenom kan E_a tas fram oberoende av $f(X)$ med linjär regression.

$$\ln(t_i) = \ln\left(\frac{g(X_i)}{A * h^n(P_{O_2}, T)}\right) + \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

$$h(P_{O_2}, T) = 1 - \frac{P_{O_2}}{P_{O_2-eq}(T)} \quad (11)$$

Resultatet av regressionen för reduktionen kan observeras i figur 27 där medelvärdet på E_a blev 300 kJ/mol. Den energin används sedan som startvärde för att göra en icke-linjär modellanpassning.



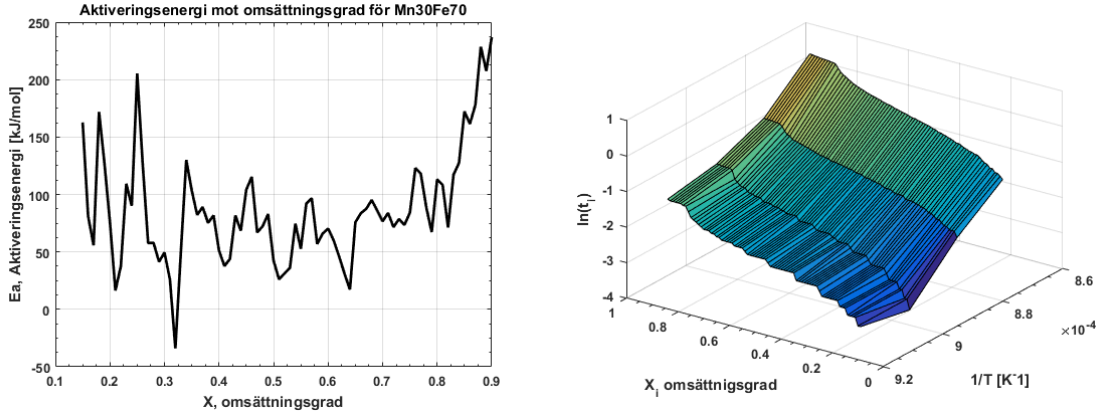
Figur 27: Graf med aktiveringsenergi mot omsättning för reduktionen och den motsvarande ytan.

En liknande regression utfördes för oxidationen men den är istället baserad på ekvation 12, som är en omskrivning av ekvation 10, där h beskrivs av ekvation 13. Anledningen till omskrivningen är att oxidationen utfördes i luft vilket gör att h varierar med temperaturen. Detta betyder att värden på h måste vara kända för att ta fram E_a och n med multipel linjär regression. Värden på h togs därför fram med jämviktsdata från FactSage.

$$\ln(t_i) = \ln\left(\frac{g(X_i)}{A}\right) + \frac{E_a}{RT} - n * \ln(h(T, P_{O_2})) \quad (12)$$

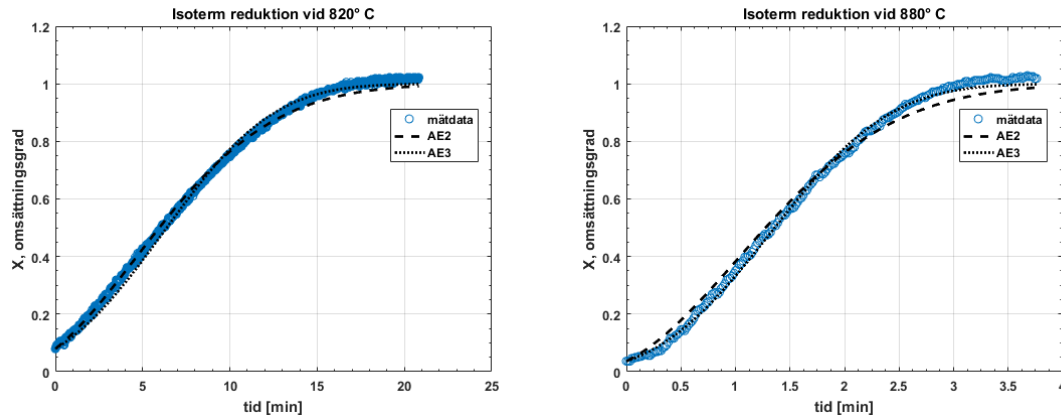
$$h(P_{O_2}, T) = 1 - \frac{P_{O_2-eq}(T)}{P_{O_2}} \quad (13)$$

Denna regressionen gav resultatet som kan ses i figur 28 där medelvärdet på E_a blev 87 kJ/mol och medelvärdet på n blev 28. Precis som för reduktionen används det beräknade värdet på E_a som startvärde vid den senare icke-linjära modellanpassningen.



Figur 28: Graf med aktiveringsenergi mot omsättning för oxidationen och den motsvarande ytan där det kan observeras att hastigheten minskar med högre temperaturer, det vill säga att $\ln(t)$ ökar.

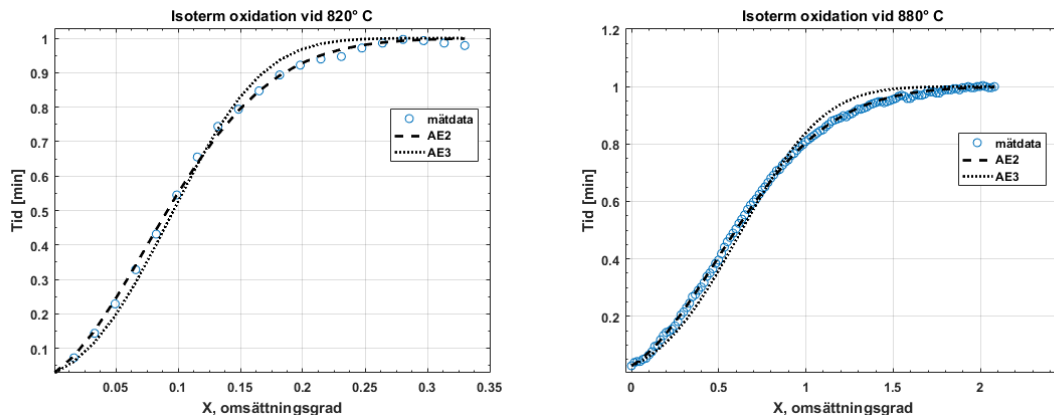
För att ta fram $f(X)$ för reduktionen och oxidationen gjordes ett antal icke-linjära kurvanpassningar med `lsqcurvefit`-funktionen i MATLAB. Av de modeller som anpassades för reduktionen fanns att AE2 och AE3 passade bäst och resultatet presenteras i figur 29. AE2 gav ett medelvärde av E_a på 294 kJ/mol och ett medelvärde av A på $1.1 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$. AE3 gav ett medelvärde av E_a på 301 kJ/mol och ett medelvärde av A på $1.8 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$.



Figur 29: Resultatet av modellanpassning med AE2 och AE3 för reduktionen vid 820°C och 880°C.

På samma sätt som med reduktionen gjordes en modellanpassning för att ta fram A , E_a och $f(X)$ för oxidationen och även här fanns att AE2 och AE3 gav bäst resultat. I figur 30 presenteras resultatet av

anpassningen där AE2 gav ett medelvärde av E_a på 124 kJ/mol och ett medelvärde av A på $3.1 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$. AE3 gav ett medel E_a på 129 kJ/mol och ett medelvärde av A på $2.71 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$. Som jämförelse finns anpassningen av alla modeller i tabell 6 presenterade i figur 39-43 i bilaga 8.2.



Figur 30: Resultatet av modellanpassning med AE2 och AE3 för Oxidationen vid 820°C och 880°C.

4.6.2 Icke-isoterm modellering

För att ta reda på kinetisk data för reduktionen av Mn48Mg51, Mn94Si06 och Mn79Fe20Cu01 användes data framtagen genom temperaturcyklarna i TGA. För att modellanpassa mot mätdata krävs att reaktionsgraden med avseende på partialtrycket (n) eller $f(X)$ är känd eftersom jämviktstrycket varierar med temperaturen i termen h^n i ekvation 7. Detta betyder att det inte går att ta fram relevant data för oxidationen, men genom att anta att n är noll för reduktionen kan reduktionen undersökas. Detta har gjorts med andra kinetikundersökningar där gas endast avgavs [21].

Reaktionen sker icke-isotermiskt vilket betyder att det inte går att använda den vanliga formen av Arrhenius ekvation utan den måste modifieras enligt ekvation 14, där T är temperaturen och β är uppvärmningshastigheten som hålls konstant under reaktionen. Detta ger en modifierad Arrhenius ekvation enligt ekvation 15 som eliminerar tiden som en variabel och ersätts istället med temperaturen. Icke-isoterma kinetikundersökningar för en fastfas-gasreaktion har använts tidigare t.ex. av Carrillo [20], Coats och Redfern [22].

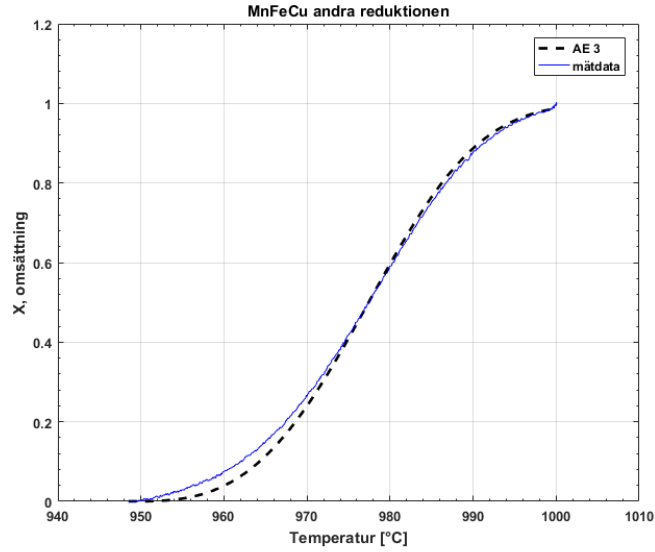
$$\frac{dX}{dT} = \frac{dt}{dT} * \frac{dX}{dt} \quad \left(\frac{dt}{dT} = 1/\beta \right) \quad (14)$$

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(X) \quad (15)$$

Till modellanpassningen användes den integrerade formen av $f(X)$ i tabell 6 och $g(X)$ enligt ekvation 16 där X bryts ut som en funktion av T för olika modeller och anpassas mot mätdata med MATLAB-funktionen `lsqcurvefit`. Modellen som beskriver funktionen bäst kan sedan avgöras tillsammans med aktiveringsenergi och frekvensfaktorn A .

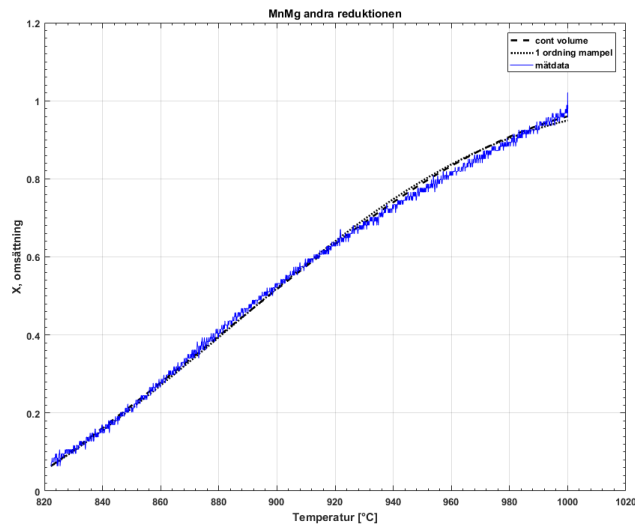
$$g(X) = g(X_0) + \frac{A}{\beta} * \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (16)$$

Regressionsresultatet för Mn79Fe20Cu01 kan ses i figur 31 där AE3-modellen passade datan bäst med en aktiveringsenergi på 73 kJ/mol och en frekvensfaktor på $1.4 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$.



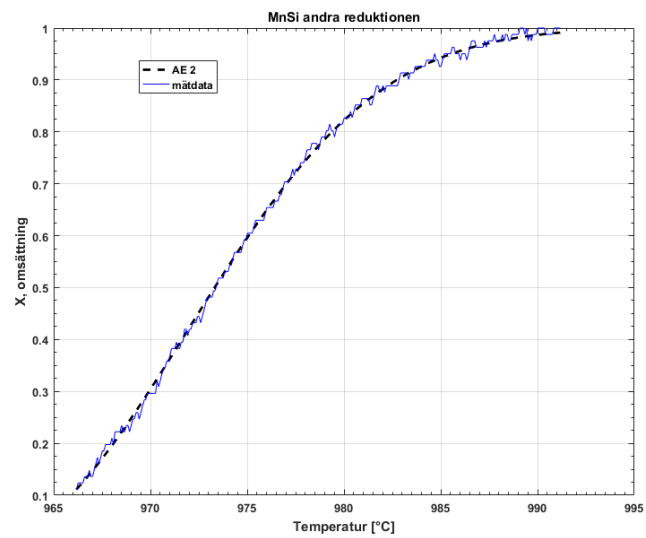
Figur 31: Resultatet av den icke-isoterma modell Anpassningen för Mn79Fe20Cu01 för den andra reduktionen under temperaturcyklingen.

Ett liknande resultat gavs för Mn49Mg5 som presenteras i figur 32 där CV-modellen och F1-modellen passade bäst. CV gav en aktiveringsenergi på 99 kJ/mol med en frekvensfaktor $2.5 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$, F1 gav en aktiveringsenergi på 144 kJ/mol och en frekvensfaktor på $6.1 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$



Figur 32: Resultatet av den icke isoterma modell Anpassningen för Mn49Mg51 för den andra reduktionen under temperaturcyklingen.

Resultatet för Mn96Si06 kan ses i figur 33 där AE3 modellen passade datan bäst med en aktiveringsenergi på 78 kJ/mol och en frekvensfaktor på $1.6 \cdot 10^3$. Resultatet för alla Anpassningar med alla modeller i tabell 6 presenteras i figur 44-49 i bilaga 8.2.



Figur 33: Resultatet av den icke-isoterma modellanpassningen för $\text{Mn}_9\text{Si}_{10}$ för den andra reduktionen under temperaturcyklingen.

5 Diskussion

I detta arbete har utveckling av material för termokemisk energilagring utförts. Från en litteraturundersökning och en termdynamisk analys valdes fyra material ut och ett antal analysmetoder användes för att karakterisera materialen. Från reaktivitetsdata togs kinetiska konstanter fram i form av aktiveringsenergier och frekvensfaktorer. I stort sätt fungerade alla material bra då redoxreaktionerna skedde inom det temperaturintervall som anses aktuellt för TCS, dvs 800-1000°C.

Nedan diskuteras de experimentella undersökningarnas resultat mer i detalj, förändringar som hade kunnat göras för att förbättra och utveckla projektet samt huruvida de undersökta metalloxiderna skulle kunna användas för en storskalig energilagringsprocess.

5.1 Experimentella resultat

Diskussionen kring de experimentella resultaten fokuserar på den karakterisering av materialens faser som utfördes med röntgendiffraktion, temperaturcyklingen som utfördes med TGA samt den kinetiska modelleringen.

5.1.1 Röntgendiffraktion (XRD)

Gällande resultaten från XRD för Mn₇₀Fe₃₀ kan det inte med säkerhet utläsas om mangan eller järn dominerar i materialet. Det går alltså inte att bekräfta att materialet verkligen består av 70 mol-% manganoxid och 30 mol-% järnoxid eftersom röntgendiffraktion inte är en kvantitativ analysmetod, men det kan antas att den nämnda sammansättningen stämmer.

Gällande XRD-resultatet för Mn₄₈Mg₅₁ anses det vara av tillförlitlig karaktär då resultatet anger ett 50:50 molförhållande av metalloxiderna, vilket i princip är den sammansättning som materialet uppges ha.

Även XRD-resultatet för Mn₉₄Si₀₆ anses vara tillförlitligt eftersom de faser som detekteras överensstämmer med de förväntade faserna från fasdiagrammet, figur 35 i bilaga 8.1.

För Mn₇₉Fe₂₀Cu₀₁ gick det inte att detektera någon kopparoxid i materialet, varken efter första eller andra värmebehandlingen, vilket kan bero på att mängden kopparoxid i materialet är så lågt att det inte ger något utslag på röntgenspektrat. Att materialet uppvisade reaktivitet i TGA-försöket tyder dock på att syntesen genererade någon form av blandoxid.

5.1.2 Termogravimetrisk analys (TGA)

I stort sätt gick det bra att utföra alla TGA-försök i detta projekt, men viss osäkerhet i resultaten förekommer. För alla materialen visar graferna från TGA att massorna inte hålls konstant vid den första temperaturökningen, utan att viktprocenten överstiger 100%. Detta kan bero yttre störningar som påverkar vågen i apparaturen eller att partiklarna ursprungligen inte var helt oxiderade så att de absorberade syre under uppvärmningen. Mätbrus förekommer också under stora delar av TGA-försöken, dock tydligast då materialen är i oxiderat tillstånd, vilket försämrar resultatens noggrannhet.

För Mn₄₈Mg₅₁ samt Mn₉₄Si₀₆ är viktnedgången större under den första temperaturcyklingen än under den andra. Detta kan tyda på att materialet har degraderats vilket innebär att materialet inte har tillräcklig stabilitet och uthållighet. Från visualiseringen av partiklarna med ljusmikroskopi går det dock inte att urskilja någon förändring eller degradering av partiklarnas utseende.

Då TGA-resultatet för Mn48Mg51 visar att materialet börjar oxidera samtidigt som kylningen startade, alltså vid en högre temperatur än för reduktionen, är det sannolikt att materialet inte reducerats fullständigt vid temperaturcyklingen. Detta kan innebära att reaktionen är jämviktsbegränsad av temperaturen och omsättningsgraden, vilket kan bero flera anledningar. Vid reduktionen är hastigheten nästan konstant under temperaturökningen vilket tyder på en jämviktsbegränsning eftersom hastigheten annars borde vara starkt beroende av temperaturen. En massminskning av 1% är också mindre än vad man får om t.ex 50 vikt-% Mn_2O_3 skulle fullständigt reduceras till Mn_3O_4 vilket motsvarar ca 1.9% massförändring. För att avgöra ifall vidare reduktion sker vid högre temperaturer skulle en uppvärmning över 1000°C krävas vilket inte är genomförbart med den utrustning som var tillgänglig.

Gällande reduktionen för detta ämne går det åtminstone att bekräfta att den startar vid en trovärdig temperatur. Detta på grund av att det i fasdiagrammet för systemet Mn-Mg-O, se figur 34 i bilaga 8.1, går att avläsa att en fasövergång bör ske vid ca 875 °C, vilket är ungefär samma temperatur som reduktionen startar i TGA-försöket. Dock visar fasdiagrammet att mängden magnesiumoxid inte påverkar fasövergångarna vilket kan ses som osannolikt. Detta kan bero på att FactSage saknar fullständig data för detta system, men då den teoretiska och experimentella temperaturen för reduktion överensstämmer kan det dock antas att fasdiagrammet har en viss validitet.

Mn70Fe30 och Mn79Fe20Cu01 visar en mer konstant viktförändring under de två temperaturcyklarna. Dessa ämnen visar alltså på bättre uthållighet än Mn48Mg51 och Mn94Si06. Generellt sett visar Mn70Fe30 och Mn79Fe20Cu01 väldigt lika resultat från TGA-försöken. Oxidations- och reduktionstemperaturerna samt viktförändringarna är i princip lika för de båda materialen. Dock skiljer sig partikelstorleken för dessa material då bilderna tagna med ljusmikroskop visar att Mn79Fe20Cu01 består av betydligt mindre partiklar. Att Mn79Fe20Cu01 visade ett bra resultat i jämförelse med övriga material kan bero på att partikelstorleken var mindre, eftersom den kan spela roll för hur snabbt reaktionerna går. Små partiklar har större yta per volym än vad stora partiklar har, och om reaktionen är styrd av ytreaktionen kan partikelstorleken ha en betydelse. Diffusionsmotståndet i gas-fastfasreaktionen kan även vara mindre i små partiklar.

5.1.3 Modellering av kinetik

På grund av tidsbegränsning samt begränsad tillgång till TGA-apparatur kunde den isoterma undersökningen enbart utföras på ett av materialen. Därav valdes det material som visade bäst egenskaper vid temperaturcyklingen ut för denna undersökning, vilket var Mn70Fe30. Som tidigare nämnt visade Mn79Fe20Cu01 i princip lika goda resultat vid temperaturcyklingen, men partiklarna för detta material var mycket mindre än de övriga partiklarna. Om man antar att partikelstorleken har betydelse för reaktionshastighet och reaktivitet bör Mn79Fe20Cu01 ha visat sämre resultat om dess partikelstorlek var lika stor som de övriga materialens, och därför valdes detta material inte ut för den isoterma undersökningen. Optimalt hade dock varit om denna typ av undersökning hade kunnat utföras för alla materialen, då en tydlig jämförelse av materialens kinetik i nuläget inte är möjlig. Dock kan den data som presenteras i detta projekt användas för jämförelse med data från andra studier som utfört samma typ av undersökning.

Mn48Mg51, Mn94Si06 och Mn79Fe20Cu01 kunde som sagt inte analyseras med denna metod, men genom data framtagen från temperaturcyklingen kunde kinetisk data fastställas för reduktionen av dessa material. För att anpassa modellen till dessa icke-isoterma utföranden krävdes ett antal antagande vilket medför att modellen och dessa resultat förlorar en viss trovärdighet. Dock kan dessa resultat användas i jämförande syfte med liknande undersökningar, men de bör ej ses som exakta värden för dessa material.

Ytterligare behöver alla de olika parametrarna i TGA-undersökningen, både för den isoterma undersökningen och för cyklingen, varieras för att fastställa att frekvensfaktorn, aktiveringsenergin och mekanismen är oberoende av själva reaktorn, och att de därmed är generiska. En huvudsaklig parameter att variera är gasflödet. Ifall transporten av syre till partikeln är långsammare än reaktionshastigheten fås en hastighet för masstransporten och inte för reaktionen. Uppvärmningshastigheten, provmängd och partikelstorlek är andra mycket viktiga parametrar att variera för att etablera att dessa inte har en inverkan på resultaten.

5.2 Vidare försök och förbättringar

Gällande tillverkningen av $\text{Mn}_{79}\text{Fe}_{20}\text{Cu}_1$ bör syntesen ha optimerats innan materialet analyserades i TGA eftersom materialet bestod av mycket mindre partiklar än de övriga materialen. Om detta hade åtgärdats hade bättre jämförelser mellan de olika TGA-resulaten kunnat göras, men detta gick inte att utföras på grund av tidsbegränsningen i projektet.

För att öka tillförlitligheten av resultaten bör fler TGA-försök ha utförts på de olika materialen, speciellt med varierande gasflöde samt uppvärmningshastighet. En större parameterundersökning för varje material skulle behöva göras för en fullständig kinetisk analys, inklusive olika partialtryck av syre. Även en känslighetsanalys hade behövts utföras för att kvantifiera osäkerheter i systemet, och därmed bättre avgöra hur tillförlitliga de kinetiska parametrarna är. I detta projekt fanns bara möjlighet till ett försök per ämne på grund av projektets tidsbegränsning samt begränsad tillgång till TGA-maskinen då den ofta var uppbokad vilket begränsade projektet ytterligare.

I projektet undersöktes inte alla egenskaper som krävs för att materialen ska vara lämpliga för ett TCS-system. Reaktionstemperaturer utvärderades för alla materialen med hjälp av TGA, men reaktionshastigheten för både oxidation och reduktion undersöktes bara för ett av materialen på grund av de begränsningar i projektet som tidigare har nämnts. För att kunna ha en bättre grund att dra slutsatser utifrån bör reaktionshastigheter ha undersökts för alla materialen, och då med en större parameteranalys enligt diskussionen ovan. Av samma anledningar som ovan nämnt utfördes inte heller någon uthållighetsundersökning av materialen, vilket är en viktig aspekt att ta hänsyn till då materialets livstid är avgörande för ett ekonomiskt hållbart system. Dock är den data som erhöles i projektet sannolikt en god början för ytterligare undersökningar.

Från litteraturstudierna framkom det att Carrillo et. al undersökte hur mycket energi bariumoxid kunde lagra och avge genom differentiell svepkalorimetri. I detta projekt har enbart teoretisk entalipvärden tagits fram, men för att få mer exakt data skulle en liknande undersökning som den för bariumoxid ha kunnat utföras även i detta projekt. Speciellt intressant vore detta för de olika blandoxiderna, där data inte alltid är tillgänglig.

5.3 Applikation av resultaten

Då alla de undersökta materialen uppvisade reaktivitet inom det studerade temperaturintervallet är det troligt att materialen skulle kunna tillämpas i ett TCS-system, t.ex. ett solkraftverk, och då med t.ex. fluidiserande eller packad bädd-reaktor där partiklar används. Det skulle även vara tänkbart att använda metalloxiderna i ett vanligt kraftverk där energilagring vore önskvärt, då med samma reaktorer som ovan nämnt. En tekno-ekonomisk undersökning bör dock utföras för att få information kring processintegration av materialen samt vilken typ av reaktor som är lämplig. Hur mycket av ämnet som behövs för att klara en storskalig energilagring måste också beräknas i en processanalys, vilket inte har utförts i detta projekt. Det går därför inte i nuläget att avgöra ifall någon av metalloxiderna som har undersökts i detta projekt lämpar sig för TCS, då ytterligare studier är nödvändiga enligt diskussionen ovan.

6 Slutsats

En teoretisk och experimentell undersökning av material för TCS har utförts i detta projekt. Fyra material undersöktes i detalj och resultatet från temperaturcyklingen i TGA visade att alla materialen reagerade inom det undersökta temperaturintervallet. Mn70Fe30 och Mn79Fe20Cu01 visade dock bäst resultat då dessa uppvisade högst oxidation- och reduktionshastighet samt omsättningsgrad. Dessa material visade liknande resultat vilket antagligen beror på att sammansättningen hos materialen är väldigt lika. Kinetikmodelleringen resulterade i värden på aktiveringsenergi och frekvensfaktor för alla materialen för reduktionsreaktionen samt även för oxidationsreaktionen för Mn70Fe30.

Generellt gäller för detta projekt att fler experimentella undersökningar hade behövt göras för att få mer pålitliga resultat och för att mer fullständiga slutsatser skulle kunna dras med avseende på applicerbarheten av resultaten.

7 Referenser

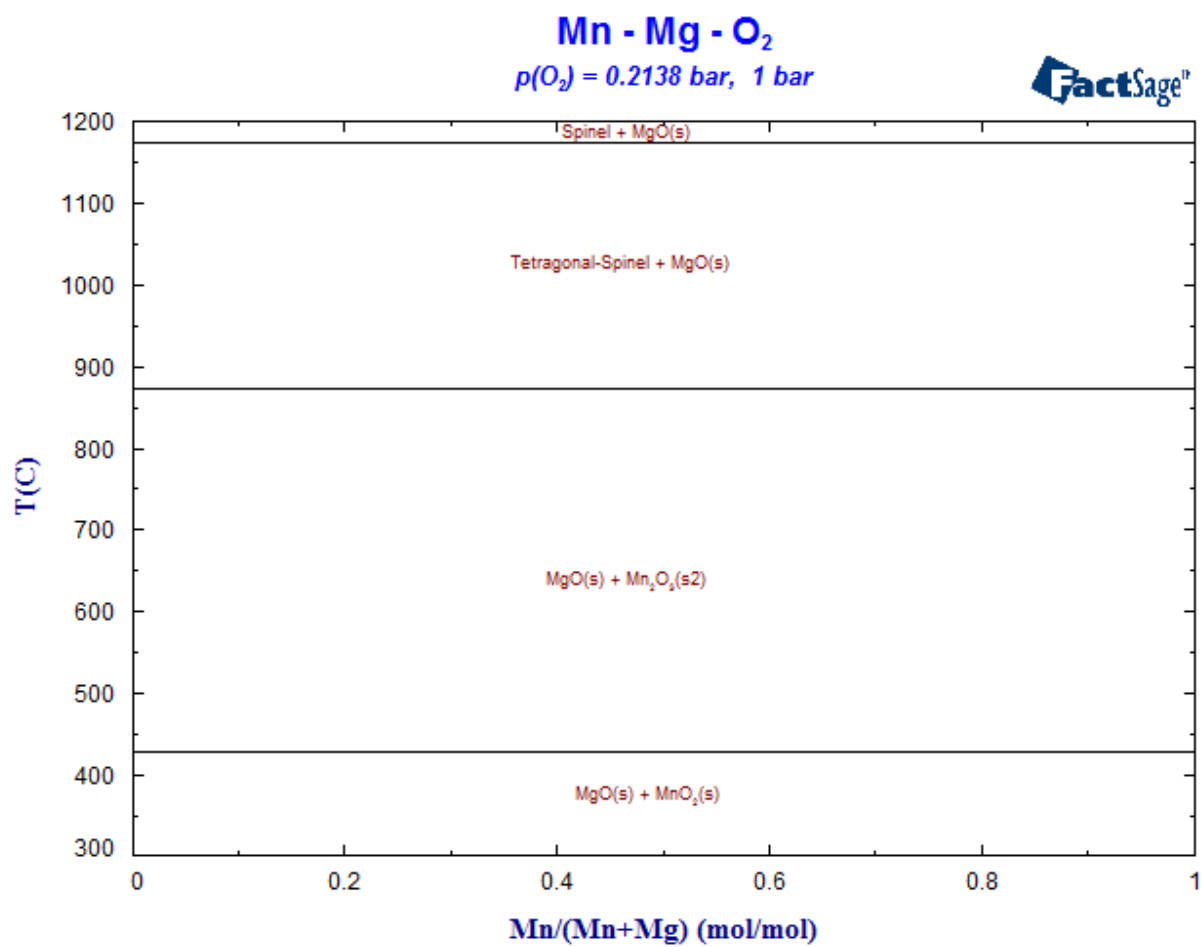
Referenser

- [1] Carrillo AJ, Moya J, Bayón A, Jana P, de la Peña O'Shea VA, Romero M, et al. Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides versus mixed ones. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014;123:47 – 57. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702481300651X>.
- [2] Prieto C, Cooper P, Fernández AI, Cabeza LF. Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;60:909–929. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.364>.
- [3] Carrillo AJ, Serrano DP, Pizarro P, Coronado JM. Thermochemical heat storage at high temperatures using Mn₂O₃/Mn₃O₄ system: Narrowing the redox hysteresis by metal co-doping. *Energy Procedia*. 2015;73:263–271. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.686>.
- [4] Pardo P, Deydier A, Anxionnaz-Minvielle Z, Rougé S, Cabassud M, Cognet P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;32:591–610. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.014>.
- [5] Rock PA, Vanderzee CE. Chemical equilibrium. Access Science. 2014; Available from: <https://doi.org/10.1036/1097-8542.127300>.
- [6] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, S A Decterov GE, Gheribi AE, Hack K, et al. FactSage Thermochemical Software and Databases- 2010 - 2016. *Calphad*. 2016;64:35–53. Available from: www.factsage.com.
- [7] Carrillo AJ, Sastre D, Serrano DP, Pizarro P, Coronado JM. Revisiting the BaO₂/BaO redox cycle for solar thermochemical energy storage. *Phys Chem Chem Phys Phys Chem Chem Phys*. 2016;18(18):8039–8048. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP07777J>.
- [8] Carrillo AJ, Serrano DP, Pizarro P, Coronado JM. Improving the Thermochemical Energy Storage Performance of the Mn₂O₃/Mn₃O₄ Redox Couple by the Incorporation of Iron. *ChemSusChem*. 2015;8(11):1947–1954. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201500148>.
- [9] Carrillo AJ, Serrano DP, Pizarro P, Coronado JM. Design of efficient Mn-based redox materials for thermochemical heat storage at high temperatures. *AIP Conference Proceedings*. 2016;1734(1):050009. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4949107>.
- [10] Varsano F, Alvani C, Barbera AL, Masi A, Padella F. Lithium manganese oxides as high-temperature thermal energy storage system. *Thermochimica Acta*. 2016;640:26 – 35. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603116301927>.
- [11] Jing D, Arjmand M, Mattisson T, Rydén M, Snijkers F, Leion H, et al. Examination of oxygen uncoupling behaviour and reactivity towards methane for manganese silicate oxygen carriers in chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2014;29:70 – 81. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583614001935>.
- [12] Mattisson T, Jing D, Lyngfelt A, Rydén M. Experimental investigation of binary and ternary combined manganese oxides for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Fuel*. 2016;164:228 – 236. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115009503>.
- [13] Shulman A, Cleverstam E, Mattisson T, Lyngfelt A. Chemical – Looping with oxygen uncoupling using Mn/Mg-based oxygen carriers – Oxygen release and reactivity with methane. *Fuel*. 2011;90(3):941 – 950. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110006599>.
- [14] Jespersen ND. Thermal analysis. Access Science. 2014; Available from: <https://doi.org/10.1036/1097-8542.690200>.

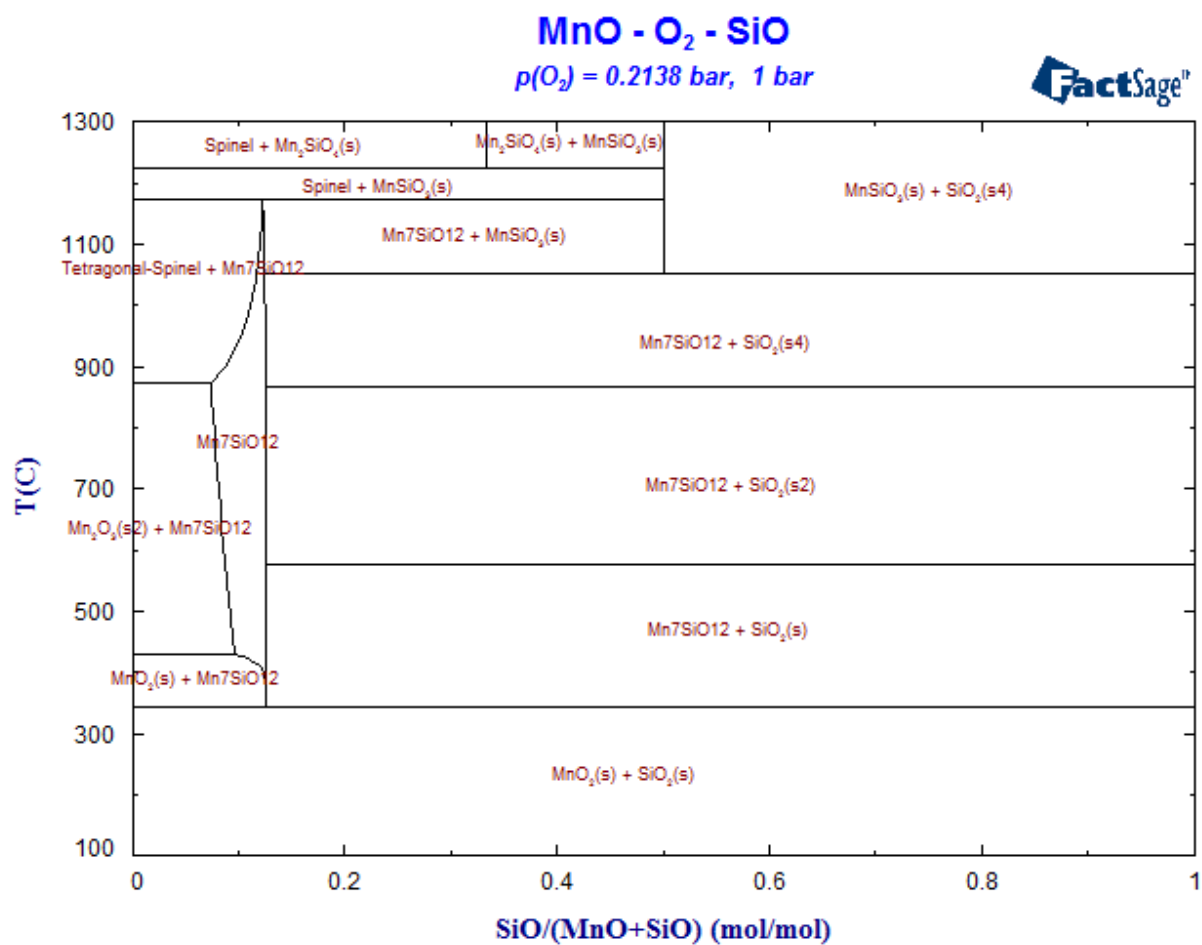
- [15] Warren BE, Dahl LF. X-ray diffraction. Access Science. 2014; Available from: <https://doi.org/10.1036/1097-8542.750600>.
- [16] Jing D, Snijkers F, Hallberg P, Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Effect of Production Parameters on the Spray-Dried Calcium Manganite Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy and Fuels*. 2016;30(4):3257–3268. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84966283963doi=10.1021>
- [17] U S Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Chromium. Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry; 2012. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7-c3.pdf>.
- [18] Gotor FJ, Criado JM, Malek J, Koga N. Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2000;104(46):10777–10782. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0022205>.
- [19] Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. {ICTAC} Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*. 2011;520(1–2):1 – 19. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603111002152>.
- [20] Carrillo AJ, Serrano DP, Pizarro P, Coronado JM. Understanding Redox Kinetics of Iron-Doped Manganese Oxides for High Temperature Thermochemical Energy Storage. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016 dec;120(49):27800–27812. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b08708>.
- [21] Leion H, Zhan X, Frick V. Determining CLOU Reaction Kinetics for Combined Oxygen Carriers—Discussing the Experimental Methods. *Energy Technology*. 2016;4(10):1247–1253. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201600064>.
- [22] A W Coats R J P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*. 1964;201(4914):68–69. Available from: <http://www.nature.com/nature/journal/v201/n4914/pdf/201068a0.pdf>.

8 Bilagor

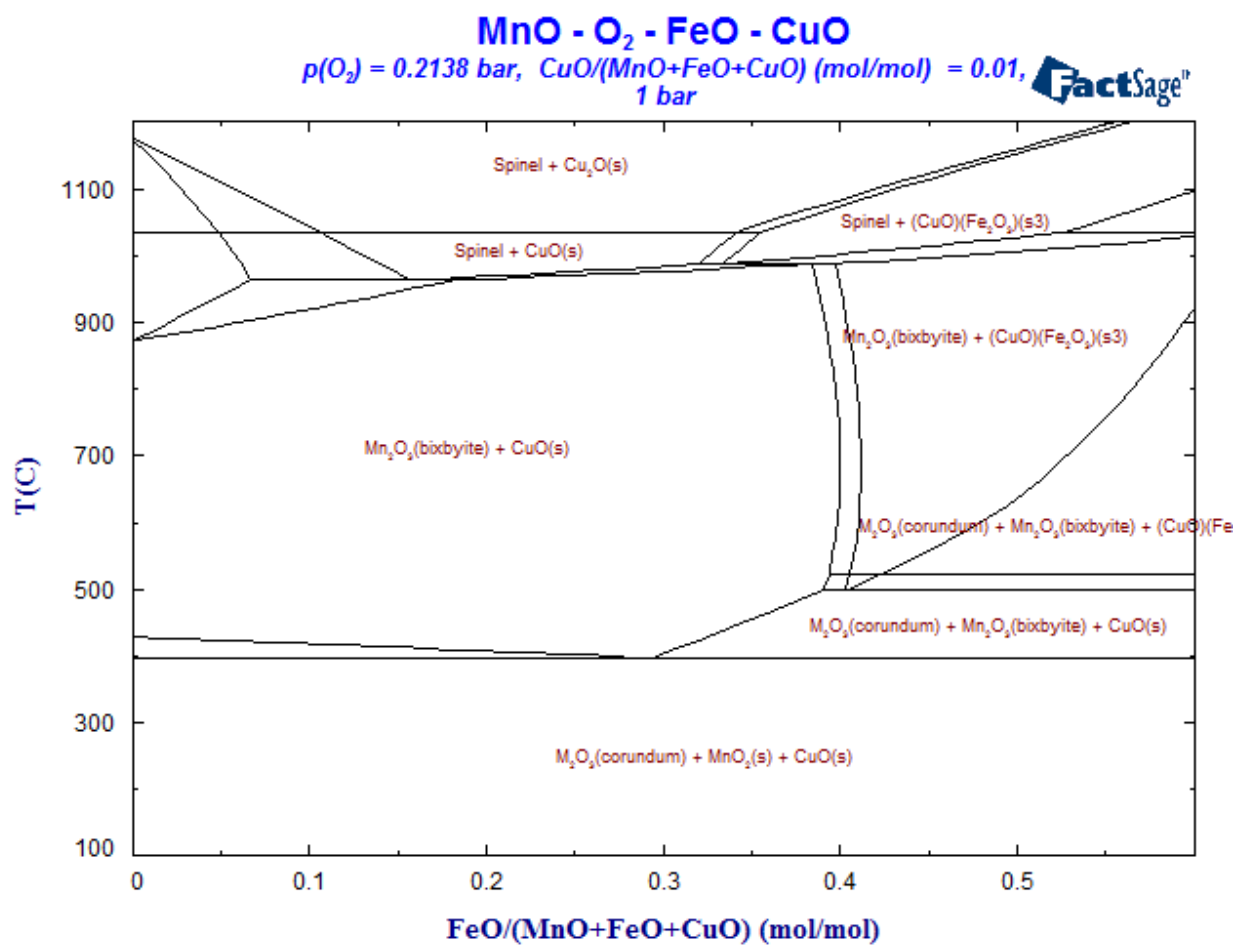
8.1 Fasdiagram som undersökts i den termodynamiska studien



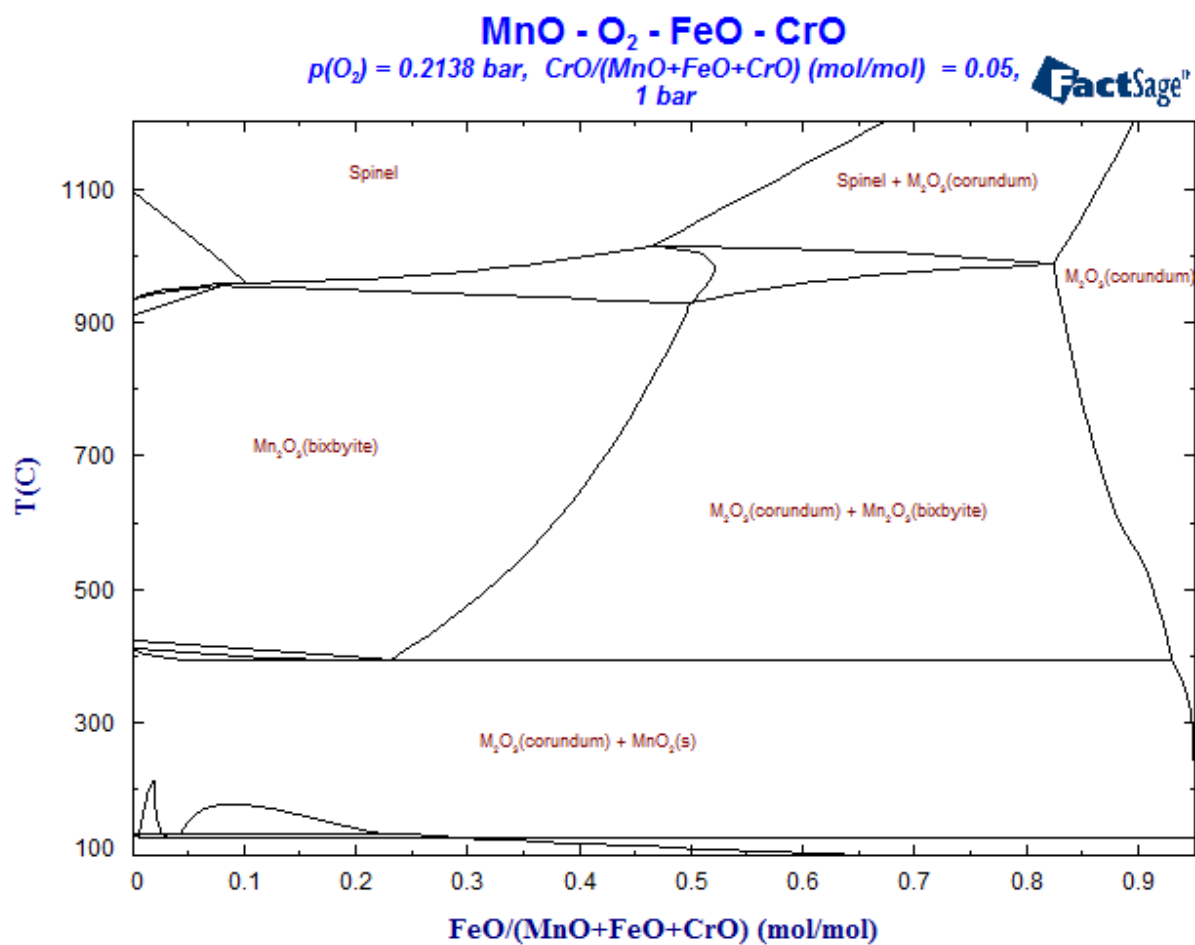
Figur 34: Fasdiagram över systemet Mn-Mg-O, framtagen i FactSage 7.0 med databasen FTOxid.



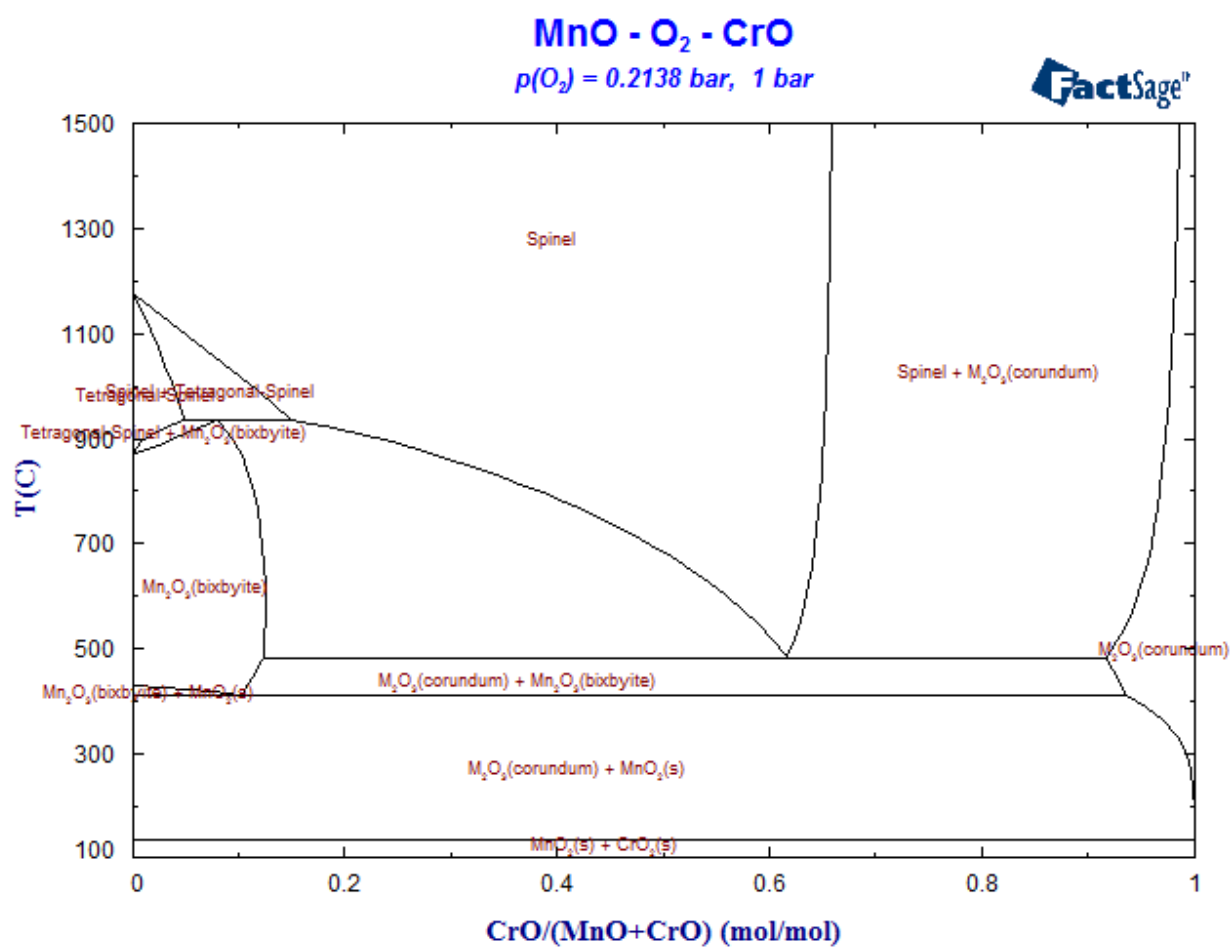
Figur 35: Fasdiagram över systemet Mn-Si-O, framtagen i FactSage 7.0 med databasen FTOxid.



Figur 36: Fasdiagram över systemet Mn-Fe-Cu-O med andelen mol av koppar låst till 1 procent, framtagna i FactSage 7.0 med databasen FTOxid.

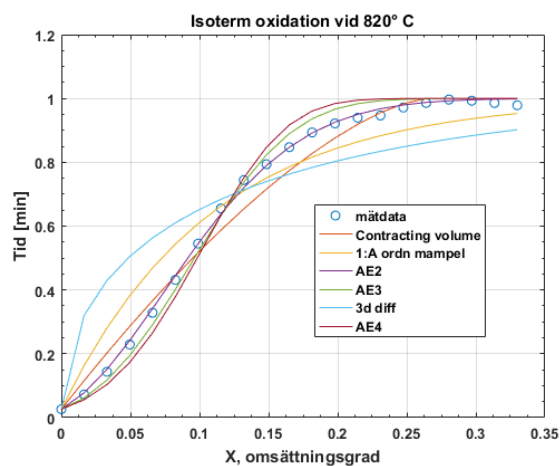


Figur 37: Fasdiagram över systemet Mn-Fe-Cr-O med andelen mol av krom låst till 5 procent, framtagen i FactSage 7.0 med databasen FTOxid.

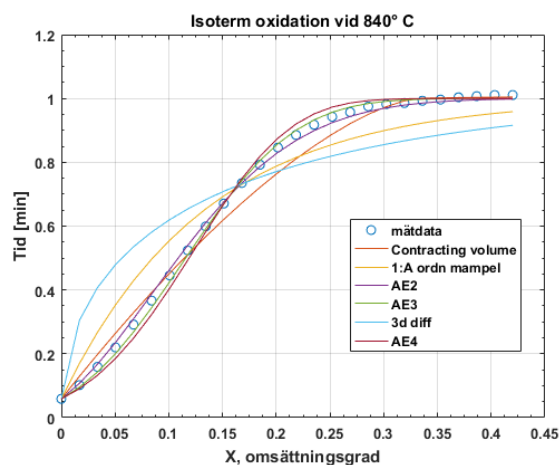


Figur 38: Fasdiagram över systemet Mn-Cr-O i luft framtagen i FactSage med databasen FTOxid.

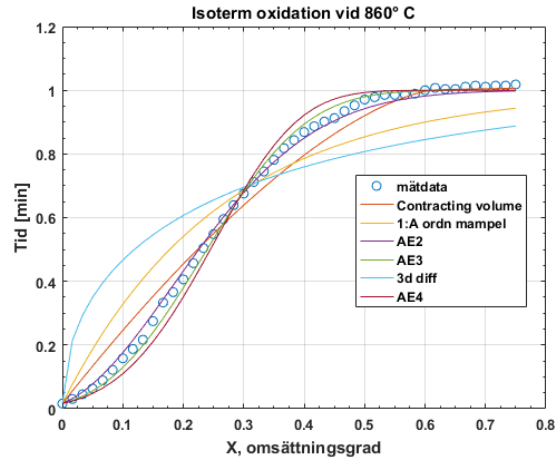
8.2 Kurvanpassningar av alla modeller presenterade i den kinetika modelleringen



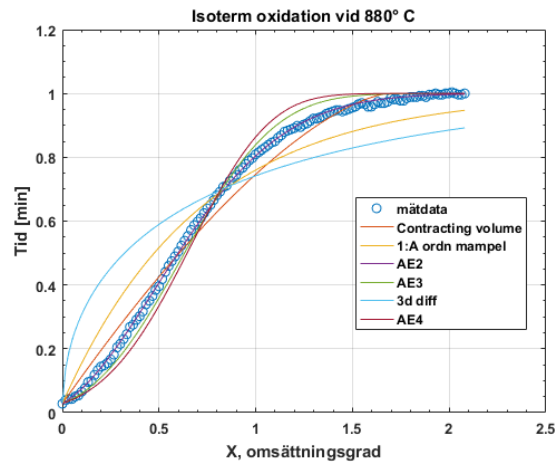
Figur 39: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den isoterma oxidationen vid 820°C.



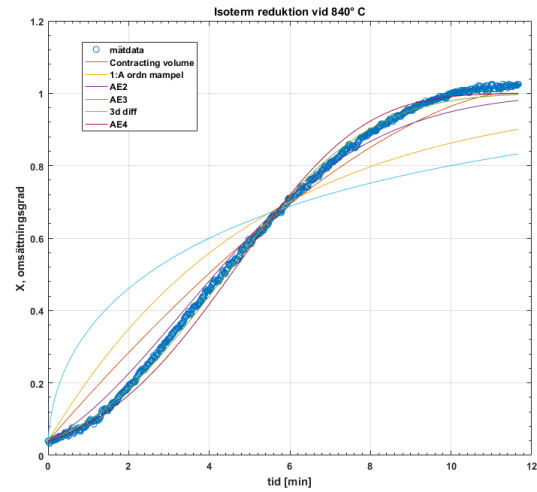
Figur 40: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den isoterma oxidationen vid 840°C.



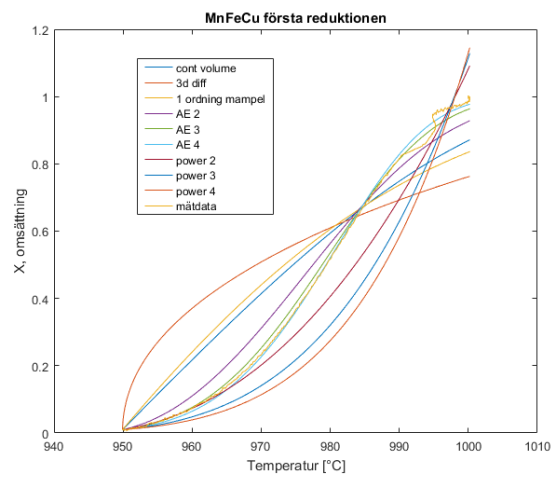
Figur 41: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den isoterma oxidationen vid 860°C.



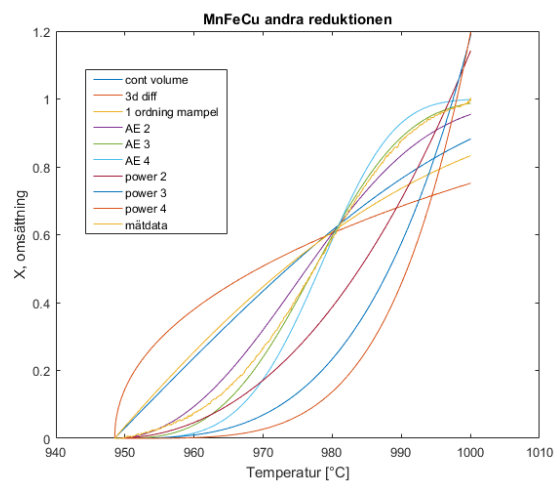
Figur 42: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den isoterma oxidationen vid 880°C.



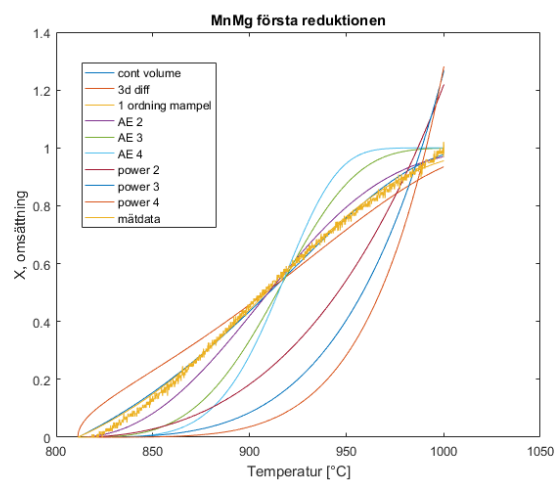
Figur 43: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den isoterma reduktionen vid 840°C.



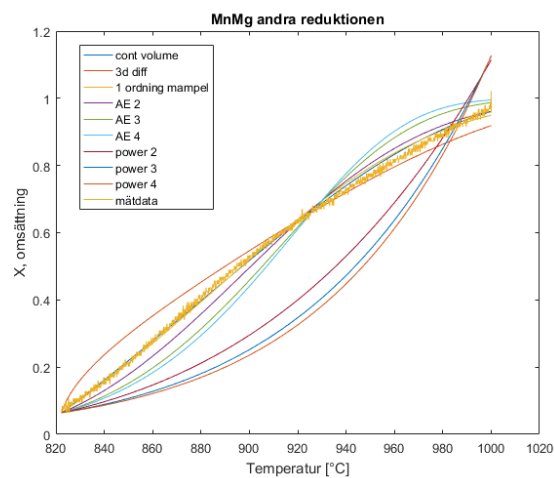
Figur 44: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den första reduktionen med Mn79Fe20Cu01.



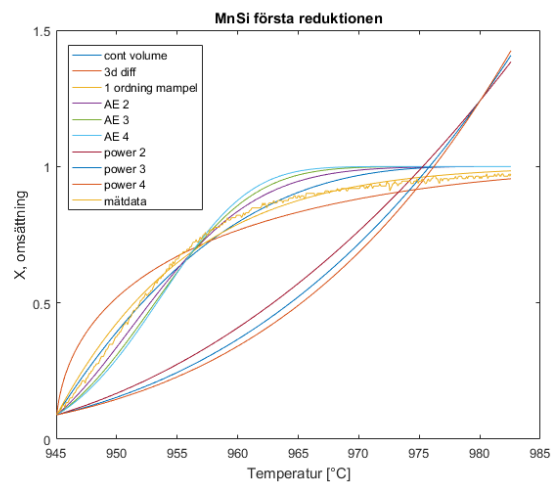
Figur 45: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den andra reduktionen med $\text{Mn}_{79}\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{01}$.



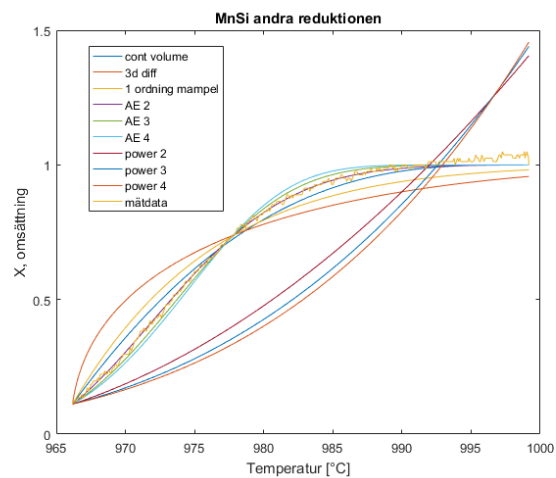
Figur 46: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den första reduktionen med $\text{Mn}_{48}\text{Mg}_{51}$.



Figur 47: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den andra reduktionen med Mn38Mg51.



Figur 48: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den första reduktionen med Mn94Si06.



Figur 49: Graf med kurvanpassning för alla modeller för den andra reduktionen med Mn94Si06.