



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-0835

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



低品位能源化学储热材料研究进展

李琳^{1,2}, 黄宏宇¹, 邓立生¹, 李世杰³, 李军⁴, 小林敬幸⁴, 窪田光宏⁴⁽¹⁾ 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510000; ⁽²⁾ 中国科学院大学, 北京 100049;⁽³⁾ 山西大同大学, 山西 大同 037009; ⁽⁴⁾ 日本名古屋大学, 日本 名古屋 464-8603)

摘要: 化学储热利用可逆化学变化中的吸、放热进行储能和释能, 较之显/潜热储热, 其能量密度呈数量级上升且可长期稳定储存热能。本文以低品位能源利用为前提, 将化学储热分为化学吸附储热与化学反应储热两大类, 对目前广泛研究、前景较大的化学储热材料进行了相应原理、特点、现存问题及其应用发展趋势的分析讨论与总结; 经过对不同纯材料的分析对比, 发现水合盐可以作为一类较理想的化学储热材料, 但也存在易潮解等缺点, 而复合材料的形成可为弥补各种纯材料的弊端提供了有效的解决路径; 与此同时, 目前仍缺乏可在反应器中良好运行的化学储热材料。最后对化学储热, 尤其是储热材料的选择方面指出未来需要解决的问题及其进一步的研究方向。

关键词: 低品位能源; 化学储热; 化学反应; 水合盐; 复合材料; 吸附

中图分类号: TK02

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2020) 09-3608-09

Research progress of low-grade energy chemical heat storage materials

LI Lin^{1,2}, HUANG Hongyu¹, DENG Lisheng¹, LI Shijie³, LI Jun⁴, KOBAYASHI Noriyuki⁴,
KUBOTA Mitsuhiro⁴⁽¹⁾ Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510000, Guangdong, China;⁽²⁾ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ⁽³⁾ Shanxi Datong University, Datong 037009, Shanxi, China; ⁽⁴⁾ Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan)

Abstract: Compared with the apparent/latent heat storage, chemical heat storage utilizes reversible chemical changes to absorb and release energy and its energy density increase drastically by orders of magnitude. In this paper, based on the premise of low-grade energy utilization, chemical heat storage has been divided into two categories: chemical sorption heat storage and chemical reaction heat storage. In addition, the principles, characteristics, existing problems and application development trend of the widely studied or having application prospect chemical heat storage materials have been discussed and summarized. Through the analysis and comparison of different pure materials, it is found that salt hydrates can be used as a kind of ideal chemical heat storage materials, but they also have disadvantages such as deliquesce. However, the formation of composite materials can provide an effective solution to overcome the disadvantages of various pure materials. In addition, there is still lack of chemical heat storage materials which can work well in reactor. Finally, this paper has pointed out some possible problems to be

收稿日期: 2019-05-21; 修改稿日期: 2020-05-13。

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究项目 (QYZDY-SSW-JSC038); 广州市科技计划 (2016201604030014)。

第一作者: 李琳 (1990—), 女, 博士研究生, 研究方向为化学储热。E-mail: lilin@ms.giec.ac.cn。

通信作者: 黄宏宇, 研究员, 博士生导师, 研究方向为化学储热。E-mail: huanghy@ms.giec.ac.cn。

引用本文: 李琳, 黄宏宇, 邓立生, 等. 低品位能源化学储热材料研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(9): 3608-3616.

Citation: LI Lin, HUANG Hongyu, DENG Lisheng, et al. Research progress of low-grade energy chemical heat storage materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(9): 3608-3616.

solved in the future and the further research direction in the selection of chemical heat storage materials.

Keywords: low-grade energy; chemical heat storage; chemical reaction; salt hydrates; composites; adsorption

为了减少化石能源的消耗,世界能源研究逐渐从碳基能源转向可再生能源的开发与利用,同时提高能源利用率也成为当下节能环保研究的热点。图1介绍了未来几十年间世界化石能源需求总数的变化情况,相对于发达国家,中国等发展中国家起步较晚,其太阳能等可再生资源虽略有起步,但未来很长一段时间其能源供应仍然需要依靠化石能源,如何提高能源利用率成为我国的研究重点^[1]。

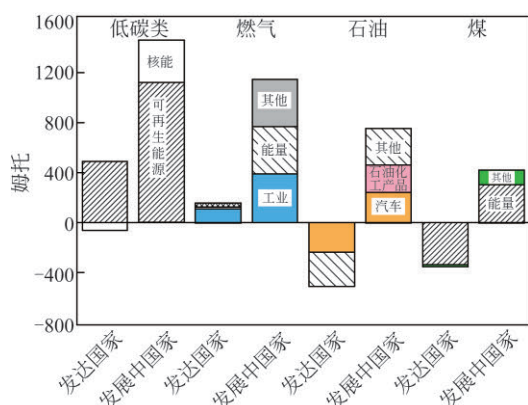


图1 美国标准 2017——未来40年全球化石能源需求总数变化^[1]

能源利用率低的一个主要原因是工业余热的产生及其利用量的缺乏,尤其是低品位热量的利用^[2]。低品位热源的典型温度范围是在环境温度~250℃之间,尽管低品位热量普遍存在于工业余热中,但太阳能等可再生能源也适用于该温度范围^[2]。在工业生产中低品位能源存在大量浪费^[3-5],例如,英国工业余热市场潜力可达到10~40TW·h之间^[6-8]。在我国,工业余热及太阳能等低品位能源存在能源储存量大、分布广泛等优点,但由于能源储存不稳定性,从而导致在能源利用时存在供需时间与空间的不匹配问题,致使能源利用率低下^[9]。

低品位能源的利用方式十分广泛,主要包括显热储热、潜热储热和化学储热等。其中化学储热的储热密度有着数量级的飞跃,且无相变过冷及相分离等问题发生,同时可有效解决其能源分配的时间、空间问题,是一种可将热量高效储存并适时迅速释放,从而调节能量、解决波峰波谷问题的技术手段,可有效提高现阶段余热的利用率,促使太阳

能成为可靠能源^[10]。对于国外,目前化学储热的研究主要集中在欧洲、日本及俄罗斯等国,其中日本较为突出,而国内对于化学储热的基础研究则相对滞后,整体处于初步阶段,但由于反应器整体传热传质效率低下等问题,导致国内外对于该技术的研究仅存于实验室阶段,未商业化。在诸多待解决的问题中,如何提高化学储热材料在反应过程中的传热传质效率一直是该技术的研究重点之一。本文从低品位能源入手,结合化学储热的基本机理及其相关历史发展现状与利用情况,并将其与其他储热方式进行了简单的对比,主要针对化学储热材料的相关研究进行了分析与讨论。

1 化学储热技术

1.1 化学储热基本原理

化学储热基于一种可逆的热化学反应原理,如 $AB + Q \rightleftharpoons A + B$ 。在储热期间,储热材料AB吸收能量Q,同时分解成A和B两种产物将能量单独储存起来(如图2中的充热反应);当供热期间,将A和B充分接触发生逆向反应,AB形成同时释放出热量,为所在的系统提供热量,如图2中的释热反应^[11]。其中AB可以是固体、液体以及A和B的任意形态;A可以是氢氧化物、氢化物、碳酸盐及氨化物等;B可以是水、CO、氢气及氨气等^[12]。

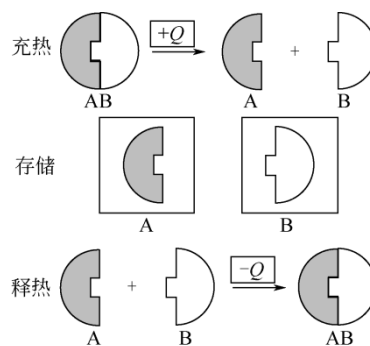


图2 化学储热原理示意图

1.2 化学储热的特点

表1是几种储热方式的对比,与其他储热方式相比,化学储热具有以下优势^[13-14]: ①储热密度较高; ②产物分开储存,使其在近环境温度下具有长期储热和运输的能力; ③安全,可以随时储存与使

表1 几种储热方式的比较^[15]

特性	显热储热	潜热储热	化学储热
储热密度	小, 温度间隔大时除外 (0.2GJ/m ³)	中等, 在高温时会上升 (0.3 ~ 0.5GJ/m ³)	普遍很高 (0.5 ~ 3.0GJ/m ³)
热损失	依靠保温设备, 可长期大规模储存	依靠保温设备, 可长期大规模储存	产品冷却有热量损失, 长期保存几乎无热损失
工作温度	不同物质变化较大: 50℃ (地下水层)、 400℃ (混凝土)	较恒定	变化较大: 低 (30~70℃), 高 (100~500℃), 当考虑到 氧化还原反应时会更高
寿命	长	常常受到材料循环能力的限制	取决于副反应及反应物的衰减
优点	成本低、技术成熟	储热密度中等、储热系统体积小	储热密度高、长距离运输、热损失小
缺点	热损失大、所需储能装置庞大	热损失大	一次性投资大
技术应用阶段	广泛应用	部分温度范围应用	实验室阶段

用, 而且便于处理。

根据对各种化学储热装置的一些经济研究, 储热材料对化学储热装置的性能及其成本有很大影响, 通常约占总投资成本的 30%^[16-19]。因此, 选材是化学储热装置发展的关键, 对于特定应用的材料选择, 标准往往相互冲突, 需要找到全局最优方案。通常, 理想的化学储热材料应具有以下特点^[13,20-23]: ①吸附剂对吸附质有高亲和性, 此关系着整个反应的速率快慢; ②在吸附过程中, 吸附质有较好的挥发性; ③反应过程仅有很小的体积变化; ④可逆性好且无副反应; ⑤传热传质速率高; ⑥脱附温度尽可能低; ⑦温和的操作压力范围及对环境友好; ⑧无腐蚀性、材料化学及分子稳定性好; ⑨应用范围广、廉价。

1.3 化学储热材料分类

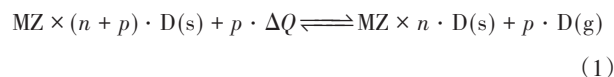
依据不同的可逆热化学反应原理, Bales 等^[24]和 N' Tsoukpoe 等^[25]将化学储热材料分为化学吸附储热与化学反应储热, 如图 3 所示。化学吸附储热利用固/气或液/气工质对发生反应进行储热, 通过吸附剂吸收特定吸附质气体进行释热, 通常只是单分子层反应, 其放出热量与化学反应热相当, 具有选择性且常伴有物理吸附^[26]。化学反应储热是化学能利用可逆化学反应中分子键的破坏与重组转换成其他形式的能, 并进行相应的能量存储与释放的一个过程, 其储热量取决于储热材料的多少与反应的吸热、转化程度^[27]。

对于低品位能量的利用, 许多文献大多描述了金属盐与水^[28-29]、氨^[30-33]、甲醇^[34-35]或金属合金^[36-37]的吸附过程, 其中 Cot-Gores 等^[38]实验发现, 水作为一种环境友好的吸附物可满足安全系统要求。因此, 类似于 LiCl、LiBr、KBr、CaCl₂ 等亲水材料可作为合适的吸附剂用于吸附应用, 但对于季节性储热存在的低温情况, 氨则较水更适合作为被吸附工质。

2 化学储热材料研究现状

2.1 化学吸附储热材料

当某气体或吸附质蒸气附着于固体吸附剂表面或溶入液体吸附剂内部时, 该吸附过程为化学过程^[39], 其起因于被吸附分子与团体表面分子 (原子) 的化学作用, 在吸附过程中发生电子转移或原子重排以及化学键断裂与形成等过程^[26]。该化学吸附的规则同样依附于可逆化学反应。图 4 为典型吸附原理图 (以硅胶为例)^[40]。基本原理如式(1)^[13]。



式中, MZ、D 仅为物质区别代号, 无其他意义; n 、 p 仅为数字代号; s 表示固体; g 表示气体。

当分子趋近于吸附剂表面时, 首先形成物理吸附, 然后随着分子间距离的缩短, 再由物理吸附过渡到化学吸附。储存同样的热量, 化学吸附的体积仅是物理吸附体积的 10% 左右^[41]。化学吸附除了同

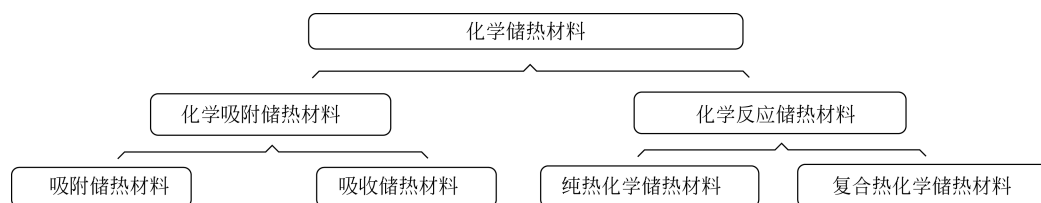


图3 化学储热材料分类

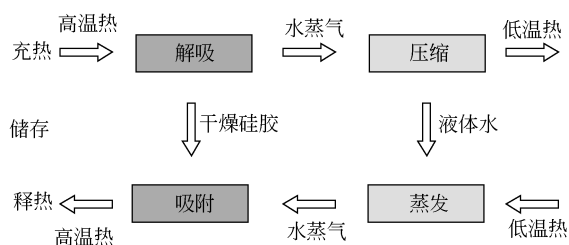


图4 典型吸附原理

物理吸附一样受吸附剂传热传质影响外,也与分子间的反应动力学有很大关系,同时还存在解吸滞后等问题。

2.1.1 固体吸附储热材料

硅胶、氧化铝磷酸盐、硅铝磷酸盐和沸石等作为固体吸附储热材料被广泛应用于水蒸气吸附^[42-43],尤其硅胶由于对水蒸气的高亲和力、低湿度、低成本和易于再生(在足够低的温度下完成解吸)等特点被作为亲水性化合物而广泛研究^[44]。为了优化该类材料的应用系统,材料传热传质性、循环寿命等成为主要优化对象,与此同时,学者们也在不断寻找新的应用材料^[45]。

Knez等^[46]进行了 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物气凝胶对水蒸气的吸附研究,发现其具有较高的比表面积与孔体积,但存在与水分子结合后结构不稳定、较低的机械稳定性与传热密度等问题。Ng等^[47]对有序介孔硅酸盐进行了研究,发现其具有孔结构单一、高比表面积与孔体积等优点,但柱形孔较多,影响其传热性能。Centineo等^[48]对SBA-15的水蒸气吸附过程进行了相应的实验研究,当水蒸气湿度为90%,温度分别为288K、298K、308K时,研究其相应的吸附脱附稳定性,发现其具有良好的长效结构稳定性。

为了提高传热传质性能,可以添加其他材料形成新的复合材料。Hongois等^[49]在沸石13X中添加15%的 MgSO_4 ,使材料的储热密度可达到理论值的45% ($166\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$)。Zhang等^[50]研制了新型的AA/LiCl低温复合储热材料,采用包括硅胶等传统材料加固了AA/LiCl复合材料的结构稳定性,获得了较高的储热密度和循环利用率;在所有的复合材料中,AL25可以获得最高的能量存储量,其在20℃条件下高达 $318.3\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,使其在吸附式储能系统中有很好的应用前景。Brancato等^[51]将LiCl包裹在多壁碳纳米管内研制成LiCl/MWCNT/PVA-水的固体吸附平衡工质对,该复合材料的储热密度可以达到 $1.5\sim 1.6\text{kJ}/\text{g}$,在热释放与热储存的过程中单位

功率可达到 $4.2\text{kW}/\text{kg}$ 与 $9.8\text{kW}/\text{kg}$,利于在固体吸附储热中应用。

除了对传热传质性能的研究,精确的三维热力学模型的建立可以为系统的设计与优化提供有力的帮助,目前这方面的研究仍然较少;多级固定床的应用可以有效提高整个系统的效率,但随着级数的增加,前期投入也逐渐增高,如何平衡效率与投入,也是需要解决的一个难点。

2.1.2 液体吸附储热材料

液体吸附储热通常利用酸碱盐溶液在浓度发生变化时吸收/放出热量的原理来储存/释放热能,以液-气两相存在于转化过程;其比固体吸附储热应用广泛,在吸附制冷方面应用比例可达80%以上^[52],操作温度较高,可连续运行,但其存在储热密度低、生命周期短、维护成本高、易结晶等问题。

现有一些研究认为溶液在储热过程形成结晶,成为三相状态(固-液-气),可以获得更高的储能密度。现阶段主要研究的材料为 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 等。

Weber等^[53]研究了以NaOH为反应吸附剂的封闭式吸附热化学储热系统,如图5。储热温度为 $100\sim 150^\circ\text{C}$,放热温度为 $40\sim 65^\circ\text{C}$,单级反应器时其储热密度可达到 $900\text{MJ}/\text{m}^3$ 。



图5 NaOH封闭式吸附热化学储热系统实验装置

Bales等^[54]对氯化锂的水合和脱水进行了测试,并在目标应用于单户住宅的化学储热器(TCA)中评估了储热密度,数值可达 $910\text{MJ}/\text{m}^3$;如果在更大的浓度范围内使用该溶液,系统的储能密度会增加,但氯化锂的高成本阻碍了其广泛应用。

N'Tsoukpoe等^[55]以 $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ 为工质对建造 120m^2 单户住宅供热的储热系统,模拟其储热密度为 $907\text{MJ}/\text{m}^3$,供热温度为 30°C ,可满足冬天采暖

的需求;结晶时可以使储能密度增加到3倍以上,但可能会限制循环困难。

Liu^[56]以 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 为基础建立储热密度为 $418\text{MJ}/\text{m}^3$ 的溶液储热系统,该系统效率可达到66.4%。

通过以上研究分析可以发现,带有结晶的三相液体吸附储热材料可以获得更高的储热密度,但同时也增加了设备的复杂程度和应用成本,如何提高该类系统整体效率成为该研究方向的一个重点。

2.2 化学反应储热材料

热能储存/释放的循环可通过可逆化学反应完成,每个可逆反应都有一个特定的化学平衡温度 T^* 。用吉布斯自由能定义该温度如式(2)。

$$\Delta G = \Delta H - T^* \cdot \Delta S = 0 \Rightarrow T^* = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2)$$

当系统温度 $T > T^*$ 时,反应为储热反应;当 $T < T^*$ 时,反应物混合会发生放热反应。Kuznik 与 Johannes^[57]认为所选材料必须具有较高的熵差,特别是当可用热源温度 T_s 较低时,利用从固态或液态(有序态)到气态(无序态),材料可以获得较高的熵差。化学反应储热的进行主要取决于温度。

化学反应储热材料比吸附储热材料具有更高的热容量,在热量储存/释放方面显示出良好的潜力。但其仍存在问题,如水合盐反应时容易在表面形成膜,易潮解,阻碍水蒸气进一步参与反应等^[58]。

2.2.1 纯热化学储热材料

(1) 液气反应 Prevost 等^[59]首先提出了异丙醇/丙酮/氢储热系统。Xu 等^[60]对该系统进行了实验

研究,如图6,当余热利用温度为 90°C 时,其输出的最高温度可达 160°C ; COP 与 焓效率 分别为 24.3% 与 42.3%。与此同时,他们还对该系统进行了三维数值模拟,发现工质对内部的浓度梯度大于其附近流体区的浓度梯度时,内部传质是床层传质的主要阻力;工质对温度梯度小于其附近流体区的温度梯度时,对流传热是床层传热的主要阻力^[61]。

(2) 固气反应 为寻找最优材料, N'Tsoukpoe 等^[62]对 105°C 以下低温热化学储热应用中的 125 种具有储热潜力的水合物进行了研究,并应用于一个最低排放温度为 60°C 的储热反应器中。研究发现,若不考虑经济性, $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 具有更好的应用前景。 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可保持储释热循环6次后仍保持物性参数不变,仅次于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的10次循环次数,但对于所应用的反应器,这些储热材料仍需要改进。

$\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 具有较高的理论储热密度 ($2.8\text{GJ}/\text{m}^3$)^[63],然而由于硫酸镁粉末在脱水/水化循环过程中迅速形成团块,从而阻碍气体转移,并导致局部温度上升和影响可逆性问题,因此在储存反应器中很难使用硫酸镁粉末^[64]。为解决此问题,将其与多孔材料复合, Mahon 等^[65]发现 Y 型分子筛是 MgSO_4 的理想载体材料。Okhrimenko 等^[66]发现在一定的水蒸气压力下,硫酸镁的固相含水量随温度变化;恒温条件下,其含水量是水蒸气压力的函数。

Grindstaff 等^[67]认为水合盐脱水反应焓约为 $55.2\text{kJ}/\text{mol}$,损失 1mol 水,其结构没有异常变化。

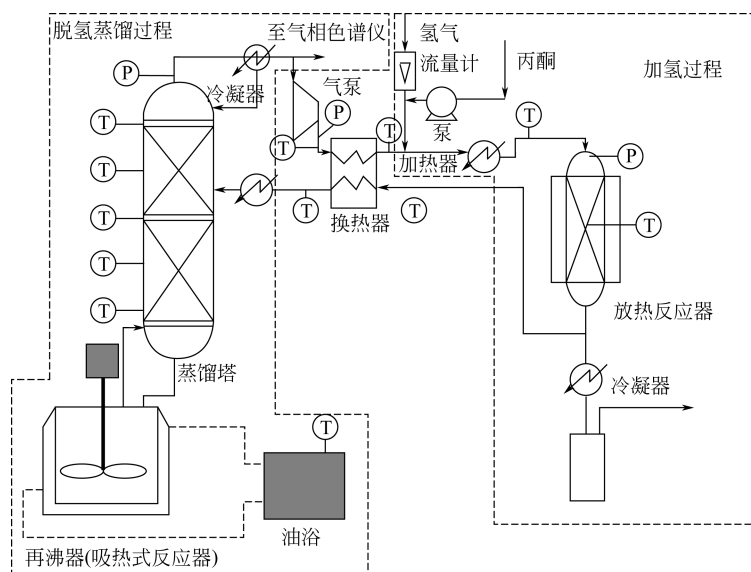


图6 IAH-CHP实验系统

并对 20 种水合盐进行脱水反应测试，发现每脱去 1mol 水，反应焓的变化范围为 53~73kJ/mol。因此，盐的水合物可以通过调节该过程的水蒸气压力来释放和恢复大量的水。

Cr_5O_{12} 、 Li_2O_2 与 Mg_2O 也可利用化学氧化还原反应对低品位能源进行能量的储存，其材料性质见表 2。

表 2 关于利用低品位能量的金属氧化物的反应温度与储热密度的不同报告

化学氧化还原反应	标准压强下分解温度/℃	每摩尔氧化物的反应焓/kJ	质量储热密度 /kJ·kg ⁻¹
$\text{Cr}_5\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	105 ^[68]	126.17 ^[68]	279.1 ^[68]
	110 ^[69]	126 ^[69]	279 ^[69]
$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$	145 ^[68]	34.225 ^[68]	745.9 ^[68]
	150 ^[69]	68.2 ^[69]	1483 ^[69]
	187 ^[70]	38.4 ^[70]	1284.49 ^[70]
$\text{Mg}_2\text{O}/\text{MgO}$	205 ^[68-69]	21.432 ^[68-69]	380.6 ^[68-69]

2.2.2 复合热化学储热材料

复合热化学储热材料是水合盐与多孔载体在结构与热导率方面的结合，主要包括化学储热材料、结构支撑材料和导热强化材料，不同材料的复合可有效提高材料整体的传热传质速率，提高低品位能量的利用率。其成型的过程主要包含以下四个步骤^[71]，如图 7：①干燥载体材料，除去吸附水；②用盐溶液浸渍载体材料；③将混合物过滤；④干燥湿的复合材料。

由于单纯的化学储热材料传热传质效率较低，学者们把目光投向了复合材料的研发。Li 等^[72]选取三维纳米镍碳管作为 LiOH 的载体，制备了不同比例的氢氧化锂三维纳米镍 ($\text{Ni-CNTs} - \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 复合化学储热材料，发现由于三维多孔碳骨架结构、高比面积及新的孔径分布促使 LiOH 颗粒实现

了纳米级的分散，促使水合反应速率大幅度提高。与单组分相比， $\text{Ni-CNTs} - \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表现出了更优异的储热性能，包括更广阔的储热温度范围、较高的储热密度（最高可达 3935kJ/kg）及优异的导热性能。

Yan 等^[31]采用 $\text{MnCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{NH}_3$ 为工质对，将该热化学储热系统应用于低品位能源的利用，发现该循环不仅能在储热过程中降低外热源的输入温度，还可以在释热过程中提升所储存热能的温度水平，热能温度从 81℃ 提升到 170℃，可以有效扩大应用温度范围，实现低品位能源的高效利用。

Sutton 等^[73]将 $\text{CaCl}_2 - \text{LiNO}_3 -$ 蛭石做成复合材料应用于反应器中，实验发现反应器的出口温度升高幅度比预测的要低得多，改变反应器的运行也对性能提高几乎不起作用。Ovoshchnikov 等^[74]以 $\text{CaCl}_2 -$ 硅胶复合材料为研究对象，对其吸附过程中的热力学与动力学性能进行分析，发现微孔中的扩散作用对水合放热反应的速率具有明显的促进作用。此外，在 $\text{CaCl}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{膨胀石墨}$ ^[75] 的相关报道中，研究者认为 CaCl_2 对于水分子的吸附能力才是放热速率提升的关键。

3 结语

本文对化学储热材料进行了简单的介绍。化学储热技术是热能合理高效利用的核心技术，同时也是保障能源供应的安全手段，可再生能源的开发利用过程中采用合适的储能技术是可再生能源利用的关键。但现有的化学储热技术研究仍有太多的不确定性，如材料易腐蚀设备、一次性投入大等，如能很好地解决这些问题，该技术将有巨大的发展前景^[76]。故未来主要研究目标可以定为以下几点。

① 选择合适的储热材料，优选廉价、节能环保

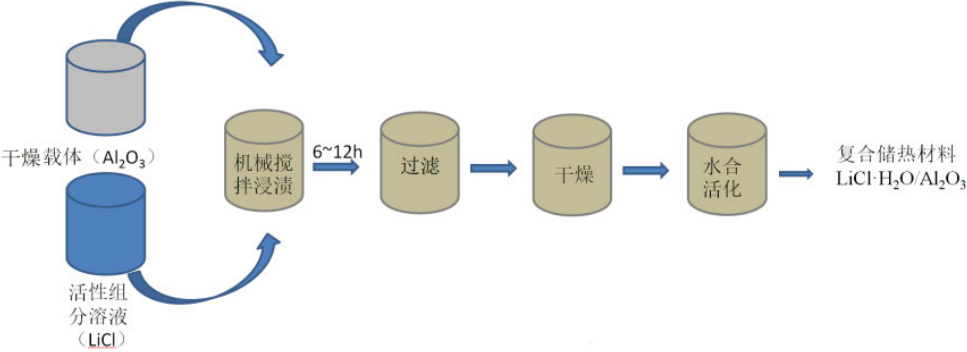


图 7 浸渍法复合化学储热材料的制备流程
(以 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为例)

保型。

② 降低化学储热系统的初投资。

③ 提高系统整体的传热传质效率。

④ 基于太阳能发电系统及余热利用系统，设计相应的材料反应器与热交换器。

⑤ 研究化学储热材料的内部反应机理及反应体系应用系统的整体能量流动与消耗过程等。

符号说明

AA/LiCl—— 活性氧化铝与氯化锂的复合材料
AL25—— 氯化锂含量为25%的活性氧化铝与氯化锂的复合材料
MWCNT—— 多壁碳纳米管
PVA—— 聚乙烯醇
SBA-15—— 分子筛 Santa Barbara Amorphous-15

参考文献

- [1] International Energy Agency. World energy outlook 2018: the gold standard of energy analysis[EB/OL]. [2018-11]. <https://www.iea.org/weo2018/>.
- [2] CHAN C W, LING-CHIN J, ROSKILLY A P. A review of chemical heat pumps, thermodynamic cycles and thermal energy storage technologies for low grade heat utilization[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 50: 1257-1273.
- [3] Institution of Engineering and Technology. Profiting from low-grade heat[R]. The Watt Committee on Energy Report, No. 26, London, 1994.
- [4] VANCE David, NIMBALKAR Sarchin, THEKDI Arvind, et al. Estimation of and barriers to waste heat recovery from harsh environments in industrial processes[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 222: 539-549.
- [5] KOSMADAKIS George. Estimating the potential of industrial (high-temperature) heat pumps for exploiting waste heat in EU industries[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 156: 287-298.
- [6] MCKENNA Russell. Industrial energy efficiency: interdisciplinary perspectives on the thermodynamics, technical and economic constraints[D]. Bath: University of Bath, 2009.
- [7] PAPAPETROU Michael, KOSMADAKIS George, CIPOLLINA Andrea, et al. Industrial waste heat: estimation of the technically available resource in the EU per industrial sector, temperature level and country[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 138: 207-216.
- [8] KUDER Ralf, BLESL Markus. Technology orientated analysis of the emission reduction potentials in the industrial sector in the EU-27[R]. International Energy Workshop (IEW), Stockholm, Sweden, 2010.
- [9] LI Shijie, HUANG Hongyu, YANG Xixian, et al. Hydrophilic substance assisted low temperature LiOH·H₂O based composite thermochemical materials for thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 128: 706-711.
- [10] PARDO P, DEYDIER A, ANXIONNAZ-MINVIELLE Z, et al. A review on high temperature thermochemical heat energy storage[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 32: 591-610.
- [11] N' TSOUKPOE Kokouvi Eden, RESTUCCIA Giovanni, SCHMIDT Thomas, et al. The size of sorbents in low pressure sorption or thermochemical energy storage processes[J]. Energy, 2014, 77: 983-998.
- [12] ABEDIN Ali H, ROSEN Marc A. A critical review of thermochemical energy storage systems[J]. The Open Renewable Energy Journal, 2011, 4: 42-46.
- [13] KOUSSKOU T, BRUEL P, JAMIL A, et al. Energy storage: applications and challenges[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120: 59-80.
- [14] TATSIDJODOUNG Parfait, LE PIERRES Nolwenn, LUO Lingai. A review of potential materials for thermal energy storage in building applications[J]. Renew Sustain Energy Reviews, 2013, 18: 327-349.
- [15] ISLAM Md Parvez, MORIMOTO Tetsuo. Advances in low to medium temperature non-concentrating solar thermal technology[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2066-2093.
- [16] ZONDAG A H, VAN ESSEN Martijin, BLEIJENDAAL L. An evaluation of the economical feasibility of seasonal sorption heat storage[C]//Proceedings of the 5th International Renewable Energy Storage Conference, Berlin, Germany, 2010: 22-24.
- [17] KRONAUER Andreas, LAVEMANN Eberhard, BRUCKNER Sarah, et al. Mobile sorption heat storage in industrial waste heat recovery[C]//ELSEVIER L. Proceedings of the 12th International Conference on Energy Storage, Lleida, Spain, 2012:16-19.
- [18] STORCH G, HAUER A. Feasibility study for mobile sorption storage in industrial applications[EB/OL]. [2013-09-01]. <https://docplayer.net/8559259-Feasibility-study-for-mobile-sorption-storage-in-industrial-applications.html>.
- [19] KERSKES Henner, DRUCK Harald. Energetic and economic aspects of seasonal heat storage in single and multifamily houses[C]// Proceedings of the 5th European Solar Thermal Energy Conference, Marseille, France, 2011:20-21.
- [20] CABEZA Luisa F, SOLE Aran, BARRENECHE Camila. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage[J]. Renewable Energy, 2017, 110:3-39.
- [21] NIENBORG Bjorn, GSCHWANDER Stefan, MUNZ Gunther, et al. Life cycle assessment of thermal energy storage materials and components[J]. Energy Procedia, 2018, 155:111-120.
- [22] VISSCHER K. Simulation of thermochemical seasonal storage of solar heat-material selection and optimum performance simulation[C]// Proceedings of the 2nd Workshop Matlab/Simulink for Building Simulation, CSTB, 2004.
- [23] MAMANI V, GUTIERREZ A, USHAK S. Development of low-cost inorganic salt hydrate as a thermochemical energy storage material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 176: 346-356.
- [24] BALES Chris, GANTENBEIN Paul, JAENIG Dagmar, et al. Chemical and sorption storage: the overview[R]. IEASHC, Paris, France, 2005.
- [25] N' TSOUKPOE Ke, LIU H, LE PIERRES N, et al. A review on long-term sorption solar energy storage[J]. Renew Sustain Energy Reviews, 2009, 13: 2385-2396.
- [26] 王如竹, 王丽伟, 吴静怡. 吸附式制冷理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
WANG R Z, WANG L W, WU J Y. Theory and application of adsorption refrigeration[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [27] SCAPINO Luca, ZONDAG Herbert A, VAN BAEL Jan, et al. Energy density and storage capacity cost comparison of conceptual solid and liquid sorption seasonal heat storage systems for low-temperature space heating[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 1314-1331.
- [28] YU N, WANG R Z, LU Z S, et al. Development and characterization of silica gel-LiCl composite sorbents for thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 111: 73-84.

- [29] DAWOUD B, VEDDER U, AMER E-H, et al. Non-isothermal adsorption kinetics of water vapour into a consolidated zeolite layer[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, 50: 2190–2199.
- [30] WU S, LI T X, YAN T, et al. Advanced thermochemical resorption heat transformer for high-efficiency energy storage and heat transformation[J]. *Energy*, 2019, 175: 1222–1233.
- [31] YAN T, WANG C Y, LI D. Performance analysis of a solid-gas thermochemical composite sorption system for thermal energy storage and energy upgrade[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 150: 512–521.
- [32] YAN T, WANG R Z, LI T X. Experimental investigation on thermochemical heat storage using manganese chloride/ammonia[J]. *Energy*, 2018, 143: 562–574.
- [33] FITO Jaume, CORONAS Alberto, MAURAN Sylvain, et al. Hybrid system combining mechanical compression and thermochemical storage of ammonia vapor for cold production[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 180: 709–723.
- [34] GREKOVA Alexandra, STRELOVA Svetlana, GORDEEVA Larisa, et al. “LiCl/vermiculite–Methanol” as working pair for adsorption heat storage: adsorption equilibrium and dynamics[J]. *Energy*, 2019, 186: 115775.
- [35] GORDEEVA Larisa G, ARISTOV Yuriy I. Composite sorbent of methanol “LiCl in mesoporous silica gel” for adsorption cooling: Dynamic optimization[J]. *Energy*, 2011, 36: 1273–1279.
- [36] CALABRESE Luigi, BRANCATO Vincenza, PAOLOMBA Valeria, et al. An experimental study on the corrosion sensitivity of metal alloys for usage in PCM thermal energy storages[J]. *Renewable Energy*, 2019, 138: 1018–1027.
- [37] WANG Gang, XU Chao, WEI Gaosheng, et al. Numerical study of a novel dual-PCM thermal energy storage structure filled with inorganic salts and metal alloy as the PCMs[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 4423–4428.
- [38] COT-GORES Jaume, CASTELL Albert, CABEZA Luisa F. Thermochemical energy storage and conversion: a state of the art review of the experimental research under practical conditions[J]. *Renew Sustain Energy Reviews*, 2012, 16: 5207–5224.
- [39] HAUER A, AVMANN E. Open absorption systems for air conditioning and thermal energy storage[M]//PAKSOY H. *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*. Dordrecht: Springer, 2007: 429–444.
- [40] ARISTOV Y. Novel materials for adsorptive heat pumping and storage: screening and nanotailoring of sorption properties[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007, 40: 1139–1153.
- [41] YU N, WANG R Z, WANG L W. Sorption thermal storage for solar energy[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2013, 39: 489–514.
- [42] JAANCHEN J, ACKERMANN D, STACH H, et al. Studies of the water adsorption on Zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat[J]. *Solar Energy*, 2003, 76: 339–344.
- [43] JANCHEN J, ACKERMANN D, WEILER E, et al. Calorimetric investigation on zeolites, AlPO_4 's and CaCl_2 impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 434: 37–41.
- [44] JIA C X, DAI Y J, WU J Y, et al. Use of compound desiccant to develop high performance desiccant cooling system[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2007, 30: 345–353.
- [45] HENNINGER Stefan K, ERNST Sebastian-Johannes, GORDEEVA Larisa, et al. New materials for adsorption heat transformation and storage[J]. *Renewable Energy*, 2017, 110: 59–68.
- [46] KNEZ Z, NOVAK Z. Adsorption of water vapor on silica, alumina, and their mixed oxide aerogels[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2001, 46(4): 858–860.
- [47] NG Eng-Poh, MINTOVA Svetlana. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 114: 1–26.
- [48] CENTINEO Alessio, NGUYEN Huong Giang T, ESPINAL Laura, et al. An experimental and modelling study of water vapour adsorption on SBA-15[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 282: 53–72.
- [49] HONGOIS Stephanie, KUZNIK Frederic, STEVENS Philippe, et al. Development and characterization of a new MgSO_4 - zeolite composite for long-term thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95: 1831–1837.
- [50] ZHANG Y N, WANG R Z, LI T X. Thermochemical characterizations of high-stable activated alumina/ LiCl composites with multistage sorption process for thermal storage[J]. *Energy*, 2018, 156: 240–249.
- [51] BRANCATO Vincenza, GORDEEVA Larisa G, GREKOVA Alexandra D, et al. Water adsorption equilibrium and dynamics of LiCl/MWCNT/PVA composite for adsorptive heat storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 193: 133–140.
- [52] ALLOUHI A, KOUKSOU T, JAMIL A, et al. Solar driven cooling systems: an updated review[J]. *Renew Sustain Energy Reviews*, 2015, 44: 159–181.
- [53] WEBER R, DORER V. Long-term heat storage with NaOH[J]. *Vacuum*, 2008, 82: 708–716.
- [54] BALES C, JAENING D, GANTENBEIN P, et al. Laboratory prototypes of thermo-chemical and sorption storage units : report B3 of subtask B [R]. IEA, 2007.
- [55] N' TSOUKPOE K Edem, LE PIERRES Nolwenn, LUO Lingai. Numerical dynamic simulation and analysis of a lithium bromide/water long-term solar heat storage system[J]. *Energy*, 2012, 37: 346–358.
- [56] LIU Hui. Stockage inter-saisonnier d' e'nergie solaire pour l' habitat par absorption[D]. Grenoble: Universite' de Grenoble, 2010.
- [57] KUZNIK Frederic, JOHANNES Kevyn. A review on chemisorption heat storage in low-energy buildings[J]. *Energy Procedia*, 2014, 57: 2333–2341.
- [58] ALMADHONI K, KHAN S. A review—an optimization of macro encapsulated paraffin used in solar latent heat storage unit[J]. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2016, 5 (1): 729–736.
- [59] PREVOST M, BUGAREL R. Chemical heat pumps: system isopropanol–acetone–hydrogen[C]//Proceedings of the International Conference on Energy Storage, 1980.
- [60] XU Min, CAI Jun, GUO Jiangfeng, et al. Technical and economic feasibility of the isopropanol–acetone–hydrogen chemical heat pump based on a lab-scale prototype[J]. *Energy*, 2017, 139: 1030–1039.
- [61] PENG Wenping, XU Min, HUAI Xiulan, et al. 3D CFD simulations of acetone hydrogenation in randomly packed beds for an isopropanol–acetone–hydrogen chemical heat pump[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 94: 238–248.
- [62] N' TSOUKPOE Kokouvi Edem, SCHMIDT Thomas, RAMMELBERG Holger Urs, et al. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage[J]. *Applied Energy*, 2014, 124: 1–16.
- [63] VAN ESSEN V M, ZONDAG HA, GORES J C, et al. Characterization of MgSO_4 hydrate for thermochemical seasonal heat storage[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2009, 131(4): 041014.
- [64] WHITING Gareth T, GRONDIN Didier, STOSIC Dusan, et al. Zeolite - MgCl_2 composites as potential long-term heat storage

- materials: influence of zeolite properties on heats of water sorption[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 128: 289–295.
- [65] MAHON Daniel, CLAUDIO Gianfranco, EAMES Philip C. An experimental investigation to assess the potential of using MgSO_4 impregnation and Mg^{2+} ion exchange to enhance the performance of 13X molecular sieves for interseasonal domestic thermochemical energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 150: 870–877.
- [66] OKHRIMENKO L, FAVERGEON L, JOHANNES K, et al. Thermodynamic study of $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system dehydration at low pressure in view of heat storage[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 656: 135–143.
- [67] GRINDSTAFF Wyman K, FOGEL Norman. Thermochemistry of cobalt (II) chloride hydrates[J]. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1972, 24: 4287–4540.
- [68] ANDRE Laurie, ABANADES Stephane, FLAMANT Gilles. Screening of thermochemical systems based on solid–gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 64: 703–715.
- [69] WONG B. Thermochemical heat storage for concentrated solar power: thermochemical system reactor design for thermal energy storage[C]// *Proceedings of Phase II Final Report for the Period*, September 30, 2011.
- [70] FAHIM M A, FORD J D. Energy storage using the $\text{BaO}_2\text{--BaO}$ reaction cycle[J]. *The Chemical Engineering Journal*, 1983, 27: 21–28.
- [71] WANG L W, WANG R Z, OLIVEIRA R G. A review on adsorption working pairs for refrigeration[J]. *Renew Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13: 518–534.
- [72] LI Shijie, HUANG Hongyu, LI Jun, et al. The effect of 3D carbon nanoadditives on lithium hydroxide monohydrate based composite materials for highly efficient low temperature thermochemical heat storage[J]. *RSC Adv.*, 2018, 8: 81–99.
- [73] SUTTON R J, JEWELL E, ELVINS J, et al. Characterising the discharge cycle of CaCl_2 and LiNO_3 hydrated salts within a vermiculite composite scaffold for thermochemical storage[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 162: 109–120.
- [74] OVOSHCHNIKOV D S, GLAZNEV I S, ARISTOV Y I. Water sorption by the calcium chloride/silica gel composite: the accelerating effect of the salt solution present in pores[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2011, 52 (4): 620–628.
- [75] KIM Seon Tae, RYU Junichi, KATO Yukitaka. Reactivity enhancement of chemical materials used in packed bed reactor of chemical heat pump[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2011, 53(7): 1027–1033.
- [76] YAN T, WANG R Z, LI T X, et al. A review of promising candidate reactions for chemical heat storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 13–31.