

化学储能材料开发与应用

李爱菊, 张仁元, 周晓霞

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 广东, 510643)

摘要: 概述了化学储能的机理及特点, 综述了几种典型化学储能材料的热物理性质、优缺点及其应用。

关键词: 化学储能; 水合/脱水反应; 水合热; 储氢材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2002)01-0081-04

前言

能量储存是解决能量供求在时间和空间匹配上的矛盾、提高能源利用率的有效手段, 而储能材料是储能技术的基础。

目前的热能储存材料主要有 3 大类: 显热储存材料、潜热储存材料和化学反应热储存材料。三者各有优缺点^[1,2]。其中显热储存方式最简单, 且成本很低, 但其存在储热量小和放热不能恒温等缺点。潜热储能也称为相变储能, 它是当今世界上流行的研究趋势, 其储能密度大约比显热高一个数量级, 而且放热温度恒定, 但其储热介质一般有过冷、相分离和导热系数较小、易老化等缺点。化学反应储能是一种高能量高密度的储存方式, 它的储能密度一般都高于显热和潜热, 而且此种储能体系通过催化剂或产物分离方法极易用于长期能量储存, 但其在实用时存在的技术复杂、一次性投资大及整体效率不高等缺点。

化学储能实际上就是利用储能材料相接触时发生化学反应, 而通过热能与化学能的转换储存能量储存起来。目前化学储能广泛应用于化学热泵、化学热管、化学热机、空调设备和灭火材料等方面^[3~6]。

选择化学储能材料的标准^[7,8]: ①材料的反应热要求反应热效应大; ②反应温度合适; ③无毒、无腐蚀, 不易燃易爆; ④价格低廉; ⑤反应不产生副产品; ⑥可逆化学反应速率要适当, 以便于能量存入与取出; ⑦反应时材料的体积变化要小; ⑧对相关结构材料无腐蚀性。

1 化学反应储能材料

最新的研究表明, 一些可逆化学反应过程在储热方面比纯物理过程(热容量变化和相变)更有效。其主要优点不仅在于储热量大, 而且如果反应过程能用催化剂或反应物控制, 就可以长期储存热量。其中, 储存低中温热量最有效的化学反应是水合/脱水反应, 该反应的可逆性很好, 对设计多途的低中温储热系统非学有益。目前有四种无机物的可逆水合/脱水反应已受到人们的关注, 它们是: 结晶水合物、氢氧化物、多孔材料和复合材料。

收稿日期: 2001-09-14

作者简介: 李爱菊(1975), 女, 博士研究生, 主要研究方向为新型能源与环境材料。

1.1 结晶水合物

结晶水合物蓄热是在低于其熔点的温度下,使水合盐全部或部分脱去其结晶水,利用在脱水过程中吸收的水合热来实现热量的储存.当需要回收热量时,把脱去的水与脱水盐接触即可实现.例如^[9]



在此反应中,正反应吸收热量 $\text{Na}_2\text{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{固})$ 转变成 $\text{Na}_2\text{S}(\text{固})$ 及水蒸气,从而把热量储存起来.当温度降低时, $\text{Na}_2\text{S}(\text{固})$ 吸附水蒸气形成水合硫化钠,即可发生逆反应,把储存的热量放出.类似的化学储热体系还有 $\text{MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等,在许多情况下,这种水合热比溶解热高很多.此法的关键是脱水.将水合盐与去水物质(如有机溶剂)混在一起进行加热,由于去水物质可以使溶液具有比水合盐汽化压低的蒸汽压,故结晶水离开水合盐而进入去水物质.若要长期储存,需要将脱水盐从溶液中分离出来.若仅仅是短期储存时,则不必分离脱水盐,只要将温度降低,逆过程即可实现.去水物质除了有机溶剂(如酒精)以外,一些具有在低蒸汽压下形成吸热水溶液相同性质的盐也可,其中低成本的 NH_4NO_3 最引人注目^[8].表 1 是在 27~ 62 ℃ 之间这种系统的几种常规储热能力的比较^[9,10]由表即可看出结晶水合物储热的特点.

表 1 几种材料在 27~ 62 ℃ 之间的储热能力

材料	水合热 $\Delta H / (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	比热容 $C_p / (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	储热密度 $E / (\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$	比储热密度 $e / (\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$
水	146	4. 18	146000	418
石蜡	167~ 250	4. 6~ 7. 1	104500~ 209000	2939~ 5852
芒硝+ 33% 水	221	6. 3	287200	8581
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2\cdot$ $12\text{H}_2\text{O--NH}_3\text{NO}_3$	210~ 250	6. 7	34700~ 37600	9614~ 10450

1.2 无机氢氧化物

无机氢氧化物的脱水反应也可用来储存热量.表 2 是一些无机氢氧化物的脱水焓(脱去 1mol 水吸收的热量)和脱水温度.从表 2 可以看出这些氢氧化物性能参数对低温蓄热是很有潜力的,如上海石油化工股份有限公司的邹盛欧^[3]绝热填充床中利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 的可逆反应堆水蒸气进行加热,获得了温度达 500 ℃ 的高品位过热水蒸气.利用这种材料的化学热泵具有可逆性能好,反应速度快、反应热量大、稳定安全且价廉等优点.但由于无机氢氧化物和水合物相比有较强的腐蚀性,并且和含 CO_2 的空气相互作用,稳定性很差,故目前在储热中应用较少.

1.3 多孔蓄热材料

多孔材料蓄热是利用了沸石和硅胶等材料对水的高吸附热.其中,如沸石这种多孔材料可吸收重量百分比为 30%~ 35% 的水,因此通过吸水过程储存的热量很多,其储能密度一般能超过 100kJ/kg.而且,此种材料有较长的使用寿命,Y 型沸石进行 1000 次循环其活性也不降低.此处,沸石可加工成粒状,极有利于水蒸气透过沸石床传质.迄今为止,对沸石制冷和沸石热泵已经做过大量的研究^[11].多孔材料蓄热体系无毒廉价,吸附蒸汽而体积变化不大,有很大的发展前景.但多孔材料的再生温度(> 200 ℃)较高以及如何高效地进行再活化等,还有待今后去解决

1.4 复合蓄热材料

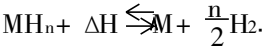
另外一种化学储热材料是将结晶水合盐填充到多孔材料中形成的复合材料. 这种复合材料是在各种多孔材料, 如硅胶、氧化铝及其它聚合物的、金属的和含碳的多孔材料中填充选定类型的结晶水合物而制得. 比如冒东奎^[4]所研究的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 硅胶复合材料, 在重量百分比为 70% 时, 仅水的蒸发就可以使干储热材料提供 1580kJ/kg 的储热量. 这种材料的主要优点是: 储热能力高(可达到 $2000\text{kJ/kg}^{[12]}$), 传热传质性能优良, 理化性质可以调节, 工作温度范围(20~ 80℃)适宜, 原材料简单易得. 目前 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 硅胶复合材料已经做过应用试验, 包括用于空调设备、电子设备冷却装置, 以及做灭火材料(覆盖在可燃物表面及制成粉末喷洒灭火均可)的试验.

表 2 一些氢氧化物的脱水焓和脱水温度

无机 氢氧化物	脱水焓 $\Delta H /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	脱水比热容 $C_p / (\text{kg} \cdot \text{K}^{-1})$	脱水温度 $t / ^\circ\text{C}$
LiOH	132.8	2760	925
$\text{Be}(\text{OH})_2$	54.3	3567	138
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	116.2	1400	200
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	108.1	1459	580
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	135.2	1111	375
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	154.2	899	408
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	57.8	643	150
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	64.7	698	290

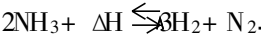
1.5 其它化学蓄热材料

此外金属氢化物^[13, 14]和氨化物^[5]也是性能良好的反应储热体系. 金属氢化物储热的原理是使某些金属或合金(主要是合金)具有吸收氢的能力, 它们在适当的温度和压力下与氢反应生成金属氢化物, 在反应的同时放出大量的热能; 反之, 金属氢化物在减压, 加热的条件下可发生吸热反应并释放储氢



如 LaNi_5 的氢化反应热约为 210kJ/kg , 而镁的氢化反应热高到 3182kJ/kg . 由于贮氢材料的高储能密度和清洁、无污染等优点, 故目前这种材料在化学热泵、贮热制冷及太阳能利用等方面都有较大的应用前景^[6, 14].

氨化物的可逆分解化合反应



在有催化剂、温度高和远离平衡态时, 热反应速度高. 国外已进行利用此反应作为太阳能贮热发电的实验研究^[15]. 氨系统的主要优点是: 氨工业已经相当完善, 催化剂便宜易得, 系统相对简单且小型化, 储能密度高. 但是利用氨的可逆反应生成气体, 这就必须考虑储存容器和系统的严密性, 以及生成气体对材料的腐蚀等问题.

2 结束语

利用材料的可逆化学反应储热, 其储热密度高, 利于能量的长期储存, 且可供选择的材料较多, 加之大多数材料适于低中温热量储存, 因此目前在太阳能应用、化学热泵、化学热管、化学热机等方面都有较大的应用价值. 但这种材料由于反应过程复杂、有时需催化剂、有一定的安全性要求、一次性投资较大及整体效率仍较低等困难, 在目前仍没能得到广泛应用. 化学储能是一门崭新的科学, 今后在这一方面应致力于选择和研究优良的反应材料(主要包括结晶水合物和复合材料), 克服各自的不足, 逐步走向实际工程应用发展.

参考文献:

- [1] 余晓福,张正国,王世平. 复合蓄热材料研究进展[J]. 新能源, 1999, 21(9) : 35-38.
- [2] HASSANE S. FATH. Technical Assessment of Solar Thermal Energy Storage Technologies[J]. Renewable Energy, 1998, 14 (1-4) : 35-40.
- [3] 邹盛欧. 化学热泵的开发与应用[J]. 石化化工, 1996(4) : 294-299.
- [4] 冒东奎. 一种蓄存低温潜的新型复合材料[J]. 新能源. 1998, 20(6) : 8-14.
- [5] 庄斌彪,陈兴华. 蓄热(冷)器[J]. 能源研究与利用. 2000(3) : 31-34.
- [6] 郑庆元,余守志,彭亦如,等. 贮氢合金的开发与研究进展[J]. 河南科学. 1998, 16(4) : 422-428.
- [7] 刘玲,叶红卫. 国内处蓄热材料发展概况. 兰州科技[J]. 1998(9) : 168-171.
- [8] C V ACCWRINO, T FIORAVNTI. A New System for Heat Storge Utilizing Salt Hydrates[J]. Solar Energy. 1983, 30(2) : 123-125.
- [9] 贺岩峰,张会轩,燕淑春. 热能储存材料研究进展[J]. 现代化工. 1994(8) : 8-12.
- [10] 林文贤,李云苍. 无机水合盐潜热贮材料综述. 中国太阳能学会热利用年会[C]. 深圳. 1986. P1-24.
- [11] Uiku S, Mobedi M. Facts, Figures, Future in Zeolites[C]. Proc 8th Int Zeolites Conf. Amsterdam. 1989. 511-518.
- [12] Levitskil E A. Patent Application to PCT SU91/ 00173. 1991-08-26
- [13] D Steiner , M Wierse, M Wierse, M Groll. Development and Investigation of Thermal energy Storage Systems for the Mdk+ um Temperature Range[C]. proceedings, 30th IECEC Meeting New York. 1995. 193-198.
- [14] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [15] 郑宏飞. 太阳能化学贮热的研究现状及前景[J]. 新能源. 1995, 17(4) : 5-8.

Progress of Research on Chemical Energy Storage Materials

LI Ai-ju, ZHANG Ren-yuan, ZHOU Xiao-xia

(Faculty of Materials and Energy, CDUT Guangzhou 510643 China)

Abstract: This paper outlines the principle and characteristics of the chemical energy storage and summarizes the thermophysical properties, advantages and disadvantages, and applications of several kinds of typical chemical energy storage materials.

Key words: chemical energy storage; hydrate/ dehydrate reaction; hydration heat; hydrogen storage materials