DOI: 10.19666/j.rlfd.202601028

锰基高温热化学储热颗粒的硅酸锰掺杂协同调控与性能优化

唐宪友[1,2]，童汤越[1,3,4]，代海玲[2]，肖 刚[1,3,4]，张少杰[2]，龚觉园[1,3,4]，肖俊李[2]，祝培旺[1,3,4]，雷志文[2]

（1. 浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室，浙江 杭州 310027；
2. 中国广核新能源控股有限公司，北京 100070；
3. 浙江大学嘉兴研究院，浙江 嘉兴 314031；
4. 浙江大学青山湖能源研究基地，浙江 杭州 310027）

［摘 要］【目的】热化学储热凭借高储热密度、可长时稳定储热等优势，在下一代高效光热发电系统的性能提升与规模化应用中发挥关键作用。但在实际工程应用中，该技术仍面临突出的稳定性问题，主要为储热材料经多次循环后反应活性衰减，以及材料在循环使用过程中易磨损、结构稳定性不足等，制约了其长期可靠运行。【方法】本研究采用硅酸锰表面修饰，结合挤出滚圆的颗粒制备工艺，制备了硅酸锰改性的$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$复合金属氧化物，并分析颗粒制备和改性对反应可逆率、抗磨损特性等性能提升情况。【结果】实验结果表明，与未掺杂硅酸锰的锰铁颗粒相比，改性后颗粒的反应可逆率提升 22%、抗磨损特性提升约 50%，且基于转换因子计算得出了太阳能聚光集热系统服役过程中颗粒的补料量，相比未改性减少了 50%的补料量。【结论】因此，硅酸锰掺杂改性可有效改善$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$复合金属氧化物颗粒的关键性能，克服传统锰基金属氧化物颗粒的核心缺陷，提升其在下一代光热发电技术中的适用性与经济性，为相关储能材料的研发与应用奠定基础。

［关 键 词］太阳能热发电；高温热化学颗粒；循环特性；磨损特性；补料量

［引用本文格式］唐宪友，童汤越，代海玲，等. 锰基高温热化学储热颗粒的硅酸锰掺杂协同调控与性能优化[J]. 热力发电，2026, 55(10): 14. Tang X Y, Tong T Y, Dai H L, et al. Synergistic regulation and performance optimization of manganese-based high-temperature thermochemical energy storage particles via manganese silicate doping[J]. Thermal Power Generation, 2026, 55(10): 14.

Synergistic regulation and performance optimization of manganese-based high-temperature thermochemical energy storage particles via manganese silicate doping

Tang Xianyou[1,2], Tong Tangyue[1,3,4], Dai Hailing[2], Xiao Gang[1,3,4], Zhang Shaojie[2], Gong Jueyuan[1,3,4], Xiao Junli[2], Zhu Peiwang[1,3,4], Lei Zhiwen[2]

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. CGN New Energy Holdings Co., Ltd., Beijing 100070, China;
3. Jiaxing Institute, Zhejiang University, Jiaxing 314031, China;
4. Qingshan Lake Energy Research Base, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: [Objective] Manganese-based metal oxides have attracted widespread attention in high-temperature thermochemical systems due to their prominent advantages such as low cost, non-toxicity, and excellent reactivity with air, making them one of the most promising materials for next-generation solar thermal power generation and thermochemical energy storage technologies. However, single manganese-based metal oxide systems still face

收 稿 日 期：2026-01-12 修 回 日 期：2026-04-08 接 受 日 期：2026-04-12
基 金 项 目：浙江省自然科学基金资助项目（LRG25E060001）
Supported by: Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LRG25E060001)
第一作者简介：唐宪友（1987），男，硕士，高级工程师，主要研究方向为光热、储能等，tangxiangyou87@163.com。
通信作者简介：祝培旺（1987），男，博士，副研究员，主要研究方向为太阳能发电、高温储热等，zhupw@zju.edu.cn。

significant technical challenges in practical high-temperature applications: they are prone to sintering under long-term high-temperature conditions, which leads to a sharp decline in specific surface area and active sites, further resulting in reduced reaction stability and reversibility after multiple thermal cycles. Meanwhile, in next-generation solar thermal power generation technology, high-temperature thermochemical particles have become a research focus because of their good fluidity, which facilitates efficient heat absorption and heat exchange between systems. Unfortunately, these particles often suffer from severe wear and consumption during cyclic operation, leading to a short replacement cycle and high operation and maintenance costs, which greatly limits their large-scale industrial application. [Methods] To address these key technical bottlenecks and promote the practical application of manganese-based metal oxide particles in high-temperature thermochemical systems, this study focuses on optimizing the comprehensive performance of $(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$ composite metal oxide particles through modification. Specifically, manganese silicate was selected as the modifier to prepare modified $(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$ composite metal oxide particles by the extrusion-spheronization process. To systematically evaluate the performance of the prepared particles, a three-chamber wear device, which can simulate the actual service environment of particles in solar concentrating and heat collecting systems and accurately reflect the wear degree during cyclic operation, was used to test the wear resistance. In addition, relevant analytical characterization methods were employed to comprehensively assess the reaction characteristics, cycle stability, and microstructural changes of the particles before and after modification. [Results] The experimental results demonstrate that manganese silicate doping modification can significantly improve the comprehensive performance of $(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$ composite metal oxide particles: compared with the unmodified manganese-iron particles, the reaction reversibility of the modified particles is increased by 22%, which effectively solves the problem of reduced reaction reversibility caused by sintering; the wear resistance is increased by about 50%, which greatly reduces the wear and consumption of particles during cyclic operation and extends their service life. Furthermore, based on the conversion factor derived from experimental data, the replenishment amount of particles during the long-term service process of the solar concentrating and heat collecting system was quantitatively calculated, providing a reliable theoretical basis for the cost control and stable operation of the system. [Conclusion] In conclusion, manganese silicate doping modification is an effective method to improve the key properties of $(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$ composite metal oxide particles. It can effectively alleviate the sintering phenomenon, enhance wear resistance and cycle reaction stability, and solve the core defects of traditional manganese-based metal oxide particles in high-temperature thermochemical systems. This modification strategy not only improves the applicability and economy of the particles in next-generation solar thermal power generation technology but also lays a solid foundation for the research, development, and industrial application of low-cost, high-performance high-temperature thermochemical energy storage materials.

Key words: solar thermal power generation; high-temperature thermochemical particles; cyclic characteristics; wear characteristics; replenishment amount

太阳能作为可再生能源，具有广阔的应用前景，下一代聚光太阳能发电技术对设备及材料的选择提出了更高要求[1]。太阳能发电技术需要匹配相应的储热系统。目前主流的储热体系按照工作原理分为显热、潜热以及热化学储热[2-5]。热化学储热通过可逆的化学反应实现储放热量，具有能量损失小、储热时间不受限制等优点，极具发展潜力。在热化学储热反应体系中，金属氧化物体系相比其他体系具有更高的反应温区，与下一代聚光太阳能发电的储放热温区匹配度高，具有重要的研究价值。目前，金属氧化物体系主要有 Mn_2O_3/Mn_3O_4，CuO/Cu_2O，Co_3O_4/CoO 体系。其中 Co_3O_4/CoO 体系[6]储能密度高（844 kJ/kg[7]），并且能够在循环过程中实现完全氧化还原反应，储放热效率高。但钴元素储量稀少，钴化合物价格高昂，因此无法实现大规模工业化生产；CuO/Cu_2O 体系[8]虽具有较高的储能密度（811 kJ/kg[9]），但其还原反应的温度与熔点接近，致使反应中会出现严重的烧结，从而影响储放热能力。Mn_2O_3/Mn_3O_4 体系虽然在储热密度方面相比上述 2 种材料来说较低（202 kJ/kg[10]），但是锰在我国储量达到了 2.61 亿吨，储量丰富，并且锰化合物的环境友好性为其大规模应用提供了有利条件。

对于粉末的物化性能，Carrillo 等人[10]提出了通过在 Mn_2O_3/Mn_3O_4 体系中加入 Fe 来提高系统的氧化还原性能与储热密度。Agrafiotis 等人[6]分析了向材料中添加二价金属阳离子（Ni、Cu、Mg、Zn）的作用但发现氧化还原性能没有任何改善。Wong 等人[11]在Mn_2O_3中加入了其他掺杂剂（Fe、Li、Zr、Ti），证明了添加某些金属元素确实能够提高再氧化效率。Wokon 等人[12]研究了锰铁比为 3:1 时的复合金属氧化物，并通过 100 次循环来测试其氧化还原

性能，最终发现该材料表现出较优异的动力学和热力学性质。Carrillo[13]发现在锰氧化物中增加铁的比例能够降低该材料氧化还原反应中的热滞后性，其中掺杂了 20%Fe 的氧化锰形成的$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$所表现出来的性能最好，能够达到较高的储能密度，具有良好的研究前景。Huang 等人[14]研究了在掺杂铁的锰氧化物中加入了 $MnSiO_3$作为表面改性剂，来改善锰基颗粒的氧化还原性能。进行了 1 000 次的氧化还原循环后，加入 1%的 $MnSiO_3$的实验样品表现出了良好的性能，氧化还原转化率保持在 94.9%左右。

热化学颗粒作为太阳能光热发电必要的流动介质，颗粒的性能尤为重要。Azimi 等人[15]采用了多种支撑剂来提升锰基氧化物的抗磨损特性，结果表明耐磨特性高的材料通常气体转化率较差。Preisner 等人[16]则采用 TiO_2、ZrO_2 和 CeO_2 复合以强化锰基热化学颗粒介质的强度。Bielsa 等人[17]通过掺杂 Si 元素以强化锰基金属氧化物的成型强度，并测试了其强度，强化后成型材料的机械强度提升了约 30%。Xiang 等人[18]研究了由$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$制成的储热模块在 100 次储热和放热循环后仍保持了 85%以上的转化效率。Gan 等人[19]在锰铁颗粒中加入了 SiC 来增强颗粒的抗磨损特性，并应对长期的储能需求。Lei 等人[2]在系统中集成了锰基氧化物的热量储存单元，实现了全天候的连续工作。

目前，通过掺杂改性提升锰基热化学材料的物化特性的研究已有一定成果，但对于采用工业级原料制备的锰基颗粒的循环性能与抗磨损特性等关键参数的研究仍有不足。本文以课题组前期研究的基于 $MnSiO_3$ 掺杂改性以提升锰基储热材料长期循环性能的配方为基础，通过挤出滚圆法制备了颗粒，对颗粒的循环特性、抗磨损性能等进行研究，并对太阳能聚光集热系统服役过程中的颗粒补料进行了分析，针对硅酸锰掺杂后补料量的减少进行了较为详细的计算。

1 实验部分

1.1 材料制备

相较于其他金属氧化物成型体，球形颗粒具有更好的流动性，通过滚动易于实现颗粒均匀受热，有利于热化学反应完全转化，因此与塔式颗粒系统具有较好的匹配性，本节基于改性后的锰基复合金属氧化物$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$配方，开展锰基热化学颗粒制备。

基于挤出滚圆法在实验室中实现了锰基复合金属氧化物$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$颗粒的制备，试剂包括工业电解级 Mn_3O_4（>99%）、SiO_2（分析纯）、工业颜料级 Fe_2O_3（>96%）、工业辅料级微晶纤维素（>97%）、工业建筑用羧丙基甲基纤维素（>95%）。对于实验材料样品制备，采用了文献[14]中的配方，为确保颗粒成型效果，加入了微晶纤维素和羧丙基甲基纤维素作为粘结剂。将混合物放入球磨机中混合均匀，按照 250 r/min 的速度混合 4 h。充分混合后取出。取部分粉末，加入约 10%的水后加入行星挤出机，通过观察挤出条状物的状态来确定水分是否合适，选择 0.7 mm 的筛网进行挤出，之后条状材料转移至离心滚圆机，以 300 r/min 的转速进行离心滚圆，大约离心 5~10 min 后，即可得到滚圆的锰基复合金属氧化物颗粒。取出颗粒置于马弗炉中，在 150 ℃下干燥 1 h，再以 10 ℃/min 的速率升温至 1 050 ℃，保温 8 h，冷却到室温，得到$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$颗粒。

1.2 表征测试

本实验采用 METTLER TOLEDO TG-DSC 3+型同步 TG-DSC 热分析仪，测量样品随温度变化所产生的质量变化曲线。在空气气氛下，仪器设置升降温速率为 20 ℃/min，由室温 20 ℃升至 1 100 ℃再降温至 600 ℃，测试颗粒的氧化还原性能；基于 ASTM D4058—96 标准，采用课题组设计的三腔圆柱形滚筒磨损测试试验装置[20]测试热化学颗粒的抗磨损性能，在滚筒中进行总计 120 h 的磨损测试，通过磨损率、磨损速率等参数来表征颗粒的抗磨损性能；采用荷兰 PANalytical 公司生产的 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对锰基热化学材料的物相进行分析，研究不同阶段材料中的物相是否发生变化。采用由日本日立（Hitachi）公司制造的 S-3400N 型扫描电子显微镜。基于 SEM 图像，可以观察颗粒表面形貌，并进一步分析颗粒孔隙分布以及颗粒球形度。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪，探测源选用 Al 靶 Kα射线，能量为 1 486.8 eV，谱线峰位利用 C1s 的电子结合能（284.8 eV）进行标定。

对于本实验采用的磨损测试和热重测试结果，通过不确定度计算来计算测试结果的误差，从而进一步分析测试结果的准确性。

1）颗粒磨损测试通过电子天平来称量反应后颗粒的质量。天平的测量范围为 0~10 kg，不确定度

为±0.05 g，采集数据时的不确定度±0.01 g，因此总的不确定度为：

$$\delta_{\mathrm{M}}=\sqrt{\delta_{\mathrm{mass}}^2+\delta_{\mathrm{u}}^2}=0.051\ \mathrm{g} \tag{1}$$

2）颗粒热重测试需要热电偶以及电子天平进行测试。实验用到的 K 型铠装热电偶的测温范围为 0~1 500 ℃，不确定度为±2.5 ℃，计算机采集数据的不确定度为±0.1 ℃；电子天平测量范围为 0~1 g，不确定度为±0.001 g，计算机采集数据的不确定度为±0.000 5 g，因此两者的不确定度分别为：

$$\delta_{\mathrm{K}}=\sqrt{\delta_{\mathrm{heat}}^2+\delta_{\mathrm{u}}^2}=2.502\ ℃ \tag{2}$$

$$\delta_{\mathrm{m}}=\sqrt{\delta_{\mathrm{mass}}^2+\delta_{\mathrm{u}}^2}=0.001\,1\ \mathrm{g} \tag{3}$$

2 结果与分析

2.1 颗粒循环特性及分析

2.1.1 颗粒循环反应可逆性

颗粒的循环特性在下一代光热发电技术中是影响系统寿命和成本的关键因素，循环特性直接决定储热材料的性能。

通过将制备的掺杂硅酸锰的锰铁颗粒与未改性的锰铁颗粒平铺在刚玉坩埚当中，将其置入马弗炉中进行循环实验，设置升降温速率为 20 ℃/min，从 650 ℃升温至 1 100 ℃再降温至 650 ℃为一个循环，每循环一定次数后取样进行热重分析，结果如图 1 所示。

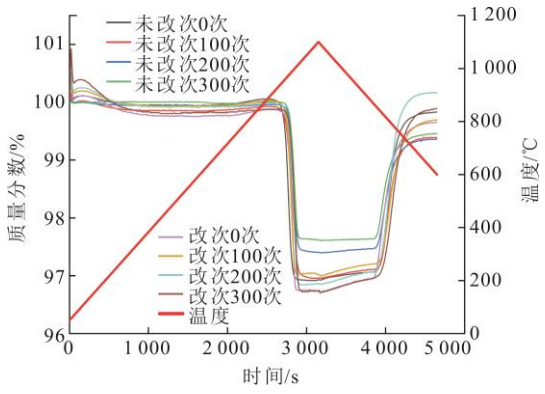


图 1 颗粒循环性能
Fig.1 Particle cycling performance

颗粒反应可逆率 η 的计算公式如下：

$$\eta=\frac{m_3-m_2}{m_1-m_2} \tag{4}$$

式中：m_1 为反应前的质量；m_2 为还原反应后的质量；m_3 为氧化反应后的质量。

由图 1 可知：未掺杂硅酸锰的锰基颗粒，反应可逆率为 87.75%，经过 300 次循环后，反应可逆率下降为 75.98%；而掺杂硅酸锰后的挤出滚圆颗粒，反应可逆率为 86.83%，经过 300 次循环后，反应可逆率为 92.51%，反应可逆率提升了 22%。反应可逆率在多次循环过后有所提升，可能是因为循环后颗粒内部气体逸出增加了材料间的空隙，使得氧离子能够从外界进入颗粒内部，从而提高氧化反应率。可以发现，相比于未掺杂硅酸锰的颗粒来说，掺杂硅酸锰的颗粒在循环特性上有所提升，且在粉体材料制备为颗粒后仍保持其抗烧结效果[14]。

通过参照 T/CRES 0009—2022 规范标定反应起始点，提取反应质量变化达到总变化量 90%的时间节点来计算并表征反应速率。

表 1 为氧化还原反应速率。由表 1 可以发现，还原反应速率总体上低于氧化反应速率（改性 0 次除外），这是由于还原反应破坏晶格氧键并释放氧气，受限于扩散与反应的活化能。在还原反应过程中，随着温度升高，内部的氧离子开始运动并逸出，从而形成了氧空位。随着反应进行，氧空位逐渐增加，内部的氧离子不断向表面移动，从而出现了热重曲线中还原反应速率急剧增加的现象。

表 1 氧化还原反应速率　　单位：%/s
Tab.1 Redox reaction rate

	未改性 0 次	未改性 300 次	改性 0 次	改性 300 次
还原反应	0.002 638	0.001 449	0.011 500	0.009 759
氧化反应	0.008 398	0.005 368	0.006 482	0.010 418

实验采用了 XRD 分析表征了不同循环次数下的颗粒的晶相组成，颗粒 XRD 物相分析如图 2 所示。由图 2 可知，主衍射峰随循环次数逐渐减弱，但颗粒晶相保持着良好的稳定，说明颗粒的循环反应可逆性佳。

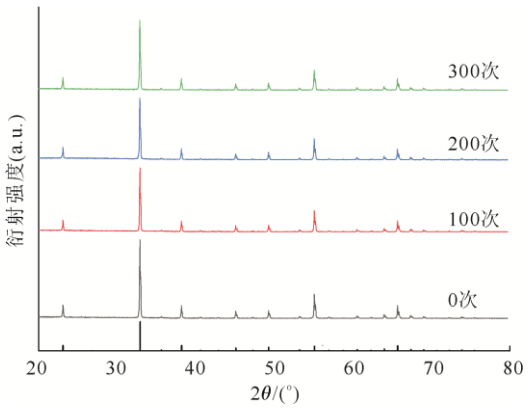


图 2 颗粒 XRD 物相分析
Fig.2 Particle XRD phase analysis

2.1.2 不同循环次数下的颗粒微观形貌

图 3 分别为 0、100、200、300 次循环次数的锰基实验颗粒的 SEM 图像。从未参与循环的颗粒的 SEM 可以看出，颗粒在微观形貌上孔隙率并不是很大，结构分布较为密集，因此初始的颗粒在反应特性上相比粉末来说会有所降低。而经过高温循环后，颗粒内部的孔隙有所增加。从 100、200、300 次循环的 SEM 图像能够观察到，循环后，由于还原反应会释放氧气，产生的气体需要从颗粒内部逸出，从而使原本通过挤出滚圆方法挤压紧实颗粒的孔隙逐渐变多，活性点位增加，材料的反应可逆性得到提升。

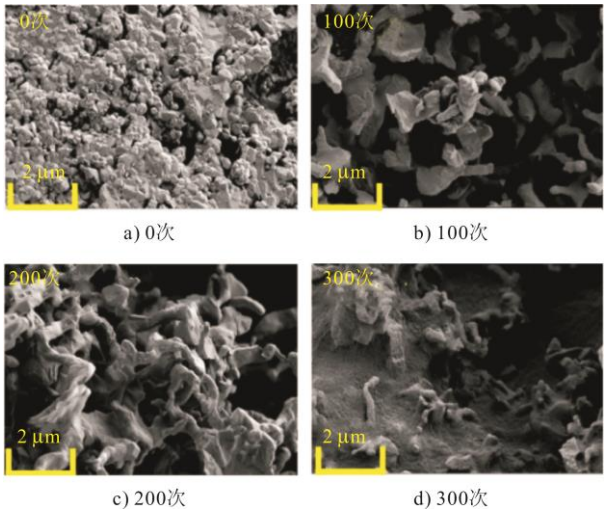


图 3 不同循环次数下的颗粒 SEM 微观形貌

Fig.3 SEM microstructure of particles after different numbers of cycles

2.1.3 长期循环后的颗粒表面化学特性

为了探究长期循环后颗粒的表面化学性质，利用X射线光电子能谱仪，对锰基热化学颗粒的化学特性以及元素变化进行分析。实验以300次循环的颗粒为基础，烧制了还原态和氧化态（还原态为在管式炉里全程通氮气，10 ℃/min升温至 1 000 ℃，保温1 h，降温至常温；氧化态是将还原态在马弗炉里，在空气氛围下，10 ℃/min升温至800 ℃保温1 h所得）。本实验以$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$为例进行分析。

首先利用 C1s=284.80 eV 结合能作为能量标准进行荷电校正，其不同反应状态下的 XPS 能谱如图 4 所示。对反应前、还原态和氧化态 3 种状态下的 O、Mn、Fe 元素进行分析，3 种状态的 O1s、Mn2p、Fe2p 3 个轨道的峰值结合能如表 2 所示。

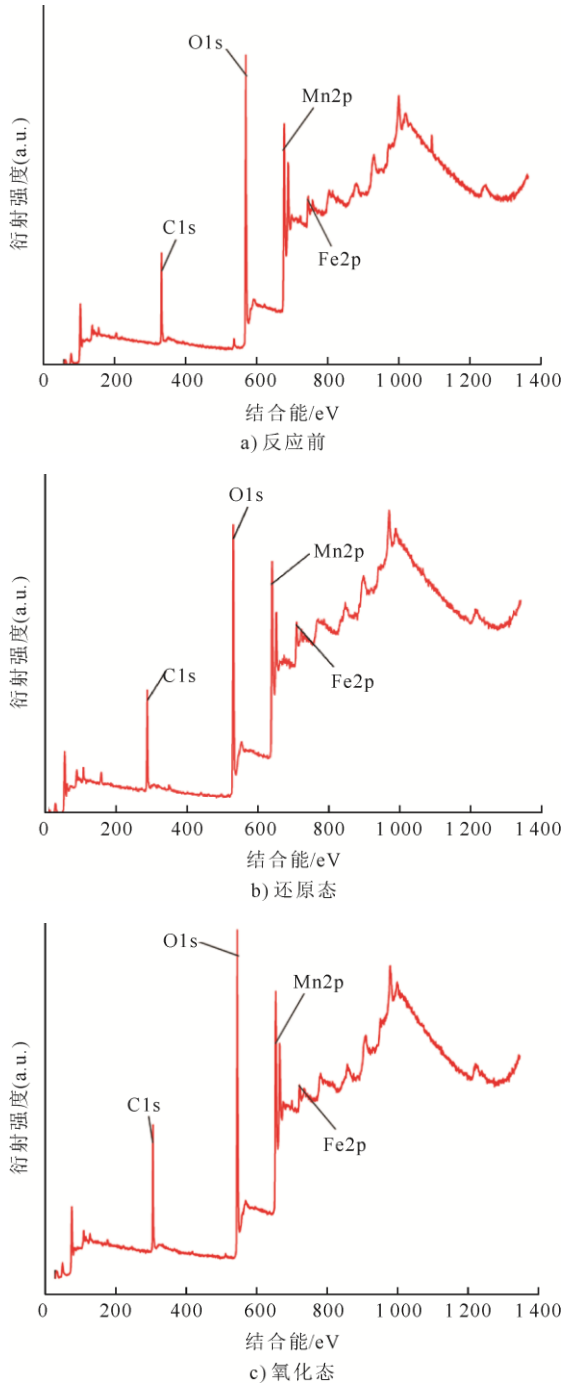


图 4 不同反应状态下的 XPS 能谱

Fig.4 XPS spectra under different reaction states

表 2 不同反应状态下不同轨道的结合能

Tab.2 Binding energies of different orbitals under different reaction states

		O1s 轨道	Mn2p 轨道	Fe2p 轨道
反应前	结合能/eV	528.80	640.48	710.16
	原子占比/%	69.62	23.69	6.69
还原态	结合能/eV	544.98	659.98	709.98
	原子占比/%	69.83	24.18	5.99
氧化态	结合能/eV	529.38	640.62	710.54
	原子占比/%	70.02	21.58	8.40

可以发现，O1s 轨道的结合能从 528.80 eV 增加到 529.38 eV，说明轨道往结合能升高的方向进行了偏移，生成了更加稳定的金属氧化物。而 Mn2p 轨道和 Fe2p 轨道的结合能没有明显变化，即在氧化还原反应前后基本保持一致。在还原反应后，3 种元素在材料表面的占比发生了变化。

对$(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$在反应前、还原反应、氧化反应后 3 种不同反应状态下 O1s 轨道的 XPS 曲线进行分峰拟合，结果如图 5 所示。

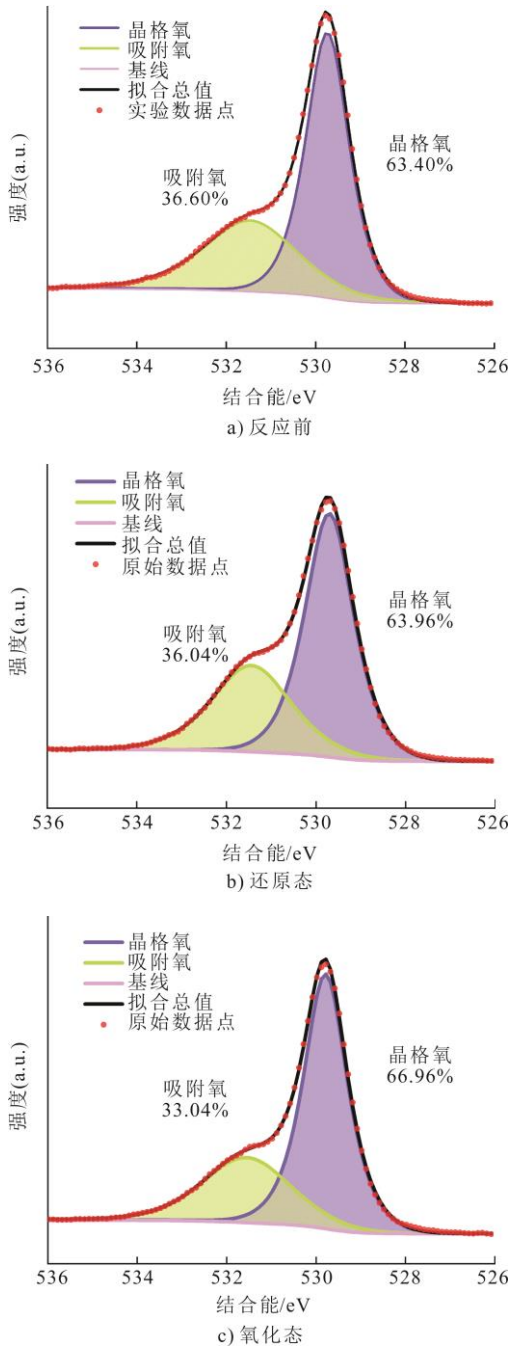
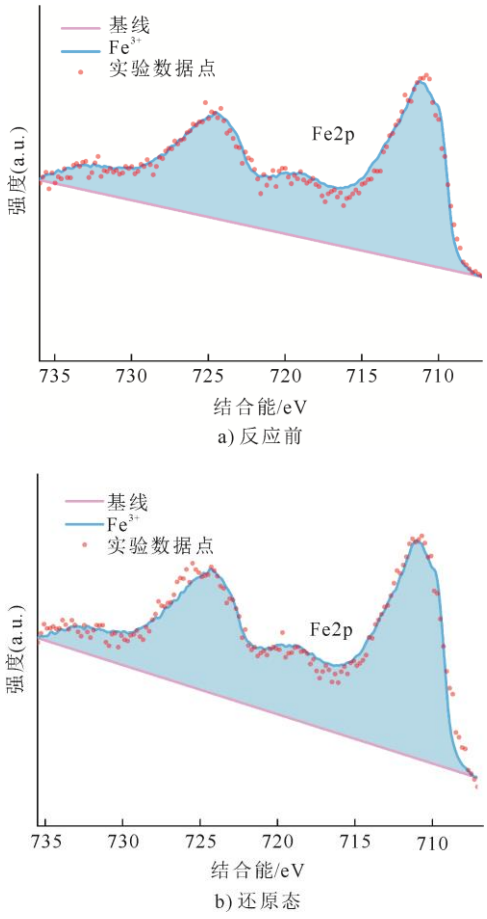


图 5 O1s 轨道分峰拟合情况
Fig.5 Peak fitting of the O1s orbital

从图5中可以看到O1s轨道2个不同颜色的特征峰，面积较大的特征峰结合能为529.8 eV，处于晶格氧特征峰结合能范围中；而面积较小的特征峰结合能为531.4 eV，与吸附氧特征峰的结合能一致。晶格氧为金属氧化物中一部分用来构成晶体结构的氧离子，而吸附氧为处于晶体表面的气体分子中的氧，可以看作晶体表面的O_2分子或O^{2-}以及H_2O分子和CO_2分子中的O^{2-}等。而在材料发生氧化还原反应的过程中，主要是材料中的晶格氧进行反应。随着温度升高，材料发生还原反应后，内部的晶格氧吸收能量后脱附，成为吸附态的O^{2-}，在晶体表面互相结合，生成了O_2。而氧化反应则相反，原本吸附在晶体表面的O_2发生解离，生成了O^{2-}，表面的晶格氧活化后向内部的氧空位迁移。通过晶格氧不断向内部迁移，而O_2不断解离填补表面的氧空位，就实现了氧气的吸附解离以及向内部扩散。本实验所用到的颗粒，通过XPS对O1s轨道的分析，可以发现在3种反应状态下，晶格氧的占比都达到了60%以上。

同样，对于材料不同反应状态下的Fe2p轨道利用非线性最小二乘拟合（NLLSF）法进行了峰图的分析，结果如图6所示。



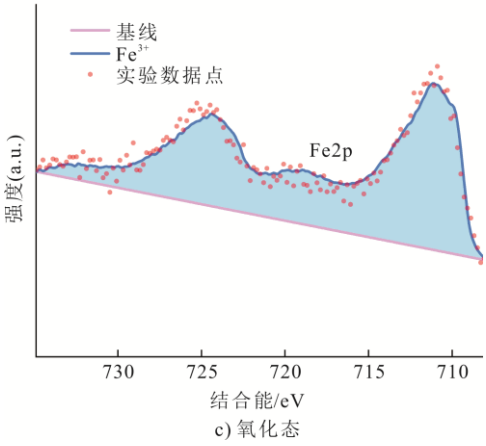


图 6 Fe2p 轨道分峰拟合情况
Fig.6 Peak fitting of the Fe2p orbital

可以发现在 3 种不同的反应状态下，样品在结合能 710.9 eV 处有较强的峰并伴有卫星峰，与 Fe^{3+} 的特征峰一致，表明颗粒内部的 Fe 元素没有发生价态的变化，全部以 Fe^{3+}的形式存在，长周期循环后的颗粒具有良好的反应稳定性。

2.2 颗粒长周期磨损特性

试验过程中通过加入 200 g 实验颗粒，在滚筒中进行 1、3、4、16、24、24、24、24 h 总计 8 次 120 h 的磨损测试，在每次滚动结束后将颗粒碎屑通过 27 μm 的筛网进行分离，将剩下的颗粒重新放入滚筒中进行测试。三腔磨损试验台如图 7 所示。

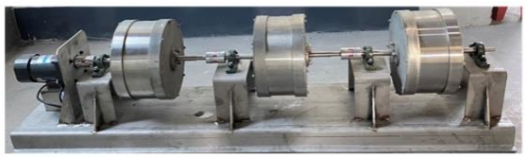


图 7 三腔磨损试验台
Fig.7 Three-chamber wear test bench

通过测试前后颗粒磨损的质量差来表示颗粒磨损损失的质量：

$$m_{att} = m_0 - m_{tx} \tag{5}$$

颗粒的磨损率是颗粒磨损减少的质量与颗粒初始质量的比值，可以较为直观地表现颗粒的耐磨性能，用A_c（%）表示，具体如式(6)：

$$A_c = \frac{m_0 - m_{tx}}{m_0} \times 100\% \tag{6}$$

颗粒的磨损速率是指颗粒单位时间内磨损质量与颗粒初始质量相比，用 A_0（%/h）表示，具体如式(7)：

$$A_0 = \frac{m_0 - m_{tx}}{m_0 t} \times 100\% \tag{7}$$

式中：m_{tx} 为经过时间 t 测试后样品的剩余质量；m_0 为样品初始质量；m_{att} 为因磨损颗粒样品损失的质量。

每次称取磨损后的颗粒质量，磨损结果如图 8 所示。

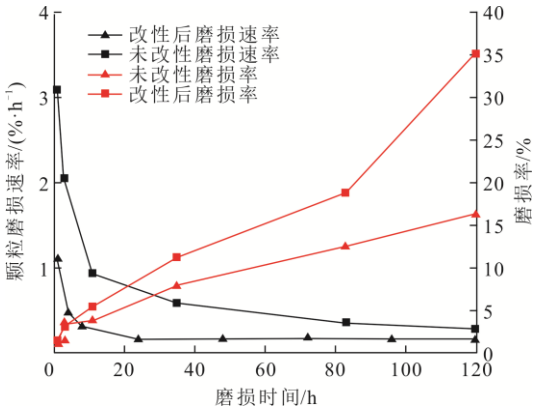


图 8 颗粒磨损特性
Fig.8 Particle wear characteristics

可以发现，相比于未添加硅酸锰的挤出滚圆颗粒来说，掺杂硅酸锰后颗粒的抗磨损性能得到了大幅度提升，未掺杂硅酸锰的锰基颗粒经过 120 h 磨损测试后，磨损速率从约 3.0%/h 降低到约 0.3%/h，而掺杂了硅酸锰的锰基颗粒经过 120 h 磨损测试后，磨损速率从初始的约 1.0%/h 降低到约 0.2%/h。由磨损率的角度分析，未改性的颗粒磨损率为 35.3%，改性后的颗粒磨损率为 16.4%，磨损率降低约 50%，颗粒的抗磨损性能得到了明显提升。

锰基热化学颗粒中硅元素的分布密度均匀，并在内外附着，这可能与 SiC 掺杂改性颗粒抗磨损特性原理[18]一致，硅酸盐/含硅氧化物自身有很高的 Peierls 应力，有效抵御颗粒在磨损过程中产生裂纹或结构错位，进而提升了其抗磨损特性。

2.3 聚光集热系统运行颗粒补料量计算与分析

目前在循环特性方面，塔式聚光集热系统设计寿命一般为 25 年，这对热化学颗粒的循环寿命提出了较高要求。在塔式光热系统长时周期运行过程中，热化学颗粒群在流动过程中会发生颗粒间的滚动、相互挤压与摩擦，以及颗粒与设备壁面的冲击碰撞等过程，均会导致颗粒出现磨损现象。磨损产生的大量微小颗粒及碎屑，不仅会降低颗粒群的流动性，还会增加颗粒材料的损耗，从而对系统的安全运行和经济性产生不利影响。

而颗粒在运行当中的磨损损耗及活性变化会影响颗粒总体的热容量，导致系统无法达到设计热

容，产生了热容缺口，影响了实际服役过程中的储能水平。因此，为了弥补热容上的缺口，需要对系统进行补料。而颗粒在运行磨损的过程中，热容的变化主要有两部分：一部分为颗粒由于多次循环后导致的储放热热容变化；第二部分则是颗粒由于磨损产生的质量减少的部分导致的热容降低。因此，为将颗粒在磨损测试装置中的运行特性和聚光集热系统中长期运行过程相关联，陈冬等[20]提出了转换因子 R，定义为颗粒在磨损装置中 1 h 的磨损量与系统运行一天产生的磨损量之比。通过转换因子，来预测颗粒在长期运行过程中热容的损耗情况以及对应的补料情况。其计算公式如下：

$$\frac{V_{\mathrm{tes}}}{V_{\mathrm{sys}}}=\frac{H_{\mathrm{tes}}}{H_{\mathrm{sys}}} \tag{8}$$

式中：V_{sys}、H_{sys} 分别为系统运行一天所产生的体积磨损和由于磨损体积损失的热容；V_{tes}、H_{tes} 分别为颗粒在三腔磨损实验台中磨损 1 h 所损失的体积和产生的热容变化。

假设系统年均运行 300 次，每天充放热一次，即循环一次，根据转换因子的定义，需要计算对应的 300R h 在三腔磨损试验台测试的磨损量。通过拟合三腔磨损试验台的数据，可以得到磨损时间与磨损量的函数关系，从而利用单位质量的颗粒热容计算因磨损导致的颗粒热容损失；由于剩余颗粒的热容发生变化，因此还需要考虑这一部分热容变化带来的补料量的变化。

首先，计算颗粒的磨损质量：

$$\Delta m_{\mathrm{par}}=M\times A_{\mathrm{c},nR} \tag{9}$$

式中：$A_{\mathrm{c},nR}$ 为 nR 小时颗粒的磨损率；n 为系统年均运行天数。

计算颗粒的化学热容变化：

$$\Delta H_{\mathrm{par}}=\Delta H_n\times(M-\Delta m_{\mathrm{par}}) \tag{10}$$

式中：ΔH_n 为运行天数 n 时颗粒的储热密度变化率；M 为颗粒总质量。

由于储热变化得到的颗粒补料量为：

$$\Delta m_{\mathrm{h}}=\frac{\Delta H_{\mathrm{par}}}{H_n} \tag{11}$$

式中：H_n为初始颗粒的储热密度。

所需要的年补料量Δm为：

$$\Delta m=\Delta m_{\mathrm{h}}+\Delta m_{\mathrm{par}} \tag{12}$$

式中：Δm_{h}为颗粒热容变化产生的补料量；Δm_{par}为颗粒运行磨损产生的补料量。

不同塔式光热系统的磨损情况不同，将 R 视作一个随系统变化的变量，通过将运行导致的磨损质量与热容变化引起的质量差合并计算，得到转换因子与颗粒补料量的关系（转换因子范围 0.02~0.40），具体如图 9 所示。

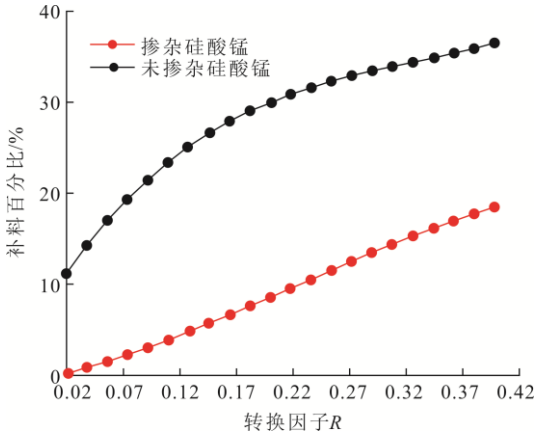


图 9 补料量与转换因子关系

Fig.9 Relationship between replenishment amount and conversion factor

可以发现，未改性的颗粒由于性能下降和运行磨损两者作用叠加后磨损情况最高达到了 40%，而掺杂硅酸锰改性的颗粒的抗磨损性能有所提升，当 R 取 0.4 时，颗粒的总补料量仅占约 20%，相比未改性的颗粒明显减少了 50%左右的补料量，显著降低了运行成本。同时，根据太阳能聚光集热系统的不同，转换因子也不同，但可以通过计算集热系统的转换因子来确定每年系统运行所需要的补料量，填补系统中的颗粒热容缺口。

3 结　论

本文以硅酸锰掺杂改性后的锰基金属氧化物颗粒和未掺杂的颗粒作为研究对象，通过三腔磨损测试装置研究颗粒的抗磨损性能，采用表征方法评估了颗粒的反应特性和循环特性，并验证了通过硅酸锰掺杂改性的锰基金属氧化物颗粒能够提升循环反应稳定性和抗磨损性能。对于太阳能聚光集热系统服役期间的颗粒补料量进行了计算，根据已经提出的转换因子的概念，将三腔模拟试验台的磨损时间与太阳能光热系统运行时间建立联系，主要结论如下。

1）掺杂了硅酸锰的锰基热化学颗粒的循环反应特性得到强化，多次循环后反应可逆率得到明显提升。未掺杂的颗粒反应可逆率在 300 次循环后降低到 75.98%，而掺杂了硅酸锰改性的锰铁颗粒，300 次循环后反应可逆率达到了 92.51%。进一

步分析了长周期循环后的颗粒表面化学特性，研究结果表明颗粒的反应稳定性优。

2）硅酸锰掺杂对于颗粒的抗磨损性能也有提升效果。通过实验测定，硅酸锰掺杂后，颗粒的磨损率相比于未掺杂降低了 50%。

3）基于 2 种颗粒的循环反应特性，对不同转换因子下的光热系统进行了补料量的计算，可以得到掺杂了硅酸锰改性颗粒的补料量相比未改性的颗粒降低约 50%，大幅降低了系统的运行成本。同时，对于不同的聚光集热系统，也建立起转换因子与补料量的关系，加强了长期运行系统的颗粒补充策略。

[参 考 文 献]

[1] Flamant G, Grange B, Wheeldon J, et al. Opportunities and challenges in using particle circulation loops for concentrated solar power applications[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2023, 94: 101056.

[2] Lei Q, Bader R, Kreider P, et al. Thermodynamic analysis of a combined-cycle solar thermal power plant with manganese oxide-based thermochemical energy storage[C]//International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering, ASEE 2017.

[3] Sunku Prasad J, Muthukumar P, Desai F, et al. A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems[J]. Applied Energy, 2019, 254: 113733.

[4] Teng L, Xuan Y M, Da Y, et al. Modified Ca-looping materials for directly capturing solar energy and high-temperature storage[J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 836.

[5] André L, Abanades S, Flamant G. 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.

[6] Agrafiotis C, Roeb M, Schmücker M, et al. Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 1: testing of cobalt oxide-based powders[J]. Solar Energy, 2014, 102: 189.

[7] Schrader A J, De Dominicis G, Schieber G L, et al. Solar electricity via an air Brayton cycle with an integrated two-step thermochemical cycle for heat storage based on Co_3O_4/CoO redox reactions III: solar thermochemical reactor design and modeling[J]. Solar Energy, 2017, 150: 584.

[8] Block T, Schmücker M. Metal oxides for thermochemical energy storage: a comparison of several metal oxide systems[J]. Solar Energy, 2016, 126: 195.

[9] Deutsch M, Horvath F, Knoll C, et al. High-temperature energy storage: kinetic investigations of the CuO/Cu_2O reaction cycle[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(3): 2324.

[10] Carrillo A J, Serrano D P, Pizarro P, et al. Improving the thermochemical energy storage performance of the Mn_2O_3/Mn_3O_4 redox couple by the incorporation of iron[J]. ChemSusChem, 2015, 8(11): 1947.

[11] Wong B, Brown L, Schaube F, et al. Oxide based thermochemical heat storage[C]//SolarPACES Conference. Perpignan: [s.n.], 2010: 1.

[12] Wokon M, Block T, Nicolai S, et al. Thermodynamic and kinetic investigation of a technical grade manganese-iron binary oxide for thermochemical energy storage[J]. Solar Energy, 2017, 153: 471.

[13] Carrillo del Teso A J. Development of efficient Mn-based redox materials for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants[D]. Móstoles: Universidad Rey Juan Carlos, 2016.

[14] Huang Y, Zhu P W, Xu H R, et al. Mn-based oxides modified with $MnSiO_3$ for thermochemical energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149437.

[15] Azimi G, Mattisson T, Leion H, et al. Comprehensive study of Mn-Fe-Al oxygen-carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU)[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 34: 12.

[16] Preisner N C, Block T, Linder M, et al. Stabilizing particles of manganese-iron oxide with additives for thermochemical energy storage[J]. Energy Technology, 2018, 6(11): 2154.

[17] Bielsa D, Oregui M, Arias P L. New insights into Mn_2O_3 based metal oxide granulation technique with enhanced chemical and mechanical stability for thermochemical energy storage in packed bed reactors[J]. Solar Energy, 2022, 241: 248.

[18] Xiang D, Wang X L, Jia C C, et al. Molecular-scale electronics: from concept to function[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(7): 4318.

[19] Gan D, Sheng H B, Zhu P W, et al. Long-term replenishment strategy of SiC-doped Mn-Fe particles for high-temperature thermochemical energy storage[J]. Solar Energy, 2023, 262: 111842.

[20] 陈冬, 吕洪坤, 丁历威, 等. 适用于下一代太阳能热发电的集热颗粒磨损特性研究[J]. 太阳能学报, 2024, 45(8): 432.
Chen D, Lü H K, Ding L W, et al. Study on attrition characteristics of particles suitable for next generation solar thermal power generation system[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2024, 45(8): 432.

（责任编辑 邓玲惠）