

· 双清论坛:变革性储能技术的化学工程科学问题 ·

太阳能高温热化学储能技术发展现状及科学问题*

徐 超^{1**} 靳 菲^{1,2} 邢嘉芯¹ 张华静¹ 刘向雷³ 帅 永⁴

1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206
2. 北方民族大学 化学与化学工程学院, 银川 750021
3. 南京航空航天大学 能源与动力学院, 南京 210016
4. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001

[摘 要] 太阳能高温热化学储能技术具有储能温度高、储能密度大、储能时间长、能量损耗低以及易远距离运输等诸多优势,是太阳能高效储存、转化和利用的前沿热点方向之一。该技术的基础研究工作一直受到国际能源领域的广泛关注,其技术突破对我国能源技术变革以及储能技术核心竞争力的提升具有重要支撑作用。本文基于第 311 期双清论坛总结了太阳能高温热化学储能技术的技术特点、研究进展和发展趋势,凝练了太阳能热储存与转化过程中的关键科学问题,并对太阳能高温热化学储能技术基础研究的关键研究方向和内容提出了具体建议。

[关键词] 太阳能储能;高温热化学;学科交叉;基础研究;科学问题

日益严重的能源危机和环境问题令全球能源系统脆弱性和不可持续性问题凸显,世界各国和国际组织正在采取长期措施加速能源结构性改革,深刻改变现有能源供应体系^[1]。大力发展清洁可再生能源,替代传统化石能源的主导地位,已成为世界各国对能源结构改革和发展的共识。在全球能源消耗量未来仍将以每年约 1.6% 的比例持续增长的背景下,2050 年世界可再生能源消耗量将是目前的 3 倍,可再生能源消耗占比也将从当前的 15% 增加到 27%,成为未来能源的主要形式^[2]。然而,以太阳能为代表的可再生能源通常具有间歇性和波动性的特征,造成能源系统中能量需求与供给在时间和空间上的不匹配。因此,发展变革性高效储能技术对可再生能源发展和能源结构改革至关重要。自 2014 年以来,我国国务院办公厅发布《能源发展战略行动计划(2014~2020 年)》,国家发改委、国家能源局联合印发《能源技术革命创新行动计划(2016~2030 年)》,并与科技部、工信部等部门联合发布《关于促进储能技术与产业发展的指导意见》以及《2019~2020 年储能行动计划》,一系列新能源和储能相关



徐超 华北电力大学教授、博士生导师、国家储能技术产教融合创新平台副主任。国家优秀青年科学基金获得者,长期从事太阳能热转化、存储及燃料电池等领域研究,在国际学术期刊上发表 SCI 学术论文 150 余篇,获得河北省自然奖二等奖、中国工程热物理学会吴仲华优秀青年学者奖以及中国可再生能源学会优秀青年科技人才奖等奖项。

政策的颁布,旨在进一步推进我国储能技术快速、健康发展。

太阳能作为地球上最丰富的可再生能源,每小时到达地球表面的辐照能约为全球年能源消耗的总和^[3],其储能技术的持续进步对太阳能能源产业发展起到了核心支撑作用。其中,基于太阳能光热利用的高温热化学储能技术可以将太阳热能以化学能或化学品的形式储存和利用,具有储热温度高、储热密度大、能量损耗低、储存时间长以及运输距离远等诸多优势,可以和下一代光热发电技术进行良好的匹配,是变革性储能技术中的重要研究方向。国家发改委和国家能源局印发的《“十四五”新型储能发展实施方案》中明确指出:“要提高包括热储能、可再

收稿日期:2022-11-27;修回日期:2023-04-07

* 本文根据第 311 期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者,Email: mechxu@ncepu.edu.cn

本文受到国家自然科学基金项目(51876061)的资助。

生能源制氢在内的新型储能技术的创新能力,提升核心技术、装备自主可控水平,并在氢储能、热储能等长时间尺度储能技术取得突破”。

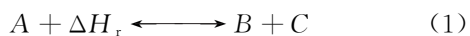
围绕“变革性储能技术的化学工程科学问题”,2022年8月4—5日,国家自然科学基金委员会化学科学部、工程与材料科学部、数学物理科学部以及计划与政策局联合召开了第311期双清论坛,邀请了来自化学工程、电化学、能源材料等多学科领域的40余位专家代表。会议将太阳能热化学储能技术作为能源科技革命的前沿热点之一,对其技术特点、研究进展、发展趋势以及重要科学问题进行了梳理和研讨,并对太阳能热化学储能技术基础研究的关键方向和内容提出了具体建议。

1 太阳能高温热化学储能技术特点与研究进展

热能储存技术是最具应用前景的规模储能技术之一,相比于电化学储能、电气储能等储能技术路线,在装机规模、储能时长、储能密度、技术成本、使用寿命等方面具有明显优势^[4]。而太阳能高温热化学储能作为前沿太阳能热储存技术,在储能温度和储能密度方面均显著优于显热储能和潜热储能。此外,由于高温热能以化学能的形式储存,理论上可以实现热能的零损耗长期储存。高温热化学储能技术路线繁多,按照储能产物终端利用形式不同,可以分为高温热化学储热和高温热化学转化两大类,接下来着重介绍两类热化学储能路线中的主要技术类型及其研究进展。

1.1 太阳能高温热化学储热技术

太阳能高温热化学储热通过太阳能驱动可逆化学反应,实现热能和化学能的相互转化,原理如公式(1)所示:



其中,A通常为固态反应物,吸热后分解为另一种固态产物B和气态产物C,太阳热能以B和C化学能的形式储存。从反应原理看,高温热化学储热是典型的气—固反应过程,储热密度和反应温度是评价可逆反应热化学储热应用潜力的两个重要指标,储热密度的增大可有效提升系统储热效率、减小设备尺寸和投资,提高热化学储热系统的应用潜力,反应温度则对热化学储热系统以及太阳能热发电系统具有决定性影响。一方面,反应温度决定了太阳能热化学储热系统的集热方式,例如:当热化学储热温度约300℃时,可以使用槽式太阳能聚光集热器来驱动反应进行;但当热化学反应温度高于600℃时,则

只能使用碟式或塔式集热器。另一方面,反应温度还决定了热化学储热系统所能匹配的太阳能热发电动力循环方式,当热化学储/释热反应温度为600℃以下时,一般与朗肯循环太阳能热发电系统进行集成;而反应温度大于600℃时,则可采用超临界CO₂循环或空气布雷顿循环,进一步提升循环发电效率。但是,当反应温度过高时又会带来能量损失大、反应器材料受限、系统成本高等诸多问题,应当基于反应热力学原理,针对不同热化学储热场景需求,对反应体系进行筛选和优化。目前,高温热化学储热研究热点主要集中在碳酸盐、氢氧化物、金属氢化物以及金属氧化物四类反应体系,图1总结对比了各反应体系主要候选材料的反应温度和储热密度。

金属氢化物的储热密度相对其它反应体系具有明显优势,且反应温度区间较广(200~1000℃),但缺点是需要配备高压储氢子系统,增加了储热系统的成本和复杂性。另一方面,金属氢化物储能系统可以通过多个不同反应温区的子系统集成,同时实现热能储存和氢能储存,在以氢能为主导的分布式能源系统中具有一定的应用潜力。金属氧化物反应体系储/释热过程中,空气既是反应介质也是换热流体,无需配置高压储气装置,显著降低了系统复杂程度。其中,Co₃O₄/CoO储热密度较高且反应特性良好,已开展多项面向应用的中试研究,德国宇航中心完成了全球首个Co₃O₄/CoO储热中试装置,在22个连续循环中可以实现47kW·h的储热功,反应转化率约为84%^[5]。但是,Co₃O₄材料毒性和高昂的成本又限制了大规模商业化应用。考虑到储热材料的经济性,目前氢氧化物和碳酸盐热化学反应体系的研究都主要集中在钙基材料的性能强化和反应器的设计方面。Ca(OH)₂具有氢氧化物中相对较高的储热密度,且储放热系统使用储水装置代替高压储气装置,其储能成本可达到4.8美元/MJ^[6]。

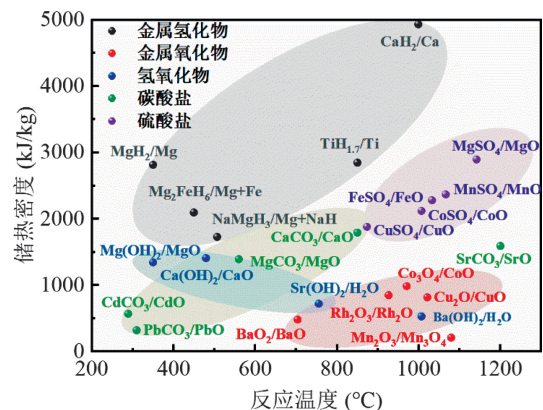


图1 典型太阳能热化学储热材料的反应温度及储热密度

上海交通大学开发的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 储热反应装置可以在 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下实现 65% 的储热效率^[7]。但 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在反应颗粒易烧结、机械性能差等缺点，且较低的储热温度也限制了其在下一代光热发电储热系统中的应用。相比之下， CaCO_3 的储热温度与光热发电匹配性更好，且储热密度均高于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。基于 CaO/CaCO_3 的 CO_2 捕集技术为储热系统的设计和运行提供了大量研究基础，约 15.1 美元/ MJ ^[6] 的储能成本虽然高于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，但已经具备了商业竞争力。但是，当 CaO 与 CO_2 进行碳酸化反应释放热量时， CaO 的团聚和烧结将导致 CO_2 扩散与反应受限，从而使得材料的循环稳定性严重衰退。澳大利亚科廷大学采用 Al_2O_3 对 CaCO_3 进行掺杂调控，目前可实现 500 次循环后材料储热容量保持率仍不低于 80%^[8]。

值得注意的是，上述四类热化学储热反应体系的释热过程大多存在不同程度的迟滞现象，即释热反应温度低于储热反应温度，且释热反应速率和反应程度均慢于储热反应，进而造成释热量和热能品位降低，影响热化学储热系统整体性能和效率^[9]。因此，深入分析热化学循环释热反应机理，从储热材料本征性能调控、反应界面热质传递与化学反应匹配强化等角度，削弱释热过程的迟滞现象逐渐成为当前研究的热点问题之一^[10]。此外，近年来计算相图(CALPHAD)和密度泛函理论(DFT)等先进计算方法也推动了热化学储热材料的筛选和开发工作，例如反应速率快、热力学特性高度可调的钙钛矿氧化物以及储热温度和储热密度较高的金属硫酸盐等^[11, 12]，但上述材料的热化学储热特性以及反应器和系统级的研究仍待深入开展。

1.2 太阳能高温热化学转化技术

太阳能高温热化学转化可通过太阳能全光谱驱动热化学反应，使太阳热能以可燃产物化学能的形

式进行储存和利用。与传统燃烧化石燃料供热的高温热化学转化技术相比，太阳能驱动下的近零碳排放可以实现真正意义上的能源转型，显著减少对化石能源的依赖。但另一方面，太阳能高温热化学转化涉及光热转化、热质传输、化学反应等复杂的多场耦合过程，在反应材料性能调控、反应器优化设计以及系统运行控制方面均与传统热化学反应具有显著区别。在开展关键基础科学问题和关键技术研究时，除热化学本征反应外，需要全面考虑太阳辐射与热质传输、化学反应等过程的协同匹配，确保太阳辐射能向燃料化学能的高效、稳定转化，并以提升太阳能转化效率和降低成本为目标，不断提升太阳能热化学转化技术的竞争力。图 2 列出了 6 种典型的太阳能高温热化学转化方式及其反应原理，其中大部分太阳能高温热化学转化技术是传统化工过程与太阳能聚光集热技术的集成应用，如：氨合成分解，甲烷干/湿重整，甲烷化学链部分氧化，上述反应过程具有相对成熟的研究基础，国内外部分研究机构已开展中试测试研究。

氨基热化学储能是目前成熟度最高的热化学储能技术，澳大利亚国立大学围绕该技术开展了 40 多年的持续研究，早在 2002 年就已经完成了闭环氨基储能系统的 24 h 储能测试^[13]。目前该技术研究主要集中在与超临界水蒸汽或超临界 CO_2 动力循环的耦合设计方面^[14, 15]，且该系统的经济性和高压运行所带来的安全性仍需进一步评估和优化。太阳能甲烷干/湿重整是另一项成熟度较高的热化学储能技术，但相较氨基太阳能热化学技术而言，存在高温条件下副反应较多、使用贵金属催化剂等缺点。全球诸多研究机构也已经对该技术开展了中试级研究，其中澳大利亚联邦科学与工业研究组织基于 500 kW 和 1 200 kW 太阳炉开展了目前规模最大的中试实验^[16]，中国科学院工程热物理研究所通过有

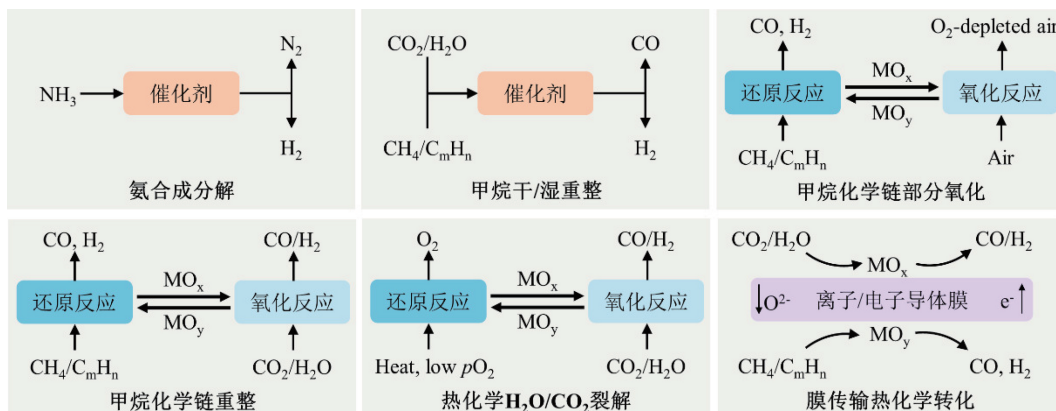


图 2 太阳能高温热化学转化储能主要技术类型及反应原理

序分离 H_2 和 CO_2 产物的方法,将甲烷湿重整制氢反应温度由传统的 $800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,并在 6 000 次循环中实现了 99% 以上甲烷向高纯 H_2 和 CO_2 的直接转化,其太阳能—燃料能量转化效率有望达到 46.5%^[17]。相对于甲烷干/湿重整,甲烷化学链重整技术可基于金属氧化物载氧体将重整循环解耦为还原反应和氧化反应,更有助于引入太阳能替代化石燃料燃烧供能,并进一步提升产物选择性、降低污染物排放。中国科学院工程热物理研究所基于新型钙钛矿氧载体,研制了国际首套 10 kW_{th} 多孔蜂窝型甲烷化学链重整制氢样机,可实现甲烷的近完全转化和源头 CO_2 近零能耗捕集^[18]。

除上述耦合聚光太阳能集热技术的传统热化学过程外,研究人员还围绕聚光太阳能高效利用开发了基于高温热化学循环的新兴太阳能转化技术,其中太阳能热化学裂解 H_2O/CO_2 燃料制取是当前研究的热点^[19]。该技术基于金属氧化物的氧化还原循环,显著降低了 H_2O/CO_2 热裂解温度,且 O_2 与 H_2/CO 分步产生也避免了高温下气体分离的难题。由热化学裂解 H_2O/CO_2 反应原理可知,热化学循环性能高度依赖于金属氧化物的氧化还原特性。研究人员围绕金属氧化物的筛选和性能调控开展了大量研究工作,主要的反应体系有:非挥发性铁基氧化物 (Fe_3O_4/FeO)、挥发性氧化物 (ZnO/Zn 、 SnO_2/SnO 等)、铁氧体氧化物 ($NiFe_2O_4$ 、 $MgFe_2O_4$ 等)、尖晶石氧化物 ($FeAl_2O_4$)、氧化铈 (CeO_2) 以及钙钛

矿氧化物 (ABO_3) 等。上述反应体系中, ZnO/Zn 在反应过程中 Zn 单质的气化引入了额外的熵变,使得氧化反应过程 H_2O/CO_2 转化率较高,通过热化学系统热集成优化,循环焓效率可达到 40%^[20];但同时 Zn 单质气化也带来了高温条件下气态产物分离等新问题,制约了 ZnO/Zn 反应体系的进一步应用。非化学计量氧化物 CeO_2 具有较高的还原熵,并且在热化学反应过程中展现了良好的动力学反应特性,自 2006 年首次被用于热化学循环以来^[21],已逐渐成为热化学裂解 CO_2/H_2O 领域的基准材料。瑞士苏黎世联邦理工学院围绕 CeO_2 热化学裂解 H_2O/CO_2 的材料性能调控、反应器设计、循环性能测试等方面开展了一系列研究工作,他们已成功将环境空气 CO_2/H_2O 捕集单元、5 kW 碟式太阳能热化学裂解 CO_2/H_2O 集热反应单元以及费托合成单元进行集成(如图 3 所示),实现了聚光太阳能驱动的空气 CO_2/H_2O 到航空煤油等液态燃料的直接制取^[22]。该系统目前太阳能—合成气过程的能量转化效率最高为 3.9%,全系统能量转化效率约为 0.8%,处于较低水平。未来该系统有望扩展至 1 MW_{th} 级别,全系统目标能量转化效率为 13%,与光伏—电解水—费托合成综合系统相比更具竞争力。

太阳能热化学裂解 CO_2/H_2O 循环由于还原反应和氧化反应交替进行,因此反应器中 H_2/CO 的生产具有间歇性。为了使下游费托反应单元能够持

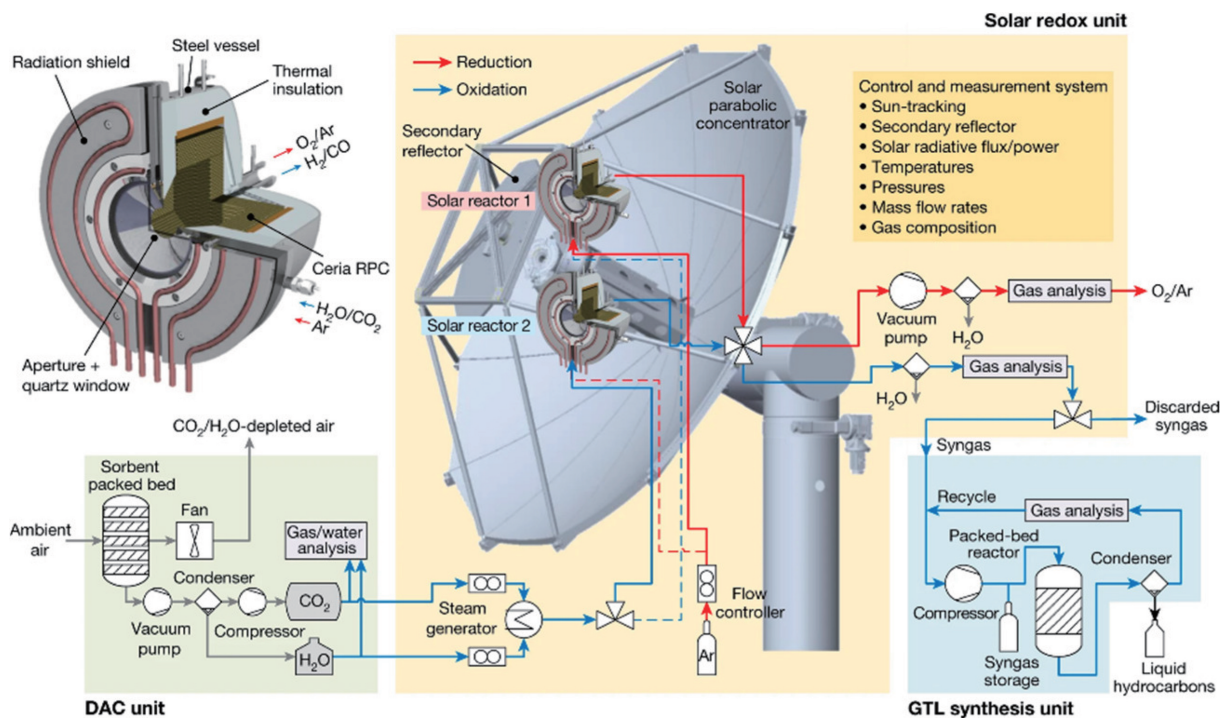


图 3 基于 CeO_2 热化学裂解 CO_2/H_2O 循环的空气 CO_2/H_2O 直接制取液态燃料系统^[22]

续合成液态燃料,苏黎世联邦理工使用两台集热反应器交替进行热化学循环(如图 3 所示),使系统运行过程中始终有反应器进行 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 裂解,但该方法需要对聚光角度进行精确地周期性动态调整,对系统的运行水平提出了更高的要求。除上述系统设计和运行的优化方法外,高温膜结构能够实现氧化还原反应时间的连续和空间的分离,可实现 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的连续转化。基于膜反应的热化学裂解 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 反应本质是借助离子—电子导体膜两侧的氧化学势差实现氧的跨膜传输,氧化学势差可以通过惰性气体吹扫或真空泵提供,也可以通过氧的化学消耗提供。鉴于离子—电子导体膜的氧传输能力极大程度上决定了热化学循环性能,研究人员围绕氧的跨膜传输机理、高效膜材料开发以及膜反应器设计等方面开展了多项研究工作^[23]。如图 4 所示,法国国家能源研究所提出了钙钛矿与氧化铈组成的管状复合陶瓷膜结构,并基于 1.5 kW 太阳能模拟器对其热化学裂解 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 性能进行了测试,当反应温度为 1 550 °C 时,可实现 $4.3 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 的连续燃料产率^[24]。美国麻省理工学院通过钙钛矿陶瓷膜将 CH_4 部分氧化与 CO_2 裂解反应进行耦合,进一步强化了膜两侧的氧化学势差,在 990 °C 条件下 CO 产率可达到约 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ^[25]。基于膜反应的热化学转化循环可解决当前循环方式燃料生产不连续、周期性升降温能量损失大等瓶颈问题,但该技术目前尚处实验室初步研究阶段,有诸多材料、器件和系统层次的关键问题亟待深入研究。

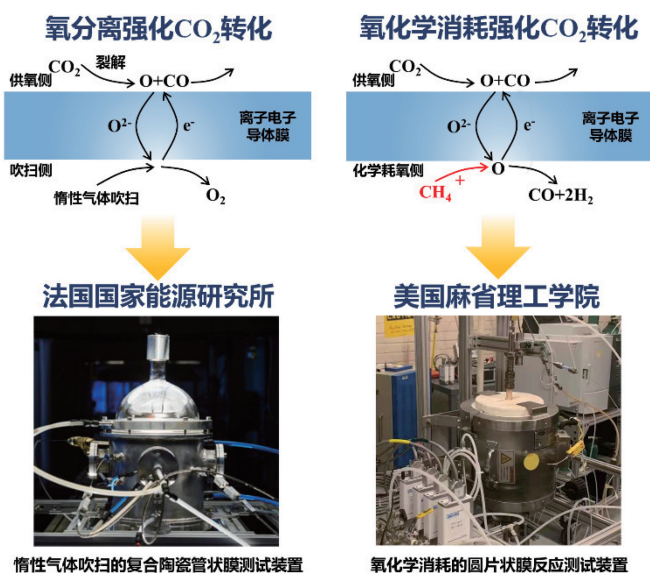


图 4 惰性气体吹扫和氧化学消耗型热化学裂解 CO_2 膜反应性能测试装置^[24, 25]

2 太阳能高温热化学储能技术挑战及发展趋势

通过上述研究进展总结分析可知,太阳能高温热化学储能技术类型繁多,虽然各技术的发展现状不尽相同,但整体仍处在面向应用的实验室研究或初步中试实验测试阶段,太阳能高温热化学储能技术的持续发展对储能技术的革新至关重要。与当前商业化的熔盐储热技术相比^[26],高温热化学储热技术的目标是将储热密度由约 300 kJ/kg 增大到 1 000 kJ/kg 以上,储热温度由现在最高的 565 °C 提升到 700~1 500 °C,储能成本从 20~33 美元/kWh 降低到 15 美元/kWh。除此之外,储/释热反应需要在 30 min 内完成且循环寿命不应少于 1 000 次。太阳能热化学转化技术目前尚未商业化应用,其远景目标是消除当前传统热化学转化过程对化石能源的依赖,短期技术目标则是将太阳能—燃料能量转化效率提升至 20%,从而使该技术具备商业化竞争力^[27]。上述技术发展目标的实现需要克服多项技术挑战,下面将该领域在材料、器件以及系统层面面临的共性技术挑战与发展趋势总结如下。

(1) 太阳能—化学能能量转化效率亟待提升。太阳热能与化学能之间的能量转化效率是衡量热化学储能技术的核心参数,但目前大部分高温热化学储能技术的能量转化效率距离商业化应用要求仍有较大差距。因此,进一步提升太阳能—化学能能量转化效率是未来高温热化学储能技术领域的重点工作。能量转化效率受高温热化学材料、器件以及系统等多方面的因素影响,其中通过调控热化学储能材料的本征性能,获得长循环周期内优异的储热密度或燃料产率是提升能量转化效率的有效途径,也是领域当前研究的热点。但需要注意的是,高温热化学储能过程作为典型的气固反应,其微观界面涉及复杂的辐射、热质传递与化学反应耦合过程,如何针对微纳界面传输与反应进行调控与优化也是进一步提升能量转化效率的关键问题。除上述微观层问题外,如何减小热化学循环温度周期变化引起的不可逆损失,如何强化热化学器件内部化学反应与热质传递速率的匹配,也是提高能量转化效率的重要内容。基于目前高温热化学储能的研究现状,未来研究需要从微观和宏观角度全面揭示太阳能—化学能能量转化机理,建立能量转化效率多层次评价方法,进而提出太阳能—化学能能量转化效率强化机制。

(2) 高温热化学储能技术成本需持续降低。高

温热化学储能技术成本主要来源于两个方面：一是热化学储能材料成本，二是系统组成和运行成本。对于规模化的高温热化学储热而言，工作寿命内的储热材料价格将显著影响储热系统以及光热发电的经济性，因此开发高性能、低成本、长寿命的热化学储热材料是未来的发展趋势。另一方面，以高温热化学方法实现太阳能—燃料的转化无需使用贵金属催化剂，相对光伏—电化学等其它太阳能燃料制备方式而言材料廉价易得，未来该领域材料发展也必然继续围绕非金属材料展开，以进一步强化相对于其它可再生能源燃料制取方式的优势。除此之外，储能系统的组成与运行成本也对技术发展与应用有显著影响。通常情况下，储能密度的提升可以减小设备尺寸，进而降低设备初投资。但由于热化学储能技术的复杂性，储能密度的提升可能也会引起系统复杂度的增加，例如：可燃气体的高压储存、惰性气体的净化、气态产物的分离提纯等。因此，基于系统性能和经济性综合分析的热化学储能技术优化也是未来研究的发展趋势。

(3) 热化学循环与太阳能聚光集热的集成匹配方法仍需进一步探索。热化学循环与聚光集热的集成方法主要分为直接式和间接式，主要区别是：热化学反应过程所需热量直接由太阳辐射能提供或是通过经聚光集热加热后的换热流体提供。针对某一特定的热化学储能反应过程，直接法或间接法将直接影响热化学储能反应器形式和系统运行方式。热化学反应器内涉及复杂的跨尺度多物理场耦合过程，聚光集热—反应一体化反应器结构紧凑，理论上热化学材料可以直接吸收太阳辐射，且系统变工况动态响应快，但需要考虑复杂的辐射吸收—化学反应—传热—传质的耦合匹配；而间接式集成方式中换热流体既能提供反应所需的热量，还能作为反应物参与反应，反应器内温度场均匀，但由于存在多次换热过程将导致不可逆损失增大，并增加系统复杂性。因此，后续研究应该根据特定的高温热化学循环反应特性，在充分考虑太阳能聚光集热影响的条件下，开展反应器内部跨尺度多物理场的仿真和实验研究，揭示其耦合机理及强化机制，并构建太阳能聚光集热与高温热化学循环的匹配原理，从而推动太阳能高温热化学储能技术的商业化进程。

3 太阳能高温热化学储能技术关键基础科学问题

我国在太阳能高温热化学储能领域的研究起步

较晚，关键基础科学问题的研究水平和应用技术的成熟度与欧美国家均存在较大差距。因此，面向太阳能储存和利用的技术需求，开展太阳能高温热化学储能领域关键基础科学问题的研究，是我国在该领域实现关键技术突破的重要基础。结合上述太阳能高温热化学储能技术面临的挑战和未来发展趋势，并充分考虑其多学科交叉的特点，凝练出以下三个关键基础科学问题。

3.1 高温热化学储能材料性能调控机制

高性能热化学储能材料是实现太阳能高效转化、储存和利用的关键基础，而在众多物理化学特性中，材料的本征热力学和动力学特性对热化学循环性能具有决定性作用(如图5所示)，也是目前材料性能调控的研究重点。对于高温热化学储热循环，储热材料的热力学特性直接决定了储/释热反应温度和储热密度，是评价储热材料应用潜力和决定储热系统的应用场景的重要依据^[28]。对于高温热化学转化技术，反应热力学则显著影响热化学循环反应温度以及反应的限度，进而确定了循环在不同循环条件下的理论燃料产量^[29]。

热力学特性一定程度上决定了材料在某一反应条件下的理论最佳储能性能，而动力学特性则展示了材料在一定时间内实现最佳储能性能的能力，决定了储能材料的实际储能密度和实际反应转化率。由于太阳能热化学储能系统在实际运行过程中受到昼夜时间的严格制约，材料优异的动力学反应速率将显著提升储能系统在循环周期内的实际储能水

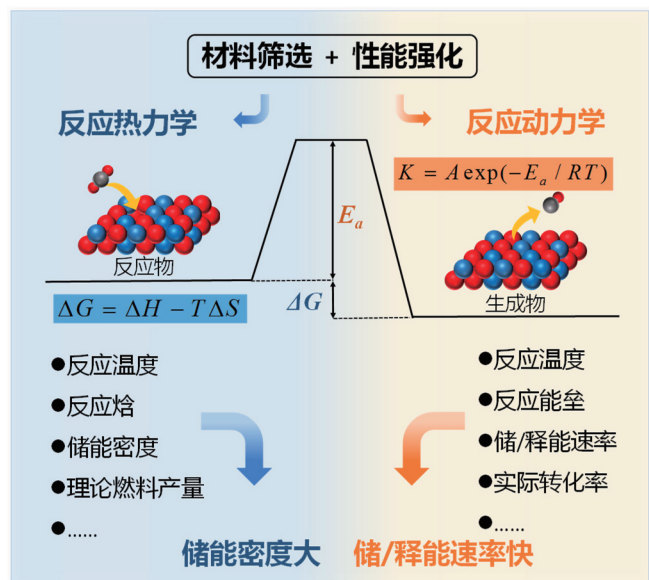


图5 基于反应热力学和动力学的高温热化学储能材料性能调控方法示意图

平。除热力学和动力学特性外,材料热导率、光谱吸收特性、比热容等热物理特性以及高温条件下的机械稳定性也是影响高温热化学储能材料性能的重要因素。

总体而言,当前高温热化学储能材料性能调控机制尚不明确,传统的“试错式”实验研究方法更多关注宏观实验结果,缺乏对微观反应过程的深入理解。今后的研究中可以引入密度泛函理论计算(DFT)、计算相图(CALPHAD)、机器学习(ML)等理论计算分析方法,并结合先进原位表征测试手段,深入揭示太阳能高温热化学储能过程的反应机理,建立高温热化学储能材料性能调控机制,以期实现高温热化学储能性能的有效提升。

3.2 反应型界面的传递—反应匹配强化机制

太阳能热化学储能反应是典型的气—固反应过程,反应过程中普遍存在界面结构演化和界面间的相互作用,且界面涉及辐射吸收、热量传递、吸附、扩散、离子传输、电子转移、化学反应、脱附等复杂的传递—反应耦合过程。当前主要针对其中一个或多个过程进行单向研究,缺乏对上述传递—反应过程耦合匹配的深入分析,使得高温热化学循环性能难以从界面角度得到有效强化。

图 6 分别展示了高温热化学反应过程的移动界面和固定界面,对应的典型热化学反应分别为 CaCO_3/CaO 颗粒储热反应以及基于膜反应的热化学裂解 CO_2 反应。 CaCO_3/CaO 颗粒在高温储/释

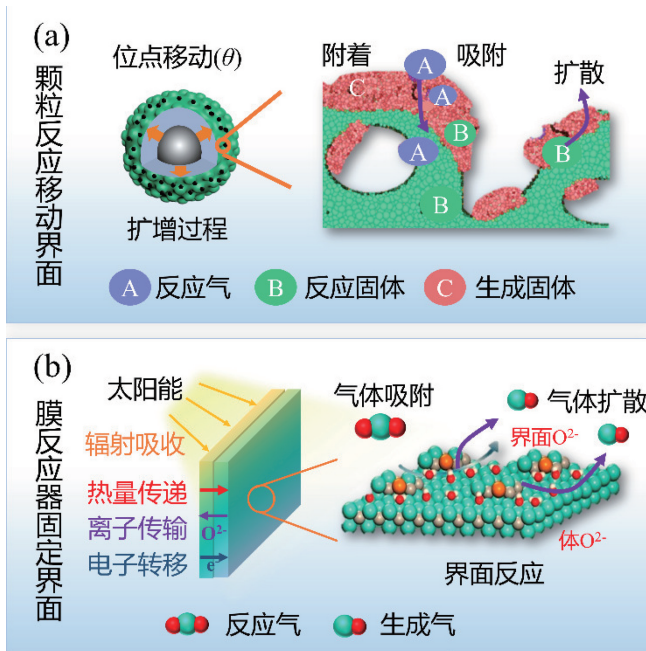


图 6 高温热化学反应中移动界面和固定界面传输—反应耦合过程示意图

热过程中将发生颗粒的缩聚和扩增,从而导致界面周期性地移动和重构。尤其是 CaO 与 CO_2 反应时可能在 CaO 表面重构 CaCO_3 界面,导致反应颗粒对 CO_2 的吸附能力变弱,且孔隙率的变化也限制了 CO_2 向颗粒内部的扩散,最终造成 CaO 的碳酸化反应转化率降低以及循环稳定性下降^[30]。热化学裂解 CO_2 膜反应器固定界面也发生复杂的化学反应,且涉及氧离子、电子及反应热的传递,如何减小或消除界面间形成的传热阻力和离子—电子传输阻力,实现界面传输速率与化学反应速率的匹配,是提升热化学膜反应器性能的关键问题^[31]。

由于高温热化学界面反应过程复杂,且常规宏观实验方法在微观过程分析存在局限性,导致目前大部分研究未深入解析热化学反应型界面的反应机理。后续研究中可以借助分子动力学(MD)、格子玻尔兹曼(LBM)等模拟分析方法以及先进原位表征测试方法,在明晰界面演化规律的基础上,深入揭示界面传输—反应耦合机理,并提出热化学反应界面的传输—反应匹配强化机制。

3.3 反应器跨尺度多场耦合机理与协同强化机制

太阳能高温热化学反应器内实现太阳能—热能—化学能能量转换与存储,涉及光热转换、热质传递和化学反应等多物理场耦合过程,并且具有典型的跨尺度特征(如图 7 所示),明晰反应器内跨尺度多场耦合机理和协同强化机制对提升太阳能高温热化学循环实际储能性能至关重要。特别是对于直接式太阳能热化学集热反应器,应首先构建太阳能光谱辐射传输调控方法,探索非均匀辐射能流作用的

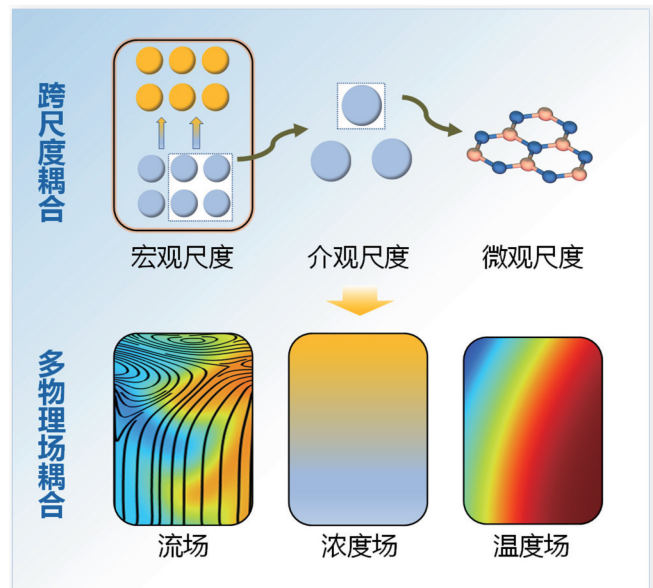


图 7 高温热化学反应器中跨尺度多物理场耦合特征

储能过程热量传递机制。明晰微介观反应颗粒的热质传递与化学反应匹配原理,在充分考虑跨尺度效应的基础上,研究化学反应过程中辐射场、流场、温度和浓度等多物理场的耦合机理^[32]。

针对高温热化学反应器跨尺度多物理场精确耦合模型,开发复杂模型的降阶快速计算方法,并基于拓扑优化理论开展反应器结构与优化,通过反应器结构和运行参数的优化实现反应性能和能量转化效率的提升,提出促进光—热—化学能转化存储过程的多物理场协同强化机制。除此之外,应基于太阳能聚光集热装置开展反应器变工况实验测试,进一步完善多物理场耦合模型和性能强化方法,为太阳能高温热化学储能技术的实际应用提供重要依据。

4 展 望

太阳能高温热化学储能技术作为重要的变革性储能技术之一,是进一步提升太阳能高效利用水平的重要发展方向,对构建以可再生能源为主的新型能源体系具有重要支撑作用。目前我国针对太阳能高温热化学储能技术的研究和实践仍处于起步阶段,亟待从太阳能热化学储能材料反应机理与性能调控、界面热质传递与化学反应匹配强化机制、反应器跨尺度多场耦合协同原理等方面,开展关键基础科学问题的深入研究。

参 考 文 献

- [1] International Energy Agency. World Energy Outlook 2022. (2022-10-14) / [2022-11-20]. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>.
- [2] Analysis & Projections—U. S. Energy Information Administration (EIA). (2022-05-14) / [2022-11-20]. <https://www.eia.gov/analysis/index.php>.
- [3] Dupont E, Koppelaar R, Jeanmart H. Global available solar energy under physical and energy return on investment constraints. *Applied Energy*, 2020, 257: 113968.
- [4] 何雅玲. 热储能技术在能源革命中的重要作用. *科技导报*, 2022, 40(4): 1—2.
- [5] Tescari S, Singh A, Agrafiotis C, et al. Experimental evaluation of a pilot-scale thermochemical storage system for a concentrated solar power plant. *Applied Energy*, 2017, 189: 66—75.
- [6] Bayon A, Bader R, Jafarian M, et al. Techno-economic assessment of solid-gas thermochemical energy storage systems for solar thermal power applications. *Energy*, 2018, 149: 473—484.
- [7] Yan J, Zhao CY. Experimental study of CaO/Ca(OH)₂ in a fixed-bed reactor for thermochemical heat storage. *Applied Energy*, 2016, 175: 277—284.
- [8] MÄller KT, Ibrahim A, Buckley CE, et al. Inexpensive thermochemical energy storage utilising additive enhanced limestone. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(19): 9646—9653.
- [9] Han XY, Wang L, Ling HS, et al. Critical review of thermochemical energy storage systems based on cobalt, manganese, and copper oxides. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 158: 112076.
- [10] Chen XY, Kubota M, Kobayashi N, et al. Effect of Cr addition on Cu—Mn spinel/delafoosite redox couples for medium-high temperature thermochemical energy storage. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(5): 5811—5821.
- [11] Jin F, Xu C, Yu HY, et al. CaCo_{0.05}Mn_{0.95}O_{3-δ}: a promising perovskite solid solution for solar thermochemical energy storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 3856—3866.
- [12] André L, Abanades S, Flamant G. Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 64: 703—715.
- [13] Dunn R, Lovegrove K, Burgess G, et al. An experimental study of ammonia receiver geometries for dish concentrators. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2012, 134(4): 1.
- [14] Chen C, Lovegrove KM, Sepulveda A, et al. Design and optimization of an ammonia synthesis system for ammonia-based solar thermochemical energy storage. *Solar Energy*, 2018, 159: 992—1002.
- [15] Chen C, Xia Q, Feng SM, et al. A novel solar hydrogen production system integrating high temperature electrolysis with ammonia based thermochemical energy storage. *Energy Conversion and Management*, 2021, 237: 114143.
- [16] Yadav D, Banerjee R. A review of solar thermochemical processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 54: 497—532.
- [17] Ling YY, Wang HS, Liu MK, et al. Sequential separation-driven solar methane reforming for H₂ derivation under mild conditions. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(5): 1861—1871.
- [18] Zhang H, Liu XY, Hong H, et al. Characteristics of a 10 kW honeycomb reactor for natural gas fueled chemical-looping combustion. *Applied Energy*, 2018, 213: 285—292.
- [19] Mao YP, Gao YB, Dong W, et al. Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide—A review. *Applied Energy*, 2020, 267: 114860.
- [20] Murmura MA, Vilardi G. Energy and exergy analysis of the zinc/zinc oxide thermochemical cycle for hydrogen production and fuel cell power generation. *Energy Conversion and Management*, 2021, 247: 114761.
- [21] Abanades S, Flamant G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, 2006, 80(12): 1611—1623.

- [22] Schäppi R, Rutz D, Dähler F, et al. Drop-in fuels from sunlight and air. *Nature*, 2022, 601(7891): 63—68.
- [23] Lu YJ, Zhu LY, Agrafiotis C, et al. Solar fuels production: two-step thermochemical cycles with cerium-based oxides. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 75: 100785. [LinkOut]
- [24] Haessler A, Abanades S, Jouannaux J, et al. Demonstration of a ceria membrane solar reactor promoted by dual perovskite coatings for continuous and isothermal redox splitting of CO₂ and H₂O. *Journal of Membrane Science*, 2021, 634: 119387.
- [25] Wu XY, Ghoniem AF. CO₂ reduction and methane partial oxidation on surface catalyzed La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3-δ} oxygen transport membranes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 5517—5524.
- [26] Carrillo AJ, González-Aguilar J, Romero M, et al. Solar energy on demand: a review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials. *Chemical Reviews*, 2019, 119(7): 4777—4816.
- [27] Lu Y, Zhu L, Agrafiotis C, et al. Solar fuels production: Two-step thermochemical cycles with cerium-based oxides. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 75: 100785.
- [28] Vieten J, Bulfin B, Huck P, et al. Materials design of perovskite solid solutions for thermochemical applications. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(4): 1369—1384.
- [29] Lou JH, Tian ZY, Wu YY, et al. Thermodynamic assessment of nonstoichiometric oxides for solar thermochemical fuel production. *Solar Energy*, 2022, 241: 504—514.
- [30] Tian XK, Lin SC, Yan J, et al. Sintering mechanism of calcium oxide/calcium carbonate during thermochemical heat storage process. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131229.
- [31] Wu XY, Ghoniem AF. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) membranes for thermochemical reduction of CO₂: a review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 74: 1—30.
- [32] Aydin ES, Yucel O. Computational fluid dynamics study of hydrogen production using concentrated solar radiation as a heat source. *Energy Conversion and Management*, 2023, 276: 116552.

Development Status and Scientific Issues in Solar High-temperature Thermochemical Energy Storage Technology

Chao Xu^{1*} Fei Jin^{1,2} Jiaxin Xing¹ Huajing Zhang¹ Xianglei Liu³ Yong Shuai⁴

1. School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021

3. School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016

4. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Abstract High-temperature thermochemical solar energy storage technology offers many advantages such as high energy storage temperature, high energy storage densities, long-term storage, low energy losses, and easy long-distance transfer. It is one of the frontier hotspots for efficient storage, conversion, and utilization of solar energy. The foundation research of this technology has been widely concerned in the international energy field. The breakthrough of this technology is an important support for transforming China's energy technology and enhancing the core competitiveness of energy storage technology. Based on the 311th Shuangqing Forum, this paper summarizes the technical types, research status, and development trends of solar thermochemical energy storage technology. Then the key scientific issues in the process of solar thermal storage and conversion are condensed. The key directions and contents of basic research on solar thermochemical energy storage technology are put forward at last.

Keywords solar energy storage; high-temperature thermochemical; interdisciplinary; basic research; scientific questions

(责任编辑 姜钧译)

* Corresponding Author, Email: mechxu@ncepu.edu.cn