



Zr掺杂CaMnO₃钙钛矿固溶体太阳能高温热化学储热性能研究

靳菲^{1,2}, 徐超^{1*}, 张华静¹, 胥博文¹, 廖志荣¹

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

* E-mail: meichu@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2022-05-06; 接受日期: 2022-07-07; 网络版发表日期: 2022-07-21

宁夏自然科学基金(编号: 2021AAC03232)和国家自然科学基金创新研究群体(编号: 51821004)资助项目

摘要 CaMnO₃钙钛矿氧化物廉价易得, 能够在较大的温度和氧分压($p(\text{O}_2)$)范围内通过氧化还原反应实现热能的储存和释放, 是具有应用潜力的聚光太阳能热化学储热材料. 但是, 由于CaMnO₃在高温还原过程中易发生部分分解, 导致材料无法完全再氧化, 严重限制了其热化学储热性能. 本文提出Zr掺杂CaMnO₃的新型热化学储热材料, 并对其物相结构、氧化还原容量、储热性能以及光谱吸收特性等开展实验和理论计算研究. 结果表明: 掺杂10% Zr元素的CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃钙钛矿固溶体可在实现完全可逆氧化还原循环的同时, 有效抑制材料还原过程中的分解现象. 但随着Zr掺杂比例的进一步增加, 产生的杂相将显著降低材料的氧化还原性能. 采用van't Hoff方法计算出CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃在1000°C, $p(\text{O}_2)=10^{-5}$ atm条件下的储热密度为390.6±32.8 kJ/kg, 且Zr的有效掺杂可提高CaMnO₃在近红外波段的太阳能光谱吸收率. 通过密度泛函理论计算可知, Zr的有效掺杂提高了ABO₃氧化物中B—O化学键的强度, 从而强化了其结构稳定性并提升了储热密度, 为钙钛矿热化学储热材料的开发提供了指导和依据.

关键词 热化学储热, 太阳能, 钙钛矿, 氧化还原, 密度泛函理论

1 引言

面对日益突出的能源危机和环境问题, 大力发展可再生能源利用技术是实现我国“碳达峰, 碳中和”远景目标的必由之路. 太阳能作为储量丰富的可再生清洁能源, 每小时到达地球表面的能量可满足人类一年的能源需求^[1]. 耦合储热系统的聚光太阳能热发电技术, 不仅能够将太阳能全光谱能量转化为电能, 还能够通过储热系统克服太阳能的间歇性和波动性, 保障

可再生能源电力系统的安全和稳定^[2]. 因此, 开发高性能储热材料, 提升储热系统性能对太阳能热发电技术的应用和发展具有重要意义.

以金属氧化物作为太阳能热化学储热材料, 可通过其可逆氧化还原反应实现太阳热能的储存和释放, 相较于当前熔盐储热技术而言, 具有储热温度高和储热密度大等优势, 可面向下一代太阳能热发电技术, 进一步提升太阳能热发电效率和经济性^[3,4]. 在众多的金属氧化物反应体系中, 钙钛矿氧化物凭借其优异的反

引用格式: 靳菲, 徐超, 张华静, 等. Zr掺杂CaMnO₃钙钛矿固溶体太阳能高温热化学储热性能研究. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 1223–1232
Jin F, Xu C, Zhang H J, et al. Investigation of Zr-doped CaMnO₃ perovskite solid solution for high-temperature solar thermochemical energy storage (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 1223–1232, doi: 10.1360/SST-2022-0153

应可逆性和较快的反应速率^[5,6],是具有应用潜力的新型热化学储热材料,其反应原理如图1所示。

在聚光太阳能的驱动下,钙钛矿氧化物(ABO₃)吸收高温热量并还原释氧至还原状态(ABO_{3-δ}),实现热能的储存;而当氧气重新填补还原后钙钛矿的氧空位时,可将之前存储的热量进行释放,材料也将氧化到初始状态,完成氧化还原循环。与MnO₂和Co₃O₄等金属氧化物不同,钙钛矿氧化物在一定温度和氧分压范围内发生连续氧化还原反应,有利于灵活调控储热系统负荷及温度。此外,钙钛矿氧化物ABO₃可以变换A位和B位元素,从而有效调控材料的氧化还原特性。

Chen等人^[7]研究了SrCoO₃, SrFeO₃, SrMnO₃等Sr系钙钛矿的储热性能,通过差示扫描量热法(DSC)测量出上述三种材料在1000℃下的储热密度分别为47.6, 81.7和25.6 kJ/kg,但由于DSC测量过程存在较大的热量损失,测量值将小于实际放热量。法国PROMES实验室Zhang等人^[8]研究了Ba和Sr系钙钛矿,实验结果表明在1050℃, $p(\text{O}_2)=10^{-6}$ atm条件下, Ba系氧化物表现出更大的氧化还原容量,但其中只有BaCoO₃能够在600℃空气条件下实现完全再氧化,储热密度为292 kJ/kg。为了进一步提升钙钛矿氧化物的储能密度并降低材料成本,基于CaMnO₃的储热材料吸引了诸多学者的目光,但其在还原过程中易分解的缺点,限制了材料的应用^[9]。Mastronardo等人^[10]在CaMnO₃的A位掺杂La元素,有效抑制了材料在1200℃, $p(\text{O}_2)=0.008$ atm还原过程中的部分分解,其中Ca_{0.9}La_{0.1}MnO₃

的储热密度为265 kJ/kg,而Ca_{0.7}La_{0.3}MnO₃储热密度为97 kJ/kg,储热密度仍需进一步提高。该研究团队^[11]还尝试在CaMnO₃的B位掺杂10%的Fe元素进行材料性能的调控,实验结果表明Fe在还原过程中作为惰性元素始终保持+3价态,在1200℃, $p(\text{O}_2)=0.008$ atm还原条件下储热密度可以提高到344 kJ/kg。Babiniec等人^[12]选择Al和Ti作为掺杂剂,当CaMnO₃的B位掺杂20%的Al或Ti元素时可提升材料高温还原过程中的稳定性,在1250℃, $p(\text{O}_2)=0.001$ atm条件下可储存370和390 kJ/kg能量。通过上述研究结果可知,采用惰性元素掺杂可提升CaMnO₃在高温还原过程中的结构稳定性,但仍需开发新型钙钛矿储热材料,平衡高温稳定性与释氧能力间的制约关系,以期在较低温度下实现较高的储热密度。

Zr元素作为惰性掺杂剂,被广泛应用于两步法裂解H₂O/CO₂^[13-15]以及空气分离^[16]等热化学技术的材料性能调控。Zhu等人^[13]通过在CeO₂中掺杂15%的Zr元素,提升了材料在高温下的稳定性和CO产量。Wang等人^[14]在LaCoO₃中掺杂Zr元素抑制了材料的还原能力,强化了晶体在氧化还原过程中的稳定性,获得了较高的CO₂裂解性能;同时,Fu等人^[15]也通过密度泛函理论计算验证了Zr掺杂对LaCoO₃还原释氧的抑制作用。Zheng等人^[16]开发了CaCo_xZr_{1-x}O₃用于空气分离的热化学材料,其研究结果表明:材料良好的O₂吸附能力源于Co元素,而晶体结构良好的热稳定性是部分掺杂Zr元素的结果。本文以Zr掺杂的CaMnO₃作为研究对象,采用实验与理论计算相结合的方法,分析了材料物相结构和氧化还原特性随Zr掺杂比例的变化规律及其作用机理,并针对筛选出的材料测试了储热密度和太阳能光谱吸收率,为钙钛矿热化学储热材料的开发提供了依据。

2 实验及计算分析方法

2.1 材料制备方法

Zr掺杂的CaMnO₃钙钛矿氧化物通过溶胶凝胶自蔓延燃烧法进行制备,流程如图2所示:为合成0.01 mol钙钛矿氧化物,首先配置50 mL浓度为0.4 mol/L的柠檬酸溶液,根据目标产物掺杂比例的不同(Zr掺杂比例分别为0, 5%, 10%, 20%, 30%以及50%),投入相应化学计量比的硝酸盐原料Ca(NO₃)₂·4H₂O,

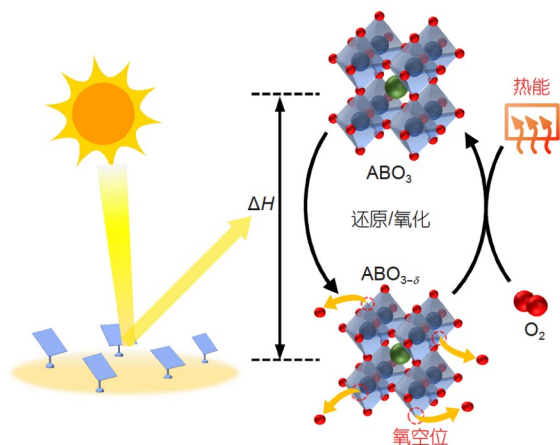


图1 (网络版彩图)钙钛矿氧化物太阳能热化学储热原理示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of perovskite oxides for solar thermochemical energy storage.

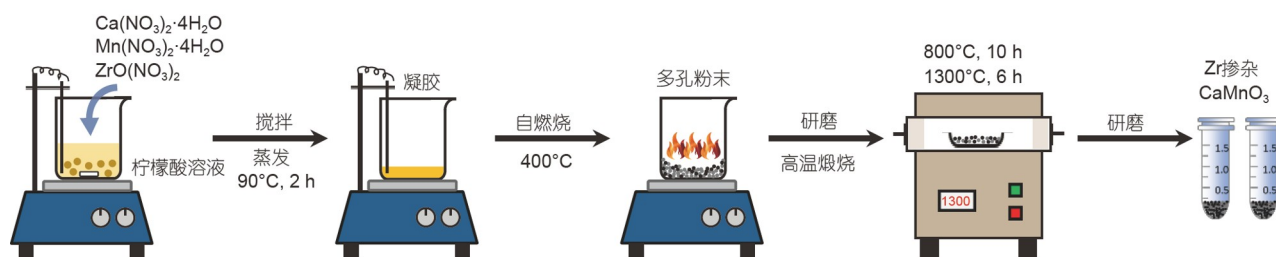


图 2 (网络版彩图) Zr掺杂CaMnO₃钙钛矿氧化物制备流程图

Figure 2 (Color online) Schematic of preparation of Zr-doped CaMnO₃ perovskite oxides.

Mn(NO₃)₂·4H₂O以及ZrO(NO₃)₂·xH₂O(上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 并使用恒温磁力搅拌器(MS7-H550-Pro)在90°C下恒温搅拌, 磁力转子转速为500 r/min, 2 h后形成深黄色凝胶. 将凝胶在空气下继续加热至400°C进行自蔓延燃烧, 得到黑色多孔粉末, 使用管式炉在空气下800°C煅烧10 h, 降温后在1300°C下再次煅烧6 h, 重复加热和冷却可使材料多次熔化以及再结晶, 进而提升样品的纯度. 最后, 将煅烧后的粉末研磨得到所需的钙钛矿氧化物储热材料.

2.2 材料表征、测试及分析方法

针对合成的Zr掺杂CaMnO₃钙钛矿氧化物, 采用X射线衍射仪(XRD)对样品的物相结构进行分析; 通过光谱仪对样品在全光谱范围的光谱吸收性能进行分析, 采用同步热分析仪(STA)对样品的氧化还原性能和储能密度进行测试, 并结合密度泛函理论(DFT)计算对材料氧化还原性能调控机理进行深入分析.

本研究使用日本理学SmartLab X射线衍射仪, 该设备以Cu靶为X射线源, 发生器功率为3 kW, 管电压为40 kV, 电流为40 mA, 扫描角度为10°~80°, 扫描步长为0.01°, 扫描速度为8°/min. 样品光谱吸收率通过组合Ocean Optics NIR Quest以及Ocean Optics QE Pro两种不同测量范围的光谱仪进行测量分析. 首先通过双向光纤探头测量漫反射基板, 确定反射率测量基准, 在此基础上测量样品在全光谱范围内($\lambda=250\sim2250$ nm)的反射率. 由于本文研究材料为黑色粉末钙钛矿材料, 根据文献研究结果, 其透射率可以忽略^[17], 因此样品的光谱吸收曲线可由“100%-反射率”获得, 并进一步计算全光谱范围的平均光谱吸收率.

材料的氧化还原性能以及储能密度通过同步热分析仪进行测试, 所用设备为NETZSCH STA449F5, 配

备的SiC炉体可以在室温~1600°C下通过热重分析法(TG)和DSC测试样品的质量和热流变化. 所有测试过程均称取约20 mg样品, 气体总流量保持100 NmL/min, 通过质量流量控制器调节高纯氧和高纯氮的混合比例来调节反应的氧分压. 此外, 所有测试均在相同的测量条件下空白运行, 并通过扣除TG/DSC基线来校正浮力效应/热流效应对测量结果的影响.

本研究DFT计算使用VASP软件包完成, 计算过程考虑原子的自旋极化, 电子和离子间的相互作用使用投影扩充波(PAW)方法耦合广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换关联泛函进行描述. 平面波截断能为500 eV, 能量收敛标准为 10^{-5} eV, 离子弛豫采用准牛顿算法, 收敛标准为各原子之间作用力小于0.02 eV/Å. 采用Cubic型CaMnO₃和CaZrO₃的2×2×2超胞作为计算模型. Zr的掺杂通过随机替换CaMnO₃超胞内的1个Mn原子实现, 因此Zr的掺杂比例为12.5%. 氧空位通过随机去掉模型中的1个O原子实现, 则氧空位的非化学计量数为 $\delta=1/8$. 计算过程将优化晶胞结构及原子坐标. 氧空位形成能 E_v 按照下式进行计算:

$$E_v = E_{\text{def}} + \mu_{\text{O}} - E_{\text{perf}}, \quad (1)$$

其中, E_{perf} 为完整结构的总能量, E_{def} 为具有氧缺陷结构的总能量, μ_{O} 为氧化学势, 考虑PBE泛函计算氧化学势的修正, 取-4.73 eV^[18]. 此外, 化学键分析采用晶体轨道哈密顿布居(COHP)进行分析, 使用LOBSTER软件包完成计算.

3 结果与讨论

3.1 Zr掺杂CaMnO₃的物相结构变化分析

通过XRD对不同Zr掺杂比例的CaMnO₃样品进行物相结构分析. 如图3(a)所示, 当Zr的掺杂比例为0%,

5%及10%时, 其XRD图谱均与纯CaMnO₃的标准XRD图谱一致, 表明上述材料均为纯CaMnO₃相结构, 没有其他相的生成. 此外, 由图3(b)可知, 当Zr掺杂比例从0增加至10%时, 2θ 约为34°的特征峰逐渐向 2θ 减小的方向偏移. 该结果表明, 当Zr掺杂比例在10%以内时, Zr可以掺杂进CaMnO₃晶格并形成固溶体, 且由于Zr离子半径(0.72 Å)大于Mn离子半径(0.53 Å), 导致晶格膨胀, 从而观察到衍射峰逐渐向小角度偏移. DFT计算得出的晶胞体积变化也验证了上述结果: 纯CaMnO₃的晶胞体积为54.95 Å³, 当B位掺入12.5% Zr元素后CaZr_{0.125}Mn_{0.875}O₃的晶胞体积将增加到55.59 Å³, 而当B位Mn元素全部替换为Zr元素时, 晶胞体积将进一步增大到70.49 Å³.

当样品中Zr掺杂比例达到20%时, 将有第二相CaZrO₃生成, 且其特征峰强度随着Zr掺杂比例的增加而增大, 表明CaZrO₃相的比例逐渐增多. 此外, 从图3(b)可知, 当掺杂比例从10%增加至20%时, 其CaMnO₃相主特征峰($2\theta \approx 34^\circ$)并未向低衍射角方向继续显著偏移, 同时还出现峰劈裂现象, 表明Zr元素在CaMnO₃中的固溶度约为10%. 当Zr的掺杂比例进一步提高时, CaMnO₃相因无法容纳更多的Zr原子而出现相转变. 随着Zr掺杂比例的进一步增加, $2\theta \approx 34^\circ$ 的特征峰将逐渐向衍射角增大的方向反向移动, 且峰劈裂现象更加显著. 该实验结果主要是因为随Zr掺杂比例的进一步增加, CaZr_xMn_{1-x}O₃ ($x \leq 0.1$)固溶体将向CaZrO₃与Ca₄Mn₃O₁₀混合相进行转变.

3.2 Zr掺杂CaMnO₃氧化还原性能测试与分析

3.2.1 Zr掺杂对CaMnO₃氧化还原性能的影响

本研究比较了不同Zr掺杂比例CaMnO₃在1000°C,

$p(\text{O}_2)=10^{-5}$ 条件下的氧化还原性能. 首先, 将样品在空气气氛下($p(\text{O}_2)=0.21$)以20 K/min速率加热至500°C并恒温20 min, 以去除样品中吸附的水分及其他杂质, 所有样品以该条件作为还原前的初始状态, 样品初始质量记为 m_0 , 对应的氧非化学计量数 $\delta=0$. 然后, 在Ar气氛下($p(\text{O}_2)=10^{-5}$), 以10 K/min的速率将样品加热至1000°C并保温80 min进行还原反应测试. 将气氛切换至空气, 以10 K/min降温至500°C并保温20 min, 以测试样品的再氧化能力. 还原和氧化过程中氧非化学计量数计算方法如下:

$$\delta = \frac{\Delta m}{m_0} \frac{M_{\text{ABO}_3}}{M_{\text{O}}}, \quad (2)$$

其中, Δm 为还原和氧化过程样品质量变化, m_0 为样品的初始质量, M_{ABO_3} 为钙钛矿相对分子质量, M_{O} 为氧原子的相对原子质量.

实验结果如图4所示, 未掺杂的CaMnO₃样品在1000°C及Ar气氛下还原释氧量为 $\delta=0.34$ (单位为mol O/mol ABO₃, 下同), 且CaMnO₃的还原过程在 δ 约为0.25时出现显著的还原速率变化, 这是由于CaMnO_{3- δ} 此时部分分解为Ca₂MnO₄及CaMn₂O₄并进一步释放氧气^[9,19]. 对于CaMnO_{3- δ} 的氧化反应而言, 由于上述分解反应在空气下的逆反应过程非常缓慢, 造成其再氧化过程受限, 再氧化程度仅为38%. 当在CaMnO₃中掺入5%的Zr元素时, 样品还原过程释氧量减小到 $\delta=0.28$, 且此时在 $\delta \geq 0.25$ 阶段样品质量仍持续下降, 但速率明显低于纯CaMnO₃, 表明CaMnO₃的部分分解得到了一定抑制, 样品的再氧化程度提升至57%. 当Zr掺杂比例达到其固溶度10%时, CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃的还原程度进一

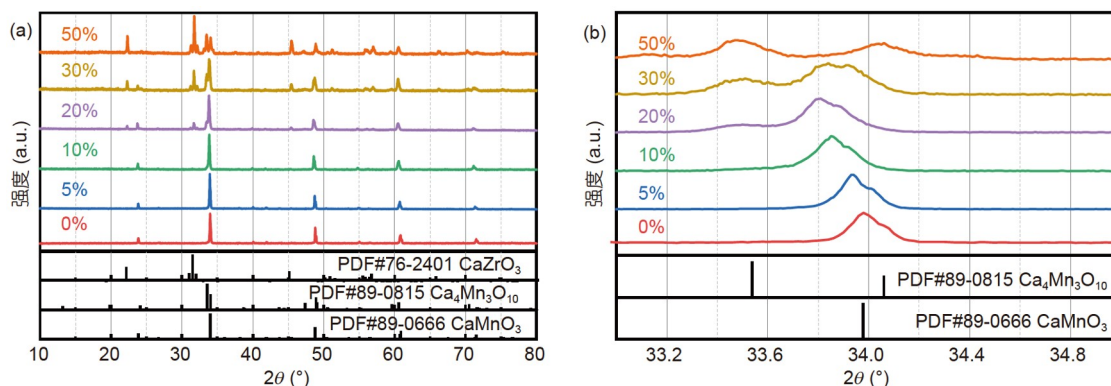


图3 (网络版彩图) Zr掺杂CaMnO₃钙钛矿氧化物XRD图谱. (a) 10°~80°图谱; (b) 33°~35°放大图谱

Figure 3 (Color online) XRD patterns of Zr-doped CaMnO₃ perovskite oxides. (a) Patterns between 10°–80°; (b) enlarged patterns between 33°–35°.

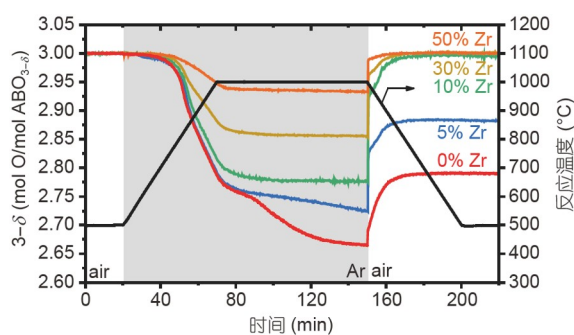


图4 (网络版彩图) Zr掺杂CaMnO₃氧化还原性能热重测试结果

Figure 4 (Color online) TG experimental results of redox performance of Zr-doped CaMnO₃.

步降低到 $\delta=0.24$, 此时还原过程中没有出现相分解现象, 材料快速趋于热力学平衡状态. 在氧化过程中, CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃可以实现完全再氧化, 表明当材料有效抑制高温下的部分分解时, 可实现钙钛矿相的可逆氧化还原反应. 但是当Zr掺杂比例继续增加至30%和50%时, 样品的还原释氧量将进一步降低至0.15和0.07, 虽然也可实现完全再氧化, 但氧化还原容量的大幅降低, 显著限制了其在热化学储热技术中的应用潜力.

综上所述, Zr掺杂比例为10%的CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃钙钛矿固溶体可以有效抑制纯CaMnO₃在还原过程中的部分分解, 实现完全可逆氧化还原循环, 因此选取最佳Zr掺杂比例为10%, 并在CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃的基础上开展进一步的研究.

3.2.2 Zr掺杂调控CaMnO₃氧化还原性能机理分析

通过氧化还原测试可知, 随着Zr掺杂比例的增加, 材料的还原释氧能力单调减小, 下面结合XRD测试结果与密度泛函理论计算, 对Zr掺杂调控CaMnO₃氧化还原特性的机理进行分析.

通过XRD测试结果可知, 随着CaMnO₃中Zr元素掺杂比例的逐渐增加, 材料依次出现下列4种相结构或其混合相: CaMnO₃, CaZr_xMn_{1-x}O₃, Ca₄Mn₃O₁₀以及CaZrO₃. 当上述四种相产生 $\delta=1/8$ 的氧空位时, 其氧空位形成能计算结果如图5所示. 当CaMnO₃中有效掺杂12.5%的Zr元素形成固溶体时, 其氧空位形成能从1.31 eV增加到2.00 eV, 增加了材料还原释氧难度. 而CaZrO₃氧空位形成能为6.09 eV, 远大于CaMnO₃及其固溶体, 表明其还原释氧能力极弱. 此外, CaZrO₃生成

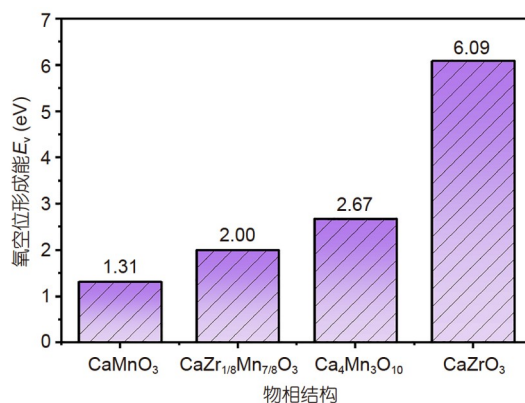


图5 (网络版彩图) Zr掺杂CaMnO₃不同物相的氧空位形成能

Figure 5 (Color online) Oxygen vacancy formation energies for different phase in the Zr-doped CaMnO₃.

的同时还将出现Ca₄Mn₃O₁₀相, 其氧空位形成能2.67 eV与Zr掺杂的CaMnO₃相当. 氧化还原性能测试结果表明, Ca₄Mn₃O₁₀具有一定的氧化还原能力, 但此时CaZrO₃的含量随着Zr掺杂比例的增加而逐渐增大, 使得材料整体氧化还原性能受到显著制约, 限制了其在热化学储热技术中的应用潜力.

为了进一步分析Zr的有效掺杂对CaMnO₃还原过程部分分解的抑制作用, 通过COHP计算对Zr掺杂前后的CaMnO₃化学键强度进行分析, 结果如图6所示. CaMnO₃中的Mn-O键以及CaZr_xMn_{1-x}O₃固溶体中的Zr-O键ICOHP分别为-2.79和-4.51 eV, 表明固溶体中的Zr-O化学键强度远大于CaMnO₃中的Mn-O键强度. 此外, CaMnO₃中Mn-O化学键长度为1.886 Å, 而掺杂的Zr-O化学键长度为2.007 Å. 说明Zr-O化学键强度的增加并不取决于化学键长度的变化. 其本质原因是Mn原子3d轨道与O原子2p轨道作用时, 在费米能级以下能量范围会产生部分反键作用, 而Zr原子4d轨道和O原子2p轨道作用时, 费米能级下方没有明显的反键作用, 从而成键作用增强, 强化了Zr-O化学键的强度.

3.3 CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃钙钛矿固溶体储热性能分析

钙钛矿氧化物的热力学参数求解依赖于材料的晶体结构以及不同反应条件下的平衡参数^[11,20]. 首先, 在500~1000°C, $p(\text{O}_2)=10^{-5}$ atm的还原条件下, 结合样品的TG曲线, 微商热重曲线(DTG)以及DSC曲线对CaMnO₃及CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃两种材料的晶体结构变化进

行分析. 如图7所示, CaMnO₃及CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃分别在817°C和842°C出现相转变峰, 且相变峰所对应的氧非化学计量数约为 $\delta=0.06$ 及 $\delta=0.07$, 可以推断10% Zr的有效掺杂增加了CaMnO₃的还原焓, 使CaMnO₃由斜方晶向立方晶转变的反应温度和氧非化学计量数少量增加. 进一步对图7(b)中CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃的DTG曲线进行斜率变化分析, 结果表明CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃由斜方晶向立方晶的转变范围约为 $\delta=0.03\sim 0.10$, 即在该还原范围内, 存在斜方晶和立方晶的混合相. 由于还原过程中, CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃

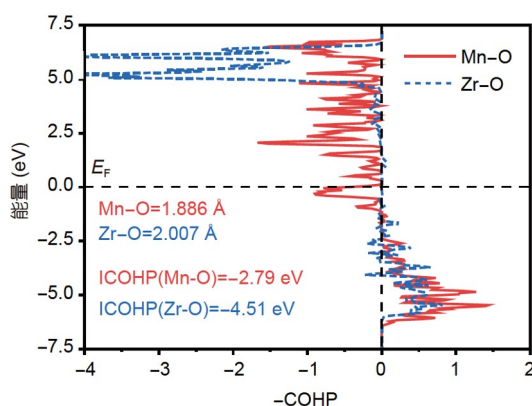


图6 (网络版彩图) Mn-O与Zr-O化学键强度COHP计算结果
Figure 6 (Color online) COHP calculation results of bond strengths of Mn-O and Zr-O.

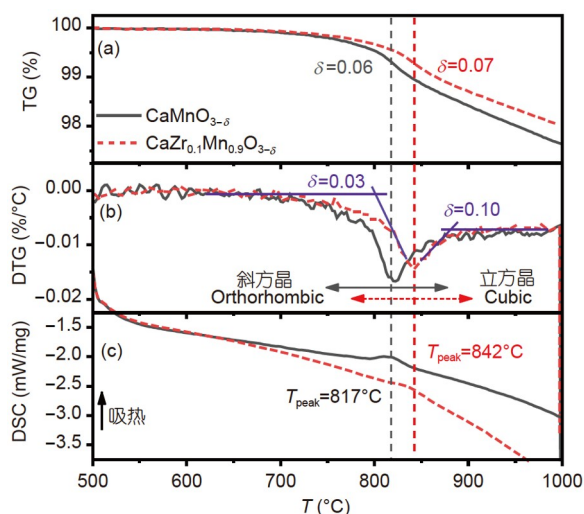


图7 (网络版彩图) CaMnO₃及CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃在500~1000°C, $p(\text{O}_2)=10^{-5}$ atm还原过程中TG (a), DTG (b)和DSC (c)曲线的变化情况

Figure 7 (Color online) Profiles of CaMnO₃ and CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃ on heating from 500 to 1000°C under a $p(\text{O}_2)$ of 10^{-5} atm. (a) TG; (b) DTG; (c) DSC curves.

以纯斜方晶状态进行热化学储热的反应范围过小, 因此不再对该范围的储热性能进行单独分析. CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃在混合相和立方晶相状态下的储热密度, 通过van't Hoff方法进行分析求解, 具体过程如下.

以CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃钙钛矿固溶体作为研究对象, 分别在氧分压 $p(\text{O}_2)$ 等于 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-5} atm以及反应温度为800~1100°C(间隔100°C)条件下, 通过TG测试其反应平衡参数, 实验数据整理如图8(a). 在此基础上, 将数据点转换为一定氧分压下, 反应温度 T 与氧非化学计量数 δ 的对应关系. 如图8(b)所示, 同一氧分压下 T 与 δ 呈较强的线性关系, 通过插值法可以较为准确地获得某一确定 δ 所对应的反应温度及氧分压条件. 对于还原反应过程某一确定还原状态, 有如下热力学关系^[21]:

$$\Delta G_0(T, \delta) = \Delta H_0(T, \delta) - T\Delta S_0(T, \delta), \quad (3)$$

$$\Delta G_0(T, \delta) = -\frac{1}{2}RT \ln \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p_0} \right), \quad (4)$$

其中, $p(\text{O}_2)$ 为氧分压, p_0 为标准参考压力(1 atm), T 为反应温度, R 为通用气体常数, $\Delta G_0(\delta)$, $\Delta H_0(\delta)$ 和 $\Delta S_0(\delta)$ 分别为特定反应程度 δ 下的标准吉布斯自由能、反应焓以及反应熵. 由上述两式可得van't Hoff方程:

$$\frac{1}{2} \ln p(\text{O}_2) = \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} \Big|_{\delta=\text{const}}. \quad (5)$$

将图8(b)数据转换为图8(c)的van't Hoff形式, 即以 $1/2 \ln p(\text{O}_2)$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图, 则可以通过数据点连线的斜率求出某一反应程度 δ 下对应的反应焓 $\Delta H_0(\delta)$, 即材料每释放1 mol O所需吸收的热量, 单位为kJ/mol. 如图8(c)所示, CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃在混合相区域($\delta=0.05, 0.10$)和立方晶相区域($\delta>0.10$), 数据点均保持了较好的线性关系. 将 $\Delta H_0(\delta)$ 从反应初状态到反应末状态($\delta_0 \rightarrow \delta_f$)进行积分, 并除以材料的相对分子质量 M_{ABO_3} , 可得到样品的储热密度 ΔH , 即单位质量的钙钛矿材料达到反应末状态可储存的热量.

$$\Delta H = \frac{1000}{M_{\text{ABO}_3}} \int_{\delta_0}^{\delta_f} \Delta H_0 d\delta. \quad (6)$$

根据上述热力学原理, 计算出的CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃样品的还原焓及储热密度如图8(a)插图所示, 其中的计算误差来源于拟合过程产生的不确定度. CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃的还原焓 ΔH_0 在 $0 \leq \delta \leq 0.25$ 范围内从206 kJ/mol小幅增

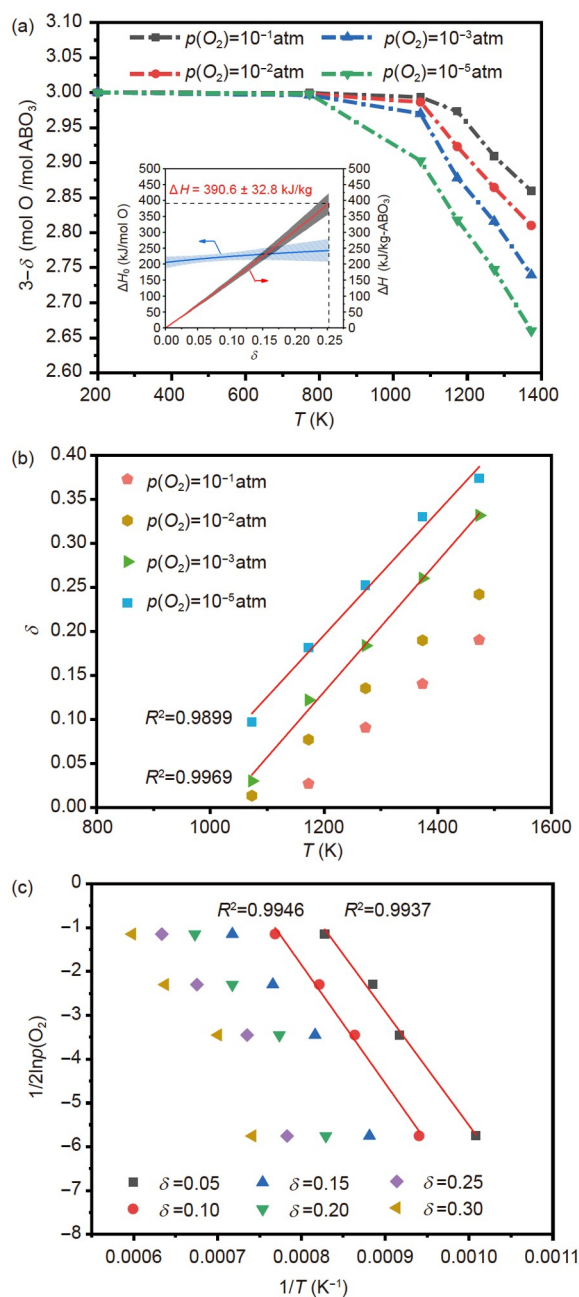


图 8 (网络版彩图) $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 固溶体热化学储热密度计算过程。(a) 热力学平衡测试结果以及还原焓和储热密度计算结果; (b) 不同氧分压下 δ 与 T 的线性拟合; (c) van't Hoff 方程的拟合

Figure 8 (Color online) Calculation of thermochemical storage heat density of $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$. (a) Thermodynamic equilibrium, reduction enthalpy and heat storage density results; (b) linear fitting of δ and T at different $p(\text{O}_2)$; (c) linear fitting of van't Hoff equation.

加至 243 kJ/mol, 大于文献报道的 CaMnO_3 还原焓 (170~180 kJ/mol)^[22], 与 DFT 计算分析结果一致。 $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$

在 1000°C , $p(\text{O}_2)=10^{-5} \text{ atm}$ 条件下达到反应平衡状态时的还原程度为 $\delta=0.252$, 对应的储热密度为 $\Delta H=390.6 \pm 32.8 \text{ kJ/kg}$ 。该储能密度高于 CaMnO_3 及 $\text{CaFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 的储热密度 272.5 及 344.3 kJ/kg (反应条件为 1200°C , $p(\text{O}_2)=0.008 \text{ atm}$)^[11], 在较低的反应温度下实现了与 $\text{CaTi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ 相当的储热密度 (390 kJ/kg, 反应条件为 1250°C , $p(\text{O}_2)=0.008 \text{ atm}$)^[12]。

此外, 材料在 1000°C 高温下进行热化学循环, 材料高温下的显热也可提供客观的储热贡献。依据氧化还原测试结果, $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 起始还原温度约为 600°C , 材料可在 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内进行充放热循环。根据文献报道结果^[11], 在 CaMnO_3 中进行少量元素掺杂不会使材料比热容有显著变化, 因此 $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 比热容根据文献报道的 CaMnO_3 数据估算为 $0.8 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ 。 $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 考虑显热后的总储热密度 $\Delta H_{\text{tot}} \approx 710 \text{ kJ/kg}$, 其中显热占总储热量的 45%。

3.4 $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 太阳能光谱吸收特性分析

太阳能光谱吸收特性对热化学储热材料性能有重要影响, 决定了太阳能光谱的有效吸收比例, 进而影响太阳能集热系统聚光比以及热化学储热过程的能量利用效率。通过光谱仪测量的光谱吸收率如图 9 所示, CaMnO_3 和 $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 在可见光频段的光谱吸收率 $A(\lambda)$ 均为 90% 左右。在近红外范围内, 纯 CaMnO_3 样品的光谱吸收率从 950 nm 波段开始显著降低, 在 1150~1550 nm 波段内约为 50%, 并且在 1750~2250 nm 波段进

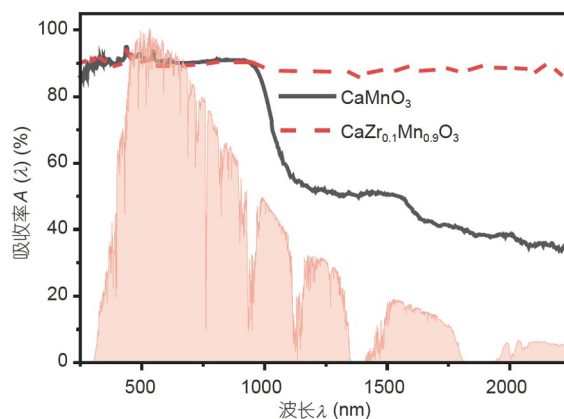


图 9 (网络版彩图) CaMnO_3 及 $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 钙钛矿太阳能全光谱吸收率

Figure 9 (Color online) The solar full spectrum absorbance of CaMnO_3 and $\text{CaZr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ perovskites.

一步降低至40%左右. 相比之下, CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃钙钛矿固溶体在近红外范围的光谱吸收率仍可维持在90%左右, 表明Zr的掺杂可以显著提高材料在近红外波段的光谱吸收率.

以AM1.5太阳能光谱能量作为能量输入基准, 通过对太阳能全光谱范围进行积分, 计算纯CaMnO₃和CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃固溶体的平均光谱吸收率 A , 具体方程如下:

$$A = \int_{250\text{nm}}^{2250\text{nm}} A(\lambda) I_{\text{AM1.5}}(\lambda) d\lambda / \int_{250\text{nm}}^{2250\text{nm}} I_{\text{AM1.5}}(\lambda) d\lambda. \quad (7)$$

计算结果表明, CaMnO₃热化学储热材料的全光谱平均能量吸收率为80.8%, 而CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃的平均吸收率可以提高至89.5%. 当需要达到相同的反应温度时, CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃钙钛矿固溶体可以有效降低聚光倍数, 从而减少设备初投资和能量损失, 详细的能量分析及经济性分析还需进行系统性地评估分析.

4 结论

本文针对CaMnO₃掺杂不同比例Zr元素的钙钛矿热化学储热材料, 采用溶胶凝胶自蔓延燃烧法进行制备, 并从物相结构变化、氧化还原特性、储热性能以及太阳能光谱吸收特性等方面开展研究, 主要结论如下.

(1) CaMnO₃钙钛矿中Zr掺杂的固溶度约为10%,

可形成CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃固溶体结构. 而当Zr掺杂比例高于固溶度时, 将出现CaZrO₃及Ca₄Mn₃O₁₀两相, 且含量随着Zr掺杂比例的提升而增大.

(2) Zr掺杂的CaMnO₃钙钛矿氧化物在1000°C还原过程中, 其还原释氧能力随着Zr掺杂比例的增大而单调减小. 当Zr有效掺杂形成CaZr_xMn_{1-x}O₃固溶体时, CaMnO₃中Mn-O化学键的p-d轨道反键作用得到削弱, 使得整体化学键强度增大, 在保持较高还原释氧能力的条件下, 抑制了CaMnO₃还原过程的部分分解, 材料可实现完全再氧化. 但是, 当Zr掺杂比例超过固溶度时, 产生的CaZrO₃及Ca₄Mn₃O₁₀将显著降低材料的还原释氧能力, 限制材料在热化学储热技术中的应用.

(3) 掺杂10%的Zr元素可将CaMnO₃在近红外波段的光谱吸收率从40%~50%提高至90%, 全光谱范围的平均吸收率从80.8%提高至89.5%, 有效提升了材料的辐射吸收能力.

(4) CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃在还原过程中由斜方晶转变为立方晶, 采用van't Hoff方法测试得出CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃还原焓在 $\delta=0\sim0.25$ 范围内约为206~243 kJ/mol, 且在1000°C, $p(\text{O}_2)=10^{-5}$ atm反应条件下可实现390.6±32.8 kJ/kg的储热密度. 相较已报道的掺杂CaMnO₃储热材料, CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃可在更低的储热温度下实现具有竞争力的储热密度, 可为钙钛矿氧化物热化学储热材料的开发和性能调控提供指导和依据.

参考文献

- Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 15729–15735
- Steinfeld A. Concentrated solar energy: The path for efficient thermal conversion to power and fuels. *Sci Bull*, 2019, 64: 485–486
- Dizaji H B, Hosseini H. A review of material screening in pure and mixed-metal oxide thermochemical energy storage (TCES) systems for concentrated solar power (CSP) applications. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 98: 9–26
- Carrillo A J, González-Aguilar J, Romero M, et al. Solar energy on demand: A review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials. *Chem Rev*, 2019, 119: 4777–4816
- André L, Abanades S, Flamant G. Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 64: 703–715
- Wu S, Zhou C, Doroodchi E, et al. A review on high-temperature thermochemical energy storage based on metal oxides redox cycle. *Energy Convers Manage*, 2018, 168: 421–453
- Chen X, Kubota M, Yamashita S, et al. Investigation of Sr-based perovskites for redox-type thermochemical energy storage media at medium-high temperature. *J Energy Storage*, 2021, 38: 102501
- Zhang Z, Andre L, Abanades S. Experimental assessment of oxygen exchange capacity and thermochemical redox cycle behavior of Ba and Sr series perovskites for solar energy storage. *Sol Energy*, 2016, 134: 494–502
- Bulfin B, Vieten J, Starr D E, et al. Redox chemistry of CaMnO₃ and Ca_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ oxygen storage perovskites. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7912–7919

- 10 Mastronardo E, Qian X, Coronado J M, et al. Impact of La doping on the thermochemical heat storage properties of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. [J Energy Storage](#), 2021, 40: 102793
- 11 Mastronardo E, Qian X, Coronado J M, et al. The favourable thermodynamic properties of Fe-doped CaMnO_3 for thermochemical heat storage. [J Mater Chem A](#), 2020, 8: 8503–8517
- 12 Babiniec S M, Coker E N, Miller J E, et al. Doped calcium manganites for advanced high-temperature thermochemical energy storage. [Int J Energy Res](#), 2016, 40: 280–284
- 13 Zhu L, Lu Y, Li F. Reactivity of Ni, Cr and Zr doped ceria in CO_2 splitting for CO production via two-step thermochemical cycle. [Int J Hydrogen Energy](#), 2018, 43: 13754–13763
- 14 Wang L, Ma T, Dai S, et al. Experimental study on the high performance of Zr doped LaCoO_3 for solar thermochemical CO production. [Chem Eng J](#), 2020, 389: 124426
- 15 Fu M, Wang L, Ma T, et al. Effectiveness of Zr and Hf incorporation into LaCoO_3 towards fast and thermodynamically favorable solar thermochemical CO production studied with density functional theory. [Sustain Energy Fuels](#), 2020, 4: 1515–1521
- 16 Zheng Q, Lail M, Zhou S, et al. $\text{CaCo}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as oxygen-selective sorbents for air separation. [ChemSusChem](#), 2019, 12: 2598–2604
- 17 Liu X, Wang T, Gao K, et al. Ca- and Ga-doped LaMnO_3 for solar thermochemical CO_2 splitting with high fuel yield and cycle stability. [ACS Appl Energy Mater](#), 2021, 4: 9000–9012
- 18 Chen Z, Jiang Q, Cheng F, et al. Sr- and Co-doped $\text{LaGaO}_{3-\delta}$ with high O_2 and H_2 yields in solar thermochemical water splitting. [J Mater Chem A](#), 2019, 7: 6099–6112
- 19 Imponenti L, Albrecht K J, Kharait R, et al. Redox cycles with doped calcium manganites for thermochemical energy storage to 1000°C. [Appl Energy](#), 2018, 230: 1–18
- 20 Mastronardo E, Qian X, Coronado J M, et al. Fe-doped CaMnO_3 for thermochemical heat storage application. [AIP Conf Proc](#), 2019, 2126: 210005
- 21 Babiniec S M, Coker E N, Miller J E, et al. Investigation of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}$) perovskite materials as thermochemical energy storage media. [Sol Energy](#), 2015, 118: 451–459
- 22 Goldyreva E I, Leonidov I A, Patrakeeve M V, et al. Thermodynamics of oxygen in $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. [J Solid State Electrochem](#), 2013, 17: 3185–3190

Investigation of Zr-doped CaMnO₃ perovskite solid solution for high-temperature solar thermochemical energy storage

JIN Fei^{1,2}, XU Chao¹, ZHANG HuaJing¹, XU BoWen¹ & LIAO ZhiRong¹

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

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

CaMnO₃ perovskite oxide, composed of earth-abundant and cost-effective elements, could store and release heat by the redox reactions over a wide range of temperatures and partial pressures of oxygen ($p(\text{O}_2)$). CaMnO₃ perovskite oxide has been regarded as a promising candidate for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants. However, CaMnO₃ perovskite oxide is partially decomposed during the high-temperature reduction process, resulting in the incomplete reoxidation of the material, which severely limits its thermochemical energy storage performance. Herein, Zr-doped CaMnO₃ has been proposed as a novel thermochemical energy storage material. Moreover, its phase structure, redox capability, energy storage performance, and solar spectral absorption properties have been thoroughly investigated through experimental and theoretical calculations. The results demonstrated that the CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃ perovskite solid solution could achieve a fully reversible redox cycle while effectively inhibiting decomposition during reduction. However, with the further increase in the Zr doping ratio, the produced side phases would significantly reduce the redox performance of the material. The thermochemical energy storage density of CaZr_{0.1}Mn_{0.9}O₃ could reach 390.6 ± 32.8 kJ/kg at 1000°C and $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ atm, and the effective doping of Zr could enhance the spectral absorption of CaMnO₃ in the near-infrared region. According to the calculation of density functional theory, the effective doping of Zr could enhance the B–O chemical bond strength of ABO₃ oxides, thus strengthening the structural stability and improving the thermochemical energy storage density. This study provides guidance for the development of perovskites for thermochemical energy storage.

thermochemical energy storage, solar energy, perovskite, redox, density functional theory

doi: [10.1360/SST-2022-0153](https://doi.org/10.1360/SST-2022-0153)