

不同太阳能热化学储能体系的研究进展

王新赫¹, 杜轩成², 魏进家^{1,2*}

1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049;

2. 西安交通大学化学工程与技术学院, 西安 710049

* 联系人, E-mail: jjwei@mail.xjtu.edu.cn

2017-04-12 收稿, 2017-05-27 修回, 2017-05-27 接受, 2017-08-14 网络版发表

高等学校博士学科点专项科研基金(20130201110043)资助

摘要 太阳能热发电技术是缓解能源危机改善生态环境的重要技术, 而储能系统是太阳能维持稳定和持续发电的关键. 本文从现有3种太阳能储热技术出发, 分析了热化学储能具有的高储能密度和可实现大规模远距离存储和运输的明显优势, 介绍了现有的5种热化学储能体系在反应机理、反应模型和反应器等方面的最新研究进展, 并对各个体系的优缺点进行了评述. 针对反应体系存在的问题, 提出了未来几种储能体系主要的研究方向是循环性能的提高、高性能催化剂的制备、高效反应器的设计制造以及传热传质与化学反应耦合模型等.

关键词 太阳能热发电, 高温储能, 热化学储能, 热性能

“十三五”是我国推进经济转型、能源革命、体制机制创新的重要时期, 也是太阳能产业升级的关键阶段, 我国太阳能产业迎来难得的发展机遇, 基本任务是产业升级、降低成本、扩大应用, 实现不依赖国家补贴的市场化自我持续发展, 成为实现2020年和2030年非化石能源分别占一次能源消费比重15%和20%目标的重要力量(内容来源: 国家能源局《太阳能发展“十三五”规划》). 由于太阳能具有间歇性、低密度和不稳定性、难以持续供应的缺点, 纯太阳能热发电的广泛应用目前仍有许多问题需要解决, 其中如何实现太阳能高效、大规模的储存, 保证太阳能一天持续供给是太阳能热发电技术的关键.

热储存或储热(heat storage)是将能量转化为在自然状态下比较稳定的能量存在形态的过程. 储热技术(TES)主要应用于3个方面: 在能源的生产和消费之间提供时间延迟和有效应用保障; 提供热惰性和热保护; 保障能源供应安全^[1]. 一个有效安全的储能系统对太阳能热发电来说是十分必要的.

1 现存主要的储能技术

太阳能热储存技术将阳光充沛时空下的热能储存到阳光不足的时空下备用, 以维持热发电系统的稳定性. 目前国内外研究的太阳能储能方法主要分为直接储存和间接储存两大类, 按照介质吸放热的方式又可以分为主动储能和被动储能系统^[2,3]. 直接储存是将太阳能热直接储存, 主要包括显热储存、相变储存; 间接储存是把太阳能先转化为其他形式的能量, 然后再储存, 主要包括热化学储存和机械能储存. 目前研究较多的为显热储能、潜热(相变)储能和热化学储能3种方式^[4], 这3种储能方式都要经过3个储能阶段: 吸热阶段、存储阶段、放热阶段^[5].

显热储能利用太阳能加热流体或固体媒介, 将能量以热能的形式储存到媒介中, 需要使用时再通过媒介放热. 因此显热储能总是伴随着储热媒介温度的升高和降低. 目前显热储能是最成熟的储能技术, 已经实现了商业应用, 如西班牙的PS10和PS20, 以及Andasol 1和2电站, 美国的Solar One也采用了显

引用格式: 王新赫, 杜轩成, 魏进家. 不同太阳能热化学储能体系的研究进展. 科学通报, 2017, 62: 3631–3642

Wang X H, Du X C, Wei J J. Research progress of different solar thermochemical energy storage systems (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3631–3642, doi: 10.1360/N972017-00398

热储能技术^[5]. 显热的储量可以通过下式来计算:

$$Q = mC_p\Delta T,$$

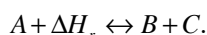
其中 m , C_p 分别表示储热材料质量和比热容, ΔT 表示储热过程的温升.

潜热储能(相变储能)利用太阳能加热相变材料(PCM), 在材料吸热阶段, 材料的相态发生变化, 太阳能储存在材料相变的潜热中; 在放热阶段, 材料转化为之前的相态, 并放出大量热量. 相比于显热储能, 潜热储能的能量密度要高一个数量级. 2004 年, 欧洲DISTOR项目就采用 NaNO_3 和 KNO_3 的混合熔盐为直接蒸汽发电槽式系统设计完善的相变储热系统^[6]. 潜热储存的热量可以通过下式来计算:

$$Q = mL,$$

其中, m 表示储热材料的质量, L 表示质量潜热.

热化学储能利用可逆反应进行能量的存储和释放, 反应通式:



热量通过吸热反应存储起来, 并通过可逆的放热反应释放. 在吸热阶段, 热能被反应物A吸收并转

化为产物B和C; 在放热阶段, B和C作为反应物混合, 反应生成A物质并放出大量热量以供利用(图1). 反应物和产物都可以在环境温度或工作温度下存储, 热化学储能的储能密度要比潜热储能高一个数量级. 热化学反应的储热量可以通过下式来计算.

$$Q = n_A\Delta H_r,$$

其中, n_A 表示反应物的物质的量, ΔH 表示反应焓.

三种储能方式的详细对比见表1:

通过对比, 可以发现太阳能热化学储能有以下明显优点: (1) 储能密度很高; (2) 正逆反应可以在高温(500~1000℃)下进行, 从而得到高品质的能量; (3) 热化学储能可在环境温度下可实现长期无热损; (4) 可以通过催化剂或产物分离等方式, 在常温下长期储存分解物, 并实现其远距离运输. 热化学储能为太阳能的高效转换、储存及传输提供了一种极有前途的方法, 使得太阳能能连续不断供应, 特别适用于发挥太阳能热发电的优点——作为调峰电站发电^[7].

鉴于以上明显优点, 太阳能热化学储能成为了当今研究的热点, 在太阳能中高温热利用领域具有

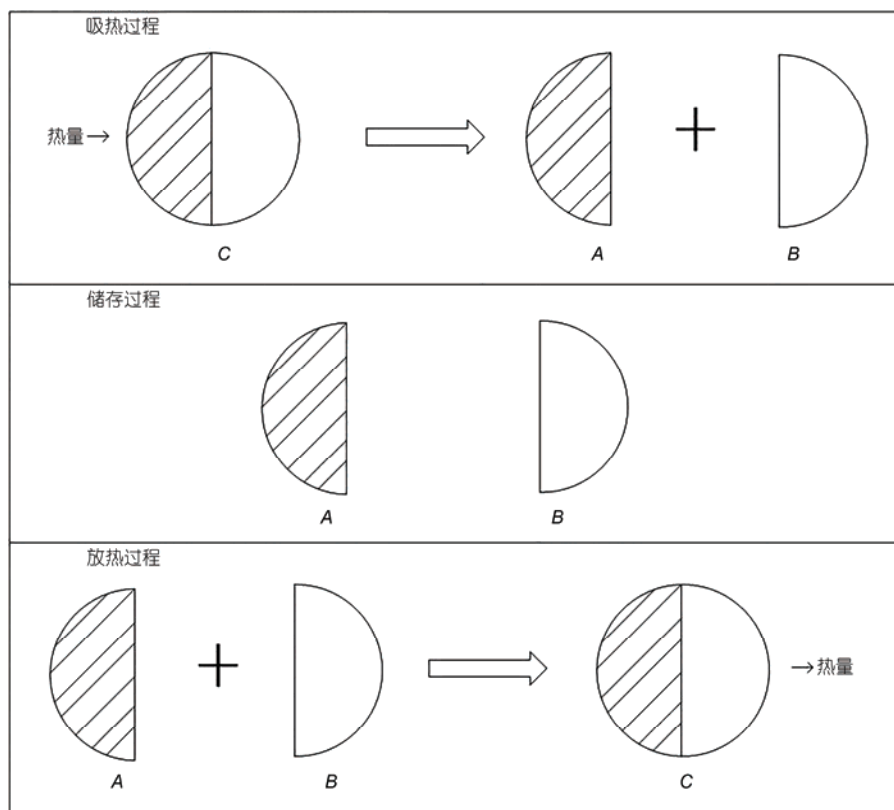


图1 热化学储能原理简图

Figure 1 Schematic diagram of thermochemical energy storage

表 1 三种储能方式的比较^[5]Table 1 Comparison of three kinds of heat storage^[5]

	显热储能	潜热储能	热化学储能
储能密度	低/ $0.02\sim 0.03\text{ kW h kg}^{-1}$	中/ $0.05\sim 0.1\text{ kW h kg}^{-1}$	高/ $0.5\sim 1\text{ kW h kg}^{-1}$
储能温度	吸热阶段温度	放热阶段温度	环境温度
储能周期	有限	有限	理论上无限长
运输	短距离	短距离	理论上无限长
现状	工业应用阶段	实验阶段	实验室阶段
技术复杂度	简单	中等	复杂

广阔的应用前景. 不同国家的研究者对其进行了不同方面、各种手段的研究和总结^[8~12], 取得了较为可喜的成果. 然而现阶段太阳能热化学储能仍然处于实验研究阶段, 主要是对反应热力学和反应器传热传质性能的理解, 今后的研究将主要向更大和更细两个方向发展, 主要是对太阳能热化学储能示范性系统的建设和对传热传质与化学反应机理更深入更细致的研究.

2 热化学储能系统的选择与分类

热化学储能以其独特的优越性受到了研究者的关注, 而选择合适的反应体系则是热化学储能系统的关键, 经过长期的研究, 一般认为一个好的热化学储能反应体系应该满足以下条件^[13]: (1) 高储能密度; (2) 较低的储热温度; (3) 较高的反应速率; (4) 合适的传热传质速率; (5) 容易控制——无毒副反应; (6) 廉价易得——降低初成本; (7) 热稳定性好——循环过程中无衰减.

在目前研究的众多反应体系中, 性能较好研究较多的反应体系主要有甲烷重整体系、金属氧化物体系、金属氢化物体系、氢氧化物体系、氨基热化学体系(图2). 相比而言, 碳酸盐的分解体系研究较少, 盐类水合物的分解体系也有研究, 但其反应温度很低, 不利于太阳能的中高温储能. 故本文按照上述5大反应体系的分类, 介绍太阳能热化学储能方向的最新研究进展.

3 热化学储能系统最新研究进展

3.1 甲烷重整体系

甲烷在自然界的分布很广, 是最简单的有机物, 也是含碳量最小(含氢量最大)的烃, 甲烷作为化工产

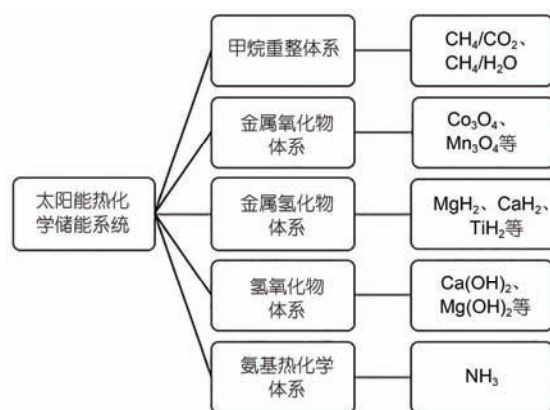
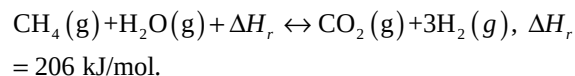
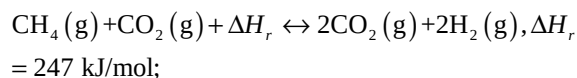


图 2 太阳能热化学储能系统分类及代表性反应物

Figure 2 Classification and representative reaction of solar thermochemical energy storage system

品的基础原料, 廉价易得, 甲烷的热化学重整反应是一种反应热很高的反应, 也是提高烃类化合物热值的基础反应. 甲烷的重整反应包括 CH_4/CO_2 的干态重整反应和 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 的蒸汽重整反应, 反应方程式如下:



CH_4/CO_2 干态重整反应能够将温室气体 CO_2 转化为热值更高的合成气, 且 CO_2 更有利于热化学管道的运输, 因此研究的重点多集中于 CH_4/CO_2 的干态重整反应.

CO_2/CH_4 催化重整反应条件为温度 $605\sim 905\text{ }^\circ\text{C}$, 反应压力为常压, 压力过高不利于化学反应向正反应方向移动, 并会导致催化剂积碳现象的发生, 严重时会使催化剂因积碳而失活. 研究发现, 大部分VIII金属可以催化甲烷重整反应, 目前应用较多的主要有铂族金属催化剂和镍铁钴催化剂, 催化剂通常负

载于氧化铝或氧化镁载体上,并使用泡沫金属等多孔介质作为基体^[14,15]。铁、钴、镍催化剂廉价易得,但是存在催化效率低易积炭失活的缺点;而铂族金属催化剂催化性能高,但造价昂贵,提高了系统的初投资。Solymosi等人^[16]研究了氧化铝载体上负载各种铂族金属催化剂时的催化性能,发现铂族金属催化性能排序如下: Ru>Pd>Rh>Pt>Ir。Sheu等人^[17]总结了前人的研究成果,提出了常见催化剂的催化性能排序: Ru≈Rh>Ir>Ni>Pt≈Pd。他同时指出,催化剂的性能受到制备工艺、载体、助剂、含量以及使用环境的影响很大,因此在不同学者的研究中,催化剂的性能差距往往比较大。由于Pt系催化剂存在着易被CO毒化的情况而导致稳定性降低,Chen等人^[18]研究了Pt-Ru催化剂的制备方法,并指出Ru的添加能够显著减小Pt催化剂CO毒化状况,提高Pt催化剂的催化性能。一般情况下,CH₄/CO₂重整反应发生在常压下,但是有技术经济分析表明,如果重整反应能够在较高的压力下进行,可以降低反应过程的能耗,为此,张丙模^[19]研究了加压条件下甲烷二氧化碳的重整反应,提出使用碳作为催化剂,并研发了一种高压催化重整反应器,完成了高压下重整反应的实现。日本新潟大学(Niigata University)的Gokon等人^[20,21]分别使用了金属泡沫和碳化硅泡沫作为催化剂骨架,使用太阳能模拟器做了一个小型实验,发现了金属泡沫吸收体有更高的催化稳定性以及可塑性,使得其可以避免机械应力以及热冲击。

CH₄/CO₂重整反应的热力学和动力学特性对反应转化率、催化剂的选取和反应器的设计有很大影响,研究者对此作了大量的研究工作。其中CAESAR是较早的高温太阳能甲烷重整反应的商业测试系统^[22,23],使用碟式聚光系统对太阳能聚光,加热重整反应器,验证了太阳能热化学储能系统的可行性。中国中山大学丁静课题组对甲烷二氧化碳重整反应有着较多的研究,陈源等人^[24]研究了固定床反应器内重整热化学储能过程,实验采用加热温度为650~800℃,流量为2~8 L/min,CH₄/CO₂摩尔比为1:1~1:3,发现随着反应物流速的增大,甲烷转化率逐渐降低,化学储能效率先增后减存在极大值,提高甲烷含量有利提高甲烷转化率,但会导致化学储能效率的降低。Lu等人^[25]对甲烷热化学重整反应进行了实验和数值模拟分析,实验部分采用单石英玻璃管,在800℃时,甲烷的转化率高达79.6%,化学储能效率

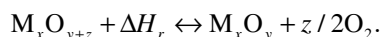
和总储能效率高于47%和70%,通过模拟验证结果的同时还发现增加催化床导热率、减小热损失系数可以增加总储能效率。Yu等人^[26]设计制造了一种碟式太阳能聚光器甲烷重整热化学储能系统,实现了甲烷转化率为74.8%,化学储能效率和总能量储存效率为19.7%和28.9%,催化床层的长度和DNI均存在一个最佳值,反应器结构可以依此进行优化。杜娟等人^[27]通过等体积浸渍法,实验制备了Pt-Ru/γ-Al₂O₃催化剂,采用内径为6 mm的石英管作为反应器,对该催化剂进行活性、稳定性测试,实验表明CH₄在800℃时的转化率为94.1%,CO/H₂比为1.03,在800℃下能连续运行500 h。Wang等人^[28~30]对甲烷二氧化碳热化学重整进行了数值模拟分析,使用FVM方法以及动力学模型、化学过程软件AP,研究了混合气体参数、催化床层参数对甲烷转化率和储能效率的影响。

甲烷重整反应器可以分为直接式反应系统和间接式反应系统,直接式反应系统太阳能吸热器即为反应器,混合器直接在吸热器内反应;间接式反应系统吸热器与反应器分离,需要传热流体将吸热的太阳能传递给反应气体。一般说来,直接式反应器效率高、节省能源但抗波动性差,间接式反应器反之。具体的反应器形式包括固定床(单管、多管、壳管式)、针状阵列反应器、流化床反应器以及无结构体积式反应器。杜鹃^[31]设计了一种壳管式催化重整反应器,并进行了数值模拟分析,详细研究了催化剂粒径、反应物流速对甲烷转化率的影响,并分析了管长、管直径、催化床高度、流速、压力、温度、原料摩尔分率、活化能对催化重整反应的影响。Berman等人^[32]将催化剂涂覆于氧化铝翅片上,设计了一种管状阵列反应器,甲烷转化率最高可达85%,反应器的化学和热学长期稳定性较好。Gokon等人^[33]设计了一种熔盐流化床反应器,使用FeO催化剂并与熔盐混合,混合气通入熔盐混合液中反应,探讨了流速对产物的影响。Klein等人^[34]设计了一种容积式空腔反应器,炭黑粒子和CH₄/CO₂混合气同时进入反应腔体,该反应器无催化剂,依靠炭黑粒子吸收的太阳光热驱动反应进行,这种反应器的工作温度很高,副产物多且能量效率偏低。

3.2 金属氧化物体系

金属氧化物体系使用多价金属氧化物,在高温下利用其与氧气发生的氧化还原反应的热效应吸放

热量,不同价态的金属氧化物相互转化,实现太阳能的存储和释放.反应的化学反应通式如下:



该反应体系的反应温度很高,还原反应开始温度在900~1300℃,氧化反应开始温度低于还原反应温度,从而导致热重曲线存在“热滞回线”现象^[35].由于反应的热效应很大且金属氧化物的密度高,该反应体系的储能密度很高.金属氧化物体系属于气固反应体系,具有易控制操作的优点,比较有前途的金属氧化物体系包括Co₃O₄/CoO, Mn₃O₄/MnO, Fe₂O₃/FeO, CuO/Cu₂O. 其中Co₃O₄/CoO以其超高的储能密度表现最为突出^[36,37],但是由于其毒性和价格,现一般研究Co₃O₄掺杂其他廉价金属氧化物参与化学反应的性能.

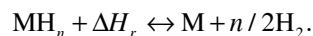
Block等人^[38]对金属氧化物及其混合物进行了综合性调研,发现对于纯金属氧化物,只有Co, Fe, Cu, Mn在温度、反应焓、循环稳定性、造价方面合适; Co/Fe和Cu/Co(865℃)二元金属氧化物系统有着很好的前景;在造价限制较高的地区,可以使用Mn(97%)+Cu(3%)二元结构,产物无害且廉价;对于更高温度的化学反应,Fe₂O₃/Fe₃O₄(1392℃)则具有更大的优势. Alonso等人^[39]使用了HSC Chemistry化工热力学商业软件研究CuO/Cu₂O以及Co₃O₄/CoO的氧化还原反应,发现CuO加强热后最终会转化为Cu,所以该种物质不能完全转化为Cu₂O,转化率在84%~93%,而Co₃O₄则能完全转换为CoO,反应条件改变不影响转化率. Zhang等人^[40]通过原位聚合法制备了不同原子比的Ba和Sr系钙钛矿结构,发现在Fe, Co, Mn 3种基体结构中,钴基钙钛矿结构最具前景, BaCoO₃在900℃纯氩气下具有超高的反应速率,在600℃, 20%含氧量下可以迅速发生氧化反应,具有很好的应用前景.值得指出的是,大多数金属氧化物的氧化反应起始温度低于还原反应温度,使得热重曲线的还原反应和氧化反应温度相差很多,在热重曲线上表现为“热滞回线”形状,这一点在锰氧化物上体现的尤为明显,还原反应和氧化反应的温度差超过了200℃,这将严重不利于反应器的稳定运行,导致诸多安全问题. Carrillo等人^[35,41]详细研究了金属氧化物的热滞现象,发现在锰氧化物中掺杂铁和铜元素,并调节铁和铜元素的比例可以调节反应的氧化还原过程温度,提高焓效率,每增加1%质量含量的铜和铁元素,温差下降10℃,并指出纯氧化物的反应温度比较固定,反

应速率也快于相应的混合氧化物,但热稳定和循环稳定性差,热滞现象明显,在Co氧化物中加入锰元素会降低反应热和吸放热比. Schrader等人^[42]对Co₃O₄/CoO为储能介质的空气布雷顿循环做了热力学分析,还原反应器的温度1050 K,氧化反应器压力30 bar,总效率达到了44%,发现焓损失最大的地方是太阳能反应器,证明了空气布雷顿循环可以配套使用热化学储能,并能达到很高的焓效率.

作为一种固气反应,金属氧化物的氧化还原反应多采用固定床反应器和流化床反应器,固定床反应器具有稳定可控、技术成熟等优点,流化床反应器则可以提供很高的质量流量,反应物之间具有大接触面积,从而实现高反应速率,也常见旋转炉反应器,其能够实现高质量流量,使反应物得到充分混合. Karagiannakis等人^[43]对3种不同材料构成的蜂窝状反应器的性能进行了研究,使用了纯氧化钴、氧化钴和氧化铝的混合物、商业堇青石包覆的氧化钴3种不同成分的反应物对该反应器做了多次循环实验,发现反应物成分和蜂窝的几何形状都非常重要,4种结构的转化率均在50%~60%,加Al₂O₃可以提高宏观结构稳定性和反应温度. Muthusamy等人^[44]对氧化锌水平和垂直反应器做了对比数值模拟研究,研究了反应粒径和重力的作用,证明了随着粒径的变大,反应转化率降低. Koepf等人^[45]设计了100 kW级旋转式氧化锌分解反应器,用于太阳能燃料转化,反应在腔体温度高于2000 K的温度下进行,连续运行了100 h,验证了氧化锌作为反应物的可行性.可以看出金属氧化物的反应温度很高,过高的反应温度和氧气的存储和制造是制约其发展的主要原因.

3.3 金属氢化物体系

在高温高压下,金属氢化物可以和碱金属等活泼金属进行化合反应,氢分子离析成氢离子与金属化合,释放大量热量,该反应也通常作为金属储氢反应.当外界有热量加给氢化物时,它就分解为相应金属单质并释放出氢气.反应通式如下:



该反应体系主要由一种高温储氢材料和一种低温储氢材料构成,反应器形式较为固定,主要包括一个蓄热反应器和一个低温反应器.高温储氢材料填充在蓄热反应器中,低温储氢材料填充在低温反应器中.太阳光照充足时,蓄热反应器中的高温储氢材

料受热分解,释放出高温高压的氢气进入低温反应器内,与低温储氢材料发生化合反应,氢气存储于低温储氢材料中.当需要使用热能时,使用低温热源加热低温储氢材料释放氢气,氢气通过管道进入蓄热反应器发生化合反应,释放大量的热量(图3).目前推荐的高温储氢材料有LiH, NaMgH₃, TiH₂, CaH₂等,反应温度在500~700℃.

Li氢化物体系是最早研究的氢化物储能系统, Caldwell等人^[46]为太阳能抛物线型聚光电站和卫星设计了Li基氢化物储能系统,意图使其长时间运行,但是Li材料的造价过高,使学者进而研究Mg基氢化物储能系统. Bogdanovic等人^[47]研究了储能温度在400~500℃下的Mg基储能系统,质量储能密度可以达到2160~2520 kJ/kg. Reiser等人^[48]探究了Mg-Fe, Mg-Ni, Mg-Co多元金属氢化物的储能性能,发现Mg-Fe混合氢化物在经济性和运行条件上最具前途. Sheppard等人^[49,50]对Na-Mg混合氢化物体系进行了研究,先后测试了NaMgH₂F和NaMgH₃的性能,反应温度在500~650℃, NaMgH₂F材料比NaMgH₃材料表现出了更好的稳定性和更高的运行温度,系统成本低,具有更高的焓效率. 在金属氢化物体系的计算模型方面, Aswin等人^[51]使用热力学第一和第二定律对金属氢化物反应体系选取进行了理论研究,指出反应的氢的物质的量 x 和氢气压力 p 以及氢气温度 T 存在函数关系,为以后金属氢化物体系的热力学计算指明了方法. Corgnalle等人^[52,53]评估了金属氢化物体系的特性,建立了焓效率和热经济性模型,发现原材料成本、热容量、反应焓是影响最大的因素,并根据美国能源部提出的标准包括造价、焓效率、运行温度和能量密度,选择了最合适的3种高温金属氢化物NaMgH₃, TiH₂和CaH₂, 指出Ti系金属氢化物造价高,而且要避免副产物的生成(其他形式的钛氢化物),钙基氢化物有一定潜力,但是其腐蚀性强,对反应容器的防腐

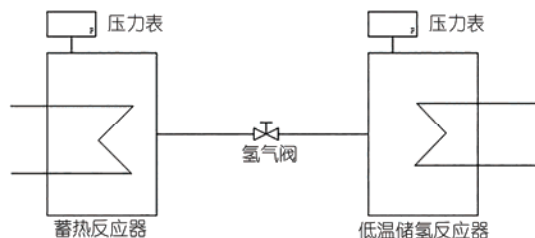


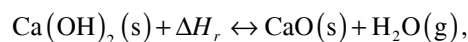
图3 金属氢化物反应器简图

Figure 3 Schematic of metal hydride reactors

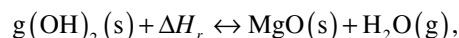
性能提出了要求. Selvam等人^[54]对Ti、镧系和稀土合金的氢化物的特性进行研究,指出氢化物的吸放热过程中的反应焓可以拟合为氢气储量的3次函数. 值得指出的是,金属氢化物体系氢的平衡压力很高,往往需要几十甚至一百个大气压,氢气的储存、储罐的制造是一个很大的问题.

3.4 氢氧化物体系

氢氧化物储能体系利用氢氧化物加热分解与水化合时的热效应进行能量的存储与释放, 已知的氢氧化物反应体系包括Ca(OH)₂/CaO, Mg(OH)₂/MgO, Ba(OH)₂/BaO, Sr(OH)₂/SrO等,其中以Ca(OH)₂/CaO, Mg(OH)₂/MgO研究较多,其反应方程式如下:



$$\Delta H_r = 104 \text{ kJ/mol};$$



$$\Delta H_r = 81 \text{ kJ/mol}.$$

该反应体系属于中温太阳能热化学反应以图4为例,氢氧化钙作为热化学储能材料,储能密度大,安全无毒,价格低廉,反应在大于520℃即可发生,对反应压力要求不敏感,常压下即可发生反应,放热反应加水即可发生,操作简单.但是,在空气下循环时,存在氧化钙碳酸化的问题,同时存在烧结现象以及腐蚀现象,导致其循环性能差,实用性需要进一步提高.

氢氧化物体系的反应特性和热动力学模型受到了学者的关注, Solé等人^[55]指出获得反应动力学模型是研究热化学储能体系最关键的一步,通过实验获得氢氧化钙反应的动力学参数,并对动力学参数进

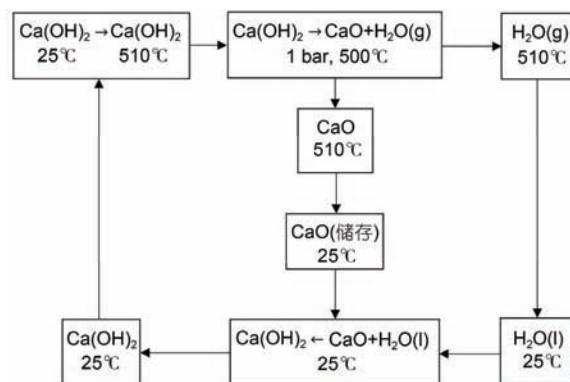


图4 氢氧化钙储能体系简图

Figure 4 Schematic of calcium hydroxide thermochemical energy storage system

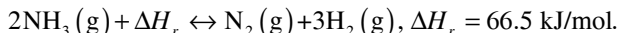
行分析,得到反应动力学模型.同时发现,在有水蒸气参加的可逆反应中,晶体的溶解度越低,越有利于反应的进行.龙新峰等人^[56]使用热分析技术研究了氢氧化钙在氮气中的热分解过程,通过热重曲线获得了氢氧化钙热分解反应的动力学参数,验证了氢氧化钙分解动力学模型为收缩圆柱体模型,得到了机理函数.由于纯氢氧化钙存在氧化钙碳酸化、烧结现象、腐蚀现象等问题,导致其循环性能差,研究者采用氢氧化钙掺混其他金属的方法适当调节其性能.Criado等人^[57]使用了TGA, XRD, SEM方法,对以硅酸钠为基体的CaO/Ca(OH)₂的机械性能进行了研究.实验发现,经过几百次循环之后氧化钙/硅酸钙材料的机械性能产生了严重衰减,同时提出了两种减缓机械强度降低的方法,一种是在纯净的CO₂流中加热氢氧化钙结构体,使氧化钙获得足以成长为氢氧化钙的空间,另一种是降低氧化钙的转化率,使的空间不完全被膨胀的氢氧化钙填满.Sakellariou等人^[58]制备了Ca/Al比不同的钙铝混合氧化物,Al的加入提高了多次循环的稳定性使氢氧化钙具有更低的比表面积,以及更密实的表面结构,钙铝比也存在最佳值,Ca/Al为81/19的反应物最具潜力.Yan等人^[59-61]使用Li、Mg掺杂氢氧化钙,并通过实验证明Mg掺杂氢氧化钙对其性能无明显影响,Li掺杂氢氧化钙可以使O-H键更易断裂,对放热反应无影响,但是可以提高吸热反应的速率并产生更多的热能,获得了纯氢氧化钙和Li掺杂氢氧化钙反应的动力学参数和控制方程.在计算方法和计算模型方面,Wang等人^[62]介绍了一种并行计算的有限元多物理过程模型,使用该方法计算了一个实际的CaO/Ca(OH)₂储能问题,充分发挥了并行运算高效率的优势,将原来的3D模型的7 d求解时间降为了1 h,为此类复杂问题的数值求解提供了一个思路.Chacartegui等人^[63]使用数学建模方法设计了一个利用CaO/CaCO₃封闭式循环储能的太阳能电站,利用数值模拟研究了它的运行特性,该电站整体效率可以超过45%,热效率可达40%~46%,焓效率可达43%~48%.

同样作为固气反应,金属氢氧化物多采用固定床反应器(稳定可控)和流化床反应器(高质量流量、高接触面积和反应速率),也常见旋转炉反应器(高质量流量、充分混合).Pardo等人^[64]用实验方法研究了一种Ca(OH)₂/CaO流化床反应器,为了得到稳定的流化状态必须在氢氧化钙粉中添加一定量的氧化铝流化

促进颗粒,得到了稳定的流化反应,1.93 kg的固体颗粒混合物在反应器中反应,脱水/水合反应分别发生在480℃/350℃,转化率可达90%/99%.Yan等人^[59-61]在研究Li掺杂氢氧化钙颗粒时使用了固定床反应器,同样收到了较好的实验效果,首次发现空气对固定床的放热反应影响很大,在反应前有必要抽真空,并建议提高水蒸气压力以提高反应的完成度.

3.5 氨基热化学体系

氨(Ammonia)是一种无色气体,有强烈的刺激气味,是制造硝酸、化肥、炸药的重要原料,也是许多食物和肥料的重要成分.氨也是所有药物直接或间接的组成.氨有很广泛的用途,同时它还具有腐蚀性等危险性质.由于氨有广泛的用途,氨是世界上产量最多的无机化合物之一,人类自1909年就开始利用该反应生产氨,合成氨工艺已经十分成熟.合成氨反应的化学方程式如下:



澳大利亚国立大学(Australian National University, ANU)于20世纪70年代开始对氨基太阳能热化学储能系统以及基于该系统的太阳能热发电进行研究,先后建成了1 kW, 20 m², 10 MW和500 m²的碟式太阳能热化学储能系统,Lovegrove等人^[65,66]完成了世界上首次碟式氨基热化学闭环储能系统.选取氨分解放热反应在20 MPa, 750℃下进行;合成放热反应在20 MPa, 475℃下反应.研究了焓分析、反应器模型、碟形抛物面集热器特性、系统模型、控制方法、热交换、经济分析等多方面影响因素,分解反应的热效率可以达到75%.动力循环采用水蒸气朗肯循环.反应气的合成放热可以产生高质量的过热蒸汽,足以驱动朗肯循环,证明了氨基热化学储能很合适太阳能热化学储能系统,同时验证了槽式系统氨基热化学储能的可行性.Michalsky等人^[67,68]则致力于太阳能常压氨合成技术,利用塔式太阳能系统,先后研究了铬金属和钼金属闭式循环制氨体系,实现了氨的大规模常压合成.近期氨基热化学储能的研究较少,氨基热化学储能方面的文献较少(包括ANU大学),反应的压力过高、氨的大规模储存是制约其发展的重要原因.

4 总结与展望

人类社会正面临着能源危机和环境污染世界性难题,尤其是作为发展中国家的中国,经济、资源、

环境之间的矛盾日益加深. 在经济发展新常态的大背景下, 为了适应供给侧结构性调整, 能源行业面临着深刻的变革, 改变能源结构、大力发展新能源迫在眉睫, 这为太阳能这一新型能源的发展带来了前所未有的机遇. 世界观察研究所报告预言, 太阳能将与计算机、信息工程共同成为21世纪的支柱产业. 太阳能热化学储能以其高能量密度、便捷的存储利用等优点, 必将在太阳能热发电、电站调峰、能量的回收利用与跨时空调配发挥重要作用.

目前太阳能热化学储能的研究还处于实验室阶段, 对反应体系的研究也多种多样. 对于甲烷体系等有催化剂参加的反应以及有固体参加的反应, 使用XRD、SEM法观察固体反应前后的表面结构是常用的方法; 对于单纯气体反应, 通过测量相应参数使用公式法计算转化率、热效率、焓效率和储能效率也是常用的方法; 对于固气反应, 常采用TG、DSC分析法分析失重峰、反应焓等. 总体上说, 对于热化学储能反应, 由于实验的局限性, 通常采用简化模型、合理假设, 与数值模拟结合, 更加详细地研究反应特性和传热特性. 总的来说, 今后的研究将主要向更大和更细两个方向发展, 主要是对太阳能热化学储能示范性系统的建设和对传热传质与化学反应机理更深入更细致的研究. 现将各种太阳能热化学储能体系的优缺点和可能的发展方向总结如下.

(1) 甲烷重整体系是一种很有前途的气气反应储能体系, 利用催化剂或载氧体研究重整反应制合成气也是当下的研究热点. 甲烷体系的反应温度偏高, 工业上尚无成熟的甲烷二氧化碳重整反应催化剂, 所以如何加强反应器内部的传热过程, 研究制作

高性能催化剂或载氧体是发展的关键. 目前鲜见甲烷体系的循环特性研究, 今后将重整反应与甲烷化反应结合形成储能循环也会成为一个研究方向.

(2) 金属氧化物体系的储能密度高, 铁、锰等金属氧化物廉价易得. 但是金属氧化物体系的反应温度是这几个体系中最高的, 如何维持高温反应条件, 设计高温反应器将是一个研究重点. 另外, 金属氧化物的还原反应和氧化反应的温差较大, 存在“热滞”现象, 这对于高效反应是不利的, 掺杂其他金属氧化物改善性能也是一个重要的研究方向.

(3) 金属氢化物体系储能密度高, 反应可逆性好, 但其反应速率较小, 需要较高的反应温度, 可以研究掺杂不同金属氢化物改善性能. 氨基热化学体系成熟, 作为气气反应没有副产物, 但是金属氢化物体系和氨基热化学体系均具有过高的氢气压力, 这是制约其发展的瓶颈, 研究廉价高效的反应器构造, 寻找合适的高温储氢材料, 解决氢气的大规模储存是二者研究的要点.

(4) 氢氧化物的分解反应属于中温太阳能热化学反应, 氢氧化钙作为热化学储能材料, 储能密度大, 安全无毒, 价格低廉, 反应在中温(520℃)即可发生, 对反应压力要求不敏感, 常压下即可发生反应, 放热反应加水即可发生, 操作简单. 但是, 在空气下循环时, 存在氧化钙碳酸化的问题, 同时存在烧结现象以及腐蚀现象, 导致其循环性能较差, 实用性需要进一步提高.

(5) 反应器内部的辐射特性、传热特性、传质特性研究较少, 传热传质与化学反应耦合作用机理将成为研究的重要方向.

参考文献

- 1 Zhang Y M. Solar Thermal Power Generation Technology (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2016. 157–161 [张耀明. 太阳能热发电技术. 北京: 化学工业出版社, 2016. 157–161]
- 2 Tian Y, Zhao C Y. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Appl Energy*, 2013, 104: 538–553
- 3 Kuravi S, Trahan J, Goswami D Y, et al. Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants. *Prog Energy Combust Sci*, 2013, 39: 285–319
- 4 Guo S, Yang Y, Li R, et al. Review of solar thermal power generation system (in Chinese). *Sol Energy*, 2015, 12: 46–49 [郭苏, 杨勇, 李荣. 太阳能热发电储热系统综述. 太阳能, 2015, 12: 46–49]
- 5 Pardo P, Deydier A, Anxionnaz-Minvielle Z, et al. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renew Sust Energy Rev*, 2014, 32: 591–610
- 6 Yang X P, Yang X X, Ding J, et al. Recent advances in the study of solar energy high-temperature heat power generation and accumulation technologies (in Chinese). *J Eng Thermal Energy Power*, 2011, 26: 1–6 [杨小平, 杨晓西, 丁静, 等. 太阳能高温热发电蓄热技术研究进展. 热能动力工程, 2011, 26: 1–6]

- 7 Wu J, Long X F. Research progress of solar thermochemical energy storage (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2014, 33: 3238–3245 [吴娟, 龙新峰. 太阳能热化学储能研究进展. *化工进展*, 2014, 33: 3238–3245]
- 8 Wang F, Ma L, Cheng Z, et al. Radiative heat transfer in solar thermochemical particle reactor: A comprehensive review. *Renew Sust Energy Rev*, 2017, 73: 935–949
- 9 Alonso E, Romero M. Review of experimental investigation on directly irradiated particles solar reactors. *Renew Sust Energy Rev*, 2015, 41: 53–67
- 10 Yadav D, Banerjee R. A review of solar thermochemical processes. *Renew Sust Energy Rev*, 2016, 54: 497–532
- 11 Edalatpour M, Aryana K, Kianifar A, et al. Solar stills: A review of the latest developments in numerical simulations. *Sol Energy*, 2016, 135: 897–922
- 12 Agraftiotis C, Roeb M, Sattler C. A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles. *Renew Sust Energy Rev*, 2015, 42: 254–285
- 13 Aydin D, Casey S P, Riffat S. The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renew Sust Energy Rev*, 2015, 41: 356–367
- 14 Sun F, Peng H, Ling X. Progress in medium to high temperature thermochemical energy storage technologies (in Chinese). *Energy Storage Sci Tech*, 2015, 4: 577–584 [孙峰, 彭浩, 凌祥. 中高温热化学反应储能研究进展. *储能科学与技术*, 2015, 4: 577–584]
- 15 Xie T, Yang B L. Advances of CO₂ reforming of methane based on the solar energy storage (in Chinese). *J Eng Thermal Energy Power*, 2016, 35: 1723–1732 [谢涛, 杨伯伦. 基于太阳能蓄热过程的甲烷二氧化碳重整研究进展. *化工进展*, 2016, 35: 1723–1732]
- 16 Solymosi F, Kutsan G, Erdoheily A. Catalytic reaction of CH₄ With CO₂ over alumina-supported Pt metals. *Catal Lett*, 1991, 11: 149–156
- 17 Sheu E J, Mokheimer E M, Ghoniem A F. A review of solar methane reforming systems. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 12929–12955
- 18 Chen Y, Tang Y W, Liu C P, et al. Room temperature preparation of carbon supported Pt-Ru catalysts. *J Power Sources*, 2006, 161: 470–473
- 19 Zhang B M. High temperature-pressure reactor and dry reforming methane over carbon catalyst under pressure (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010 [张丙模. 小型高温高压反应器及加压炭催化 CH₄/CO₂ 重整研究. 硕士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2010]
- 20 Gokon N, Osawa Y, Nakazawa D, et al. Kinetics of CO₂, reforming of methane by catalytically activated metallic foam absorber for solar receiver-reactors. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 1787–1800
- 21 Gokon N, Yamawaki Y, Nakazawa D, et al. Kinetics of methane reforming over Ru/Γ-Al₂O₃-catalyzed metallic foam at 650–900°C for solar receiver-absorbers. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 203–215
- 22 Buck R, Muir J F, Hogan R E. Carbon dioxide reforming of methane in a solar volumetric receiver/reactor: The caesar project. *Sol Energy Mater*, 1991, 24: 449–463
- 23 Skocypec R D, Hogan R E, Muir J F. Solar reforming of methane in a direct absorption catalytic reactor on a parabolic dish: II modeling and analysis. *Sol Energy*, 1994, 52: 479–490
- 24 Chen Y, Ding J, Lu J F, et al. Experimental study on methane reforming with carbon dioxide for thermochemical energy storage (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2014, 8: 1591–1594 [陈源, 丁静, 陆建峰, 等. 甲烷二氧化碳重整热化学储能实验研究. *工程热物理学报*, 2014, 8: 1591–1594]
- 25 Lu J, Chen Y, Ding J, et al. High temperature energy storage performances of methane reforming with carbon dioxide in a tubular packed reactor. *Appl Energy*, 2014, 61: 407–410
- 26 Yu T, Yuan Q, Lu J, et al. Thermochemical storage performances of methane reforming with carbon dioxide in tubular and semi-cavity reactors heated by a solar dish system. *Appl Energy*, 2015, 185: 1994–2004
- 27 Du J, Hong Y X, Yang X X, et al. Studies on experiment and numerical simulation for CO₂ reforming of CH₄ (in Chinese). *Acta Energ Sin*, 2015, 36: 2765–2771 [杜娟, 洪宇翔, 杨晓西, 等. 甲烷重整热化学储能实验及数值模拟研究. *太阳能学报*, 2015, 36: 2765–2771]
- 28 Wang F, Cheng Z, Tan J, et al. Energy storage efficiency analyses of CO₂, reforming of methane in metal foam solar thermochemical reactor. *Appl Therm Eng*, 2017, 111: 1091–1100
- 29 Wang F, Tan J, Jin H, et al. Thermochemical performance analysis of solar driven CO₂, methane reforming. *Energy*, 2015, 91: 645–654
- 30 Wang F, Guan Z, Tan J, et al. Unsteady state thermochemical performance analyses of solar driven steam methane reforming in porous medium reactor. *Sol Energy*, 2015, 122: 1180–1192
- 31 Du J. Catalytic reaction and transfer characteristics of chemical energy storage process by methane reforming (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Guangzhou: South China University of Technology, 2013 [杜娟. 甲烷重整热化学储能过程催化反应及传输特性. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2013]
- 32 Berman A, Karn R K, Epstein M. A new catalyst system for high-temperature solar reforming of methane. *Energy Fuels*, 2006, 20: 455–462

- 33 Gokon N, Oku Y, Kaneko H, et al. Methane reforming with CO₂ in molten salt using FeO catalyst. *Sol Energy*, 2002, 72: 243–250
- 34 Klein H H, Karni J, Rubin R. Dry methane reforming without a metal catalyst in a directly irradiated solar particle reactor. *J Sol Energy Eng*, 2009, 131: 021001
- 35 Carrillo A J, Serrano D P, Pizarro P, et al. Manganese oxide-based thermochemical energy storage: Modulating temperatures of redox cycles by Fe-Cu Co-doping. *J Energy Storage*, 2016, 5: 169–176
- 36 André L, Abanades S, Flamant G. Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage. *Renew Sust Energy Rev*, 2016, 64: 703–715
- 37 Prieto C, Cooper P, Fernández A I, et al. Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants. *Renew Sust Energy Rev*, 2016, 60: 909–929
- 38 Block T, Schmücker M. Metal oxides for thermochemical energy storage: A comparison of several metal oxide systems. *Sol Energy*, 2016, 126: 195–207
- 39 Alonso E, Gallo A, Pérezrábago C, et al. Thermodynamic study of CuO/Cu₂O and Co₃O₄/CoO redox pairs for solar energy thermochemical storage. In: *Proceedings of AIP Conference*. New York: AIP Publishing LLC, 2016. 1734: 050004
- 40 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
- 41 Carrillo A J, Moya J, Bayón A, et al. Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides versus mixed ones. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, 123: 47–57
- 42 Schrader A J, Muroyama A P, Loutzenhiser P G. Solar electricity via an air brayton cycle with an integrated two-step thermochemical cycle for heat storage based on Co₃O₄/CoO redox reactions: Thermodynamic analysis. *Sol Energy*, 2015, 118: 485–495
- 43 Karagiannakis G, Pagkoura C, Halevas E, et al. Cobalt/cobaltous oxide based honeycombs for thermochemical heat storage in future concentrated solar power installations: Multi-cyclic assessment and semi-quantitative heat effects estimations. *Sol Energy*, 2016, 133: 394–407
- 44 Muthusamy J P, Calvet N, Shamim T. Numerical investigation of a metal-oxide reduction reactor for thermochemical energy storage and solar fuel production. *Energy Procedia*, 2014, 61: 2054–2057
- 45 Koepf E, Villasmil W, Meier A, et al. Pilot-Scale solar reactor operation and characterization for fuel production via the Zn/ZnO thermochemical cycle. *Appl Energy*, 2016, 165: 1004–1023
- 46 Caldwell R, McDonald J, Pietsch A. Solar-energy receiver with lithium-hydride heat storage. *Sol Energy*, 1965, 9: 48–60
- 47 Bogdanovic B, Hofmann H, Neuy A, et al. Nidoped versus undoped mgemgh materials for high temperature heat or hydrogen storage. *J Alloys Compd*, 1999, 292: 57–71
- 48 Reiser A, Bogdanovic B, Schlichte K. The application of mgbased metal-hydrides as heat energy storage systems. *Int J Hydrogen Energy*, 2000, 25: 425–430
- 49 Sheppard D, Paskevicius M, Buckley C. Thermodynamics of hydrogen desorption from namgh3 and its application as a solar heat storage medium. *Chem Mater*, 2011, 23: 4298–4300
- 50 Sheppard D, Corgnale C, Hardy B, et al. Hydriding characteristics of namgh2f with preliminary technical and cost evaluation of magnesium-based metal hydride materials for concentrating solar power thermal storage. *Rsc Adv*, 2014, 51: 26552–26562
- 51 Aswin N, Dutta P, Murthy S S. Screening of metal hydride pairs for closed thermal energy storage systems. *Appl Therm Eng*, 2016, 109: 949–957
- 52 Corgnale C, Hardy B, Motyka T, et al. Metal hydride based thermal energy storage system requirements for high performance concentrating solar power plants. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 20217–20230
- 53 Corgnale C, Hardy B, Motyka T, et al. Screening analysis of metal hydride based thermal energy storage systems for concentrating solar power plants. *Renew Sust Energy Rev*, 2014, 38: 821–833
- 54 Selvam P K, Muthukumar P, Linder M, et al. Measurement of thermochemical properties of some metal hydrides-Titanium (Ti), Misch Metal (Mm) and Lanthanum (La) based alloys. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 5288–5301
- 55 Solé A, Fontanet X, Barreneche C, et al. Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage. *Sol Energy*, 2013, 97: 398–404
- 56 Long X F, Wu J. Thermal decomposition kinetics of thermochemical energy storage system Ca(OH)₂/CaO (in Chinese). *J South China Univ Tech*, 2014, 42: 75–81 [龙新峰, 吴娟. 热化学储能体系 Ca(OH)₂/CaO 的分解动力学. 华南理工大学学报, 2014, 42: 75–81]
- 57 Criado Y A, Alonso M, Abanades J C. Enhancement of a CaO/Ca(OH)₂ based material for thermochemical energy storage. *Sol Energy*, 2016, 135: 800–809
- 58 Sakellariou K G, Karagiannakis G, Criado Y A, et al. Calcium oxide based materials for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants. *Sol Energy*, 2015, 122: 215–230

- 59 Yan J, Zhao C Y. First-principle study of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical energy storage system by Li or Mg cation doping. *Chem Eng Sci*, 2014, 117: 293–300
- 60 Yan J, Zhao C Y. Thermodynamic and kinetic study of the dehydration process of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, thermochemical heat storage system with Li doping. *Chem Eng Sci*, 2015, 138: 86–92
- 61 Yan J, Zhao C Y. Experimental study of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a fixed-bed reactor for thermochemical heat storage. *Appl Energy*, 2016, 175: 277–284
- 62 Wang W, Kolditz O, Nagel T. Parallel finite element modelling of multi-physical processes in thermochemical energy storage devices. *Appl Energy*, 2016, 185: 1954–1964
- 63 Chacartegui R, Alovio A, Ortiz C, et al. Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO_2 power cycle. *Appl Energy*, 2016, 173: 589–605
- 64 Pardo P, Anxionnaz-Minvielle Z, Rougé S, et al. $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage. *Sol Energy*, 2014, 107: 605–616
- 65 Lovegrove K, Luzzi A, Soldiani I, et al. Developing ammonia based thermochemical energy storage for dish power plants. *Sol Energy*, 2004, 76: 331–337
- 66 Lovegrove K, Burgess G, Pye J. A new 500 m^2 paraboloidal dish solar concentrator. *Sol Energy*, 2011, 85: 620–626
- 67 Michalsky R, Pfromm P H. Chromium as reactant for solar thermochemical synthesis of ammonia from steam, nitrogen, and biomass at atmospheric pressure. *Sol Energy*, 2011, 85: 2642–2654
- 68 Michalsky R, Parman B J, Amanor-Boadu V, et al. Solar thermochemical production of ammonia from water, air and sunlight: Thermodynamic and economic analyses. *Energy*, 2012, 42: 251–260

Summary for “不同太阳能热化学储能体系的研究进展”

Research progress of different solar thermochemical energy storage systems

WANG XinHe¹, DU XuanCheng² & WEI JinJia^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

² School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

* Corresponding author, E-mail: jjwei@mail.xjtu.edu.cn

In recent years, traditional fossil fuels are constantly depleted, and the world is facing a serious energy crisis. Solar energy is a clean and abundant renewable energy resource which offers an option for solving the serious environmental problem caused by the consumption of the fossil energy. Among different forms of renewable energy, solar energy has also become an essential part of daily human life. Solar thermal power generation technology is regarded as one of the most potential power generation methods in the future. Solar thermal power generation technology is important to alleviate the energy crisis and to protect the ecological environment. Due to the intermittent of the solar energy, a conceivable way is to store it to provide the solar energy continuously. Thermal energy storage system is necessary for steady and continuous solar thermal power generation. In this paper, among the existing three kinds of solar thermal energy storage technology: sensible heat storage, latent heat storage system and thermochemical energy storage system, we analyzed the obvious advantages of thermochemical energy storage- high energy density and large scale storage and convenient remote transportation. The material or matrix chosen to act as solar thermochemical energy storage medium must meet the following criteria: high energy storage density, low charging temperature, higher rate of reaction, appropriate heat and mass transfer properties, easy to handle, low cost and thermal stability. According to these standards, we chose five suitable solar thermochemical energy storage systems, namely, methane reforming system, metal oxide system, metal hydride system, hydroxide system and amino thermochemical system. The latest research progress of the existing five kinds of thermochemical energy storage system were introduced on the reaction mechanism, reaction model and design of reactor by the numerical, experimental and technological study methods. Advantages and disadvantages of each system were analyzed. Based on the problems of reaction system, we put forward the main research directions of each thermochemical energy storage system. For methane reforming system, strengthening the heat transfer process in the reactor and the development of high performance catalysts or oxygen carriers are important. Furthermore, the combination of reforming reaction with methanation reaction to form energy storage cycle also need to develop. The problems of metal oxide system include too high temperature and high thermal hysteresis. Therefore, doped with other metal oxides may be a promising method. To improve the reaction rate of metal hydride system, the method of doping with other metal hydrides can also be carried out. The bottleneck of metal hydride system and the amino thermochemical system is too high hydrogen pressure, therefore the research on reactor structure for high efficient and low cost with large scale storage of hydrogen is necessary. The future research on hydroxide system should focus on the settlement of sintering and corrosion, so the particle design is important. In general, we pointed out that future research will mainly develop in two directions: greater scale and more detailed mechanism, specifically the construction of solar thermal energy storage demonstration system and a deeper and more detailed study of the mechanisms of heat and mass transfer coupling with chemical reaction.

concentrating solar power plants, high temperature energy storage, thermochemical energy storage, thermal performance

doi: 10.1360/N972017-00398