

文章编号: 1671-6612 (2025) 04-477-06

负载氯化钙复合吸附材料制备及吸附性能研究

任嘉诚 曹晓玲 周旭 吴浪

(西南交通大学机械工程学院 成都 610031)

【摘要】 提高热化学吸附式储能性能的关键是探寻高吸附量、高储热密度、高稳定性的吸附剂。研究了几种典型的多孔材料,以膨胀石墨(EG)、膨胀蛭石(EV)、活性氧化铝(AAO)以及轻质巴尔沙木(BBL)作为多孔基底,利用氯化钙作为吸附剂与多孔材料制备复合吸附材料。通过吸附实验得到了各多孔基底的避免液解的阈值含盐量,其中膨胀蛭石(EV-Ca)与膨胀石墨(EG-Ca)的阈值含盐量高,分别达到了 56.55%和 54.55%;同时测得 EV-Ca 的吸附量为 1.56g/g,为复合吸附材料的最高值;经过 25 次的循环吸/脱附实验,EG-Ca 由于其较差的机械强度,多次循环后不能维持原有形态,造成吸附衰减,其余材料均保持良好的稳定性能。

【关键词】 热化学储能; 储能材料; 储能密度; 多孔材料

中图分类号 TK512+.3 文献标志码 A

Preparation and Adsorption Properties of Calcium Chloride Composite Adsorption Materials

Ren Jiacheng Cao Xiaoling Zhou Xu Wu Lang

(School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031)

【Abstract】 The key to improving the performance of thermochemical adsorption energy storage is to explore adsorbents with high adsorption capacity, high heat storage density and high stability. In this paper, several typical porous materials were investigated, and expanded graphite (EG), expanded vermiculite (EV), activated alumina (AAO), and light balsa wood (BBL) were used as porous substrates, and calcium chloride was used as adsorbent to prepare composite adsorbents with porous materials. The threshold salt content of each porous substrate to avoid liquefaction was obtained by adsorption experiments, and the threshold salt content of expanded vermiculite (EV-Ca) and expanded graphite (EG-Ca) was high, reaching 56.55% and 54.55%, respectively. At the same time, the adsorption capacity of EV-Ca was measured to be 1.56g/g, which was the highest value of the composite adsorbent material. After 25 cycles of adsorption/desorption experiments, EV-Ca could not maintain its original shape after multiple cycles due to its poor mechanical strength, resulting in adsorption attenuation, while the rest of the materials maintained good stability performance.

【Keywords】 Thermochemical energy storage; Energy storage materials; Energy storage density; Porous materials

0 引言

太阳能是一种被普遍大众所接受的新能源,热能储存能够克服太阳能与供暖季节的不匹配,增加能源使用的灵活性,缓解能源的高峰需求以及有效利用可

用的太阳能。可用于建筑的热能储存分为三种形式:显热储热、潜热储热和热化学储热(TCES)^[1]。与潜热储热和显热储热技术相比,热化学储热因其储能密度大、效率高、存储过程中热损失接近零而更

基金项目:十四五国家重点研发计划(2022YFC3802704)

作者简介:任嘉诚(1999.12-),男,在读硕士研究生, E-mail: jacheng12@qq.com

通讯作者:曹晓玲(1984.08-),女,博士, E-mail: xlcao@swjtu.edu.cn

收稿日期:2025-02-27

具竞争力^[2,3]。热化学储热主要通过吸附剂实现对吸附物的物理吸附和化学吸附过程实现能量的输出,这通常是一个可逆过程,可以依靠太阳能集热器提供的热量驱动吸附剂吸热再生,从而实现能量的存储。

在建筑储能领域应用的 TCES 中,盐类水合物是最适合的吸附剂,一些材料具有低再生温度的特点(如 LiCl 、 CaCl_2),适合太阳能驱动反应,但盐类水合物的液解特性使得其直接作为吸附剂较为困难。因此 Aristov 等人^[4]首次提出了一种新的“具有开放孔隙的多孔基质中的吸湿盐”吸湿性材料。盐类水合物储存在多孔孔隙中彼此分隔开,从而增强了盐类水合物的质量和热传递,而这些小孔隙提供了大量的气体扩散路径。基于这一思路,越来越多的多孔材料+水合盐的复合吸附材料得到了开发。Lin 等^[5]详细总结了 CaCl_2 、 MgCl_2 、 LiCl 等氯化物和 MgSO_4 、 CuSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等硫酸盐以及其他水合盐材料的物理化学性质,为根据需求和设计目标选择合适的材料提供了参考。Zhang 等人^[6,20]测试了在临界吸附条件下复合材料的液解特性,并确定了防止膨胀蛭石/ LiCl 、膨胀蛭石/ CaCl_2 和活性氧化铝/ LiCl 复合材料出现溶液泄漏的临界盐浓度。Gareth 等^[7]利用浸渍法,将 4 种类型的沸石(Na-X 型、丝光沸石、 Na-Y 型、 H-Y 型)浸渍于质量分数为 5%~15%的 MgCl_2 溶液中,制备了一系列沸石- MgCl_2 复合吸附储热材料,并对材料进行 TG-DSC 分析,结果表明 Na-Y 型沸石和 H-Y 型沸石浸渍于质量分数 15%的 MgCl_2 溶液所获得的复合材料具有最高的吸附热,分别可达到 1173J/g 和 970J/g。随着多孔材料的发展,除了使用传统多孔材料以外,研究者采用了新型 MOF 材料作为多孔基底,Permyakova 等^[8]首次尝试使用 MOF 作为骨架材料用于制备季节储热用复合水合盐材料,但因为 MOF 因孔径较小(<2nm)会产生纳米限制效应,需要通过增大 MOF 的孔径来提高材料的性能,因此技术还尚不成熟。

综上所述,复合吸附剂中水合盐的含量直接影响了材料的吸附量和储热密度,提高水合盐含量有利于提升材料的储能密度,而由于多孔基底孔容积有限,水和盐反应过程中会造成溶液的泄露,导致吸附材料的循环吸附性能出现衰减,因此探寻多孔基底的阈值含盐量尤为重要。与此同时,复合吸附

剂的水合盐含量和吸附脱附反应条件共同影响了材料的水分交换量,进而影响到复合吸附剂的能量密度,探究高吸附量、高储能密度的复合吸附储能材料是关键研究路线之一。

氯化钙在吸附率、储热能力、湿热性能和循环能力方面被发现是一种有前途的候选材料。目前广泛商用的多孔材料:膨胀石墨(EG)、膨胀蛭石(EV)、活性氧化铝(AAO)以及巴尔沙木(BBL),这些材料有着优秀的孔隙,同时拥有出色的导热性能或机械强度。本文分别选用上述 4 种多孔材料与氯化钙配置新型复合吸附材料,并通过热物性测试和理论分析研究了不同含盐量吸附剂的微观结构、吸附动力学特性、循环特性和储热潜力。

1 复合吸附材料的制备

实验采用几种典型的多孔材料和氯化钙等材料制备复合吸附材料(Composite adsorption material, CAM)。制备膨胀石墨(EG)首先将适量可膨胀石墨置于 340℃ 的马弗炉中进行高温处理,得到膨胀石墨;膨胀蛭石选择中等颗粒直径为 4~8mm 的膨胀白蛭石(EV)作为多孔基底;活性氧化铝选择 5~8mm 的活性氧化铝球;巴尔沙木选择体积为 1cm³ 轻质木块。在配制复合吸附剂之前,首先将多孔材料用蒸馏水冲洗,控干水份,随后置于鼓风干燥箱内 150℃ 烘干 3 小时。

制备复合吸附材料均采用湿浸渍法,为了得到能够稳定吸附不液解泄露的复合吸附材料,首先配置一组质量分数为 10~40% (以 10% 为浓度梯度)的氯化钙溶液,分别将一定质量 m_1 的多孔基底浸渍在不同浓度的溶液中静置 48h,用滤网过滤掉多余的氯化钙溶液,随后置于鼓风干燥箱内 150℃ 干燥 3h。将以膨胀蛭石、膨胀石墨、活性氧化铝以及巴尔沙木为基底的复合吸附材料分别命名为 EV-Ca, EG-Ca, AAO-Ca, BBL-Ca。

2 阈值含盐量测试与微观结构表征

为了避免实际应用时发生的泄露问题,将各样品置于恒温恒湿箱中,设置极限温湿度 30℃, 80%RH,持续 3h 进行彻底的吸附,观察各样品完成吸附后的液解泄露现象,干燥后重复进行吸附实验。如图 1 所示,分别给出了不同浸渍浓度的四种复合吸附材料的吸附实验结果。可以看出以 40% 质

量分数的氯化钙溶液浸渍得到的复合吸附材料仅出现较为明显的溶液泄露现象, 而 10% 均未出现泄露现象。其中以 30% 质量分数的氯化钙溶液浸渍得到的 EG-Ca、EV-Ca 出现了轻微的泄露, 而同样条件下的 AAO-Ca、BBL-Ca 出现了明显的泄露现象。

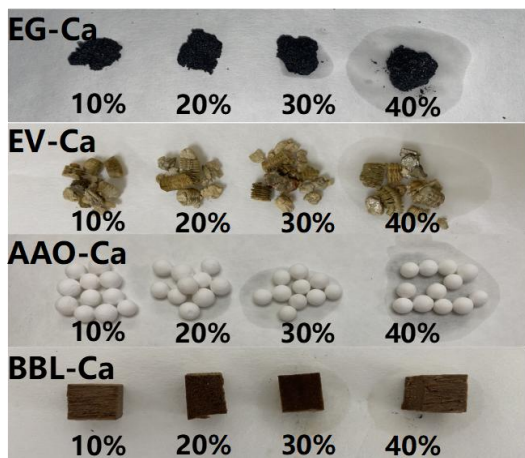


图 1 不同含盐量样品吸附泄露实验结果

Fig.1 Adsorption leakage test results of samples with different salt contents

根据实验结果, 得到了各多孔负载基底防止吸附过程中液解泄露的最佳含盐量, 如表 1 所示。得到膨胀蛭石负载氯化钙的阈值含盐量为 56.55%; 得到活性氧化铝负载氯化钙的阈值含盐量为 10.96%; 膨胀石墨负载氯化钙的阈值含盐量为 54.55%; 巴尔沙木负载氯化钙的阈值含盐量 52.7%。他们分别由 30%、20%、30% 和 20% 质量分数的氯化钙溶液浸渍得到, 在此含盐量下, 复合吸附材料均表现出稳定的吸附性能。

表 1 复合吸附材料含盐量

Table 1 Salt content of composite adsorbent material

样品	最终含盐量 (%)	浸渍氯化钙溶液质量分数
EV-Ca	56.55	30%
AAO-Ca	10.96	20%
EG-Ca	54.55	30%
BBL-Ca	52.7	20%

对四种多孔基底及复合吸附材料的微观表面结构进行观察, 其 SEM 图像如图 2 所示, 可以看出 4 种多孔基底均有着不同形式的孔隙结构。首先, EV 的孔隙结构呈现片层状, 在与吸附剂结合之后, CaCl_2 填充了层与层之间的沟壑孔隙并覆盖在表面; EG 孔隙结构呈现海绵状, 内部能够填充大量的吸附剂, 而浸渍后孔隙几乎被 CaCl_2 所填满;

BBL 内部具有密集的管状纤维孔隙, 能够负载大量的吸附剂, 从浸渍后 CaCl_2 附着在管状孔隙表面; AAO 的表面具有大量的圆形孔洞, 在负载 CaCl_2 之后, 其表面因 CaCl_2 的堆积而变得更加粗糙。可以看出, 4 种多孔基底在浸渍前后仍能保持原有的结构形状, 复合吸附材料的表面比未经处理的多孔基底表面粗糙得多, 这归因于基底表面广泛分布的 CaCl_2 , 以及局部聚集的 CaCl_2 被填充在孔隙中, 能够有效避免在吸水过程中 CaCl_2 溶液的泄露。

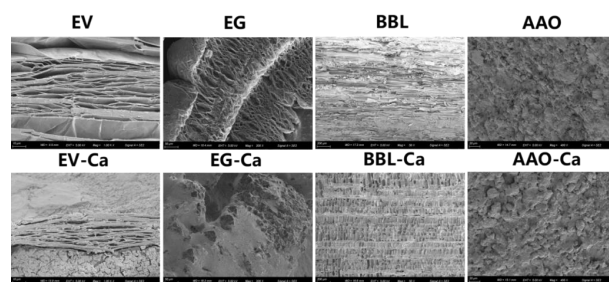


图 2 多孔基底的微观表面

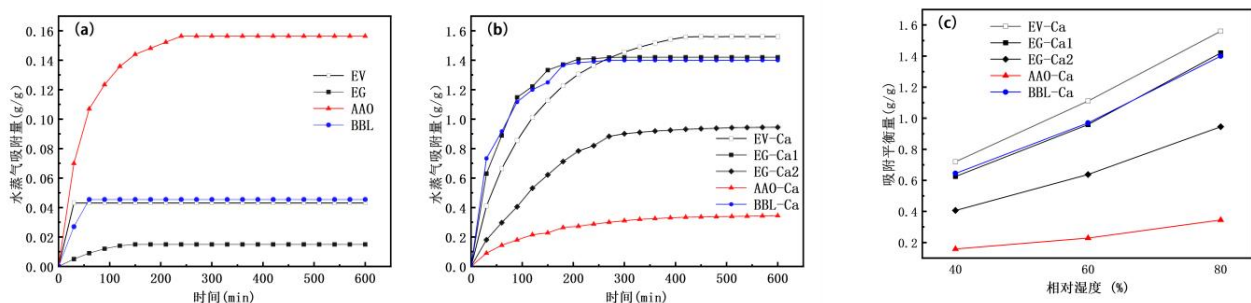
Fig.2 Microscopic surface of a porous substrate

3 复合吸附材料的吸附特性

吸附实验在恒温恒湿箱内进行, 首先测试样品在吸附环境温度设定为 20°C 、相对湿度为 80% 条件下的吸附性能; 后设置三个湿度工况分别为 40%、60%、80%, 对比低湿度到高湿度条件下不同样品的吸附增量。将充分干燥后的样品在恒温恒湿箱内测试不同工况后得到测试结果, 绘制出吸附动态曲线如图 3 所示。复合吸附材料的吸附过程主要分为三个阶段: 首先是膨胀蛭石自身的物理吸附, CaCl_2 的化学吸附, 以及形成 CaCl_2 溶液后的气-液吸附, 当形成的 CaCl_2 溶液的表面蒸气压与周围湿空气的水蒸气分压相等时, 达到吸附平衡。首先观察多孔材料的物理吸附, 图 3 (a) 给出了四种多孔材料的物理吸附动态曲线。在 20°C 、RH80% 的工况下, 物理吸附量最高的是活性氧化铝, 在吸附开始后的 3h 逐渐达到吸附平衡状态, 吸附量为 0.158g/g ; 而达到吸附平衡最快的是未经处理的膨胀蛭石样品, 样品在吸附实验开始后 20 分钟左右迅速达到了吸附平衡, 吸附量仅为 0.044g/g ; 而膨胀石墨由于其较差的亲水性能, 导致物理吸附水蒸气量几乎为 0。实验结果说明多孔材料自身并不具备吸附大量水蒸气的能力, 复合吸附材料整体的吸附量绝大部分是由水合盐承担。

图 3 (b) 给出了复合吸附材料样品在 20℃, RH80%条件下的吸附动态曲线, 由于膨胀石墨机械强度差而易引起样品分散, 将膨胀石墨制备的复合吸附材料用模具压实加强其机械强度作为对比实验, 命名为 EG-Ca2。实验结果表明, EV-Ca 的吸附性能最优, 约 7 小时后达到了吸附平衡量 1.560g/g, BBL-Ca 与 EG-Ca1 分别由于其较好的吸水性能和松散的结构快速达到了吸附平衡; 而作为对比组的 EG-Ca2 样品的吸附性能大打折扣, 仅为

0.945g/g, 原因是膨胀石墨松散的结构为水蒸气提供了更多的微通道, 进而增大了水蒸气的接触面积, 而压实样品虽增强了样品的机械强度, 同时大大削减了 EG-Ca 的吸附性能; AAO-Ca 的吸附量最低, 这与其多孔材料的容量小且孔隙小有着密切联系, 吸附量仅为 0.345g/g。由此可见更大的孔结构对于复合吸附材料的吸附能力至关重要, 它有利于水合盐的负载, 同时有利于水蒸气的流通接触, 而多孔材料本身的物理吸附能力影响微乎其微。



(a) 多孔基底物理吸附

(b) 20℃, RH80%样品吸附曲线

(c) 不同相对湿度条件下样品的吸附平衡量

图 3 吸附动力学性能曲线

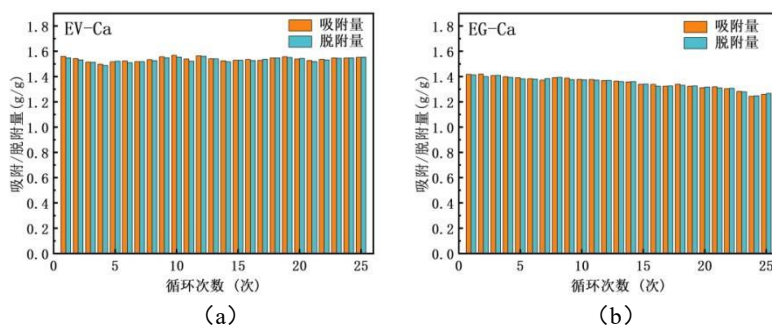
Fig.3 Adsorption kinetic performance curves

随着相对湿度的提高, 湿空气中水蒸气分压力也随之增大, 而 CaCl_2 溶液的表面蒸气压随着溶液浓度的增加而减小, 压差会引起 CaCl_2 溶液继续吸水形成更低浓度的 CaCl_2 溶液, 直至吸水反应完全完成。图 3 (c) 给出了样品在三组不同湿度工况下的吸附平衡量差异。在温度为 20℃ 条件下, 相对湿度 RH60% 工况下的吸附量比 RH40% 工况下提升了 50%, 相对湿度 80% 工况下的吸附量几乎是相对湿度 40% 工况下的两倍。表明随着空气相对湿度的增加, 吸附材料的吸附量均有一定程度的提升。

4 复合吸附材料的循环稳定性能研究

复合吸附材料需要经过多次的吸附放热、脱附储热, 可能导致材料的储热性能受到衰减, 因此需要对

复合吸附材料的长期循环性能进行测试。本节将干燥的复合吸附材料样品置于恒温恒湿箱内模拟吸附过程, 吸附温度 20℃、相对湿度 80%, 直至达到吸附平衡; 在鼓风干燥箱内模拟脱附过程, 脱附温度 140℃, 脱附时长 3h。在该实验条件下, 连续进行 25 次的吸附和脱附循环测试, 各样品的吸附量和脱水量如图 4 所示。可以看出在 25 次的循环测试下, 复合吸附材料样品 EV-Ca 的吸附量以及脱附量仅存在轻微的波动, 并没有明显的下降, 表明以膨胀蛭石为多孔基底制备的复合吸附材料能够进行多次的吸脱附循环; 于此同时, BBL-Ca 和 AAO-Ca 样品的吸附、脱附量也表现出稳定的吸附循环性能。而 EG-Ca 样品的吸脱附量曲线具有明显的下降趋势, 从多次循环后的样品的外观可以得出原因。



(a)

(b)

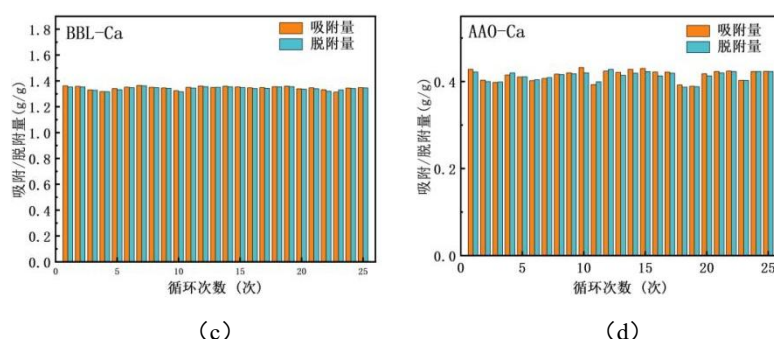


图 4 复合吸附材料的循环测试结果

Fig.4 Cyclic test results of composite adsorbent materials

如图 5 所示,给出了各复合吸附材料经历多次循环测试的样貌图。由于膨胀石墨的物理机械强度差,初始能够依靠与氯化钙混合轻微的粘性将其形成整体,而经过多次的吸脱附过程后,氯化钙溶液的流失导致复合材料难以维持形状。相比之下, EV-Ca、BBL-Ca、AAO-Ca 由于其优异的机械强度,在多次吸脱附过程后仍能保持原样,这表明复合材料具有良好的循环稳定性能。

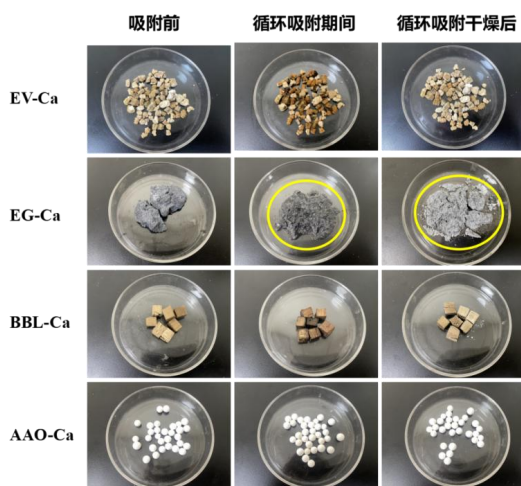


图 5 样品吸附前后外观样貌图

Fig.5 Sample appearance before and after adsorption

5 结论

利用目前应用广泛的几种多孔材料作为载体,以浸渍法负载氯化钙制备了复合吸附材料。考察了膨胀蛭石、膨胀石墨、巴尔沙木以及活性氧化铝负载氯化钙作为复合吸附材料的储热性能,确定了几种材料防止氯化钙液解的阈值含盐量,分析了结构稳定性能,对材料的吸附效果进行了观测;测试了材料的循环稳定性能,最后对其储热潜力进行了评估,其主要研究结论如下:

(1) 通过吸附水蒸气试验,得到了膨胀蛭石、膨胀石墨、巴尔沙木以及活性氧化铝负载氯化钙后避免液解的阈值含盐量,分别为 56.55%、54.55%、52.70%以及 10.96%,该阈值含盐量分别是以质量分数为 30%、30%、20%、20%的氯化钙溶液浸渍得到的,表明氯化钙与膨胀石墨能够负载更多的水和盐。

(2) 对复合吸附材料样品进行了吸附性能和脱附性能试验研究,结果表明,在 20℃、80%RH 的条件下,膨胀蛭石负载氯化钙 EV-Ca 具有最高的水蒸气吸附能力,达到了 1.56g/g。

(3) 循环吸、脱附实验结果表明,膨胀石墨负载氯化钙 EG-Ca 在经历多次的循环后,其吸附水蒸气能力产生衰减,原因主要是 EG-Ca 较低的机械强度特性导致氯化钙溶液的流失,限制了长期使用的能力;而 EV-Ca、BBL-Ca、AAO-Ca 凭借较强的机械强度,在经过 25 次循环测试后吸、脱附量均无衰减。

参考文献:

- [1] Kuznik F, Johannes K, Obrecht C, et al. A review on recent developments in physisorption thermal energy storage for building applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018,94(OCT.):576-586.
- [2] Tatsidjodoung P, Pierres N L, Luo L. A review of potential materials for thermal energy storage in building applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013,18(Feb.):327-349.
- [3] Laurie André, Stéphane Abanades. Recent Advances in Thermochemical Energy Storage via Solid-Gas Reversible Reactions at High Temperature[J]. Energies, 2020,13.
- [4] Yu I Aristov, G Restuccia, G Cacciola, et al. A family of

- new working materials for solid sorption air conditioning systems[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2002.
- [5] Lin J, Zhao Q, Huang H, et al. Applications of low-temperature thermochemical energy storage systems for salt hydrates based on material classification: A review[J]. *Solar Energy*, 2021,214(70):149-178.
- [6] Zhang Y N, Wang R Z, Zhao Y J, et al. Development and thermochemical characterizations of vermiculite/SrBr₂ composite sorbents for low-temperature heat storage[J]. *Energy*, 2016,115(pt.1):120-128.
- [7] GARETH T W, WHITING. Zeolite-MgCl₂ composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014.
- [8] Feng P Z X. Phase change in modified metal organic frameworks MIL-101(Cr): Mechanism on highly improved energy storage performance[J]. *Microporous and mesoporous materials: The official journal of the International Zeolite Association*, 2019,280.
- [9] Scapino L, Zondag H A, Van Bael J, et al. Energy density and storage capacity cost comparison of conceptual solid and liquid sorption seasonal heat storage systems for low-temperature space heating[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017,76 (SEP.): 1314- 1331.
- [10] Abedin A H, Rosen M A. Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons[J]. *Energy*, 2012,41(1):83-92.
- [11] Aydin D, Casey S P, Chen X, et al. Novel "open-sorption pipe" reactor for solar thermal energy storage[J]. *Energy Conversion & Management*, 2016,121(aug.):321-334.
- [12] Zettl B, Englmaier G, Steinmaurer G. Development of a revolving drum reactor for open-sorption heat storage processes[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014,70(1): 42- 49.
- [13] Englmaier G, Zettl B, Lager D. Characterisation of a Rotating Adsorber Designed for Thermochemical Heat Storage Processes[C]. *ISES EuroSun 2014 Conference*. Austria Solar Innovation Center (ASiC), Wels (Austria); Austria Solar Innovation Center (ASiC), Wels (Austria); Austrian Institute of Technology (AIT), Vienna (Austria), 2015.
- [14] Zettl B, Englmaier G, Somitsch W. An open sorption heat storage concept and materials for building heat supply[J]. *Energy Procedia*, 2015.
- [15] Zondag H, Kikkert B, Smeding S, et al. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system[J]. *Applied Energy*, 2013,109(sep.):360-365.
- [16] Liu H, Nagano K, Sugiyama D, et al. Honeycomb filters made from mesoporous composite material for an open sorption thermal energy storage system to store low-temperature industrial waste heat[J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2013,65(oct.):471-480.
- [17] Michel B, Mazet N, Mauran S, et al. Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed[J]. *Energy*, 2012,47(1):553-563.
- [18] Zhang Y N, Wang R Z, Li T X. Experimental investigation on an open sorption thermal storage system for space heating[J]. *Energy*, 2017,141:2421-2433.
- [19] Aydin D, Casey S P, Riffat S. The latest advancements on thermochemical heat storage systems[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015,41:356-367.
- [20] Zhang Y N, Wang R Z, Li T X, et al. Thermochemical Characterizations of Novel Vermiculite-LiCl Composite Sorbents for Low-Temperature Heat Storage[J]. *Energies*, 2016,9(10):854.
- [21] N'Tsoukpoe K E, Pierres N L, Luo L. Numerical dynamic simulation and analysis of a lithium bromide/water long-term solar heat storage system[J]. *Energy*, 2012,37(1):346-358.
- [22] Kim S T, Ryu J, Kato Y. Optimization of magnesium hydroxide composite material mixed with expanded graphite and calcium chloride for chemical heat pumps [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013,50(1):485-490.
- [23] Bao H, Ma Z, Roskilly A P. Integrated chemisorption cycles for ultra-low grade heat recovery and thermo-electric energy storage and exploitation[J]. *Applied Energy*, 2016,164:228-236.
- [24] Cabeza LF, Sole A, Barreneche C. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage. *Renew Energy*, 2017;110:3e39.