张生娣,曾金波,李翔,等.相变储能材料六水氯化钙的储热性能优化研究[J].盐湖研究,2023,31(2):19-24. Zhang S,Zeng J,Li X, et al. Calcium chloride hexahydrate phase change material with enhanced thermal performance for energy storage[J]. Journal of Salt Lake,2023,31(2):19-24. (in Chinese) DOI:10.12119/j.yhyi.202302003

相变储能材料六水氯化钙的储热性能优化研究

张生娣^{1,2,3},曾金波^{1,2},李 翔^{1,2},孙艳霞^{1,2},任秀峰^{1,2},

董生德^{1,2,3},祝绳龙^{1,2,3},海春喜^{1,2*},申 月^{1,2*}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海西宁 810008;

2.青海省盐湖资源化学重点实验室,青海 西宁 810008;

3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要:六水氯化钙(CaCl₂·6H₂O)的相变温度约为29℃,相变潜热约180.0~190.8 J/g,因其潜热高,成本低,无毒等优点 广泛应用于建筑材料中,但CaCl₂·6H₂O在实际应用中存在着储热性能差、衰减严重等缺点。通过差示扫描量热法(DSC)、 原子力显微镜(AFM)、X射线衍射法(XRD)对比了CaCl₂·6H₂O在改性前后的潜热性能、形貌及晶体结构差异。结果表明, 通过对CaCl₂·6H₂O的水含量进行精确调控,材料的相变潜热从158.6 J/g提升至194.8 J/g,潜热存储能力得到极大的提升。 关键词:相变储能材料;水合盐;六水氯化钙;步进稀释法;潜热存储能力

中图分类号:TB34 文献标志码:A 文章编号:1008-858X(2023)02-0019-06

目前,化石燃料的燃烧带来了严重的能源危机 和环境污染,从而导致了全球气候变化等一系列问 题。2020年9月,中国提出要力争在2030年之前实 现二氧化碳排放达峰,到2060年实现碳中和的目标, 这一决策充分体现了加快构建清洁低碳、安全高效 的能源体系的必要性^[1]。储热技术是一种合理利用 能源、解决能源供需矛盾、实现能源有效利用的途 径,在能源的转换与利用方面具有重要意义。

储热技术按照其反应方式分为化学反应热、显 热储热以及潜热储热^[2-3]。以相变储能材料(Phase Change Material, PCM)为工作介质的潜热储热技术 由于其储热量较大、温度恒定且易于操控等优点在 建筑领域、太阳能系统、冷却系统等方面都有广泛的 应用和研究^[4-5]。PCM按照材料的相变温度,也可以 分为低温(<100 °C)、中温(100 ~ 300 °C)和高温 (> 300 °C)相变材料^[2]。按照材料的组成,又可以分 为有机(石蜡、脂肪酸、酯类等)和无机(盐、金属和合金、水合盐)相变材料^[6]。与有机相变材料相比,典型的无机水合盐相变材料具有成本低、体积变化小、热导率高、适用于储能系统的温度范围宽等优点^[7-8];且水合盐是一种中低温相变材料,其相变过程意味着水合盐在加热过程中解吸结晶水并吸收热量,以及无机盐和水重组后在冷却过程中形成水合盐并释放热量。

常见的无机水合盐相变材料包括 CaCl₂·6H₂O、 MgCl₂·6H₂O、CH₃COONa·3H₂O 等^[9]。CaCl₂·6H₂O 因 其相变温度约为 29 °C,相变焓高达 180.0 ~ 190.8 J/g, 且成本低等优点非常适用于建筑领域和冬季采暖介 质^[10-12]。在盐湖资源的综合利用中,氨碱法生产纯 碱的过程中产生了大量的工业氯化钙,若利用氯化 钙资源制备 CaCl₂·6H₂O 相变材料,可使盐湖资源得 到有效合理的利用^[13-14]。

收稿日期:2021-11-19;修回日期:2022-01-09

基金项目:国家自然科学基金-柴达木盐湖化工科学研究联合基金(U1707603);中国科学院"西部之光"计划"西部青年学者"A类项目;青海省 重点研发转化计划项目(2020-GX-108)

作者简介:张生娣(1996-),女,硕士研究生,主要研究方向水合盐相变储能材料。Email:zhangshengdi@isl.ac.cn。

通讯作者:申 月(1986-),女,博士,副研究员,主要从事相变储能材料、二维纳米材料等的研究工作。Email: shenyue@isl.ac.cn;海春喜 (1986-),女,博士,研究员,主要从事无机非金属材料、电解质及隔离膜等的研究工作。Email: haicx@isl.ac.cn。

CaCl₂·6H₂O 过冷度大、相分离严重等缺点阻碍 了其进一步应用,为了解决这个问题,科研人员对 CaCl₂·6H₂O进行了广泛的研究。Jin等^[15]通过研究发 现,SrCl₂·6H₂O 和氧化石墨烯可作为二元成核剂有效 抑制 CaCl₂·6H₂O 的过冷现象。Li等^[16]发现, 羧甲基 纤维素作为增稠剂可改善CaCl₂·6H₂O 的相分离问 题。Tyagi等^[17]的实验表明, CaCl₂·6H₂O 在经过上千 次循环后仍然具有良好的热稳定性, 但初始熔化潜 热 仅有 125.4 J/g。Shen 等^[18]通过质量跟踪法对 MgCl₂·6H₂O 和 Mg(NO₃)₂·6H₂O 单一水合盐相变材料 的水含量进行蒸发或稀释, 可使材料的储热性能大 幅提升。

因此,本文以工业级CaCl₂·6H₂O为基础,利用传 统的重结晶法与质量跟踪法(包括步进蒸发法和步 进稀释法)相结合的方法,研究了工业级CaCl₂·6H₂O 的潜热储热能力,并将水含量优化后的CaCl₂·6H₂O 与工业级CaCl₂·6H₂O比较,考察了潜热储热的提升 效果。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂和设备

实验试剂:工业级六水氯化钙(CaCl₂·6H₂O)。

实验设备:采用差示扫描量热仪(DSC Q20,TA 公司)测试实验样品的相变温度和相变潜热。称取 3~8 mg测试样,密封在Al坩埚(Φ 5.4×2.6 mm)内, 测试温度范围设为-30~60 ℃,加热和冷却速率为 10 ℃/min,且在端点温度处恒温1 min,并在Ar气氛 保护下以 50 mL/min的流速测量。

原子力显微镜:采用原子力显微镜(Dimension ICON AFM, Nanoscope V controller,美国 Bruker公司) 对实验样品的形貌进行测试,成像模式选择 PF-Tapping。使用 SCM - PIT - V2 针尖(3 N/m, 75 kHz, Bruker)成像。实验操作于 16 ℃ 和相对湿度 (~20%)下。

X射线衍射分析仪:采用X射线衍射分析仪(D8 Discover,德国 Bruker公司)对实验样品的晶体结构进行表征,X射线源为铜靶(Cu K α),衍射角范围为 2 θ =10°~80°。

1.2 实验过程

CaCl,·6H,O的储热性能优化主要通过精确控制

CaCl₂·6H₂O水含量实现,而精确控制CaCl₂·6H₂O水 含量的目的就是使得体系中达到尽可能精确的理想 状态:"一个CaCl₂对应6个结晶水",从而保证体系在 相变温度(约29℃)处的相变潜热达到最大化。在加 热搅拌的过程中通过扫描差示量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)结合质量跟踪(步进蒸发 法或步进稀释法)来控制材料的水含量,实验过程如 图1所示。

步进蒸发法:通过加热使得体系熔融,并在液态 下搅拌使体系蒸发浓缩,从而除去体系中多余的水 分子。在此过程中,水分子的去除需要定量控制(*n* 值精确回归到6),因此需要利用天平的精确质量监 控和取样 DSC 监测来进行实时的监控。

步进稀释法:通过加热使得体系熔融,在液态下 搅拌并不断向体系补充水分,使体系稀释从而增加 缺少的水分子。在此过程中,水分子的添加需要定 量控制(n值精确回归到6),同样需要利用天平的精 确质量监控和取样DSC监测进行实时的监控。



Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

工业 CaCl₂·6H₂O 的重结晶的路径如 CaCl₂-H₂O 相图中所示(图2)。首先将工业 CaCl₂·6H₂O溶解于 去离子水中制成较稀的水溶液(如~36 wt.%),通过抽 滤去除不溶性杂质,再将溶液加热使其蒸发和浓缩 (图2,A \rightarrow B \rightarrow C),直至液相组成略小于 CaCl₂·6H₂O (50.68 wt.%)时,再将溶液冷却,使其结晶析出。由



图 2 CaCl₂-H₂O相图中表示的CaCl₂·6H₂O的重结晶路径
Fig. 2 Recrystallization route of CaCl₂·6H₂O, (marked with red arrows in the phase diagram of CaCl₂-H₂O)

于 CaCl₂·6H₂O 相变温度接近室温,可将溶液放入冰 箱或用冰水浴迅速冷却(图2,C→D)。

- 2 实验结果与讨论
- 2.1 CaCl₂·6H₂O的DSC分析

图 3 是工业级 CaCl₂·6H₂O 及重结晶 CaCl₂·6H₂O 的 DSC 曲线。结果表明,在工业 CaCl₂·6H₂O 的 DSC 曲线中,材料的相变温度为 28.43 °C,熔化焓仅有 158.6 J/g(图 3 a)。这是由于工业级 CaCl₂·6H₂O 中含 有不溶性杂质及少量的晶间卤水,使得储热性能不高。然而,对工业级 CaCl₂·6H₂O 进行重结晶后去除 不溶性杂质和多余晶间卤水,因此相对于工业级

CaCl₂·6H₂O而言,重结晶后的CaCl₂·6H₂O材料熔化 焓可提升至179.7 J/g(图3b)。

尽管工业 CaCl,·6H,O在经过重结晶法提纯后的 熔化焓有所提升,但由于该材料的相变温度接近室 温,在室温下长时间储存时材料容易吸水,从而导致 $- \uparrow CaCl, 对应的水分子数 n 大于6的情况, 即$ CaCl,·6H,O和晶间卤水共存,且晶间卤水中的CaCl, 浓度低于 50.68% (CaCl, ·6H, O 中的 CaCl, 浓度), 使得 体系的平均浓度也低于50.68%,该状态下的体系中 结晶水与非结晶水是共存的。反映在相图上则位于 "a+L"区域(固体CaCl,·6H,O和常温下的CaCl,饱和 溶液共存),此时体系中除CaCl,·6H,O以外还含有少 量的晶间卤水。因此,在该情况下,控制的水含量是 非结晶水。可通过加热使得体系熔融,并在液态下 搅拌使体系蒸发浓缩从而除去这部分的水分子。当 CaCl,·6H,O使用温度较高时,水分的过度蒸发会导 致液态的CaCl,·6H,O体系发生脱水,进而出现液态 体系中CaCl,浓度高于50.68%的情况,并不是精确的 只存在6个结晶水,而出现一个CaCl2对应的水分子 数n小于6的情况。此时体系降温、结晶后将会出现 CaCl, ·6H, O与CaCl, ·4H, O共存的情况, 反映在相图 上则位于"a+b"区域,水分的过度蒸发导致了 CaCl,·6H,0与CaCl,·4H,0共存,需要向体系补充水 分。因此,在该情况下,控制的水含量是结晶水。可 通过加热使得体系熔融,在液态下搅拌并不断向体 系补充水分使体系稀释从而增加这部分的水分子。

本文通过步进稀释法来精确控制CaCl₂·6H₂O的 水含量。在逐步稀释的过程中,依次采集样品进行



图 3 CaCl₂·6H₂O的DSC曲线(a)工业级(b)重结晶 Fig. 3 DSC curves of industrial (a) and recrystallized (b) CaCl₂·6H₂O

DSC测试。如图4所示,曲线a显示了两个吸热峰,分 别出现在29℃和48℃附近,这表明由于水分的过度 蒸发,出现了 $CaCl_3$ 对应的水分子数n小于6的情况, 导致材料中出现了 CaCl, ·4H,O(相变温度为 45 ℃)^[19]。随着溶液的逐渐稀释,曲线b中位于48 ℃ 的吸热峰逐渐向左移动,曲线c中出现一个尖锐的吸 热峰,此时CaCl₂对应的水分子数n恰好等于6。在这 一过程中, CaCl, · 6H, 0的熔化焓由 163.9 J/g 升高至 194.8 J/g,高于文献报道的190.8 J/g^[11]。而当溶液继 续稀释时(曲线 d→曲线 e),可以看出,材料在18 ℃ 附近已开始熔化,熔化温度远低于相变温度29℃,熔 化焓也开始逐渐变小。这是由于材料中过量的水使 活性物质CaCl₂·6H₂O含量减小造成的,这一过程中 CaCl, 对应的水分子数<math>n小于6。由此可知, CaCl,·6H,O材料的储热性能主要受水含量的影响, 当精确控制水含量后,熔化焓可达到最大值 $194.8 \text{ J/g}_{\circ}$

2.2 CaCl₂·6H₂O的形貌分析

图 5 是 CaCl₂·6H₂O 在逐渐稀释过程中的峰值力 轻敲原子力显微镜 (PeakForce tapping atomic force microscopy, PFT-AFM)图像。图 5 a~图 5 e 分别对应 CaCl₂·6H₂O 在稀释过程中的 DSC 曲线 a ~ e。可以发



图 4 CaCl₂·nH₂O 在逐步稀释过程中的 DSC 曲线 Fig. 4 Endothermic DSC curves of the CaCl₂·nH₂O samples during a gradual dilution process

现,随着 CaCl₂·6H₂O水含量的逐渐增多,CaCl₂·6H₂O 纳米晶体的大小并没有明显的变化,而 CaCl₂·6H₂O 的晶体高度呈现先增加后减小的趋势,整体高度稳 定在 600 nm~2.0 μm之间。尽管水分的过度蒸发导 致材料中 CaCl₂·6H₂O 与 CaCl₂·4H₂O 同时存在,但 AFM 成像只表征固体颗粒的表面形貌,而无法进行 化学分辨,因此表征 CaCl₂·6H₂O 或 CaCl₂·6H₂O 和 CaCl₂·4H₂O混合物的形貌时无明显变化。





2.3 CaCl₂·6H₂O的晶体结构分析

为了进一步证明水分的过度蒸发导致材料中 CaCl₂·6H₂O与CaCl₂·4H₂O同时存在,在这里对CaCl₂·6H₂O过度蒸发后的材料进行X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析(图6)。精修结果表明,过度蒸发后的CaCl₂·6H₂O中含有大部分的CaCl₂·6H₂O与少许的CaCl₂·4H₂O,这与DSC的测试结果一致。并且, 可靠度系数(Rwp)为14.13%(Rwp < 15%),结构精修 后的理论值与原XRD谱很好地吻合,表明该精修结 果是正确的。

图 7 为工业级、重结晶及水含量优化后的 CaCl₂·6H₂O的XRD图谱。通过比较CaCl₂·6H₂O水含 量优化前后的XRD结果发现,CaCl₂·6H₂O材料的所 有衍射峰均与标准卡片(PDF-#-26-1053)吻合良 好,且CaCl₂·6H₂O是六方晶系,空间群为P321,晶体



图 6 CaCl₂·6H₂O过度蒸发后的XRD图谱及精修结果 Fig. 6 Rietveld refinement XRD pattern of CaCl₂·6H₂O after excessive evaporation



图 7 工业级、重结晶和制备的CaCl₂·6H₂O的XRD图谱 Fig. 7 XRD patterns of industrial, recrystallized, and prepared CaCl₂·6H₂O



图 8 CaCl₂·6H₂O 晶体结构 Fig. 8 Cristal structure of CaCl₂·6H₂O

结构如图8所示。由XRD结果可知,CaCl₂·6H₂O的 衍射峰形状清晰、强度高,结晶过程中无其它形式的 氯化钙结晶水合盐形成,表明CaCl₂·6H₂O结晶度 良好。

3 讨 论

通过对CaCl₂·6H₂O的潜热、形貌及晶体结构进行分析,得出了以下结论。

1) 工业级 CaCl₂·6H₂O 的熔化焓仅有 158.6 J/g, 经重结晶法提纯后的熔化焓可提高至 179.7 J/g,但室 温存储时仍会大量吸水,而其经过水含量优化后, CaCl₂·6H₂O 的熔化焓高达 194.8 J/g,略高于文献报道 的最大潜热值 190.8 J/g;

2) 通过对 CaCl₂·6H₂O 在逐渐稀释过程中材料

的形貌进行成像,发现CaCl₂·6H₂O纳米晶体的高度 呈现先增加后减小的趋势,而形貌无明显变化;

3)由 XRD 的结果分析可知,工业级 CaCl₂·6H₂O 在经历重结晶、优化水含量后,并无其它形式的氯化 钙结晶水合盐产生。

参考文献:

- [1] 《中国能源》编辑部.为力争二氧化碳排放于2030年前达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和而奋斗![J].中国能源,2020,42(10):1.
- [2] Lin Y X, Alva G, Fang G Y. Review on thermal performances and applications of thermal energy storage systems with inorganic phase change materials[J]. Energy, 2018, 165: 685–708.
- [3] Li M, Mu B Y. Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review[J]. Appl. Energy, 2019, 242: 695-715.

- [4] 王会春.含六水氯化镁-六水硝酸镁共晶盐的复合相变材料 制备及其热特性[D].广州:华南理工大学,2017.
- [5] Khan Z, Khan Z, Ghafoor A. A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage system within the context of materials, thermal stability and compatibility[J]. Energy Convers. Manage., 2016, 115:132–158.
- [6] Beaupere N, Soupremanien U, Zalewski L. Nucleation triggering methods in supercooled phase change materials (PCM), a review [J]. Thermochim. Acta, 2018, 670:184–201.
- [7] Milian Y E, Gutierrez A, Grageda M, et al. A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties [J]. Renewable Sustainable Energy Rev., 2017, 73: 983–999.
- [8] 陶文,张毅,孔祥法,等.无机水合盐相变材料过冷度抑制方 法的研究进展[J].过程工程学报,2020,20(6):619-627.
- [9] 周园,李翔,海春喜,等.水合盐相变储能材料研究[J].盐湖 研究,2018,26(2):9-15,47.
- [10] Kumar N, Hirschey J, LaClair T J, et al. Review of stability and thermal conductivity enhancements for salt hydrates [J]. J. Energy Storage, 2019, 24:100794.
- [11] Wong-Pinto L S, Milian Y, Ushak S. Progress on use of nanoparticles in salt hydrates as phase change materials [J]. Renewable Sustainable Energy Rev., 2020, 122:109727.
- [12] 张新星,周园,李翔,等.六水氯化钙基无机水合盐相变储能

材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(1), 40-47.

- [13] 惠建斌,郑文婧,赵润东. 氨碱法制碱中 Ca/C/N 等元素零排放 新工艺探讨[J]. 纯碱工业, 2018, (5): 3-6.
- [14] 张润泽. 氨碱法纯碱生产中废液废渣的治理和综合利用[J]. 化工管理, 2015, (8):225.
- [15] Jin Z, Tian Y, Xu X, et al. Experimental investigation on graphene oxide/ SrCl₂·6H₂O modified CaCl₂·6H₂O and the resulting thermal performances[J]. Materials, 2018, 11 (9):1–10.
- Li G, Zhang B, Li X, et al. The preparation, characterization and modification of a new phase change material: CaCl₂·6H₂O-MgCl₂ ·6H₂O eutectic hydrate salt [J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2014, 126:51-55.
- [17] Tyagi V V, Buddhi D. Thermal cycle testing of calcium chloride hexahydrate as a possible PCM for latent heat storage[J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2008, 92 (8) :891–899.
- [18] Shen Y, Li X, Zhang S D, et al. Surface evolution of eutectic MgCl₂·6H₂O-Mg(NO₃)₂·6H₂O phase change materials for thermal energy storage monitored by scanning probe microscopy [J]. Appl. Surf. Sci., 2021, 565:150549.
- [19] Ushak S, Suarez M, S Veliz, et al. Characterization of calcium chloride tetrahydrate as a phase change material and thermodynamic analysis of the results [J]. Renewable Energy, 2016, 95: 213-224.

Calcium Chloride Hexahydrate Phase Change Material with Enhanced Thermal Performance for Energy Storage

ZHANG Sheng-di^{1,2,3}, ZENG Jin-bo^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, SUN Yan-xia^{1,2}, REN Xiu-feng^{1,2}, DONG Sheng-de^{1,2,3}, ZHU Sheng-long^{1,2,3}, HAI Chun-xi^{1,2*}, SHEN Yue^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,

Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Calcium chloride hexahydrate $(CaCl_2 \cdot 6H_2O)$ has a phase change temperature of approximately 29 °C and a phase change latent heat of about 180.0 – 190.8 J/g. It is widely used in building materials owing to the high latent heat, low cost and non-toxicity. However, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ has some disadvantages in practical applications, such as poor heat storage performances and serious degradation. Characterized by differential scanning calorimetry (DSC), atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD), the latent heat storage capacities, morphologies, and structures of $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ before and after modification were compared. The results show that the latent heat storage capacity has been improved significantly, from the initial value of 158.6 J/g to 194.8 J/g, through precise water control in $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Key words: Phase change materials; Hydrated salt; Calcium chloride hexahydrate; Step dilution method; Latent heat storage capacity