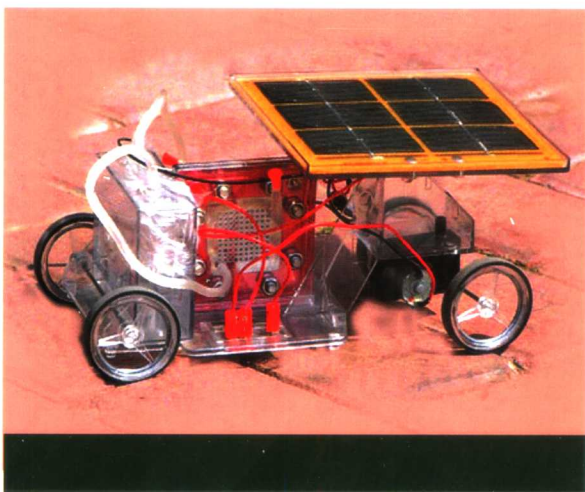


樊栓狮 梁德青 杨向阳 等编著

储能材料与amp;技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

储能材料与技术

樊栓狮 梁德青 杨向阳 等编著



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

储能材料与技术/樊栓狮, 梁德青, 杨向阳等编著. —北京:
化学工业出版社, 2004. 8
ISBN 7-5025-6070-X

I. 储… II. ①樊…②梁…③杨… III. ①储能-材料②能量
储存-技术 IV. TK02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 089133 号

储能材料与技术

樊栓狮 梁德青 杨向阳 等编著

责任编辑: 辛 田

责任校对: 陈 静 边 涛

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
中国纺织出版社印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 10 字数 267 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6070-X/TB·76

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

能源对于人类来说，永远是匮乏的。如何节约和利用有限的能源，是人类一直在研究的课题，近三十余年来一直受到国际能源界的广泛重视。储能是节能技术的重要手段之一，在日常生活和工业生产中日益发挥重要的作用。节能工作在我国已经引起广泛重视，近年来一些科研单位和高校在这方面做了不少工作，取得了显著成果。国家自然科学基金委员会一直将节能与储能列为重要支持方向；“十五”期间国家科技部将高效储能材料与技术列入“973”“863”计划。

中国科学院广州能源研究所自1983年开始研究储能技术以来，已完成中国科学院、广东省及国家自然科学基金等多个项目，有力地推动了我国储能技术和材料的基础及应用技术的发展。本书以作者承担的这些科研项目为基础，结合国内外研究现状，在介绍储能技术/材料概念的基础上，较为系统且严谨地论述了储能技术的基本原理，储能材料的基本特性，电能、热能、气体水合物、化学能等储存与应用技术，展望了储能技术的应用前景。

本书共分9章。第1章简要介绍了储能技术的应用背景，以及对提高能源效率、降低温室效应所做的贡献，并对储能技术发展的历史进行回顾，对未来研究热点和发展前景进行展望。第2章对电能、机械能、热能、化学能和水合物储能技术原理和技术特点进行了介绍。第3章对相变焓差、相平衡特性、相变过程等储能材料的基本特性进行了介绍；对气体水合物、水、冰、水合盐和高分子材料的特性进行了归纳和总结；最后介绍了储能材料的性能测试方法和技术，以及储能材料的遴选原则和性能对比。第4章分析了发展储能空调的效益和前景，简单介绍了空调蓄冷方式及其技术，着重介绍了冰蓄冷空调技术及其应用所涉及的系统设计、运行及控制策

略。第5章对电能储能技术及其应用进行了归纳和总结,包括抽水蓄能、超导储电、电容器储电、压缩空气储电等技术及应用。第6章介绍了热能储存技术及其应用,首先对热的传递和储存方式进行了分析,接着对蓄热技术在太阳能、电力和工业生产中的应用进行了介绍,最后介绍了蓄热(蓄热电锅炉)技术在我国北方冬季供暖系统的应用。第7章介绍气体水合物储能技术及其应用,包括水合物特性、相平衡、生成/分解动力学等,水合物储能方式及其技术,着重介绍了水合物储能空调所涉及的技术。第8章在简要介绍化学能及其转换的基础上,介绍化学能储存技术及其应用,对化学能与热能、电能转换进行了分析和总结,着重对化学能储热、燃料电池及其材料作叙述。第9章介绍储能技术的其他应用,如在日常生活、建筑节能和新能源技术开发、交通领域等应用。本书涉及了储能技术的主要研究与应用领域,鉴于储存原油和各种石油产品、液化石油气(LPG)、液化天然气(LNG)、煤等化石燃料技术已经相当成熟,本书没有收入,有兴趣的读者可以参考有关专著。

本书在编著过程中,既考虑知识的系统性而引用了文献相关工作,更对有关工作特别关注,在此对被引文献的作者表示感谢。我特别要对我的同事、研究生和合作者表示感谢,他们对本书的贡献是至关重要的。

本书是作者在储能领域多年研究的基础上,结合对研究生的教学讲义编写而成。本书由樊栓狮主编(第1、2、9章),梁德青(第7章),杨向阳(第3章),张玉珍(第5章),刘锋(第6章),陈晶贵(第4章),唐翠萍(第8章)等参与了编写,蔡静、魏艳红等完成了部分文字处理等工作,作者在此表示感谢。

由于水平有限,难免有疏漏和不足之处,恳请读者予以批评指正。

樊栓狮

2004年6月于广州新能源大楼

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 气候变化与能源效率	1
1.2 储能技术及其应用	2
1.2.1 什么是储能	2
1.2.2 什么是储能技术	2
1.2.3 能量储存方法	4
1.2.4 储能系统的评价指标	7
1.2.5 储能技术的应用	7
1.3 储能技术发展状况与展望	11
1.3.1 储能技术发展的历史	11
1.3.2 储能技术发展的前景	14
1.3.3 储能技术面临的挑战	15
1.3.4 需要研究的课题	15
参考文献	15
第 2 章 储能技术原理	17
2.1 能量转换原理	17
2.1.1 能量的基本转换过程	17
2.1.2 热力学基本定律	18
2.1.3 热力学第二定律	19
2.2 热机的原理	22
2.3 机械能储存技术	24
2.4 热能储存技术	27
2.5 化学能储存技术	34
2.6 电能储存技术	38
2.7 气体水合物储能技术	39
参考文献	42
第 3 章 储能材料的基本特性	45

3.1	相变的焓差 (ΔH)	45
3.2	相平衡特性	47
3.3	相变过程的特性	54
3.4	气体水合物的特性	56
3.5	水的特性	60
3.6	冰的特性	61
3.7	水合盐的特性	62
3.8	高分子储能材料的特性	63
3.9	储能材料的热物性及测定方法	65
3.10	储能材料的遴选原则	70
3.11	常用材料的储能特性对比	71
	参考文献	73
第4章	冰蓄冷空调技术及其应用	74
4.1	发展蓄冷空调的效益分析	74
4.1.1	社会效益	74
4.1.2	经济效益	76
4.2	空调蓄冷方式及其技术	77
4.2.1	水蓄冷	77
4.2.2	冰蓄冷	79
4.2.3	共晶盐蓄冷	85
4.3	空调蓄冷系统运行方式	85
4.3.1	水蓄冷系统	85
4.3.2	冰蓄冷系统	87
4.4	蓄冷空调系统设计方法	92
4.4.1	典型设计日空调冷负荷	92
4.4.2	蓄冰装置的形式选择	95
4.4.3	确定蓄冰系统的形式和运行策略	96
4.4.4	确定制冷主机和蓄冰装置的容量	97
4.4.5	选择其他配套设备	98
4.4.6	蓄冷空调工程实例简介	102
4.5	蓄冷空调发展	106
	参考文献	108

第 5 章 电能储存技术及应用	110
5.1 概述	110
5.2 抽水蓄能的应用	111
5.2.1 抽水蓄能电站的工作原理	111
5.2.2 抽水蓄能电站的类型	112
5.2.3 抽水蓄能电站的组成部分	114
5.2.4 抽水蓄能电站在电力系统中的作用	115
5.2.5 近年国内抽水蓄能电站发展状况	117
5.3 超导储能技术的应用	119
5.3.1 超导磁储能技术	119
5.3.2 超导磁悬浮飞轮储能技术	126
5.4 电容器储能技术的应用	131
5.4.1 电容器储能原理	131
5.4.2 箔式结构脉冲电容器	132
5.4.3 自愈式高能储能密度电容器	132
5.4.4 高能储能密度电容器的发展趋势	133
5.5 压缩空气储电技术的应用	135
5.5.1 压缩空气储电技术简介	135
5.5.2 利用压缩空气储存电能的原理	136
5.5.3 压缩空气储能技术的发展现状	137
参考文献	141
第 6 章 热能储存技术的应用	143
6.1 热的传递方式	144
6.2 热能储存方式	146
6.2.1 显热储存 (sensible heat storage)	146
6.2.2 潜热储能 (latent heat storage)	148
6.2.3 化学反应热储存 (chemical reaction heat storage)	149
6.3 蓄热技术的应用	149
6.3.1 太阳能热储存	149
6.3.2 电力调峰及电热余热储存	150
6.3.3 工业加热及热能储存	151
6.4 几种蓄热系统的实现方法	151
6.4.1 水蓄热	151

6.4.2	冰蓄热	152
6.4.3	蒸汽蓄热	154
6.4.4	相变材料蓄热	156
6.5	蓄热系统用于北方供暖	159
6.5.1	蓄热式电锅炉	159
6.5.2	推广应用蓄热式电锅炉的意义	161
6.5.3	蓄热式电锅炉的设计计算实例	162
	参考文献	167
第7章	气体水合物储能技术及其应用	168
7.1	概述	168
7.2	气体水合物的性质	169
7.2.1	气体水合物的定义	169
7.2.2	气体水合物的物理性质	169
7.3	气体水合物蓄冷现状	170
7.4	气体水合物蓄冷工质的选择	174
7.5	气体水合物相平衡	175
7.5.1	气体水合物相平衡实验	175
7.5.2	气体水合物相平衡理论	180
7.6	气体水合反应动力学	189
7.6.1	晶体成核理论	189
7.6.2	晶体生长动力学	192
7.6.3	气体水合物成核动力学条件	194
7.6.4	水合物生长的动力学条件	198
7.6.5	水合物结晶生长速度模型	199
7.6.6	水合物加速生长技术	204
7.7	气体水合物蓄冷系统应用	207
7.8	水合物蓄冷中试	216
7.8.1	气体水合物蓄冷过程及其生成形态	218
7.8.2	气体水合物蓄冷过程影响因素分析	220
7.8.3	添加剂 SDS 浓度对气体水合物蓄冷的影响	226
7.8.4	翅片换热器对气体水合物蓄冷的影响	226
7.8.5	对蓄冷过程水合物生长速度和水合率 (HPF) 的探讨	226
7.8.6	对内置蓄冷盘管换热过程的探讨	229

7.8.7 HCFC-141b 水合物蓄冷与冰蓄冷性能比较	230
参考文献	236
第8章 化学储能技术及其应用	242
8.1 化学能	242
8.2 化学能与热能的转换	244
8.2.1 化学反应热	244
8.2.2 化学能储热的应用	246
8.3 化学能与电能转换	250
8.3.1 制氢储能电站	250
8.3.2 化学电源	250
8.4 燃料电池	252
8.4.1 燃料电池的基本单元	253
8.4.2 燃料电池原理	254
8.4.3 燃料电池的电动势	255
8.4.4 燃料电池的效率	256
8.4.5 燃料电池的种类	257
8.4.6 燃料电池的应用示例	264
8.5 化学能与机械能转化	266
8.6 化学能储存太阳能	268
8.7 高分子换能材料	270
8.7.1 机械能转变为化学能	270
8.7.2 声能转变为化学能	271
8.7.3 电磁辐射能转变为化学能	271
参考文献	271
第9章 储能技术其他应用	273
9.1 储能技术在日常生活中的应用	273
9.1.1 储能厨具	273
9.1.2 储能节能冰箱	276
9.1.3 医疗用冷/热袋(箱)	279
9.1.4 相变蓄热电热水器	283
9.1.5 蓄冷棒和暖手袋	284
9.1.6 恒温取暖器	285

9.2 储能技术在交通运输中的应用	288
9.2.1 汽车动力储能	288
9.2.2 汽车蓄冷箱	289
9.2.3 新一代汽车冰箱	291
9.2.4 冷板冷藏车	291
9.2.5 野外多能冰箱	292
9.3 储能技术在新能源生产中的应用	292
9.4 储能技术在建筑节能中的应用	297
9.4.1 相变蓄能围护结构	298
9.4.2 相变蓄能应用于太阳能利用	301
9.4.3 储热供暖系统	302
9.4.4 蓄热天花板	303
9.5 太阳能储能温室	303
9.6 热电联产系统的储能	304
参考文献	305

第 1 章 绪 论

1.1 气候变化与能源效率

人类每年释放到地球的二氧化碳有 230 亿吨，它们直接影响到全球气候的变化^[1]。全球排放的二氧化碳中 95% 以上来自于化石能源的燃烧。煤、石油、天然气等化石燃料是当前人类使用的主要能源，因此节能、改变能源结构、开发新能源就成了人们的重要选择。

对于能源浪费严重、能源效率较低的国家，节能更为重要。比如我国，由于实施了有利的节能政策，1999 年，每一元钱产值消耗的能源比 1981 年下降了 60%，年均节能率接近 5%，能源效率从 25% 上升到 34%。18 年间全国节约的煤，相当于减排二氧化碳约 5.5 亿吨。但这个措施的潜力是有限的，在下一个 18 年里，我国节能就很难收到这样大的效果了。

开发利用新能源如太阳能、风能、地热能、潮汐能、波浪能、温差能、海流能、盐差能等，是人类应对气候变化的又一重要措施。但由于目前它们的利用成本太高，使用规模和范围受到很大限制，广泛使用还需时日。其中一个重要原因是这些不稳定能源需要先进的储存技术，才能稳定输出^[2,3]。

我们知道，能源是社会发展的原动力，人类的一切活动都离不开能源，社会向前发展是以能源消费为前提的，物质生活的舒适程度与能源消费直接相关，越舒适的生活就需要越多的能源来维持它，减少能源消费就意味着降低当前的生活水平。以社会进步为代价来对付气候变化是当代人不能接受的。

面对气候变化，除了采取相应措施减缓气候变暖的趋势外，我们还必须采取适应性或预防性措施。虽然利用天然气等清洁能源可

以减少排放，但应对气候变化的根本出路是新能源技术上的突破。只有当太阳能等新能源的生产成本大大降低，价格可以和煤、石油、天然气等化石能源有竞争优势时，温室气体排放引起的气候变化问题才能得到根本解决。

1.2 储能技术及其应用

1.2.1 什么是储能^[4-6]

储能 (energy storage)，又称蓄能，是指使能量转化为在自然条件下比较稳定的存在形态的过程。它包括自然的和人为的两类：自然的储能，如植物通过光合作用，把太阳辐射能转化为化学能储存起来；人为的储能，如旋紧机械钟表的发条，把机械功转化为势能储存起来。按照储存状态下能量的形态，可分为机械储能、化学储能、电磁储能（或蓄电）、风能储存、水能储存等。和热有关的能量储存，不管是把传递的热量储存起来，还是以物体内部能量的方式储存能量，都称为蓄热^[4-6]。

无论是在工业生产和日常生活中，能量储存常常是非常重要的。例如对电力工业而言，电力需求的最大特点是昼夜负荷变化很大，巨大的用电峰谷差使峰期电力紧张，谷期电力过剩。如我国东北电网最大峰谷差已达最大负荷的 37%，华北电网峰谷差更大，达 40%。如果能将谷期（深夜和周末）的电能储存起来供峰期使用，将大大改善电力供需矛盾，提高发电设备的利用率，节约投资^[7]。

1.2.2 什么是储能技术

在能源的开发、转换、运输和利用过程中，能量的供应和需求之间，往往存在着数量上、形态上和时间上的差异。为了弥补这些差异，有效地利用能源常采取储存和释放能量的人为过程或技术手段，称为储能技术。储能技术有如下广泛的用途。①防止能量品质的自动恶化。自然界一些不够稳定的能源，容易发生能量的变质和耗散，逐渐丧失其可转化性。如水自动由高处流向低处，风自动从高压吹向低压，地球接受的太阳能最终大部分转化为物体的内

能。在这些过程中，能量的品质不断恶化。采用储能技术，就可以把它们转换为自然条件下比较稳定的能源，避免能量自动变质造成的浪费。②改善能源转换过程的性能。自然界的另一些能源具有良好的储存性，在自然条件下不会以可观察到的速度发生能量的变质或耗散，但在转化利用过程中需要储能技术。例如矿物燃料和核燃料本身性质稳定，它们用于发电时，电能却是不易储存的能量。大型火电厂和核电站都要求以额定负荷运行，以维持较高的能源转换效率和良好的供电品质。但是用电量却总随时间变化，白天工作时间用电多，夜间和节假日用电少，出现了电力系统负荷的高峰和低谷。因此需要大容量、高效率的电能储存技术对电力系统进行调峰。③有时为了方便经济地使用能量，也要用到储能技术。例如，汽车在正常运行时向蓄电池充电，把电能转换为电能，向电动机供电驱动汽车发动机，成功地解决了发动机启动的难题。④为了降低污染、保护环境也需要储能技术。例如，氢作为未来能源备受重视，除了它有很高的能量密度和良好的储存性能外，它对环境造成的危害很低也是重要原因。综上所述，储能技术是合理、高效、清洁利用能源的重要手段，已广泛用于工农业生产、交通运输、航空航天乃至日常生活。储能技术中应用最广的是电能储存、太阳能储存和余热的储存。随着社会生产生活水平的提高和科学技术的进步储能技术将会得到更快地发展。

另外在新能源利用中，也需要发展储能技术。已知的不稳定能源利用方法中，如利用太阳能、海洋能、风能等发电，在能量输入与输出之间基本上仅设有能量转换装置，而存在于该领域中的最大问题是输入能量的不稳定性，使得转换效率、装置安全性、装置稳定性等诸多方面存在无法克服的先天性缺点。目前采用的稳定技术有加惯性轮的机械储能，有对蓄电池充电的化学储能，或者采用将发电装置与电网或柴油机联网运行，利用电网或柴油机的大容量来填补不稳定能源利用中的波动性。例如在太阳能利用中，由于太阳昼夜的变化和受天气、季节的影响，需要有一个储能系统（储热箱或蓄电池）来保证太阳能利用装置（光热水或光电）连续工作。

送方面也不太适宜。

因此，当我们分析判断在能源系统中能源的储存技术应以什么形式存在，应占有什么位置以及作为系统的性能如何时，首先有必要考虑下述情况：

- ① 能的输入、输出形态；
- ② 储能密度；
- ③ 储能时的能量损失程度；
- ④ 储能期限；
- ⑤ 能的输出和输入的难易程度；
- ⑥ 安全性；
- ⑦ 达到一定的输入、输出值所需的时间即响应性；
- ⑧ 耐久性；
- ⑨ 经济性。

那么，到底有哪些能量储存方法呢？如按能量的形态不同来分，则如表 1-2 所示。基于这些方法的储能系统的种类繁多、应用广泛。按照储存能量的形态可分为如下 4 类。①机械储能：以动能形式储存能量，如冲压机床所用的飞轮；以势能形式储能，如机械钟表的发条、压缩空气、水电站的蓄水库、汽锤等。②蓄热：以物质内能方式储存能量的属于蓄热，以任何方式储存热量的也属于蓄热。为叙述方便，把物质内能随温度升高而增大的部分称为显热，把相变的热效应称为潜热，把化学反应的热效应称为化学反应热，把溶液浓度变化的热效应称为溶解热或稀释热，利用固体和液体的显热来蓄热是已经进入实用阶段的、应用广泛的蓄热方式。例如可用于长期蓄热的地下水层、岩床以及水-岩石系、油-岩石系等，把夏季地面的热力存入地下，待冬季供暖使用。利用水蒸气的气液相变潜热的蒸汽蓄热器，利用石蜡、溶盐等固液相变时的溶解热、凝固热的蓄热器都是利用相变潜热。由于相变潜热比物质的比热容大，其储能密度也大，又由于相变在恒温下进行，可用此特点保持恒温。利用化学反应热蓄热是化学储能的一部分。利用溶液的浓度差可以蓄热和释放热量，例如硫酸的水溶液稀释时放热，为了浓缩

表 1-2 能量的形态类别及其储存和输送方法

能量的形态	储 存 法		输 送 法
机械能	动能 位能 弹性能 压力能	飞轮 扬水 弹簧 压缩空气	高压管道
热能	显热 潜热(熔化、蒸发)	显热储热 潜热储热(蒸汽储热器、水库)	热介质输送管道 热管
化学能	电化学能 化学能、物理化学能(溶解、稀释、混合、吸收等)	电池 化学储热、氢能、生物质、合成燃料、浓度差、温度差、化石燃料的储存	化学热管、管道、罐车、汽车等
电能	电能 磁能 电磁波(微波)	电容器 超导线圈	输电线 微波输电
辐射能	太阳光, 激光束		光纤维
原子能		铀、钚等	

必须采用加热再生, 把这两个过程结合起来, 形成能量逆向转换循环, 称为化学热泵。根据储存热量的温度范围, 可分为低温蓄热 ($<100^{\circ}\text{C}$), 中温蓄热 ($100\sim 250^{\circ}\text{C}$) 和高温蓄热 (250°C 以上)。低于环境温度时称为蓄冷。③化学储能: 在正向化学反应中吸收能量, 把能量储存在化学反应的产品中; 在逆向反应中则释放出能量。如蓄电池充电时把电能转换为化学能储存起来; 放电时把化学能转换为电能。电池和燃料电池也可归入一类。利用热化学反应可在吸热反应中把热转换成化学能储存起来, 在其逆反应中则把化学能转换成热释放出来。可用于储能的热化学反应很多, 实际应用时还必须考虑热源的溫度、反应热量、储能密度、操作难易等。以能量密度很大的物质作化学反应产品来储存能量的, 在化学储能中具有特殊重要意义, 有时称为物质储能。储能物质包括氢、甲烷、乙烷、丁烷等易燃气体, 酒精、合成汽油等液体, 能大量吸附氢气的合金等。④电磁储能: 把能量保存在电场、磁场或交变等电磁场