



高温固体颗粒储热材料的研究进展

邓一蕾^{1,2}, 宋国良^{1,2}

(¹中国科学院工程热物理研究所煤炭高效低碳利用全国重点实验室, 北京 100190; ²中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 固体颗粒储热因高稳定性和低成本在储热领域中展现出强大的应用潜力, 而储热材料是储热系统的核心, 其比热容、导热率等性能直接影响系统效率与应用前景。当前储热材料面临着与系统适配性差、成本与性能兼顾不佳等问题, 这是阻碍固体颗粒储热大规模工程化应用的因素之一。本文围绕当前能源领域对高效储热技术的迫切需求, 首先综述了国内外常用的固体颗粒储热材料、其基础性能参数及主要评价指标, 然后着重介绍了固体颗粒储热材料在电加热、烟气加热和蒸汽加热中的应用, 包括在这 3 个应用中对固体颗粒储热材料性能的差异化需求、当前常用的材料类型, 以及近年来国内外在各个温度范围内的应用案例, 应用中存在的问题、目前面临的挑战。随后分析了目前常用的材料优化改性方法, 主要介绍了成分改性和表面处理两种方法, 这两种方法均能根据实际需求有效弥补材料的性能短板。最后结合当前需求展望了储热材料的未来发展方向, 为固体颗粒储热材料的设计、性能优化与工程化应用提供全面且具有指导性的参考。

关键词: 固体颗粒储热材料; 电加热; 烟气加热; 蒸汽加热; 材料改性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0945

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1249-15

Advances in research on solid particle heat storage materials

DENG Yilei^{1,2}, SONG Guoliang^{1,2}

(¹State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Solid particle thermal storage exhibits great application potential in the thermal storage field due to its high stability and low cost. As the core of thermal storage systems, thermal storage material properties, such as specific heat capacity and thermal conductivity, directly affect system efficiency and application prospects. Currently, thermal storage materials face issues such as poor compatibility with systems and challenges balancing cost and performance, which hinder the large-scale engineering application of solid particle thermal storage. Focusing on the urgent demand for high-efficiency thermal storage technologies in the current energy sector, this paper first reviews commonly used solid particle thermal storage materials, domestic and abroad, along with their basic performance parameters and main evaluation indicators. Subsequently, it emphasizes the applications of these materials in electric heating, flue gas heating, and steam heating, including the

收稿日期: 2025-10-23; 修改稿日期: 2025-11-23。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项课题 (XDA29010100)。

第一作者: 邓一蕾 (2002—), 女, 硕士研究生, 研究方向为高温固体颗粒储热材料, E-mail: dengyilei@iet.cn; 通信作者: 宋国良, 研究员, 研究方向为循环流化床锅炉深度灵活调峰技术, E-mail: songgl@iet.cn。

引用本文: 邓一蕾, 宋国良. 高温固体颗粒储热材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1249-1263.

Citation: DENG Yilei, SONG Guoliang. Advances in research on solid particle heat storage materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1249-1263.

differentiated performance requirements for materials in three scenarios, commonly used material types, recent domestic and international application cases in various temperature ranges, and existing problems and ongoing challenges in applications. Subsequently, the paper analyzes commonly used material optimization and modification methods, mainly introducing component modification and surface treatment, both of which can effectively make up for the performance shortcomings of materials according to actual needs. Finally, combined with current demands, it outlines the future development directions of thermal storage materials, providing comprehensive guidance for the design, performance optimization, and engineering application of solid particle thermal storage materials.

Keywords: solid particle heat storage material; electric heating; flue gas heating; steam heating; material modification

目前,人类社会正在迅速发展,对能源的需求与日俱增。煤、石油、天然气等传统能源消耗不断增加,随之带来了碳排放量增加、环境污染等问题。为改善这些问题,各国都在大力开发和利用可再生能源。虽然如今太阳能、风能等清洁能源装机容量日益增长^[1],但其间歇性依旧阻碍着大规模发展,目前我国能源消费结构仍以煤炭、石油为主^[2-3]。

在此背景下,储能技术因为能够使能源生产和消耗解耦,被广泛认为是未来可持续能源供应链的基本支柱^[4],从而使能源系统在更广泛的应用中实现更高效的运行。蓄热作为储能的重要形式,可以有效解决可再生能源和工业余热回收利用过程中热能资源不连续、不稳定的问题^[5-7]。热能存储(TES)技术旨在存储来自热源的热量,以供后续使用。一般来说, TES可分为3种。显热储存(SHS)通过升高(或降低)固体或液体物料的温度来储存(或释放)热量;潜热储存(LHS)是将热量储存在介质中(或从介质中释放),介质在储热/放热过程中经历物理状态变化;热化学储存通过两种组分之间的吸热或放热的化学反应来储存/释放热量。这3种类型的TES涵盖了广泛的工作温度范围和储能容量^[8-11]。

热化学储热具有长期储存热损失小、能量密度高的优点^[12],但存在材料寿命短、循环稳定性差的问题。潜热储热具有能量密度高、相变过程温度近似恒定的优点^[13-14],但存在相变材料循环稳定性差和易泄漏等问题。与前两种储热方式相比,显热储热虽然存储容量较低但技术成熟、操作简单,是目前应用最广泛的储热方式之一,多年来已在生活和工业领域广泛使用,例如以热水和冰储存系统的形

式,或在聚光太阳能塔技术中使用热流体或熔盐,但其不适用于高温工业场景^[6]。相比之下,固体颗粒储热因储热温度范围广、不易腐蚀设备、材料成本低及良好的循环稳定性等特点,在工业余热回收、可再生能源发电、供暖等领域展现出强大的应用潜力^[15-17]。

目前实现固体颗粒的高效热储存仍面临诸多技术挑战,主要包括:①选择合适的加热方式,以适配可再生能源的波动性并提高转换效率;②选择颗粒种类,在与系统相适配的情况下,提高热量传递效率并降低成本。

本文聚焦高温固体颗粒储热材料,系统阐述了其主要评价指标、常用材料及性能参数。并基于储热与煤电耦合推动实现热电联产的背景,选择热源为电加热、烟气加热和蒸汽加热的3种应用场景,总结了固体颗粒在这3种应用场景下的性能要求、常用类型,以及近年来的应用案例和目前面临的挑战,还分析了目前用到的材料改性方法。最后对固体颗粒储热材料的发展方向进行展望,为高温固体颗粒储热材料的设计与应用提供参考,推动固体颗粒储热技术的规模化应用。

1 固体颗粒储热材料常用材料与评价指标

1.1 常用材料及基础性能

目前主要用于储热的固体材料及其主要性能见表1。

除了上述的几种常用的材料外,目前还有几种新型储热材料,王凯音等人^[26]研究了深色陶粒砂、棕色陶粒砂和黄色陶粒砂的储热性能,研究发现经

表 1 常见固体颗粒热性能
Table 1 Thermal properties of common solid particles

材料	工作温度/℃	导热系数/[W/(m·K)]	比热容[J/(kg·K)]	质量损失率/%	成本/(元/吨)	特点	
天然矿石	硅砂 ^[18-19]	≤1100	0.4~1.5	742~1175	>5	100~300	稳定，导热系数低
	石英砂 ^[18-19]	≤1100	0.2~2	800~1200	3~5	200~500	热稳定性较好，导热系数较低
	橄榄石 ^[20]	≤1200	8~10	700~1200	>5	300~800	热稳定性较好，热导率较低
人工材料	氧化铝 ^[18-19]	≤1800	4~30	790~1000	1~3	2000~5000	稳定
	Carbo HSP ^[21]	≤1200	2~6	700~1700	<1	6000~10000	综合性能较强，制备工艺复杂
	碳化硅 ^[19,22]	≤1600	30~110	700~1000	<1	7000~12000	热导率高
	氧化锆 ^[22]	≤2300	1.7~3	400~600	<1	18000~35000	稳定，导热系数较低
	石墨 ^[19,22]	≤2700	50~150	700~2100	3~5	4000~18000	导热系数高，易氧化
工业副产品	粉煤灰 ^[19,22]	≤1000	0.2~1.3	700~1000	>5	50~300	应用成熟，需考虑其腐蚀性
	钢渣 ^[23-25]	≤1200	0.5~5	600~975	3~5	100~1000	导热性能好，但成分复杂需要预处理优化

过 50 h、800℃ 高温热处理后 3 种颗粒颜色未发生明显变化，也没有团聚现象，3 种陶粒砂在 50~800℃ 的平均比热容值较为接近，其中黄色陶粒砂平均比热容略高于其它两种陶粒砂，为 1.0839 kJ/(kg·K)，3 种陶粒砂的平均比热容均高于碳化硅颗粒的平均比热容；棕色陶粒砂的蓄热密度最大，深色陶粒砂次之，黄色陶粒砂的蓄热密度最小，为 2936.3 kJ/m³。侯宗臣^[27]研究了作为储热材料的混凝土的性能，发现其导热系数为 1.296 W/(m·K)，在 400℃ 下的比热容值为 1.125 J/(g·K)。Han 等人^[28]研究了高炉渣、锅炉底渣和煤矸石作为高温固体颗粒储热材料的可行性，结果发现在 1000℃ 加热条件下 3 种材料均具有良好的热稳定性，在 50~590℃ 温度范围内，煤矸石、锅炉底渣、高炉渣的平均比热容分别为 1.127 kJ/(kg·K)、1.122 kJ/(kg·K)、1.061 kJ/(kg·K)，均具有良好的储热性能。

1.2 评价指标

1.2.1 比热容

Baumann 等人^[29]测定了石英砂和烧结铝土矿的比热容，结果显示两种材料的比热容在室温下约为 850 J/(kg·K)，在 600℃ 时为 1187 J/(kg·K) 和 1121 J/(kg·K)。Palacios 等人^[30]测定了黑色碳化硅、硅砂、氧化铁的比热容，结果发现对于初始材料(100℃)，碳化硅、氧化铁、硅砂的比热容分别为 1.3 J/(g·℃)、1.2 J/(g·℃)、0.9 J/(g·℃)；在 750℃ 下处理后，黑色碳化硅的比热容不变，氧化铁的比热

容降低；在 900℃ 下处理后，氧化铁的比热容不变，黑色碳化硅和硅砂的比热容提高。Diago 等人^[31]用差示扫描量热仪测量沙漠砂在 150~1100℃ 范围内的平均比热容，所有样品的平均比热容为 926.1 J/(kg·K)。Miguel 等人^[32]对 7 种位于不同位置的沙漠砂在 200~1000℃ 范围内的平均比热容进行测量，沙漠砂的比热容为 0.79~1.08 kJ/(kg·K)。Davenport 等人^[33]选择 5 种固体颗粒进行表征分析，结果表明，综合考虑成本和性能，硅砂是最佳材料，进一步分析发现在 300~1200℃ 范围内平均比热容为 1.1 J/(g·℃)。

比热容的微观本质是晶格振动的能量储存，在高温下，声子谱变化和非谐性效应导致比热容变化。比热容的大小与材料种类、材料物态、外界的温度和压强有关，可以采取掺杂高比热容材料的方法提高系统的比热容。然而，追求高比热容材料时需注意其与导热性能的潜在矛盾，引入复杂晶格结构或重原子往往会增强声子-声子散射^[34]，显著降低声子平均自由程，从而降低材料的导热系数。在材料设计时，需权衡比热容与导热系数，进行多目标协同优化。

1.2.2 有效导热系数

Kang 等人^[35]测定了砂子、石英、方石英、氧化铝、铝土矿、碳化硅和橄榄石的导热系数分别为 0.4 W/(m·K)、0.4 W/(m·K)、0.48 W/(m·K)、0.65 W/(m·K)、0.65 W/(m·K)、0.67 W/(m·K)、0.56 W/(m·K)。

($\text{m}\cdot\text{K}$)。Baumann 等人^[29]测定了石英、铝土矿和碳化硅的有效导热系数,结果表明, SiC 在所有测试材料中具有最高的导热性,它在室温下比石英高出约 95%,在 800℃ 下比石英高出 50%。Sang 等人^[36]采用热丝法测量了黑色碳化硅、绿色碳化硅、白刚玉、棕色刚玉、棕色陶粒砂、石榴石、河沙和沙漠砂的有效导热系数,结果发现黑色碳化硅和绿色碳化硅在不同温度下的有效导热系数相似,且高于其他颗粒,在 800℃ 时,有效导热系数分别为 0.684 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)和 0.692 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)。

对于颗粒堆积床,其有效导热系数主要由 4 部分构成:颗粒本体的晶格导热、颗粒-颗粒/颗粒-壁面间的接触热阻、颗粒间隙流体的导热和颗粒间的辐射传热。此外,颗粒堆积形成的多孔结构使得热流路径必须绕过孔隙,产生曲折效应,进一步降低了有效导热系数。为提高有效导热系数,需采取多策略并行的方案:在原子尺度通过元素掺杂或纳米结构调控声子输运;在颗粒尺度优化形貌或进行颗粒级配;在系统尺度采用适当压实或添加石墨、碳化硅等导热系数较高的材料^[37]。

1.2.3 热稳定性

Diago 等人^[31]使用与傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 相连的热重分析仪 (TGA) 监测硅砂加热过程中的质量损失,实验表明一些样品在高温下容易结块,因此它们作为传热流体介质的用途值得怀疑;此外,观察到颜色从浅色调到白色色调的变化。Diago 等人^[32]又对不同位置的沙漠砂进行热重分析发现,在第一个加热循环期间发生初始质量损失后,样品在 650~1000℃ 之间具有热稳定性。Kang 等人^[35]对碳化硅颗粒和方石英颗粒进行多次热 (800℃)-冷 (400℃) 循环,并进行了粒度分析,实验发现 SiC 发生了严重的团聚,随着循环次数的增加,形成大而硬的团块,但只要施加最轻微的压力就会立即分解。Lopez 等人^[38]开发了一种由城市焚烧垃圾炉粗磨底灰和废黏土制成的陶瓷材料,并对其热性能进行表征,结果发现在 700℃ 时出现质量损失,除此之外,热稳定性良好。Knott 等人^[39]将硅砂、氧化铝、橄榄石颗粒加热至 25℃ 和 600~1000℃,结果表明,只有硅砂样品的尺寸在加热后与原始颗粒的尺寸有显著差异,氧化铝、橄榄石和硅砂在加热后才会表现出不同反应,但并未发现明显的磨损或烧结现象。

热稳定性不仅与材料的结构、纯度、外界温度和压强、环境成分有关,更深层次上受到高温烧结行为的制约。在高温下,颗粒接触点处的原子或离子因具有较高的表面能,会通过表面扩散、晶界扩散或体扩散等方式向颈部区域迁移,导致颈部长大和接触面积增加,这一过程伴随晶界迁移与晶粒粗化,最终使多个小颗粒融合成一个大颗粒,降低体系总表面能,加剧了颗粒间的黏附与团聚。另外,过快的升温会加剧颗粒内部与表面的温度梯度,导致不均匀的烧结应力,甚至产生微裂纹。而热循环次数的增加会加速晶界滑移和缺陷增殖,使团聚在更低的温度或更少的循环次数下发生^[40]。因此,提高热稳定性需从抑制扩散入手,如优化材料结构引入高熔点、低扩散系数的颗粒或采用表面包覆隔离颗粒的方法。

1.2.4 耐磨损性

Zhang 等人^[41]认为评估磨损在流化床系统中非常重要,在流化床中对硅砂、碳化硅进行了磨损实验,结果表明风速越高,磨损越严重;较粗的颗粒比较细的同类颗粒更不易磨损。Chung 等人^[42]研究了一种涂覆黑色尖晶石氧化物纳米颗粒的石英砂,将其在空气中 800℃ 下等温热处理 100 h 后与钎稳定氧化锆研磨球进行 24 h 的球磨,结果显示涂层未发现脱落且颗粒性能保持较好。吴金钟^[43]将涂覆铁黑的莫来石放入无钢珠的球磨机中,分别在 500 r/min、700 r/min 和 900 r/min 下工作 2 h、6 h 和 10 h,结果表明磨损实验后表面碎屑增多、无软团聚产生,只有在 900 r/min 转速下磨损 10 h 后发生明显的质量损失,达到 8.244%,涂层厚度损失 27%。刘建峰^[44]对 9 种廉价易得的固体颗粒进行磨损实验以研究固体颗粒的磨损性,结果发现热处理和热循环后,氧化铝和黑碳化硅的抗磨损性有所提升,石英砂和黑砂石结果相反。增加磨损实验的时长,黑砂石和黑碳化硅粒径变小,其他颗粒粒径随磨损时长增加基本不变。

在流化床中,颗粒的磨损可能由多种机制引起,包括机械应力、动应力、热应力、化学应力^[41]。材料的耐磨损性与材料本身结构、表面状态和环境条件有关,为了提高材料的耐磨损性,常常采用涂覆涂层、表面改性的方法。

Kang 等人^[39]提出了一种评估模型,该模型结合了层次分析法和灰色关联-TOPSIS 法,并将其扩

展为根据定量指数对拟议选择的相对排名。在该模型中，颗粒选择基于 5 个方面：热物理性质、热机械性质、抗磨损性、健康安全和环境方面以及经济性。同时应当注意候选颗粒材料的选择取决于所采用的颗粒接收器，并且颗粒大小受到所采用系统的限制。整个评估的系统层次如图 1 所示。

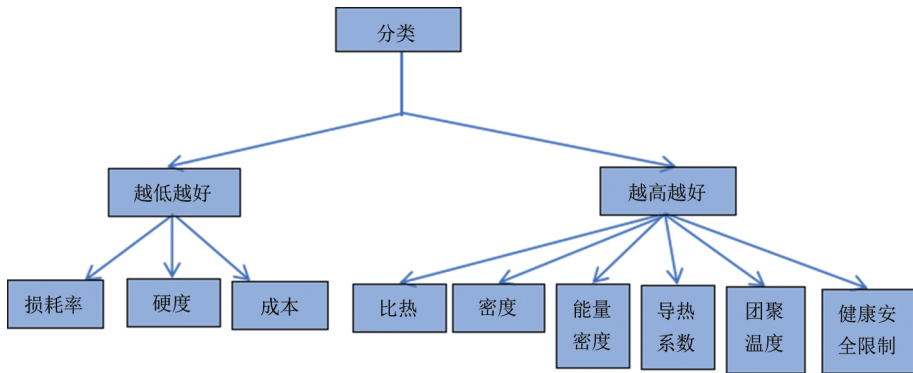


图1 系统的层次结构

Fig. 1 Hierarchical structure of the system

总之，固体颗粒的选择应符合以下要求：①优异的热物理性能，较高的比热容和热导率；②高耐热性，确保在 1000℃ 以上的温度下长时间使用而无熔化和烧结风险；③抗断裂性高，减少颗粒磨损的风险；④可接受的健康安全危害，对环境的影响有限或可以忽略不计；⑤颗粒便宜且量大可用。

各种粉末对环境的影响与颗粒磨损、粉尘形成有关。为了限制细粉尘的排放，选择磨损率低的材料是有利的。流化床系统应根据当地环境法规和职业法规配备足够的除尘系统，因此，在评估中可以忽略环境影响。除了上述指标外，还应关注材料的循环稳定性；在采用高温烟气为热源时应关注材料的腐蚀速率。

2 固体颗粒储热材料的应用

2.1 电加热储热的应用

2.1.1 对材料的要求

电阻加热技术，需要材料能耐受电加热的局部高温，还要求其适中的导热系数，以避免热量过快

流失导致电阻元件过热烧毁；而由于电加热元件和固体颗粒间的碰撞，还需要良好的耐磨性。对于电磁加热技术，需要固体颗粒具有导磁性、导电性或者在惰性颗粒，表面包覆导电、导磁性物质形成核壳结构。还要注意电磁感应频率和颗粒粒径的匹配，以实现固体颗粒的高效加热。对于微波加热，需要采用极性分子材料；使用非极性分子材料时应对材料进行改性处理。还要注意采用颗粒的粒径，避免因微波穿透深度的限制，在中心出现较冷区域。

2.1.2 典型材料

几种常见的电加热储热材料及其性能见表 2。

2.1.3 应用案例

(1) 中低温储热区间(<800℃)

2019 年，德国储热技术公司 Lumenion 与瑞典 Vattenfall 公司合作，在柏林区域热网成功投用一套 2.4 MWh 的钢储热系统，该系统采用钢金属作为储热介质，最高储热温度 650℃，如果用于发电，可将储热系统与汽轮机进行配套，大约 25% 的热

表 2 几种常见材料及其性能

Table 2 Common materials and their properties

	材料	工作温度/℃	导热系数/[W/(m·K)]	比热容/[J/(kg·K)]	质量损失率/%	成本/(元/吨)	特点
电阻加热	石英砂 ^[18-19]	≤800	3.22	800~1200	3~5	200~500	热稳定性好，要考虑其相变
	镁砖 ^[45]	≤1400	2.7	1000	2~4	3000~8000	热稳定性较好，化学性能稳定
电磁加热	铸铁 ^[46]	≤1200	700	460	2~4	2800~4200	导磁性好，热稳定性好，易氧化
	石墨 ^[19,22]	2580~2690	44.2~48.3	852~941	3~5	4000~18000	导热系数高，易氧化
微波加热	玄武岩 ^[18,47]	500~850	0.03~0.04	840	<1	400~900	热稳定性好，但导热系数低
	氧化铝 ^[18-19]	977~1030	20~25.6	790~800	1~3	2000~5000	稳定，导热系数高

能可重新被转换成电能,剩下的 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的低品位热能用于供热,整个系统就可实现高达95%的效率。

西班牙歌美飒公司(Siemens Gamesa Renewable Energy SA)于2020年投入运行了一个电热储能系统,该系统可利用碎火山岩作为存储介质储存一周的电量,最高储热温度 750°C ,存储容量最高可达130 MWh,该系统储热过程中的电热转化效率可达99%,放热过程中的热效率可达98%。

以色列Brenmiller Energy公司开发了bGen™系统,该系统采用碎石作为储热材料,系统的储热时长可达3 h以上,最高存储温度可达 750°C ,使用寿命长(长达30年),可实现数万次充电/放电循环。

(2) 高温储热区间($\geq 800^{\circ}\text{C}$)

意大利Magaldi集团(Magaldi Green Energy)和芬兰高温储热技术初创公司极夜能源公司(Polar Night Energy)开发了一种硅砂储热系统(图2),系统通过电阻加热,将电能输入硅砂流化床储热系统并转化为热能,也可以直接应用在太阳能热发电的储热系统中,该系统的最高储热温度可达 1000°C ,热能释放过程中效率可达98%。目前,该装置已经在芬兰南部小镇正式投入运营,该装置拥有1 MW的供热功率和100 MWh时的储热容量。该装置循环能效可达80%,运行后预计将使Pornainen区域供热的二氧化碳排放量减少近70%。

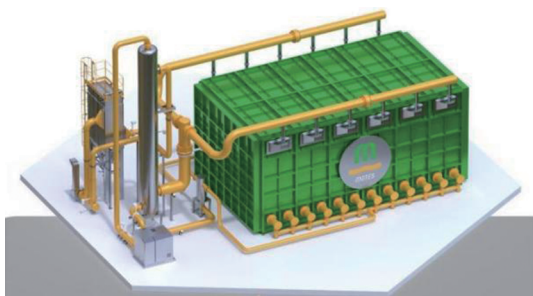


图2 流化床硅砂储放热系统

Fig. 2 Heat storage and release system of fluidized bed silica sand

美国国家可再生能源实验室(NREL)开发了一个电热能存储系统,如图3所示。该系统使用稳定、廉价的硅砂,成本为30~40美元/吨。这些硅砂在 $300\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间进行热循环试验100次,未观察到明显的尺寸变化, $300\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 工作温度范围内的平均比热容约为 $1.1\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$,导热系数为 $1.402\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。系统将电能转换为热能可实现大

于98%的储热效率。通过空气-布雷顿联合循环(ABCC)电力系统,将储存的热能转换回电能,在大于 1170°C 时可以实现大于52%的热电效率^[48]。

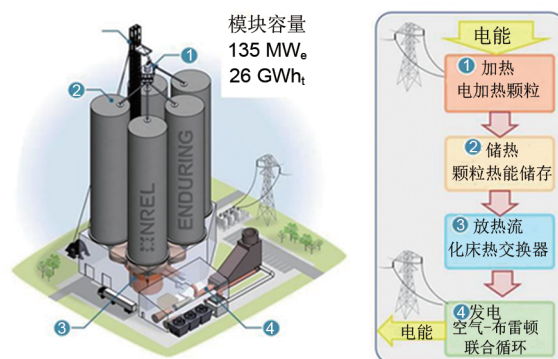


图3 一种基于空气-布雷顿联合循环的火力发电粒子ETES系统配置

Fig. 3 Configuration of a particle ETES system for thermal power generation based on the air-Breton combined cycle

清华大学和鄂尔多斯实验室工业热储能团队自主研发了MWh高温固体颗粒储热装置,使得沙子热力电池在从实验室迈向生产线的过程中更进一步。该中试装置采用了电磁感应的加热方式,以氮气作为传热介质,沙粒作为储热介质,储热温度可达 1500°C ,储-放热循环效率可达90%以上,储能介质成本低于10元/千瓦时。

2.1.4 技术挑战

当前在电加热流化床固体颗粒储热技术中主要面临的挑战,首先是材料本身的性能问题。一为高温烧结。以石英砂为例,温度升高时,颗粒表面原子振动加剧,非晶相黏度下降,形成局部黏性层,使得颗粒表面软化,增强了颗粒间的范德华力和固态桥接作用。热循环导致颗粒内部及表面因热应力产生微裂纹,然而在高温阶段,表面扩散和体扩散可使这些裂纹尖端钝化甚至愈合,增强了颗粒间的机械互锁。剧烈的碰撞与摩擦导致颗粒破碎和细粉产生,这些细粉填充在颗粒间隙,增大局部堆积密度,且细粉具有更高的比表面积和表面能,更易作为烧结剂促进大颗粒的形成,最终导致系统流动性恶化。这影响了系统的运行和储热效率,针对这一问题可以掺杂其他材料来抑制 SiO_2 的团聚。二为一些材料在高温有氧环境下的氧化问题。以炭基材料为例,在高温有氧条件下,颗粒易与氧气发生反应形成氧化层。在热循环条件下,颗粒与氧化层因热

膨胀系数差异而产生巨大热应力，导致氧化层开裂、起皮甚至剥落。新暴露出的新鲜表面再次被氧化，形成氧化-剥落-再氧化的恶性循环，使得材料性能迅速劣化，针对该问题可以采用在颗粒表面涂覆不易氧化的涂层或采用惰性气体氛围的方法。

其次是在大功率条件下电加热元件的传热能力与固体颗粒的加热需求不匹配，为应对这一问题可以考虑采用多级流化床或者优化固体颗粒的选择，以强化电加热元件与固体颗粒之间的传热。未来应当针对如何抑制高温烧结、优化抗氧化技术和增强材料与电加热元件的兼容性进行进一步研究。

2.2 烟气加热储热的应用

2.2.1 对材料的要求

烟气的成分较为复杂，在钢铁冶炼、火力发电

等行业产生的烟气中，SO₂、HCl 等酸性气体含量较高，在高温、潮湿的环境中，它们易与固体颗粒表面发生化学反应，使得颗粒性能劣化；同时，烟气中可能会有粉尘，这些粉尘硬度高、流速快，在工作过程中会一直冲刷颗粒表面。因此，储热材料需具备较高的化学稳定性、耐磨损能力。在热量吸收方面，为实现高效的烟气余热回收，固体颗粒需具备快速吸收烟气中热量的能力。这就要求材料的热导率要高，以能够迅速将烟气中的热量传导至颗粒内部存储；同时，颗粒应具有较大的比表面积，增加固体颗粒与烟气的接触面积，促进热量的传递。

2.2.2 典型材料

对于烟气加热储热几种常见材料及其性能见表3。

表3 几种常见材料及其性能
Table 3 Common materials and their properties

材料	工作温度/℃	导热系数[W/(m·K)]	比热容[J/(kg·K)]	质量损失率/%	成本/(元/吨)	特点
钢渣 ^[23-25]	400~800	1.23~1.84	690~975	3~5	100~3000	导热性能好，但成分复杂需要预处理优化
堇青石-莫来石复合陶瓷颗粒(7:3) ^[49]	≤1300	1.32~3.71	600~1320	2~4	4000~12000	耐腐蚀性好，热稳定性好，但制备工艺要求较高
碳化硅 ^[19,22]	1470~1540	90~110	663~677	<1	7000~12000	热导率高，耐磨性好

2.2.3 应用案例

(1)中低温储热区间(<800℃)

陈久林等人^[50]针对工业烟气余热含尘量高、波动性大导致的利用率较低的问题，以高温混凝土为储热介质，开发了一款新型卧式烟气-固体显热储热装置，系统流程见图4。高铝混凝土的比热容为980 J/(kg·K)，成本较低(小于10美元/千瓦时)。实验得到储热量为1376 kWh，一个循环下储热装置充放热效率为93.02%，一个循环下储热装置的烟效率为91.7%。该新型烟气-固体显热储热装置还可与钢铁、水泥等行业余热发电机组进行耦合，降低能源使用成本。

刘晨龙等^[51]发明了一种基于电石渣的烟气脱碳-储热-发电-制氢系统及操作方法，该系统采用建筑废沙将脱碳后的烟气(300℃)热量储存起来，控制流速后烟气从下进入会使沙基电池内部形成流化床从而使废沙受热均匀，加快换热效率，然后通过纳米流体将热量传递给温差发电系统，该系统的发电效率为14.07%。沙基电池能够持续将热量输出为电能，保证氢气的连续生产。

(2)高温储热区间(≥800℃)

杭州圣铨能源有限公司^[52]发明了一种烟气加热固体颗粒装置，整体结构见图5，该烟气加热储能

固体颗粒装置可以高效地利用锅炉产生的高温烟气的热量来加热低温的固体颗粒。由于烟气通道折弯设置，同一股烟气可以3次加热低温的固体颗粒，提高锅炉产生高温烟气的余热资源利用率。该装置可用的固体颗粒有惰性固体颗粒和热化学固体颗粒，惰性固体颗粒可为陶瓷颗粒、氧化铝颗粒、碳化硅颗粒、石英砂、沙漠砂、河流砂、陶粒砂和黑铜渣等。该装置可以通过1000~2000℃的高温烟气将固体颗粒加热至800~1200℃。

2.2.4 技术挑战

当前以烟气为热源通过固体颗粒进行储热主要面临的挑战是烟气中的酸性气体(SO₂、HCl等)与颗粒中的碱性成分和碱金属氧化物发生反应，生成硫酸盐和氯化物，生成物高温析出、体积膨胀，产生内应力，使得颗粒内部产生微裂纹，逐渐粉化、破碎。材料中的碱金属氧化物在高温烟气环境中易挥发并凝结在低温部件表面，腐蚀部件。为解决这一问题，可以采用表面涂覆技术，通过溶胶-凝胶法在颗粒表面均匀涂覆保护膜，延缓反应进程；另一方面，对颗粒进行成分改性，降低颗粒中碱性成分含量，从源头减少反应活性位点，提高颗粒的耐腐蚀性。

还存在烟气中的细粉尘附着在颗粒表面形成隔

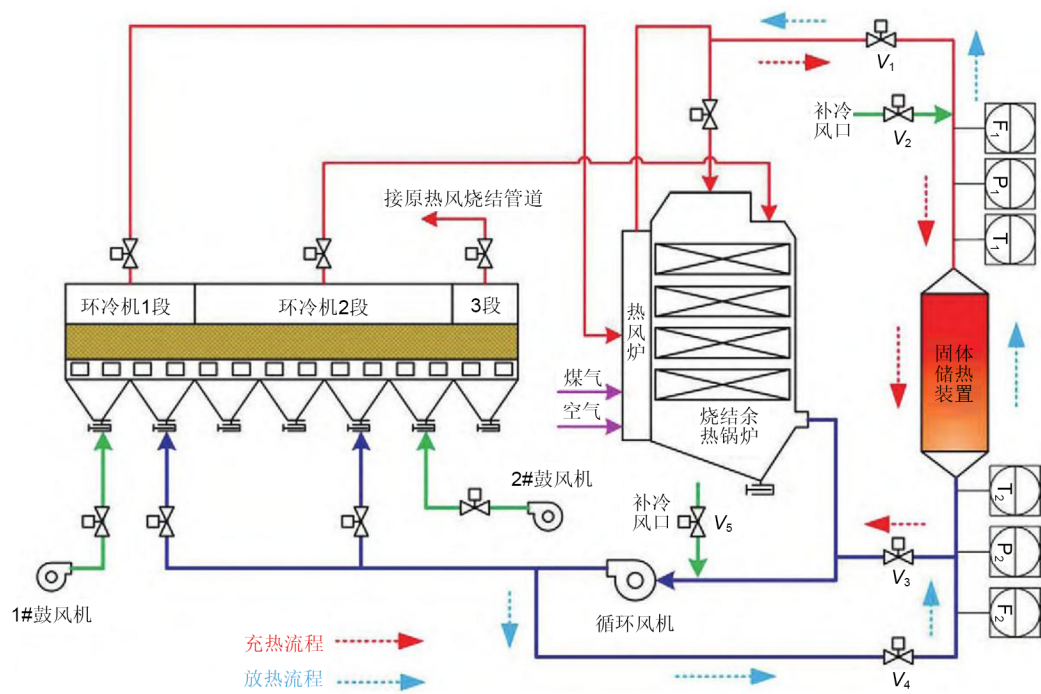


图 4 烟气-固体显热储热装置实验系统

Fig. 4 Experimental system of a flue gas-solid sensible heat storage device

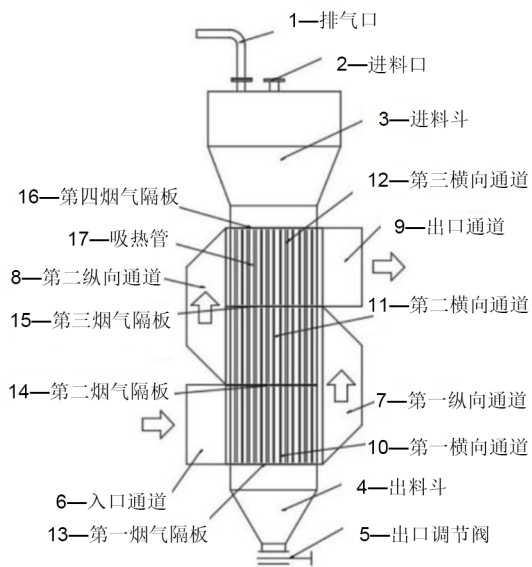


图 5 烟气加热储能固体颗粒装置结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the structure of the flue gas heating energy storage solid particle device

热层阻碍热量传递的问题，这一问题会降低储热系统效率。针对这个问题，可以对颗粒表面进行疏水改性，通过化学接枝等方法，在颗粒表面引入疏水基团，颗粒表面接触角增大，使得粉尘难以在疏水表面附着；也可以在系统中加入反吹装置，定期对储热系统进行反吹清理。未来应当针对提升材料耐腐蚀性、

抗粉尘附着性的相关措施进行深入研究。

2.3 蒸气加热储热的应用

2.3.1 对材料的要求

蒸汽加热储热需要材料不与蒸汽发生化学反应，尤其要避免高温下被蒸汽氧化、水解。还要求材料不吸湿，材料若易吸湿，会导致颗粒结块、导热性下降，在高温下甚至有“爆沸”的风险。除此之外，材料需有较高的导热系数，确保蒸汽热量能快速传递至颗粒内部。还要有较高的储热密度，由于蒸汽加热系统空间有限，材料需在单位质量/体积内储存更多热量，减少储热装置体积。

2.3.2 典型材料

几种常见的蒸汽加热储热材料及其性能见表4。

2.3.3 应用案例

闫百涛等人^[6]设计了一个蒸汽直接加热固体储热耦合燃煤发电的系统方案，系统流程见图6。该系统采用混凝土作为储热介质，比热容为900 J/(kg·K)，利用锅炉主蒸汽作为热源，可将混凝土加热至450℃。该系统可新增122.4万m²供热能力，储热效率大于90%，发电量与直接发电相比降低约36%，单次储热可发电104 MW·h，储热系统年收益可达4000万元以上。

表 4 几种常见材料及其性能

Table 4 Common materials and their properties

材料	工作温度/℃	导热系数 $[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$	比热容 $[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	质量损失率/%	成本/(元/吨)	特点
玄武岩 ^[18,47]	500~850	0.03~0.04	840	<1	400~900	化学惰性优秀，但导热系数低
高铝陶瓷 ^[53]	≤1400	2.05~2.73	967~1217	<2	3000~10000	化学惰性优秀，吸湿性低，球形度好
碳化硅 ^[19,22,54]	1470~1540	90~110	663~677	<1	7000~12000	热导率高，吸湿性低，化学惰性良好

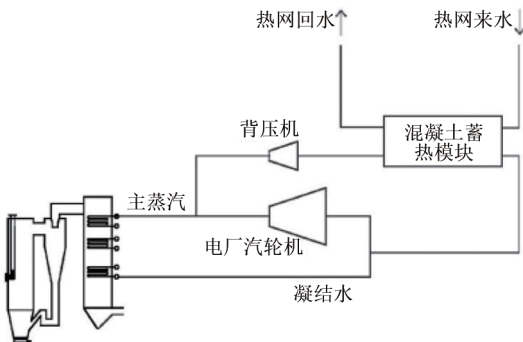


图 6 混凝土储热与煤电发电机组耦合示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the coupling between concrete heat storage and coal-fired power generation units

张显荣等人^[56]提出了火电-储热耦合系统深度调峰运行新策略，选取混凝土作为高温储热介质，混凝土固体储热具有换热端差大、适用范围温度宽等特点。具体提出了 3 种方案，三者的储热过程均是从蒸汽侧提取蒸汽热量。第一、二种方案是通过混凝土吸收 538℃ 热再蒸汽中的热量，产生 205℃ 的回水返回主系统；第三种方案是利用低压缸排汽 365.4℃ 中的热量，产生 140℃ 的回水返回主系统。

周霞等人^[57]提出热电联产机组与蒸汽压缩储热系统耦合的技术方案，储热材料可以采用天然岩土、混凝土、镁耐火砖、陶瓷材料、金属材料等，储热材料的最高温度约为 585℃，耦合后相比未耦合时系统综合热效率在 50% 额定负荷下提升 7.38%。在第三级储热装置出水温度为 249.27℃ 情况下，储热时间 6 h，其间锅炉保持机组 50% 额定负荷和供热功率不变的情况下总供热量为 1563.36 GJ，发电量为 735.55 MW·h。

2.3.4 技术挑战

当前以蒸汽为热源通过固体颗粒进行储热主要面临的挑战如下。一是材料在蒸汽环境下的长期稳定性不足，部分材料具有较强吸湿性，易在高温蒸汽环境中发生毛细冷凝，导致颗粒粘连结块，并在颗粒间隙及内部孔隙中形成液膜，这不仅会降低传热效率，更会因高温导致内部水分迅速汽化，局部

压力骤升，引发爆沸风险，严重影响运行安全；部分材料会在高温高压蒸汽下发生反应。以石英砂为例，在高温蒸汽环境中，石英砂表面会发生活性氧化反应生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，导致材料以气相形式流失，这还会降低颗粒机械强度，并可能在低温区冷凝沉积，堵塞换热通道，甚至污染蒸汽品质。另外金属材料虽导热性能优、不易吸湿，但在蒸汽中易发生锈蚀，生成的氧化层会削弱传热性能，且反应产物易附着在设备内壁，缩短系统使用寿命。针对上述问题，可以通过成分改性去除材料中易发生反应的组分，或在颗粒表面涂覆惰性涂层。二是蒸汽与颗粒接触不均的问题，材料与蒸汽之间传热效率低，蒸汽以对流、冷凝传热为主，易导致蒸汽在颗粒床内形成“死区”，出现局部过热或未充分换热现象。针对该问题可以采用优化颗粒级配、颗粒球形度的方法。三是冷凝水不能及时排出的问题，这会导致颗粒表面形成液膜，阻碍后续的接触，降低传热速率，尤其在流化床系统中易引发液固粘连问题。针对该问题可以采用涂覆疏水涂层的方法。未来应该针对如何提高材料的抗氧化性、降低材料的吸湿性、提高蒸汽与颗粒的接触均匀性进行深入研究。

3 固体颗粒储热材料的改性和优化

材料的微观结构决定了其本征物性，这些物性决定了其适用的应用场景，而在特定应用场景中材料存在特定的主导失效路径，而失效路径的终点，又反过来改变材料的结构与性能。在实际应用中，天然固体颗粒和陶瓷材料有时不能很好地满足需求，为了满足具体要求，人们对固体颗粒储热材料进行了改性研究，主要包括成分改性和表面处理两种方法。

3.1 成分改性

成分改性是通过调整材料化学组成，定向优化比热容、导热系数、耐高温性及耐蚀性等性能。目前常用的方法有通过不同材料构建新型多组分混合体系和构建相同材料的双峰尺寸分布体系。构建双峰体系能显著降低体系的总孔隙率，增加颗粒间的

实际接触面积，减少接触热阻，形成更多高效导热通道；还可以提高堆积密度，从而提升体积能量密度。在流化床中需要关注导热性能与压降之间的矛盾。颗粒级配不应过于紧密，否则会导致颗粒间作用力增强，最小流化速度升高，压降增大，甚至导致流化不均或死区。

3.1.1 低温储热区间(<300℃)

Christen 等人^[58]将 5 个尺寸在 100~1000 μm 间的陶瓷颗粒制成 9 个独特的二元颗粒体系以研究其对孔隙率和有效导热系数的影响，结果表明在 50~300℃ 之间随着大颗粒体积分数的增加，每种颗粒混合物的孔隙率最初会经历孔隙率的降低，直至达到最小孔隙率值，然后孔隙率增加到单分散颗粒系统的孔隙率。通过这种将两种不同粒径混合在一起的简单方法，可以大幅提高填充床的导热系数，并且孔隙率越低，导热系数越高。

3.1.2 中高温储热区间(≥300℃)

Stout 等人^[59]在 300~700℃ 的温度下分析了由 HSP 16/30 和 HSP 40/70 组成的二元混合物的导热系数，结果发现在 300~500℃，二元颗粒分布的导热系数约等同于由较大颗粒组成的单颗粒的导热系数。当低于此温度，二元颗粒混合物的导热系数优于单颗粒导热系数。在较高温下，由较大颗粒组成的单颗粒导热系数最大。

Siegel 等人^[21]通过向 Al₂O₃ 和 SiO₂ 粉末中添加颜料合成了一种新型陶瓷，合成了与商业支撑剂成分相似的新型陶瓷吸收剂。开发新的颗粒配方，产生

了 24 组基于 7 种独特颜料的组合物，研究发现在 600℃ 和 1100℃ 时，会发生氧化反应，但颗粒可以化学还原；在 700℃ 的空气中加热后测定，性能与市售支撑剂相当。Du 等人^[60]构建了粒度范围为 40~60 目的石英砂-碳化硅、氮化硅-碳化硅、灰陶粒砂-碳化硅、铝土矿-碳化硅、铝土矿-氮化硅、铝土矿-灰色陶粒砂和氮化硅-灰陶粒砂混合颗粒体系，测定其比热容、出口温度、质量流量和接收器热效率，结果发现 7:3 石英砂-碳化硅颗粒体系是最佳选择。Wang 等人^[61]研究了一种碳酸钠改性钢渣作为储能材料的性能，结果发现在保证热循环稳定性的前提下，碳酸钠的加入显著改善了钢渣的热性能。

几种典型的成分改性研究如表 5 所示。上述研究主要聚焦于部分性能的改善，且缺乏更高温下的研究。未来的研究应进一步在多性能协同优化上开展，让颗粒能够在具体应用中兼顾多性能需求；关注在更高温下导热系数的变化、具有宽尺寸分布的颗粒系统的流动性、在实际系统中的最佳粒径比。还要考虑材料成本的影响，未来可以根据颗粒材料价格的变化，综合材料性能和成本，得到不同材料间的最佳配比。

3.2 表面处理

目前常用的表面处理方法是涂覆涂层，涂层的正确选择可以提高系统的热力学性能，保护基底免受氧化、腐蚀等一些由于工作条件恶劣带来的损伤，延长其工作寿命。目前常用的涂层有 Pyromark 2500、MgO、TiO₂、ZrO₂ 等，几种典型金属涂层的热物理性质如表 6 所示。

表 5 几种典型的成分改性研究
Table 5 Several typical studies on component modification

材料	密度/(kg/m ³)	比热容/[J/(kg·K)]	热导率/[W/(m·K)]	孔隙率	实验温度/℃
CP 16/30-CP 70/140(大颗粒体积分数为 50%)	3.27	—	0.399(100℃)	0.284	50~300
HSP 16/30-HSP 40/70(大颗粒体积分数为 62.5%)	3.61	—	0.45(300℃)	0.322	300~700
CARBOHSP 20/40	2.0	1160	2.0~6.0	—	300~1400
碳酸钠改性钢渣(质量比为 3 : 5)	2.4	1159(500℃)	0.889(500℃)	—	50~1200

表 6 几种金属涂层的热物理性质^[62]
Table 6 Thermal physical properties of several metal coatings^[62]

涂层	密度/(kg/m ³)	比热容/[J/(kg·K)]	热导率/[W/(m·K)]	热膨胀系数/(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	熔融温度/℃
铬镍铁 625 合金	8440	411	9.75	12.7	1290~1350
铬镍铁 718 合金	8220	423	11.3	12.3	1260~1340
铬镍铁 738 合金	8110	419	11.8	15.93	1230~1315
镍钛合金	6475	821	17.1	10.8	1280~1330
不锈钢	7955	474	14.9	15.5	1400~1450

3.2.1 中低温储热区间(<800℃)

García-Plaza 等^[63]研究了硅砂作为基体颗粒, 涂覆炭黑、石墨、葡萄糖 3 种不同涂层, 这些颗粒在实验室规模的流化床中进行测试, 结果发现涂层后颗粒的比热容变化可以忽略不计, 但涂覆炭黑和石墨涂层的颗粒储存的能量比原砂多了 30%, 葡萄糖涂层的降解温度比其他涂层低得多, 并且在操作条件下可能会发生热解。炭黑和石墨涂层进行了 10 次循环测试后, 其热性能没有明显恶化。涂有石墨的颗粒表现出颜色变化, 从最初的深黑色变成灰色, 对颗粒热性能没有影响。Gimeno-Furio 等^[64]研究了硅砂作为基体颗粒, 涂覆炭黑、葡萄糖两种不同的碳涂层, 结果表明涂覆炭黑涂层的材料密度低于原硅砂, 孔隙率较高, 比热容略有增高, 导热系数低, 最高工作温度为 645℃; 涂覆葡萄糖涂层的材料孔隙率、比热容高于原硅砂, 导热系数低, 最高工作温度为 441℃。

3.2.2 高温储热区间(>800℃)

Trevisan 等人^[65]选择了 5 种金属粉末和 2 种液体黏合剂, 得到 9 种不同的涂层。结果表明, 镍钛合金涂层和不锈钢涂层在高达 1000℃ 的温度下和多次热循环后, 都具有优异的热稳定性, 而铬镍铁合金涂层会出现严重的降解现象, 受热循环影响很大。Rodriguez 等^[66]研究了硅砂作为基体颗粒, 采用 3 种不同的方法涂覆 3 种不同涂层, 研究发现在流化和辐射样品后与涂层材料的初始不均质性相比, 处理后的涂层热稳定性更好且更均匀; 在辐射流化床内的循环过程中, 石墨涂层的损失最小。Trevisan 等^[67]对涂覆在陶瓷基板上的 6 种无机涂层进行了高温测试(1000℃)和热循环测试(400~800℃), 结果表明 HIE-Coat 840MX 和 Pyropaint 634 ZO 均表现出优异的热稳定性性能, 而 Pyromark 2500 和 MgO 的涂层表现出不同的降解问题, 所研究的涂层可以使填充床结构的有效导热系数约提高 27.3%。

Farchado 等^[68]研究了 5 种创新颗粒为基体, 采用一种新的化学沉积方法涂覆尖晶石涂层, 研究发现固体颗粒和涂层的组成、沉积层数及其固化条件对热稳定性和耐磨性有直接影响, 在涂层中添加二氧化硅纳米颗粒为最终涂层提供了粗糙度, 使颗粒表现出优异的热稳定性和良好的耐磨性。Du 等^[69]研究了 Al_2O_3 和 SiO_2 作为基体颗粒, $\text{Cu}(\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{Cu}(\text{CrO}_2)$,

$\text{FeMn}(\text{SiO}_4)/\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ 和 $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ 作为涂料, 利用干混挤出法制备了核壳复合材料, 研究发现涂覆 $\text{Cu}(\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{Cu}(\text{CrO}_2)$ 的 Al_2O_3 核壳复合颗粒性能最佳, 室温至 1150℃ 范围内的平均比热容为 1.33 kJ/(kg·K), 能量密度高达 2675.3 kJ/(m³·K), 同时成本相对较低, 低于 1.5 欧元/公斤。

对于颗粒, 表面涂层的合成主要依赖于溶液工艺, 如水浴沉淀、超声浸渍、水浴搅拌和溶胶-凝胶法。此外, 无机黏合剂可用于将基材与涂层黏合。上述方法由于热膨胀系数不一致, 存在升降温过程中界面产生巨大的热应力, 在界面缺陷或颗粒尖角处集中, 超过涂层结合强度时, 引发微裂纹的形成与扩展, 最终导致涂层在热循环中剥落失效的问题。

未来的工作应当聚焦于进一步分析涂层的热行为, 同时关注其氧化现象及分解行为, 还需要开发更先进的固体颗粒材料表面涂层技术, 以满足更高温度、更高耐用性和更高成本效益的需求。此外, 应进行更多实验, 以开发多样的可以用于涂覆颗粒的材料。还应通过实验寻求涂层的最佳厚度, 使得辐射吸收与热传导均达到最佳。最后, 要进行技术经济分析, 从更全面的角度挖掘涂层应用的潜力。

实际应用中, 单一的改性方法往往难以同时应对高温烧结、氧化腐蚀和传热效率低等多重挑战, 未来可以进行多层级设计, 通过离子掺杂来抑制颗粒烧结和团聚; 在颗粒表面构筑一层高熔点、高导热、化学惰性的涂层; 在包覆层与颗粒基体之间, 引入一层抗氧化界面层来改善颗粒性能。

4 固体颗粒储热材料技术展望

当前固体颗粒储热材料依旧面临性能、成本、场景适配难以兼顾的核心问题, 未来应以应用需求为导向, 将材料研发与不同温度区间的场景需求相匹配。

4.1 低温储热区间

低温储热(<300℃)当前主要应用于区域集中供暖和低品位的工业余热回收, 对储热材料的主要要求是低成本和高适配性。基于此, 未来研究应聚焦于材料的选择与优化, 可研究将固体废物作为原料来制备符合需求的储热材料, 重点保证材料的成本较低, 比热容、热导率等性能与换热系统适配, 还可以研究通过简化生产工艺降低成本。

4.2 中高温储热区间

中高温储热(>300℃)当前主要应用于与可再生能源结合发电,还有钢铁、水泥、化工等行业的中高温余热回收,对储热材料的主要要求是性能与成本皆优。未来研究应当进行材料的长期(超1000次)循环稳定性测试、流化床磨损测试以及在使用高温烟气做热源时进行腐蚀动力学测试。还应当聚焦于复合材料的开发,通过原位烧结、溶胶-凝胶等工艺得到复合材料。对于电加热储热,应开发热导率适中,比热容、热稳定性较高的材料;对于烟气加热储热,应开发热导率较高,耐磨性、耐腐蚀性都较好的材料;对于蒸汽加热储热,应开发热导率适中、耐腐蚀性与化学稳定性较好、抗氧化能力较强的材料。还可以通过改变材料结构、掺杂特殊材料使得颗粒可以进行自修复,延长颗粒寿命,降低系统运行成本,提高系统运行安全性。

未来研究还应当关注材料与系统的适配性,对于固定床系统,开发孔隙率适中的颗粒,以增加与换热管的接触面积,降低床层阻力,提升换热效率。对于流化床系统,应开发高流动性、粒径与流动参数适配的颗粒;而针对循环流化床,应在此基础上开发耐磨性好,抗冲击能力强的颗粒。

未来面向工程应用进行抗烧结、抗氧化、抗腐蚀、抗吸湿、高导热、长寿命的6维协同设计。通过SEM分析颗粒形貌与颈部生长,XRD计算晶粒尺寸变化,标准流动性测试分析材料的抗烧结性。通过TGA记录氧化/腐蚀动力学曲线,XPS分析表面化学态,SEM/EDS进行腐蚀层截面成分与形貌分析,分析材料的抗腐蚀和抗氧化性。通过动态蒸汽吸附仪,水接触角测量,SEM观察结块形貌分析材料的抗吸湿性,有力推动高温固体颗粒储热材料从基础研究走向稳定可靠的规模化工程应用。

5 结 论

固体颗粒储热在电加热、烟气和蒸汽加热应用场景中展现出的独特优势和巨大潜力,为能源进行高效利用和可持续性发展提供了有效解决方案。而储热材料的性能是决定电加热、烟气和蒸汽加热系统效率的核心因素。电加热储热需重点关注材料的高温稳定性和导热均匀性,烟气加热储热需优先保障耐腐蚀性和传热效率,蒸汽加热储热则重点关注材料的抗氧化性能和低吸湿性。通过成分改性和表

面处理,可显著提升材料综合性能。未来,应围绕材料的选择、优化和与系统的适配性继续进行研究,推动高温固体颗粒储热技术在能源领域发挥更大作用,助力全球能源转型和低碳发展目标的实现。

参 考 文 献

- [1] ZHANG C C, LIN B Q. Impact of introducing Chinese certified emission reduction scheme to the carbon market: Promoting renewable energy[J]. *Renewable Energy*, 2024, 222: 119887. DOI:10.1016/j.renene.2023.119887.
- [2] 李洪兵,刘琴,韩咪,等.我国能源消费结构变动趋势预测[J].*中国矿业*, 2025, 34(8): 16-25. DOI:10.12075/j.issn.1004-4051.20242135. LI H B, LIU Q, HAN M, et al. Predictions of the trends of China's energy consumption structure[J]. *China Mining Magazine*, 2025, 34(8): 16-25. DOI:10.12075/j.issn.1004-4051.20242135.
- [3] ALVA G, LIU L K, HUANG X, et al. Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 68: 693-706. DOI:10.1016/j.rser.2016.10.021.
- [4] ANEKE M, WANG M H. Energy storage technologies and real life applications—A state of the art review[J]. *Applied Energy*, 2016, 179: 350-377. DOI:10.1016/j.apenergy.2016.06.097.
- [5] SHEN Z W, RITTER M. Forecasting volatility of wind power production[J]. *Applied Energy*, 2016, 176: 295-308. DOI:10.1016/j.apenergy.2016.05.071.
- [6] ZHANG H L, BAEYENS J, CÁCERES G, et al. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53: 1-40. DOI:10.1016/j.pecs.2015.10.003.
- [7] QIN Y L, LIU T X, LI P J, et al. New hybrid CHP system integrating solar energy and exhaust heat thermochemical synergistic conversion with dual-source energy storage[J]. *Journal of Thermal Science*, 2024, 33(3): 970-984. DOI:10.1007/s11630-024-1906-3.
- [8] DE ROSA M, AFANASEVA O, FEDYUKHIN A V, et al. Prospects and characteristics of thermal and electrochemical energy storage systems[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44: 103443. DOI:10.1016/j.est.2021.103443.
- [9] TAO Y B, LIN C H, HE Y L. Effect of surface active agent on thermal properties of carbonate salt/carbon nanomaterial composite phase change material[J]. *Applied Energy*, 2015, 156: 478-489. DOI:10.1016/j.apenergy.2015.07.058.
- [10] LI Q, CONG L, ZHANG X S, et al. Fabrication and thermal properties investigation of aluminium based composite phase change material for medium and high temperature thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 211: 110511. DOI:10.1016/j.solmat.2020.110511.
- [11] ALVA G, LIN Y X, FANG G Y. An overview of thermal energy storage systems[J]. *Energy*, 2018, 144: 341-378. DOI:10.1016/j.

- energy.2017.12.037.
- [12] DA Y, ZHOU J L. Multi-doping strategy modified calcium-based materials for improving the performance of direct solar-driven calcium looping thermochemical energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 238: 111613. DOI: 10.1016/j.solmat.2022.111613.
- [13] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2): 318-345. DOI:10.1016/j.rser.2007.10.005.
- [14] ORÓ E, DE GRACIA A, CASTELL A, et al. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications[J]. *Applied Energy*, 2012, 99: 513-533. DOI:10.1016/j.apenergy.2012.03.058.
- [15] GE Z W, LI Y L, LI D C, et al. Thermal energy storage: Challenges and the role of particle technology[J]. *Particuology*, 2014, 15: 2-8. DOI:10.1016/j.partic.2014.03.003.
- [16] JIANG Z, LI X Y, JIN Y, et al. Particle technology in the formulation and fabrication of thermal energy storage materials [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2023, 95(1/2): 40-58. DOI: 10.1002/cite.202200113.
- [17] CHUNG K M, ZENG J, ADAPA S R, et al. Measurement and analysis of thermal conductivity of ceramic particle beds for solar thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230: 111271. DOI:10.1016/j.solmat.2021.111271.
- [18] SCHWAIGER K, HAIDER M, HÄMMERLE M, et al. sandTES-an active thermal energy storage system based on the fluidization of powders[J]. *Energy Procedia*, 2014, 49: 983-992. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.03.106.
- [19] MA Z W, GLATZMAIER G, MEHOS M. Fluidized bed technology for concentrating solar power with thermal energy storage[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2014, 136(3): 031014. DOI: 10.1115/1.4027262.
- [20] TOULOUKIAN Y S, JUDD W R, ROY R F. Physical properties of rocks and minerals[M]. New York: McGraw-Hill, 1981.
- [21] SIEGEL N P, GROSS M D, COURRY R. The development of direct absorption and storage media for falling particle solar central receivers[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2015, 137(4): 041003. DOI:10.1115/1.4030069.
- [22] GRANTA DESIGN LIMITED. CES Selector 2018[CP]. Cambridge: Granta Design Limited, 2018.
- [23] ORTEGA I, FAIK A, GIL A, et al. Thermo-physical properties of a steel-making by-product to be used as thermal energy storage material in a packed-bed system[J]. *Energy Procedia*, 2015, 69: 968-977. DOI:10.1016/j.egypro.2015.03.180.
- [24] ORTEGA-FERNÁNDEZ I, CALVET N, GIL A, et al. Thermophysical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material[J]. *Energy*, 2015, 89: 601-609. DOI:10.1016/j.energy.2015.05.153.
- [25] WANG Y Z, WANG Y, LI H P, et al. Thermal properties and friction behaviors of slag as energy storage material in concentrate solar power plants[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 182: 21-29. DOI:10.1016/j.solmat.2018.03.020.
- [26] 王凯音, 桑丽霞, 刘建峰. 陶粒砂的储热性能及光吸收改性研究[J]. *工程热物理学报*, 2023, 44(1): 25-30.
- WANG K Y, SANG L X, LIU J F. Study on thermal storage performance and solar absorptance modification of ceramsite sand[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2023, 44(1): 25-30.
- [27] 侯宗臣. 新型改性固体高温显热蓄热材料的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [28] HAN Y, SONG G L, TAN R Z, et al. Characterization research of solid wastes as high-temperature solid particle thermal energy storage materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 133: 117989. DOI:10.1016/j.est.2025.117989.
- [29] BAUMANN T, ZUNFT S. Properties of granular materials as heat transfer and storage medium in CSP application[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 143: 38-47. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.06.037.
- [30] PALACIOS A, CALDERÓN A, BARRENECHE C, et al. Study on solar absorptance and thermal stability of solid particles materials used as TES at high temperature on different aging stages for CSP applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 201: 110088. DOI:10.1016/j.solmat.2019.110088.
- [31] DIAGO M, INIESTA A C, SOUM-GLAUDE A, et al. Characterization of desert sand to be used as a high-temperature thermal energy storage medium in particle solar receiver technology[J]. *Applied Energy*, 2018, 216: 402-413. DOI:10.1016/j.apenergy.2018.02.106.
- [32] DIAGO M, INIESTA A C, DELCLOS T, et al. Characterization of desert sand for its feasible use as thermal energy storage medium[J]. *Energy Procedia*, 2015, 75: 2113-2118. DOI:10.1016/j.egypro.2015.07.333.
- [33] DAVENPORT P, MA Z W, SCHIRCK J, et al. Characterization of solid particle candidates for application in thermal energy storage and concentrating solar power systems[J]. *Solar Energy*, 2023, 262: 111908. DOI:10.1016/j.solener.2023.111908.
- [34] CAHILL D G, FORD W K, GOODSON K E, et al. Nanoscale thermal transport[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(2): 793-818. DOI:10.1063/1.1524305.
- [35] KANG Q, FLAMANT G, DEWIL R, et al. Particles in a circulation loop for solar energy capture and storage[J]. *Particuology*, 2019, 43: 149-156. DOI:10.1016/j.partic.2018.01.009.
- [36] SANG L X, WANG K Y, ZHANG R, et al. Effective thermal conductivity and thermal cycling stability of solid particles for sCO₂ CSP applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 242: 111764. DOI:10.1016/j.solmat.2022.111764.
- [37] LAO X B, XU X H, WU J F, et al. Effect of silicon on properties of Al₂O₃-SiC_w composite ceramics *in-situ* synthesized by aluminium-assisted carbothermal reduction of coal series Kaolin for solar thermal storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 692: 825-832. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.09.107.
- [38] LOPEZ FERBER N, PHAM MINH D, FALCOZ Q, et al. Ceramics from municipal waste incinerator bottom ash and wasted clay for sensible heat storage at high temperature[J]. *Waste and Biomass*

- Valorization, 2020, 11(6): 3107-3120. DOI: 10.1007/s12649-019-00617-w.
- [39] KNOTT R C, SADOWSKI D L, JETER S M, et al. High temperature durability of solid particles for use in particle heating concentrator solar power systems[C/OL]. Boston: American Society of Mechanical Engineers, 2014. <https://doi.org/10.1115/ES2014-6586>.
- [40] BORDIA R K, KANG S L, OLEVSKY E A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(6): 2314-2352. DOI: 10.1111/jace.14919.
- [41] ZHANG H L, DEGRÈVE J, BAEYENS J, et al. Powder attrition in gas fluidized beds[J]. Powder Technology, 2016, 287: 1-11. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.08.052.
- [42] CHUNG K M, CHEN R K. Black coating of quartz sand towards low-cost solar-absorbing and thermal energy storage material for concentrating solar power[J]. Solar Energy, 2023, 249: 98-106. DOI:10.1016/j.solener.2022.11.028.
- [43] 吴金钟. 基于表面涂覆的固体颗粒高温辐射吸收性能改性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2023.
- WU J Z. Research on modification of high temperature radiation absorption properties of solid particles based on surface coating [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2023.
- [44] 刘建峰. 固体颗粒的光吸收及高温储热特性的实验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2021.
- LIU J F. Experimental study on light absorption and high temperature heat storage characteristics of solid particles[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2021.
- [45] 赵岷, 王启民. 基于 ANSYS 分析的蓄热砖蓄热特性数值模拟及实验研究[J]. 沈阳工程学院学报(自然科学版), 2020, 16(2): 34-38. DOI: 10.13888/j.cnki.jsie(ns).2020.02.008.
- ZHAO D, WANG Q M. Numerical simulation and experimental study on thermal storage characteristics of thermal storage brick based on ANSYS analysis[J]. Journal of Shenyang Institute of Engineering (Natural Science), 2020, 16(2): 34-38. DOI:10.13888/j.cnki.jsie(ns).2020.02.008.
- [46] 张鑫, 邢作霞, 付启桐, 等. 采用感应加热的固体电热储能装置多物理场 [J]. 储能科学与技术, 2023, 12(12): 3761-3769. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0662.
- ZHANG X, XING Z X, FU Q T, et al. Multiphysics study of induction heating for solid electric heat storage devices[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(12): 3761-3769. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0662.
- [47] ENGINEERING TOOLBOX. Specific heat of solids[EB/OL]. [2025-07-02]. https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html.
- [48] MA Z W, WANG X C, DAVENPORT P, et al. System and component development for long-duration energy storage using particle thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 216: 119078. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2022.119078.
- [49] 吴建锋, 方斌正, 徐晓虹, 等. 太阳能热发电用堇青石-莫来石储热陶瓷的研制[J]. 太阳能学报, 2015, 36(6): 1312-1317. DOI:10.3969/j.issn.0254-0096.2015.06.005.
- WU J F, FANG B Z, XU X H, et al. Preparation of cordierite-mullite heat storage ceramics for solar thermal power generation [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2015, 36(6): 1312-1317. DOI: 10.3969/j.issn.0254-0096.2015.06.005.
- [50] 陈久林, 薛晓迪, 王丽, 等. 基于中高温烟气余热回收的固体显热储热装置热性能实验研究[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(8): 3185-3193.
- CHEN J L, XUE X D, WANG L, et al. Experimental investigation of thermal performance in a solid sensible heat storage device for medium-high-temperature flue gas waste heat recovery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(8): 3185-3193.
- [51] 刘晨龙, 朱博, 钟雨欣, 等. 一种基于电石渣的烟气脱碳-储热-发电-制氢系统及操作方法: CN118807407A[P]. 2024-10-22.
- [52] 杭州圣研能源有限公司. 一种烟气加热储能固体颗粒装置: 202211435448.7[P]. 2023-04-04.
- [53] 王雪松, 李朝祥, 王耀卿. 高铝质陶瓷蓄热材料的研究开发[J]. 冶金能源, 2004, 23(3): 39-41.
- WANG X S, LI C X, WANG Y Q. Exploitation and research on the high alumina ceramic regenerative material[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2004, 23(3): 39-41.
- [54] OPILA E J. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1238-1248. DOI:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03459.x.
- [55] 闫百涛, 刘冠杰. 固体储热与燃煤发电系统耦合的数值模拟分析[J]. 工业加热, 2020, 49(5): 29-33. DOI: 10.3969/j.issn.1002-1639.2020.05.007.
- YAN B T, LIU G J. Numerical simulation and analysis of coupling solid heat storage with coal-fired power generation system[J]. Industrial Heating, 2020, 49(5): 29-33. DOI:10.3969/j.issn.1002-1639.2020.05.007.
- [56] 张显荣, 徐玉杰, 杨立军, 等. 多类型火电-储热耦合系统性能分析与比较[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(5): 1565-1578. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0347.
- ZHANG X R, XU Y J, YANG L J, et al. Performance analysis and comparison of multi-type thermal power-heat storage coupling systems[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(5): 1565-1578. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0347.
- [57] 周霞, 李建锋, 周宏, 等. 耦合蒸汽压缩与储热的燃煤热电联产机组调峰性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2025, 45(1): 194-205, I0016.
- ZHOU X, LI J F, ZHOU H, et al. Research on peak shaving performance of coal-fired cogeneration unit coupled with vapor compression and heat storage[J]. Proceedings of the CSEE, 2025, 45(1): 194-205, I0016.
- [58] CHRISTEN C E, GÓMEZ-HERNÁNDEZ J, OTANICAR T P. Bimodal particle distributions with increased thermal conductivity for solid particles as heat transfer media and storage materials[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 184: 122250. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.122250.
- [59] STOUT D, KANDADAI N, OTANICAR T P. Experimental and

- numerical investigation of bimodal particle distributions for enhanced thermal conductivity in particle based concentrating solar power applications[J]. *Solar Energy*, 2023, 263: 111992. DOI:10.1016/j.solener.2023.111992.
- [60] DU J W, GAO Y, WU J Z, et al. Physical property design of multi-component particle systems as heat transfer medium for directly irradiated solar receiver[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 219: 119470. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2022.119470.
- [61] WANG J L, HUANG Y. Exploration of steel slag for thermal energy storage and enhancement by Na_2CO_3 modification[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 395: 136289. DOI:10.1016/j.jclepro.2023.136289.
- [62] BHASKAR S, BAROUTIAN S, JONES M I, et al. Plasma spraying of transition metal oxide coatings[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(7): 875-889. DOI: 10.1080/02670844.2021.1886655.
- [63] GARCÍA-PLAZA J, DÍAZ-HERAS M, MONDRAGÓN R, et al. Experimental study of different coatings on silica sand in a directly irradiated fluidised bed: Thermal behaviour and cycling analysis[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 217: 119169. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2022.119169.
- [64] GIMENO-FURIO A, HERNANDEZ L, MARTINEZ-CUENCA R, et al. New coloured coatings to enhance silica sand absorbance for direct particle solar receiver applications[J]. *Renewable Energy*, 2020, 152: 1-8. DOI:10.1016/j.renene.2020.01.053.
- [65] TREVISAN S, WANG W J, ZHAO X Y, et al. A study of metallic coatings on ceramic particles for thermal emissivity control and effective thermal conductivity enhancement in packed bed thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 234: 111458. DOI:10.1016/j.solmat.2021.111458.
- [66] RODRÍGUEZ J B, MAJÓ M, MONDRAGÓN R, et al. Experimental evaluation of carbon-coated sand as solar-absorbing and thermal energy storage media for concentrated solar power applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, 269: 126082. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2025.126082.
- [67] TREVISAN S, WANG W J, LAUMERT B. A high-temperature thermal stability and optical property study of inorganic coatings on ceramic particles for potential thermal energy storage applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 239: 111679. DOI:10.1016/j.solmat.2022.111679.
- [68] FARCHADO M, SAN VICENTE G, BARANDICA N, et al. Performance improvement of CSP particle receivers by depositing spinel absorber coatings[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, 266: 112681. DOI: 10.1016/j.solmat.2023.112681.
- [69] DU J W, ZHANG X Y, ZHANG D, et al. High-temperature solar energy absorption enhancement of mixed-phase core-shell spherical Al-based composite particles[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, 259: 124934. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2024.124934.