



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102144139 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 05

(21) 申请号 200980103856. 9

卡利安·塞汉诺比斯

(22) 申请日 2009. 02. 20

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(30) 优先权数据

代理人 陈文平

61/030, 755 2008. 02. 22 US

61/061, 908 2008. 06. 16 US

61/074, 869 2008. 06. 23 US

61/074, 889 2008. 06. 23 US

61/074, 799 2008. 06. 23 US

61/074, 840 2008. 06. 23 US

61/090, 084 2008. 08. 19 US

12/389, 598 2009. 02. 20 US

(51) Int. Cl.

F28D 20/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3605720 , 1971. 09. 20, 说明书第 8 栏第 2 段 - 第 10 栏第 1 段 .

EP 0049761 A1, 1982. 04. 21, 说明书第 6 页第 2 段 - 说明书第 7 页第 3 段 .

WO 0192129 A1, 2001. 12. 06, 说明书第 3 页倒数第 2 段 - 说明书第 4 页第 2 段 .

US 2375760 , 1945. 05. 15, 说明书第 2 页左栏第 2-4 段 .

US 20060101997 A1, 2006. 05. 18, 说明书第 0047-0048 段 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 08. 02

审查员 丁德宝

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2009/034647 2009. 02. 20

(87) PCT 申请的公布数据

WO2009/148640 EN 2009. 12. 10

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 戴维·H·班克

安德烈·N·苏科亚克

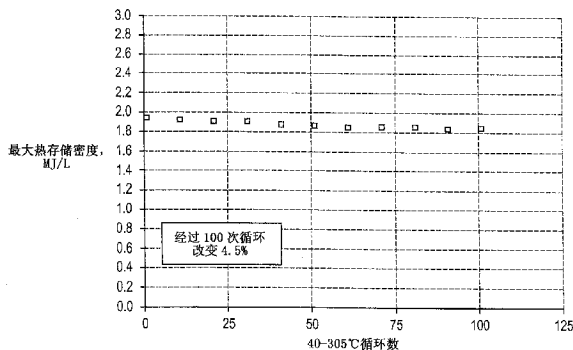
权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 21 页

(54) 发明名称

热能存储材料

(57) 摘要

可重复存储和回收潜热的热能存储材料 (TESM) 系统 (和相关方法), 其包括 :i) 至少一种含第一金属的材料, 其包括至少一种第一金属化合物, 所述第一金属化合物包括硝酸根离子、亚硝酸根离子, 或二者 ;ii) 至少一种含第二金属的材料, 其包括至少一种第二金属化合物 ;和 iii) 任选地包括水, 其中所述水浓度, 如果存在, 小于约 10wt. % ;其中所述 TESH 具有约 1000°C - 约 2500°C 的液相线温度 TL ;且其中所述 TESH 在 3000°C 到 800°C 表现出至少约 1MJ/1 的热存储密度 ;所以当在生热系统中使用时, 至少一部分热由 TESH 捕获和存储并随后释放以供使用, 且所述系统在约 300°C 的温度下通常具有抗腐蚀性。



CN 102144139 B

1. 可重复存储和回收潜热的热能存储材料系统,其包括:
 - a. 具有壁表面的容器 ;和
 - b. 与所述壁表面至少部分接触的热能存储材料,且包括:
 - i) 至少一种含第一金属的材料,其包括至少一种第一金属化合物,所述第一金属化合物包括硝酸根离子、亚硝酸根离子、或既包括硝酸根离子又包括亚硝酸根离子 ;
 - ii) 至少一种含第二金属的材料,其包括至少一种第二金属化合物 ;和
 - iii) 任选地包括水,其中所述水浓度,如果存在,小于基于所述热能存储材料总重的 10wt. % ;其中所述热能存储材料具有 100°C - 250°C 的液相线温度 T_L ;且
其中所述热能存储材料在 300°C 到 80°C 表现出至少 $1\text{MJ}/1$ 的热存储密度 ;
以使当在生热系统中使用时,至少一部分热被热能存储材料捕获和存储并随后释放以供使用,且
其中在惰性气氛中、在 300°C 对热能存储材料暴露 45 天后,与所述热能存储材料相接触的壁表面质量变化的绝对值小于 $1\text{g}/\text{m}^2$ 壁表面。
2. 权利要求 1 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料包封在容器中,其中所述容器具有腔且所述壁表面包含金属氧化物。
3. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料中氢原子的浓度,如果存在,小于基于所述热能存储材料中原子总浓度的 5 摩尔 %。
4. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料具有大于 70% 的 H_{C50}/H_{C1} 值,其中 H_{C50} 定义为在 $T_L+50^{\circ}\text{C}$ 至 $T_L-100^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,以 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度,通过差示扫描量热法测量的结晶的淬火热,且 H_{C1} 定义为以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度,通过差示扫描量热法测量的结晶的缓慢冷却热。
5. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料包括硝酸锂和硝酸钠。
6. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料包括浓度为基于热能存储材料总摩尔数的 35 摩尔 % -65 摩尔 % 的硝酸锂。
7. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料包括浓度为基于热能存储材料总摩尔数的 35 摩尔 % -65 摩尔 % 的硝酸钠。
8. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料包括硝酸根离子和亚硝酸根离子。
9. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料任选包括水,其中所述水浓度,如果存在,小于基于所述热能存储材料总重的 2wt. %。
10. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料包括成核剂。
11. 权利要求 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料填充所述容器的腔的 70% 以上。
12. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料包括抗腐蚀剂。
13. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料含有浓度为基于所述热能存储材料中阳离子总浓度的 40 摩尔 % -80 摩尔 % 的锂离子。
14. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中如果存在,所述热能存储材料具有的水浓度小于基于所述热能存储材料总浓度的 2wt. %。

15. 权利要求 1 或 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料具有小于 $T_{\min}-25^{\circ}\text{C}$ 的液相线温度,其中所述 T_{\min} 是能够由所述热能存储材料的任意阴离子和所述热能存储材料的任意阳离子形成的任何二元盐的最低熔解温度。

16. 权利要求 5 的热能存储材料系统,其中硝酸锂和硝酸钠的总浓度大于基于所述热能存储材料总重的 95wt. %。

17. 权利要求 2 的热能存储材料系统,其中所述热能存储材料是具有低共熔组成的三元材料。

18. 一种制备权利要求 1-17 中任一项的热能存储材料系统的方法,其包括以基本不含水的体积包封所述热能存储材料。

19. 权利要求 1-18 中任一项的热能存储材料系统用于存储和排放热的用途。

热能存储材料

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求美国临时专利申请号:61/030,755(2008年2月22日提交);61/061,908(2008年6月16日提交);61/074,799(2008年6月23日提交);61/074,840(2008年6月23日提交);61/074,869(2008年6月23日提交);61/074,889(2008年6月23日提交);和61/090,084(2008年8月19日提交),和2009年2月20日提交的标题为“热存储装置”的美国专利申请号12/389,598(代理人案号67170B(1062-091))的申请日的权益,将这些优先权申请的全部内容引入本文作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及热能存储材料(TESMs),且在一个具体的方面,涉及改进的TESM化学组合物。

[0004] 发明背景

[0005] 热能存储材料(TESMs)是已知的且已经用在为了随后使用而存储热量的应用中。许多TESMs是相变材料,这意味着它们经历相变,典型地在固态和液态之间经历相变,并且可以存储(或释放)大量的热,其被认为是来自相变的潜热。这些相变材料中的许多包括化合物的混合物,以使得所述混合物具有比该混合物中使用的纯化合物或成分更低的液相线温度。一般参见,I. Dincer和M. A. Rosen的热能存储系统和应用(Thermal Energy Storage Systems and Applications)的第3章,John Wiley & Sons,伦敦,2002。

[0006] 已经将注意力指向TESMs,以在低于约85°C的温度下使用。这部分工作中的许多利用水合金属盐的混合物。例如,美国专利号6,627,106公开多种相变材料,其包括六水合硝酸镁与其他金属硝酸盐的三元混合物。这些混合物从约52°C到约69°C具有相变,这取决于组合的金属硝酸盐和每种金属盐的浓度。美国专利号5,785,884公开了类似的六水合硝酸镁与硝酸钠和硝酸钾的三元混合物。这些金属硝酸盐的水合混合物在60°C和85°C之间具有固态到液态的相变。美国专利号5,728,316公开六水合硝酸镁和硝酸锂的二元混合物,其中六水合硝酸镁与硝酸锂的摩尔比为86:14至81:19,具有在71°C-78°C范围内的单个熔解温度。美国专利号6,083,418公开了相变材料,其包含两种金属硝酸盐(碱金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐)与过量水的混合物,以使得所述相变材料在固相和液相之间具有很小的密度变化。水浓度范围为以相变材料重量计27.9%-37.2%,水的特定浓度范围取决于混合的金属盐。美国专利号5,348,080显示水、硝酸钠、和硝酸钾的混合物,并描述具有低于0°C的固-液转变温度的相变材料。也参见,美国专利号5,591,374。

[0007] 已经将注意力指向金属盐的无水混合物作为具有非常高的相变温度的相变材料。例如,Kerslake, T. W. 和M. B. Ibrahim, " Analysis of thermal energy storage material with change-of-phase volumetric effects(分析具有相变体积效应的热能存储材料), " Journal of Solar Engineering(太阳能工程杂志),115:1,(1993)第22-31页,公开了在1,040K(767°C)熔解的氟化锂和氟化钙的无水混合物。美国专利号4,657,067公开许多可以作为热能存储材料使用的二元和三元金属组合物。这些混合物都

具有高于 500°C 的溶解温度或液相线温度。美国专利号 4,421,661 和 5,613,578 中公开了用于多种应用的其他相变材料。在 Modelica 协会 (The Modelica Association) 的标题为 "Analysis of steam storage systems using Modelica (利用 Modelica 分析蒸汽存储系统)" (Modelica 2006 年 9 月 4 日至 5 日) 中, Buschle 等试图制作蒸汽存储系统的模型, 所述蒸汽存储系统使用 "盐, 诸如: 硝酸锂 (LiNO_3)、氯化锂 (LiCl)、硝酸钾 (KNO_3)、亚硝酸钾 (KNO_2)、硝酸钠 (NaNO_3)、亚硝酸钠 (NaNO_2) 和硝酸钙 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)" 的非特定低共熔混合物。

[0008] 迄今, 在商业应用中应用 TESMs 的努力由于在使用中难以获得满意表现而变得很复杂。尽管可能已知 TESM 具有某些使其能够作为热存储材料的属性, 但是由于该材料的不可预知性和其他考虑因素, 诸如 TESM 在使用中与其他系统材料的相互作用, 将该 TESM 装配到功能操作系统中变得很复杂。例如, 证明了耐蚀性对一些系统是复杂因素。许多已知为相变材料的材料在许多环境中也是腐蚀性的。还可以证明很难预测所述材料的混合物在所需应用中如何将如何进展。典型地, 还考虑, TESM 必须在一些提供有效热交换的装置中被包装。考虑因素诸如 TESM 与这些装置的兼容性可以潜在地显著损害具体 TESM 的性能, 即使该 TESM 在理论上被认为是良好表现的 TESM。例如, 一些含水的 TESM 已经被观察到导致装置包装的相对快速腐蚀。不可预测的动力学也使得多种 TESM 材料系统的适应性变得复杂, 如面对强热循环时的耐久性。

[0009] 基于上文, 继续存在对这样的新的且有效的 TESM 的需要, 所述 TESM 特别地在约 85°C - 300°C 的一个或多个温度下使用并表现出以下各项中的一个或多个: 相对高的能量存储密度、相对高的熔化热、相对低的针对普通建筑材料的腐蚀性、相对快的结晶动力学、长循环寿命和长日历寿命、和另外与其中使用 TESM 的系统的组件的良好兼容性。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明通过提供可靠并可重复存储和回收潜热的改良的 TESM 系统达到以上一些或全部需要, 所述改良的 TESM 系统包括: 具有壁表面的容器; 和与所述壁表面至少部分接触的 TESM, 且包括: i) 至少一种含第一金属的材料, 其包括至少一种第一金属化合物, 所述第一金属化合物包括硝酸根离子、亚硝酸根离子, 或二者; ii) 至少一种含第二金属的材料, 其包括至少一种第二金属化合物; 和 iii) 任选地包括水, 其中所述水浓度, 如果存在, 小于约 10wt. %; 其中所述 TESM 具有约 100°C - 约 250°C 的液相线温度 T_L ; 且其中所述 TESM 在 300°C 到 80°C 表现出至少约 1MJ/1 的热存储密度; 所以当在生热系统中使用时, 至少一部分热由 TESM 捕获和存储并随后释放以供使用, 且其中在惰性气氛中、300°C 对 TESM 暴露 45 天后, 与所述 TESM 相接触的壁表面质量变化的绝对值小于约 1g/m² 壁表面。

[0012] TESM 系统可以包括处于容器 (例如, 胶囊) 中的根据本教导的 TESM, 其任选地基本不含任何水和 / 或某种其他形式的氢, 所述 TESM 系统具有包括金属氧化物的内壁, 所述金属氧化物在使用条件下基本不与 TESM 发生热力学反应。一种特别优选的 TESM 包括两种包含金属的化合物, 其各自包括选自锂或钠的阳离子和选自硝酸根或亚硝酸根的阴离子。所述 TESM 可以包括一种或多种改良其表现的其他试剂, 诸如导热性促进剂、腐蚀抑制剂、成核剂或其任意组合。所述 TESM 表现出许多其他引人注目的特征中任一种。例如, 所述 TESM 可以具有大于 70% 的 H_{C50}/H_{C1} 值, 其中 H_{C50} 定义为在 $T_L+50^\circ\text{C}$ 至 $T_L-100^\circ\text{C}$ 温度范围内, 以约 50°C /min 的冷却速度, 通过差示扫描量热法测量的结晶的淬火热 (quenched heat),

且 H_{c1} 定义为以约 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度,通过差示扫描量热法测量结晶的缓慢冷却热。所述 TESM 可以具有小于 $T_{\text{min}}-25^{\circ}\text{C}$ 的液相线温度,其中 T_{min} 是可以由 TESM 的任意阴离子和 TESM 的任意阳离子形成的任何二元盐的最低溶解温度。从随后的教导应该可以发现其他有益方面。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1 是氟化锂和硝酸锂系统的计算的相图。

[0015] 图 2 是硝酸锂和氢氧化锂系统的预期实验相图。

[0016] 图 3 图示用于测量 300°C 至 80°C 的热存储密度和 80°C 至 300°C 的累积热密度的测试的结果。

[0017] 图 4 图示 TESM 的显热和潜热的概念。

[0018] 图 5A 图示本教导中示范性 TESM 从约 20°C 至约 320°C ,关于其第 1、第 51 和第 101 个循环的结晶曲线图。

[0019] 图 5B 图示作为 20°C 和 320°C 之间的循环数的函数的示范性 TESM 在 320°C 至 20°C 的热存储密度的变化。

[0020] 图 5C 图示作为示范性 TESM 温度的函数的累积热。

[0021] 图 6A 和 6B 图示 TESM 在温度循环到约 500°C 之前和之后的热性质。

[0022] 图 7A 图示本教导中示范性 TESM 从约 40°C 至约 305°C ,关于其第 1、第 51 和第 101 个循环的结晶曲线。

[0023] 图 7B 图示作为 40°C 和 305°C 之间的循环数的函数的示范性 TESM 在 305°C 至 40°C 的热存储密度的变化的图。

[0024] 图 7C 图示作为示范性 TESM 温度的函数的累积热。

[0025] 图 8A 和 8B 图示 TESM 在温度循环到约 500°C 之前和之后的热性质。

[0026] 图 9A 图示本教导中示范性 TESM 从约 25°C 至约 200°C ,关于其第 1、第 51 和第 101 个循环的结晶曲线。

[0027] 图 9B 图示作为 25°C 和 200°C 之间的循环数的函数的示范性 TESM 在 200°C 至 25°C 的热存储密度的变化的图。

[0028] 图 9C 图示作为示范性 TESM 温度的函数的累积热。

[0029] 图 10 图示具有低滞后作用的 TESM 材料和具有高滞后作用的 TESM 的热存储密度的滞后作用。

[0030] 图 11A、11B 和 11C 分别图示赤藓醇在第一、第二和第三加热和冷却循环过程中熔解和结晶特性。

[0031] 发明详述

[0032] 本文中的教导一般关于热能存储材料 (TESMs)。如将图示地, TESM 呈现许多有价值的属性,这使得它们有效用于多种应用,在所述应用中需要其存储热并随后在一定量的时间过后释放热。为了促进热存储,本发明的 TESM 应该优选是相变材料,因为它们在于它们关于给定应用的最大操作存储温度的温度下经历至少一次相变。所述相变可以是固态-固态相变,固态-液体相变,或液态-气态相变。一种优选的相变是固态-液态相变,依照这样,需要等于熔融潜热的能量来熔解该材料。

[0033] 本文中提及固相线温度 (T_s) 和液相线温度 (T_l)。固相线温度是这样的温度,低于

该温度时给定材料,在热力学平衡中,完全为固态。液相线温度,用于本文中时,是这样的温度,高于该温度时给定材料,在热力学平衡中,完全为液态。对于一些材料(例如,某些纯金属和处于其低共熔点的低共熔组合物),液相线和固相线温度是同一个,且一般称为熔解温度(或低共熔温度(T_e))。所述温度,理论上,是这样的温度,高于该温度时该材料为液态且低于该温度时该材料为固态。用于本文中时,熔解温度、液相线温度或固相线温度(除非另外表述)是处于约一(1)个大气压下。

[0034] 含金属化合物,即金属的混合物或金属盐的混合物,可以具有低共熔组成(eutectic composition)。当该混合物具有不处于低共熔组成的组合物时,其典型地应该在一定温度范围内经历相变。例如,该混合物可以在固相线温度, T_s ,即可以是低共熔温度下开始熔解。当温度增高时,该混合物应该继续熔解直至达到液相线温度, T_L 。高于液相线温度时,该混合物完全处于液(熔解)态。

[0035] 本领域中已知固相线和液相线温度可以通过利用差示扫描量热法测量来确定。例如,本教导预期它们通过以约 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度由室温开始加热 $3.0\text{--}4.0\text{mg}$ 样品进行差示扫描量热法来确定。例如,这些数值可以通过使用差示扫描量热计(例如Q2000差示扫描量热计(TA Instruments(TA仪器),纽卡斯尔(New Castle),DE)),以约 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的扫描速度,加热到这样的温度,即超过该温度无液体保留在样品中(例如,约 400°C)和绘制热通量对比温度的图,确定基线值,和确定与基线的偏差而获得。当温度增高时,偏差的开始对应于固相线,且偏差的结束对应于液相线。

[0036] 氟化锂和硝酸锂的计算的平衡相图(在 1 atm) (图1中给出)可以用于图示这些概念。该组合物的固相线,由线S所示,是水平线并给出预测的固相线温度。液相线之一由线L表示。该液相线对应于含小于约 95.3% 摩尔%硝酸锂的组合物浓度依赖性液相线温度。观察到氟化锂和硝酸锂具有约 95.3% 摩尔%硝酸锂和约 4.7% 摩尔%氟化锂的低共熔组成,由点E表示,具有约 250°C 的低共熔温度,该温度低于纯硝酸锂或纯氟化锂的熔融温度。当具有低共熔组成的材料由室温开始加热时,它应该以固相开始并在约 250°C 经历相变,在该情况下该材料应该在该温度下完全熔解。该理论相图可以进一步通过点P1, P2, P3, P4, 和P5来理解,其全部对应于约 80% 摩尔%硝酸锂的组合物。点P1低于固相线并表示这样的情形,其中,处于平衡时,预期该材料仅以固态存在。点P2在固相线上。点P3在固相线和液相线之间并表示这样的情形,其中,处于平衡时,预期该材料具有液相和固相二者。点P4在液相线上。点P5高于液相线并表示这样的情形,其中,处于平衡时,预期该材料仅以液相存在。

[0037] 硝酸锂和氢氧化锂的计算的相图(图2中给出)进一步图示这些概念。这些盐具有约 0.393 摩尔份数的氢氧化锂的低共熔组成,和约 186°C 的低共熔温度,该温度比纯硝酸锂的熔解温度低超过 50°C 。如图示,盐的混合物可以具有大范围的组合物,所述组合物具有低于该混合物中纯盐之一或全部的液相线温度(例如,至少 25°C ,或甚至至少 50°C)。

[0038] 如所示,本发明预期TESM包括(或可以甚至主要由以下各项组成或由以下各项组成)至少一种含第一金属的材料,和更优选至少一种含第一金属的材料和至少一种含第二金属的材料的组合。含第一金属的材料,含第二金属的材料,或二者可以是基本上纯的金属,合金诸如包括基本上纯的金属和一种或多种另外的合金成分(例如一种或多种其他金属)的合金,金属间化合物,金属化合物(例如,盐、氧化物或其他),或其任意组合。一种

优选的方法是使用一种或多种包含金属的材料作为金属化合物的一部分；更优选的方法是使用至少两种金属化合物的混合物。通过举例，合适的金属化合物可以选自氧化物、氢氧化物、包含氮和氧的化合物（例如，硝酸盐、亚硝酸盐或二者）、卤化物、或其任意组合。一种特别优选的金属化合物包括至少一种硝酸盐化合物，至少一种亚硝酸盐化合物或其组合。本文中使用的优选 TESM 因此可以是二元组分材料系统的一部分，依照这样，两种分离的化合物彼此组合（例如，第一金属硝酸盐或亚硝酸盐与第二金属硝酸盐或亚硝酸盐组合）。可能也可以使用三元、四元或其他多成分材料系统。本文中的 TESM 可以是两种或更多表现出低共熔的材料的混合物。

[0039] 本文中使用的金属可以是能够用于具有液相线温度约 85°C 至约 350°C 的材料系统中的任何合适金属。合适的金属的实例可以选自锡、铅、锌、镁、铝、锂、钠、钾、铍、钙、镓、铟、铊、铋、钡、铷、铯、镉、铪、铌、碲，或其任意组合。更优选的金属选自钠、钾、锂、镁，或其任意组合。甚至更优选的金属选自钠、锂、钾，或其任意组合。最优选的是钠、锂或其组合。由以上应该理解，某些提到的金属具有约 85°C - 约 350°C 范围以外的熔点；预期这样的金属以不同于其纯形式的形式来使用。

[0040] TESM 的液相线温度可以相对于 TESM 中各成分的熔解温度较低。因此，TESM 可以具有低于约 $T_{\min} - 25^\circ\text{C}$ 的液相线温度，其中 T_{\min} 是可以通过 TESM 的显著阴离子（例如，基于 TESM 中阴离子总摩尔数，以至少约 3 摩尔%浓度存在的阴离子）和显著阳离子（例如，基于 TESM 中阳离子总摩尔数，以至少约 3 摩尔%浓度存在的阳离子）形成的任意盐（例如，二元化合物盐）的最低熔解温度。TESM 可以具有这样的液相线温度，所述液相线温度更优选低于约 $T_{\min} - 40^\circ\text{C}$ ，且最优选低于约 $T_{\min} - 50^\circ\text{C}$ 。TESM 的液相线温度还可以与包含 TESM 中的阴离子和阳离子（例如，包括显著阴离子和阳离子）的所有组合物的最小液相线温度 $T_{\text{液相线, min}}$ 相比来表征。在某些混合物中， $T_{\text{液相线, min}}$ 可以是低共熔温度。TESM 可以具有低于约 $T_{\text{液相线, min}} + 50^\circ\text{C}$ ，更优选低于约 $T_{\text{液相线, min}} + 25^\circ\text{C}$ ，和最优选第一约 $T_{\text{液相线, min}} + 10^\circ\text{C}$ 的液相线温度。

[0041] 有效用于本发明的热能存储材料可以具有约 85°C - 约 350°C 的液相线温度，诸如约 95°C - 约 300°C（例如，约 100°C - 约 200°C）的液相线温度。液相线温度优选低于约 350°C，更优选低于约 310°C（例如，低于约 300°C，或甚至 270°C）。还预期了具有低于约 250°C 的液相线温度的热能存储材料。液相线温度优选高于约 95°C，更优选高于约 100°C（例如高于约 125°C，或甚至 175°C）。较高的液相线温度也是可能的（例如，达到约 700°C）。

[0042] 为此，可能使用一种或多种具有超过约 200°C 的液相线温度的材料。一种或多种包含金属的材料可以具有低于约 450°C 和，更优选地，低于约 400°C，或甚至低于约 350°C 的液相线温度。本文中的组合物可能可以至少包括第一金属化合物和第二金属化合物。所述化合物中的至少一种（例如，第一金属化合物）可以具有低于约 450°C 和更优选地，低于约 400°C，还更优选低于约 350°C（例如低于约 310°C）的液相线温度 T_L 。第一金属化合物还可以具有高于约 85°C，和更优选地，高于约 90°C，还更优选高于约 100°C，（例如高于约 125°C，或甚至 175°C）的液相线温度。

[0043] 对于包括两种或更多含金属化合物的系统，所述含金属化合物中的一种（例如，所述第二金属化合物）优选具有高于另一种（例如，所述第一）含金属化合物的液相线温度的液相线温度。一种（例如，所述第二）含金属化合物可以具有大于另一种（例如，所述

第一) 含金属化合物的熔融密度熵。通过举例, 含第二金属的化合物可以具有高于约 310°C 和更优选地, 高于约 400°C, (例如高于约 440°C) 的液相线温度 T_L 。

[0044] 如果 TESM 是不处于其低共熔组成的混合物 (例如, 它是可以具有低共熔但不以其低共熔组成使用的二元组合物), 则液相线温度和固相线温度之间的差异优选小于约 150°C, 更优选小于约 100°C, 和最优选小于约 50°C。通过举例, 非限制地, 固相线温度可以在约 85°C - 约 350°C 范围内。固相线温度可以低于约 300°C, 更优选低于约 270°C (例如低于约 250°C)。固相线温度可以高于约 100°C, 更优选高于约 125°C (例如高于约 175°C)。例如, 固相线温度可以是约 100°C - 约 300°C。

[0045] 优选地, 本文中所有的 TESM 系统应该基本无水, 无论是化学水 (例如, 化学结合的水)、物理水 (例如, 物理结合的水) 或二者 (即, 其应该是基本无水的)。因此, 例如通过 Karl Fischer 滴定 (例如使用 Sartorius WDS 400) 测量的, TESM 或使用 TESM 的系统可以具有低于约 5000ppm, 2500ppm, 1000ppm, 500ppm, 400ppm, 350ppm, 250ppm, 100ppm, 50ppm, 25ppm, 10ppm, 或甚至低于使用约 1 克样品量的典型 Karl Fischer 滴定技术的检测极限的水浓度。

[0046] 然而, 可能的是, 任选地, 在本发明的 TESM 中可以通过添加水作为稀释剂, 或以其它方式来使用一些水, 诸如由金属盐水合产生的水。例如, 水的存在量可以是小于热能存储材料系统中全部材料重量的约 10%, 更优选小于热能存储材料系统中全部材料重量的约 5%, 还更优选小于热能存储材料系统中全部材料重量的约 2%, 和甚至更优选小于热能存储材料系统中全部材料重量的约 1% (例如, 小于热能存储材料系统中全部材料重量的约 0.5%)。

[0047] 本文中的 TESM 应该表现出引人注目的性能特征, 所述性能特征容许其在给定体积的材料中大量存储。这样的材料的特征因此可以是具有相对高的“熔融密度 (fusion density) 的潜热”, 这也称为“熔融密度热”。熔融密度的潜热, 即熔融的潜热 (MJ/kg) (利用差示扫描量热法, 例如, 利用关于具有约 10mg 样品量和约 10°C/min 冷却速度的热容量校正的 TA Instruments (TA 仪器) DSC Q2000 测量, 并通过将热流针对温度作图的最大值进行积分来确定) 和在 25°C 的密度 (kg/l) (且其反映与由液态到固态的相变过程中放热有关的数值) 的乘积, 可以大于约 0.35MJ/l; 优选大于约 0.45MJ/l, 更优选大于约 0.65MJ/l, 更优选大于约 0.8MJ/l, 更优选大于约 1MJ/l, 还优选大于约 1.2MJ/l, 甚至更优选大于约 1.4MJ/l 和最优选大于约 1.6MJ/l (例如, 高于约 2.0MJ/l)。

[0048] 存储热能能力的另一种量度可以是“热存储密度” (HSD_{T_2, T_1}), 其被指定为在从高温 T_2 冷却至低温 T_1 时, 1 升 (处于 25°C 和 1 大气压) 热能存储材料释放的热量 (其中 T_2 和 T_1 均以°C 表示)。 HSD_{T_2, T_1} 可以通过关于处于约 10°C/min 的恒定加热速度和约 -10°C 的恒定冷却速度的热容量校正的差示扫描量热法来测量, 如图 3 中所示。更具体地, 热能存储材料的热存储密度 (HSD_{T_2, T_1}) 可以通过首先以千克/升 (kg/l) 为单位测量该材料的室温 (23°C) 密度来确定。其次, 在 Q2000 差示扫描量热计 (TA 仪器 (TA Instruments), 纽卡斯尔, DE) 中以 10°C/min, 将 3.0-4.0mg 热能存储材料样品从室温加热到 $T_2+50^\circ\text{C}$ 。然后以 10°C/min 将该样品冷却回到室温。当热能存储材料由 T_2 冷却至 T_1 时, 由每 kg 该材料释放的能量通过差示扫描量热计, 以 J/kg 为单位来测量。然后, 通过使密度乘以在冷却材料时释放的能量来计算热存储密度 (HSD_{T_2, T_1}), 单位为 J/l。

[0049] 如图 3 中所示,通过图示,利用 $T_2 = 300^\circ\text{C}$ 和 $T_1 = 80^\circ\text{C}$, 释放的热 150 (其在该热流图中表示为温度的函数, 作为在 300°C 和 80°C 之间冷却曲线下面积乘以 TESM 的密度, 其中所述密度可以在约 25°C 测量) 可以因此包括技术人员作为显热 151 和潜热 152 识别的那些。图 3 还图示 80°C 和 300°C 之间的累积热密度 153, 其是将一升所述材料从 80°C 加热到 300°C 所需的热。例如, 由 300°C 至 80°C 的热存储密度 ($\text{HSD}_{300,80}$) 应该被看作是在由 300°C 冷却至 80°C 时由 1 升热能存储材料释放的热量。 $\text{HSD}_{300,80}$ 可以大于约 $1.0\text{MJ}/1$ 。 $\text{HSD}_{300,80}$ 优选大于约 $1.2\text{MJ}/1$, 更优选大于约 $1.4\text{MJ}/1$ 和最优选大于约 $1.6\text{MJ}/1$ 。类似地, $\text{HSD}_{350,80}$ 应该被看作是在由 350°C 冷却至 80°C 时由 1 升热能存储材料释放的热量。 $\text{HSD}_{350,80}$ 可以大于约 $1.0\text{MJ}/1$ 。 $\text{HSD}_{350,80}$ 优选大于约 $1.2\text{MJ}/1$, 更优选大于约 $1.4\text{MJ}/1$ 和最优选大于约 $1.6\text{MJ}/1$ 。潜热和显热进一步在图 4 中图示, 其中热 (例如存储热) 针对温度作图。如图 4 中所示, TESM (或相变材料) 可以具有在固态中或在固态中的一些温度范围内的一般恒定热容量 c_p , 且显热 151 随 TESM 的温度而增加 (例如, 处于固态中的恒定速率和 / 或处于液态中的恒定速率), 而潜热 152 可以以非常窄的温度范围 (例如在单一温度) 发生。

[0050] TESM 材料的另一种特征是它们在由约 200°C (优选由至少部分液态) 冷却到约 50°C (或甚至由约 150°C 到约 50°C) 时可以释放大热, 同时占据很小的体积。因此, TESM 的特征可以是由 200°C 至约 50°C 的热存储密度 (即, $\text{HSD}_{200,50}$) 可以大于约 $0.5\text{MJ}/1$, 优选大于约 $0.6\text{MJ}/1$, 更优选大于约 $0.75\text{MJ}/1$ 和最优选大于约 $0.9\text{MJ}/1$ 。TESM 的 $\text{HSD}_{150,50}$ 可以大于约 $0.45\text{MJ}/1$, 优选大于约 $0.5\text{MJ}/1$, 更优选大于约 $0.6\text{MJ}/1$ 和最优选大于约 $0.75\text{MJ}/1$ 。

[0051] 根据本教导的 TESM 的另一种特征是它们表现出相对快的结晶速度, 由此当快速冷却 TESM 时, TESM 无过度冷却或具有相对低量的过度冷却。例如, TESM (例如, 10mg TESM 样品) 可以具有大于 0.70 , 优选大于 0.80 , 和更优选大于 0.90 的 H_{c50}/H_{c1} , 其中 H_{c50} 定义为在 $T_L+50^\circ\text{C}$ 至 $T_L-100^\circ\text{C}$ 温度范围内, 以约 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度, 通过差示扫描量热法测量的结晶的淬火热, 且 H_{c1} 定义为以约 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度, 通过差示扫描量热法测量结晶的缓慢冷却热。

[0052] 在某些应用, 诸如运输中, 可能需要热能存储材料具有相对低的密度, 例如低于约 $3.6\text{kg}/1$, 或优选地, 低于约 $3.3\text{kg}/1$, 和更优选地, 低于约 $3.0\text{kg}/1$ 和最优选低于约 $2.5\text{kg}/1$ (例如, 低于约 $2.3\text{kg}/1$)。热能存储材料的密度 ($\text{kg}/1$) 在室温 (25°C) 下根据 ASTM D854 测量。TESM 同样可以具有相对低的比重, 如例如通过气体比重瓶测量的。例如, TESM 的比重最优选可以低于约 $2.5\text{kg}/1$ (例如, 低于约 $2.3\text{kg}/1$)。

[0053] 根据本教导的 TESM 的另一种可能的特征可以是它们应该在低于约 250°C 和更优选在低于约 300°C 的温度下, 基本无液态到气态相变或固态到气态相变。TESM 还可以是稳定的, 因为它在低于约 250°C 的温度, 更优选在低于约 300°C 的温度, 和最优选在低于约 350°C 的温度, 不分解。优选地, TESM 的总平衡蒸汽压在约 250°C , 优选在约 300°C , 和更优选在约 350°C 小于 1 大气压。因为许多有机化合物可能可以在相对低的温度下分解, 所以 TESM 中有机化合物的浓度 (基于 TESM 总重的 wt%), 如果存在, 理想地小于约 $5\text{wt}\%$, 更优选小于约 $1\text{wt}\%$ 。更优选地, TESM 可以基本无有机化合物或甚至无有机化合物。例如, TESM 可以无可由 FTIR 测量的有机化合物量 (例如, TESM 的 FTIR 谱可以不具有对应于碳 - 氢键的可检测的峰)。在这一点上, TESM 可以无蜡, TESM 可以无醇 (例如, 多元醇) 或二者。TESM

可以无镁化合物,诸如六水合硝酸镁。

[0054] 当然,TESM 可以无任何可检测的氢原子。它们因此还可以无 $-OH$ 阴离子。然而,如上教导可见,可能任选使用小浓度氢(例如小于基于 TESM 中原子摩尔总数的约 10 摩尔%的氢,小于约 5 摩尔%的氢,或甚至小于约 2 摩尔%的氢),同时保持本教导中 TESM 的一种或多种特性。

[0055] 本文中优选组合物的另一种特征是它们经受重复热循环并保持一种或多种(且优选全部)以上特征的能力。例如,按照本发明的 TESM 可以具有这样的特征,即在熔解态和固态之间重复循环时,TESM 存储和释放热能的能力的劣化相对较小。例如,TESM 最初可以通过 T_2 和 T_1 之间的初始热存储密度 ($HSD_{T_2, T_1, 0}$) 来表征,且在 T_1 和 T_2 之间以加热速度 $10^\circ C / min$ 和冷却速度 $-10^\circ C / min$ 循环 n 个循环(例如约 100 个循环,更优选至少 1000 个循环,和更优选至少约 5000 个循环)后,可以通过 T_2 和 T_1 之间的陈化(aged)热存储密度 ($HSD_{T_2, T_1, n}$) 来表征。由此测试,合适的 TESM 可以通过陈化 $HSD_{320, 20, 100}$ 与初始 $HSD_{320, 20, 0}$ 的比率来表征,所述比率大于约 0.6,优选大于约 0.8,更优选大于约 0.9,和最优选大于约 0.95。合适的 TESM 还可以通过陈化 $HSD_{305, 40, 100}$ 与初始 $HSD_{305, 40, 0}$ 的比率来表征,其大于约 0.6,优选大于约 0.8,更优选大于约 0.9,和最优选大于约 0.95。合适的 TESM 还可以通过循环/陈化 $HSD_{T_2, T_1, 100}$ 与初始 $HSD_{T_2, T_1, 0}$ 的比率来表征,其可以大于约 0.6,优选大于约 0.8,更优选大于约 0.9,和最优选大于约 0.95,且其中 T_2 可以是高于 TESM 的液相线温度约 $5^\circ C$ - 约 $100^\circ C$, T_1 可以是约 $0^\circ C$ - 约 $80^\circ C$,且 n 可以是至少约 100 个循环(例如 100 个循环),更优选至少约 1000 个循环(例如,1000 个循环),和更优选至少约 5000 个循环(例如 5000 个循环)。例如,具有约 $120^\circ C$ - 约 $180^\circ C$ 的液相线温度的 TESM 可以由陈化 $HSD_{200, 25, 100}$ 与初始 $HSD_{200, 25, 0}$ 的比率来表征,所述比率大于约 0.6,优选大于约 0.8,更优选大于约 0.9,和最优选大于约 0.95。

[0056] 在一个特别优选的方面,改良的热能存储材料(和包含其的任何系统)具体表征为包括 a) 至少一种含第一金属的化合物,其包含硝酸根离子、亚硝酸根离子或二者;和 b) 第二金属化合物(例如包含金属的另一种化合物,其包含硝酸根离子、亚硝酸根离子或二者)的基本无水混合物。优选地,包含第一或第二金属的化合物之一或二者包括至少一种金属盐,基本由至少一种金属盐组成,或由至少一种金属盐组成,和更优选地包括以下各项,基本由以下各项组成,或由以下各项组成:金属硝酸盐或金属硝酸盐的混合物,金属亚硝酸盐或金属亚硝酸盐的混合物,或其任意组合。示范性金属硝酸盐可以包括硝酸钠,硝酸锂,或其任意组合。示范性金属亚硝酸盐可以包括亚硝酸钠,亚硝酸锂,或其任意组合。

[0057] 非限制性地,TESM 可以包括硝酸锂和以下中一种或多种的混合物:亚硝酸锂、硝酸钠或亚硝酸钠。例如,TESM 可以包括浓度大于约 35 摩尔%,优选大于约 40 摩尔%,和更优选大于约 44 摩尔%的硝酸锂。硝酸锂的浓度可以小于约 65 摩尔%,优选小于约 60 摩尔%,和最优选小于约 54 摩尔%。一种特别优选的 TESM 具有硝酸锂和硝酸钠的混合物。硝酸锂可以以上浓度存在,且 TESM 可以包括浓度大于约 35 摩尔%,优选大于约 40 摩尔%,和更优选大于约 46 摩尔%的硝酸钠。硝酸钠的浓度可以小于约 65 摩尔%,优选小于约 60 摩尔%,和最优选小于约 56 摩尔%。基于以上教导,另一种可能的组合可以用亚硝酸锂或亚硝酸钠代替硝酸锂或硝酸钠之一。

[0058] 可以存在基于 TESM 中金属阳离子总摩尔数大于约 30 摩尔%的 Li 阳离子,和基于

TESM 中阴离子总摩尔数大于约 30 摩尔%的硝酸根阴离子。TESM 可能可以具有基于热能存储材料中阴离子总摩尔数大于约 15 摩尔%的亚硝酸根阴离子。热能存储材料可以具有基于热能存储材料中金属阳离子总摩尔数约 40- 约 80 摩尔% (例如约 55- 约 75 摩尔%) 的 Li 阳离子, b) 基于热能存储材料中阴离子总摩尔数约 40- 约 80 摩尔% (例如约 55- 约 75 摩尔%) 的硝酸根阴离子, 和 c) 基于热能存储材料中阴离子总摩尔数约 20- 约 60 摩尔% (例如约 25- 约 45 摩尔%) 的亚硝酸根阴离子。TESM 可以具有基于热能存储材料中金属阳离子总浓度大于约 2 摩尔% (例如大于约 5 摩尔%, 或大于约 10 摩尔%) 的 Na 阳离子。

[0059] 尽管钠和锂作为本文中 TESM 中所用的化合物的阳离子是最优选的, 但是其他金属也可以以上述量替代 (代替锂或钠)。而且, 其他阴离子可以以上述量替代。合适的阳离子可以包括至少一种金属阳离子, 如之前关于优选金属所教导的。例如, 所述至少一种金属阳离子可以选自自由 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Al, 和 Ga 组成的组。阴离子可以是单原子阴离子或多原子阴离子。适合于第一金属盐的单原子阴离子的实例包括卤素离子 (例如氯离子、氟离子、溴离子和碘离子)。多原子阴离子的实例包括硝酸根 (NO_3^-), 亚硝酸根 (NO_2^-), 和磷酸根 (PO_4^{3-}) 离子。另外的多原子阴离子实例包括醋酸根 (CH_3COO^-), 碳酸根 (CO_3^{2-}), 硫酸根 (SO_4^{2-}), 和氢氧根 (OH^-) 离子。合适的阴离子可以包括, 但不限于, 包含选自自由 S, N, F, Cl, Br, I, P, B, 和 C 组成的组的至少一种原子的阴离子。含金属化合物的优选类型可以优选包含至少一种包含 N 原子的阴离子 (例如两种或更多包含 N 原子的阴离子)。例如, 含金属化合物的优选类型可以包含亚硝酸根离子、硝酸根离子, 或二者。

[0060] 一种可能的方法是对硝酸锂或亚硝酸锂与一种或多种第二或另外的化合物, 诸如氟化锂, 氯化锂, 氢氧化钠, 氟化钠, 氯化钠, 氢氧化镁, 氟化镁, 氯化镁, 或其任意组合进行组合。所述第二或另外的化合物 (例如第三金属化合物或第三金属盐) 可以选自以前确定的含金属材料并优选应该与硝酸锂或亚硝酸锂或其他含第一金属的材料在组成、特性或二者方面不同。

[0061] 所述第二或另外的化合物的其他实例可以包括氢氧化钾, 氟化钾, 氯化钾, 氢氧化钙, 氟化钙, 和氯化钙。还可以使用金属溴化物。所述第二或另外的金属化合物可以包括氢氧化锂。包含多金属离子或多阴离子的含第二金属的化合物的实例包括: 氟化镁、氟化钠和氟化锂的混合物; 氯化钠、氟化钠和氟化锂的混合物; 或氢氧化锂、氟化锂、氟化钠和氟化镁的混合物。

[0062] 如前 (关于硝酸钠和 / 或硝酸锂和 / 或亚硝酸钠和 / 或亚硝酸锂) 所示, 合适的 TESM 可以基本由第一金属化合物和第二金属化合物的二元混合物组成。作为一个实例, 第一金属化合物可以是硝酸锂且第二金属化合物可以是不同的化合物 (例如, 氢氧化锂)。在这样的混合物中, 基于硝酸锂和氢氧化锂的总浓度, 硝酸锂的浓度是优选至少约 25 摩尔% 且氢氧化锂的浓度是优选小于约 75 摩尔%。作为第二个实例, 第一金属化合物基本由硝酸钠组成且第二金属化合物基本由氢氧化锂组成。在另一个实例中, 第一金属化合物基本由硝酸锂组成且第二金属化合物基本由氟化锂组成。在该实例中, 基于硝酸锂和氟化锂的总浓度, 硝酸锂的浓度是优选至少约 50 摩尔% 且氟化锂的浓度是优选小于约 50 摩尔%。所述混合物还可以是二元混合物, 其中第一金属化合物基本由硝酸钠组成且第二金属化合物基本由氟化锂组成, 优选地, 基于硝酸钠和氟化锂的总浓度, 其中硝酸钠的浓度是至少约 50 摩尔% 且氟化锂的浓度是小于约 50 摩尔%。

[0063] 合适的热能存储材料还可以是多于两种化合物（例如至少三种化合物，诸如三种金属化合物）的混合物。例如，热能存储材料可以包括硝酸钠、硝酸锂和氟化锂，基本由硝酸钠、硝酸锂和氟化锂组成。于此，优选的是，硝酸钠和硝酸锂的组合浓度是基于总浓度的至少约 50 摩尔%（例如，至少约 75 摩尔%，或甚至至少约 95 摩尔%）。

[0064] 更一般地，热能存储材料可以包括或基本由第一金属化合物，即硝酸锂、硝酸钠，或其组合，和一种或多种另外的金属化合物组成，所述另外的金属化合物可以选自氢氧化钠，氯化钠，氟化钠，氢氧化镁，镁，氟化镁，氢氧化锂，氯化锂，和氟化锂组成的组。在一个实施例中，第二金属化合物由选自氟化镁，氟化钠，和氟化锂组成的组中的一种、两种、或三种金属化合物组成，且基于第一金属化合物和第二金属化合物的总浓度，第一金属化合物的浓度为约 50-约 95 摩尔%。一种或多种另外的金属化合物可以选自氯化钠，氟化钠和氟化锂组成的组，且基于第一金属化合物和任意另外的金属化合物的总浓度，第一金属化合物的浓度是约 50-约 95 摩尔%。例如，第一金属化合物可以基本由硝酸锂，硝酸钠，或其组合组成，且另外的金属化合物可以基本由氟化钠和氟化锂组成。如果存在，则氟化镁的浓度应该小于基于总浓度的约 30 摩尔%。

[0065] 可以使用的一种 TESM 包括 Li 阳离子、硝酸根和 / 或亚硝酸根阴离子，和至少一种另外的阴离子或阳离子。例如，Li 阳离子的浓度可以大于基于 TESM 中金属阳离子总摩尔数的 30 摩尔%，硝酸根阴离子的浓度可以是基于 TESM 中阴离子总摩尔数的至少 30 摩尔%，或二者。这样的 TESM 还可以包括浓度大于基于 TESM 中阴离子总摩尔数的约 15 摩尔%的亚硝酸根阴离子。例如，TESM 可以包括 a) 基于 TESM 中阳离子总浓度的约 40 摩尔% - 约 80 摩尔% Li 阳离子（更优选约 55-约 75 摩尔% Li 阳离子）；b) 基于 TESM 中阴离子总浓度的约 40 摩尔% - 约 80 摩尔%硝酸根阴离子（更优选约 55-约 75 摩尔%硝酸根阴离子）；和 c) 基于 TESM 中阴离子总浓度的约 20 摩尔% - 约 60 摩尔%亚硝酸根阴离子（更优选约 25-约 45 摩尔%硝酸根阴离子）。任意上述 TESM 可以另外包括 Na 阳离子、K 阳离子、或二者。例如，另外的 Na 阳离子和 / 或 K 阳离子可以以至少约 2 摩尔%，优选至少约 5 摩尔%和最优选至少约 10 摩尔%的浓度存在。还预期可以将 Mg 阳离子、Ca 阳离子、或二者加入到任意上述组合物中。

[0066] 除阴离子和阳离子以外，本文中的 TESM 组合物或系统还可以包括一种或多种如下举例说明的另外试剂或成分。例如，本文中优选的组合物或系统可以包括上述 TESM 和一种或多种选自导热性促进剂、腐蚀抑制剂、成核剂或其任意组合的试剂。

[0067] 合适的 TESM 可以具有高导热性，从而使传递到 TESM 的热相对迅速地传导遍及该材料。如果 TESM 中使用的金属化合物或金属化合物的混合物具有低导热性，则可以加入另外的化合物或成分作为导热性促进剂，由此增加该材料的有效导热性。可以使用适合于工作条件的任何合适的本领域公开的传导性促进剂。传导性促进剂的实例包括，但不限于，金属须、金属片、石墨、分割的石墨、石墨烯 (graphene)、或其任意组合。类似地，传导结构诸如金属丝网（例如铜丝网）或金属棉可以结合到热能存储材料中。优选地，导热性促进剂具有至少约 100W/(m·K)，更优选至少约 220W/(m·K)（例如至少约 300W/(m·K)）的导热性，如利用通过 ASTM 标准 E1225-04 测量的。在本发明一个实施方案中，传导性促进剂在最大工作存储温度下保持固态。

[0068] 一般地，本文中的 TESM 系统应该包括与其在使用中接触的任何材料相容的 TESM。

如将讨论的,预期本文中的系统应该使用容纳选择体积的 TESM 的容器(例如,胶囊)。预期该容器可以是密封的。还预期该容器可以包括内壁表面,该内壁表面与 TESM 接触,其上具有金属氧化物、复合氧化物、或其他稳定的金属化合物。例如,该容器可以是金属的,并且其上可以具有天然氧化物。预期本文中的系统在系统的工作温度范围内,表现出在彼此接触的任何金属、金属氧化物和 TESM 之间的相容性。为此,系统通常对由 TESM 和容器壁表面之间,特别是长期暴露于(例如,45 天以上)升高的温度(例如,约 300°C)后相互作用介导的腐蚀具有抗性。系统容器的抗腐蚀性可以通过将总表面积为约 60cm² 的容器材料样品置于由与该样品相同材料制成的坩埚中并填充熔化的 TESM 来确定。在整个测试中,样品的表面与 TESM 相接触,且将坩埚在用惰性气体诸如干燥氮气冲洗并填充的高压灭菌器中以 300°C 加热约 45 天。由此测试,容器材料样品在从坩埚中取出并除去 TESM 残余物时,优选表现出小于约 6mg,更优选小于 3mg,和最优选小于约 1mg 的重量变化绝对值(例如,由于氧化的重量增加,或由于腐蚀的重量减少)。重量改变可以以重量增加与测试样品表面积的比例来表示。例如,重量增加/表面积可以小于 1g/m²,优选小于 0.5g/m²,更优选小于 0.17g/m² 和最优选小于 0.1g/m²。这样的材料应该因此一般是抗腐蚀性的,与本教导相一致。本文中的一些抗腐蚀性的材料的优选特征是它们在重复(例如,100 次以上循环,1000 次以上循环,或甚至 5000 次以上循环)从室温到约 300°C(例如,以约 10°C/min 加热和冷却速度)循环后,还应该表现出以上特征。

[0069] 可以合适地使用 TESM(尽管它们本质是腐蚀性材料),因此其应该不显著腐蚀存储它的任何容器(例如,如将描述的任何胶囊)。因此,任选地,可以以足够耐腐蚀的量使用用于抑制腐蚀的试剂,作为本文中的 TESM 或系统的一部分。这样的试剂可以是热力学腐蚀抑制剂,动力学腐蚀抑制剂、或二者。该试剂可以包括金属氧化物,转化为金属氧化物的前体,或这些材料的任意组合。该试剂可以是这样的,以使得其可以与 TESM 相分离并沉积在容纳 TESM 的容器壁(例如,泡罩包装的胶囊壁)上。因此,可能有利的是,将过量金属氧化物加入热能存储材料组合物以使得达到或超过溶解性极限。作为备选方案,TESM 中可以包括分解为金属氧化物的化合物。作为实例,硝酸铝容易分解为氧化铝,其因此可以是有效试剂。

[0070] 一些 TESM,在置于具有金属氧化物表面,例如天然金属氧化物层的容器中时,会溶解该金属氧化物层直至达到金属氧化物的饱和水平。如果热能存储材料的体积足够高,它可以甚至溶解整个金属氧化物层。一旦部分地或完整地去除金属氧化物层,该容器可以更易受可能由热能存储材料引起的腐蚀攻击的影响。如果将过量的金属氧化物加入至热能存储材料(例如,超过金属氧化物在热能存储材料中的饱和极限的量),则该容器表面上的金属氧化物层应该是稳定的并不会随时间溶解。为了帮助确保效力,优选地,所述试剂(例如金属氧化物)应该以高于该试剂(金属氧化物)饱和浓度的浓度存在于热能存储材料中。典型地, TESM 中金属氧化物的浓度,按热能存储材料的重量计,小于约 20wt%(优选小于 5wt.%)。 TESM 中金属氧化物的浓度,按 TESM 的重量计,应该是至少 0.5%,和更优选地,至少 2%。应该认识到该试剂和其他潜在的添加剂可能不必须处于具有 TESM 的溶液中,或否则可能不被认为处于 TESM 中。如果是后者的情形,则本文中关于该试剂或添加剂所述的浓度指该试剂或添加剂相对于包括该试剂或添加剂和 TESM 的整个材料系统(即, TESM 和任意试剂或添加剂的组合)所占的重量百分比。作为实例,硝酸铝可以是氧化铝的前体且可

以作为所述试剂使用。一种这样的有效试剂可以是浓度为基于 TESM 总浓度的约 2 摩尔%的氧化铝 (Al_2O_3) 粉末。

[0071] 还预期本发明的 TESM 可以包括一种或多种在冷却 TESM 过程中协助 TESM 结晶的试剂。TESM 因此还可以包括成核剂或其他用于增加结晶速度,增加晶体成核速度,增加晶体生长速度,增加晶体数量的方式,或其任意组合。例如, TESM 可能可以包括合适的成核剂,或用于提供相对低能量位点的另一种试剂,在冷却过程中晶体可以由所述相对低能量位点开始成核、生长或二者。通过举例,作为 TESM 组合物一部分可能可以包括约 10 重量%和更优选小于约 5 重量%,和更优选小于约 1 重量%,(例如,约 0.5 重量%以下)的所述试剂(例如成核剂)。在不限定的条件下,合适的成核剂的实例可以包括化合物,包含碱金属、金属氧化物、碳酸盐(例如碱金属碳酸盐)、硫酸盐、磷酸盐、氟化物、硼酸盐或其任意组合。合适的成核剂优选在高于 TESM 的液相线温度的温度下处于晶体相。

[0072] 本发明还涉及用于制备诸如本文中所述的那些的 TESM 的方法。在许多情形中,这些化合物可以通过将该化合物加热到高于具有最高液相线温度的金属化合物的液相线温度的温度和混合而容易地组合。然而,在一些混合物中,所述金属化合物之一可以具有低于所述具有最高液相线温度的金属化合物的液相线温度的分解温度。在这样的情形中,可以使用另一种混合方法。例如,考虑一种用于混合热能存储材料的方法,其可以包括选择材料的组合用在材料系统中,所述材料包含具有不同液相线温度的化合物。将具有第一液相线温度的最高液相线温度金属化合物加热到高于所述第一液相线温度的温度(优选在缺乏用于系统中的任何其他材料的条件下)。具有第二液相线温度和分解温度的可分解金属化合物与最高液相线温度金属化合物混合。优选地,所述第一液相线温度高于所述第二液相线温度且在将可分解金属化合物加入至熔化的最高液相线温度化合物中后,该混合物的温度降低至低于所述分解温度的温度。

[0073] 在另一个实例中,用于混合热能存储材料的方法可以包括以下步骤:选择至少三种材料的组合(例如,可分解的金属化合物(其可以是第一金属化合物),最高液相线温度金属化合物(其可以是第二金属化合物),和具有第三液相线温度的第三金属化合物)用在材料系统中,从而使该材料的化合物各具有不同的液相线温度。将具有第一液相线温度的最高液相线温度金属化合物和具有第三液相线温度的第三金属化合物加热到高于所述第三液相线温度(优选高于所述第一液相线温度)的第一混合温度,从而形成具有低于所述第一液相线温度的第一固相线温度的第一混合物。其次,具有第二液相线温度和分解温度(其低于所述第一液相线温度)的可分解金属化合物和所述第一混合物在低于分解温度的第二混合温度下混合,从而形成具有低于所述分解温度的第二固相线温度的第二混合物。优选地,所述第一固相线温度低于所述分解温度。第二混合温度可以或可以不低于所述第一固相线温度。

[0074] 在另一个实例中,改良的方法可以包括以下步骤:选择至少两种材料的组合(包括可分解的金属化合物和最高液相线温度金属化合物)用在材料系统中,所述材料包括具有不同液相线温度的化合物。提供具有第一液相线温度的最高液相线温度金属化合物和具有分解温度的可分解金属化合物。将所述最高液相线温度金属化合物和可分解金属化合物加热到低于所述分解温度的温度,从而形成第一混合物。在这种方法中,还可以存在在加热步骤前封装用于制备热能存储材料的至少两种材料(例如金属化合物)的步骤。

[0075] 在这些方法中的任一种中,在添加可分解的金属化合物之前,还可以存在一个或多个添加一种或多种另外的金属化合物的中间步骤。还预期所述改良的方法应该在添加可分解金属化合物之前包括冷却步骤。还预期包封热能存储材料的步骤。其可以发生在加热和混合所述化合物之前、过程中或之后。添加选自导热性促进剂、腐蚀抑制剂、成核剂、或其任意组合的一种或多种试剂的步骤也是可能的。

[0076] 所述方法还可以包括一个或多个干燥 TESM 和 / 或一种或多种用于制备 TESM 的材料步骤 (例如,在即将将 TESM 密封在容器中时)。例如,所述方法可以包括使这些材料之一暴露于干燥环境,诸如包含干燥剂的环境的步骤。所述方法可以包括通过,优选在惰性或相对干燥的大气 (例如相对湿度小于约 20%,优选小于约 10%,更优选小于约 5%,和最优选小于约 1%) 中加热所述材料之一 (例如 TESM) 除去水的步骤。例如,可以将 TESM 和 / 或用于制备 TESM 的材料加热至高于约 100°C,优选高于约 150°C,更优选高于约 200°C,和最优选高于约 250°C 的温度。加热时间可以足够长以至于基本除去所有水或将水浓度减少至相对低浓度,如前所述。所述方法还可以包括一个或多个在相对干燥环境中 (例如在包含干燥剂的容器中,在具有干燥大气手套式操作箱中,在密封容器中,在真空下,等) 存储 TESM 和 / 或一种或多种用于制备 TESM 的材料步骤,从而使水浓度保持着相对低的浓度 (例如,使该材料基本无水)。

[0077] 在本文教导的其他部分,以及美国临时专利申请号:61/030,755(2008年2月22日提交);61/061,908(2008年6月16日提交);61/074,799(2008年6月23日提交);61/074,840(2008年6月23日提交);61/074,869(2008年6月23日提交);61/074,889(2008年6月23日提交);和61/090084(2008年8月19日提交)中可以获得其他方法,将它们全部引入作为参考。

[0078] 由前文可以理解,尽管描述了优选的材料系统,但是本文的教导不排除满足对 TESM 所需特征的其他材料系统。本教导一个方面预期基于已知的关于系统的候选材料的信息来设计合适材料系统的方法。为了举例说明,可以评估 N 种不同金属盐的混合物的热存储密度、低共熔温度和熔化热密度,条件是已知该混合物中每种成分的熔解温度、熔化热、25°C 的密度、摩尔质量和比热。由该信息,可以使用其他特征来达到所需的系统。

[0079] 在不受理论限制的条件下,提供这些混合物的热力学描述。单成分的熔融熵, S_{fi} , 给出如下:

$$[0080] \quad S_{fi} = H_{fi}/T_{mi}$$

[0081] 其中 H_{fi} 是成分 i 的熔化热且 T_{mi} 是成分 i 的熔解温度 (K)。

[0082] 对于理想低共熔系统,其中成分在固态时不能混合且在液态时可完全混合,熔融的摩尔自由能 $G_f(T, x_i,)$ 给出如下:

$$[0083] \quad G_f(T, x_i) = \sum x_i H_{fi} - T [(\sum x_i S_{fi}) + (\sum x_i \ln x_i)]$$

[0084] 其中总和是包括 N 种成分, T 是以 K 表示的温度, x 是成分 i 的摩尔份数,且术语 $\sum x_i \ln x_i$ 对应于混合 N 种成分的熵。

[0085] 同样不受理论限制,通过发现 $G_f(T, x_i,) = 0$ 的溶液,可以评估低共熔温度和低共熔组成。在由此获得评估的低共熔组成后,处于该低共熔组成的摩尔熔化热可以由下式计算:

$$[0086] \quad H_f(T_e) = T_e \sum x_i H_{fi}/T_{mi}$$

[0087] 所述混合物的热容量可以通过各成分热容量的加权平均值来评估。 T_1 和 T_2 之间的显热密度 (SHD_{T_1, T_2}) 可以通过在该温度范围内对热容量求积分来计算:

$$[0088] \quad \text{SHD}_{T_1, T_2} = \int \rho c_p dT,$$

[0089] 其中 ρ 是以 kg/l 为单位的密度且 c_p 是以 $\text{MJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ \text{K})$ 为单位的温度依赖性热容量, 且从 T_1 到 T_2 进行积分。

[0090] 本文中的 TESM 系统可以包封在胶囊结构 (例如, 包括一个或多个胶囊的结构, 每个所述胶囊体积小于约 200ml, 优选小于约 50ml, 更优选小于约 10ml, 和最优选小于约 3ml, 和 / 或体积大于约 0.1ml, 和更优选大于约 0.3ml) 中。胶囊结构又可以结合作为阵列 (如本文中其他部分所述), 和更优选 3 维阵列的一部分, 其中多个单独的胶囊彼此, 和与导热液一起处于导热关系中。例如, 所述胶囊结构可以包括多个堆叠模压金属箔 (或其他金属片材) 泡罩包装, 其可以容纳在合适的容器 (例如, 绝缘容器, 诸如真空绝缘容器) 中, 其为一种或多种热交换装置提供流路和 / 或会对 TESM 充电或放电的流体。

[0091] 适合于包封 TESM 的结构实例公开在 2009 年 2 月 20 日提交的美国专利申请号 12/389,598, 其标题为 "HEAT STORAGE DEVICES (热存储装置)" (代理人案号 67170B(1062-091)), (见, 例如, 图 1-6 和 8-9 及相关讨论) 中, 将其明确引入本文作为参考以用于所有目的。该申请中还教导, 胶囊结构的装配 (例如许多胶囊阵列) 可以在合适的外壳 (housing) 内装配, 以规定加热模块, 其也可以包括用于使热交换流体经由该模块循环的装置 (例如, 导管、泵、鼓风机等中的一种或多种)。用于形成所述阵列或胶囊的材料优选是金属。虽然可以使用金属诸如铝, 但是优选的金属是不锈钢 (例如, 铁素体不锈钢 (ferritic stainless steel)、奥氏体不锈钢 (austenitic stainless steel) 和 / 或马氏体不锈钢 (martensitic stainless steel))。所述金属优选是这样的, 即其具有金属氧化物 (例如天然金属氧化物), 所述金属氧化物在工作过程中存在于, 诸如胶囊或其他容器与 TESM 直接接触的内壁上。优选地, TESM 相对于任何所述氧化物应该是稳定的, 且应该在工作条件下表现出与其基本无热力学反应性。

[0092] 本教导还预期使用 TESM 的热存储装置、模块和系统。广义上, 本教导考虑 TESM 在热存储装置、模块或系统中的应用, 所述热存储装置、模块或系统包括外壳 (例如, 绝缘容器或其他合适的外壳)、热源和 / 或热收集器, 用于加热 TESM, 从而使 TESM 经历固态到液态的相变, 且从所述外壳诸如所述装置、模块或系统传热的合适结构或机制提供源自随后的液态到固态相变的热。

[0093] 本文中的 TESM 优选是这样的, 即它们用于这样的应用中, 在所述应用中, 工作温度会导致 TESM 经历至少一次相变。本文中 TESM 的性能使得 TESM 特别适合用于相对紧凑的结构中, 由此也使其适合用在许多方法或应用中的任一种中, 从而提供常规环境加热方案、快速环境加热方案、有效加热方案、容许能源再分配的加热方案, 容许减少的能源消耗的加热方案, 或其任意组合。利用本文中 TESM 的系统可以用于将热递送至运输车辆 (例如机动车辆) 的乘客和 / 或组件 (例如, 发动机和 / 或催化剂)。根据本教导的 TESM 可以用在内燃机动力的车辆 (例如, 常规以汽油或柴油为燃料的车辆) 中, 完全电动力的车辆 (例如, 电池动力的车辆), 燃料电池动力的车辆 (例如, 来自氢燃料电池的应用), 包括两种或更多所述动力源的组合的混合动力车辆。它们可以与另一种加热源组合使用, 从而减少对另一种加热源的负荷。其可以用在车辆中, 从而增加车辆工作所需每单位能量的车辆使用的范

围。它们可以用在系统中,从而通过热电装置转化为电流。然而,应该理解,本发明不只局限于车辆应用,而且也可以用于其他应用中。利用本文中 TESM 的系统可以是这样的,即它们在以超过约 200°C 的跨度(例如,从 300°C 至 80°C)冷却热能存储材料时,会释放大于约 2000kJ,和优选大于约 3000kJ 和最优选大于约 4000kJ(例如大于约 6,000kJ)。

[0094] 由本文中的讨论还应该理解, TESM 可以用于回收热的方法中,所述方法包括以下步骤:a) 传导来自热源和/或热收集器的至少一般源热;b) 利用所述源热加热 TESM;c) 通过将至少一部分源热转化为潜热来增加 TESM 中液相的量;d) 维持 TESM 中的液相的量以存储潜热;e) 将至少一部分潜热转化为释放热;和 f) 将所述释放热传导至待加热物体。TESM 可以用在回收热的方法中,所述方法可以包括下述之一或二者:a) 在小于 60 秒的时间内将内燃机或用于加热内燃机的循环流体从小于 5°C 的温度加热到至少 60°C 的温度;或 b) 在小于 60 秒的时间内将用于加热座舱的气流从小于 5°C 加热到至少 40°C 的温度。TESM 可以用在冷启动具有动力系的机动车的方法中,所述方法包括以下步骤:i) 在热能存储材料(TESM)中存储热;和 ii) 在小于 120 秒的期间内,从 TESM 中释放存储的热大于约 2000kJ(例如,大于约 3000kJ 或大于约 4000kJ),同时车辆动力系基本处于环境中。本发明由此还预期在不对任何所述模块应用任何外部热源(例如,不对模块的任何电加热器提供电流)的条件下,利用本教导的 TESM,以约 12 升/秒的速度,至少约 30 分钟,更优选至少 60 分钟,还更优选至少 120 分钟的时间,将输入气从约 0°C 加热到约 30°C 的步骤。

[0095] 例如,本发明的不同方面可以用在加热应用,诸如车辆应用中,诸如 i) 冷启动加热发动机(例如,例如传热流体)、乘客舱、窗户或其任意组合;ii) 利用来自电网的电流加热插入式电动车辆、插入式混合动力车辆(即 PHEV)、或混合动力车辆(HEV)上的乘客舱、窗户、或二者;iii) 提供多加热位置,以获得更有效和有目标的加热(局部或附属区加热);iv) 当车辆处于发动机关闭模式时,加热发动机组、机油、乘客舱或其任意组合;v) 加热电动车 PHEV 或 HEV 中电池;vi) 加热传动装置或传动油;vii) 加热擦拭液或一些其他工作液;viii) 加热催化剂;或其任意组合。本发明可以用于加热组件诸如内燃机、传动装置、催化转换器、座舱(例如,用于加热座舱的气流)、乘客座、窗户或挡风玻璃、或用于对任意以上组件提供热的循环流体(例如液体或气体)。本发明可以用于加热这些车辆组件的 1 种、2 种、3 种、4 种或任意组合。本发明可以用于存储由车辆组件产生的热,诸如来自发动机组、流体循环系统、中间冷却器、散热器(例如,空气或液体)、涡轮增压器、空气调节部件的压缩机、机油、传动装置、传动流体、排气集管、排气管、催化转换器、排气口、隔热屏、固定金属构件、消声器、制动组件、减震器、或电阻加热器的热。在一个优选的方法,本文中的系统可以用在运输车辆应用中,所述应用包括以下步骤:i) 在小于 60 秒的时间内将内燃机或用于加热内燃机的循环流体从小于 5°C 的温度加热到至少 60°C 的温度;ii) 在小于 60 秒的时间内将用于加热座舱的气流从小于 5°C 加热到至少 40°C 的温度;或(i)和(ii)二者。

[0096] 可以使用本文中公开的热存储装置的其他应用包括:加热建筑物中的空气或水(例如,冬季利用夏季收集的太阳能加热);用具有改进的效率的炉子加热建筑物;加热非机动车电池;加热电化学电池;和利用太阳能液体循环系统、电系统或二者加热地板。可以被加热的物体的其他实例包括流体容器(例如,热水箱中的水)、用于加热建筑物的循环流体(例如,气流或液体)、烹饪装置、涡轮、电烤盘、衣物烘干机(即,滚筒式烘干机)、产生电力或为空气调节部件的压缩机提供动力的热力发动机(例如,兰金(Rankine)或布雷顿

(Brayton) 循环), 和吸收或吸附循环空气调节系统的工作流体。另外的热源因此可以包括由以下各项中一种或多种产生的热: 太阳、割草机发动机、除雪装置的发动机、运送装置(例如、自动扶梯、电梯或传送带)、烤炉、家电、铺路设备、船舶发动机、太阳能集热器、排气烟囱、非机动车制动系统、电阻加热器、化学反应器、空气调节系统的冷凝器部件和地热循环流体。

[0097] 加热模块可以包含任意量的 TESM。优选地, 多个加热模块包含热能存储材料总体积 V_t , 其中 V_t 可以小于约 8 升, 优选小于约 5 升, 和更优选小于约 3 升。多个加热模块中的 TESM 的总质量可以小于约 18kg, 优选小于约 10kg, 更优选小于约 7kg, 和最优选小于约 5kg。

[0098] 可以有效用于本发明的车辆组件和加热方法的 TESM、加热装置和系统(例如, 热存储装置和热存储系统)、加热模块、和热存储方法进一步记述在美国临时专利申请号: 61/030, 755(2008 年 2 月 22 日提交); 61/061, 908(2008 年 6 月 16 日提交); 61/074, 799(2008 年 6 月 23 日提交); 61/074, 840(2008 年 6 月 23 日提交); 61/074, 869(2008 年 6 月 23 日提交); 61/074, 889(2008 年 6 月 23 日提交); 和 61/090084(2008 年 8 月 19 日提交), 和 2009 年 2 月 20 日提交的美国专利申请号 12/389, 598 标题为“HEATSTORAGE DEVICES(热存储装置)”(代理人案号 67170B(1062-091)) 中, 将其内容整体引入本文作为参考。

[0099] 实施例:

[0100] 关于以下实施例, 叙述的浓度量 $\pm 20\%$ 变化表示相似的结果。例如, 认为下文中所述的结果对于可以以叙述值 $\pm 20\%$ 变化的浓度是在叙述值的 $\pm 30\%$ 范围内。

[0101] 实施例 1: 5g 包含 40 摩尔% 粉末状硝酸锂和 60 摩尔% 粉末状氢氧化锂的混合物通过首先用研钵和研棒在丙酮中混合湿磨和混合这两种无水盐来制备。然后将丙酮淤浆倒入具有熔融石英盖的熔融石英坩埚中, 二者均衬有铝箔。在室温下真空干燥以除去丙酮后, 将该坩埚置于炉子上并以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温加热到 300°C 。使样品保持在 300°C 1 小时。在所述高温下, 每约 5 分钟, 通过摇动整个炉子搅拌样品。然后将这些硝酸锂和氢氧化锂的二元混合物冷却至室温。再测量这些样品的液相线温度和 300°C 至 80°C 的热存储密度。所述热存储密度 ($\text{HSD}_{300,80}$) 大于 $1.4\text{MJ}/\text{l}$ 且液相线温度是约 190°C 。

[0102] 实施例 2: 以类似于实施例 1 的方式制备 5g 的混合物, 所述混合物包含 85 摩尔% 硝酸锂和 15 摩尔% 含有 MgF_2 , NaF 和 LiF 的混合金属氟化物盐的低共熔混合物(具有约 10 : 43 : 47 的 MgF_2 : NaF : LiF 比率和约 630°C 的低共熔转变温度)。为了均质化金属盐, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 将炉子加热到 500°C , 并然后在 500°C 保持 1 小时。混合的金属氟化物在这些条件下, 溶解在熔化的硝酸锂中。然后将样品冷却至室温。抛光样品, 从而进行结构的光学显微镜研究和利用电子显微镜法进行成分分析。再测量这些样品的液相线温度和 300°C 至 80°C 的热存储密度。所述热存储密度 ($\text{HSD}_{300,80}$) 大于 $1.6\text{MJ}/\text{l}$ 且液相线温度是约 196°C 。

[0103] 实施例 3: 以类似于实施例 2 的方式制备 5g 的混合物, 所述混合物包含 85 摩尔% 硝酸锂和 15 摩尔% 包含 NaCl , NaF , 和 LiF 的混合金属盐的低共熔混合物(具有约 24 : 36 : 40 的 NaCl : NaF : LiF 比率和约 582°C 的低共熔转变温度)。在 500°C 均质化 1 小时和冷却至室温后, 抛光该样品, 从而进行结构的显微镜法研究和利用电子显微镜法进行成分分析。再测量这些样品的液相线温度和 300°C 至 80°C 的热存储密度。所述热存储密度 ($\text{HSD}_{300,80}$) 大于 $1.4\text{MJ}/\text{l}$ 且液相线温度是约 250°C 。

[0104] 实施例 4:以类似于实施例 2 的方式制备 5g 的混合物,其包含硝酸锂、氢氧化锂和包含 MgF_2 , NaF, 和 LiF 的混合金属氟化物盐的低共熔混合物(具有约 10 : 43 : 47 的 MgF_2 : NaF : LiF 比率和约 630°C 的低共熔转变温度)。再测量这些样品的液相线温度和 300°C 至 80°C 的热存储密度。所述热存储密度 ($HSD_{300,80}$) 大于 1.4MJ/1 且液相线温度是约 180°C。

[0105] 实施例 5:通过利用实施例 1 的方法,混合约 66.2wt% $LiNO_3$ 、约 16.5wt% $NaNO_2$ 和约 17.3wt% KNO_2 来制备热能存储材料 LT1。再测量这些样品的液相线温度和 200°C 至 50°C 的热存储密度。所述热存储密度 ($HSD_{200,50}$) 大于 1.1MJ/1 且液相线温度是约 135°C。

[0106] 实施例 6:通过利用实施例 1 的方法,混合约 62.4wt% $LiNO_3$ 和约 37.6wt% $NaNO_2$ 来制备热能存储材料 LT2。再测量这些样品的液相线温度和 200°C 至 50°C 的热存储密度。所述热存储密度 ($HSD_{200,50}$) 大于 1.2MJ/1 且液相线温度是约 150°C。

[0107] 实施例 7:通过利用实施例 1 的方法,混合约 48wt% $LiNO_3$ 和约 52wt% $NaNO_3$ 来制备热能存储材料 MT1。再测量这些样品的液相线温度和 300°C 至 80°C 的热存储密度。所述热存储密度 ($HSD_{300,80}$) 大于约 1.5MJ/1 且液相线温度是约 220°C。

[0108] 实施例 8:在差示扫描量热计中加热热能存储材料至温度约为 325°C 并然后以速度 10°C/min 冷却至约 50°C。记录显热和潜热,如图 1 中所示。300°C 至 80°C 的热存储密度 ($HSD_{300,80}$) 通过对这些温度之间的曲线下面积进行积分来测量。由此测量的热存储密度是约 1.5MJ/1。

[0109] 实施例 9:制备实验热能存储材料 HT(即 Dow HT),其具有高于约 1.9MJ/1 的 $HSD_{300,80}$ 并具有约 260°C 的液相线温度。将 5mg HT 样品置于铝盘上并覆盖。将覆盖的盘置于差示扫描量热计(DSC)中。温度在约 320°C 和约 20°C 之间循环。对每个热循环 i 测量约 320°C 至约 20°C 的热存储密度 $HSD_{320,20,i}$ 。最初,HT 具有约 2.35MJ/1 的 $HSD_{320,20,0}$ 。100 个循环后,HT 具有约 2.28MJ/1 的 $HSD_{320,20,100}$ 。 $HSD_{320,20}$ 的减少在 100 个循环后低于约 3%,并且(如关于本文中的其他材料)被认为保持近似该水平 500 个,或甚至 1000 个循环以上。图 5A 显示关于第一个循环($i = 0$)、第 51 个循环($i = 50$) 和第 101 个循环($i = 100$) 的 DSC 加热曲线(以 J/g·°C 为单位的热容量对比以 °C 为单位的温度)。这些曲线在图中垂直偏移,从而使与 TESM 熔解有关的峰对于每个加热循环而言很容易区分。每个曲线的基线显示热容量几乎恒定(随温度增加的恒定显热增加速度)且峰显示熔融潜热。在图 5A 中,绝对热容量未显示,因为曲线移位。图 5B 图示作为热循环 i 的函数的样品 HT 的 $HSD_{320,20,i}$ 。图 5C 图示作为 $i = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$ 的温度的函数的累积热(熔融显热和潜热的组合),其中积分从温度 20°C 开始。这些曲线的重叠图示该材料的良好稳定性。样品在 $i = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$, 和 100 个循环后的热性质(以 °C 为单位的熔解开始,以 °C 为单位的峰熔解温度,以 J/g 为单位的熔化热,以 °C 为单位的结晶开始,和以 J/g 为单位的结晶热)列表于下表 1 中。

[0110]

表 1. 样品 HT 的循环热力学性质

加热-冷却 循环数	开始熔解 温度, °C	峰熔解温 度, °C	熔化热, J/g	结晶开始 温度, °C	结晶热, J/g
1	253	256	373	*	*
11	252	255	372	*	*
21	252	255	368	*	*
31	252	255	345	250	355
41	251	255	342	249	353
51	251	255	340	249	343
61	250	254	334	248	334
71	250	254	330	249	327
81	250	254	323	248	325
91	250	254	319	247	321
101	249	253	317	246	312

*结晶如此快以致于样品自加热

[0111] 在差示扫描量热计 (DSC) 中加热样品 HT 的新鲜样本。该样品先以约 10°C /min 的速度由约 20°C 加热至约 320°C, 并再以 -10°C /min 的速度冷却至 20°C。在第一次加热循环中测量到峰熔解温度约为 260°C 和熔化热约为 352J/g。在第一次冷却循环中测量到约 249°C 开始结晶和结晶热约为 355J/g。第一个循环的 DSC 加热和冷却曲线示于图 6A 中。样品质量变化为约 2%。对于第二个循环, 以 10°C /min 的速度将样品加热至约 500°C, 并再以 -10°C /min 的速度冷却至 20°C。第二个循环的特点是熔化热约为 346J/g, 峰熔解温度约为 259°C, 约 242°C 开始结晶和结晶热约为 314J/g, 如图 6B 顶部曲线所示。第二个循环过程中样品质量的变化是约 2%。样本然后在第三个循环中加热至 500°C 并且熔化热是约 304J/g 且峰熔解温度是约 255°C, 如图 6B 底部曲线所示。

[0112] 实施例 10 : 制备实验热能存储材料 MT1 (即 Dow MT1), 其具有高于的约 1.7MJ/l 的 $HSD_{300,80}$ 并具有约 210°C 的液相线温度。将 5mg MT1 样品置于铝盘上并覆盖。将覆盖的盘置于差示扫描量热计中。温度在约 305°C 和约 40°C 之间循环。对每个热循环 i 测量约 305°C 至约 40°C 的热存储密度 $HSD_{305,40,i}$ 。最初, MT1 具有约 1.94MJ/l 的 $HSD_{305,40,0}$ 。100 个循环后, MT1 具有约 1.85MJ/l 的 $HSD_{305,40,100}$ 。 $HSD_{305,40}$ 的减少在 100 个循环后低于约 5%。图 7A 显示关于第一个循环 ($i = 0$)、第 51 个循环 ($i = 50$) 和第 101 个循环 ($i = 100$) 的 DSC 加热曲线 (以 J/g · °C 为单位的热容量相对于以 °C 为单位的温度)。这些曲线在图中垂直偏移, 从而使与 TSM 熔解有关的峰对于每个加热循环而言很容易区分。每个曲线的基线显示热容量几乎恒定 (随温度增加的恒定显热增加速度) 且峰显示熔融潜热。在图 7A 中, 绝对热容量未显示, 因为曲线移位。图 7B 图示作为热循环 i 的函数的样品 MT1 的 $HSD_{305,40,i}$ (以

MJ/升为单位)。图 7C 图示作为 $i = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$ 的温度的函数的累积热 (熔融显热和潜热的组合), 其中积分从温度 40°C 开始。样品在 $i = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90,$ 和 100 个循环后的热性质 (以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位的熔解开始, 以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位的峰熔解温度, 以 J/g 为单位的熔化热, 以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位的结晶开始, 和以 J/g 为单位的结晶热) 列表于下表 2 中。

[0113]

加热-冷却 循环数	开始熔解 温度, $^{\circ}\text{C}$	峰熔解温 度, $^{\circ}\text{C}$	熔化热, J/g	结晶开始 温度, $^{\circ}\text{C}$	结晶热, J/g
1	200	202	284	204	259
11	194	196	267	197	241
21	194	196	264	206	182
31	194	196	263	193	135
41	194	196	262	205	208
51	194	196	261	198	211
61	194	196	260	196	235
71	194	196	258	196	236
81	194	196	258	197	234
91	194	196	256	196	234
101	194	196	255	197	231

[0114] 在差示扫描量热计 (DSC) 中加热样品 MT1 的新鲜样本。该样品先以约 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度由约 20°C 加热至约 320°C , 并再以 $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至 20°C 。在第一次加热循环中测量到峰熔解温度约为 205°C 和熔化热约为 259J/g 。在第一次冷却循环中测量到约 188°C 开始结晶和结晶热约为 239J/g 。第一个循环的 DSC 加热和冷却曲线示于图 8A 中。样品质量变化约为 0% 。对于第二个循环, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度将样品加热至约 500°C , 并再以 $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至 20°C 。第二个循环的特点是熔化热约为 258J/g , 峰熔解温度约为 202°C , 约 188°C 开始结晶和结晶热约为 228J/g , 如图 8B 顶部曲线所示。第二个循环过程中样品质量的变化是约 4.6% 。样本然后在第三个循环中再加热至 500°C 并且熔化热是约 236J/g 且峰熔解温度是约 198°C , 如图 8B 底部曲线所示。

[0115] 实施例 11: 制备实验热能存储材料 LT (即 Dow LT), 其具有高于的约 0.90MJ/l 的 $\text{HSD}_{200,50}$ 并具有约 125°C 的液相线温度。将 5mg LT 样品置于铝盘上并覆盖。将覆盖的盘置于差示扫描量热计中。温度在约 200°C 和约 25°C 之间循环。对每个热循环 i 测量约 200°C 至约 25°C 的热存储密度 $\text{HSD}_{200,25,i}$ 。最初, LT 具有约 1.7MJ/l 的 $\text{HSD}_{200,25,0}$ 。100 个循环后, LT 具有约 15MJ/l 的 $\text{HSD}_{200,25,100}$ 。 $\text{HSD}_{200,25}$ 的减少至多是 $\text{HSD}_{305,40,0}$ 的约 18% 。图 9A 显示关

于第一个循环 ($i = 0$)、第 51 个循环 ($i = 50$) 和第 101 个循环 ($i = 100$) 的 DSC 加热曲线 (以 $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ 为热容量对比以 $^\circ\text{C}$ 为温度的)。这些曲线在图中垂直偏移,从而使与 TESM 熔解有关的峰对于每个加热循环而言很容易区分。每个曲线的基线显示热容量几乎恒定 (随温度增加的恒定显热增加速度) 且峰显示熔融潜热。在图 9A 中,绝对热容量未显示,因为曲线移位。图 9B 图示作为热循环 i 的函数的样品 LT 的 $\text{HSD}_{200,25,i}$ (以 MJ/升 为单位)。图 9C 图示作为 $i = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$ 的温度的函数的累积热 (熔融显热和潜热的组合), 其中积分从温度 25°C 开始。样品在 $i = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$, 和 100 个循环后的热性质 (以 $^\circ\text{C}$ 为单位的熔解开始, 以 $^\circ\text{C}$ 为单位的峰熔解温度, 以 J/g 为单位的熔化热, 以 $^\circ\text{C}$ 为单位的结晶开始, 和以 J/g 为单位的结晶热) 列表于下表 3 中。

[0116] 实施例 12: 通过差示扫描量热法研究本发明的 TESM (实施例 1) 的样品和比较 TESM (比较实施例 1) 的样品。每份样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度高于其液相线温度加热并然后以 $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却。加热和冷却曲线图示在图 10 中。比较实施例 1 样品包含赤藓醇, 其是有机 TESM。比较实施例 1 具有高滞后作用并在冷却时仅释放其存储的热能的约一半。作为实施例 1 设计的样品是本发明的 TESM 并具有低滞后作用, 其在冷却时回收大部分存储的热。实施例 1 的熔解和结晶温度相差小于约 20°C 。

[0117]

加热-冷却 循环数	开始熔解 温度, $^\circ\text{C}$	峰熔解温 度, $^\circ\text{C}$	熔化热, J/g	结晶开始 温度, $^\circ\text{C}$	结晶热, J/g
1	41	104	182	52	45
11	97	125	176	47	55
21	97	125	171	38	5
31	95	125	172	42	8
41	96	125	168	29	7
51	97	125	148	38	5
61	93	125	168	39	4
71	93	125	166	32	1
81	92	125	166	39	3
91	92	125	164	43	4
101	94	125	150	59	32

[0118] 实施例 13: 赤藓醇比较: 通过比较, 图 11 进一步图示赤藓醇的加热和冷却性质。在第一加热循环过程中, 赤藓醇熔解。在 10°C 冷却时, 存在很少或无熔融潜热, 且回收的热的大部分 (或全部) 是显热。当材料在样品受热并放热时结晶时, 大部分的结晶化不发生直

至第二次加热循环。同样地,在第二次冷却循环过程中,存在很少或无熔融潜热,且回收的热的大部分(或全部)是显热。在第三次加热循环中,没有观察到结晶。加热和冷却曲线仅显示显热。

[0119] 下表 4 图示各种 TESM 的所选物理和热特征,所述各种 TESM 包括在低于约 300°C 的温度下具有相变的高温 TESM;在低于约 250°C 的温度下具有相变的中温 TESM;和在低于约 200°C 的温度下具有相变的低温 TESM。表 4 还列出有机 TESM,赤藓醇,和水合盐,八水合氢氧化钡的性质。

[0120]

表 4. 热能存储材料的热力学性质					
材料	Dow HT (高温)	Dow MT1 (中温)	Dow LT (低温)	赤藓醇	八水合氢氧化钡
组成	LiNO ₃	LiNO ₃ NaNO ₃	*阳离子: Li、Na、K 阴离子: NO ₃ 、NO ₂	C ₄ H ₁₀ O ₄	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O
密度 (g/cm ³)	2.38	2.32	2.27	1.45	2.18
1.65 升的 重量 (kg)	3.9	3.8	3.7	2.4	2.18
温度范围, °C	50-300	50-250	50-200	50-150	50-105
显热 (MJ/L)	1.10	0.5	0.63	0.29	0.23
熔解范围 中心, °C	255	200	120	125	80
潜热, MJ/L	0.92	0.61	0.48	0.53	0.65
Dow LT 是 LiNO ₃ 、NaNO ₂ 、和 KNO ₂ 的混合物并从熔解物结晶。					

[0121] 实施例 14-43 :实施例 14-43 举例说明另外的 TESM 组成。

[0122]

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
LiNO ₃ , 摩尔%	83.7%	79.8%	71.1%	59.0%	60.2%	64.5%	80.6%	68.4%	100.0%	60.8%
LiF, 摩 尔%	0.0%	0.0%	28.9%	10.9%	19.7%	7.5%	13.7%	10.6%	0.0%	24.0%
NaF, 摩 尔%	11.7%	20.2%	0.0%	20.1%	9.4%	23.6%	0.0%	10.3%	0.0%	15.2%
MgF ₂ , 摩 尔%	4.5%	0.0%	0.0%	10.0%	10.7%	4.5%	5.8%	10.7%	0.0%	0.0%
密度, g/cm ³	2.42	2.4	2.41	2.48	2.48	2.44	2.43	2.47	2.38	2.43
累积热 (300 至 80℃), J/g	744	743	768	622	680	639	742	672	799	637
HSD _{300,80} MJ/L	1.8	1.78	1.85	1.54	1.69	1.56	1.8	1.66	1.9	1.55
熔解温 度, °C	196 238	197 228	256	199	192 244	199 253	255	196 236	260	198 223 253
熔化热, J/g	86.5 200.7	144.6 134.6	314.8	193.8	33.1 220.0	207.7 2.15	321	80.7 173.2	350.7	127.5 83.3 8.4

[0123]

	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
LiNO ₃ , 摩尔%	63.1%	75.4%	85.4%	71.9%	62.9%	79.9%	58.6%	95.2%	70.5%	69.0%
LiF, 摩 尔%	32.4%	0.0%	14.6%	14.8%	29.1%	0.0%	31.0%	0.0%	10.7%	0.0%
NaF, 摩 尔%	4.5%	19.6%	0.0%	0.0%	3.9%	10.4%	0.0%	0.0%	18.8%	20.9%
MgF ₂ , 摩 尔%	0.0%	4.9%	0.0%	13.3%	4.1%	9.7%	10.4%	4.8%	0.0%	10.2%
密度, g/cm ³	2.42	2.43	2.39	2.48	2.45	2.45	2.49	2.41	2.41	2.46
累积热 (300 至 80 °C), J/g	720	682	775	709	705	729	670	749	698	647
HSD _{300,80} MJ/L	1.74	1.66	1.85	1.76	1.73	1.78	1.67	1.8	1.68	1.59
熔解温 度, °C	193 245 253	199 222 253	254	253	195 247	196 243 253	255	260	198 221 254	201 253
熔化热, J/g	31.5 228.7 9.0	157 80 4	323	282	26.8 234	57.7 225.5 6.9	253.8	337.1	161.4 80.6 6.5	219.6 2.5

[0124]

	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
LiNO ₃ , 摩尔%	89.2%	58.9%	59.7%	72.7%	59.8%	64.2%	60.5%	90.2%	60.1%	64.7%
LiF, 摩 尔%	0.0%	29.8%	20.1%	16.1%	14.3%	30.5%	30.0%	0.0%	22.7%	4.6%
NaF, 摩 尔%	10.8%	5.0%	20.2%	11.2%	20.8%	0.0%	9.4%	0.0%	12.6%	19.4%
MgF ₂ , 摩 尔%	0.0%	6.3%	0.0%	0.0%	5.1%	5.3%	0.0%	9.8%	4.6%	11.3%
密度, g/cm ³	2.39	2.46	2.43	2.41	2.46	2.45	2.43	2.43	2.45	2.48
累积热 (300 至 80°C), J/g	750	687	618	717	615	717	652	753	671	639
HSD _{300,80} MJ/L	1.79	1.69	1.5	1.73	1.51	1.76	1.58	1.83	1.65	1.58
熔解温 度, °C	196 239	195 238	199 253	195 238	194	256	196 234	262	197 228	198 253
	254	254		254			254		254	
熔化热, J/g	76.5 217.9 8.0	39.3 198.9 8.9	197.3 4.2	74 193 5	199	290	85 154 4	320	108 114 6	212 5

[0125] 实施例 44-46

[0126] 称量厚度约 20-100 μm、总表面积约 60cm² 的金属箔样品并然后置于由与金属箔相同的材料制成的坩埚中。坩埚内填充实施例 7 的热存储材料 (MT1), 从而使 TESM 接触金属箔整个表面。密封坩埚, 并将其置于约 300°C 的高压灭菌器中 45 天。45 天后, 将坩埚冷却至室温, 并测定金属箔的重量变化。使用每种金属的两份样本重复测试。实施例 44 是初始厚度约 75 μm 的铝箔 (A1 1100)。在高压灭菌器中 45 天后, 铝平均重量增加约 8.7mg。实施例 45 是初始厚度约 125 μm 的不锈钢 (304 型)。在高压灭菌器中 45 天后, 304 不锈钢平均重量增加约 0.55mg。实施例 46 是初始厚度约 125 μm 的不锈钢 (316 型)。在高压灭菌器中 45 天后, 所述 316 不锈钢平均重量增加约 0.45mg。

[0127]

样品名称	箔材料	持续时间 (天)	初始重量 (g)	最终重量 (g)	重量增加 (g)
实施例 44	Al 1100	45	0.6159	0.6253	9.4
实施例 44	Al 1100	45	0.5710	0.5790	8.0
实施例 45	SS304	45	2.9059	2.9064	0.5
实施例 45	SS304	45	2.8621	2.8627	0.6
实施例 46	SS316	45	3.0077	3.0081	0.4
实施例 46	SS316	45	2.9542	2.9547	0.5

[0128] 以下讨论应用于整个教导内容,而不仅是实施例的教导内容。除非另外指出,所有的范围都包括两端点和端点之间的所有数值。连同范围使用“约”或“近似”适用于该范围的两个端点。因此“约 20-30”意欲涵盖“约 20- 约 30”,包含至少指定的端点。除非另外指出,引用容器包括临时存储容器以及永久包封结构。

[0129] 所有文章和参考文献,包括专利申请和出版物的公开内容,均引入本文作为参考以用于所有目的。引用术语“基本由……组成”来描述一种组合,应该包括确定的元素、成分、组件或步骤,和不在本质上影响该组合的基本和新特性的其他元素、成分、组件或步骤。使用术语“包含 (comprising)”或“包括 (including)”来描述本文中的元素、成分、组件或步骤的组合也欲包括基本由所述元素、成分、组件或步骤组成的实施方案。

[0130] 多元素、成分、组件或步骤可以通过单一综合元素、成分、组件或步骤来提供。备选地,单一整合元素、成分、组件或步骤可以分成单独的多元素、成分、组件或步骤。公开“(a)”或“(one)”来描述元素、成分、组件或步骤不意欲排除其他元素、成分、组件或步骤。同样地,任何引用“第一”或“第二”项不意欲排除其他项(例如,第三、第四或更多项),或不意欲指明特殊的偏好或顺序;也预期所述其他项,除非另外指出。本文中对于属于某族的元素或金属的全部引用参考由 CRC 出版公司,1989 出版和享有版权的元素周期表。对一个或多个族的任何引用应该是指使用用于给族编号的 IUPAC 系统在元素周期表中反映的所述一个或多个族。

[0131] 应当理解以上说明书意欲是举例说明性的而非限制性的。除所提供的实施例以外,在阅读以上说明书的基础上,许多实施方案以及许多应用对于本领域中技术人员而言应该是明显的。还意欲可以组合本发明的不同方面或实施方案的特征的任意组合。因此,本发明的范围不参考以上说明书来确定,而相反应该参考所附权利要求,以及所述权利要求的等价物的完整范围来确定。所有文章和参考文献,包括专利申请和出版物,它们的公开内容均引入本文作为参考以用于所有目的。以下权利要求关于本文中公开的主题的任何方面的省略不是放弃该主题,也不应该将其看作是本发明人认为这样的主题不是本发明主题公开的一部分。

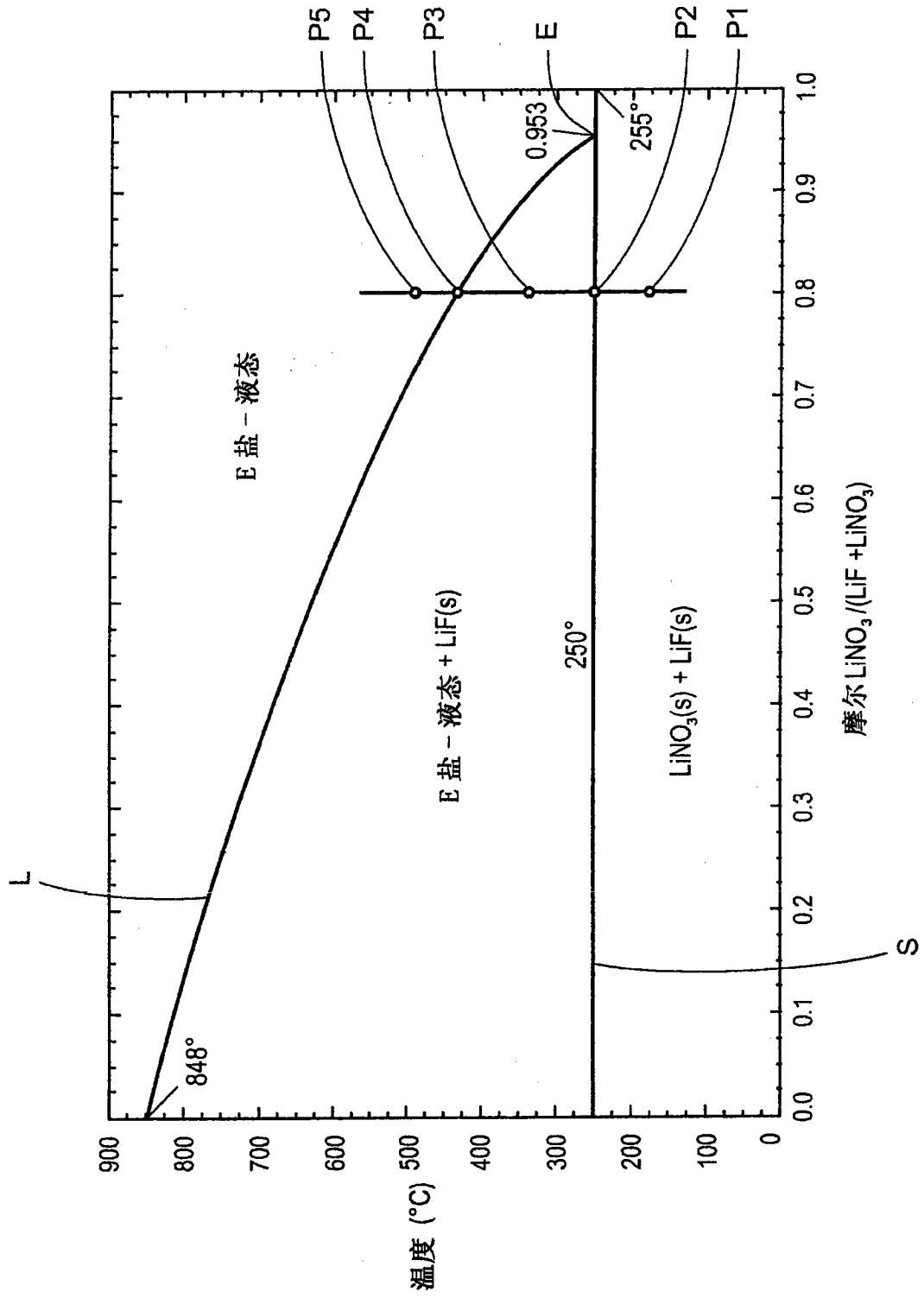


图 1

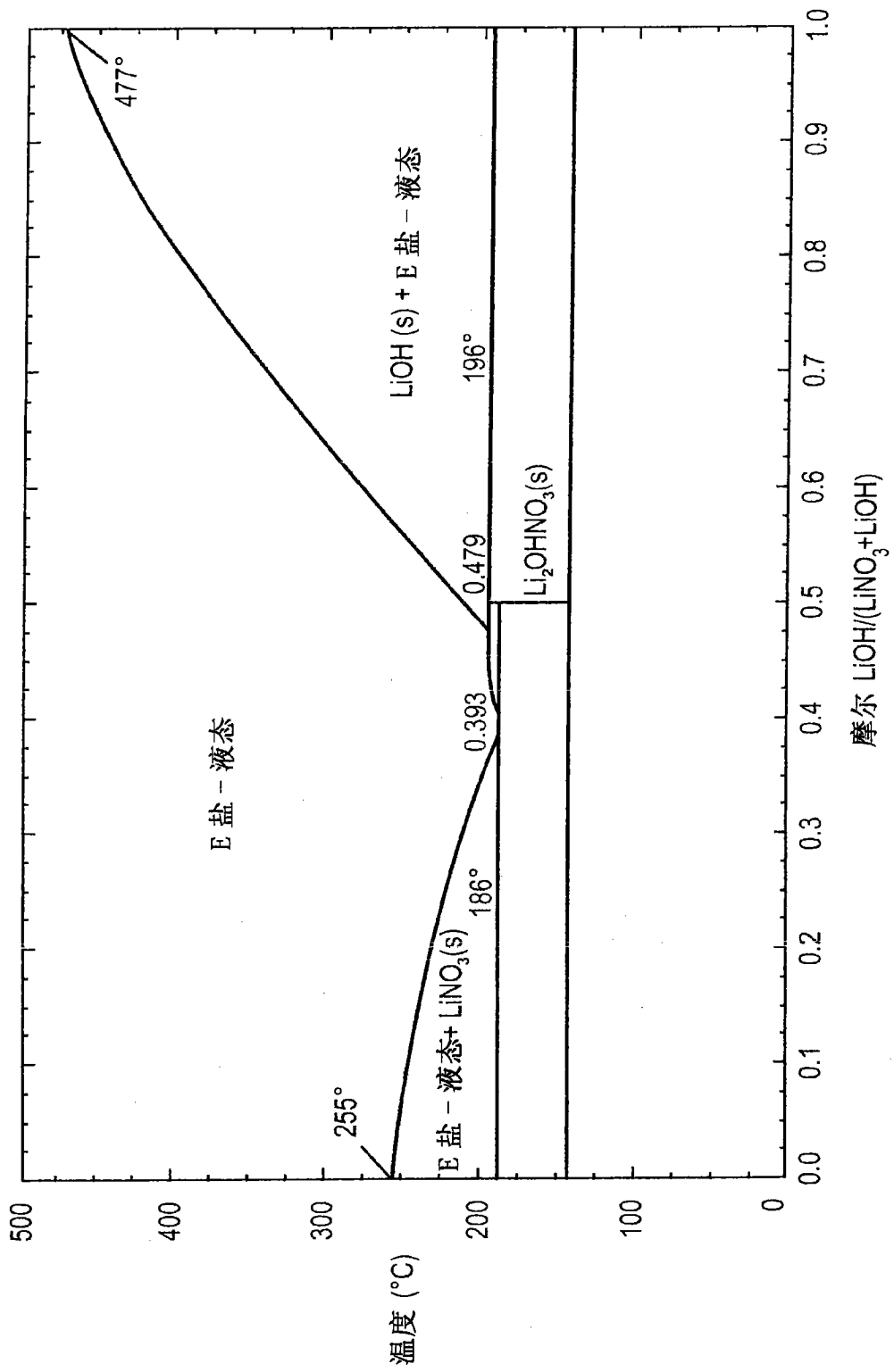


图 2

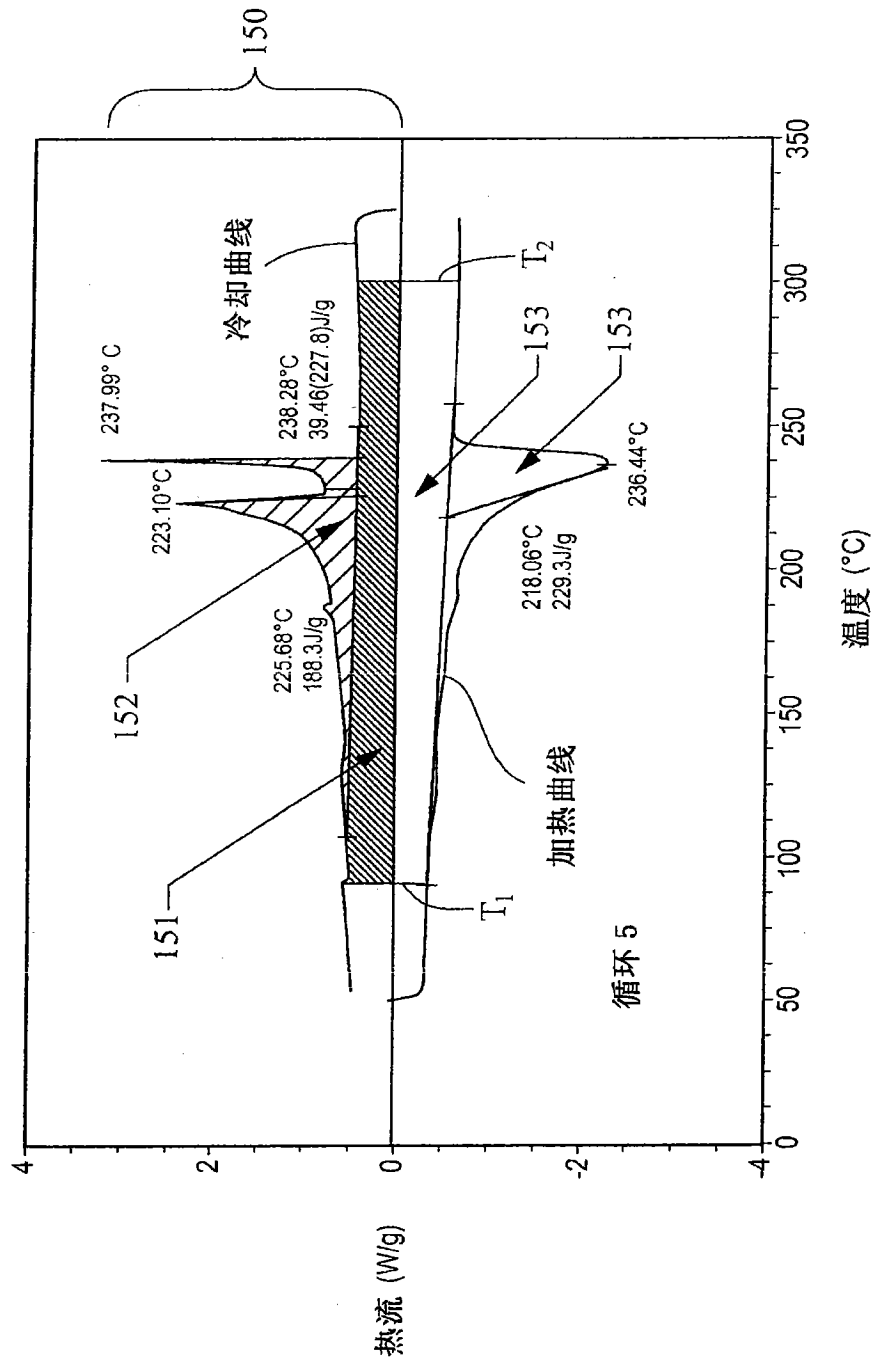


图 3

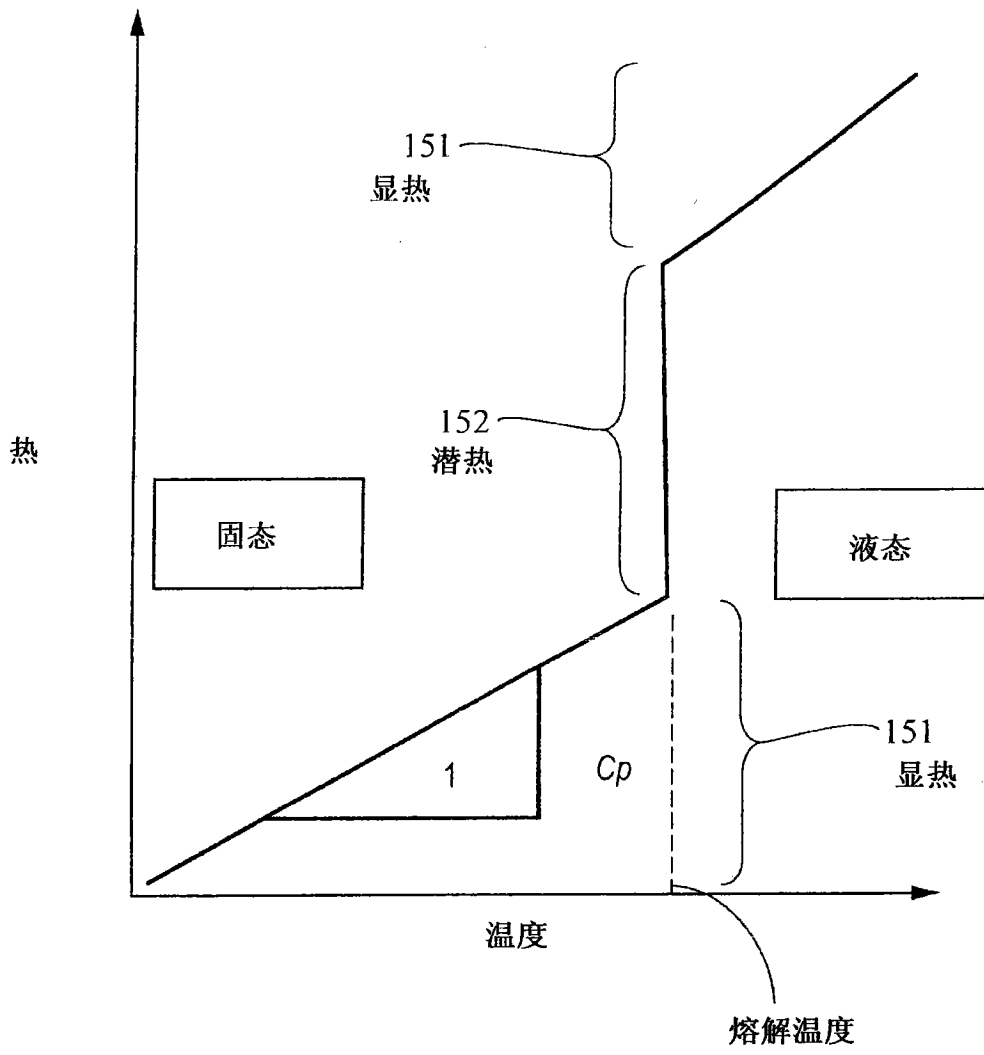


图 4

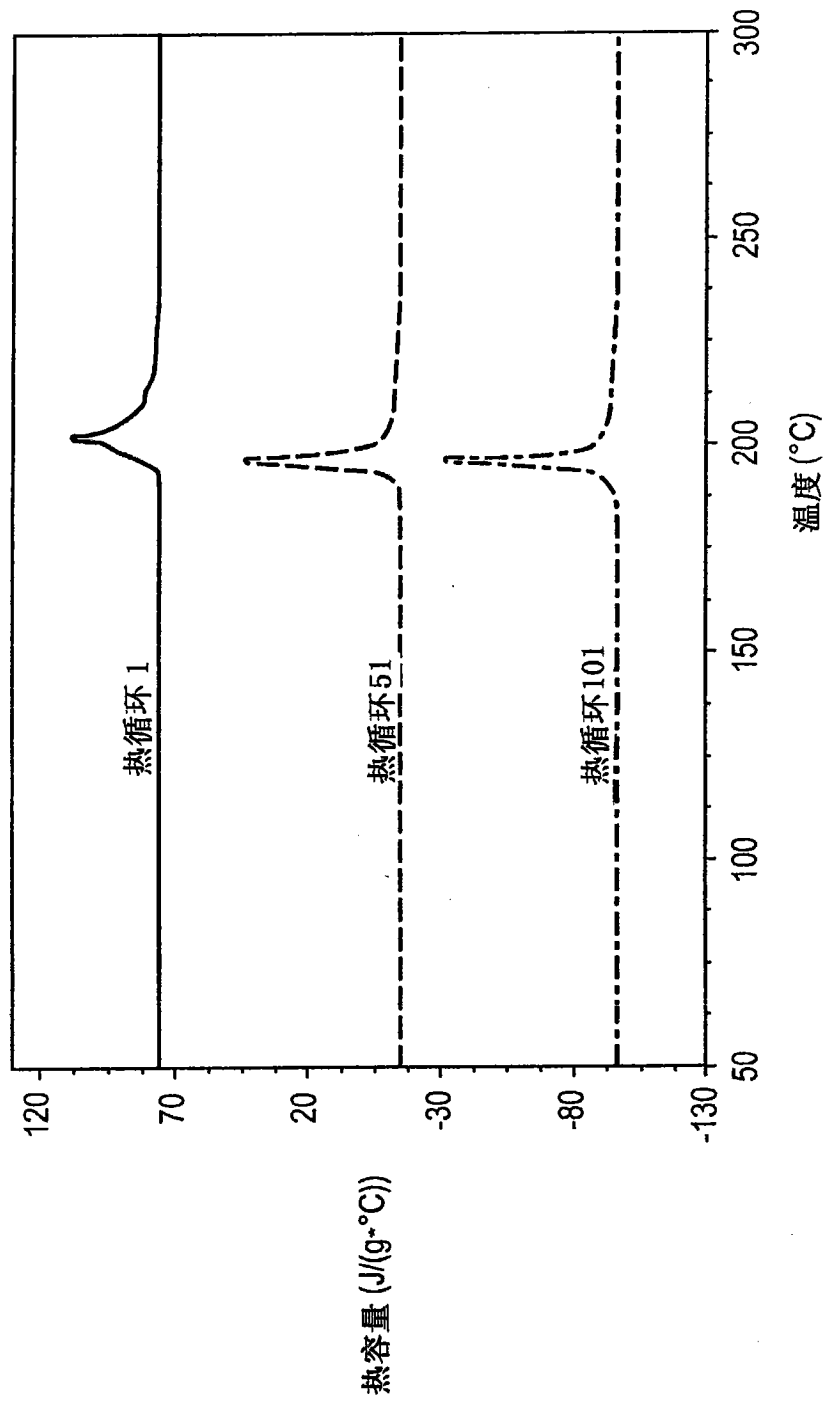


图 5A

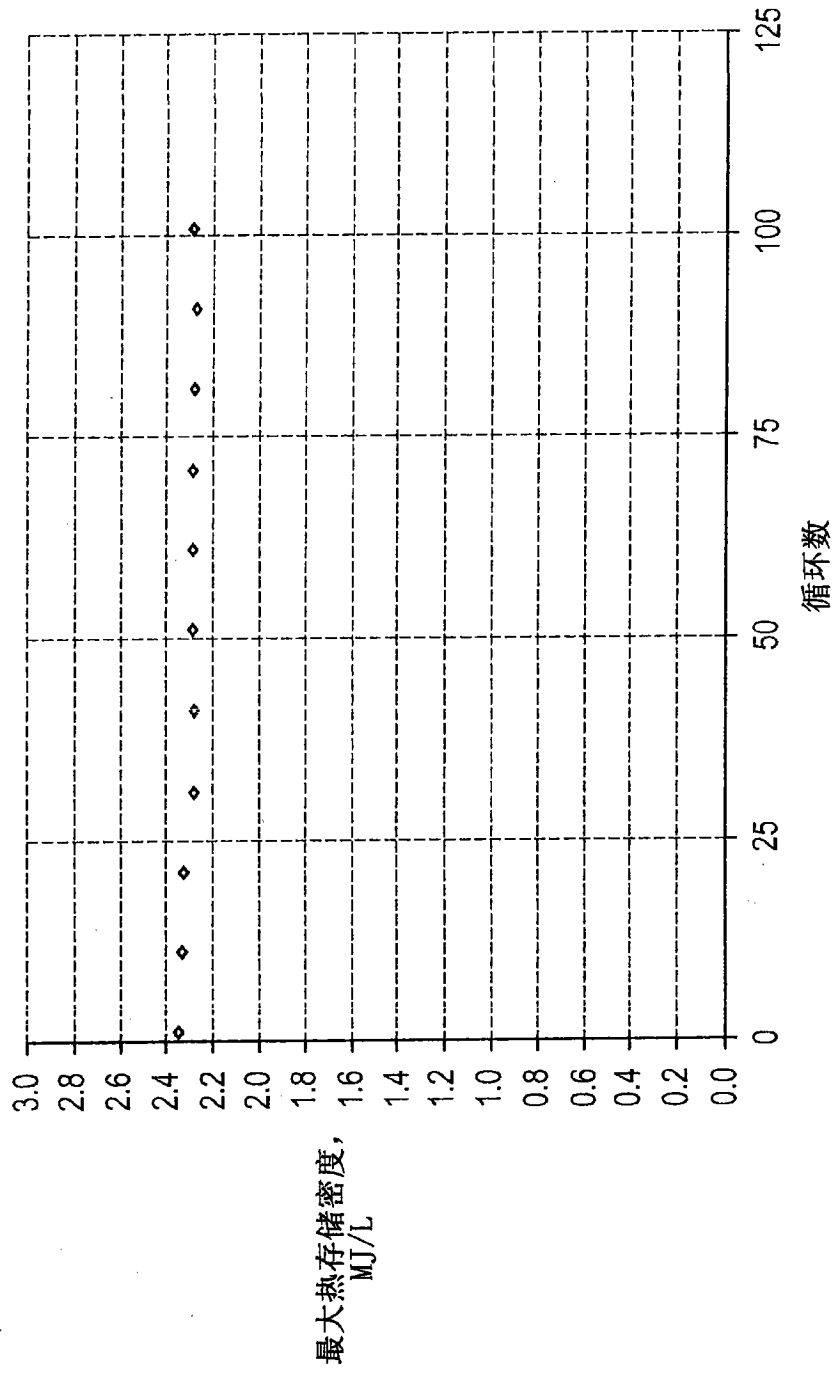


图 5B

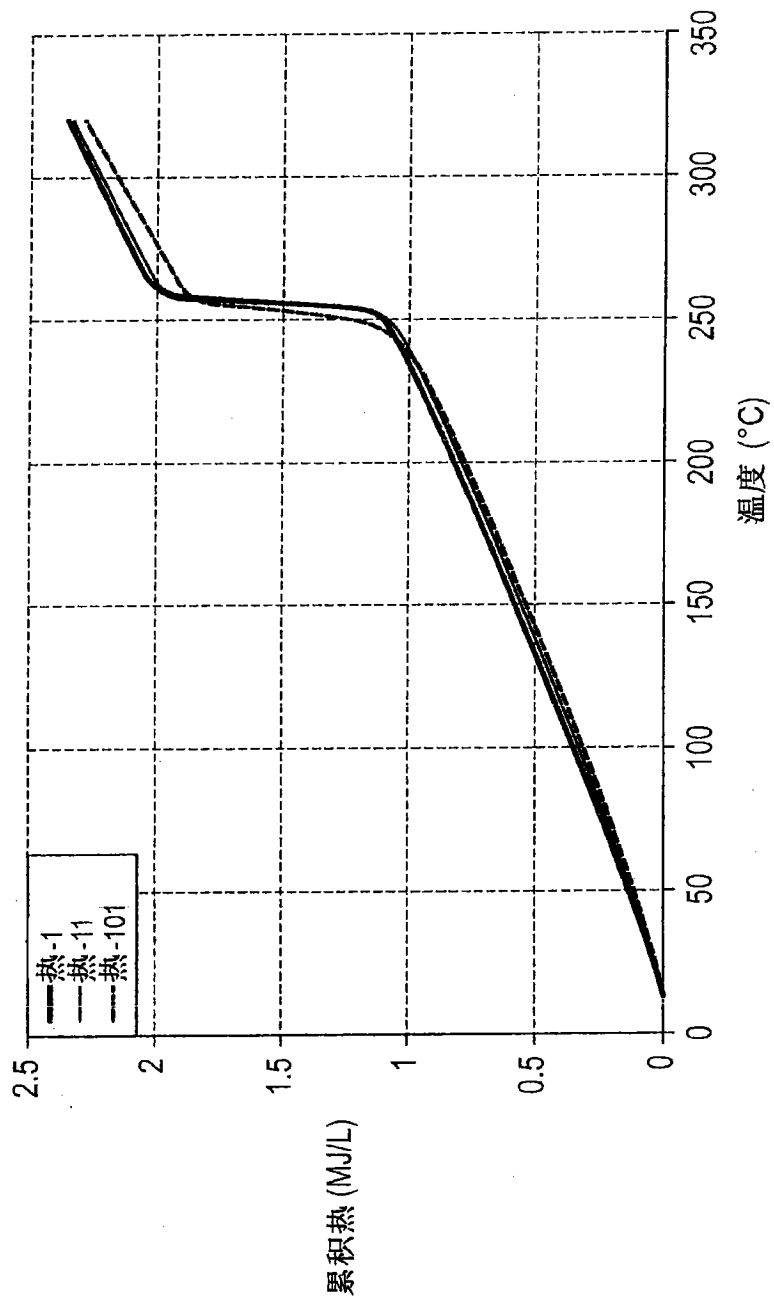


图 5C

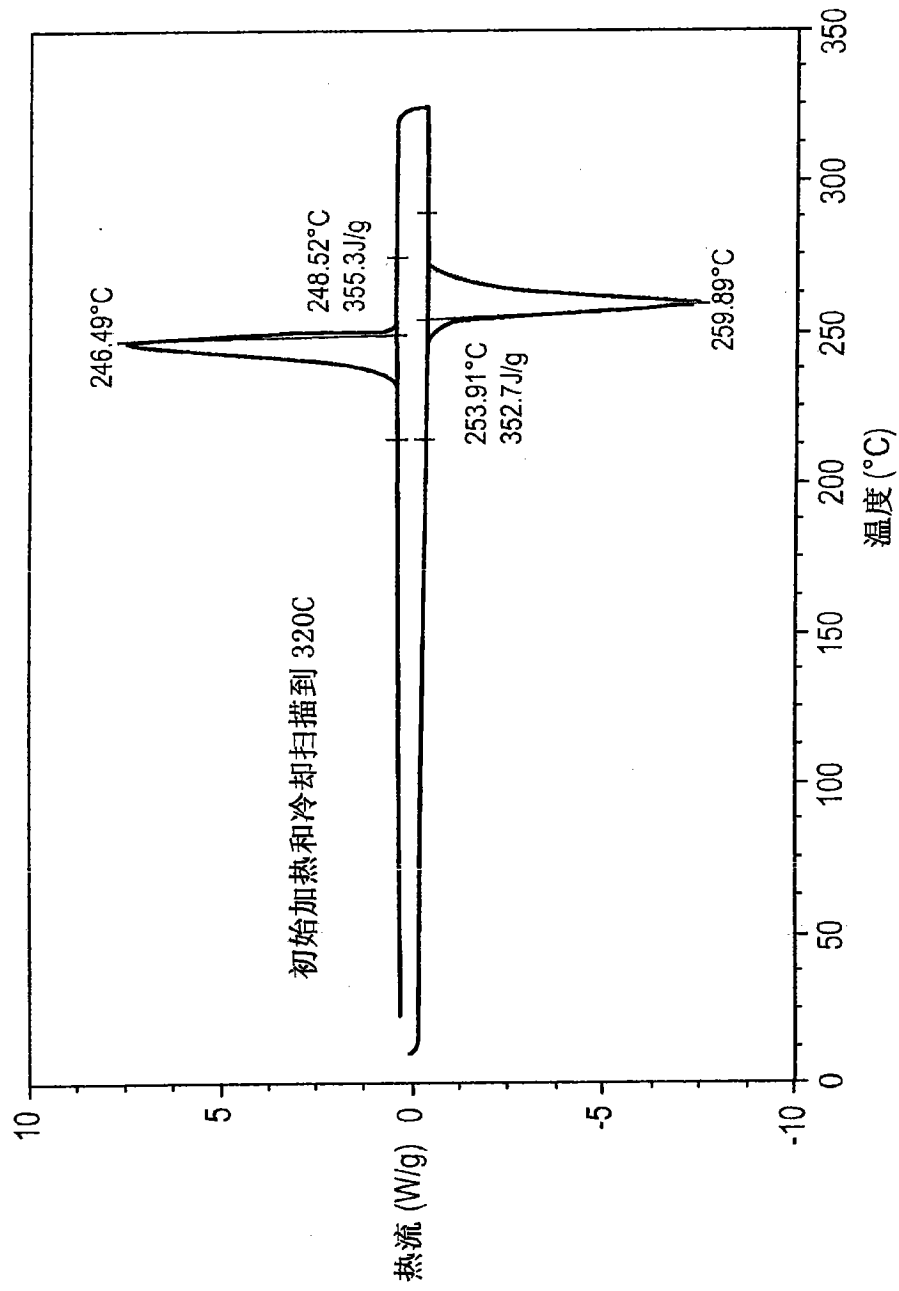


图 6A

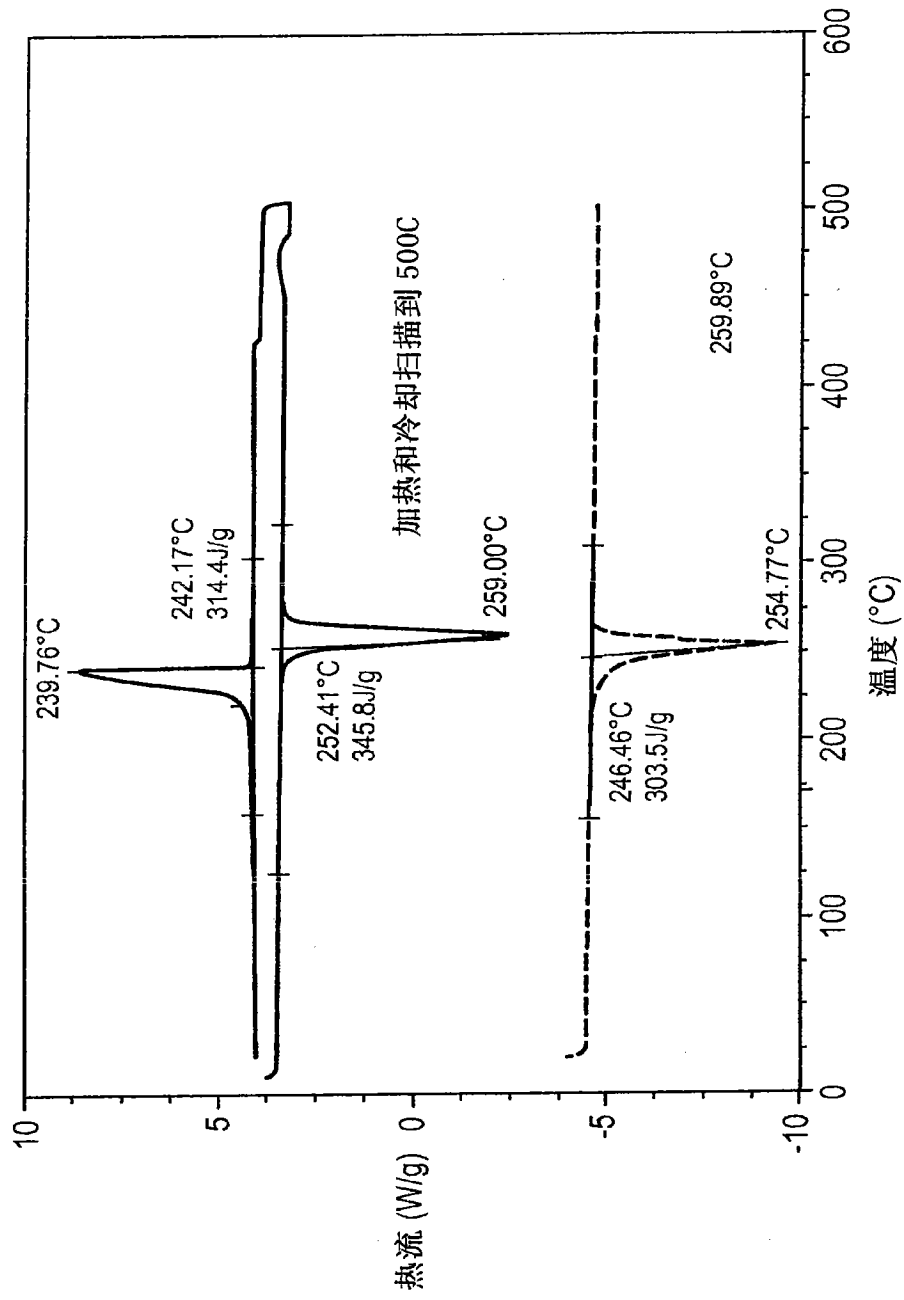


图 6B

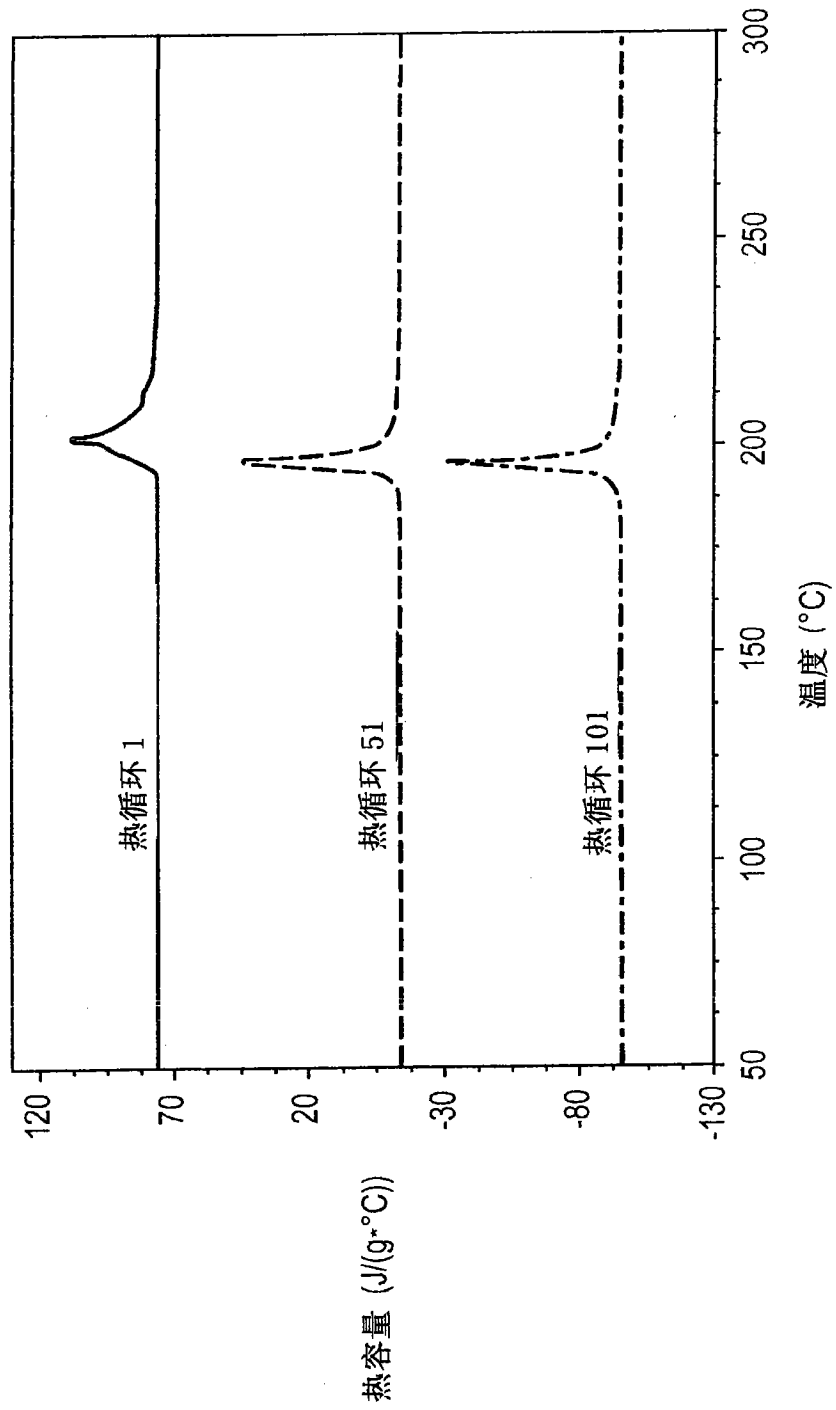


图 7A

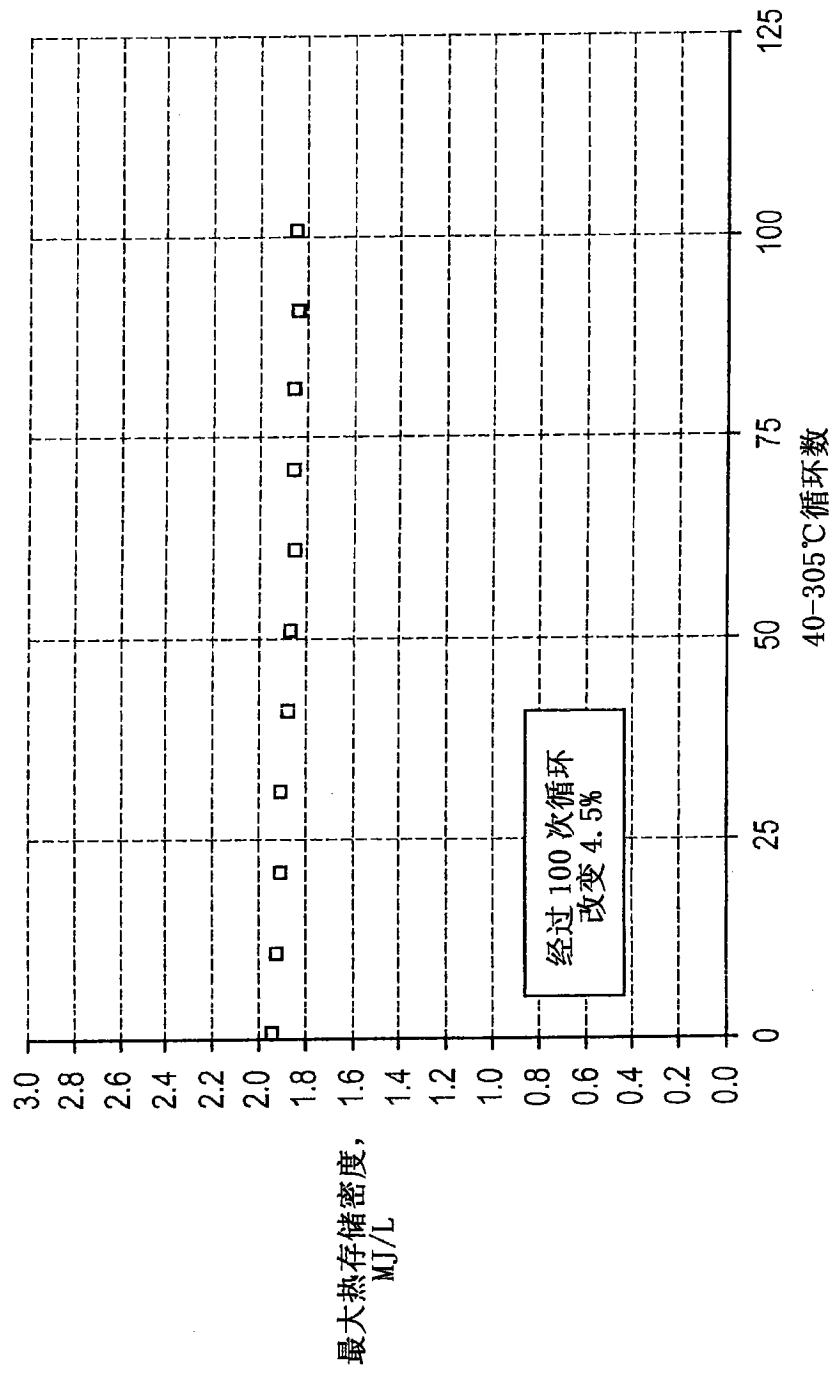


图 7B

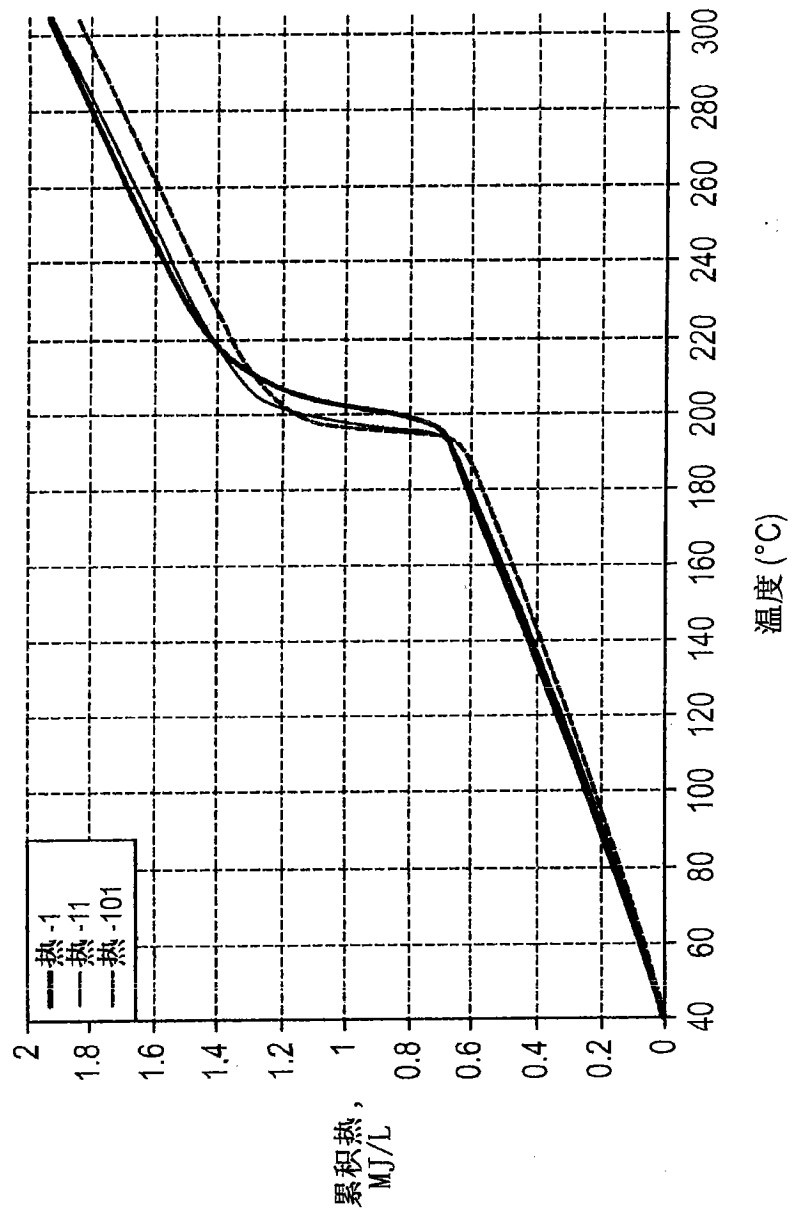


图 7C

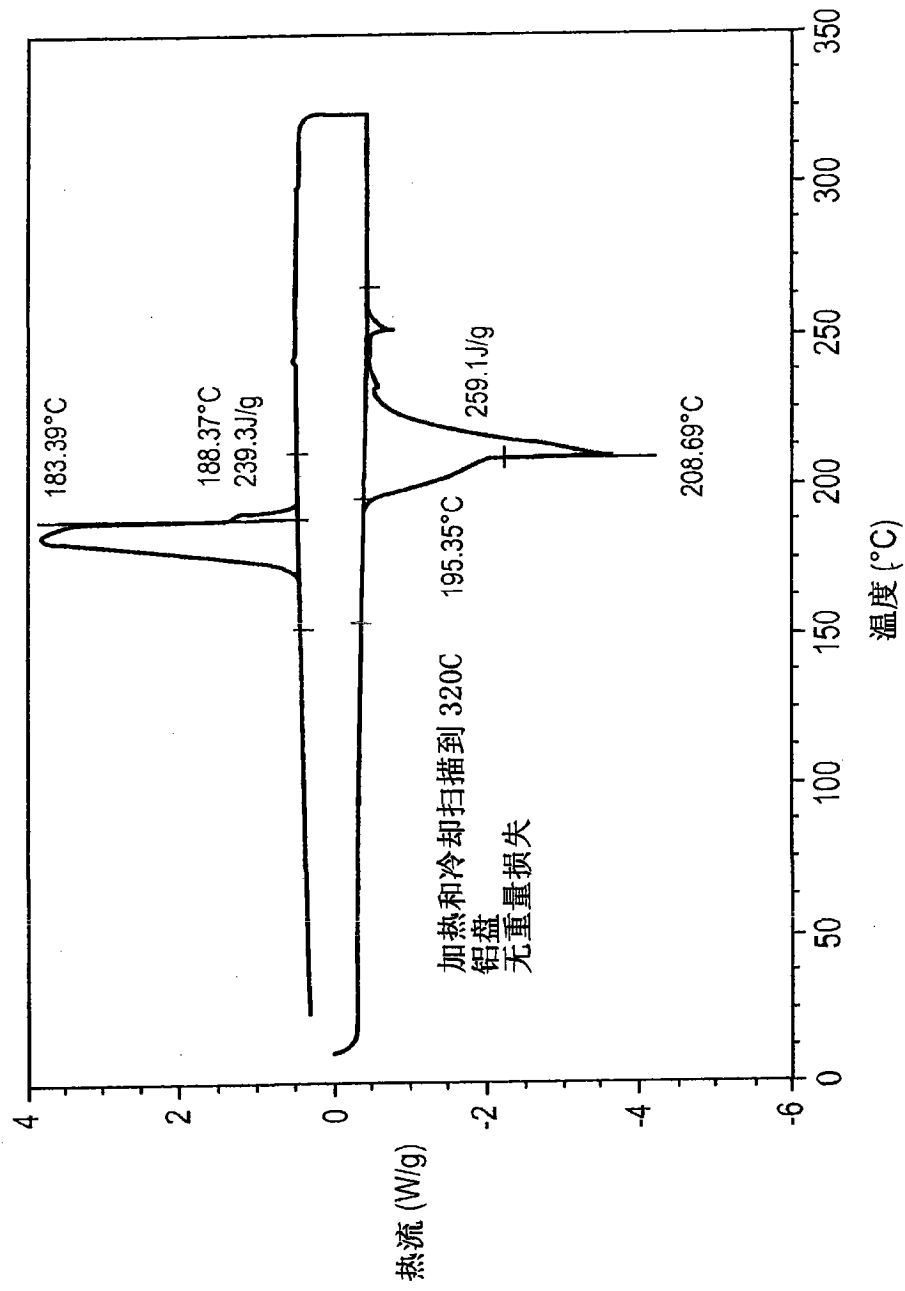


图 8A

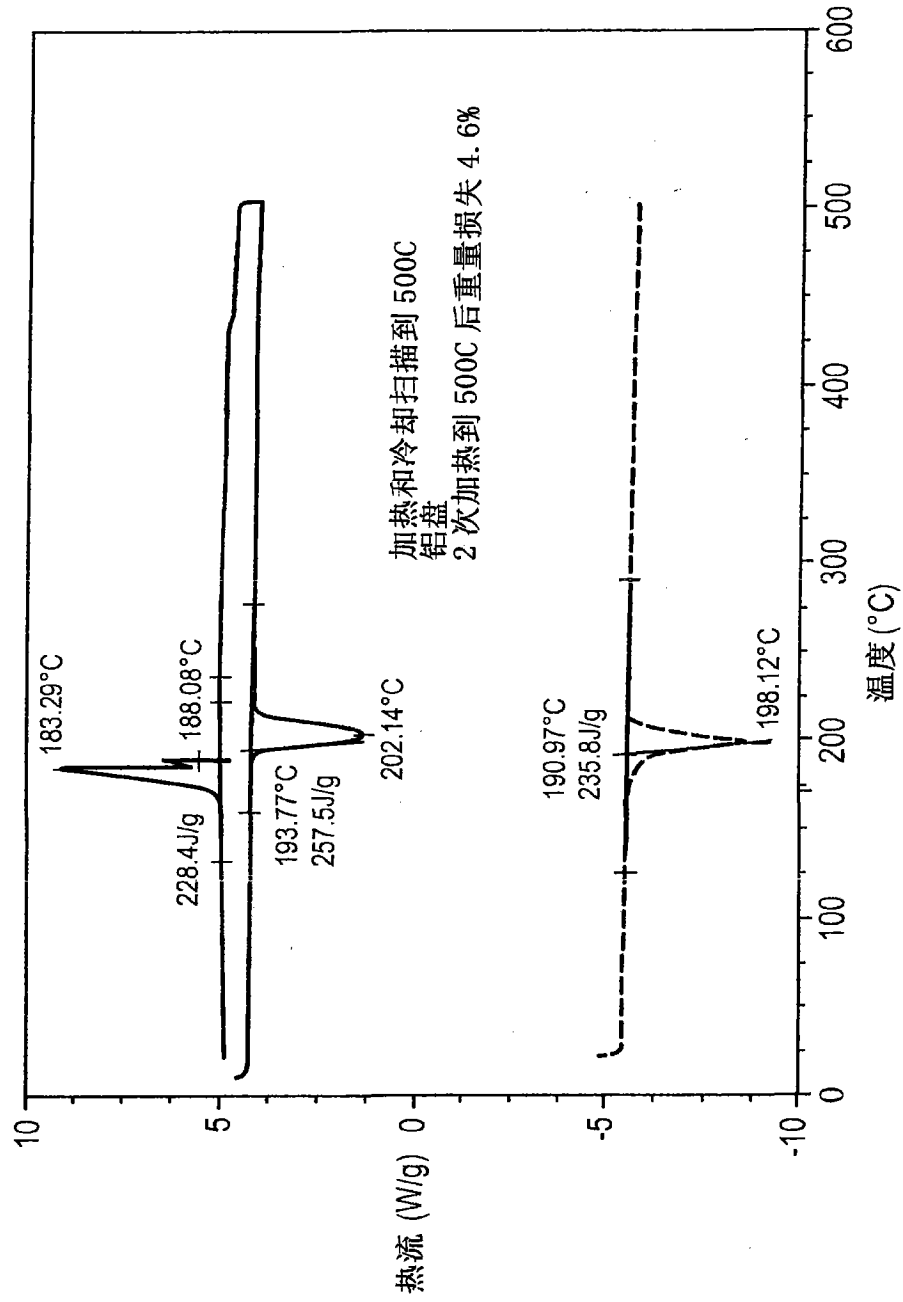


图 8B

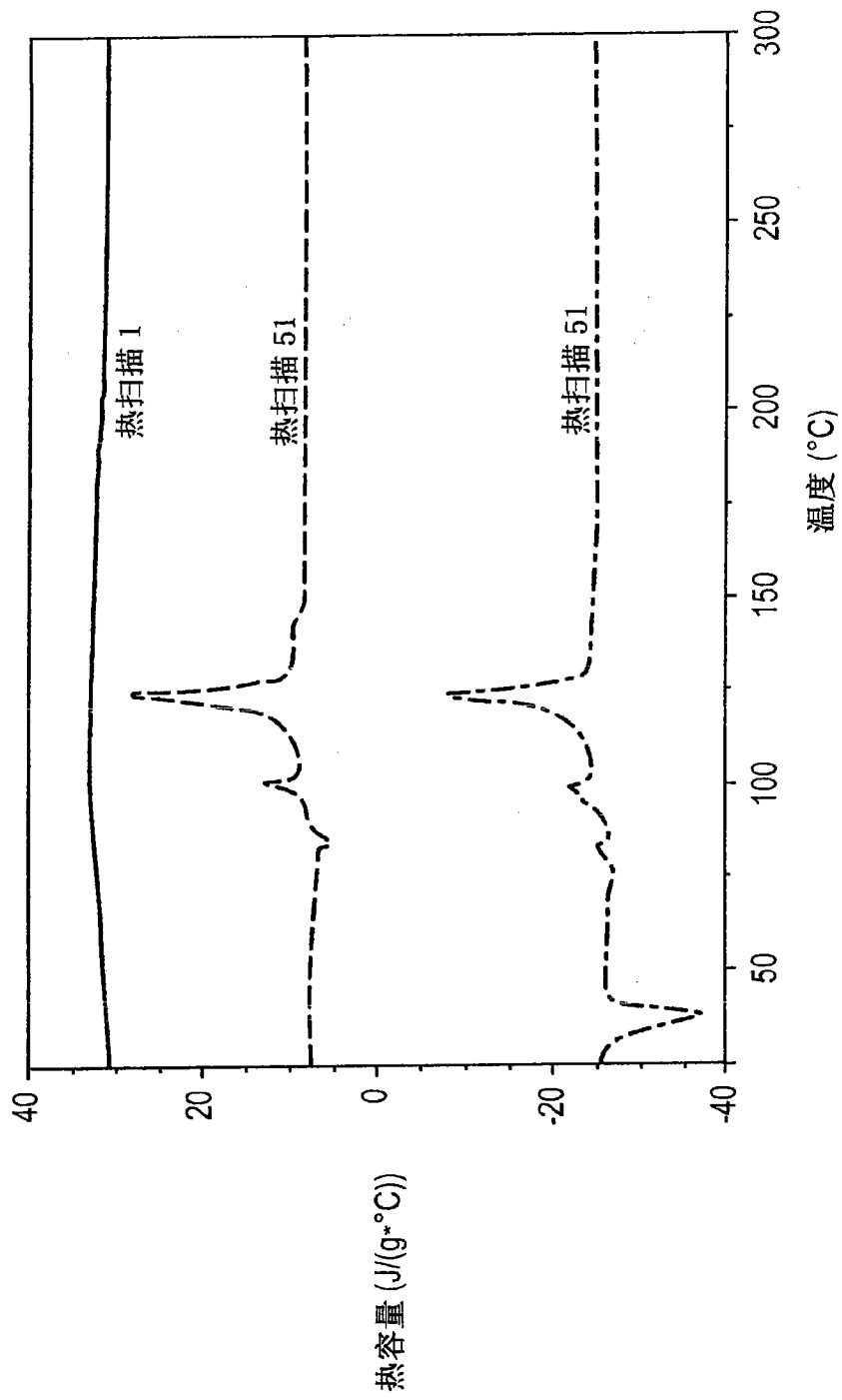


图 9A

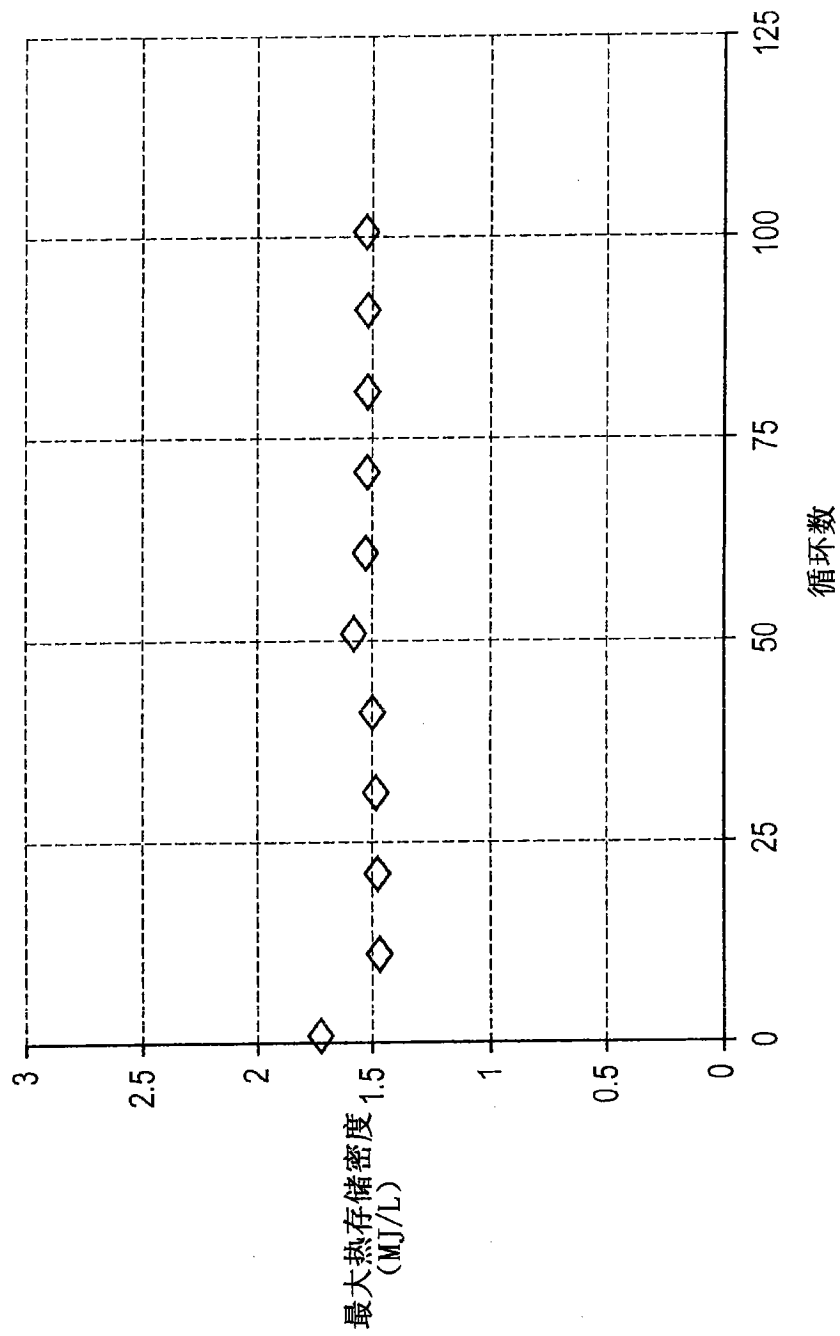


图 9B

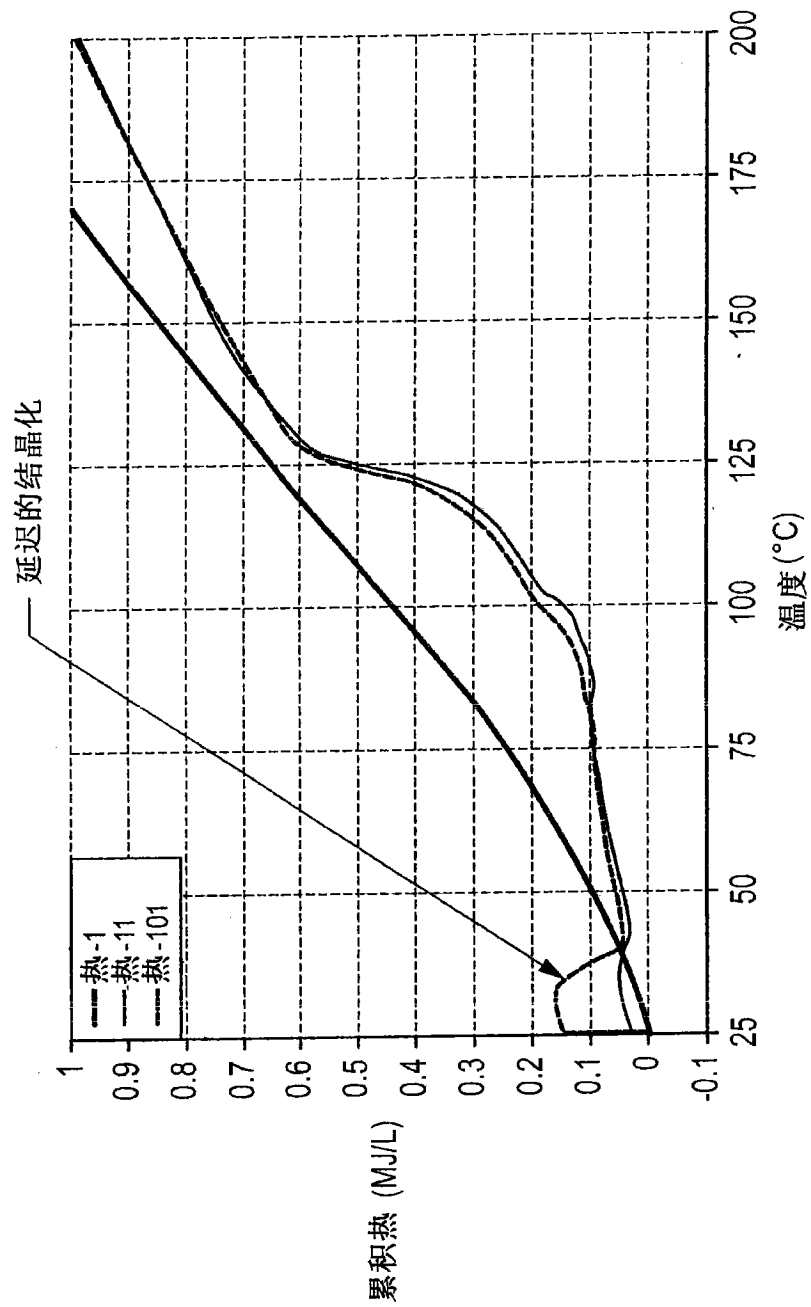


图 9C

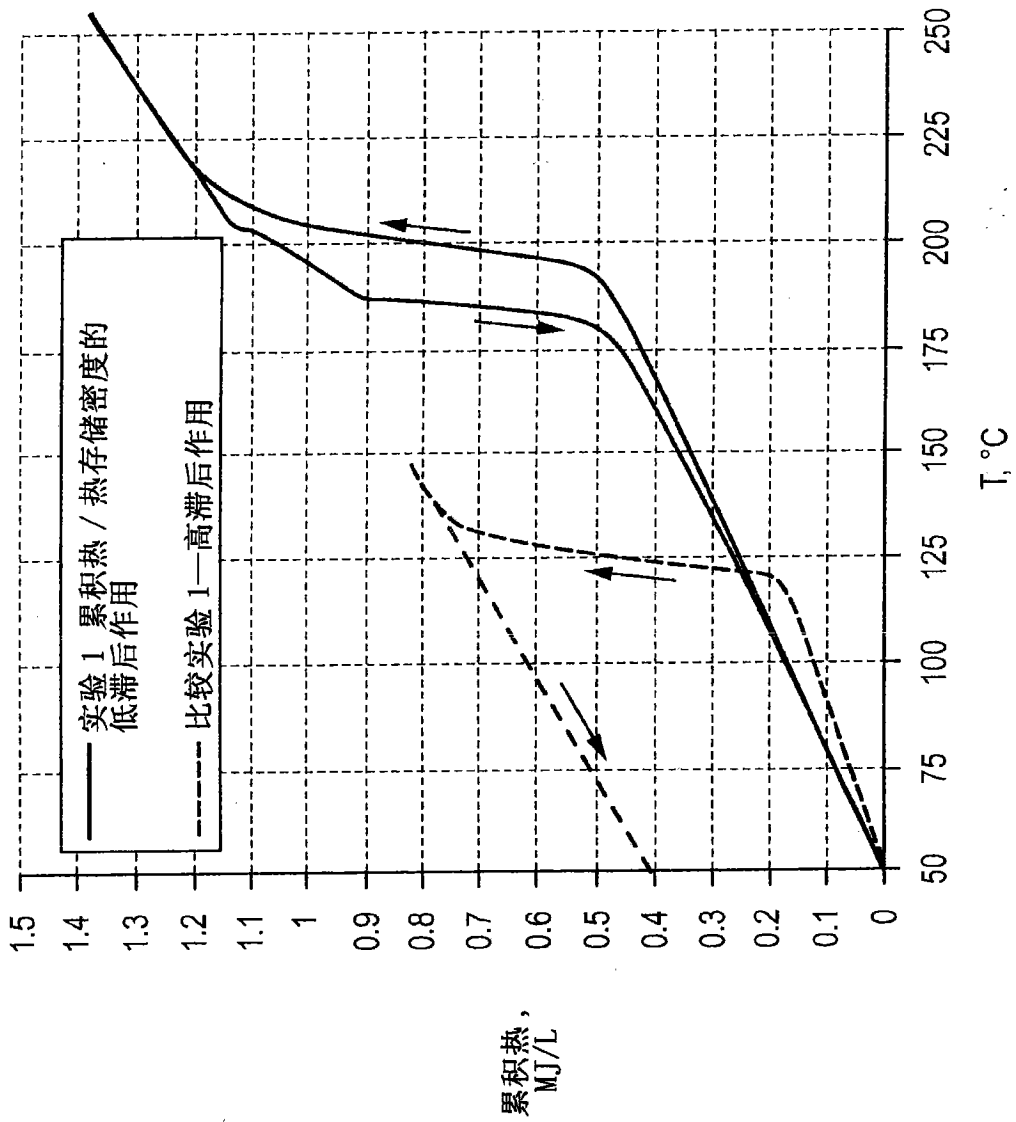


图 10

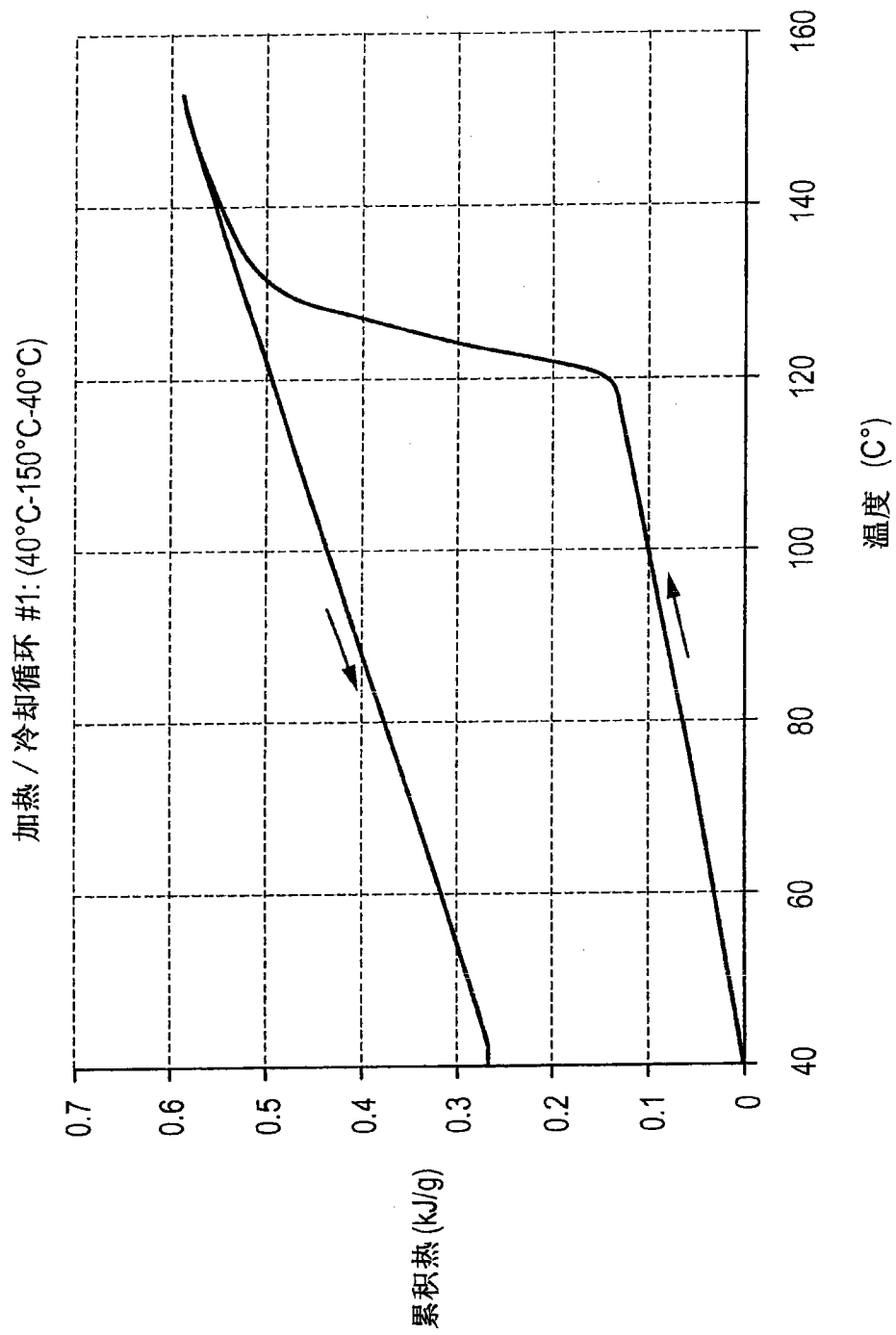


图 11A

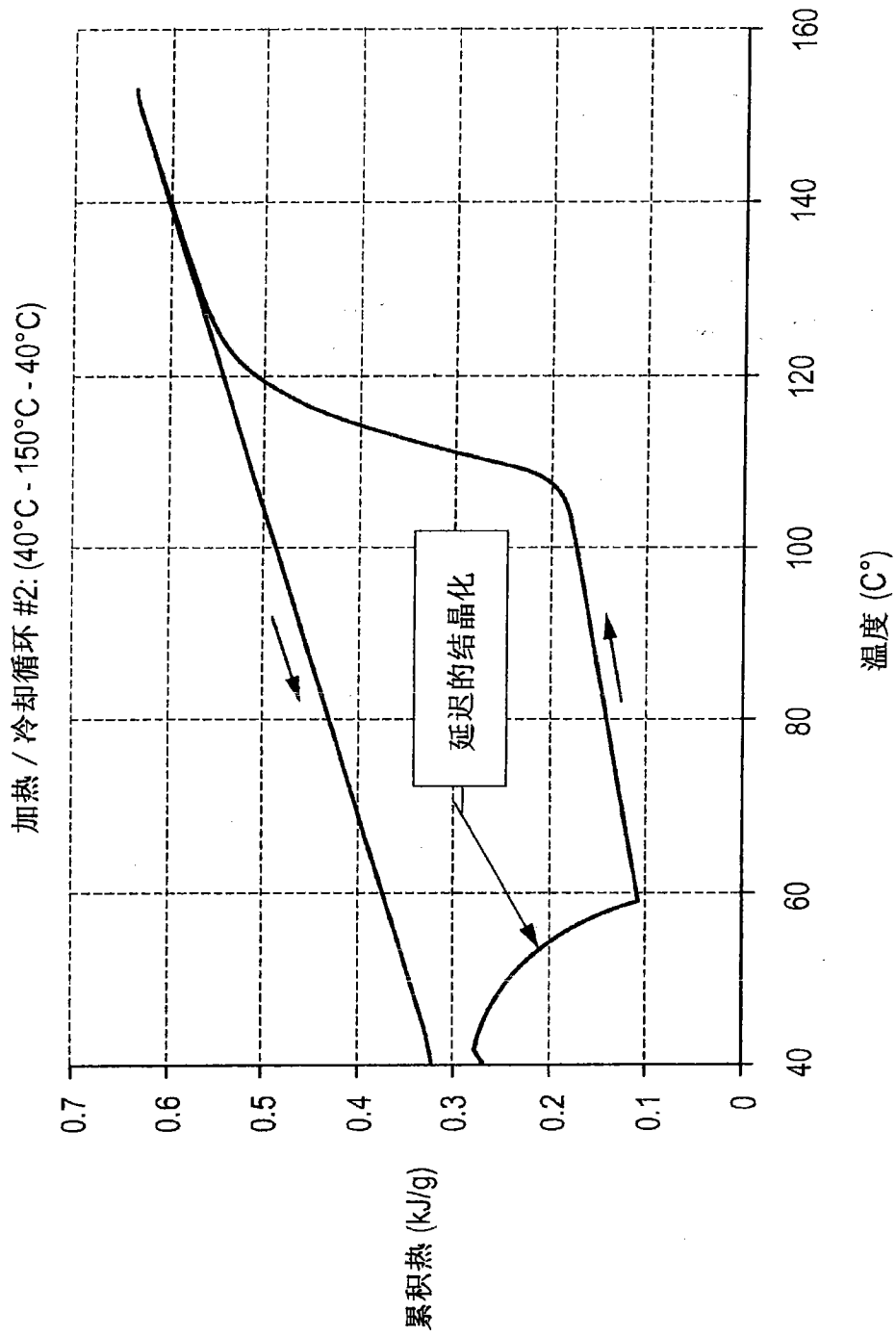


图 11B

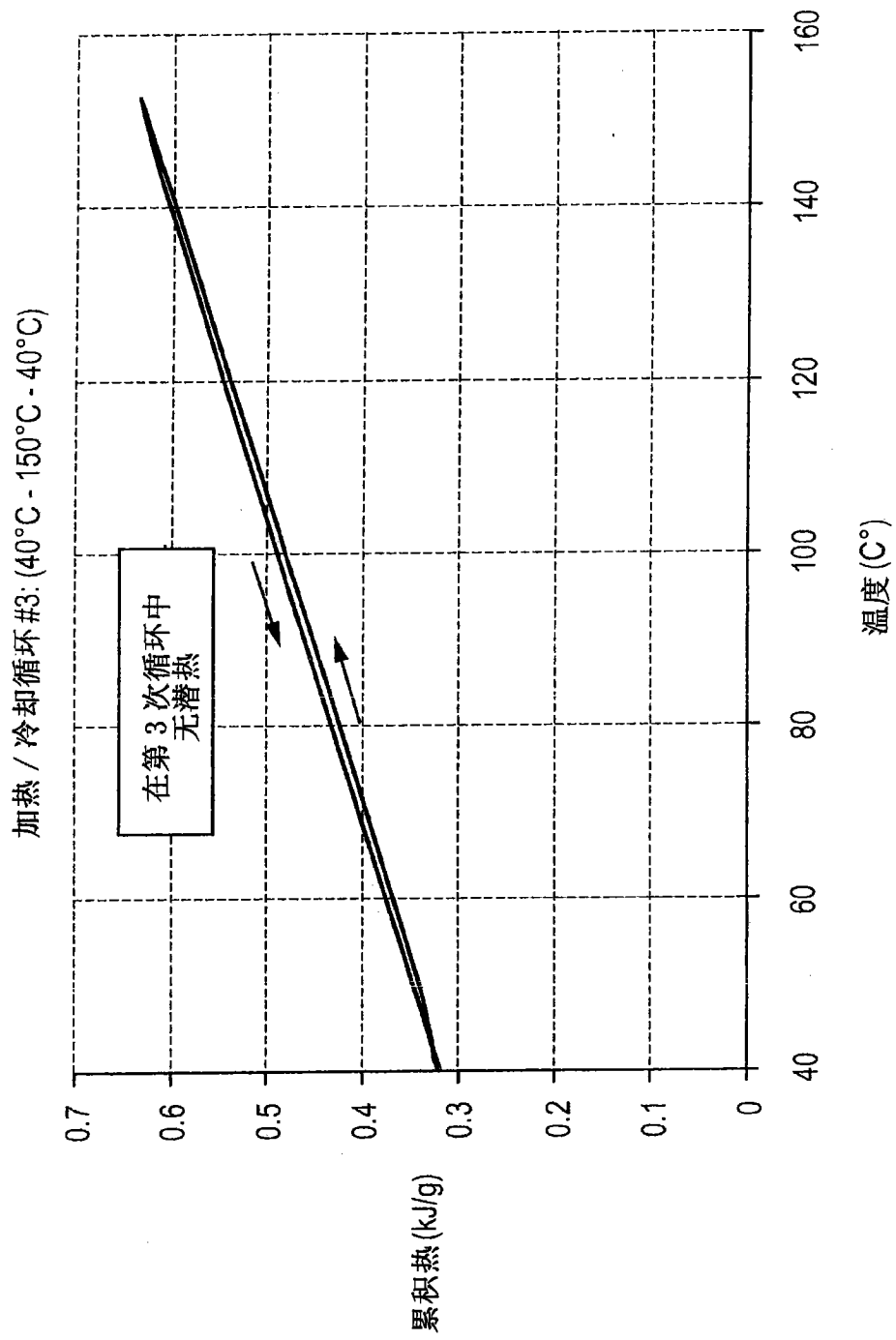


图 11C