

# 离子热合成锰基氧化物及其可逆储热性能

孟 波<sup>1</sup>, 肖 刚<sup>2</sup>, 王秀丽<sup>1</sup>, 涂江平<sup>1</sup>, 谷长栋<sup>1</sup>

(1. 浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310058; 2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘 要:** 光热电站需要配备大规模高温储热模块, 金属氧化物可以通过可逆氧化还原反应实现热量的存储与释放。其中锰基氧化物无毒、廉价, 极具潜力, 但可逆性较差。为此, 本研究采用深共溶溶剂离子热合成了锰基氧化物, 探索了合成参数和铁掺杂对其储热性能的影响。离子热合成的  $\text{MnCO}_3$  前驱体在高温下分解释放  $\text{CO}_2$ , 使锰基氧化物具有丰富的孔隙结构, 为氧气的传输与扩散提供通道, 有利于氧化还原反应。离子热合成的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  比商业  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  反应性能好, 但其氧化反应速度较慢; 合成温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、掺杂 20% Fe 的锰铁氧化物的氧化速率快, 储热密度高达  $300.66\text{ J/g}$ , 反应可逆性最佳, 可实现长期稳定循环。离子热合成策略可以增加锰氧化物中晶格氧占比, 促进氧空位的迁移, 从而提高可逆性和循环稳定性。

**关 键 词:** 光热发电; 储热; 锰基氧化物; 深共溶溶剂; 离子热合成

中图分类号: TK513 文献标志码: A

## Ionic Thermal Synthesis and Reversible Heat Storage Performance of Manganese-based Oxides

MENG Bo<sup>1</sup>, XIAO Gang<sup>2</sup>, WANG Xiuli<sup>1</sup>, TU Jiangping<sup>1</sup>, GU Changdong<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Concentrated solar power plant needs to be equipped with large-scale high-temperature heat storage module. Metal oxides can store and release heat through reversible redox reaction. Manganese oxides is non-toxic and cheap, showing great potential for applying in solar power plant, but it displays poor reversibility. Here, a manganese-based oxides with high reversibility by deep eutectic solvent (DES) ionic thermal synthesis was proposed, and effects of synthesis parameters and iron doping on heat storage performance were studied.  $\text{MnCO}_3$ , as the raw material, was used to produce manganese oxides by ionic thermal decomposition at high temperature and released  $\text{CO}_2$ , which could also form abundant pore structure, providing great channels for oxygen transmission and diffusion for redox. Although this  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  synthesis method showed better reactivity than commercial  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , its oxidation rate was low. It is worth noting that oxidation rate of manganese iron oxide doped with 20% Fe, synthesized at  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , was fast. Its heat storage density reached  $300.66\text{ J/g}$ , and reversibility of the reaction was the best, which could realize long-term stable cycle. Our results demonstrated that ionic thermal synthesis can increase the lattice oxygen ratio in manganese oxides, promoting migration of oxygen vacancies, and further improving reversibility and cyclic stability.

收稿日期: 2022-11-07; 收到修改稿日期: 2022-12-04; 网络出版日期: 2022-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(52176207) National Natural Science Foundation of China (52176207)

作者简介: 孟 波(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: 22060231@zju.edu.cn

MENG Bo (1998-), female, Master candidate. E-mail: 22060231@zju.edu.cn

通信作者: 谷长栋, 副教授. E-mail: cdgu@zju.edu.cn

GU Changdong, associate professor. E-mail: cdgu@zju.edu.cn

**Key words:** concentrated solar power; heat storage; manganese-based oxide; deep eutectic solvent; ionic thermal synthesis

在全球向低碳能源转型、我国施行“双碳”目标的背景下,发展可再生能源意义重大。太阳能总量丰富、可再生、清洁低碳,具有重要的发展潜力。聚光太阳能热发电技术与储能技术相结合可解决太阳能间歇性的问题,实现 24 h 持续发电<sup>[1]</sup>。基于金属氧化物的热化学储热材料反应温度高,储能密度大,可采用空气作为反应介质和传热介质,通过可逆氧化还原反应实现热量的存储与释放,是耦合太阳能热发电较有前景的一种储热体系<sup>[2-3]</sup>。

目前研究较多的金属氧化物储热体系有  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 、 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ <sup>[4-6]</sup>。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  体系储能密度高,氧化还原反应可逆性好,是一种理想的储热材料,但毒性和高成本限制了其推广应用<sup>[7]</sup>。 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  体系的储能密度略低于  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,而还原温度接近  $\text{CuO}$  的熔点,这会导致严重的烧结,进而造成氧化速率慢,循环寿命短的问题<sup>[7]</sup>。相比之下, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  体系成本低、无毒性,是一种具有潜力的储热材料,但需要解决反应可逆性较差的问题,特别是提升氧化性能<sup>[7]</sup>。

为解决上述问题,Bielsa 等<sup>[8]</sup>改变工作条件,发现较低的降温速率可提高  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  氧化动力学。Carrillo 等<sup>[9-10]</sup>研究了不同粒径和孔隙度对  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  反应性能的影响。研究表明化学掺杂是一种有效的改性方式,在  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  中掺杂  $\text{Si}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Cu}$ <sup>[12-14]</sup>、 $\text{Li}$ <sup>[14]</sup>、 $\text{Ti}$ <sup>[15]</sup>、 $\text{Mg}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{Cr}$ <sup>[17]</sup>、 $\text{Fe}$ <sup>[18-20]</sup>等元素,均对氧化性能有一定提升,其中  $\text{Fe}$ <sup>[18-20]</sup>元素改性效果最为明显。合成方法会影响材料微观结构形貌,进而影响材料性能,目前锰基氧化物热化学储热材料改性大多集中在采用溶胶凝胶法进行化学掺杂,缺少关于制备工艺的研究。溶胶凝胶法制备昂贵,工艺繁琐,且原料硝酸盐在制备过程中会形成  $\text{NO}_x$  有害气体污染环境。深共溶溶剂(Deep Eutectic Solvent, DES)是一类特殊的离子液体,具有环境友好、制备简单、易于调控等优点<sup>[21]</sup>,广泛应用于功能材料的合成。DES 有望成为合成储热材料的新工艺,但尚缺乏相关研究。

为获得工艺简单、成本低廉和环境友好的制备方法,本研究提出在 DES 中进行锰基储热材料合成和性能调控。选用氯化盐尿素型 DES,探索合成参数和铁掺杂对锰基氧化物储热性能的影响规律,并从材料微观结构解释影响机理,为 DES 合成储热材

料提供理论指导。

## 1 实验方法

### 1.1 锰基氧化物的制备

按照摩尔比为 1:2 称取四水合氯化锰(99%, 麦克林)和尿素( $\text{AR} \geq 99\%$ , 麦克林),放入恒温水浴锅中保持 80 °C,持续搅拌 3 h,得到  $\text{MnCl}_2/\text{Urea}$  型 DES。如图 S1(a),再按照铁锰摩尔比为 1:19、1:5、1:4 和 1:1.5 分别添加六水合氯化铁( $\text{AR} \geq 99\%$ , 麦克林),随后继续在 80 °C 下水浴搅拌 3 h,可得  $(\text{MnCl}_2, \text{FeCl}_3)/\text{Urea}$  型 DES,铁锰比为 1:4 的 DES 如图 S1(b)。将以上 DES 分别置于 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,合成温度及时间分别为 150 °C 和 4 h,待反应完成冷却至室温后取出。80 °C 下干燥过夜,再在马弗炉中 550 °C 煅烧 4 h,随后 750 °C 煅烧 2 h 即可。此外,改变铁锰摩尔比为 1:4 的 DES 合成参数,合成时间为 4 h,合成温度另设 120 和 180 °C,其他步骤与上述一致。最终产物根据合成参数命名为 X °C-Y h。

### 1.2 储热性能测试及材料表征

采用瑞士 Mettler Toledo 的 TGA/DSC3+型同步热分析仪(Thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry, TG-DSC)分析热行为,通过热重及热流曲线,可得材料在储放热过程中发生的氧化还原反应状况,反应转化率为实际质量变化率与理论质量变化率之比。测试温区为 700~1050 °C,升降温速率为 20 °C/min,空气流量为 50 mL/min。

采用荷兰 PANalytical B.V.的  $\chi'$ pert PRO 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析物相组成。采用德国蔡司的 Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观测材料微观形貌,同时配备牛津 Xplore 50 型能谱仪(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)对样品表面微区元素进行半定量分析。采用美国 Thermo Fisher Scientific 生产的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征材料表面元素组成及化学态。采用美国 Micromeritics 生产的 ASAP 2460 型比表面积及孔径分析仪研究材料的比表面积和孔隙结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子热合成纯锰氧化物

#### 2.1.1 储热性能

采用 DES 离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 合成温度及时间分别为  $150\text{ }^\circ\text{C}$  和  $4\text{ h}$ 。将其与商业试剂  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (AR $\geq 99\%$ , 麦克林) 进行储热性能测试, 结果如图 1。在升温阶段, 两种  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  均能快速完成还原反应; 在降温阶段, 无明显增重, 但  $700\text{ }^\circ\text{C}$  保温时, 离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  能够发生氧化反应, 转化率达到  $96.65\%$ , 而商业  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  始终难以氧化。这说明离子热合成样品的可逆性能更好, 在还原和氧化反应时能够实现热量的存储与释放。图 S2 为离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的 DSC 曲线, 还原反应焓为  $243.61\text{ J/g}$ , 氧化反应焓为  $216.89\text{ J/g}$ , 由于反应温度区间存在差异, 还原与氧化焓值不同。

#### 2.1.2 表面形貌及化学特性

为探究 DES 离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  可逆性能的提升机制, 研究表面微观形貌和化学特性。图 2(a~d) 为商业  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  循环前后的 SEM 照片。循环前, 商业  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  由球状颗粒堆积形成, 离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  由块状颗粒和部分小尺寸球粒堆积而成。循环 1 次后, 二者均发生一定程度的烧结, 商业  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的烧结现象更加严重, 而离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  产生了致密多孔结构, 可为氧气传输提供通道, 有利于氧化还原反应进行。

图 2(e) 为两种  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  样品表面 O1s 的 XPS 图谱, 结合能  $529.76\text{ eV}$  对应的峰属于晶格氧, 结合能  $531.29\text{ eV}$  对应的峰属于表面氧, 包括氧空位和其他弱氧键引起的氧物种, 如  $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  等<sup>[22]</sup>。离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的晶格氧占比( $53.76\%$ )比商业试剂( $44.77\%$ )高, 晶格氧的吸收与脱附决定了氧化还

原反应速率<sup>[23-24]</sup>, 推测晶格氧占比越高, 材料活性晶格氧越多, 氧空位的迁移能力越强, 从而促进可逆反应进行。

### 2.2 离子热合成锰铁氧化物

#### 2.2.1 Fe 的掺杂量及制备方法对储热性能的影响

离子热合成样品提升了纯  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的反应可逆性, 但是氧化时间长, 氧化速率较慢, 需要进一步改性优化。采用离子热合成铁锰摩尔比分别为  $0:1$ 、 $1:19$ 、 $1:5$ 、 $1:4$  和  $1:1.5$  的样品, 分别命名为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe1Mn19}$ 、 $\text{Fe1Mn5}$ 、 $\text{Fe1Mn4}$  和  $\text{Fe1Mn1.5}$ 。合成温度为  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 合成时间为  $4\text{ h}$ 。利用同步热分析仪测试储热特性, 将样品从室温升至  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  后, 降到  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 再升至  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , 结果如图 3 所示。不同 Fe 含量主要影响氧化反应速率及转化率,  $\text{Fe1Mn4}$  的氧化反应速率最快, 同时转化率最大, 说明 Fe 含量为  $20\%$  时, 样品可逆性能最佳。选择 Fe 含量为  $20\%$  的样品作为研究对象, 即  $(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_3$ , 研究不同制备方法对其反应特性的影响。采用传统固相合成进行对比, 制备方法为将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

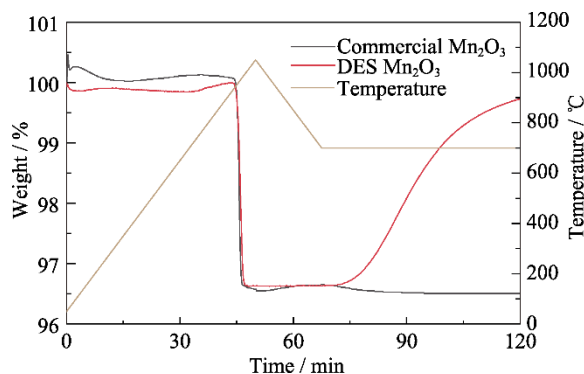


图 1 离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  与商业  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  氧化还原反应特性  
Fig. 1 Redox reaction characteristics of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  by ionic thermal synthesis and commercial  $\text{Mn}_2\text{O}_3$   
Colorful figure is available on website

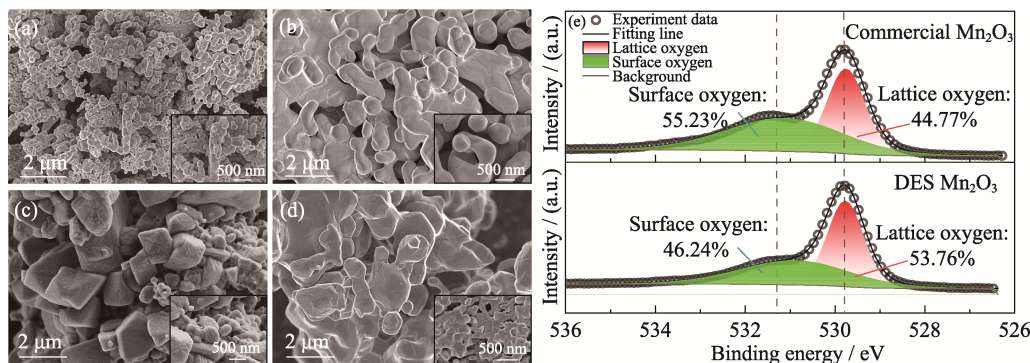


图 2 (a~d)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  循环前后的 SEM 照片和 (e) 循环前 O1s 的 XPS 图谱  
Fig. 2 (a-d) SEM images of samples before and after cycling, and (e) O1s XPS spectra of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  before cycling  
(a) Commercial  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  before cycling; (b) Commercial  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  after cycling; (c) DES  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  before cycling;  
(d) DES  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  after cycling

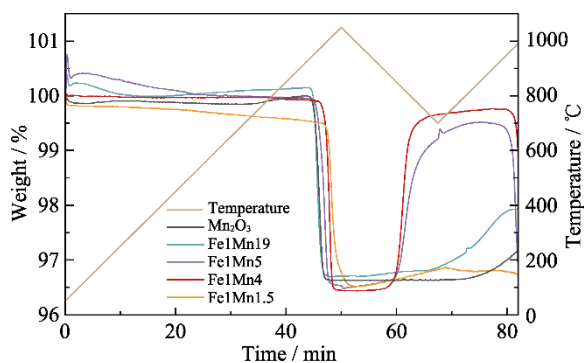


图 3 不同 Fe 含量样品的氧化还原反应特性

Fig. 3 Redox reaction of samples with different Fe contents  
Colorful figure is available on website

粉末按摩尔比 1 : 4 机械掺混, 然后在 800 °C 下煅烧 4 h 即可。图 S3 为固相法和离子热合成( $Mn_{0.8}Fe_{0.2}$ ) $_2O_3$  的 TG 曲线, 离子热合成样品的氧化反应转化率 (99.75%) 高于固相法制备样品 (91.92%), 且离子热合成样品氧化速率更快, 这可能是因为固相法本身的局限性, 如粉末混合不均、粒度不可控及易引入杂质等。综上, 离子热合成样品( $Mn_{0.8}Fe_{0.2}$ ) $_2O_3$  的可逆性更好。

### 2.2.2 合成温度的影响

为探究离子热合成温度对产物储热性能的影响, 保持其他条件不变, 设置 120、150 和 180 °C 三种合成温度, 制备得到( $Mn_{0.8}Fe_{0.2}$ ) $_2O_3$ , 样品分别命名为 120 °C-4 h、150 °C-4 h 和 180 °C-4 h。图 4 是不同

合成温度所得( $Mn_{0.8}Fe_{0.2}$ ) $_2O_3$  的热重曲线和转化率随时间变化曲线。图 4(a)中三种样品可逆性良好, 还原后都能发生再氧化, 且氧化反应彻底, 但氧化速率存在差异。图 4(b)表明样品 150 °C-4 h 发生氧化反应所需时间最短, 氧化速率最快, 180 °C-4 h 次之, 120 °C-4 h 最慢, 说明随着合成温度升高, 产物氧化速率增大, 但温度升至 180 °C 时, 产物氧化速率反而降低, 这是由于离子热合成温度会影响颗粒分散程度, 进而影响材料的热化学性能。合成温度升高, 分子热运动加剧, 促进颗粒分散, 有助于铁锰充分融合, 得到高纯度目标产物, 但温度过高会导致颗粒间团聚现象加剧, 分散性反而变差, 不利于产物合成。

图 5 为三种样品循环前的 SEM 照片, 120 °C-4 h 呈大块颗粒与小颗粒堆积形貌, 且堆积较为致密, 减少了氧气传输通道; 150 °C-4 h 显示大量多面体形貌颗粒堆叠, 大颗粒之间的缝隙由细小颗粒填充, 整体呈疏松多孔结构; 180 °C-4 h 的颗粒团聚现象比较严重, 部分颗粒出现一定程度的融合, 会阻碍氧气穿梭。采用比表面积及孔径分析仪测得三种样品 120 °C-4 h、150 °C-4 h 和 180 °C-4 h 比表面积分别为 0.51、3.34 和 1.19  $m^2/g$ , 孔容分别为  $1.11 \times 10^{-3}$ 、 $6.42 \times 10^{-3}$  和  $2.91 \times 10^{-3} cm^3/g$ 。其中, 样品 150 °C-4 h 的比表面积和孔容最大, 180 °C-4 h 次之, 120 °C-4 h 最小, 这说明样品 150 °C-4 h 的大孔较多, 内部孔隙结构丰富, 有助于氧气传输与扩

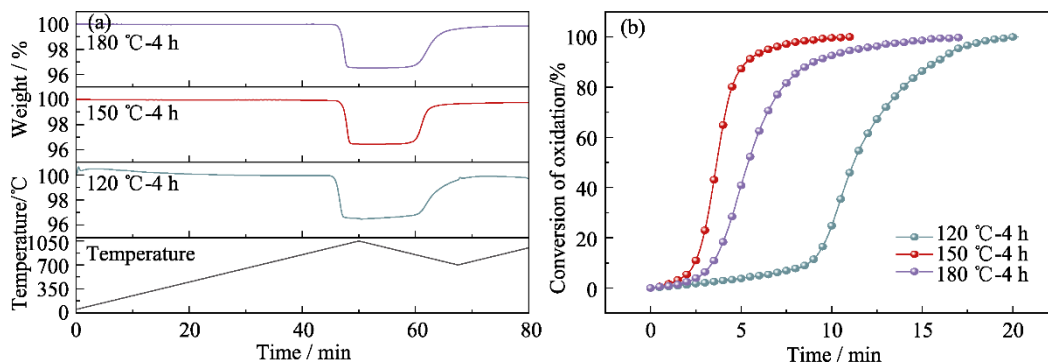


图 4 不同离子热合成温度制备样品的(a)TG 曲线和(b)氧化反应转化率-时间曲线

Fig. 4 (a) TG curves and (b) oxidation reaction conversion rate-time curves of samples prepared at different ionic thermal synthesis temperatures

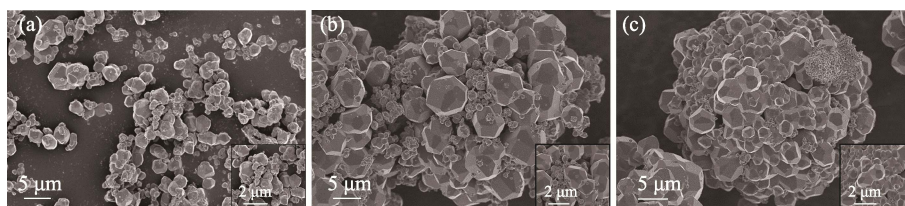


图 5 不同离子热合成温度制备样品循环前的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of samples prepared by ionic thermal synthesis at different temperatures before cycling  
(a) 120 °C-4 h; (b) 150 °C-4 h; (c) 180 °C-4 h

散,同时比表面积大,可增大氧气与材料的接触面积,促进氧化还原反应进程。这与图5的SEM照片和图4反应特性结果一致,说明离子热合成温度会影响产物微观形貌,进而影响材料的储热特性。

### 2.2.3 循环稳定性及储热密度

储热密度和循环稳定性是衡量储热材料的重要指标,选择样品 150 °C-4 h 通过同步热分析仪进行测试。测试温度从室温升至 1050 °C,再降到 700 °C,升降温速率为 20 °C/min。储热密度测试结果如图 6(a)所示,还原反应焓为 301.79 J/g,氧化反应焓为 299.52 J/g,焓变值代表发生还原和氧化反应时吸收和释放的热量,这里储热密度取两个反应的均值,为 300.66 J/g,比离子热合成纯锰氧化物的反应焓高了约 30%。

为探究储热材料的循环稳定性,对上述样品做热循环,循环温度区间为 700~1050 °C,测试结果如图 6(b)所示,还原和氧化反应速率较快,可逆性较好,能够进行稳定循环,实现可逆储放热。

### 2.2.4 表面化学特性

图 7 为样品 150 °C-4 h 表面 O1s 的 XPS 图谱。O1s 可拟合为三个峰,529.84 eV 对应峰属于晶格氧,531.45 eV 对应峰属于表面吸附氧,包括氧缺陷,如  $O^-$ 、 $O_2^{2-}$ ,532.81 eV 对应峰归属于其他氧化物种的弱

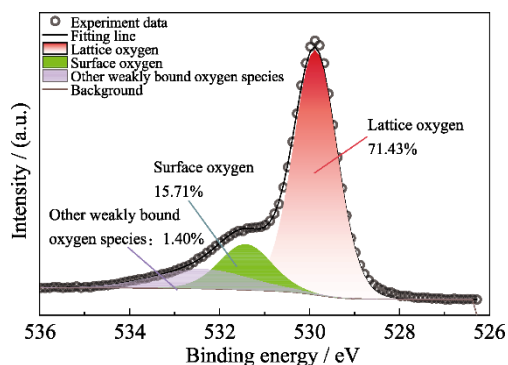


图 7 150 °C-4h 的 O1s XPS 图谱

Fig. 7 O1s XPS spectra of 150 °C-4h

键,如  $CO_2$  中  $CO_3^{2-}$ ,  $H_2O$  中  $OH^-$  [22]。其中晶格氧占比为 71.43%,远高于离子热合成纯锰氧化物 (53.76%),说明掺杂 20%Fe 后,部分表面吸附氧转变为晶格氧,进而材料内活性晶格氧增多,加强了氧空位的迁移能力,促进氧化反应迅速进行,提高了氧化反应动力学性能 [23-24]。

### 2.3 DES 诱导储热材料生长机制

为探究 DES 诱导储热材料生长机制,将  $(MnCl_2, FeCl_3)/Urea$  型 DES (铁锰摩尔比为 1:4) 置于反应釜中,首先在 150 °C 反应 4 h,然后在 80 °C 下干燥 12 h 得到储热材料  $(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$  的前驱物,对其做物相表征,形貌分析以及热行为分析。

如图 8(a)所示, XRD 图谱表明 DES 合成产物主要由菱锰矿 ( $MnCO_3$ ) 和 卤砂 ( $NH_4Cl$ ) 组成,其次含微量赤铁矿 ( $Fe_2O_3$ ) 和  $CH_4N_2O \cdot NH_4Cl$ 。图 8(b) 中产物呈立方体和梭形两种形貌特征,EDS 元素分布中,Fe 元素富集在梭形位置, Mn 元素富集在立方体位置,推测对应物相分别为  $Fe_2O_3$  和  $MnCO_3$ 。这说明  $(MnCl_2, FeCl_3)/Urea$  型 DES 在 150 °C 下热合成后发生分相,形成  $MnCO_3$  和  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  分散在  $MnCO_3$  四周,此为锰基储热材料  $(Mn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_3$  的前驱物。为进一步探究该前驱物的热行为,确定最佳热处理工艺,对样品进行做热重测试,同时对该前驱物不同热处理条件下所得产物做物相分析。图 8(c) 表明前驱物在 200 °C 干燥 2 h 后,主要物相为  $NH_4MnCl_3$  和  $MnCO_3$ ,未发现  $NH_4Cl$  特征峰,说明在此温度内,  $MnCO_3$  结构保持稳定,  $NH_4Cl$  分解,这与图 8(d) 第一阶段的热行为相符。550 °C 煅烧 4 h 后,最终产物为方铁锰矿 ( $Mn, Fe$ ) $_2O_3$ 。为分析方铁锰矿的具体形成过程,计算图 8(d) 第二阶段热重曲线的各分反应阶段的失重情况,与可能发生的相关反应的理论质量变化率比较,可判断各阶段反应产物,可能发生的反应见化学式(1~4) [25]。

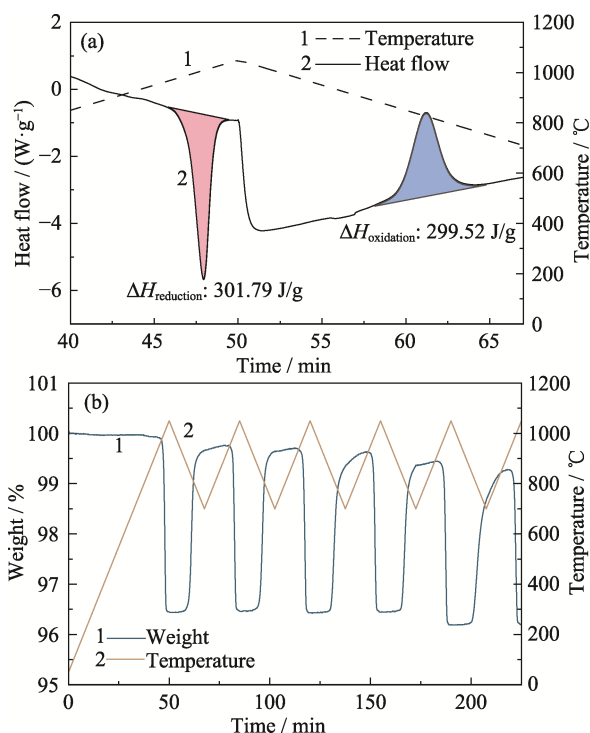


图 6 150 °C-4 h 的热化学储热密度和热循环曲线

Fig. 6 (a) Thermochemical heat storage density and (b) thermal cycling curves of 150 °C-4 h

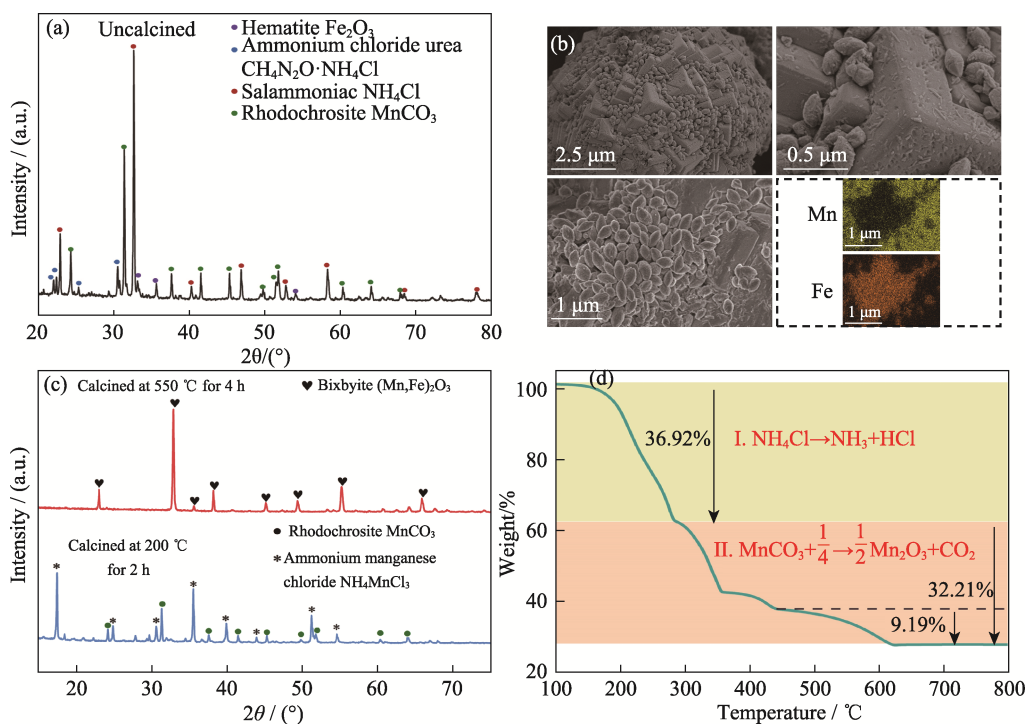
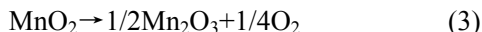
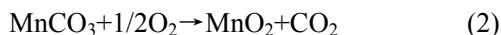


图 8 DES 合成锰基氧化物先驱物表征

Fig. 8 Characterization of precursors of manganese-based oxide synthesized by DES  
(a) XRD pattern; (b) SEM-EDS images; (c) XRD patterns under different heat-treatments; (d) TG curve

由图 8(d)可知,第二个阶段的总质量损失为 32.21%,接近反应(1) $\text{MnCO}_3$ 完全热分解成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的理论质量损失率(31.33%),说明反应最终产物为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。反应在最后一个失重区间的质量损失为 9.19%,这与反应(3) $\text{MnO}_2$ 分解为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的理论质量损失率相符(9.20%)。因此可以认为  $\text{MnCO}_3$  分解先发生反应(2)生成中间产物  $\text{MnO}_2$ ,随着温度升高,  $\text{MnO}_2$  继续分解生成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。整个热行为反应过程可分为两个阶段:第一个阶段为温度 100~285 °C 范围内,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解为  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$ ;第二个阶段为温度 285~625 °C 范围内,  $\text{MnCO}_3$  分解为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。在该分解过程中,由于  $\text{MnCO}_3$  会释放  $\text{CO}_2$  气体,使颗粒产生多孔结构,丰富的孔隙结构使表面的吸附位点增多,有利于空气中  $\text{O}_2$  分子在颗粒表面的扩散。

根据前述分析,煅烧温度不应低于 550 °C。但是在  $\text{MnCl}_2/\text{Urea}$  型 DES 合成纯锰氧化物时,550 °C 煅烧后产物含有微量  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (如图 S4),这可能是因为煅烧过程中氧气含量不足,从而生成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ;选择在 750 °C 继续煅烧 2 h,此时产物完全为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。因此,为获得纯相方铁锰矿,本研究的热处理工艺选择先在 550 °C 煅烧 4 h,然后在 750 °C 煅烧 2 h。

根据以上分析,总结 DES 诱导锰铁金属氧化物

储热材料的可能形成过程,如图 9 所示。首先,  $\text{Mn}^{2+}$  与尿素络合形成  $\text{Mn}[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_4\text{Cl}_2$ ,加热后  $\text{Mn}[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_4\text{Cl}_2$  分解生成  $\text{MnCO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>[26]</sup>,同时尿素分解为  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$ ,随后  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{NH}_3$  络合形

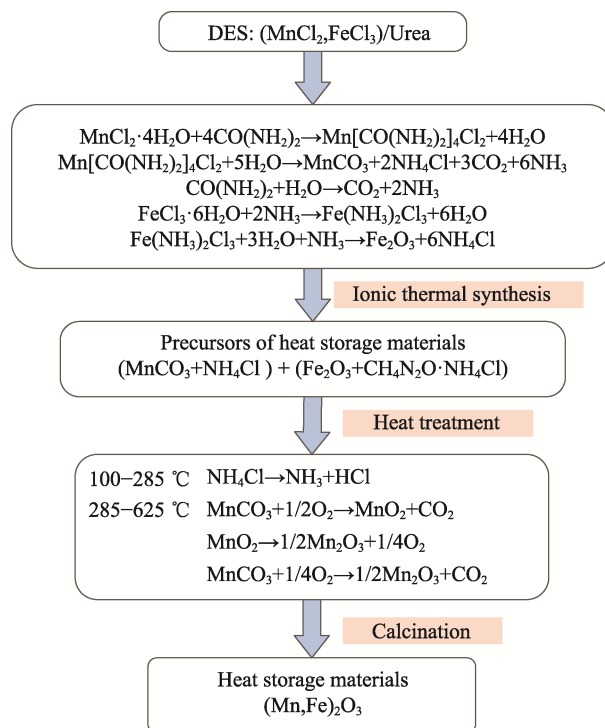


图 9 DES 诱导储热材料形成过程

Fig. 9 Formation process of heat storage materials induced by

DES 成  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$  最终分解生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>[27]</sup>。所以离子热合成储热材料前驱物的物相主要为  $\text{MnCO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 微量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。经热处理,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  率先分解, 继续升温(285~625 °C),  $\text{MnCO}_3$  分解生成目标相  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  取代部分  $\text{Mn}^{3+}$ , 以方铁锰矿相的形式存在。

### 3 结论

本研究提出采用氯化盐尿素型 DES 热合成锰基储热材料, 其关键步骤在于形成中间产物  $\text{MnCO}_3$ , 通过高温热处理  $\text{MnCO}_3$  分解释放  $\text{CO}_2$  气体, 形成丰富的孔隙结构, 为氧气的传输与扩散提供通道。与商业试剂对比, 离子热合成的纯锰氧化物反应性能得到大幅提升, 但氧化过程反应速率仍较慢。合成温度 150 °C、掺杂 20% Fe 的锰基氧化物氧化时间短, 反应可逆性好, 储热密度大(约 300.66 J/g), 循环稳定性优异。本研究表明 DES 热合成法可以增加晶格氧的占比, 进而加强氧空位的迁移能力, 促进氧化还原反应, 提高氧化反应动力学。本研究为储热材料的制备与改性提供了参考。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220658> 查看。

### 参考文献:

- [1] PFENNINGER S, GAUCHÉ P, LILLIESTAM J, *et al.* Potential for concentrating solar power to provide baseload and dispatchable power. *Nature Climate Change*, 2014, **4**(8): 689.
- [2] PRASAD J S, MUTHUKUMAR P, DESAI F, *et al.* A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems. *Applied Energy*, 2019, **254**: 113733.
- [3] LANCHI M, TURCHETTI L, SAU S, *et al.* A discussion of possible approaches to the integration of thermochemical storage systems in concentrating solar power plants. *Energies*, 2020, **13**(18): 4940.
- [4] ANDRÉ L, ABANADES S, FLAMANT G, *et al.* Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **64**: 703.
- [5] BLOCK T, SCHMUCKER M. Metal oxides for thermochemical energy storage: a comparison of several metal oxide systems. *Solar Energy*, 2016, **126**: 195.
- [6] CARRILLO A J, GONZALEZ-AGUILAR J, ROMERO M, *et al.* Solar energy on demand: a review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(7): 4777.
- [7] WU S, ZHOU C, DOROODCHI E, *et al.* A review on high-temperature thermochemical energy storage based on metal oxides redox cycle. *Energy Conversion and Management*, 2018, **168**: 421.
- [8] BIELSA D, ZAKI A, FAIK A, *et al.* Efficiency improvement of  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  redox reaction by means of different operation strategies. *AIP Conference Proceedings*, 2019, **2126**: 210001.
- [9] CARRILLO A J, SERRANO D P, PIZARRO P, *et al.* Thermochemical heat storage based on the  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  redox couple: influence of the initial particle size on the morphological evolution and cyclability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(45): 19435.
- [10] CARRILLO A J, SERRANO D P, PIZARRO P, *et al.* Design of efficient Mn-based redox materials for thermochemical heat storage at high temperatures. *AIP Conference Proceedings*, 2016, **1734**: 050009.
- [11] BIELSA D, ZAKI A, ARIAS P L, *et al.* Improving the redox performance of  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  pair by Si doping to be used as thermochemical energy storage for concentrated solar power plants. *Solar Energy*, 2020, **204**: 144.
- [12] CHEN X, KUBOTA M, YAMASHITA S, *et al.* Exploring Cu-based spinel/delafoffite couples for thermochemical energy storage at medium-high temperature. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, **4**(7): 7242.
- [13] ANDRÉ L, ABANADES S, CASSAYRE L, *et al.* Experimental investigation of Co-Cu, Mn-Co, and Mn-Cu redox materials applied to solar thermochemical energy storage. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1**(7): 3385.
- [14] HLONGWA N W, SASTRE D, IWUOHA E, *et al.* Exploring the thermochemical heat storage capacity of  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  (A=Li or Cu) spinels. *Solid State Ionics*, 2018, **320**: 316.
- [15] ABAD A, MENDIARA T, IZQUIERDO M T, *et al.* Evaluation of the redox capability of manganese-titanium mixed oxides for thermochemical energy storage and chemical looping processes. *Fuel Processing Technology*, 2021, **211**: 106579.
- [16] RANDHIR K, KING K, RHODES N, *et al.* Oxidation kinetics of magnesium-manganese oxides for high-temperature thermochemical energy storage. *Energy Technology*, 2020, **8**(10): 2000063.
- [17] CARRILLO A J, PIZARRO P, CORONADO J M, *et al.* Assessing Cr incorporation in  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  redox materials for thermochemical heat storage applications. *Journal of Energy Storage*, 2020, **33**: 102028.
- [18] WOKON M, KOHZER A, LINDER M. Investigations on thermochemical energy storage based on technical grade manganese-iron oxide in a lab-scale packed bed reactor. *Solar Energy*, 2017, **153**: 200.
- [19] AL-SHANKITI I A, EHRHART B D, WARD B J, *et al.* Particle design and oxidation kinetics of iron manganese oxide redox materials for thermochemical energy storage. *Solar Energy*, 2019, **183**: 17.
- [20] WANG B, LI L, SCHAFER F, *et al.* Thermal reduction of iron-manganese oxide particles in a high-temperature packed-bed solar thermochemical reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **412**: 128255.
- [21] GE X, GU C D, WANG X L, *et al.* Deep eutectic solvents (DESs)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: challenges, opportunities, and future vision. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(18): 8209.
- [22] LIU Y, CHI X, HANQ, *et al.*  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nanofibers/carbon nanotubes hierarchically assembled microspheres: approaching practical applications of high-performance aqueous Zn-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2019, **443**: 227244.
- [23] ZHANG Z, YU J, ZHANG J, *et al.* Tailored metastable Ce-Zr oxides with highly distorted lattice oxygen for accelerating redox cycles. *Chemical Science*, 2018, **9**(13): 3386.
- [24] XIANG D, GU C D, XU H R, *et al.* Self-assembled structure evolution of Mn-Fe oxides for high temperature thermochemical energy storage. *Small*, 2021, **17**(29): 2101524.
- [25] 张杰, 唐定国, 刘浩文, 等. 碳酸锰高温分解制备三氧化二锰研究. *山东化工*, 2013, **42**(4): 1.
- [26] NOUR E M, TELEB S M, AL-KHSOSY N A, *et al.* A novel method for the synthesis of metal carbonates. I. synthesis and infrared spectrum of manganese carbonate,  $\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , formed by the reaction of urea with manganese(II) salts. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 1997, **27**(4): 505.
- [27] XIONG Q Q, TU J P, GE X, *et al.* One-step synthesis of hematite nanospindles from choline chloride/urea deep eutectic solvent with highly powerful storage versus lithium. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**: 1.

补充材料:

## 离子热合成锰基氧化物及其可逆储热性能

孟波<sup>1</sup>, 肖刚<sup>2</sup>, 王秀丽<sup>1</sup>, 涂江平<sup>1</sup>, 谷长栋<sup>1</sup>

(1. 浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310058; 2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

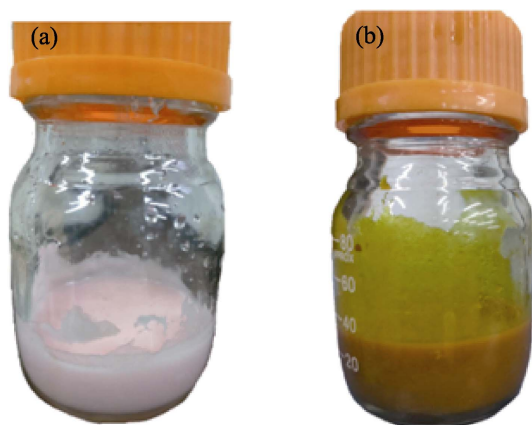


图 S1 DES 照片

Fig. S1 Photos of DES

(a)  $\text{MnCl}_2/\text{Urea}$ ; (b)  $(\text{MnCl}_2, \text{FeCl}_3)/\text{Urea}$

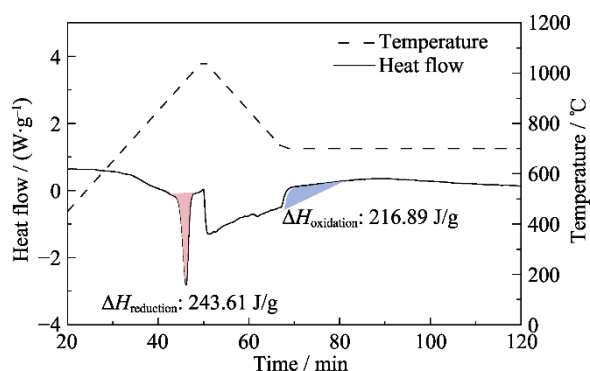


图 S2 离子热合成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的 DSC 曲线

Fig. S2 DSC curve of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  by ionic thermal synthesis

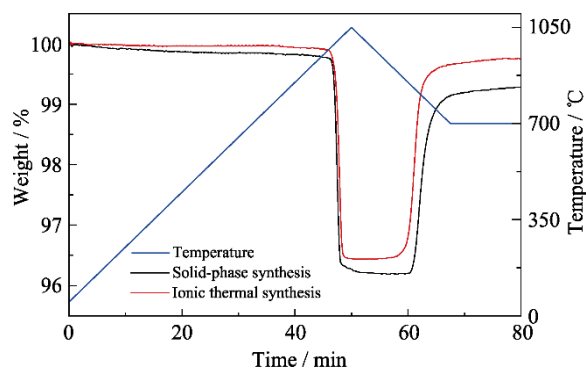


图 S3 固相法和离子热合成  $(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_3$  的 TG 曲线

Fig. S3 TG curves of  $(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_3$  by solid-phase and ionic thermal synthesis

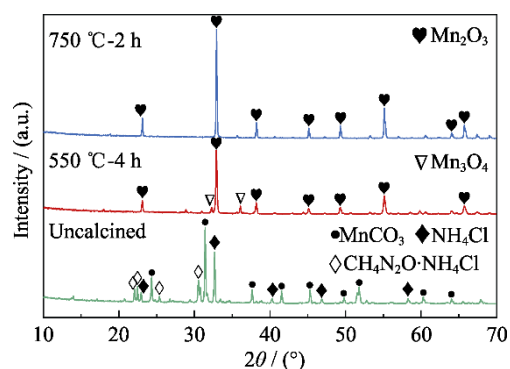


图 S4  $\text{MnCl}_2/\text{Urea}$  型 DES 离子热合成产物在不同温度煅烧后的 XRD 图谱

Fig. S4 XRD patterns of samples after heat treatment under different temperatures prepared by  $\text{MnCl}_2/\text{Urea}$  DES