

Ca(OH)₂ を担持したカーボン多孔体型化学蓄熱材の性能 Performance Evaluation of Carbonaceous Porous Solid Supported Ca(OH)₂ Chemical Heat Storage Material

架谷昌信[†], 渡辺藤雄^{††}
Masanobu Hasatani[†], Fujio Watanabe^{††}

Abstract With regard to chemical heat storage materials applicable to solid base metal compounds, a manufacturing concept has been shown for a new porous solid supported chemical heat storage material (PSM) which can maintain high reactivity and cope with volume changes. The pore structure characteristics of a carbonaceous porous solid supported Ca(OH)₂ chemical heat storage material (Ca(OH)₂-PSM) prepared based on this concept was evaluated, and as a result, it was found that the Ca(OH)₂-PSM can be made into a high-density heat storage material with a maximum CaO/C weight ratio of 2.18, and the Ca(OH)₂ is supported through thin layer dispersal primarily in pores of diameter 0.15 μ m and 30 μ m in the unsupported carbonaceous porous solid.

An evaluation of reactivity was conducted on a sample of this material, using the exothermic characteristics in repeated heat storage and release as an indicator, and an evaluation of long-term stability in form was conducted based on optical observation of the sample after repeated heat storage and release. In evaluation of exothermic characteristics, the heat production temperature was measured in a hydration reaction, under saturated steam conditions at 60°C, using a packed-bed reactor simulating a chemical heat storage/chemical heat pump. The results showed that with Ca(OH)₂-PSM, the maximum temperature rise is maintained even with 15 repetitions. This is because agglomeration inhibition was controlled due to support of Ca(OH)₂ in pores through thin layer dispersal. In addition, the results of optical observation showed that, even after repeated hydration/dehydration reactions, both the shape of the heat storage material particles and the Ca(OH)₂ support state are maintained in their original condition, and that secondary reactions do not occur. Thus it is evident that Ca(OH)₂-PSM functions as a high-performance heat storage material for CHP.

1. 緒言

[†] 愛知工業大学 機械学科 教授
^{††} 愛知工業大学 総合技術研究所 教授

固体卑金属化合物は高密度中・低温(100~400°C)蓄熱材として機能する。したがって、この蓄熱材利用の熱駆動型化学蓄熱・化学ヒートポンプ(CHP)はエネルギー高効率利用技術の確立に不可欠な熱機器に位置づけられる。この観点から蓄熱材単体を対象として、水を作動媒体とするカル

シウム系、マグネシウム系、アンモニアを作動媒体とする塩化カルシウム系、二酸化炭素を作動媒体とするカルシウム系などの反応平衡論的検討、反応速度論的検討が数多くなされてきた。その結果、それぞれの反応温度範囲で高密度蓄熱・放熱が可能であることが示された。

上記の結果に基づいた各反応系の CHP への適用に関しても、その高性能化を目指して、蓄熱材単体を用いた熱交換型蓄熱器で構成される CHP の出熱性能評価がなされている (CaO/H₂O/Ca(OH)₂系(Ogura et al., 1991)、CaO/CaCO₃系(Kubota et al., 2001)、MgO/Mg(OH)₂系(Kato et al., 2003、Ishitobi et al., 2012)、酸化物/CO₂系(Li et al., 2002))。しかし、蓄熱材単体を用いた場合にはいずれの系においても繰り返し蓄熱・放熱に共通する蓄熱材の、①反応性低下、②膨張・収縮による体積変化の難ハンドリング性の2課題が未解決のまま残されており、これが汎用的 CHP の実現を阻害する要因となっている。

具体的に、①は次のように説明される。一般に反応速度の高速性維持のためには小粒子(粒径 10 μ m 以下)蓄熱材の使用が好ましい。一方で、CHP のコンパクト化のためには蓄熱器内充填蓄熱材にある程度の層厚みが要求される。そのため、蓄熱・放熱の繰り返しに伴う蓄熱器内充填微粒子の凝集が進行し、これによる蓄熱材粒子径の増大が避けられない(Kato et al., 2007)。これは、反応界面積の減少ならびに作動媒体の粒子内物質移動抵抗の増大につながり、反応速度を低下させる原因となる。さらに、高温作動の CaO/CaCO₃系では放熱過程での速やかな除熱の困難性から凝集に加えて凝固の進行が指摘されている(Kubota et al., 2001)。このことは蓄熱密度の減少の原因ともなる。これらの改善法として、MgO/Mg(OH)₂系では化学蓄熱材を超微粒子化することの有効性が示されている(Kato et al., 2007)、同手法の他の反応系への展開はほとんどなされていない。また、②は次のように説明される。蓄熱器は熱交換型であり、高速熱交換型として提案されたフィン付熱交換器(Kanzawa and Arai, 1981)を想定すれば蓄熱材粒子はこのフィンピッチ間に充填された構造になる。CaO/Ca(OH)₂系を例にとれば、フィンピッチ間の充填粒子体積は水和反応(放熱過程)終了時の Ca(OH)₂の状態において最大となる。つまり、この時点ではじめてフィンピッチ間の蓄熱材粒子はフィン両面を伝熱面とした熱移動を行なわせる。しかし、それ以外ではフィンの片面が熱移動に寄与せず、このことが放熱過程/蓄熱過程

とが放熱過程/蓄熱過程における除熱/給熱の伝熱阻害の原因となる。伝熱促進のために金属ネットの挿入(Ogura et al., 1991, 1992)、蓄熱材の膨張カーボン複合体化(Hirata et al., 2003)も検討されているが蓄熱材の体積変化に対する伝熱改善の本質的解決策には至っていない。

上記の観点から本研究では、固体単金属化合物を対象とする蓄熱材に関して、高反応性維持と体積変化に対応できる新規の多孔体担持型化学蓄熱材(PSM: Porous Solid Supported Chemical Heat Storage Material)の創製を提案し、これを用いる蓄熱器で構成される CHP の合理的設計基準の確立を最終目的とする検討を行う。具体的には、第一段階として、多孔体担持型化学蓄熱材の設計製造コンセプトを示し、このコンセプトに従って水を作動媒体とする CaO/Ca(OH)₂系の多孔体担持型化学蓄熱材を試作した。つぎに、この多孔体担持型化学蓄熱材について

クローズド式反応器による繰り返し蓄熱・放熱の発熱特性を指標とする反応性の評価、ならびに繰り返し蓄熱・放熱後の試料の光学観察による形状長期安定性の評価を行なった。

2. 多孔体担持型化学蓄熱材の設計製造コンセプト

多孔体担持型化学蓄熱材(PSM)は 50~700 μ m の粒状蓄熱材であり、この多孔体内に蓄熱材単体が担持された構造である。その基本的製法の概略を図 1 に示す。原料に、多孔体の骨格材になるポリビニルアルコール(PVA)を用い、1)PVA 水溶液、所定量の蓄熱材単体、強度を維持するための熱硬化性フェノール樹脂、PVA の架橋剤となるアルデヒド、および孔径制御のための澱粉を加えて混練成型し、所定粒径の成形体とする(a)。2)この成形体を加熱処理し PVA を架橋させた後、温水中に浸漬し澱粉を溶出除去することにより網目構造のポリホルマール樹脂多孔体担持型化学蓄熱材とする(b)。さらに、必要に応じて 3)これを不活性雰囲気中で樹脂の炭化を行なうことによりカーボン多孔体担持型化学蓄熱材(c)を得る。これらは以下の特徴を有するため、この使用により高性能 CHP の実現が期待できる。

- 1) 蓄熱材単体は空孔に薄層分散担持される。したがって、繰り返し蓄熱・放熱による蓄熱材単体の凝集が抑制され、反応性が維持される。
- 2) 蓄熱材単体の膨張・収縮による体積変化は空孔内のみで生じるため多孔体担持型蓄熱材の形状は維持され、高速熱交換型蓄熱器の設計を容易にする。

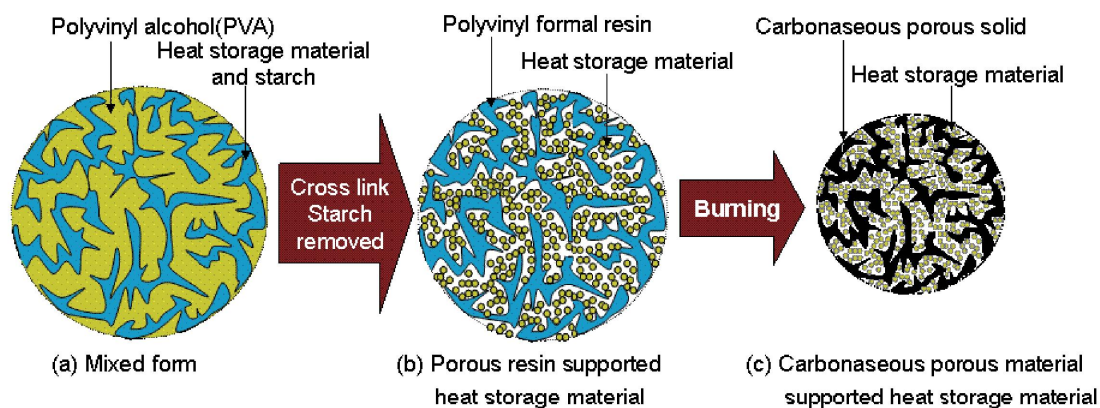


図 1 多孔体担持化学蓄熱材の設計製造概念

- 3) 蓄熱材粒子体積基準で最大 60%程度の蓄熱材単体の担持が可能であり、高密度蓄熱材として機能する。
- 4) 樹脂多孔体担持型蓄熱材、カーボン多孔体担持型化学蓄熱材は水を作動媒体とする CHP においてそれぞれ 180°C以下の低温蓄熱材および 500°C以下の中温蓄熱材として利用できる。
- 5) 上記(b)の樹脂多孔体担持型蓄熱材は澱粉除去によりこの部分が連通した空孔構造を形成する。
- 6) また(c)は、(b)の樹脂成分を不活性雰囲気中で炭化することにより揮発成分が除去されこの部分が細孔を形成する。カーボン多孔体担持型化学蓄熱材はこの細孔と上記の空孔とが連結した連通孔を形成する。そのため作動媒体の蓄熱材内移動抵抗が緩和される。
- 7) 空孔径、空孔容量は澱粉の粒子径、混練量によって任意に調整できる。
- 8) 多孔体の基質は熱硬化性樹脂もしくは炭素であるので、副反応が生じない。

2. カーボン多孔体 Ca(OH)₂ 担持化学蓄熱材の試作とその特性

本研究では、水を作動媒体とする CaO/Ca(OH)₂ 系 CHP 着目し、第一段階として、空孔径制御のための澱粉添加を行わない場合の製造法を採用し、出発原料に美濃産 Ca(OH)₂(矢橋工業(株)製)を用い、Ca(OH)₂ 担持量が異なる 3 種のカーボン多孔体 Ca(OH)₂ 担持化学蓄熱材 (Ca(OH)₂-PSM) を試作した。この試作では、1) 重合度 1700、けん化度 99%の PVA の 20wt%-水溶液に所定重量の水および Ca(OH)₂ (平均粒径 50 μ m) を加え混合した後、2) 熱硬化性フェノール樹脂(ベルパール S890(エア・ウォーター社製))、0.1N-硝酸ホルムアルデヒド溶液および澱粉を加えて混練成型し、3) 温度 160°Cで架橋反応させ成形体とした。さらに、4) これを不活性雰囲気中で炭化(800°C)、真空下 500°Cで 24h 処理し、粉碎後に水和させカーボン多孔体 Ca(OH)₂ 担持化学蓄熱材(Ca(OH)₂-PSM、粒径 75~750 μ m) を得た。本試料の原料混合比および物性値を表 1 に示す。また、水銀圧入法による累積空孔分布の測定結果、およびこの結果から計算される微分空孔分布を Ca(OH)₂ 未担持のカーボン多孔体と比較して図 2 および図 3 に示す。ここで、表 1 の粒子密度は水和前の試料を基準として求めた値である。具体的には、粒子体積が、1) 水和前の試料が CaO と C のみの組成であるとし、この蛍光 X 線分析により Ca 含有率を求め、CaO 換算の質量を計算し CaO の真密度 (3350kg/m³) で除した体積、2) (1-Ca 含有率) を C の含有率としその質量を真密度(1500kg/m³) で除した体積、および 3) この粒子の空孔のほとんどが図 2 の累積細孔分布に示す細孔直径 50 μ m 以下で占められるとした空孔体積、の和で表されるとし、1)、2) の質量の和を 1)、2)、3) の体積の和で除した値である。質量比 CaO/C は 1)、2) で算出された質量に基づいて計算した値である。また、粒子の体積比 Ca(OH)₂:C:Pore はこの蓄熱材粒子が水和し

表 1 Ca(OH)₂-PSM の物性

Sample	Bellpearl (S890)	Ca(OH) ₂	PVA- 20%	Nitric acid form-aldehyde	Particle density	Pore volume	Weight ratio CaO/C	Volume ratio of particle Ca(OH) ₂ : C : Pore
	[wt ⁰ %]	[wt ⁰ %]	[wt ⁰ %]	[wt ⁰ %]				
①	84	-	16	-	664	0.84	0	0 : 0.44 : 0.56
②	26	44	15	15	1243	0.38	1.92	0.33 : 0.25 : 0.42
③	24	48	14	14	1059	0.53	2.18	0.30 : 0.20 : 0.50
④	58	12	15	15	808	0.7	0.54	0.13 : 0.33 : 0.54

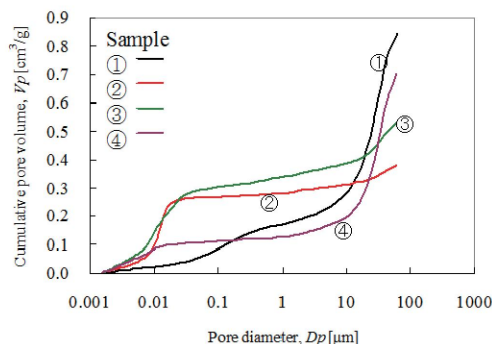


図 2 Ca(OH)₂-PSM の累積細孔分布

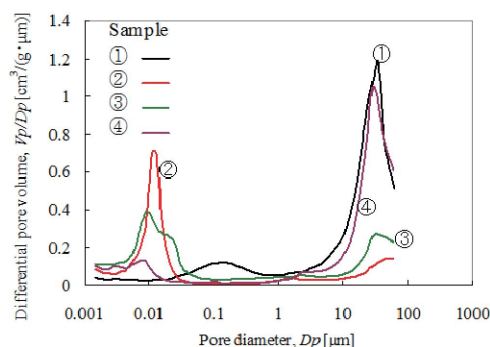


図 3 Ca(OH)₂-PSM の微分細孔分布

Ca(OH)₂-PSM になったとした場合の値である。試作した Ca(OH)₂-PSM では、試料②において最大粒子密度、Ca(OH)₂ 最大担持体積割合となった。図 2,3 より、空孔径 $D_p = 0.001 \sim 60 \mu\text{m}$ 範囲の空孔について次のことが分かる。1) Ca(OH)₂ 未担持試料の全空孔容積は約 840 cm³/kg であり、 $D_p = 0.15$ および 30 μm を中心とする 2 元空孔構造を示し、その空孔容積はそれぞれ 60 cm³/kg および 660 cm³/kg、つまり全空孔容積のそれぞれ約 0.13 倍および 0.78 倍となる。2) Ca(OH)₂ 担持試料では、担持量の増大に伴って全空孔容積は減少する。例えば、Sample-②の全空孔容積は約 380 cm³/kg となり、未担持試料の約 0.45 倍である。また、いずれも $D_p = 0.02 \mu\text{m}$ 付近および 30 μm 付近を中心とする 2 元空孔構造を示し、その空孔容積はそれぞれ 260 cm³/kg および 56 cm³/kg、つまり全空孔容積のそれぞれ約 0.68 倍および 0.15 倍である。これらの結果は、Ca(OH)₂ が未担持試料の $D_p = 0.15 \mu\text{m}$ および 30 μm を中心とする空孔に担持され、 $D_p = 0.15 \mu\text{m}$ の空孔の消滅、 $D_p = 30 \mu\text{m}$ 空孔の狭小化による新たな $D_p = 0.02 \mu\text{m}$ を中心とする空孔形成につながったことを示している。なお、Ca(OH)₂ 担持による空孔径の変化から大略の担持層厚みは 15 μm 以下であると推定される。

図 4 には、Sample-②を例とする走査型電子顕微鏡(SEM)

観察(a)、カルシウム(b)および炭素成分(c)を指標とするエネルギー分散型X線分析(EDX)結果を示す。Ca(OH)₂-PSMの空孔内にはCa(OH)₂が分散担持されていることがわかる。

3. 繰返し蓄熱・放熱による発熱特性および形状長期安定性

Ca(OH)₂-PSMについて、CHPを模擬したクローズド式反応器による繰返し蓄熱・放熱の発熱特性を指標とする反応性の評価、ならびに繰返し蓄熱・放熱後の試料の光学観察による形状長期安定性の評価を行なった。なお、Ca(OH)₂-PSMに対する以下の検討ではSample-②を対象として行なった。

3. 1 実験

(1) 蓄熱・放熱の発熱特性の測定

PSMの水和反応における発熱特性評価に用いた実験装置の概略を図5に示す。装置は加熱炉内に設置されたステンレス製反応管(内直径52mm、長さ500mm)と蒸発器が配管で接続された構造である。ここには系内を脱気するための真空ポンプおよび真空圧力計が付設されている。反応管はPSM充填試料部が加熱炉中心部に配置されるように挿入されており、内部には底部からの高さ6mmの位置に温度測定のための熱電対が挿入されている。蒸発器は蒸発温度調整のために所定温度の恒温槽内に置かれている。実験では、約30cm³のPSMを精秤、反応管(充填高さ12mm)に充填し、系内を十分に真空脱気し反応管試料部を所定温度(750℃)に加熱維持(4h)することによって、完全脱水した蓄熱状態とする。つぎに試料部を所定温度まで降下させた後、蒸発器温度の飽和水蒸気を反応管に導入することにより水和反応を行なわせ、このときの試料部温度の測定を行なう。繰返し水和反応実験では水和反応終了後に、再度反応管試料部を所定温度に加熱し系内を十分に真空脱気することによりCa(OH)₂をCaOの蓄熱状態とした。繰返し実験は15回行った。以下に本実験の条件を示す。

Ca(OH)₂-PSM Sample-②(平均粒子径; 500μm)

反応器初期温度; 60℃

蒸発器温度; 60℃

脱水温度; 500℃

試料充填量; 0.0140kg

なお、比較のためCa(OH)₂単体(粒径10μmアンダー)においても上記と同条件の実験を行なった。

(2) 試料の光学観察

繰返し水和反応後の試料については目視、SEM、EDXによる試料観察を行なった。また、PSMにおける副反応の有無についてX線回折(XRD)観察を行なった。

3. 2 実験結果および考察

図6に、一例として、水和反応における繰返し2回目、15回目の蓄熱材層の初期温度からの上昇温度(ΔT)の測定結果を示す。本図には比較のため、CaO単体の水和反応における繰返し2回目、6回目の結果を併示した。本図より、Ca(OH)₂-PSM、CaO単体ともに温度は水和反応開始後、最大温度上昇(ΔT_{max})を経て初期温度に回復することがわかる。この傾向は繰返し回数にかかわらず観察された。そこで、図7には繰返し回数と回数ごとのΔT_{max}の関係を示した。なお、本実験ではコックの開閉を手動で行っている。実験ではこの開閉をできる限り速やかに行っているが毎回とも同一操作で行うことには無理がある。このことによりCa(OH)₂-PSMの3、5、6回目および11、12回目では有

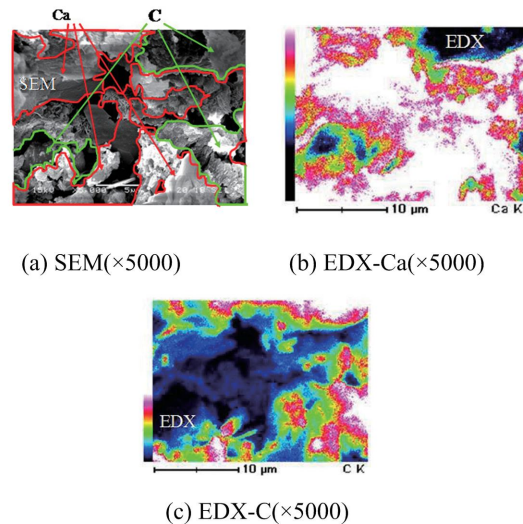


図4 Ca(OH)₂-PSMのSEMおよびEDX観察結果

意な発熱を観察できなかった。しかし、これらの回においても十分な水和反応を行わせた後に真空、500℃脱水を行ったのでこれらを繰返し回数に加えた。

図6から次のことがわかる。1) Ca(OH)₂単体では、繰返し2回目、6回目で、それぞれ反応開始6min程度および12min程度でΔT_{max}を示し、それぞれ約310℃および110℃となる。2) PSMでは繰返し2回目、15回目でそれぞれ0.91min後および1.7min後に260℃のΔT_{max}値を示す。つぎに図7を見ると、3) Ca(OH)₂-PSMのΔT_{max}値は回数によらず平均280℃を示す。これに対して、Ca(OH)₂単体では、繰返し回数の増大に伴ってΔT_{max}値は大きく減少し、3~4回目、5~6回目でそれぞれ1回目の1/2以下および1/3以下になることが分かる。

上記1)、2)よりCaO単体に比べてCa(OH)₂-PSMの最大温度到達時間が短いことが分かる。これは充填試料の粒子径によると考えられ、CaO単体に比べて粒子径の大きい

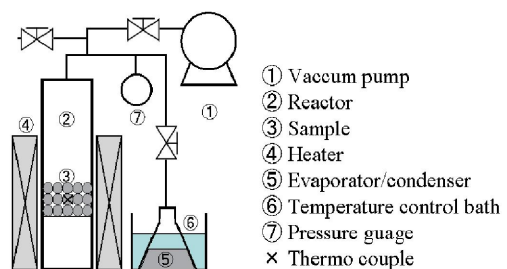


図5 発熱特性測定装置

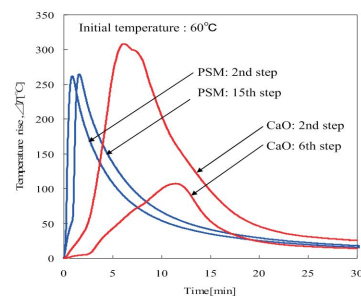


図6 放熱過程の温度の経時変化

Ca(OH)₂-PSM では水蒸気が層底部まで容易に導入され水和反応が速やかに進行したことによると説明される。繰返し2回目ではCaO単体に比べてCa(OH)₂-PSMの ΔT_{\max} 値が低い。これは試料充填容積を同一としたため、返し2回目ではCaO単体に比べてCa(OH)₂-PSMの ΔT_{\max} 値が低い。これは試料充填容積を同一としたため、同一体積基準のCa(OH)₂重量がCaO単体に比べて少ないことならびに発生した熱がカーボン基質の温度上昇に消費されたことによる。

PSMにおける上記3)の結果は、PSMは空孔内にCa(OH)₂が薄層分散担持された構造であるためCa(OH)₂粒子の凝集が抑制され反応性が確保されたことによる。したがって、このことと後述の光学観察結果と併せ考えると提案のカーボン多孔体担持型化学蓄熱材がCHPの蓄熱材として有効に機能すると考えられる。なお、Ca(OH)₂-PSMで2回目、15回目の ΔT_{\max} 到達時間に差異が生じた。これは、先述の実験でのコックの開閉が手動であることによる。その結果2回目に比較して15回目の開始1min未満に温度上昇遅れが生じている。しかし、その後の温度上昇速度は2回目、15回目ともほぼ同一であり、反応速度に大差はないと思われる。

図8は繰返し水和・脱水前後のCa(OH)₂単体、Ca(OH)₂-PSM観察結果である。具体的には、(a)、(b)はCa(OH)₂単体の繰返し水和・脱水前後の顕微鏡観察結果、(c)、(d)はCa(OH)₂-PSM粒子の繰返し水和・脱水前後のSEM観察結果およびCa(OH)₂-PSMの繰返し水和・脱水後の粒子内SEM観察結果である。Ca(OH)₂単体の初期粒子(a)と繰返し6回後の粒子(b)を比較すると初期の10 μ m粒子が最大5mm程度の塊状粒子になっていることが分かる。これは繰返しにより粒子の凝集が進行したことによると考えられる。つまり、この塊状粒子化に伴う反応界面積の減少や粒子表面近傍での細孔閉塞が反応性低下につながり、図6の ΔT_{\max} の低下として現れたことを裏付けている。一方のCa(OH)₂-PSM粒子では、初期(c)と15回繰返し後の粒子(d)の形状に変化はなく、堅牢形状を維持していることが認められる。また、Ca(OH)₂-PSMの粒子内についても初期(図4(a))と繰返し15回後(図8(e))のSEM結果を比較すると両者の空孔構造およびCa(OH)₂の分散担持状態に大きな変化はないことがわかる。

つぎに、Ca(OH)₂-PSMの繰返し前後のXRD観察を行った。その結果、繰返し前の試料と15回繰返し後の試料の間に回折ピークの位置、高さ、ピーク幅の相異は認められなかった。そこで、図9に繰返し水和・脱水15回後の試料を例とするCa(OH)₂-PSMのXRD結果を示す。比較のためCa(OH)₂単体、CaCO₃単体の結果を併示した。ここで、Ca(OH)₂単体、CaCO₃単体の破線の太さ、高さはそれぞれ強度およびピーク幅を示す。図より、Ca(OH)₂-PSMのCa(OH)₂ピークは単体のそれとほぼ一致しており、副反応が起こっていないことがわかる。なお、Ca(OH)₂-PSMにおける $2\theta=27\sim 29^\circ$ 付近の2ピークはきわめて少量の不純物の存在を示すが、これは繰返し前後の試料においても共通して観察され、繰返しによる新たな変化は認められなかった。

結 言

固体卑金属化合物を対象とする化学蓄熱材に関して、新たな設計製造コンセプトを示した。つぎに、このコンセプトに従って試作したカーボン多孔体Ca(OH)₂担持化学蓄熱材(Ca(OH)₂-PSM)について繰返し水和・脱水反応による

Ca(OH)₂-PSMの粒子構造および水和反応の発熱における最大上昇温度を指標とする性能評価を行なった。その結果、本実験範囲内で以下の結論を得た。

- 1) Ca(OH)₂-PSMはCaO/Cの質量比で最大2.18倍の

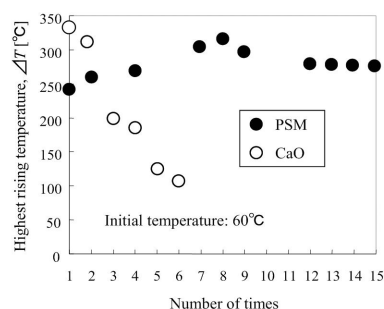
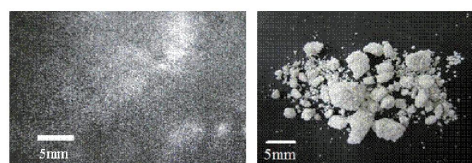
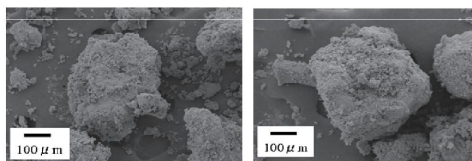


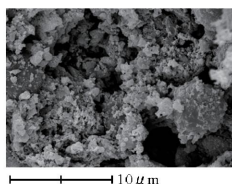
図7 繰返し放熱による最高温度上昇の変化



(a)Ca(OH)₂の初期試料 (b) Ca(OH)₂の繰返し6回後



(c) Ca(OH)₂-PSMの初期試料 (d) Ca(OH)₂-PSMの繰返し15回後



(e) Ca(OH)₂-PSMの繰返し15回後(試料内部)

図8 Ca(OH)₂単体およびCa(OH)₂-PSMのSEM

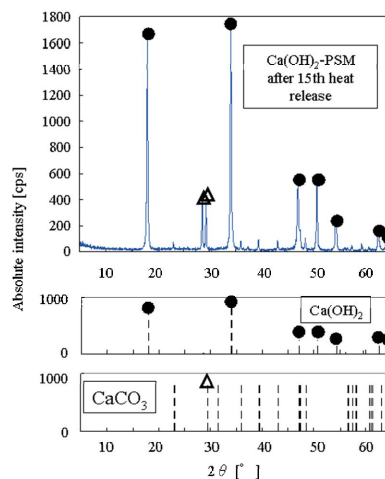


図9 Ca(OH)₂-PSMの繰返し15回放熱後のXRD

- 高密度化学蓄熱材とすることが可能である。
- 2) Ca(OH)_2 -PSM の Ca(OH)_2 は、主として、未担持のカーボン多孔体が有する空孔直径 $D_p = 0.15\mu\text{m}$ および $30\mu\text{m}$ を中心とする空孔に薄層分散担持され、 $D_p = 0.15\mu\text{m}$ の空孔の消滅、 $D_p = 30\mu\text{m}$ の空孔の狭小化による新たな $D_p = 0.02\mu\text{m}$ を中心とする空孔を形成する。
 - 4) 繰返し水和・脱水反応において、水和反応の発熱における最大上昇温度を調べた結果、 Ca(OH)_2 -PSM は 15 回の繰返しにおいても最大温度上昇値は維持され、反応性の劣化は認められない。これは、 Ca(OH)_2 が多孔体内空孔に薄層担持されたことにより、この凝集が抑制されたことによる。

以上より、提案の Ca(OH)_2 -PSM が CHP の蓄熱材として十分に機能すると思われる。

参考文献

- Hirata, Y., K. Fujioka and S. Fujiki; "Preparation of Fine Particles Calcium Chloride with Expanded Graphite for Enhancement of the Driving Reaction for Chemical Heat Pumps", *J. of Chem. Eng. of Japan*, **36**, 827-832(2003)
- Ishitobi, H., K. Uruma, J. Ryu and Y. Kato; "Durability of Lithium Chloride-Modified Magnesium Hydroxide on Cyclic Operation for Chemical Heat Pump", *J. of Chem. Eng. of Japan*, **45**, 58-63(2012)
- Kato Y., Y. Sakaki and Y. Yoshizawa; "Thermal Performance Measurement of a Packed Bed Reactor of a Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump", *J. of Chem. Eng. of Japan*, **40**, 1264-1269(2007)
- Kato Y., T. Saito, T. Soga, J. Ryu and Y. Yoshizawa; "Durable Reaction Material Development for Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump", *J. of Chem. Eng. of Japan*, **40**, 1264-1269(2007)
- Kanzawa, A. and Y. Arai; "Thermal Energy Storage by the Chemical Decomposition in the $\text{CaO}/\text{Ca(OH)}_2$ Powder", *Solar Energy*, **27**, 289-294(1981)
- Kubota M., K. Yokoyama, F. Watanabe, N. Kobayashi and M. Hasatani; "Heat Releasing and Recovering Characteristics of CaO/CaCO_3 Type High Temperature Chemical Heat Pump with Packed Bed Reactor", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27**, 285-287(2001)
- Li G., T. Kanei, Y. Kato and Y. Yoshizawa; "Heat and Mass Transfer in a Packed Bed Reactor for Calcium Oxide/Carbon Dioxide Chemical Heat Pump", *J. of Chem. Eng. of Japan*, **35**, 886-892(2002)
- Ogura H., M. Miyazaki, H. Matsuda, M. Hasatani, M. Yanadori and M. Hiramatsu; "Experimental Study on Heat Transfer Enhancement of the Solid Reactant Particle Bed in a Chemical Heat Pump Using $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ Reaction", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 916-923(1991)
- Ogura H., M. Miyazaki, H. Matsuda, M. Hasatani, M. Yanadori and M. Hiramatsu; "Numerical Analysis of Heat Transfer in Particle-Bed Reactor with Fins in Chemical Heat Pump Using $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ Reaction", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 670-677(1992)