

研究論文

ケミカル・ヒートポンプによる蓄熱 システムの基礎研究

Study of Chemical Heat Pump for Thermal Energy Storage

米田登*

N. Yoneda

萩原清二郎**

S. Hagiwara

Abstract

The thermal energy storage system using chemical reactions which have the possibility of long-term storage was studied for solar heating.

The rates by which some salts are ammoniated at 0 °C and 1 atm NH₃, were measured in order to select a pair of ammoniated salts suitable for the chemical heat pump system. CaCl₂ • 4 NH₃ and NiCl₂ • 2 NH₃ were observed to ammoniate most smoothly in all examined salts ammoniates of which can decompose at ambient temperature (0–45°C) and at high temperature (80–250°C) respectively.

On the case of using these salts for the chemical heat pump system, theoretically, the system is able to store about 60 kcal/mole, as chemical and ambient-temperature thermal energy, and upon demand, to release 60 kcal/mole at high temperature by recovering ambient-temperature thermal energy.

Using these salts (0.12 moles), we operated the prototype of chemical heat pump system. At the heat storage stage, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3$ and $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{ NH}_3$, heat source above 200°C was needed. At the heat release stage, $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3$, the rate of the reactions was about 45-60 percent and 27-36 kcal/mole was released above 30°C.

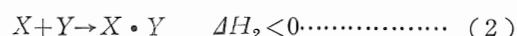
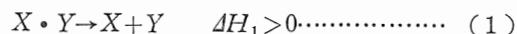
1. 序論

化学反応の吸発熱現象を利用する蓄熱方法の幾つかは原理的に周囲温度で長期間、熱エネルギーを蓄えることが可能であり、季節的なサイクルでの太陽エネルギーの蓄積、あるいは遠隔地からの熱エネルギーの輸送に適している⁽¹⁾。この能力は、地中蓄熱⁽²⁾など若干の例を除けば、従来から研究されている比熱や潜熱を利用する方法^(3~7)には見られなかった重要な特徴である。近年多くの化学反応が蓄熱手段として提出され始めているが^(8~17)、研究の初期にあり、諸々の要因の中で、最も有利な方法を決定する段階に達していない。一般に研究されている大きな吸発熱を伴う化学反応の殆どが、その堅固な結合のため、300°C 以上の熱源を前提とする⁽¹⁸⁾。本研究では 200°C 前後の熱源に対して有効な化学的手段を用いた蓄熱システムを調査選定し、さらに工学上の基礎的な問題点を検討する。

2. 化学的蓄热

2.1 原 理

次のような可逆的な分解／再結合反応は、熱エネルギーの蓄積、即ち蓄熱に利用される典型的な化学反応の一つである。



蓄熱段階に相当する反応(1)では、化合物 $X \cdot Y$ が成分 X 及び Y に吸熱的($\Delta H_1 > 0$, ΔH_1 :反応(1)のエンタルピー変化)に分解する。吸収された熱エネルギーは化学エネルギーの形で成分 X 及び Y に蓄積される。

逆に、放熱段階に相当する反応(2)では、成分X

* 東京理科大学理工学部工業化学科 教授

東京理科大學理學部生化科 教授
Science University of Tokyo Prof.

* * 東京理科大学理工学部工業化学科 大学院学生

東京理科大学
Science University of Tokyo

及びYが化合物X・Yを発熱的 ($\Delta H_2 < 0$, ΔH_2 : 反応(2)のエンタルピー変化)に再結合する。化学エネルギーは再び熱エネルギーとして放出される。

ここで、反応(1)において生成する成分X及びYを一時的に分離し、熱エネルギー放出の需要に応じ成分X及びYを再び混合して反応(2)を任意に進めるために、成分X及びYが互に異なる相を形成し、反応(1)と同時に自然に分離するような化学反応を選ぶ必要がある⁽¹⁹⁾。

2.2 分子間化合物の分解／再結合

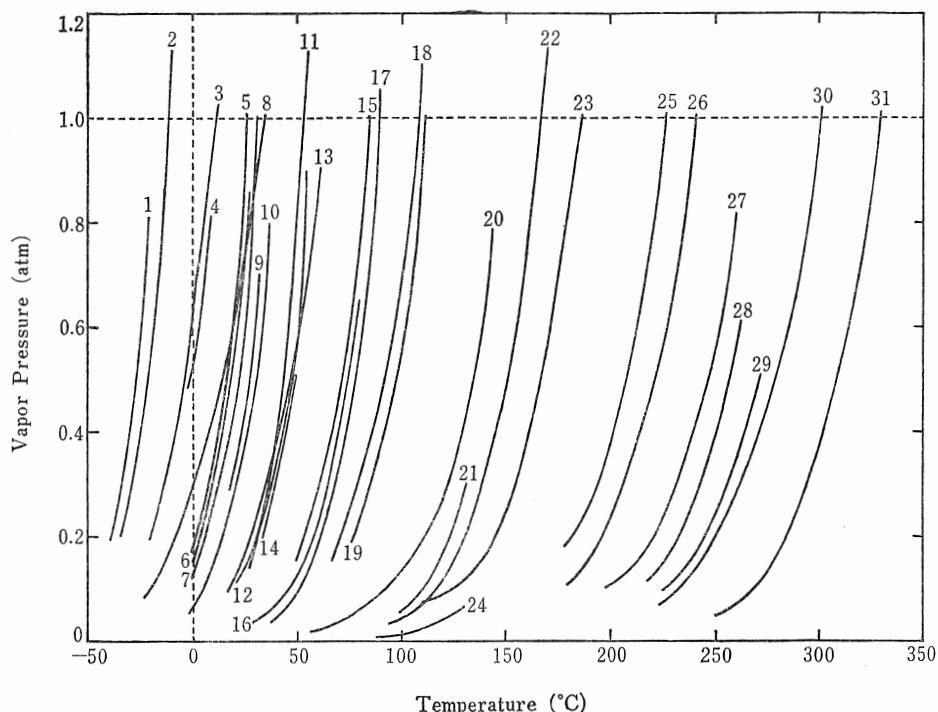
200°C前後、あるいはそれ以下の温度で、上述のような分解／再結合の可能な化学反応は少ない。無機化合物が、水、メタノール、あるいはアンモニアなどとする分子間化合物は、比較的低温度で分解し元の化合物に戻すことができる⁽²⁰⁾。

無機化合物と水の分子間化合物には、結晶水を持つ

水化物、あるいは一部の水酸化物が上げられる^(21~23)。水は大気中に放出しても無害であるばかりか、無尽蔵に得られるので、分解後、蓄積する必要がなく非常に有利であるが、反面、蓄熱段階で水の蒸発に要する大きな潜熱を回収できないという欠点を持つ。蓄熱される熱量が分解反応に必要な熱量の半分以下になる場合が多く、蓄熱の効率は小さくなる。

メタノールとの分子間化合物でも分解後、メタノールが温度の降下で凝縮するので、この潜熱分を長期間蓄積できず、やはり蓄熱の効率は小さくなる。またメタノールは可燃性であり、高温での使用には適さない。

アンモニアはアルカリとして有毒であるが、無機化合物との分子間化合物は、一般にアンモニア化物、あるいはアンミン錯体と称し、無機化合物の種類と配位するアンモニアのモル数により幅広い温度範囲(-20~350°C)で分解し、しかも気体を分離して大きな反



- | | | | |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | $\text{LiBr} \cdot 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{LiBr} \cdot 4\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 17 | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ |
| 2 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{NH}_3$ | 18 | $(\text{NH}_4)_5\text{P}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 + \text{NH}_3$ |
| 3 | $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ | 19 | $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 4 | $\text{LiCl} \cdot 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 20 | $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 5 | $\text{CaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ | 21 | $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ |
| 6 | $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ | 22 | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 7 | $\text{BaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{BaBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ | 23 | $\text{FeI}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeI}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 8 | $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MgI}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ | 24 | $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_3\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{NH}_3$ |
| 9 | $\text{BaBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{BaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ | 25 | $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaBr}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ |
| 10 | $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ | 26 | $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ |
| 11 | $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_5\text{HP}_2\text{O}_8 + \text{NH}_3$ | 27 | $\text{CaBr}_2 \cdot \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaBr}_2 + \text{NH}_3$ |
| 12 | $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{LiCl} \cdot 2\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 28 | $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ |
| 13 | $\text{LiBr} \cdot 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{LiBr} \cdot 3\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 29 | $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ |
| 14 | $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{BaBr}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 30 | $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ |
| 15 | $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ | 31 | $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{NH}_3$ |
| 16 | $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ | | |

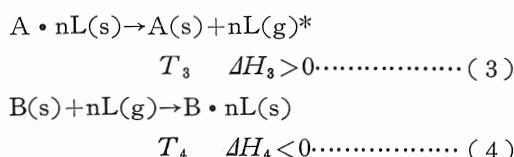
Fig. 1 Vapor Pressure of Ammoniated Salts

応のエントロピー変化を持つので、発生するアンモニア気体をなるべく高密度に蓄積する方法を工夫すれば蓄積システムとして以上の分子間化合物中で最も興味深いと考えられる。

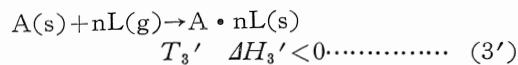
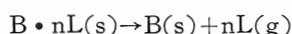
2.3 ケミカル・ヒートポンプ

分子間化合物の分解で発生する気体を直接、圧縮により凝縮させる方法はかなりのエネルギーを要す。そこで周囲温度で分解し得る分子間化合物になるもう一つの化合物に、発生した気体を吸収させて蓄積するという方法を利用する。この方法をケミカル・ヒートポンプと呼び、一般に次のような二つ、あるいはそれ以上の化合物の組み合わせにより操作する⁽²⁴⁻²⁶⁾。

蓄熱段階は、次の反応からなる。



放熱段階はこの逆反応である。



ここで、反応温度 T_3' 及び T_4' が

$$T_3' > T_4'$$

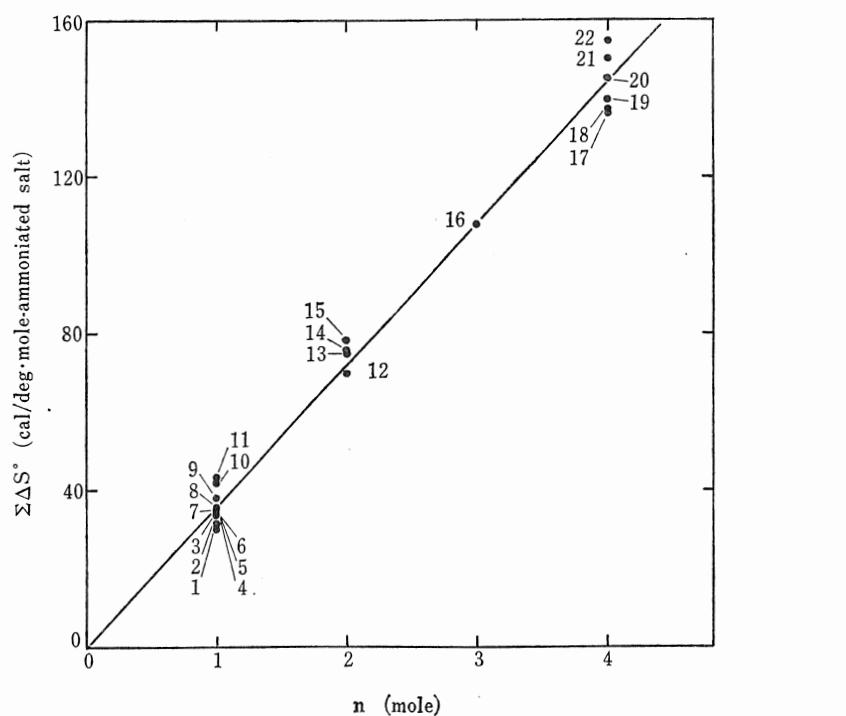
の関係を満たすように化合物のA及びB、そして発生する気体のモル数 n を選べば、熱エネルギーが T_4' から T_3' に汲み上げられることになる。従って、この原理により、蓄熱機能に加え、ヒートポンプ機能を持ち、暖房も冷房も可能になる⁽²⁷⁾。

3. アンモニア化物の熱力学的性質

アンモニア化物から解離するアンモニアの解離圧は温度に対し指数的に増加する。温度-解離圧曲線を図1に示す⁽²⁸⁾。この関係は次の van't-Hoff 式により与えられる。

$$\ln P_{NH_3} = \ln K_P = n(-\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

* 式中 L はこの場合 NH_3 を意味する。又、(s), (g) は
夫々固体、気体の状態を意味する。



- | | | | |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | $\text{LiCl} \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 12 | $\text{BaBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{BaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ |
| 2 | $\text{LiBr} \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{LiBr} \cdot 3\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 13 | $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ |
| 3 | $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaBr}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 14 | $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ |
| 4 | $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 15 | $\text{CaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ |
| 5 | $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3 \rightarrow \text{LiCl} \cdot 2\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 16 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{NH}_3$ |
| 6 | $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{BaBr}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 17 | $\text{BaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightarrow \text{BaBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 7 | $\text{CaBr}_2 \cdot \text{NH}_3 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{NH}_3$ | 18 | $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 8 | $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 19 | $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 9 | $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 20 | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 10 | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ | 21 | $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |
| 11 | $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{NH}_3$ | 22 | $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ |

Fig. 2 $\Sigma \Delta S^\circ$ v. s. n Plot

ここで、

P_{NH_3} : アンモニア化物から解離するアンモニアの解離圧

K_P : 解離反応の平衡定数

n : 解離するアンモニアのモル数

ΔH^0 : 1 atm で 1 モルのアンモニアが解離する反応のエンタルピー変化

ΔS^0 : 1 atm で 1 モルのアンモニアが解離する反応のエントロピー変化

R : 気体定数

T : 反応の置かれている絶対温度

n モルのアンモニアが解離する反応におけるアンモニア化物 1 モル当りのエントロピー変化 $\Sigma \Delta S^0$ を(5)式の形で与えられる各アンモニア化物の実験式から求め⁽²⁸⁾ 解離するアンモニアのモル数に対してプロットすると、どのアンモニア化物も図 2 に示す一つの直線に乗ることが分かる⁽¹⁸⁾。この結果を式化すると次式を得る。

$$\Sigma \Delta S^0 = 33.5 \cdot n \text{ (cal/deg•mole-ammoniate)} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

係数 33.5 (cal/deg•mole•mole-ammoniate) は $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$ にある時の値である。以後アンモニア化物を意味する ammoniate は省略する。従って、アンモニア化物 1 モル当りの反応のエントロピー変化は、アンモニア化物の種類によらず、解離するアンモニアのモル数にのみ比例する。 $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$ で平衡にある時、アンモニア化物 1 モル当りの反応の自由エネルギー変化 $\Sigma \Delta G^0$ は 0 であるので、Gibbs 式より次の

関係を得る。

$$\Sigma \Delta G^0 = \Sigma \Delta H^0 - T^* \Sigma \Delta S^0 = 0 \dots \dots \dots \quad (7)$$

この時、アンモニア化物 1 モル当りの反応のエンタルピー変化 $\Sigma \Delta H^0$ は(6)及び(7)式より次のように表わすことができる。

$$\Sigma \Delta H^0 = T^* \Sigma \Delta S^0 = 33.5 \cdot n T^* \text{ (cal/mole)} \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

T^* は P_{NH_3} が平衡状態にある時の温度を示す。

代表的なアンモニア化物に対し、 $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$ にある時の平衡温度 $T^*_{P_{\text{NH}_3}=1}$ とアンモニア化物 1 モル当り及び単位重量当りのエンタルピー変化 $\Sigma \Delta H^0$ 等を(5)式の形で示される実験式⁽²⁸⁾、及び(8)式により求め表 1 に記した。A群はケミカル・ヒートポンプの高温度側(80~250°C)、B群は周囲温度側(0~45°C)での分解反応に適している。表 1 からは $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3$ 、及び $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3$ などが、4 モルのアンモニアを解離して単位重量当りでも比較的大きな反応熱を持つことが分かる。

4. アンモニア化物の選定

表 1 に上げた MnCl_2 、 FeCl_2 のアンモニア化物は、高温の大気中で酸化し、アンモニアの解離以外の分解を伴う。また表 1 に上げた臭化物、あるいは沃化物のアンモニア化物は塩化物より分子量がかなり大きく単位重量当りの反応熱が小さくなるばかりか、塩化物よりさらに不安定である。これらを勘案して、多くのアンモニア化物からケミカル・ヒートポンプに適当な一組のアンモニア化物を選定するために以下の実験を行

Table 1 Thermal Properties of Ammoniated Salts

Reaction	$T_{P_{\text{NH}_3}=1}$ °C	$\Sigma \Delta H^0$ kcal/mole	$\Sigma \Delta H^0$ cal/g
$\text{LiBr} \cdot 5 \text{ NH}_3 = \text{LiBr} \cdot 4 \text{ NH}_3 + \text{NH}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{ NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3 \text{ NH}_3$	-18	8.5	50
	-11	26.6	145
	12	38.2	134
	14	8.0	73
	27	21.9	65
	31	43.8	178
	36	39.5	91
	36	41.4	109
	40	20.4	56
	43	22.3	125
$\text{LiCl} \cdot 3 \text{ NH}_3 = \text{LiCl} \cdot 2 \text{ NH}_3 + \text{NH}_3$ $\text{LiBr} \cdot 4 \text{ NH}_3 = \text{LiBr} \cdot 3 \text{ NH}_3 + \text{NH}_3$ $\text{BaBr}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 = \text{BaBr}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$	56	11.0	117
	63	9.7	63
	66	11.1	34
$\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3 = \text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ NH}_3 = \text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3 + \text{NH}_3$ $\text{CaBr}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3 = \text{CaBr}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3$ $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3 = \text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3$ $\text{FeBr}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3 = \text{FeBr}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3$ $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3 = \text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ NH}_3$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3 = \text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3$ $\text{FeI}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3 = \text{FeI}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NH}_3$ $\text{CaBr}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 = \text{CaBr}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3 = \text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$	87	46.8	205
	90	14.3	58
	92	47.9	159
	115	49.8	217
	153	57.1	180
	160	30.6	134
	168	60.2	259
	187	61.6	150
	228	15.6	67
	243	16.7	105

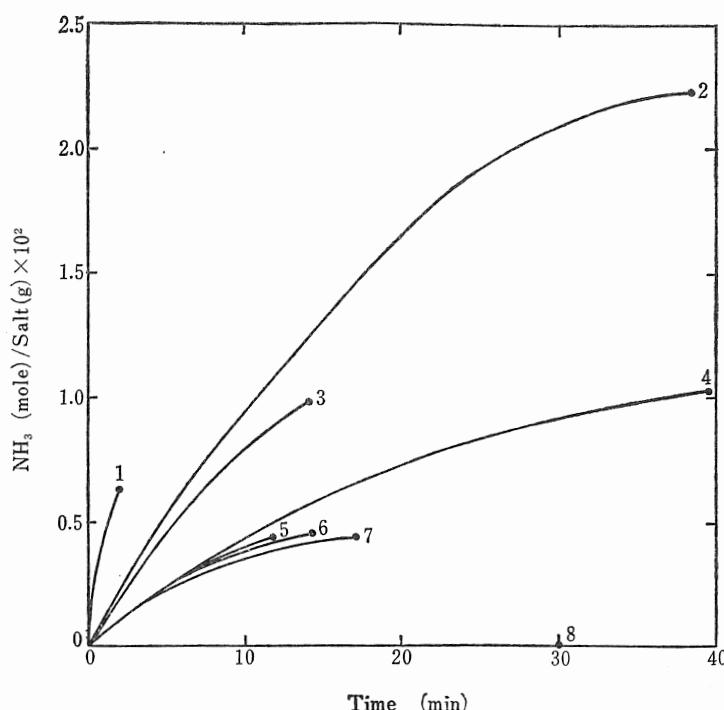


Fig. 3 Rates of Producing Ammoniated Salts with Ambient Decomposition Temperature at 0°C

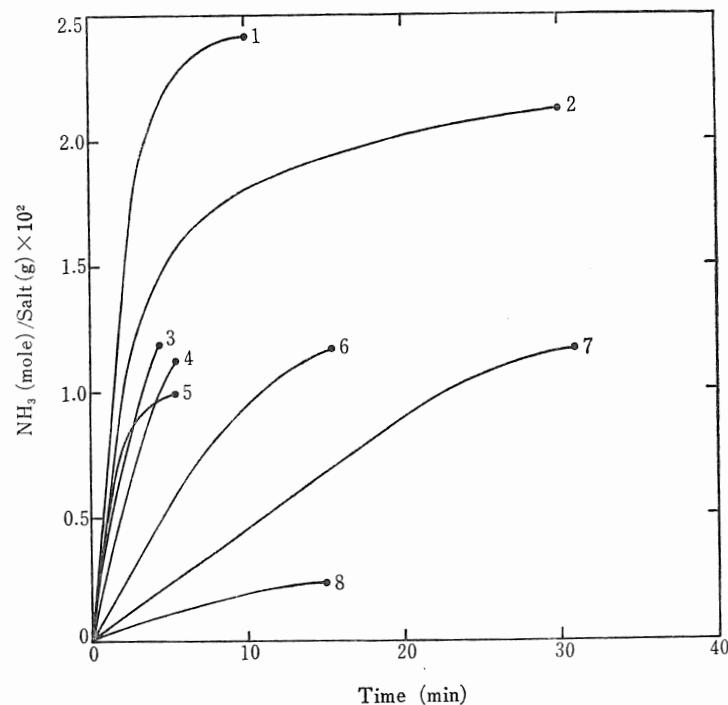


Fig. 4 Rates of Producing Ammoniated Salts with High Decomposition Temperature at 0°C

った。

4. 1 アンモニア化の速度

内容積約 3 cc のセルに 各々の 無機化合物を約 0.2 g 取り、 0 °C, 1 atm のアンモニア霧気中に置き、 その重量変化を測定して各々のアンモニア化反応の速度を比較した。図 3 は、 図 1 の解離圧曲線、 あるいは熱重量分析から、 周囲温度で分解可能と判断できるアンモニア化物の生成する速度を表わしている。縦軸は反応前の試料の単位重量当たりに化合するアンモニアのモル数である。同様に図 4 は高温度で分解するアンモニア化物に対する結果を表わしている。アンモニア化速度は、 大きい程システムの操作上有利で、 また単位重量当たりに化合しているアンモニアのモル数は、 大きい方がシステムを小型化する可能性を持つ。調査したアンモニア化反応の中で、 周囲温度側においては、

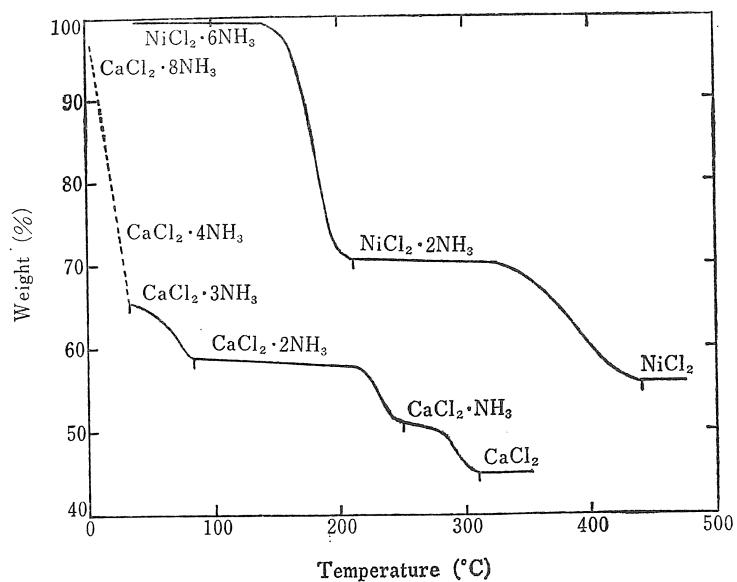
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ の反応が^{(8), (24), (29)}、 高温度側においては、

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ の反応が、 この条件を最も良く満していることが分かった。

4. 2 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 及び $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ の熱重量測定

CaCl_2 及び NiCl_2 の アンモニア化物の熱分解の状況を測定するため、 夫々約 0.2 g の試料を用いて、 升温速度 150°C/hr, 開放状態で熱重量測定を行った。図 5 に $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 及び $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ の熱重量測定の結果を示す^{(30), (31)}。 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ は 30°C 以下で $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ に、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ は 140~210°C で $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ になることが分かった。これらの分解が顕著になる温度は、 表 1 に示した $T^*_{P_{\text{NH}_3}} = 1$ の値と殆ど一致している。今回の測定温度範囲では、 CaCl_2 及び NiCl_2 の アンモニア化物についてアンモニア以外の分解は認められなかった。

以上のアンモニア化速度、 及び熱重量測定の結果、 ならびに表 1 に示したエンタルピー変化の比較から、 本研究ではここに扱ってきた二つの反応が総合的な化学的性質

Fig. 5 Thermogram of $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

において最も良い結果を持つと判断した。

5. $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ システムの熱力学的研究

5.1 蓄熱段階

蓄熱段階では、先に示した反応(3)及び(4)に従い次の反応が起こる。

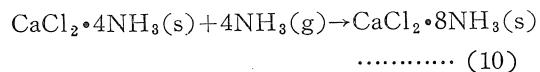
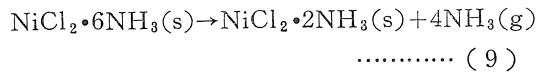


表1から、反応(9)はアンモニア解離圧1 atmに対し $T^*_{P_{\text{NH}_3}} = 1 = 168^\circ\text{C}$ で平衡に達し、その分解反応は図5の熱重量測定の結果から $140 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度範囲で顕著になることが分かるので、分解がある適当な速度以上で進むには、分解のための熱エネルギーは 168°C 以上で与えられる方が望ましい。一方、反応(10)で、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ が反応(9)により 1 atm 以上で放出されたアンモニアと反応するためには、反応(10)の逆反応による解離圧が 1 atm 未満になるような温度に保たなければならない。表1から、この温度は反応(10)の $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$ に対する平衡温度 $T^*_{P_{\text{NH}_3}} = 1$, 31°C 以下であることが分かる。

反応(9)及び(10)に伴うエンタルピー変化を夫々、 ΔH^0_9 及び ΔH^0_{10} とすると、反応で蓄えられるエンタルピー $\Delta H_{\text{storage}}$ は次式により与えられる。

$$\Delta H_{\text{storage}} = \Sigma \Delta H^0_9 + \Sigma \Delta H^0_{10} \quad \dots \quad (11)$$

反応(9)及び(10)が $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$ で平衡にあるとして、先の(8)式を用いると、

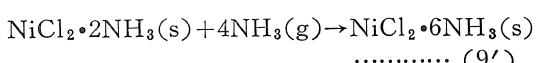
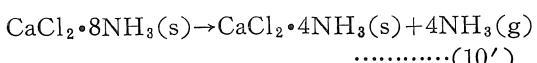
$$\Delta H_{\text{storage}} = 33.5 |n| (T^*_{9} - T^*_{10}) \quad (\text{cal/mole}) \quad \dots \quad (12)$$

となり、二つの反応の平衡温度 T^*_{9} 及び T^*_{10} の差に比例するエンタルピー変化 $\Delta H_{\text{storage}}$ が化学エネルギーとして蓄積される。 $n=4$, $T^*_{9}=168^\circ\text{C}=441\text{K}$, $T^*_{10}=31^\circ\text{C}=304\text{K}$ を(12)式に代入すると、 $\Delta H_{\text{storage}}=18.4 \text{ kcal/mole}$ となる。

一方、表1で与えられた反応(9)及び(10)のエンタルピー変化は、夫々 60.2 kcal/mole , -43.7 kcal/mole で $\Delta H_{\text{storage}}=16.5 \text{ kcal/mole}$ となり、(12)式から求めた値とほぼ一致している。

5.2 放熱段階

放熱段階では、先に示した反応(4')及び(3')に従い次の反応が起こる。

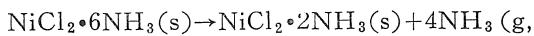


反応(10')は反応(10)により周囲に放出した 43.5 kcal/mole に相当するエンタルピーを再び回収して起こる。従って反応(9')はシステムが蓄積している 16.5 kcal/mole よりも大きな反応(9)の 60.2 kcal/mole に相当するエンタルピーを放出する。しかし厳密には反応(10')が $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$ で操作されると限らないので、幾分、不可逆的になる可能性もある。

5.3 操作温度の設定例と熱エネルギーサイクル

例えば、反応(10')が周囲温度 0°C に置かれているとすると図6に示す温度-解離圧曲線から、 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ のアンモニアの平衡解離圧は約 0.14 atm となる。この圧力にあるアンモニアが反応(9')で $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ と反応すると、図6の点線に従う $P_{\text{NH}_3} = 0.14 \text{ atm}$ での操作から、その温度は理論上 122°C に達することが分かる。

反応(9)及び(10)が $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$ で操作され、反応(10')及び(9')が上述の条件にあるとして各反応のエンタルピー変化を(8)式に基き計算することができる。先ず反応のサイクルを反応の順序に従い再び列挙すると、



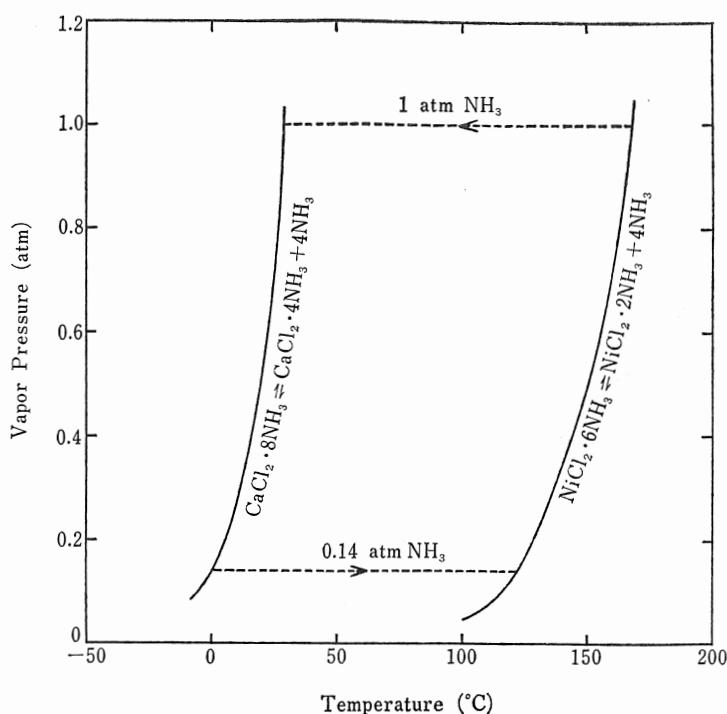


Fig. 6 Theoretical Operation of Chemical Heat Pump System

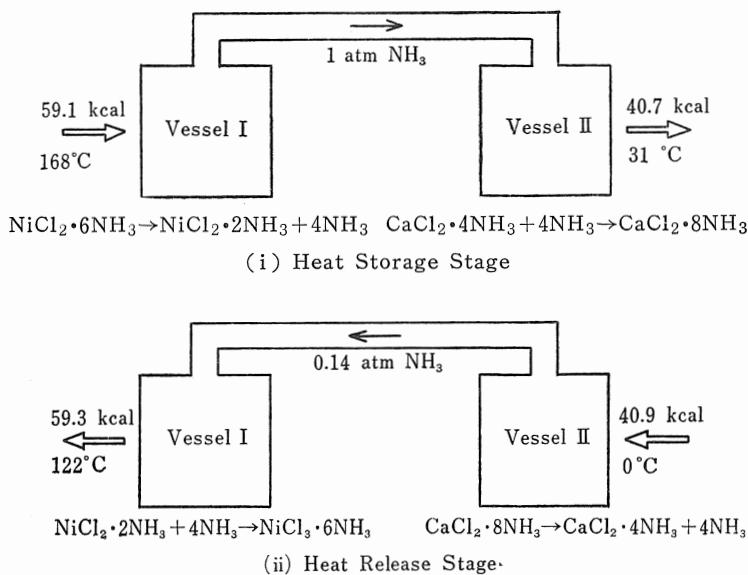
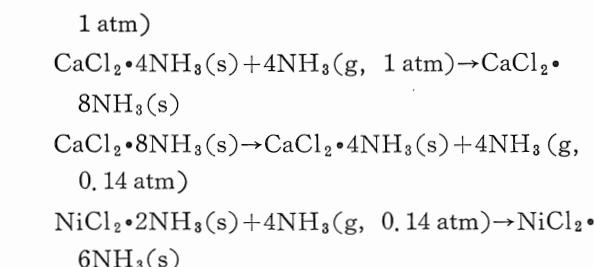


Fig. 7 Concept of Operation



となる。各反応に対するエンタルピー変化は

$$\Delta H^0_9 = T^*_9 \Delta S^0_9 \quad (13)$$

$$\Delta H^0_{10} = T^*_{10} \Delta S^0_{10} \quad (14)$$

$$\Delta H^0_{10'} = T^*_{10'} \Delta S^0_{10'} \quad (15)$$

$$\Delta H'_9 = T^*_9 \Delta S'_9 \quad (16)$$

で与えられる。各反応の平衡解離温度 T^* は、既に $T^*_9 = 441$, $T^*_{10} = 304$, $T^*_{10'} = 273$ そして $T^*_{9'} = 395^\circ\text{K}$ と与えられている。また (6)式から、反応(9)及び(10)のエントロピー変化 $\Delta S^0_9 = -\Delta S^0_{10} = 33.5 \times 4 = 134 \text{ cal/deg} \cdot \text{mole}$ であることも分かる。一方、反応(10')及び(9')のエントロピー変化 $\Delta S^0_{10'}$ 及び $-\Delta S^0_{9'}$ は、圧力を 1 atm の状態から 0.14 atm にする分だけ、 ΔS^0_9 及び $-\Delta S^0_{10}$ と異なると考えられる。この圧力によるエントロピーの差 ΔS_P は、アンモニア気体を理想気体と仮定して、次式から簡単に求めることができる。

$$\Delta S_P = -nR \cdot \ln P/P_0 \quad (17)$$

$n=4 \text{ mole}$, $R=1.99 \text{ cal/mole} \cdot \text{deg}$, $P=0.14 \text{ atm}$, 及び $P_0=1 \text{ atm}$ を代入すると、 $\Delta S_{P=0.14} = 16.0 \text{ cal/deg} \cdot \text{mole}$ となる。従って、 $\Delta S^0_{10'}$ 及び $-\Delta S^0_{9'}$ は 150 cal/deg · mole という値になる。これらの値を(13)~(16)式に代入して、

$$\Delta H^0_9 = 59.1 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H^0_{10} = -40.7 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H^0_{10'} = 40.9 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H'_9 = -59.3 \text{ kcal/mole}$$

を得る。 ΔH^0_9 と $-\Delta H'_9$ 及び ΔH^0_{10} と $-\Delta H^0_{10'}$ は殆ど一致していることが分かる。また反応のサイクルは閉じているので

$$\Delta H^0_9 + \Delta H^0_{10} + \Delta H^0_{10'} + \Delta H'_9 = 0 \quad (18)$$

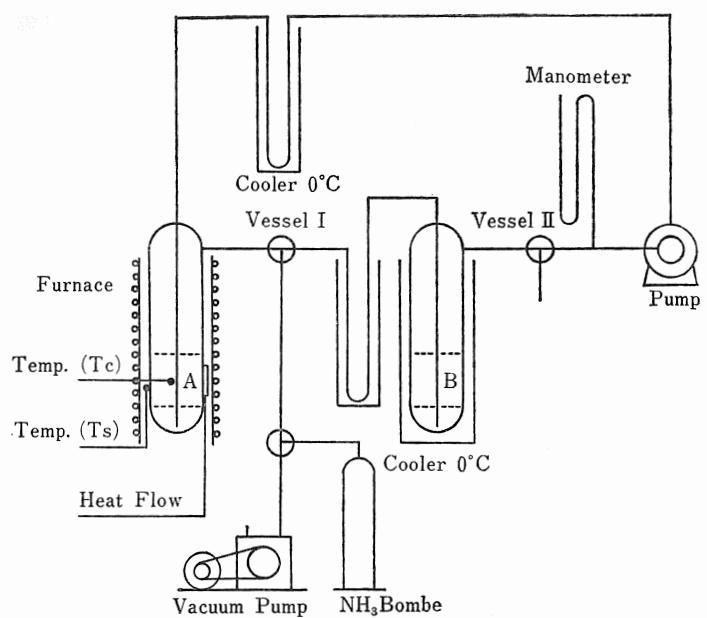
とならねばならないが、上記の値を代入すると 0 となり、(18)式を満たしている。以上の各操作を図 7 に概略的に示す。

6. ケミカル・ヒートポンプの実験的研究

実際のシステムでは、以上に提出した反応が理論通り達成されるとは限らない。そこで操作条件、あるいは反応の達成度を確め、さらに工学上の基礎的な問題点を探るために、図 8 に示す小型のケミカル・ヒートポンプ装置を作製し、以下の実験を行った。

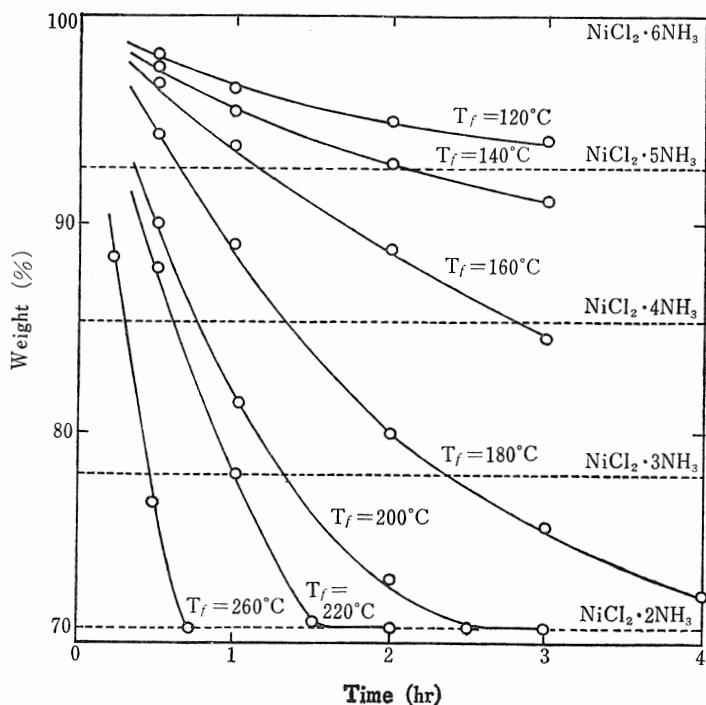
6. 1 蓄熱段階

先ず、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, 28.3 g (0.12 mole) を図 8 の反応容器 I に入れ、開放状態で加熱し、脱アンモニ



T_c: Temperature of Center of Sample A
 T_s: Temperature of Surface of Vessel I
 A: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$
 B: $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$

Fig. 8 Apparatus of Chemical Heat Pump System



T_f: Temperature of Furnace
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$

化する速度をその重量変化から測定した。NiCl₂ · 6NH₃ を加熱する炉の温度が、120, 140, 160, 180, 200, 220 そして 260°C にある場合の結果を図 9 に示す。

一方、CaCl₂ · 4NH₃, 21.7 g (0.12 mole) を図 8 の反応容器 IIに入れ、周囲を 0°C とし、アンモニア

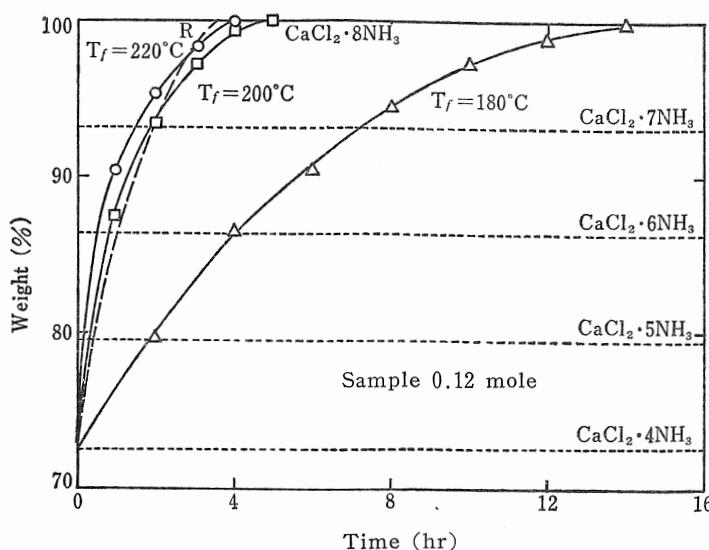
ポンベより 1 atm, 720 ml/min でアンモニアを供給した時のアンモニア化速度を重量変化から測定した。図 10 の破線はその時の結果を示す。このように相当大きな流量でアンモニア化を行った場合でも CaCl₂ · 4NH₃ が CaCl₂ · 8NH₃ に成るのに約 3.5 hr を要す。

従って、NiCl₂ · 6NH₃ を加熱分解して発生するアンモニアを CaCl₂ · 4NH₃ 側に供給する際、あまり高くなない温度で操作した場合には蓄熱段階の反応に非常に長い時間が掛かることが予想され、逆に温度を上げ過ぎるとアンモニア気体が 1 atm 以上で発生し装置に負担となりやはり好ましくない。そこで上述の予備実験から、NiCl₂ · 6NH₃ の NiCl₂ · 2NH₃ への脱アンモニア化に要する時間が、CaCl₂ · 4NH₃ の CaCl₂ · 8NH₃ へのアンモニア化に要する時間 3.5 hr とほぼ近くなる炉温 180, 200 及び 220°C を選び、NiCl₂ · 6NH₃ から発生するアンモニアを CaCl₂ · 4NH₃ に吸収させる反応 (9) 及び (10) に対応する実験を行った。図 8 に示した装置の反応容器 I に NiCl₂ · 6NH₃, 28.3 g (0.12 mole), 反応容器 II に CaCl₂ · 4NH₃, 21.7 g (0.12 mole) を入れ、二つの反応容器の間に 20 W のポンプを設置した。CaCl₂ · 4NH₃ の重量変化から求めた反応の速度は図 10 に示す通りである。炉の温度が 180°C である時は NiCl₂ · 6NH₃ の分解に律速されて全体の反応はかなり遅くなっている。一方、200 及び 220°C ではアンモニアポンベから直接アンモニアを供給した場合とほぼ同じ速度となり、逆に CaCl₂ · 4NH₃ のアンモニア化に律速されていると考えられる。

6. 2 放熱段階

先ず、NiCl₂ · 2NH₃, 20.0 g (0.12 mole) を図 8 の反応容器 I に入れ、アンモニアポンベより直接アンモニアを 1 atm で供給し

た時の反応速度、到達温度、及び容器の定められた部分の単位面積を通して流出する熱流を、周囲温度 20 °C で測定した。図 11 に、アンモニア流量 (a) 720, (b) 360, (c) 180 ml/min に対する夫々の結果を示す。反応は破線 R で示したよう最終的に夫々 100% 進み NiCl₂ · 6NH₃ となった。この反応に伴う熱量は



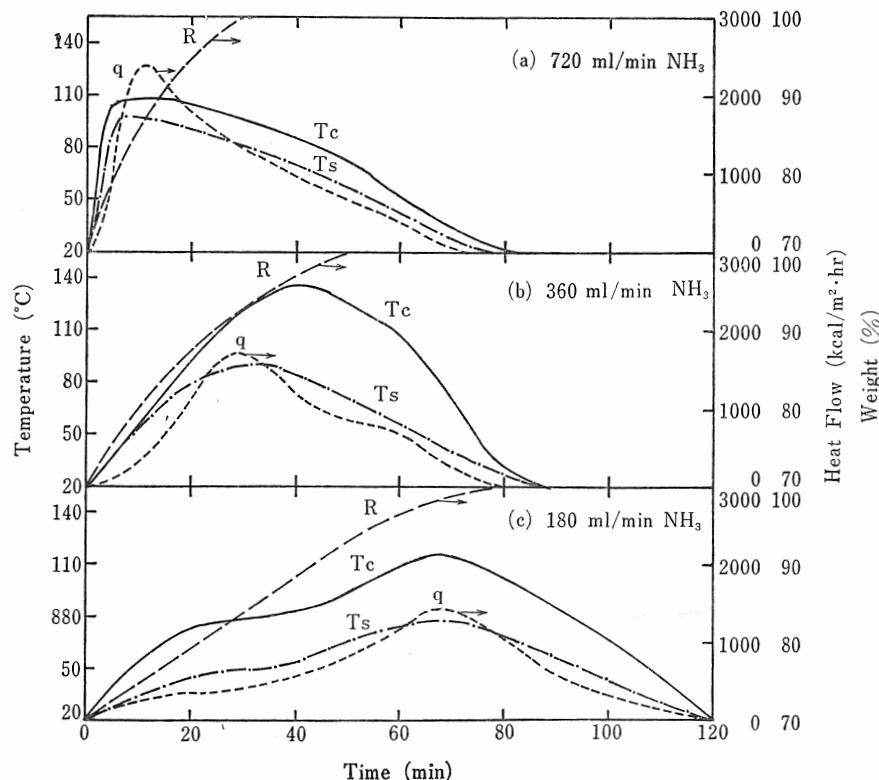
T_f : Temperature of Furnace
 R : Rate of Reaction, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, in which NH_3 was supplied from NH_3 Bombe at 720 ml/min
 Fig. 10 Rate of Reactions, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ (Heat Storage Stage) at Prototype System

7.22 kcal (60.2 kcal/mole \times 0.12 mole) となる。試料中心の到達温度 T_c は、実験の度に試料内でのアンモ

ニア気体の流通経路が異なるため、流量と直接関連性はないようであるが、容器外壁の到達温度 T_s は流通経路にはよらないので流量と相關する結果が表われている。夫々の流量での T_c , T_s の最高到達温度、点線で示した熱流 q の時間に対する積分、即ち定められた部分の単位面積から放出される熱量 Q 等を表 2 に示す。 Q の値は、熱流測定の精度から考慮して、大体近い値にある。

上述の予備実験に続き、反応(10')及び(9')に対応する放熱段階に則して、 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, 20.0 g (0.12 mole), 及び $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, 30.0 g (0.12 mole) を図 8 の二つの反応容器 I 及び II に夫々入れ、上述の実験と同様の測定方法で、 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ から分離するアンモニアを $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ に反応させる実験を行った。この放熱段階の操作でも、蓄熱段階の場合同様、

反応容器の間にポンプを設置した。 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 側の容器 I を最初 0.02 atm 程度に減圧した場合と、常



T_c : Temperature of Center of Sample
 T_s : Temperature of Surface of Vessel
 q : Heat Flow
 R : Rate of Reaction
 Fig. 11 Temperature, Heat Flow and Rate of Reaction, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (0.12 mole), in which NH_3 was supplied from NH_3 Bombe

Table 2 Results of Reaction, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

NH ₃ Flow ml/min	Conversion %	T _c ^{MAX} °C	T _s ^{MAX} °C	Q cal/cm ²
(a) 720	100	109	96	118
(b) 360	100	135	90	108
(c) 180	100	115	84	114

Table 3 Results of Heat Release Stage

Initial Pressure atm	Conversion %	ΔH kcal	T _c ^{MAX} °C	T _s ^{MAX} °C	Q cal/cm ²
0.02	60	4.3	77	68	57
1.00	45	3.2	68	56	32

Table 4 Cyclic Operation

Cycle	Conversion %	Q cal/cm ²	Remark
1	60	57	
2	50	48	unfinished
3	60	53	
4	45	32	at 1 atm
5	60	28	

圧(空気の分圧+NH₃の分圧)のままにした場合の結果の一例を図12に示す。この二つの場合に対し反応容器の外壁の温度が30°Cに降下するまでの反応率、その反応率に比例していると近似した時に NiCl₂·2NH₃, 0.12 mole 当りが放出していると考えられる熱量、試料中心の温度 T_c 及び反応容器外壁の温度 T_s における最高到達値、そして反応容器の定められた単位面積を通して放出する熱量等を表3に示す。この結果はア

ンモニアボンベから直接アンモニアを供給した場合の表2に比較して相当小さな値になっている。また減圧下の方が常圧下より良い結果を与えたが、常圧下でも反応率は減圧下の75%に達し、実際のシステムにおいて、かならずしも減圧の必要はないと考えられる。

6.3 繰返し実験(放熱段階)

放熱段階の実験の繰返しの結果、表4に示すように反応率は繰返しに対しほぼ一定となったが、容器の単位面積から放出する熱量 Q は次第に減少した。これは試料の熱化学的な性質が劣化したためではなく、NiCl₂·2NH₃+4NH₃↔NiCl₂·6NH₃反応の繰返しにより試料の粒子が壊われて、嵩比重が小さくなっていることに関係していると考えられる。

実際、反応の繰返しに対する粒径と嵩比重の変化を調べると、これらがかなり小さくなっていることが分かった。図13に示す粒度の分布は、(a) 新たに調製した NiCl₂·6NH₃, (b)(a) の試料を一度だけ加熱して得た NiCl₂·2NH₃, そして(c) 5回の繰返し後に得た NiCl₂·6NH₃に対する夫々の結果である。粒度は次第に細かい方に分布するようになり、嵩比重もそれに従い、(a) 0.84, (b) 0.61, そして(c) 0.28と小さくなっている。図の上段に、夫々の粒子の顕微鏡写真を示す。その後20回の繰返しの結果、粒子の分布状態、嵩比重は、これ以上殆ど変化しないことを確認した。

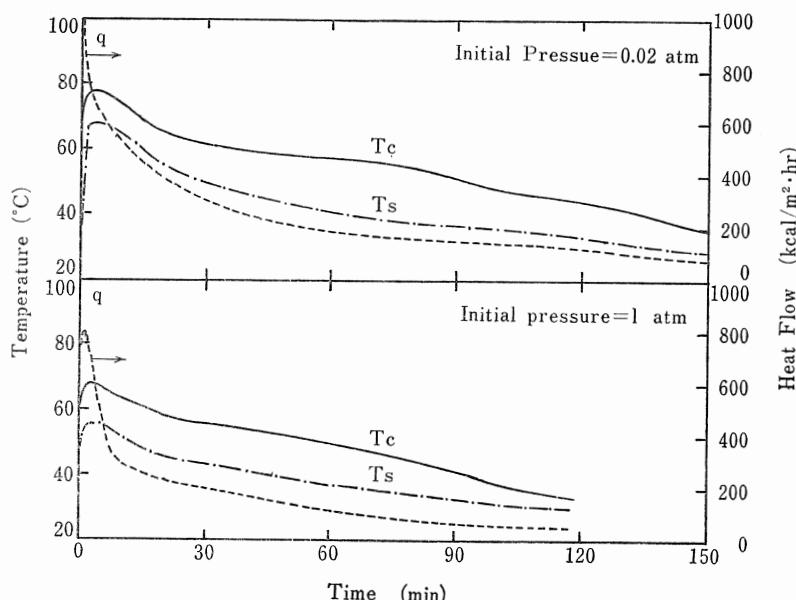


Fig. 12 Temperature and Heat Flow of Reaction, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (0.12 mole, Heat Release Stage), at Prototype System

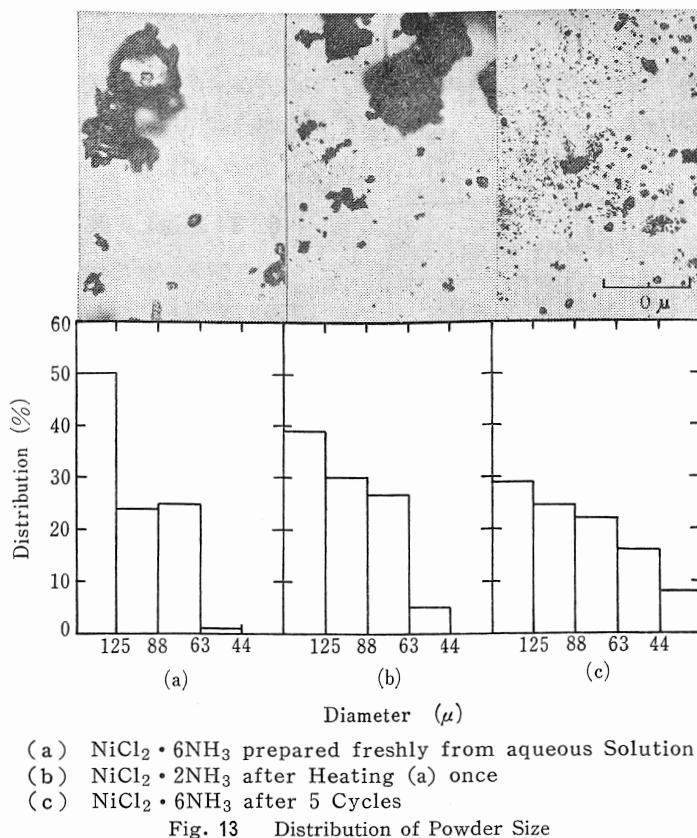


Fig. 13 Distribution of Powder Size

一方、(b)の試料及び20回の繰返し後に得られた $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ をアンモニア化した時の熱量は、共に実測で 56.8 kcal/mole と等しいことが分かった。また、X線回折の結果からも化合物の変質、及び結晶性の劣化は認められなかった。従って、以上の結果からこの実験の繰返し範囲では、先述したように熱的、化学的な性質は変化していないと考えることができる。

7. 結 論

200°C 前後の熱源に有效的な蓄熱システムとして、 NiCl_2 及び CaCl_2 のアンモニア化物の反応を用いたケミカル・ヒートポンプシステムを検討した。この実験的研究において、放熱段階で約60%反応が進み、30°C 以上で約 36 kcal/mole の熱エネルギーが放出されることが分かった。しかし反応の繰返しにより、 NiCl_2 のアンモニア化物の比重は 0.28 まで小さくなり、重量当りでは 176 cal/g であるのに対し、体積当りでは 49 cal/cm³ 程度のエネルギー密度に過ぎない値となる⁽³²⁾。この問題は今後、試料の反応容器への充填方法、あるいは圧縮、ペレット化などにより解決する必要がある。さらに熱伝導の小さな粉体試料の熱交換方法、及び熱交換の効率、熱収支など工学上重要なデータの取得を計るため、大型の装置での実験を行わなければならない。

References

- (1) G. Ervin, Solar Heat Storage Using Chemical Reactions, *J. Solid State Chemistry*, 22, 51-61 (1977)
- (2) Y. Nakajima, Study on Thermal Storage Under the Ground, Report of Japan Architectural Society (1972)
- (3) H. G. Lorsch, K. W. Kauffman and J. C. Denton, Thermal Energy Storage for Solar Heating and Off-peak Air Conditioning, *Energy Conversion*, 15, 1-8 (1975)
- (4) N. Yoneda and S. Takanashi, Eutectic Mixtures for Solar Heat Storage, *Solar Energy*, 21, 61-63 (1978)
- (5) J. Schroeder, Energiespeicherung in Form von waerme, *VDI-Berichte*, 223, 67-72 (1974)
- (6) G. Belton and F. Ajami, Thermochemistry of salt Hydrates, PB 227966 (1973)
- (7) K. Kauffman et al., Congruently Melting Materials for Thermal Energy Storage in Air Conditioning, PB 238543 (1973)
- (8) P. O'D. Offenbachs, Chemical Methods of storing Thermal Energy, *Storage, Water*

- Heater, Data Communication Education, 8, 48-72 (1976)
- (9) G. Bauerle, et al., Storage of Solar Energy by Inorganic Oxide/Hydroxides, *ibid.*, 192-218
- (10) D. D. Huxtable and D. R. Poole, Thermal Energy Storage by the Sulfuric Acid-water System, *ibid.*, 178-191
- (11) J. A. Simmons, Reversible Oxidation of Metal Oxides for Thermal Energy Storage, *ibid.*, 219-225
- (12) H. G. Lorsch, Thermal Energy Storage with Saturated Aqueous Solutions, *ibid.*, 227-237
- (13) J. J. Nemecek, D. E. Simmons and T. A. Chubb, Demand Sensitive Energy Storage in Molten Salts, *ibid.*, 95-106
- (14) F. W. Reiter, Speichrung von Sonnenenergie bei Niedrigen Temperaturen durch Chemische Prozesse, Proc., Internationales Sonnen Forum, Band II, 341-348 (1978)
- (15) D. Brodalla, D. Hollenberg and R. Kniep, Speichrung und Nutzung von Solaren-Energie durch Reversible Chemische Reaction in Vakuum Systemen am Beispiel des Systems $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, *ibid.*, 405-414
- (16) T. A. Chubb, A Chemical Approach to Solar Energy, CHEMTECHOCTOBER, 655 (1976)
- (17) R. J. Marcus, Chemical Conversion of Solar Energy, *Science*, 123, 3193, 399 (1956)
- (18) W. E. Wentworth and E. Chen, Simple Thermal Decomposition Reaction for Storage of Solar Thermal Energy, *Solar Energy*, 18, 205-214 (1976)
- (19) P. G. Grodzka, Thermal Energy Storage Interim Report, NASA-CF-144081, N-76-13592 (1975)
- (20) P. O'D. Offenhartz, Chemically Driven Heat Pumps for Solar Thermal Storage, International Solar Energy Congress New-Delhi, 360-363 (1978)
- (21) G. Ervin, Hydration-Dehydration Cycling of $\text{MgO}\text{-Mg(OH)}_2$ for Application to Solar Heat Storage Systems, AI-ERDA-13178 (1976)
- (22) G. Ervin, Experimental Test of Gas Heat Transfer System for Hydroxide Heat Storage, AI-ERDA-13176 (1976)
- (23) I. Fujii, 蓄熱を目的とした蓄熱物質の熱分解吸熱化学反応のための集光形太陽光加熱集熱器の試作実験, 日本太陽エネルギー学会第4回研究発表会講演論文集, 121-124 (1978)
- (24) M. T. Howerton and H. Papazian, Reversible Energy Storage Using Ammoniated Salts, CONF-76023 (1976)
- (25) S. Wolf, Hydrogen Sponge Heat Pump, Intersoc. Ene. Conv. Eng. Conf. 1975 Record, 1348 (1975)
- (26) S. Fujii, H. Kameyama and K. Yoshida, Chemical Reaction Cycles for the Recovery of Low-Level Thermal Energy, *J. Chemical Eng. Japan*, 10, 224-228 (1977)
- (27) S. F. Gilman, Solar Energy Heat Pump Systems for Heating and Cooling Buildings, COO-2560-1 (1975)
- (28) Landolt-Boernstein, II Band, 2 Teil, Bandteil a, 768-843 (1960)
- (29) C. A. Hall, C. J. Swet and L. A. Temanson, Cooking with Stored Solar Heat, International Solar Energy Congress New-Delhi, 356-359 (1978)
- (30) I. G. Murgulescu, E. Segal and D. Fatu, Kinetics of the Thermal Decomposition of Complex Ammines, V, *Revue Roumaine de Chimie*, 11, 291-298 (1966)
- (31) T. Flora, Ueber die Kinetische Untersuchung der Thermischen Zersetzung von Nickel (II)-und Kobalt (II)-Amminhalogeniden auf Grund der Derivatographischen Kurven, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae Tomus*, 48, 225-239 (1966)
- (32) R. Barker, The Reactivity of Calcium Oxide towards Carbon Dioxide and Its Use for Energy Storage, *J. Appl. Chemistry*, 24, 221-227 (1974)

(原稿受理 昭和54年3月12日)