

Development of Na₂S hydrate and expanded graphite composite materials for chemical heat storage膨張グラファイトと Na₂S 水和物の
複合化化学蓄熱材料の開発Yuki ARIYAMA
有山 雄己^{*1}Kotaro TANAKA
田中 耕太郎^{*2}Akira OSAWA
大沢 輝^{*1}Takuya TAKEDA
武田 拓也^{*3}

Abstract

A thermochemical heat storage using sodium sulfide hydrate is highly attractive for solar thermal energy storage systems because of its high energy density and relatively low operating temperature of 80-100°C. A preparation method of plate and block shaped composite materials of expanded graphite foam and sodium sulfide hydrate crystal powder is proposed and discussed in this paper. Cyclic tests of thermochemical hydration and dehydration processes were carried out. The physical stability and high stable reaction rate of both plate and block shaped composite materials were confirmed. The relation of measured reaction speed and thermal energy storage density of the composite materials is also discussed.

Keywords: Thermochemical Heat Storage, Sodium Sulfide Hydrate, Expanded Graphite, Composite Material

キーワード: 化学蓄熱, 硫化ナトリウム水和物, 膨張グラファイト, 複合化材料

1. はじめに

近い将来の大幅なCO₂排出削減社会を実現するために、再生可能エネルギー技術開発の促進が必要である。ここで100°C以下の熱需要に注目すると、民生・産業両部門において、その割合の大きいことが知られている。このような環境温度に近い低質な熱エネルギー供給には、化石燃料の燃焼熱を用いず、太陽エネルギーを直接熱として利用することが、エネルギー質の有効利用の面から推奨される。時間的な需要・供給の調整を可能とする高性能な蓄熱技術は、太陽熱の直接利用を今後加速度的に普及させるために開発すべき重要な技術である。

本研究では、Na₂S水和・脱水反応を利用する化学蓄熱に注目した。この反応系に注目した理由は、反応温度が80~100°Cと低く非追尾式太陽熱集熱器との組み合わせに適していること、体積あたりの蓄熱密度が高いこと、材料コストが安価であること、などの特徴を備えているためである。特に、体積あたりの蓄熱密度が高い特徴に注目している。Na₂S・5H₂O/Na₂Sの水和・脱水反応熱は、材料体積あたり2.9GJ/m³である⁽¹⁾。反応温度域の近いCaSO₄・0.5H₂O/CaSO₄の化学反応熱は0.34GJ/m³であり⁽²⁾、潜熱蓄

熱材料として120°Cに融点をもつエリスリトールの潜熱は0.44GJ/m³である⁽³⁾。また、30~80°Cの50K温度差の水顕熱は0.2GJ/m³である。これらの値は、蓄熱材料だけの体積あたりの蓄熱量であり、実際システムの蓄熱密度と異なる。しかし、Na₂S・5H₂O/Na₂Sの水和・脱水反応を利用する化学蓄熱は、蓄熱密度向上の点で可能性のある反応系といえる。また、Na₂S水和・脱水反応は季節間化学蓄熱材料としての可能性が報告されている⁽⁴⁾。

一方、Na₂S水和物を化学蓄熱材料として使用するための課題は、①反応速度が遅いこと、②固相蓄熱材料の形状が維持されず、反応繰り返し特性が得にくいこと、③硫化水素発生など副反応の可能性があること、などである。ここで②の固相蓄熱材料の形状が維持されない理由は、反応時の蓄熱材料の体積変化が大きく微粉化が生じること、水和数が大きくなると融点の低下が生じて融解することが原因である。

本研究では、これらの課題を解決して実用化するため、膨張グラファイトとNa₂S水和物蓄熱材料の複合化に注目した。著者らは、これまでに炭化珪素(SiC)多孔質材料と蓄熱材料の複合化を検討し、反応速度向上の効果を確認している⁽⁵⁾。しかし脱水反応過程において、Na₂S・5水和物の融点100°C以下の加熱条件で蓄熱材料が融解し、蓄熱容器内に流れ出て反応繰り返し特性が得られない結果が測定された⁽⁶⁾。そのため本研究では膨張グラファイトに

*1 芝浦工業大学大学院

*2 芝浦工業大学工学部 教授 (〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5) e-mail: k-tanaka@shibaura-it.ac.jp

*3 芝浦工業大学工学部

(原稿受付: 2016年3月31日, 受理日: 2016年7月25日)

による複合化材料を検討することとした。膨張グラファイト材料に注目した理由は、熱伝導特性向上と適度に設定できる通気性による物質移動特性向上の効果に加え、膨張グラファイト材料の液相蓄熱材を透過させない性質にある。すなわち、膨張グラファイトで水和物蓄熱材料の周囲を包む蓄熱体を形成し、微粉化や融解が生じた際にも蓄熱材料が容器内に流出することを防ぐことで反応繰り返し特性を改善できる可能性がある。以下、 Na_2S 水和物と膨張グラファイトの複合化材料の作製方法、繰り返し反応に関する実験結果を報告する。

2. 蓄熱原理

本研究では無水から $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の間の水和・脱水反応を用いる蓄熱を考えている。反応式は次式である。



式(1)に対応する反応熱 ΔH は、 Na_2S の1モルあたり-300～-340 kJ/molが報告されている。本研究ではBoreらの報告値⁽¹⁾である $\Delta H = -308$ kJ/molを無水から $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の水和・脱水反応熱とした。

化学蓄熱の原理を図1に示す。図1(a)は蓄熱モードで、最初に容器Aに $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が充填され、80℃まで加熱すると脱水反応が進行する。発生した水蒸気はバルブを通り30℃の容器Bにおいて凝縮、熱を外部に放出する。ここでバルブを閉じることで熱貯蔵が行われる。図1(b)は熱出力モードである。バルブを開けると2つの容器の圧力は同じとなり、容器Bの圧力が下がることで容器内の水が蒸発する。水蒸気は容器Bから容器Aに移動し、容器Aの Na_2S は水和反応を起こして発熱し、5水和物($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)に戻る。

3. 実験装置および実験方法

本研究では蓄熱材料の質量変化を測定することで反応の進行を計測した。実験装置の概略を図2に示す。 Na_2S 水和・脱水反応を行う際の水蒸気圧力は1～10kPaであるため、反応は気密性容器内で行われる。評価する蓄熱材料を気密容器中央にロードセルを介して吊り下げ、質量を測定した。蓄熱材料容器の底面は一辺37mmで、側壁は厚さ1mmの断熱材である。蓄熱材料容器の下面はSUS製板(0.5mm)で、その下面に2mm程度の隙間をあけて面ヒータを備えた。ふく射加熱により蓄熱容器を下面から加熱可能とした。反応時の容器内の水蒸気圧力は、水が溜まる容器下部壁の温度を一定とすることで制御した。今回の実験では容器下部壁温度を22℃となるように、装置を設置している恒温室の温度を調整した。温度測定場所に関しては、容器内は蓄熱材料容器下面SUS板中央部、蓄熱材料の高さ方向中央・面中央部の2カ所とし、前者の蓄熱材料容器下面の測定値によりふく射加熱ヒータを制

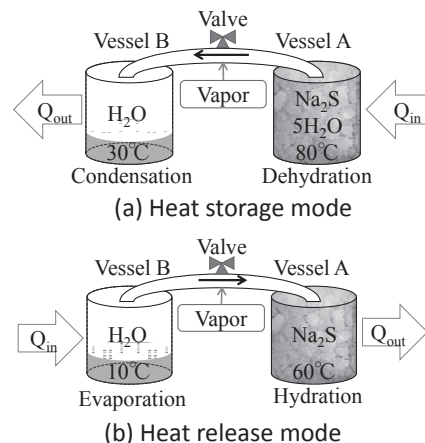


Fig. 1 Principle of sodium sulfide hydrate chemical heat storage system

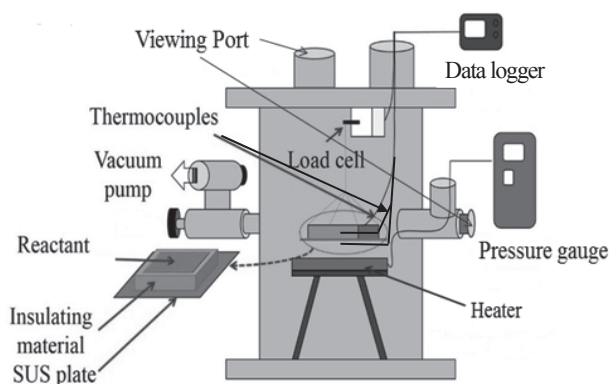


Fig. 2 A schematic representation of the experimental setup used for hydration/dehydration reaction tests

御した。容器外側の温度計測場所は、容器下部壁、配線取り出し配管部3カ所の計4カ所である。

この装置では初期水和数 x_f 、質量 m_f の蓄熱材料を充填し、脱水反応から測定が開始される。時間 t における測定質量を m_t とすると、時間 t における水和数 x_t は次式により求められる。

$$x_t = \frac{1}{m_f} \left\{ (m_t - m_f) \frac{M_{\text{Na}_2\text{S}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_t x_f \right\} \quad (2)$$

ここで $M_{\text{Na}_2\text{S}}$ 、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ硫化ナトリウムと水の分子量である。反応進行を示すため、水和反応率 ξ は次式で表わした。

$$\xi = \frac{x_t}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

ここで $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ は反応における水の化学量論係数である。水和反応率 ξ は水和数が初期水和数の時に100%、無水の時に0%である。

4. 複合化材料の作製と水和・脱水実験結果

4.1 蓄熱材料だけの場合

本研究では市販の水和数2.8の Na_2S 水和物((株)ナガオ、

純度96%)を用いた。この材料は図4左に示す厚さ約2mm, 5~20 mm程度に割れた平板フレーク状である。今回 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 材料を使用しなかった理由は、ボールミルによる粉碎がより容易に行える点にある。そのため、水和数変化が小さいことで蓄熱密度と体積変化率は小さく、反応繰り返し特性の実験はより容易な条件といえる。今後 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 材料による評価が必要である。

平板フレーク状材料を $37 \times 37 \times 10\text{mm}$ の空間に充填し、脱水反応の加熱時の蓄熱容器下面板温度を 100°C 、水和反応時は加熱ヒータを切り自然冷却で 22°C として反応繰り返し特性を測定した。図3に測定結果を示す。図の横軸は測定開始からの時間、縦軸は水和反応率 ξ で、100%は水和数が2.8、0%は無水の状態に対応している。測定結果より、水和反応率の変化幅は初回に100%と40%の間の60%が得られるが、10サイクル後は100%と80%の間の20%となり、徐々に変化幅は減少する傾向が測定された。

図4は実験前後の蓄熱材料を観察した結果である。10サイクルの水和・脱水反応により、1mm以下の粉末状に微粉化が進行した部分が確認された。式(1)に対応する水和・脱水反応の体積変化率は17%である。水和数変化は異なるためその変化率は異なるといえるが、反応による体積変化が微粉化を引き起こすと考えられる。

微粉化が生じると、表面積の増大により反応面積は増加するが、粒子間の熱抵抗は増加する可能性がある。微粉化により粒子形状の変化、空隙率、接触率が変化するため粒子間の熱移動現象は複雑となる。同様の現象である金属水素化物反応による微粉化の影響に関して、熱抵抗の増加が報告されている⁷⁾。本実験装置では、蓄熱材料の加熱は下面から一方向条件である。そのため熱抵抗の増加により蓄熱材料内の上下方向温度差が大きくなり、上部に未反応部分の割合が多くなることで全体的な反応率低下が測定されたと考えられる。微粉化が進行しても、温度が低下しなければ反応速度は低下しないことより、蓄熱材料の粒子間に熱移動促進策を導入することが有効といえる。

4.2 板状膨張グラファイト複合化材料

蓄熱材料が微粉化した際でも粒子間の熱移動が保てるように、熱伝導率の高い多孔質材料やフィン構造の隙間への蓄熱材料の封入を検討した。また通常の水和・脱水反応は固気反応で行われるが、水和反応において蓄熱材料の水和数が局所的に高くなり融解する可能性がある⁶⁾。蓄熱材料が融解した際にも、繰り返し反応特性を維持できる可能性のある複合化材料として膨張グラファイト材料に注目した。

図5は本研究で使用した膨張グラファイト(東洋炭素(株))の購入時の写真である。膨張グラファイトは、黒鉛シール材等を作る圧延行程前の材料で、膨張処理により綿飴状の材料である。この材料を適度に押し固めることにより、柔軟性があり、水蒸気移動のための多孔性を

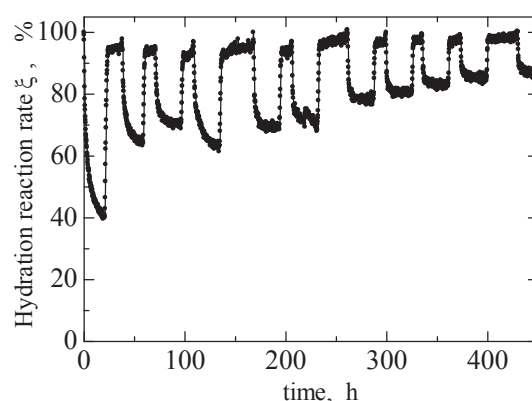


Fig. 3 Cyclic hydration/dehydration reaction test result of flake type $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ material

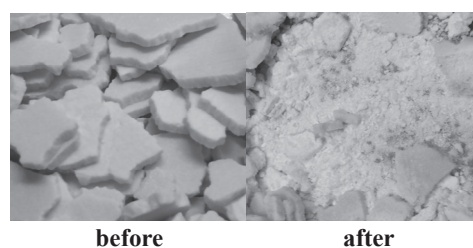


Fig. 4 Comparison of grain sizes before and after 10 hydration/dehydration reaction cycle

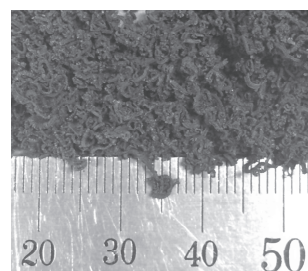


Fig. 5 Expanded graphite material



Fig. 6 Cross section of expanded graphite plate after immersed into Na_2S hydrate liquid phase

残す材料の成形が可能である。

膨張グラファイトは潜熱蓄熱材料³⁾、化学蓄熱材料⁸⁾との複合化が報告され、熱移動特性改善による性能向上が報告されている。本研究ではこの膨張グラファイトの成形に自由度があり、蓄熱材料を包み込む加工が可能な点に注目した。

最初に、膨張グラファイト材料内へ融解させた Na_2S 水和物の浸透の実験を実施した。図5に示した膨張グラファイトを体積比で約1/10の板状に圧縮し、その材料を Na_2S

水和物の融解液に浸け、引き上げた後に切断して断面を観察した結果を図6に示す。材料周囲の白い部分が Na_2S 水和物の液が固まった部分であり、表面には Na_2S 水和物の付着が見られるが、内部には浸透しないことが理解できる。膨張グラファイトにより蓄熱材料を包むことで、蓄熱材料が融解しても流出を防げる可能性がある。

図7に板状複合材料の作製方法を示す。最初にStep 1に示すように、購入時の綿飴状の膨張グラファイトを $37 \times 37 \times 21 \text{ mm}$ の空間(30 cm^3)に入れ、Step 2に示すように厚さ約 2 mm の板状となるように押し固めた。グラファイト材料の体積は 2.8 cm^3 、密度は約 36 kg/m^3 である。

粉末状の蓄熱材料と複合化する際、膨張グラファイト材料はグラファイト材料同士でないと押し固めても一体化しないため、Step 3に示すように四隅を幅 2 mm 残した状態で Na_2S 水和物の粉末約 0.35 g を中央部に入れた。ここで Na_2S 水和物の粉末は窒素雰囲気下でボールミルにより粉状としたものを使用した。

蓄熱材料を入れた後に、Step 4のように再び膨張グラファイト 30 cm^3 を上に加え、押し固めるとStep 5に示すような厚さ約 4 mm の板状材料が成形できる。

この材料を取り出し、ローラー圧延機により厚さ 1.1 mm まで圧縮し、図8に示す板状複合材料とした。この板状材料に含まれる $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ 蓄熱材料充填密度は 250 kg/m^3 、蓄熱材料の質量1に対し、膨張グラファイトの割合は約 0.6 である。

次に、図9に示すように作製した板状複合材料28枚を $37 \times 37 \times 37 \text{ mm}$ の空間に垂直方向に並べた蓄熱体を作製した。1枚の厚さの平均は 1.08 mm 、蓄熱材充填量の平均は 0.34 g 、28枚の蓄熱体全体の質量 15.2 g 、その内で蓄熱材料 9.6 g (64%)、膨張グラファイト材料 5.5 g (46%)、 $37 \times 37 \times 37 \text{ mm}$ 空間に対する蓄熱材料充填密度は 190 kg/m^3 である。蓄熱材料密度の値が板1枚の際より小さい理由は、並べた際の隙間のためである。

図10は、図9に示した材料による繰り返し反応特性の測定結果である。横軸は時間、左縦軸は水和反応率、右縦軸は蓄熱材料容器底面の温度 T_h である。最初の2回の反応サイクルの脱水反応時は $T_h = 100^\circ\text{C}$ とし、その後4回の反応サイクルでは $T_h = 120^\circ\text{C}$ とした。したがって 120°C 加熱時の蓄熱材料は液相と考えられる。

水和反応率は、 $T_h = 100^\circ\text{C}$ のサイクルでは約 70% 変化し、 $T_h = 120^\circ\text{C}$ のサイクルでは 80% 変化する結果が得られた。今回の反応の繰り返し反応サイクル数は少ないが、3回以降6回までのサイクルにおける反応率の変化は小さく、反応の繰り返し特性が維持されている可能性があるといえる。

実験前後の板状複合材料を図11に示す。実験後は蓄熱材料封入部である中央部に膨らみが確認された。蓄熱材料の漏れ出しは確認されなかったが、今後、蓄熱材料と膨張グラファイトの質量比、蓄熱材料1カ所の封入量、膨張グラファイトの圧縮比などを変化させて蓄

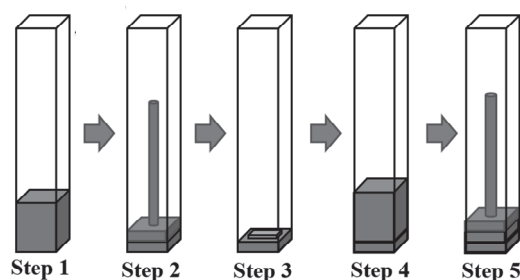


Fig. 7 Manufacturing method for composite material of expanded graphite and Na_2S hydrate powder

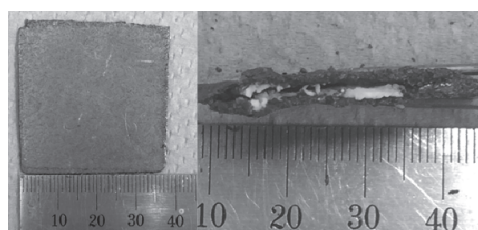


Fig. 8 Plate type expanded graphite composite material

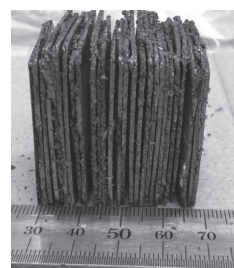


Fig. 9 Layered plates of expanded graphite composite material

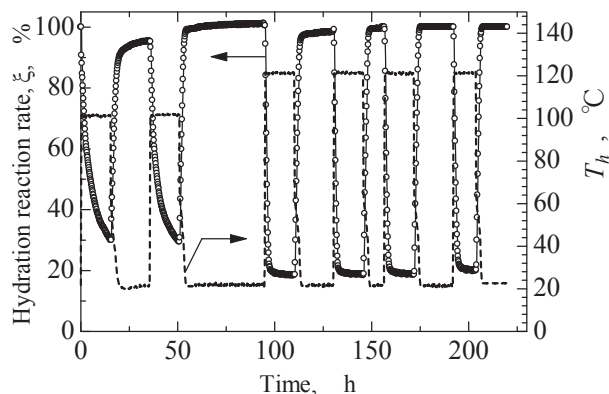


Fig. 10 Hydration reaction rate and heating temperature of plate type composite material with reaction cycle test

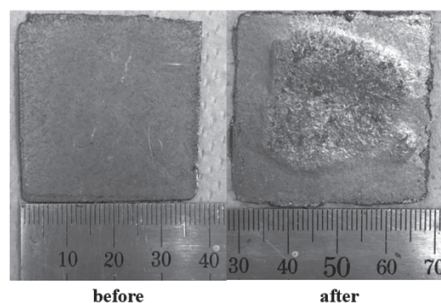


Fig. 11 Plate type composite before and after reaction cycle test

熱体の形状を安定に保持する方法の検討が必要である。

4.3 ブロック形状膨張グラファイト複合化材料

次に同じ外形寸法で、ブロック形状とする複合化材料の作製を試みた。作製した材料の外観と内部構造を図12に示す。このブロック形状の作り方は、図7に示した板状材料の作製手順において、1枚の板ができた段階で取り出さず、続けて膨張グラファイトと粉状の蓄熱材料を順に充填し、何層にも重ねて圧縮して立方体ブロックを作製する方法である。加熱面は図12の下方向で、ブロック内部で膨張グラファイトが伝熱フィンとなる構造である。

作製したブロック形状蓄熱体の大きさは $37\times 37\times 37\text{mm}$ 、質量 12.6g 、その中に蓄熱材料 7.1g (56%)、膨張グラファイト 5.5g (44%)、蓄熱材料充填密度 140 kg/m^3 である。こ

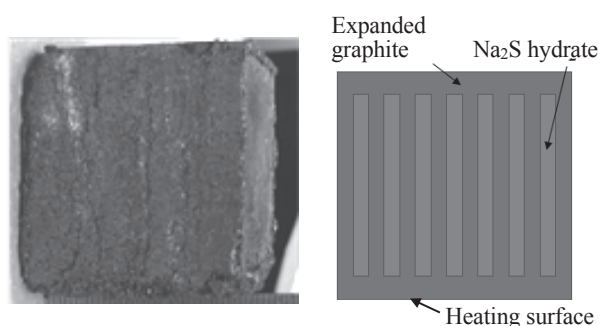


Fig. 12 Block type composite shape and its inner structure

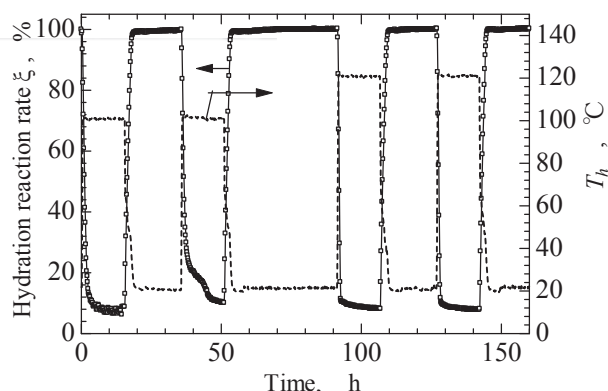


Fig. 13 Reaction rate and heating temperature of block type composite material with reaction cycle test

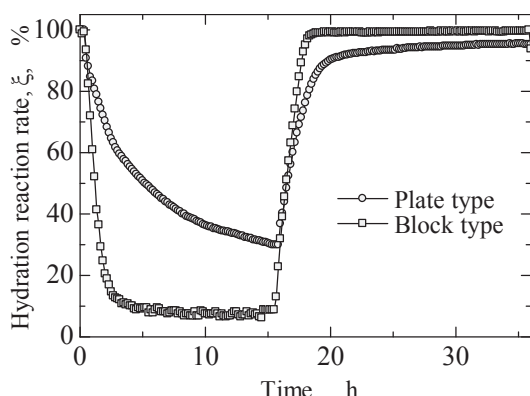


Fig. 14 Comparison of hydration reaction rates of plate and block type composite materials at the first cycle

の密度は図9の板状材料の 190 kg/m^3 より小さい。その理由は作製方法で圧延機を用いていないため圧縮率が小さく膨張グラファイト材料の密度が小さいためである。

ブロック形状の蓄熱体の実験結果を図13に示す。先の板状材料と同様に、最初の2回のサイクルでは脱水反応時の加熱温度 $T_h=100^\circ\text{C}$ 、3回以降のサイクルでは $T_h=120^\circ\text{C}$ である。測定された反応率の変化幅は85~90%程度と大きく、サイクルによる減少も小さい結果が得られた。また、実験後の蓄熱体形状に変形は観察されなかった。今回のブロック形状蓄熱体の蓄熱材料充填密度は小さいが、反応の安定性の点で優れた結果が得られたといえる。

4.4 蓄熱体の反応率変化の比較

図14に板状とブロック形状の蓄熱体の最初の1サイクルの水和反応率の変化の比較を示す。図10と図13の最初の部分を拡大したものである。脱水反応の進行を比較すると、板状の水和反応率は加熱時間16hで $\xi=30\%$ であり、変化はまだ進行している。ブロック形状は5h程度で $\xi=10\%$ にほぼ収束している。また、測定時間が16h以降の水和反応を比較すると、両者の反応率変化の差は小さいが、ブロック形状の方が多少速く変化が進行している。

板状とブロック形状の蓄熱体の内部は、いずれも膨張グラファイト材料が熱移動方向にフィンのように位置し、蓄熱体内の熱移動を促進している。作製方法において、板状材料の場合はローラー圧延機を用いているため、膨張グラファイトはより圧縮され、熱伝導率は高く、水蒸気の移動抵抗は大きいと考えられる。熱移動の点では板状蓄熱体が有利であり、水蒸気移動の点ではブロック形状が有利と考えられる。図14の測定結果より、反応率変化はブロック形状の方が速いため、今回作製した蓄熱体においては、水蒸気の物質移動抵抗が反応の律速条件となっているといえる。

膨張グラファイト蓄熱体の反応速度に影響する因子は多い。膨張グラファイトと蓄熱材料の質量比、押し固める圧縮比、両材料の空隙率、熱伝導率、蓄熱体内の配置などである。蓄熱体内の熱移動に大きく影響する膨張グラファイトの熱伝導率は、圧縮方向による方向性を考慮する必要がある。また反応に対する水蒸気物質移動は、蓄熱体内部の空隙、蓄熱材料固相内の拡散、蓄熱体外部流路に影響される。これらの蓄熱体内部・外部の熱移動と物質移動モデル化による検討が、今後の蓄熱密度の向上の重要なポイントといえる。

4.5 蓄熱材料充填率と蓄熱密度

表1は本研究で作製した複合化材料の蓄熱材料充填密度、繰り返し反応後に得られる反応率の変化幅、その両者をかけ合わせて繰り返し反応後に期待できる体積あたりの蓄熱量をまとめて示した。ここで、本実験で用いた蓄熱材料は $\text{Na}_2\text{S}\cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ であるため、反応熱は5水和物の

2.8/5倍と仮定した。また今回の反応の繰り返しサイクル数は同じではなく、蓄熱材料だけ(flake)に対して10回、膨張グラファイトの板状(plate)が6回、ブロック状(block)が4回である。

フレーク状の蓄熱材料だけの場合、蓄熱材料充填密度は複合化材料と比較して5～6倍大きい。短時間の蓄放熱反応には適さないが、長期蓄熱を目的とするゆっくりとした蓄放熱反応が目的の場合には、複合化材料より蓄熱材料だけの方が高い蓄熱密度を得られるといえる。

今回作製した膨張グラファイトを使用する複合化材料の蓄熱密度は0.2GJ/m³程度である。材料自身の蓄熱密度3.8GJ/m³の1/10以下である。今回、5水和物ではなく2.8水和物を使用しているが、5水和物としても蓄熱密度は1/10以下である。今後、大幅に蓄熱密度を向上させる方法として、蓄熱体作製方法、熱・物質移動の検討による最適化が必要である。

Table 1 Comparison of thermal energy storage parameters of composite materials

	Density of filled Na ₂ S·2.8H ₂ O [kg/m ³]	Reaction rate after cyclic test [%]	Thermal storage density [GJ/m ³]
Flake	1030	15	0.21
Plate	190	80	0.20
Block	140	90	0.17

5. おわりに

本報告では、膨張グラファイトとNa₂S水和物の複合化蓄熱体の作製方法、水和・脱水反応の繰り返し特性に関して報告した。反応サイクル数は5回程度と少なく、蓄熱体単体の実験であるが、膨張グラファイトを用いる複合化により、材料の多孔性と柔軟性が反応に伴う体積変化を吸収し、蓄熱材料の微粉化と融解による繰り返し特性の課題を解決できる可能性を示すことができた。

蓄熱密度は、0.2GJ/m³程度と蓄熱材料(Na₂S·5H₂O)の蓄熱密度2.9GJ/m³の1/10以下と低く、今後、蓄熱材料充填密度を増加させる検討が重要である。反応速度は、一辺37mmのブロック蓄熱体において90%の反応率変化が3h程度で得られ、比較的速い性能が測定された。

本研究で対象とする複合化蓄熱体の蓄熱性能の評価項目は、反応速度、蓄熱密度、反応繰り返し特性の3つに

集約されるといえる。反応速度と反応繰り返し特性は、膨張グラファイト混合比を大きくすると改善され、蓄熱密度は逆に蓄熱材料の混合比を大きくすると改善される。これらの関係の最適解を得て実用化のための材料開発を進める必要がある。蓄熱体内の熱移動・物質移動特性のモデル化解析、膨張グラファイトと蓄熱材料の配置・混合の最適化、体積変化を吸収するための蓄熱材料分散化などが今後の具体的な開発の項目である。

今後に残されている課題は多い。今回の結果は、蓄熱体単体による実験であり、多数個を効率的に大きな蓄熱容器に封入する検討が残されている。副反応に関する課題も今後の検討課題である。しかし、本報告で提案した膨張グラファイトを用いる複合化方法を発展させることで、Na₂S水和物の高蓄熱密度の特徴を生かせる化学蓄熱の開発の課題の一つの解決方法が提案できたといえる。

参考文献

- (1) R. Bore, W. G. Haije, J. B. J. Veldhuis, Determination of structural and phase properties in the Na₂S-H₂O system for application in a chemical heat pump, *J. Thermochemica Acta*, 395, 3-19 (2003).
- (2) S. K. Lee, H. Matsuda, M. Hasatani, "Fundamental studies of CaSO₄·(1/2)H₂O/CaSO₄, Thermochemical reaction cycle for thermal energy storage by means of chemical reaction", *J. Chem. Eng. Japan*, 12(1), 75-82 (1986).
- (3) M. Karthik, A. Faik, P. B. Rodriguez, J. R. Aseguinolaza, and B. D'Aguzzo, "Preparation of erythritol-graphite foam phase change composite with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage applications", *Carbon*, 94, 266-276 (2015).
- (4) A. Jonga, F. Trausela, C. Fincka, L. Vlieta, and R. Cuypers, "Thermochemical heat storage-system design issues", *Energy Procedia*, 48, 309-319 (2014).
- (5) 田中耕太郎, 増島清考, 有山雄己, Na₂S水和反応を利用する化学蓄熱の反応特性改善, *太陽エネルギー*, 41(1), 47-51 (2014).
- (6) 有山雄己, 田中耕太郎, 大沢輝, 武田拓也, 膨張カーボンと複合化するNa₂S水和反応化学蓄熱材料の開発, *太陽/風力エネルギー講演論文集*, 199-202 (2015).
- (7) 田尻耕治, 松原弘美, 朝比奈正, 小坂みね雄, 水素吸蔵合金粉末の熱伝導, *サンシャインジャーナル*, 7(3), 16-20 (1986).
- (8) 荻谷潤, 劉醇一, 加藤之貴, 水酸化カルシウムと膨張化グラファイトを用いた化学蓄熱材料の開発, *産業・化学機械と安全部門講演会論文集*, 13-24 (2014).