



## 化学储热技术的研究现状及进展

闫霆, 王文欢, 王程遥

(上海电力学院能源与机械工程学院, 上海 200090)

**摘要:** 化学储热技术通过可逆的化学反应来存储和释放热能, 其储热密度远高于显热储存和相变热储存, 不仅可以对热能进行长期储存几乎无热损失, 而且可以实现冷热的复合储存, 因而在余热/废热回收及太阳能的利用等方面都具有广阔的应用前景。本文将化学储热分为浓度差热储存、化学吸附热储存和化学反应热储存 3 类, 并针对上述分类的特点及其应用, 对化学储热技术进行了系统的归纳。其中主要概括了目前广为关注、有前景的储热材料, 总结了化学储热技术当前的研究现状以及最新进展, 并且回顾了将化学储热技术应用于储热研究的试验系统。同时, 基于研究现状的分析, 指出了此项技术需要进一步研究和解决的相关问题, 以期对化学储热技术的发展和走向实际应用提供有价值的借鉴和参考。

**关键词:** 化学储热; 储热密度; 太阳能; 吸附; 化学反应; 长期储存

中图分类号: TK02

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2018)12-4586-10

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-0473

## Research situation and progress on chemical heat storage technology

YAN Ting, WANG Wenhuan, WANG Chengyao

(College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** Chemical heat storage technology stores and releases thermal energy through reversible chemical reactions. Its energy storage density is much higher than that of the sensible heat storage and phase change heat storage. It can achieve not only the long-term storage of thermal energy with almost no heat loss, but also the concurrent cold and heat storage. Therefore, chemical heat storage has a broad application prospect in the field of waste heat recovery, surplus heat, and solar energy utilization. In this paper, chemical heat storage was classified into three categories: concentration differentia heat storage, chemical adsorption heat storage, and chemical reaction heat storage. The chemical heat storage was systematically reviewed based on its classifications, characteristics and applications. The promising chemical heat storage materials were summarized. Moreover, the state of the art and the latest progress on the chemical heat storage technology were elaborated. In addition, the thermal energy storage systems and devices that employ chemical thermal storage technology were addressed. Based on the cognition and analysis of the current research status, the existing technical problems in the practical applications and future research directions were pointed out in the paper. It is expected that it could give a holistic insight into chemical heat storage technology. Meanwhile, it is believed that it could provide some valuable references for the developments and practical applications of the chemical heat storage technology.

**Key words:** chemical heat storage; thermal energy storage density; solar energy; adsorption; chemical reaction; long-term storage

收稿日期: 2018-03-08; 修改稿日期: 2018-05-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51522604)及上海高校青年教师培养计划项目。

第一作者及通讯作者: 闫霆(1981—), 男, 博士研究生, 研究方向为热能储存。E-mail: yt81725@126.com。

化石能源的日益枯竭以及大量的能源消费所引发的严重环境问题，促使人们开始高度关注能源的可持续发展以及清洁可再生能源的开发以及利用。太阳能、地热能具有间断、不稳定的特点，且能量密度随时间变化，分布又具有地域差异，因而制约了其大规模的利用。此外，工业过程存在大量的低品位工业余热等，其总量虽大，但由于热能的供应与需求都有较强的时效性，很多情况下尚不能合理地加以利用而被当作废热排放掉，从而导致能源的极大浪费。热能储存技术不仅可用于解决热能供需在时间、空间上不相匹配的矛盾，而且可缩小相应能源系统的规模，节约初投资，是提高能源利用率及保护环境的重要技术和途径。因而，热能储存技术的发展对缓解能源压力及促进社会经济的可持续发展具有十分重要的意义。近年来，热能储存技术已成为最具吸引力的热能利用技术之一而受到广泛的关注，目前已成为世界范围内的研究热点。

储热技术将成为未来能源系统中热电生产的一个重要组成部分，热化学储热在储能密度以及工作温度范围上的优势是显热储热和潜热（相变）储热方式无可比拟的。作为化学能与热能相互转换的核心技术，化学储热是利用化学变化中吸收、放出热量进行热能储存，是 21 世纪最为重要的储热技术之一。化学储热方法可以分为浓度差热储存、化学吸附热储存以及化学反应热储存三类。浓度差热储存是由于酸碱盐类水溶液的浓度变化时，利用物理化学势的差别，即浓度差能量或浓度能量的存在，对余热/废热进行统一回收、储存和利用。化学吸附热储存是吸附剂为固态的固/气工作对发生的储热反应，其释热是通过被称之为吸附剂的储热材料对特定吸附质气体进行捕获和固定完成的，其实质为吸附剂分子与被吸附分子之间接触并形成强大的聚合力，如范德华力、静电力、氢键等，并释放能量。化学反应热储存是利用可逆化学反应中分子键的破坏与重组实现热能的存储与释放<sup>[1]</sup>，其储热量由化学反应的程度、储热材料的质量和化学反应热所决定。储热系统的热效率定义为释热阶段放出的热量与储热阶段吸收的热量之比，焓效率定义为释热阶段的收益焓与储热阶段的输入焓之比。

## 1 浓度差热储存

浓度差热储存是利用酸碱盐溶液在浓度发生变化时吸收/放出热量的原理来储存/释放热能的。典型的是利用硫酸浓度差循环的太阳能集热系统<sup>[2-4]</sup>、

氢氧化钠-水<sup>[5-9]</sup>以及溴化锂-水的吸收式系统<sup>[10-16]</sup>。STEPHAN 等<sup>[6]</sup>研究了 NaOH-H<sub>2</sub>O 热变温器的动力学行为。当蒸发器温度为 110℃ 时，可获得 155℃ 的热能，最大的温度提升幅度为 45℃。储热系统的热效率介于 0.47 和 0.49 之间。

WEBER 和 DORER<sup>[7]</sup>采用 NaOH-H<sub>2</sub>O 工质对构筑了闭式系统用于实现太阳能的长期热储存，系统原理如图 1 所示。整个 NaOH 储热装置（包括储液罐、水箱和换热器）的体积为 7m<sup>3</sup>，蒸发温度为 5℃，若供应 65~70℃ 的热水，其储热密度是采用水作为储热介质时的 3 倍；若用于提供 40℃ 的空间加热，则其储热密度是采用水作为储热介质时的 6 倍。

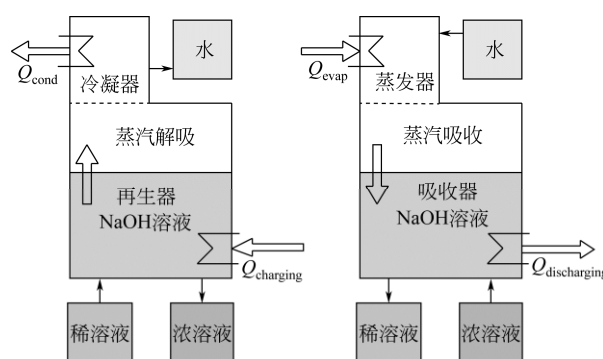


图 1 NaOH-H<sub>2</sub>O 浓度差热储存系统

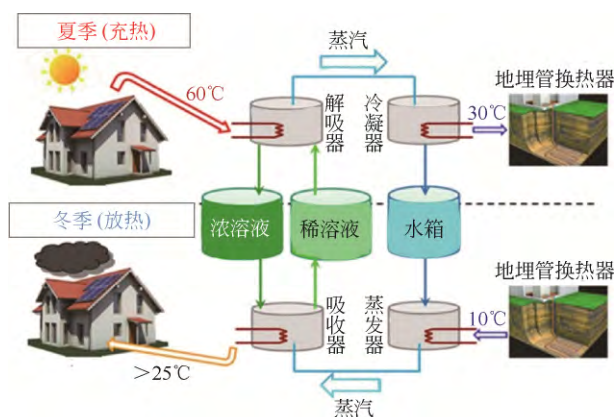
为了提高供热温度，同时降低发生热源的温度，瑞士国家联邦实验室（EMPA）提出了一个双级的闭式系统。双级系统的解吸热源温度可以从单级的 150℃ 降低到 95℃，从而可以使用平板太阳能集热器驱动系统，进而提高了集热器效率。然而，双级储能系统由于需要较多的溶液罐和换热设备，不仅增加了系统的复杂性，而且会使系统的储热效率降低。

N'TSOUKPOE 等<sup>[13]</sup>以 LiBr-H<sub>2</sub>O 为工质对设计并建造了一个可储存 28.8MJ 热量的系统用于建筑物的采暖，如图 2 所示。出口溶液的最大温度为 40℃，可满足冬天采暖的需求。

PERIER-MUZET 等<sup>[15]</sup>分别从能量分析和焓分析的角度考察了 LiBr-H<sub>2</sub>O 太阳能热存储系统的效率，并进行了模拟。充热温度低于 70℃ 以便于采用太阳能平板集热器，放热温度高于 30℃ 以满足建筑物采暖的需求。热效率和焓效率分别为 48.4% 和 15.0%，热能储存密度为 263MJ/m<sup>3</sup>。

## 2 化学吸附热储存

吸附热储存是利用吸附剂与吸附质在解吸/吸附

图2 LiBr-H<sub>2</sub>O 吸收式储热系统

过程中伴随有大量的热能吸收/释放进行能量的储存与释放的，主要包括以水为吸附质的水合盐体系和以氨为吸附质的氨络合物体系。

硫化钠（Na<sub>2</sub>S）的水合/脱水反应的可逆性和稳定性好，而且 Na<sub>2</sub>S 对水有很强的吸附能力。BOER 等将此体系用于冷热联供，产生的热量可达 7128 MJ/m<sup>3</sup>，制冷量为 4680 MJ/m<sup>3</sup> [17]。Na<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 的吸附热大，其储热能力是相变材料的 10 倍。虽然 Na<sub>2</sub>S 的价格便宜，但此材料具有腐蚀性，系统必须在高真空状态下运行，因此需要配备真空泵，故而系统的初期投资很高。为了维持期望的真空，真空泵需要间歇式运行。另外，这种材料可能释放出恶臭、有毒的硫化氢气体。上述的这些不利因素限制了 Na<sub>2</sub>S 在热化学吸附储热中的应用。

MgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 体系被认为是非常有应用前景的水合物储能体系，此体系的理论储热密度可达 2808 MJ/m<sup>3</sup>，且 MgSO<sub>4</sub> 无毒、无腐蚀性。VAN ESSEN 等 [18] 利用 DSC 和 TGA 技术对 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的水解进行了研究。研究表明，此体系不能释放出其所储存的全部热量，且此体系的化学反应动力学性能不佳。MgSO<sub>4</sub> 的水合过程进行得异常缓慢，这限制了此体系的大规模应用。为了解决这个问题，HONGOIS 等 [19] 采用浸渍法将 MgSO<sub>4</sub> 限制在沸石的多孔结构中，由于扩大了反应的比表面积，因而使反应更易进行。而且沸石本身兼具吸水的特性，由此而制备的复合储热材料的储热密度为 648 kJ/kg。此复合材料具有优良的热物理特性和循环稳定性，因而是非常有希望的化学吸附热储存材料。

针对以氨为吸附质的体系，上海交通大学在多年吸附式制冷的基础上对其储热特性进行了一系列研究。LI 等 [20] 以 MnCl<sub>2</sub>/EG-NH<sub>3</sub> 作为工质对实现冷热的复合储存，当蒸发温度为 0°C 时，冷热储存密

度分别为 600 kJ/kg 和 1498 kJ/kg。闫霆等 [21] 以 MnCl<sub>2</sub>-NaBr/NH<sub>3</sub> 为再吸附工质对研究了热化学再吸附的变温升温储热特性。当充热阶段输入温度为 128°C，在放热阶段将输出温度分别提升至 140°C 和 144°C 时，对应的储热效率分别为 0.21 和 0.11，对应的焓效率分别为 0.25 和 0.13，且温度品位提升幅度越大，储热效率越低。LI 等 [22] 发展了一种可用于储热的吸附热池（如图 3 所示）并将其用于太阳能的热利用，以工质对 SrCl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 进行了热能的短期储存、长期储存以及热变温特性的研究。当充热温度为 96°C，冷凝温度为 30°C；蒸发温度为 20°C，放热温度为 87°C，反应转化率均为 0.85 时，短期热储存的储热密度为 1607 kJ/kg。对于长期热储存，放热温度为 70°C 时的储热密度为 1318 kJ/kg。

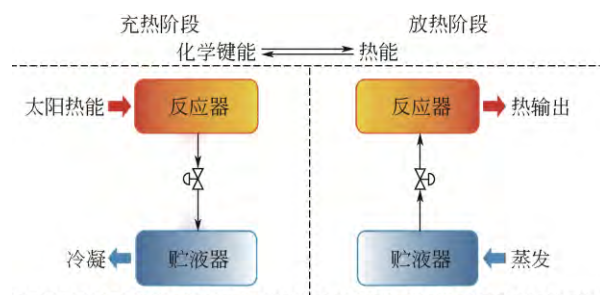


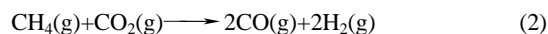
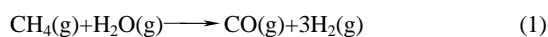
图3 热化学吸附热池的工作原理

### 3 化学反应热储存

化学反应热储存主要有 7 类，分别介绍如下。

#### 3.1 甲烷重整的化学储热体系

甲烷重整反应是强吸热反应 [23-27]，包括甲烷与水蒸气的重整反应 [式(1)] 和甲烷与二氧化碳的重整反应 [式(2)] 两类。甲烷重整反应具有的高吸热特性使得工业生产能耗很高，但此特性可被用于储存太阳能、核能以及工业的高温废热。



甲烷重整反应可以对温室气体进行循环利用，而且反应的热效应大，因此许多学者对此进行了大量的研究 [28-36]。甲烷重整反应的研究可追溯到 20 世纪 70 年代，早在 1975—1985 年间，德国率先将甲烷与水蒸气的重整反应用于储存核能，实现了核能的远距离输送。此吸热反应在 800°C 左右、有催化剂的条件下进行，可为用户提供 400~700°C 的热能。

#### 3.2 氨分解/合成的化学储热体系

图 4 为澳大利亚国立大学（ANU）利用可逆的

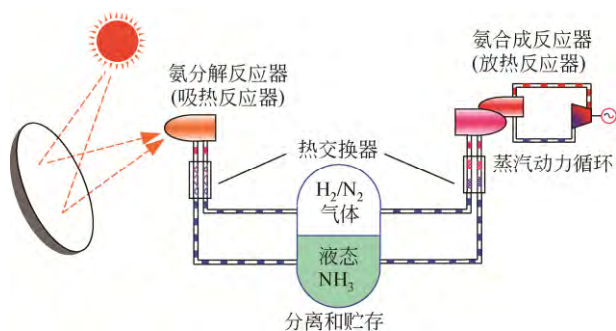


图4 氨化学储热系统

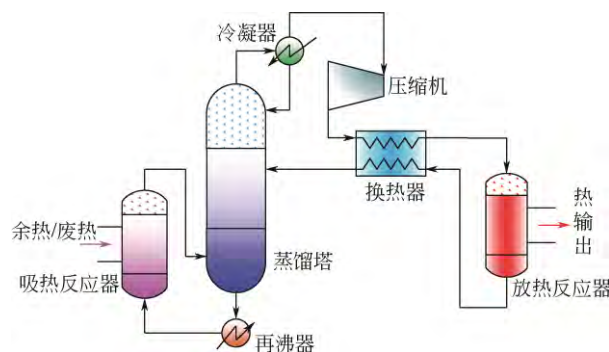
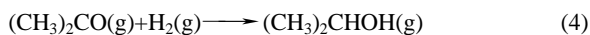
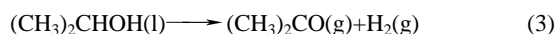


图5 异丙醇分解的化学储热系统

化学反应  $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  所建造的氨化学储热系统，以此实现了太阳热能的储存并将其与蒸汽动力循环相结合予以发电<sup>[37-50]</sup>。腔体吸收器由 20 根装有铁基催化剂的管道所组成，工作时反应器内压力为 20MPa，管壁表面温度为 750℃，反应平衡时氨容器内压力为 15MPa，温度为 593℃。采用 400 个单碟 400m<sup>2</sup> 的集热技术，用氨化学反应储热系统，投资 1.57 亿澳元建成一座全天候负荷为 10MW 的太阳能电站，日合成氨 1500t，热电转换效率为 18%，平均每千瓦时电价低于 0.24 澳元。此系统的主要优点是反应的可逆性好、无副反应、反应物为流体便于输送，加之合成氨工业已经相当完善，因而此热化学储热系统操作过程及很多部件的设计准则都可借鉴合成氨工业的现有规范。同时，催化剂便宜易得，系统相对简单、便于小型化，而且储热密度高。由于此反应体系生成气体，因此必须考虑气体的储存和系统的严密性以及材料的腐蚀等问题。此系统效率高、供热连续性强、结构紧凑，在太阳能中高温热利用中具有广阔的应用前景。

### 3.3 异丙醇分解/合成的化学储热体系

图 5 为异丙醇分解的化学储热系统，在有催化剂存在的条件下，异丙醇吸热分解的液气反应发生在 80~90℃，放热的合成反应发生在 150~210℃<sup>[51]</sup>，体系的反应方程如式(3)、式(4)所示。



KLINSODA 和 PIUMSOMBOON<sup>[52]</sup>的研究表明，当吸热反应和放热反应的转化率分别为 8.5% 和 11.6% 时，热传递流体温度可从 80℃ 升高至 136℃。系统的热效率和焓效率分别为 38% 和 27%。GUO 等<sup>[53-54]</sup>分析了此化学热泵的性能后得出，回流比和放热反应温度的升高会使热泵的性能下降，而氢与丙酮摩尔比的增加和反应器传热性能的增强则有利于此类化学热泵性能的改善。在此基础上运用遗传

算法对系统进行了多参数优化。优化后的放热量增加了约 66%，热效率和焓效率分别增加了 86% 和 61%，但性能的提升是以精馏装置体积的增大作为代价的。XU 等<sup>[55]</sup>采用超声波辅助异丙醇的脱氢过程。研究表明，与机械搅拌相比，当超声波功率大于 0.089W/mL 时，脱氢速率得到了明显的改善。超声波的采用使活化能降低，从而使反应动力学特性得以改善，并因此提高了系统的储热性能。

### 3.4 金属氢化物的化学储热体系

氢化镁具有储热密度大 (3060kJ/kg)、反应可逆性好、镁价格便宜等优点，特别适宜用作大规模化学储热系统的储热材料，是化学反应储热的研究热点之一<sup>[56]</sup>。BOGDANOVIĆ 等<sup>[57]</sup>基于氢化镁/镁储热系统建立了一个水蒸气发生器，其最大工作压力为 5MPa，最大的工作温度为 450℃。反应器中填充 14.5kg 镁粉，理论上当系统的最大热输出功率为 4kW 时，可将 7kg/h 的水加热产生 410℃，40bar (1bar=10<sup>5</sup>Pa) 的水蒸气。

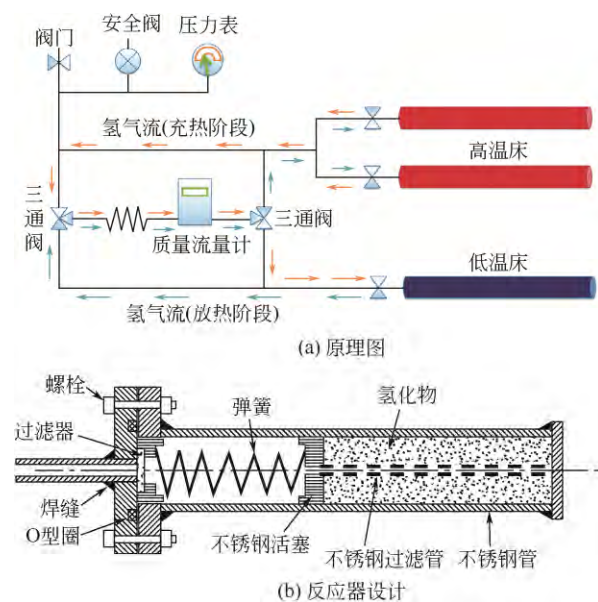
FANG 等<sup>[58]</sup>采用  $\text{MgH}_2$  和  $\text{TiV}_{0.62}\text{Mn}_{1.5}$  构建了金属氢化物热池，如图 6 所示。 $\text{MgH}_2$  作为高温氢化物填充于高温床， $\text{TiV}_{0.62}\text{Mn}_{1.5}$  则填充于低温床。充热阶段，在有催化剂存在的情况下  $\text{MgH}_2$  在 390℃ 脱氢，由此产生 15bar 的系统压力。 $\text{TiV}_{0.62}\text{Mn}_{1.5}$  在 25℃ 的室温下发生加氢作用。放热阶段， $\text{TiMnV}$  的氢化物从周围环境中吸热发生分解并因此产生制冷效果 (Cold Bed)。在 8~10bar 的系统压力下，由于 Mg 的氢化放出热量。

在 500℃ 附近， $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  是极具潜力的化学反应热储存材料<sup>[59]</sup>。 $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  的体积储热密度比  $\text{MgH}_2$  高，采用合适的催化剂可使  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  的分解温度较  $\text{MgH}_2$  有所下降。

### 3.5 碳酸盐分解/合成的化学储热体系

碳酸盐体系具有高的反应焓和化学稳定性，此体系需要解决  $\text{CO}_2$  的储存问题，对此有以下 3 种办



图6  $\text{MgH}_2\text{-TiV}_{0.62}\text{Mn}_{1.5}$  金属氢化物热池原型机

法<sup>[60-61]</sup>: ①将  $\text{CO}_2$  压缩进行储存; ②采用另一种金属氧化物, 使其与产生的  $\text{CO}_2$  进行碳酸化以达到存储  $\text{CO}_2$  的目的; ③采用合适的吸附剂, 对  $\text{CO}_2$  进行吸附储存。后面两种方式的优点在于无需压缩功, 设计、运行简单, 且成本低。KATO 等<sup>[62]</sup>研究了  $\text{PbCO}_3$  化学热泵系统, 并将前两种方式分别称为化学热泵的机械驱动和热驱动模式, 如图 7 所示。在充热阶段,  $\text{CaCO}_3$  在  $900^\circ\text{C}$  下分解; 放热阶段中, 当系统压力为  $4.0\text{atm}$  ( $1\text{atm}=1.01325\times 10^5\text{Pa}$ ) 时,

经由  $\text{CaO}$  与  $\text{CO}_2$  的合成 (碳酸化作用) 可以产生  $998^\circ\text{C}$  的热输出, 储热密度为  $800\sim 900\text{kJ/kg}$ <sup>[63]</sup>。通过控制  $\text{PbCO}_3$  分解生成的  $\text{CO}_2$  气体的量以控制系统压力, 进而实现对输出温度的有效调控。

KYAW 等<sup>[60]</sup>的研究表明, 对于前两种方式而言, 方式②构建的系统更具有优势。方式③构建的系统的热效率则受吸附剂吸附能力的影响非常大。

### 3.6 金属氧化物分解/合成的化学储热体系

FORSTER<sup>[64]</sup>对  $\text{SnO}_x/\text{Sn}$  体系用于太阳能热储存进行了研究。在  $0.1\text{MPa}$  无任何还原物质存在的条件下, 直接进行  $\text{SnO}_x$  分解其温度超过  $1727^\circ\text{C}$ 。在有  $\text{CH}_4$  或  $\text{C}$  存在的情况下,  $\text{SnO}_x$  的分解温度则会低于  $977^\circ\text{C}$ 。此外, 利用  $\text{Sn}$ 、 $\text{SnO}$  加水制氢, 此类反应发生在  $227\sim 477^\circ\text{C}$ 。

将  $\text{BaO}_2/\text{BaO}$  的氧化还原反应 ( $2\text{BaO}_2 \rightleftharpoons 2\text{BaO} + \text{O}_2$ ) 应用于化学热储存可追溯至 20 世纪 70 年代后期。CARRILLO 等<sup>[65]</sup>重新调查了其应用于太阳能热储存的可行性, 图 8 所示为  $\text{BaO}_2/\text{BaO}$  氧化还原热化学储热体系的原理图。研究表明, 此体系表现出较好的稳定性, 多次循环没有发生反应失活的现象。经测试, 氧化和还原反应的焓值分别为  $387.9\text{kJ/kg}$  和  $390\text{kJ/kg}$ 。对其放热特性进行研究发现, 当温度  $T \leq 450^\circ\text{C}$  时,  $\text{BaO}$  的氧化反应遵从零级反应动力学特性, 氧化反应的活化能为  $(96.2 \pm 5)\text{kJ/mol}$ 。

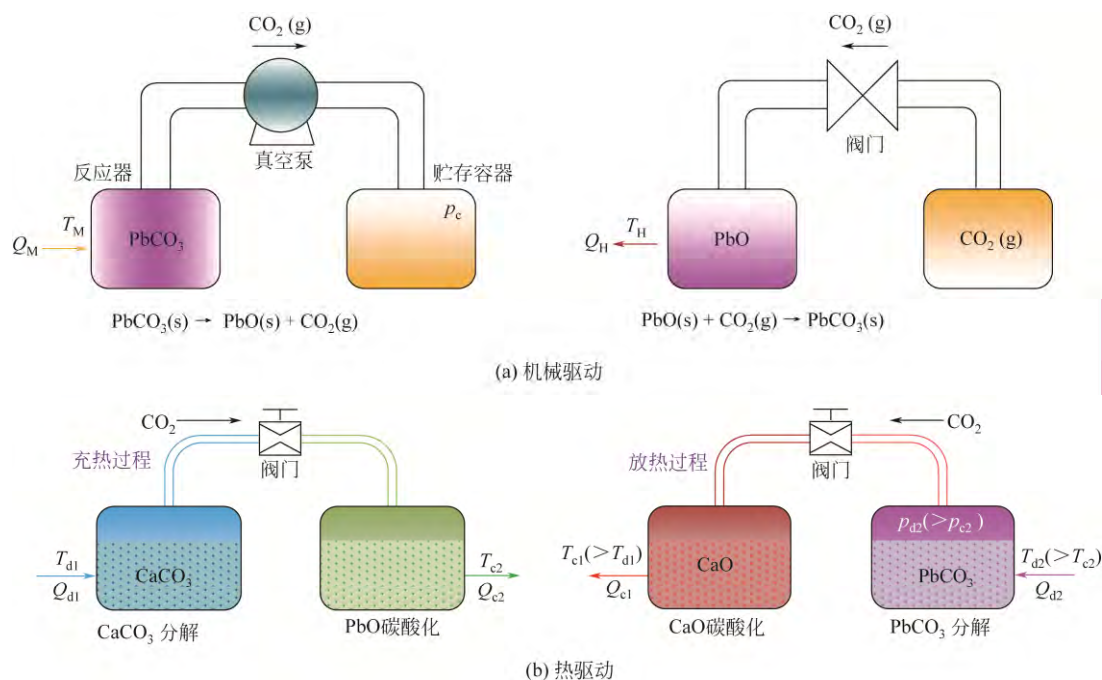
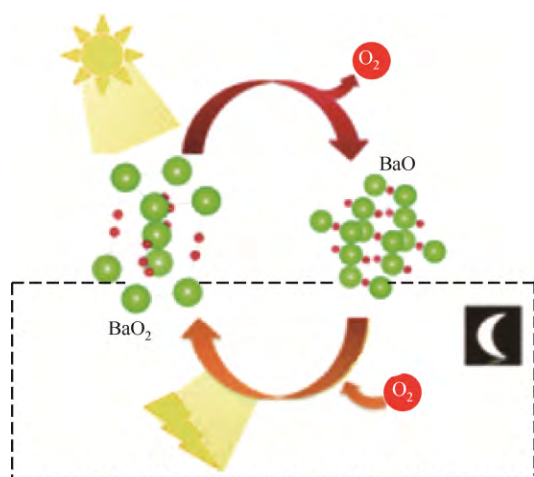


图7 碳酸盐化学热泵系统

图 8 BaO<sub>2</sub>/BaO 氧化还原的热化学储热体系

利用金属氧化物直接分解进行热储存，由于其温度太高而不便于实际应用<sup>[66]</sup>。在 900~1000℃ 的温度范围内，仅有极少数金属氧化物可采用聚光集热器实现太阳能的高温利用。BLOCK 等<sup>[67]</sup>调查了钴、铁氧化物的二元系统。钴氧化物反应体系 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO 具有较高的反应焓和相对较低的反应温度，然而价格昂贵并被怀疑可致癌。而铁氧化物反应体系 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 不仅具有价格便宜，无毒，并且亦拥有较高的反应焓。铁氧化物反应体系 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的转化温度为 1392℃，反应焓为 599 kJ/kg，此温度太高不适合太阳能聚光集热器的应用。铁掺杂的钴氧化物二元体系与纯的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO 体系具有相似的转化温度，10% 的铁氧化物含量的二元体系不仅有较大的反应焓，因而具有大的热能储存能力，而且有很好的循环稳定性。

CARRILLO 等<sup>[68-69]</sup>对 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的热化学储热体系进行了研究。还原反应的焓为 160~170 kJ/kg，比 FRITSCH 和 NAVROTSKY<sup>[70]</sup>所报道的 202 kJ/kg Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数值约低 15%。随着 Fe 含量的增加反应滞后圈变窄，将低成本且无毒副作用的 Fe 加入 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不仅可以加强氧化反应的速率，而且可使循环的稳定性得以提高<sup>[69]</sup>。20% Fe 含量时的综合效果最好，其氧化反应和还原反应的焓分别为 203 kJ/kg 和 219 kJ/kg，反应焓最大，因此拥有最大的储热密度。

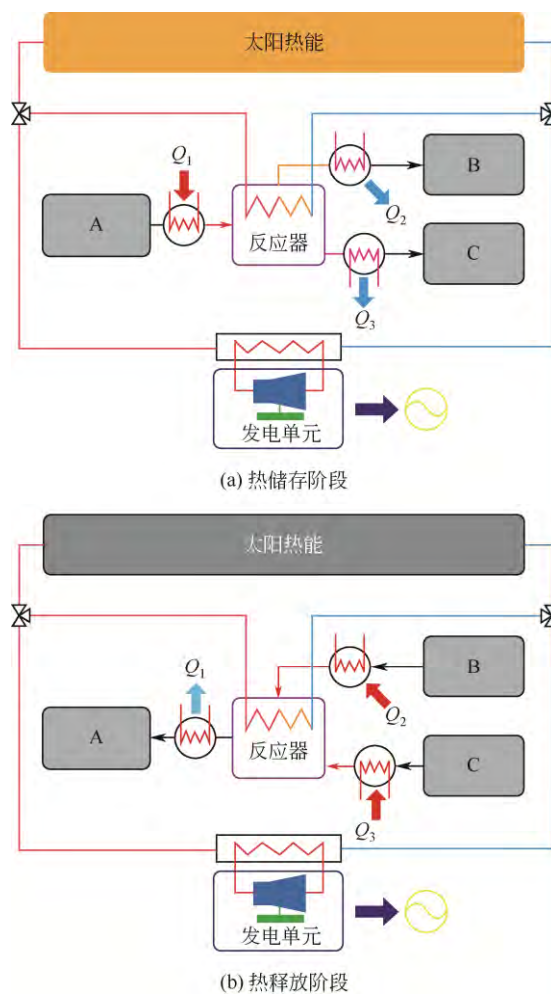
### 3.7 氢氧化物分解/合成的化学储热体系

关于氢氧化物的化学反应储热研究主要集中于 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 Mg(OH)<sub>2</sub>。

FUJIMOTO 等<sup>[71]</sup>对 Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO 体系化学热泵进行了研究，系统有两个子系统所组成，可以不间断地实现冷热联供。Ca(OH)<sub>2</sub> 受热分解，产生的

水蒸气在 20℃ 下被冷凝；水在 17℃ 蒸发制冷，同时合成反应产生的水合热用于给热用户供应 80℃ 的热水。研究表明，供热的能量效率为 61.6%，焓效率为 58.7%；制冷的能量效率为 12.7%，焓效率为 4.5%。PARDO 等<sup>[72]</sup>在流化床反应器中通过试验研究了 Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO 体系的储热性能。采用热化学热储存系统的集中式太阳能热电站的工艺流程，如图 9 所示。试验中采用了 1.93 kg Ca(OH)<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物 [30% Ca(OH)<sub>2</sub> + 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]，加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的目的是为了使 4 μm 的 Ca(OH)<sub>2</sub> 粉末易于实现流态化。进行了 50 次循环，试验测得的平均能量密度为 216 MJ/m<sup>3</sup> Ca(OH)<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物，以 Ca(OH)<sub>2</sub> 体相计则为 561.6 MJ/m<sup>3</sup>。

Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO 体系主要用于中温余热/废热的储存，Mg(OH)<sub>2</sub> 的分解温度约为 250℃。反应界面上水的存在将会极大地迟滞分解反应的进行，采用多孔材料将反应物限制在孔内，可以避免材料颗粒

图 9 采用 Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO 热化学储热体系的集中式太阳能热电站的工艺流程



的团聚,因而可以改善脱水反应的动力学特性。MASTRONARDO 等<sup>[73]</sup>采用沉积-沉淀法利用膨胀石墨与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  制备了复合材料。 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$  化学热泵循环的原理,如图 10 所示。新合成方法的采用使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  纳米粒子更均匀地分布在膨胀石墨结构中,因而提高了整个系统的效率。同时,可以对外界的热负荷需求进行快速的响应,大约 10 min 即可释放出存储的大部分热量,最大的储热密度为 1200 kJ/kg  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

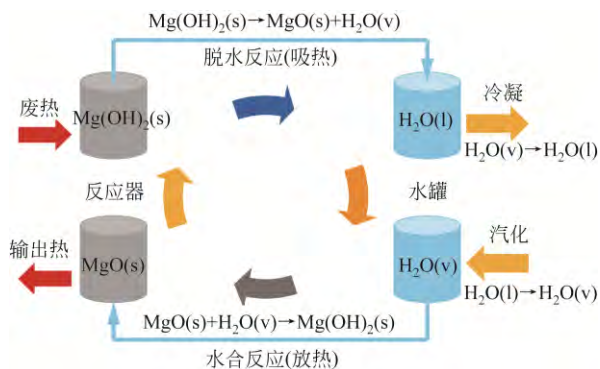


图 10  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$  化学热泵循环的原理图

ZAMENGO 等<sup>[74]</sup>制备了膨胀石墨与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  复合材料,过程进行 10min 和 30min 后,单位质量复合材料的储热密度分别为 143kJ/kg 和 553kJ/kg 复合材料,是纯的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  材料的 7.7 和 13 倍。

KIM 等<sup>[75]</sup>将膨胀石墨 EG 与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  相混合,同时在混合物中加了少量的  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  的加入强化了  $\text{MgO}$  的水合作用。混合物的反应动力学特性优于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,当水合温度为 110~200℃时,储热密度介于 95.7~399.4kJ/kg 之间。KIM 等<sup>[76]</sup>进一步对混合物中  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的摩尔比进行了优化。当  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在 EG 和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  混合物中的质量分数为 0.8 时,试验表明最优的摩尔比为 0.1。单纯的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水合温度为 110℃时,单位质量  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的输出功率为 233.3W/kg,而复合材料则达到了 324.9W/kg。同时,单纯的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和优化后的复合材料的储热密度分别为 357.9kJ/kg 和 466.5kJ/kg。优化后的复合材料比单纯采用  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  相比,表现出更好的储热性能。

MYAGMARJAV 等<sup>[77]</sup>将 LiBr 引入到膨胀石墨与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的复合材料中形成了  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{膨胀石墨}/\text{LiBr}$  的三元体系。LiBr 的引入不仅使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在膨胀石墨中的分布更加均匀,而且使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和膨胀石墨能更好地结合在一起,同时使得脱水和

水合反应的活化能有所降低。复合材料脱水反应的活化能为 113.6kJ/mol,与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  相比下降了 15%;复合材料水合反应活化能由单纯  $\text{MgO}$  水合反应时的 89.1kJ/mol 降低至 61.2kJ/mol。复合材料具有更高的反应速率。在水合温度为 110℃时,复合材料的储热密度为 1405.3kJ/kg,与单纯采用  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的 965.5kJ/kg 相比有大幅的提升。

SHKATULOV 等<sup>[78]</sup>采用膨胀蛭石合成了一种新的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  复合材料,并利用 TGA 和 DSC 技术研究了材料的特性。研究表明,相对于块状材料, $\text{Mg}(\text{OH})_2$  蛭石复合材料的分解温度下降了 50℃。复合材料中  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的质量百分比为 67.4%时,最大的储热密度为 540 kJ/kg 复合材料。

KATO 等<sup>[79]</sup>利用沉淀法在原子水平上合成了一种新的化学储热材料  $\text{Mg}_a\text{Ni}_{1-a}(\text{OH})_2$ ,并且研究了  $\text{Mg}_a\text{Ni}_{1-a}(\text{OH})_2$  和经由  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  物理混合而成的混合材料的分解行为。由于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  各自独立的分解反应发生的温度不同,混合材料的脱水反应由两步组成,而  $\text{Mg}_a\text{Ni}_{1-a}(\text{OH})_2$  的脱水反应仅需一步即可完成,如图 11 所示。在 280℃下,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  发生微量的脱水反应,仅有少量  $\text{MgO}$  产生;而  $\text{Mg}_a\text{Ni}_{1-a}(\text{OH})_2$  的脱水效果很好,产生混合的金属氧化物。在 200~300℃的温度区间,  $\text{Mg}_a\text{Ni}_{1-a}(\text{OH})_2$  的分解反应可以发生,因而可以用于储存 200~300℃的余热/废热;而在此温度区间  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不能发生分解,也就无法用于存储 200~300℃的热能。在分解温度为 280℃,合成时温度为 110℃,压力为 58kPa 的条件下,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$  的储热密度为 165kJ/kg。

## 4 结语

化学储热技术储热密度高,有利于能量的长期

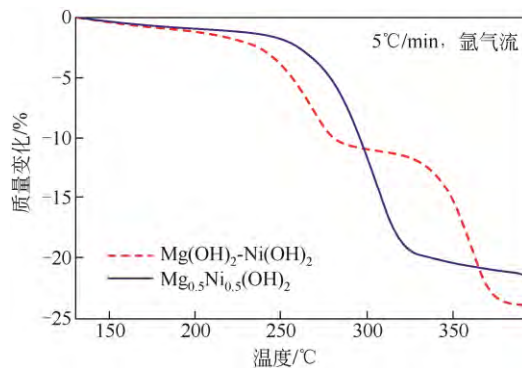


图 11  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$  与  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Mg}(\text{OH})_2$  混合物的脱水过程

储存,可供选择的储热材料或者可逆化学反应较多,适用温区广,因此在工业余热/废热的利用、太阳能热储存以及化学热泵等方面具有极大的应用价值。但由于需要将相应的化学物质隔离,因而系统复杂、体积大,投资较高,整体效率仍较低。反应过程复杂,有些反应的动力学特性尚不完全清楚,而且些许反应需要催化剂,有一定的安全性要求,目前仍处于小规模的研究和尝试阶段。化学储热是一门多学科交叉的综合技术,如果能很好地解决上述问题,其应用前景将是非常广阔的。为了推进化学储热技术的规模化应用,真正实现从单纯的理论研究到工程实际应用,未来的研究方向应主要集中在以下几个方面。

(1) 选择合适的储能体系,在完善储热材料的制备以及合成的基础上,从系统整体出发研究其反应机理及其动力学特性。

(2) 针对多孔载体复合的传热传质进行理论研究以及动态建模,优化反应器结构,以获得较高的系统综合性能。

(3) 根据充热温度(热源温度)、放热温度以及应用要求,兼顾系统的可靠性和经济性,合理设计化学储热系统。

(4) 展开化学储热系统循环的动态特性研究,并对其进行建模。

(5) 发展并完善热化学储热系统能量转换的理论和评价方法。

### 参考文献

- [1] YAN T, WANG R Z, LI T X, et al. A review of promising candidate reactions for chemical heat storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 13-31.
- [2] TANAKA T, SAKUTA K, KAMIMOTO M, et al. Solar thermal energy storage using heat of dilution: analysis of heat generation in multistage mixing column[J]. *Energy Conversion*, 1978, 18(2): 57-65.
- [3] WYMAN C, CASTLE J, KREITH F. A review of collector and energy storage technology for intermediate temperature applications[J]. *Solar Energy*, 1980, 24(6): 517-540.
- [4] MEZZINA A. The US chemical heat pump program—an overview[J]. *International Journal of Ambient Energy*, 1982, 3(3): 137-140.
- [5] GRÄNFORS A, NILSSON B, JERNQVIST Å, et al. Dynamic simulation of an absorption heat transformer incorporated with an evaporation plant[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 1997, 21: S715-S720.
- [6] STEPHAN K, SCHMITT M, HEBECKER D, et al. Dynamics of a heat transformer working with the mixture NaOH-H<sub>2</sub>O[J]. *International Journal of Refrigeration*, 1997, 20(7): 483-495.
- [7] WEBER R, DORER V. Long-term heat storage with NaOH[J]. *Vacuum*, 2008, 82(7): 708-716.
- [8] FUMEY B, WEBER R, GANTENBEIN P, et al. Experience on the development of a thermo-chemical storage system based on aqueous sodium hydroxide[J]. *Energy Procedia*, 2014, 57: 2370-2379.
- [9] FUMEY B, WEBER R, GANTENBEIN P, et al. Operation results of a closed sorption heat storage prototype[J]. *Energy Procedia*, 2015, 73: 324-330.
- [10] 杨启超, 张晓灵, 王馨, 等. 吸收式化学蓄能的研究综述[J]. *科学通报*, 2011, 56(9): 669-678.  
YANG Q C, ZHANG X L, WANG X, et al. Review on absorption thermal energy storage technologies[J]. *Chinese Science Bulletin (Chinese Version)*, 2011, 56(9): 669-678.
- [11] PARHAM K, KHAMOOSHI M, TEMATIO DBK, et al. Absorption heat transformers: a comprehensive review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 34: 430-452.
- [12] RIVERA W, BEST R, CARDOSO MJ, et al. A review of absorption heat transformers[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 91: 654-670.
- [13] N'TSOUKPOE K E, LE PIERRÈS N, LUO L. Experimentation of a LiBr-H<sub>2</sub>O absorption process for long-term solar thermal storage: prototype design and first results[J]. *Energy*, 2013, 53: 179-198.
- [14] N'TSOUKPOE K E, PERIER-MUZET M, LE PIERRÈS N, et al. Thermodynamic study of a LiBr-H<sub>2</sub>O absorption process for solar heat storage with crystallisation of the solution[J]. *Solar Energy*, 2014, 104: 2-15.
- [15] PERIER-MUZET M, LE PIERRÈS N. Modeling and analysis of energetic and exergetic efficiencies of a LiBr/H<sub>2</sub>O absorption heat storage system for solar space heating in buildings[J]. *Energy Efficiency*, 2016, 9(2): 281-299.
- [16] N'TSOUKPOE KE, LE PIERRÈS N, LUO L. Numerical dynamic simulation and analysis of a lithium bromide/water long-term solar heat storage system[J]. *Energy*, 2012, 37(1): 346-358.
- [17] HOU Y, VIDU R, STROEVE P. Solar energy storage methods[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(15): 8954-8964.
- [18] VAN ESSEN V M, BAKKER M, SCHUITEMA R, et al. Materials for thermochemical storage: characterization of magnesium sulfate [C]/EUROSUN: 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings. Lisbon, Portugal: Energy Research Centre of the Netherlands, 2009.
- [19] HONGOIS S, KUZNIK F, STEVENS P, et al. Development and characterisation of a new MgSO<sub>4</sub> zeolite composite for long-term thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(7): 1831-1837.
- [20] LI T X, XU J X, YAN T, et al. Development of sorption thermal battery for low-grade waste heat recovery and combined cold and heat energy storage[J]. *Energy*, 2016, 107: 347-359.
- [21] 闫霆, 李卉, 马良, 等. 基于热化学再吸附变温原理的低品位热能升温储能特性[J]. *上海交通大学学报*, 2013(11): 1717-1722.  
YAN T, LI H, MA L, et al. Integrated energy storage and energy upgrade of low-grade thermal energy based on thermochemical resorption heat transformer[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2013(11): 1717-1722.
- [22] LI T X, WANG R Z, YAN T. Solid-gas thermochemical sorption thermal battery for solar cooling and heating energy storage and heat transformer[J]. *Energy*, 2015, 84: 745-758.



- [23] HATAMACHI T, KODAMA T, ISOBE Y. Carbonate composite catalyst with high-temperature thermal storage for use in solar tubular reformers[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2004, 127(3): 396-400.
- [24] CHANG J-S, PARK S-E, CHON H. Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 145(1): 111-124.
- [25] GOKON N, INUTA S-I, YAMASHITA S, et al. Double-walled reformer tubes using high-temperature thermal storage of molten-salt/MgO composite for solar cavity-type reformer[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(17): 7143-7154.
- [26] BERMAN A, KARN RK, EPSTEIN M. A new catalyst system for high-temperature solar reforming of methane[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(2): 455-462.
- [27] KODAMA T, ISOBE Y, KONDOH Y, et al. Ni/ceramic/ molten-salt composite catalyst with high-temperature thermal storage for use in solar reforming processes[J]. *Energy*, 2004, 29(5/6): 895-903.
- [28] ANIKEEV V I, BOBRIN A S, ORTNER J, et al. Catalytic thermochemical reactor/receiver for solar reforming of natural gas: design and performance[J]. *Solar Energy*, 1998, 63(2): 97-104.
- [29] GOKON N, OSAWA Y, NAKAZAWA D, et al. Kinetics of CO<sub>2</sub> reforming of methane by catalytically activated metallic foam absorber for solar receiver-reactors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(4): 1787-1800.
- [30] GOKON N, YAMAWAKI Y, NAKAZAWA D, et al. Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mg-O catalyzed SiC foam absorbers for high temperature solar reforming of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(14): 7441-7453.
- [31] GOKON N, YAMAWAKI Y, NAKAZAWA D, et al. Kinetics of methane reforming over Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed metallic foam at 650—900°C for solar receiver-absorbers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(1): 203-215.
- [32] XU Z, ZHEN M, BI Y, ZHEN K. Catalytic properties of Ni modified hexaaluminates LaNi<sub>3</sub>Al<sub>12- $\gamma$</sub> O<sub>19- $\delta$</sub>  for CO<sub>2</sub> reforming of methane to synthesis gas[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 198(1/2): 267-273.
- [33] EDWARDS J H, DO K T, MAITRA A M, et al. The use of solar-based CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> reforming for reducing greenhouse gas emissions during the generation of electricity and process heat[J]. *Energy Conversion and Management*, 1996, 37(6): 1339-1344.
- [34] KODAMA T, KIYAMA A, SHIMIZU K I. Catalytically activated metal foam absorber for light-to-chemical energy conversion via solar reforming of Methane[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(1): 13-17.
- [35] KODAMA T, KOYANAGI T, SHIMIZU T, et al. CO<sub>2</sub> reforming of methane in a molten carbonate salt bath for use in solar thermochemical processes[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(1): 60-65.
- [36] WÖRNER A, TAMME R. CO<sub>2</sub> reforming of methane in a solar driven volumetric receiver-reactor[J]. *Catalysis Today*, 1998, 46(2/3): 165-174.
- [37] CARDEN P O. Energy coradiation using the reversible ammonia reaction[J]. *Solar Energy*, 1977, 19(4): 365-378.
- [38] WILLIAMS O M. Design and cost analysis for an ammonia-based solar thermochemical cavity absorber[J]. *Solar Energy*, 1980, 24(3): 255-263.
- [39] WILLIAMS O M. Ammonia thermochemical energy transport in a distributed collector solar thermal power plant[J]. *Solar Energy*, 1981, 27(3): 205-214.
- [40] LOVEGROVE K, LUZZI A. Endothermic reactors for an ammonia based thermochemical solar energy storage and transport system[J]. *Solar Energy*, 1996, 56(4): 361-371.
- [41] LOVEGROVE K. High pressure ammonia dissociation experiments for solar energy transport and storage[J]. *International Journal of Energy Research*, 1996, 20(11): 965-978.
- [42] LUZZI A, LOVEGROVE K. A solar thermochemical power plant using ammonia as an attractive option for greenhouse-gas abatement[J]. *Energy*, 1997, 22(2): 317-325.
- [43] KREETZ H, LOVEGROVE K. Theoretical analysis and experimental results of a 1 kW<sub>chem</sub> ammonia synthesis reactor for a solar thermochemical energy storage system[J]. *Solar Energy*, 1999, 67(4/5/6): 287-296.
- [44] LOVEGROVE K, LUZZI A, KREETZ H. A solar-driven ammonia-based thermochemical energy storage system[J]. *Solar Energy*, 1999, 67(4/5/6): 309-316.
- [45] LUZZI A, LOVEGROVE K, FILIPPI E, et al. Techno-economic analysis of a 10 MWe solar thermal power plant using ammonia-based thermochemical energy storage[J]. *Solar Energy*, 1999, 66(2): 91-101.
- [46] LOVEGROVE K, LUZZI A, MCCANN M, et al. Exergy analysis of ammonia-based solar thermochemical power systems[J]. *Solar Energy*, 1999, 66(2): 103-115.
- [47] KREETZ H, LOVEGROVE K, LUZZI A. Maximizing thermal power output of an ammonia synthesis reactor for a solar thermochemical energy storage system[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2000, 123(2): 75-82.
- [48] KREETZ H, LOVEGROVE K. Exergy analysis of an ammonia synthesis reactor in a solar thermochemical power system[J]. *Solar Energy*, 2002, 73(3): 187-194.
- [49] LOVEGROVE K, LUZZI A, SOLDIANI I, et al. Developing ammonia based thermochemical energy storage for dish power plants[J]. *Solar Energy*, 2004, 76(1/2/3): 331-337.
- [50] DUNN R, LOVEGROVE K, BURGESS G. A review of ammonia-based thermochemical energy storage for concentrating solar power[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2012, 100(2): 391-400.
- [51] KITIKIATSOPHON W, PIUMSOMBOON P. Dynamic simulation and control of an isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump[J]. *Science Asia*, 2004, 30: 135-147.
- [52] KLINSODA I, PIUMSOMBOON P. Isopropanol-acetone- hydrogen chemical heat pump: a demonstration unit[J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(4): 1200-1207.
- [53] GUO J, HUAI X, LI X, et al. Performance analysis of isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump[J]. *Applied Energy*, 2012, 93: 261-267.
- [54] GUO J, HUAI X, XU M. Study on isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump of storage type[J]. *Solar Energy*, 2014, 110: 684-690.
- [55] XU M, XIN F, LI X, et al. Ultrasound promoted catalytic liquid-phase dehydrogenation of isopropanol for isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 23: 66-74.
- [56] FELDERHOFF M, BOGDANOVIC B. High temperature metal hydrides as heat storage materials for solar and related applications[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10(1): 325-344.

- [57] BOGDANOVIĆ B, RITTER A, SPLIETHOFF B, et al. A process steam generator based on the high temperature magnesium hydride/magnesium heat storage system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995, 20(10): 811-822.
- [58] FANG Z Z, ZHOU C, FAN P, et al. Metal hydrides based high energy density thermal battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 645(s1): S184-S189.
- [59] BOGDANOVIĆ B, REISER A, SCHLICHTE K, et al. Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential for thermochemical thermal energy storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 345(1/2): 77-89.
- [60] KYAW K, MATSUDA H, HASATANI M. Applicability of carbonation/decarbonation reactions to high-temperature thermal energy storage and temperature upgrading[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1996, 29(1): 119-125.
- [61] KYAW K, SHIBATA T, WATANABE F, et al. Applicability of zeolite for CO<sub>2</sub> storage in a CaO-CO<sub>2</sub> high temperature energy storage system[J]. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38(10): 1025-1033.
- [62] KATO Y, WATANABE Y, YOSHIZAWA Y. Application of inorganic oxide/carbon dioxide reaction system to a chemical heat pump [C] // IECEC 96: Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. Washington, United States, 1996: 763-768. DOI: 10.1109/IECEC.1996.553793.
- [63] KATO Y, YAMADA M, KANIE T, et al. Calcium oxide/carbon dioxide reactivity in a packed bed reactor of a chemical heat pump for high-temperature gas reactors[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2001, 210(1/2/3): 1-8.
- [64] FORSTER M. Theoretical investigation of the system SnO<sub>x</sub>/Sn for the thermochemical storage of solar energy[J]. *Energy*, 2004, 29(5/6): 789-799.
- [65] CARRILLO A J, SASTRE D, SERRANO D P, et al. Revisiting the BaO<sub>2</sub>/BaO redox cycle for solar thermochemical energy storage[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(11): 8039-8048.
- [66] ABU-HAMED T, KARNI J, EPSTEIN M. The use of boron for thermochemical storage and distribution of solar energy[J]. *Solar Energy*, 2007, 81(1): 93-101.
- [67] BLOCK T, KNOBLAUCH N, SCHMÜCKER M. The cobalt-oxide/iron-oxide binary system for use as high temperature thermochemical energy storage material[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 577: 25-32.
- [68] CARRILLO A J, SERRANO D P, PIZARRO P, et al. Thermochemical heat storage based on the Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> redox couple: influence of the initial particle size on the morphological evolution and cyclability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(45): 19435-19443.
- [69] CARRILLO A J, SERRANO D P, PIZARRO P, et al. Improving the thermochemical energy storage performance of the Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> redox couple by the incorporation of iron[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(11): 1947-1954.
- [70] FRITSCH S, NAVROTSKY A. Thermodynamic properties of manganese oxides[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(7): 1761-1768.
- [71] FUJIMOTO S, BILGEN E, OGURA H. Dynamic simulation of CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> chemical heat pump systems[J]. *Exergy (An International Journal)*, 2002, 2(1): 6-14.
- [72] PARDO P, ANXIONNAZ-MINVIELLE Z, ROUGÉ S, et al. Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage[J]. *Solar Energy*, 2014, 107: 605-616.
- [73] MASTRONARDO E, BONACCORSI L, KATO Y, et al. Efficiency improvement of heat storage materials for MgO/H<sub>2</sub>O/Mg(OH)<sub>2</sub> chemical heat pumps[J]. *Applied Energy*, 2016, 162: 31-39.
- [74] ZAMENGO M, RYU J, KATO Y. Magnesium hydroxide- expanded graphite composite pellets for a packed bed reactor chemical heat pump[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 61(2): 853-858.
- [75] KIM S T, RYU J, KATO Y. Reactivity enhancement of chemical materials used in packed bed reactor of chemical heat pump[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2011, 53(7): 1027-1033.
- [76] KIM S T, RYU J, KATO Y. The optimization of mixing ratio of expanded graphite mixed chemical heat storage material for magnesium oxide/water chemical heat pump[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 66(1/2): 274-281.
- [77] MYAGMARJAV O, RYU J, KATO Y. Lithium bromide-mediated reaction performance enhancement of a chemical heat-storage material for magnesium oxide/water chemical heat pumps[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 63(1): 170-176.
- [78] SHKATULOV A, RYU J, KATO Y, et al. Composite material “Mg(OH)<sub>2</sub>/vermiculite”: a promising new candidate for storage of middle temperature heat[J]. *Energy*, 2012, 44(1): 1028-1034.
- [79] KATO Y, TAKAHASHI R, SEKIGUCHI T, et al. Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2009, 32(4): 661-666.