# Accounts of Materials & Surface Research

# Organic Phase Change Material (OPCM) Gel as Latent Heat Storage Materials

Kei Suzuki and Toshio Sakai\*

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University 4-17-1 Wakasato Nagano 380-8553, Japan tsakai@shinshu-u.ac.jp

We report here on the potential of organic phase change material (OPCM) gel as latent heat storage materials. The OPCM (Hexadecane and Methyl laurate used in this work) gel was prepared through the gelation of OPCM using an organic gelator (*N*-Lauroyl-*L*-glutamic acid di-*n*-butylamide; LGBA, and *N*-2-Ethylhexanoyl-*L*-glutamic acid di-*n*-butylamide; EGBA, used in this work). We found that the phase transition temperature between solid and liquid of OPCM in gel was same with OPCM alone. Furthermore, the heat storage capability of OPCM gel was higher than that of OPCM alone. Thermal stability of EGBA-OPCM gel was higher than that of

LGBA-OPCM gel, that is, the liquid OPCM was leaked from LGBA-OPCM gel after cooling and heating processes. This is most likely due to the lower density of 3D



network composed of fiber-like assemblies of LGBA than EGBA formed in OPCM. In order to increase the thermal stability of LGBA-OPCM gel, the surfactants were added into LGBA-OPCM gel. The surfactants are expected to form the reverse worm-like micelles in OPCM. So, the formation of both reverse worm-like micelles of surfactants and fiber-like assemblies of organic gelator in OPCM should increase the density of 3D network formed in OPCM. Indeed, the leaking of liquid OPCM from OPCM gel after cooling and heating processes was prevented with the addition of surfactants to the LGBA-OPCM gel.

**Keyword:** Latent heat storage material; Organic phase-change material (OPCM); Organic gelator Organogel; Thermal stability

**Kei Suzuki** is a research staff at Nippon Soda Co., Ltd., who received his Master degree from Shinshu University in 2017. His master thesis focuses on the development of latent heat storage materials using organic phase change material (OPCM) gel.

**Toshio Sakai** is an associate professor at Shinshu University, who received his Ph.D. degree from Tokyo University of Science in 2002 and worked as an intern and a research staff at Genesis Research Institute, Inc. (2000~2003), a postdoctoral research associate at University at Buffalo, The State University of New York (2003-2006), a project researcher at Tokyo University of Science (2006-2007) and a tenure track assistant professor at Shinshu University (2007-2012). Sakai's research aims to evaluate the essential feature of colloidal system such as liquid particles (emulsions), gas particles (bubbles) and solid particles dispersed in liquid media.



## 有機系相転移材料(OPCM)ゲル潜熱蓄熱材

### 鈴木慧·酒井俊郎 信州大学工学部物質化学科

#### 1. はじめに

現在、世界文化遺産登録が進められている 青森県の縄文遺跡群、その中の三内丸山遺 跡は、今から約 5000 年前に栄えた日本最大 級の縄文時代集落跡である。しかし、その集 落は約 4200 年前に消滅した。その理由は、 突然の 2°C の寒冷化により、クリなどの陸上の 食料生産が激減したためであると考えられて いる<sup>1)</sup>。これは、現代においても同様であり、 気温が約2℃上昇すると動植物の生育に大 きな影響を与えることが予想されている。 すなわち、人間が快適な社会を安定的かつ 持続的に維持するためには、食料を安定的 かつ持続的に供給することが必要である。そ のためにも、動植物の生育温度や食料の貯 蔵温度の適切な管理が重要である<sup>2,3)</sup>。近年 では、猛暑などの異常気象や地球温暖化へ の対策として温度管理システムの構築が危急 の課題となっている。さらには、化石燃料の枯 渇や発電システムの問題により、新規エネル ギー源による温度管理システムの構築が求め られている。そこで、近年、未利用熱エネルギ ー(太陽熱エネルギー、地下水熱、工場から の廃熱など)の有効活用が注目されている (Figure 1)

一般に、未利用熱エネルギーを有効活用す るためには、熱エネルギーを貯蔵して熱エネ ルギーを需要先へ輸送する必要がある。その 熱エネルギーを貯蔵して輸送する媒体として 注目されているのが蓄熱材である<sup>5-22)</sup>。蓄熱 材は物質の顕熱<sup>23)</sup>、潜熱<sup>5-22)</sup>、化学反応熱 (水和熱<sup>24)</sup>、吸着熱<sup>25)</sup>、光化学反応熱<sup>26)</sup>)を 利用したものに大別される。我々は、特に、物 質の固体 – 液体相転移を利用した潜熱蓄熱 材に注目した(Figure 2)。



**Figure 1.** Schematic illustration on the temperature control for agriculture, mariculture and human life using renewable thermal-energy source<sup>4)</sup>



**Figure 2.** Temperature stagnation afforded by latent heat of substance due to the phase transition between solid and liquid

潜熱蓄熱材は顕熱蓄熱材に比べて蓄熱密度 が大きく、化学反応熱蓄熱材に比べて一定温 度(融点)で安定的に熱エネルギーを吸収・ 放出できる<sup>5-22)</sup>。さらに、物質の固体-液体相 転移温度(融点)により、目的・用途に合わせ た所望の温度設定が可能となる(**Table 1**)<sup>27)</sup>。

PCM		Melting point (°C)	Sensible heat (kJ kg⁻¹)		Latent heat (kJ kg <sup>-1</sup> )	Thermal conductivity (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	
			Solid	Liquid	, ,	Solid	Liquid
Water		0	2.1	4.2	334	0.57	2.2
Paraffin	$C_{14}H_{30}$	5.9	1.8	2.1	229	0.34	0.14
	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18.2	1.8	2.2	229	0.34	0.16
	$C_{18}H_{38}$	28.2	1.8	2.2	243	0.34	0.15
Inorganic salt hydrate	MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	117	2.1	2.8	172	2.1	1.1

Table 1. Thermal properties of Phase Change Materials (PCMs)<sup>27)</sup>

そこで、我々は、固体-液体相転移温度(融 点)が生活温度域(0°C以上)にある有機系相 転移材料(Organic Phase Change Material: OPCM)(パラフィンなど)(Table 1)<sup>27)</sup>を用いた 潜熱蓄熱材の開発に取り組んだ。特に、 OPCMの固体-液体相転移温度(融点)以上 においてOPCMが融解して液体状態となって も流動しない(液状化しない)非流動型有機 系潜熱蓄熱材の開発に取り組んだ。非流動 型有機系潜熱蓄熱材の実現により、OPCMの 固体-液体相転移温度(融点)以上において 基材から液体状 OPCM が漏出するなどの問 題(Figure 3)を解決できる。また、容器を使用 しない自立型有機系潜熱蓄熱材の開発も期 待できる。



**Figure 3.** (Upper image) Phase transition from solid to liquid of OPCM and (Lower image) schematic illustration on the leakage of liquid OPCM from substrate due to the phase transition from solid to liquid of OPCM<sup>4</sup>)

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.4), 209-218.

そこで、本稿では、OPCM を油ゲル化剤に よりゲル化した OPCM ゲルの非流動型有機系 潜熱蓄熱材<sup>28)</sup>としての可能性について紹介 する。

#### 2. OPCM ゲルの調製と物理的性質

OPCM ゲルは、OPCM(60 mL)、油ゲル化 剤(3 wt%)、エタノール(EtOH)(30 mL)を 60°C で均一に溶解した後、60°C で 24 h 静置 することにより調製された。OPCMとして、融点 が 18.2°C であるヘキサデカン(HD)、融点 5°C であるラウリン酸メチル(ML)を使用した。油ゲ ル化剤として、アミノ酸系油ゲル化剤である N-ラウロイル-L-グルタミン酸-ジ-n-ブチルアミド (LGBA;味の素社製)および N-2-エチルヘキ サノイル-L-グルタミン酸-ジ-n-ブチルアミド (EGBA;味の素社製)を使用した(Figure 4)。 EtOH は油ゲル化剤を OPCM 中に低温で均 ーに溶解させるために使用された。

*N*-Lauroyl-*L*-glutamic acid di-*n*-butylamide (LGBA)



*N*-2-Ethylhexanoyl-*L*-glutamic acid di-*n*-butylamide (EGBA)



**Figure 4.** Structural formula of LGBA and EGBA

OPCM/EtOH/油ゲル化剤混合溶液を 60℃ で 24 h 静置することにより、混合溶液中の EtOH が蒸発する。EtOH の蒸発に伴い OPCM 中の油ゲル化剤分子内のアミド基が水 素結合してファイバー状会合体を形成する。 そのファイバー状会合体が OPCM 中で3次元 ネットワークを形成し、その3次元ネットワーク 内に OPCM が保持され、系全体がゲル化す る(Figure 5)<sup>29-34)</sup>。LGBA、EGBA によりゲル 化された OPCM をそれぞれ LGBA-OPCMG、 EGBA-OPCMG と表記する。



**Figure 5.** Schematic illustration on the preparation of OPCM gel<sup>4</sup>)

HD は融点(18.2℃)以下では固化して、融 点以上になると融解して液状化する(Top image of Figure 6)。それに対して、 LGBA-HDG(Middle image of Figure 6)およ びEGBA-HDG(Bottom image of Figure 6) は HD の融点以上においても顕著な液状化 は見られず、ゲル状態が維持された。 LGBA-MLG、EGBA-MLG においても同様の 現象が観察された。以上のように、油ゲル化 剤によりゲル化された OPCM は、OPCM の融 点以上においても液状化せず、形態が維持さ れることが明らかとなった。この LGBA-HDG、 EGBA-HDGの25℃におけるゲル硬度はそれ ぞれ 603.69 g cm<sup>-2</sup>、262.45 g cm<sup>-2</sup>である<sup>28)</sup>。



**Figure 6.** States of (Top image) Hexadecane (HD), (Middle image) LGBA-HDG and (Bottom image) EGBA-HDG at -1°C and 40°C<sup>28)</sup>

#### 3. OPCM ゲルの熱的性質

OPCM ゲルの熱的性質は、OPCM ゲルを冷 蔵庫 (HDG の場合、-1°C)もしくは冷凍庫 (MLG の場合、-17°C)で 24 h 冷却した後、 40°C の恒温槽内に設置して、OPCM ゲルの 温度変化を測定し、OPCM ゲル中の OPCM の固体-液体相転移時間( $t_m$ )および固体-液 体相転温度( $T_m$ )から評価された。例えば、 HDG の場合、HDG を-1°C の冷蔵庫で 24 h 冷却した後、40°C の恒温槽内に設置して、 HDGの表面温度が25°Cに到達するまでの時間をHDGの固体-液体相転移時間( $t_m$ )とした。 また、HDGを-1°Cから40°Cへ加熱した際の 表面温度の昇温速度が0.1 Kmin<sup>-1</sup>以下とな る温度をHDGの固体-液体相転温度( $T_m$ )とした。

冷蔵庫(-1℃)で24 h 冷却された HD 単体 は、恒温槽(40°C)内に設置後 10 分間程度で 表面温度が 18℃ に到達した。その後、18℃ で 20 分間程度停滞した後、温度上昇して恒 温槽の温度(40°C)へと到達した(Upper panel of Figure 7:●)。LGBA-HDG の場合は、 恒温槽(40℃)内に設置後 10 分間程度で表 面温度が 18℃ に到達した。その後、18℃ で 50 分間程度停滞した後、温度上昇して恒温 槽の温度(40°C)へと到達した(Upper panel of Figure 7:○)。EGBA-HDG の場合は、恒温 槽(40°C)内に設置後 10 分間程度で表面温 度が18℃に到達した。その後、18℃で60分 間程度停滞した後、温度上昇して恒温槽の温 度(40°C)へと到達した(Upper panel of Figure 7:■)。以上のことから、LGBA-HDG、 EGBA-HDG の固体-液体相転移時間(tm) はHD単体のtmの約1.5倍長くなることが分か った(Lower panel of Figure 7)。これは、油ゲ ル化剤によりゲル化された HD は高い熱保持 能力を有していることを示している。また、HD 単体、LGBA-HDG、EGBA-HDG の固体-液 体相転移温度(Tm)はほぼ同じであったことか ら、油ゲル化剤により HD がゲル化しても HD の化学的性質は変化しないことが確認された (Lower panel of Figure 7).

#### 4. OPCM ゲルの熱的安定性

HDG の熱的安定性は、HDG 調製後、40°C で静置した後、冷却(-1°C、24 h)・加熱(40°C、 2 h)を4回繰り返し、固体一液体相転移時間 ( $t_m$ )、固体-液体相転移温度( $T_m$ )、相状態か ら評価された。LGBA-HDG(Figure 8)、 EGBA-HDG(Figure 9)は4回の冷却・加熱を 繰り返した後、 $t_m$ および  $T_m$ に顕著な変化は認 められなかった。HD 単体の場合も4回の冷 却・加熱を繰り返した後、HD の  $t_m$ および  $T_m$  に顕著な変化は見られない。これにより、-1~ 40°Cの温度範囲で4回の冷却・加熱を行って も、LGBA-HDG、EGBA-HDG 中の HD の化 学的性質は変化しないことが確認された。つ まり、HDG 中の HD 自身の熱的安定性は高い ことが確認された。



**Figure 7.** (Upper panel) Temperatures of (•) hexadecane (HD) (60 mL), ( $\circ$ ) LGBA-HDG (60 mL) and (•) EGBA-HDG (60 mL) recorded during heating process from -1 °C to 40 °C. (Bottom panel) (•) Average temperature (*T*<sub>m</sub>) and (histogram) average period (*t*<sub>m</sub>) of phase transition from solid to liquid of HD itself and HD in LGBA- and EGBA-HDG. The bars represent the range between maximum and minimum values in *T*<sub>m</sub> and *t*<sub>m</sub> obtained from all temperature measurements. <sup>28</sup>





一方で、LGBA-HDGは冷却・加熱を繰り返す とゲル状態が崩壊することが明らかとなった (Upper image of Figure 10)。冷却により HDG中のHDが収縮、加熱によりHDG中の HDが膨張(固体から液体へ相変化するとHD の体積は1.06倍増大)する。そのため、 LGBA-HDGを冷却・加熱を繰り返すと、 LGBAが形成するファイバー状会合体の3次 元ネットワークが崩壊し、ゲル状態を維持でき ないものと考えられる。それに対して、



**Figure 9.** (Upper panel) Temperatures of EGBA-HDG (60 mL) recorded during thermal cycle testing between  $-1^{\circ}$ C and  $40^{\circ}$ C; ( $\triangle$ ) 1st cycle, ( $\blacktriangle$ ) 2nd cycle, ( $\bigtriangledown$ ) 3rd cycle and ( $\blacktriangledown$ ) 4th cycle. (Lower panel) ( $\bullet$ ) Temperature ( $T_m$ ) and (histogram) period ( $t_m$ ) of phase transition from solid to liquid of HD in EGBA-HDG during thermal cycle testing between  $-1^{\circ}$ C and  $40^{\circ}$ C. <sup>28</sup>)

EGBA-HDG の場合は、4回の冷却・加熱サイ クルを行った後もゲル状態が保たれていた (Lower image of Figure 10)。つまり、 EGBA-HDGはLGBA-HDGよりも高い熱的安 定性を有していることが明らかとなった。 OPCM としてラウリン酸メチル(ML)を使用し た場合にも同様に、EGBA-MLG(Lower image of Figure 11)は LGBA-MLG(Upper image of Figure 11)よりも高い熱的安定性を 有していることが分かった。

#### LGBA-HDG



EGBA-HDG



**Figure 10.** (Upper image) LGBA- and (Lower image) EGBA-HDG during thermal cycle testing between -1°C and 40°C. <sup>28)</sup>

LGBA-MLG



EGBA-MLG



**Figure 11.** (Upper image) LGBA- and (Lower image) EGBA-MLG during thermal cycle testing between -17°C and 40°C.

一般に、低分子量油ゲル化剤は親水性部位と親油性部位から構成されているため、非水

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.4), 209-218.

溶媒中では親水性部位同士の双極子相互作 用や水素結合によって会合体を形成する29-34)。 一方、油ゲル化剤の親油性部位と非水溶媒と の親和性は会合体の形成を抑制する。つまり、 非水溶媒中での低分子量油ゲル化剤の会合 体形成は、低分子量油ゲル化剤の親水性部 位同士の相互作用と親油性部位と溶媒との 相互作用との競争関係に依存する。本研究 において使用した LGBA や EGBA は OPCM 中で親水性部位であるアミド基同士が水素結 合することにより会合体を形成する。また、親 油性部位である炭化水素鎖が OPCM と相互 作用する。EGBA は親油性部位である炭化水 素鎖が LGBA より短いため、溶媒である OPCM との相互作用は弱いものと推察される。 そのため、OPCM 中の EGBA は親水性部位 同士の相互作用(アミド基同士の水素結合) が優位となり、ファイバー状会合体を形成しや すくなるものと考えられる。その結果、形成さ れるファイバー状会合体ネットワークが高密度 化して、EGBA-OPCMG の熱的安定性が LGBA-OPCMG よりも高くなったものと考察し ている。

### 5. 界面活性剤混合による OPCM ゲルの熱 的安定性向上

前述したように、我々は、OPCM ゲルの熱的 安定性(液体状 OPCM の漏出の抑制)は LGBA、EGBA が形成するファイバー状会合 体ネットワークの密度と関係していると考えて いる。そこで、熱的安定性の低い LGBA-MLG の熱的安定性を向上させるため、 ML 中に LGBA に加え界面活性剤を添加す ることを検討した。界面活性剤は両親媒性分 子であることから、ML 中で LGBA が形成する ファイバー状会合体ネットワークの隙間に逆 ひも状ミセルを形成し、3 次元ネットワークが高 密度化して、LGBA-MLG の熱的安定性が向 上する(液体状 ML の漏出が抑制される)もの と期待した(Figure 12)。



**Figure 12.** Schematic illustration on the 3D network of organic gelator fiber-like assemblies and surfactant reverse worm-like micelles in OPCM.

実際に、MLにLGBAと界面活性剤(アニオン 界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン 界面活性剤、プルロニック型面活性剤(ポリエ チレンオキシドーポリプロピレンオキシドトリブ ロックコポリマー)(Table 2)を3 wt%添加する と、LGBA-MLG からの液体状 ML の漏出が 抑制された(Figure 13)。

**Figure 13** は界面活性剤-LGBA-MLG を冷 却・加熱サイクル後の液体状 ML の漏出量を 示したものである。Figure 13 から分かるように、 非イオン界面活性剤である Brij 72 を LGBA-MLG に 混 合 す る と 、Brij 72-LGBA-MLG からの液体状 ML の漏出量 が著しく減少することが明らかとなった。





Table 2. Surfactants used in	this	work
------------------------------	------	------

Anionic surfactant						
Sodium dodecylsulfate (SDS)	C₁₂H₂₅OSO₂O⁻Na⁺					
Cationic surfactant						
Dodecyltrymethylammonium	H₃C(H₂C)11N⁺(CH₃)₃Br					
bromide (C12TAB)						
Tetradecyltrymethylammonium	H₂C(H₂C)₄₂N⁺(CH₂)₂Br⁻					
bromide (C <sub>14</sub> TAB)						
Hexadecylammonium bromide	H <sub>3</sub> C(H <sub>2</sub> C) <sub>15</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>					
(C <sub>16</sub> TAB)						
Nonionic surfactant						
Brij 52	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH					
Brij 56	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH					
Brij 58	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> OH					
Brij 72	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH					
Brij 76	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH					
Brij 78	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> OH					
Brij 60	$C_{24}H_{46}O_{6}$					
Brij 80	$C_{24}H_{44}O_6$					
Span 60	C <sub>60</sub> H <sub>114</sub> O <sub>8</sub>					
Span 80	C <sub>60</sub> H <sub>108</sub> O <sub>8</sub>					
Span 65	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH					
Span 85	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH					
Pluronic-type surfactant*						
Pluronic L44	EO <sub>10</sub> PO <sub>23</sub> EO <sub>10</sub>					
Pluronic L64	EO13PO30EO13					
Pluronic P103	EO17PO60EO17					
Pluronic P104	EO5PO68EO5					
Pluronic L121	EO19PO69EO19					
Pluronic P123	EO100PO65EO100					
Pluronic F127	EO10PO23EO10					

\*EO: [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O], \*PO: [CH<sub>2</sub>CHO(CH<sub>3</sub>)]

また、Figure 14 から分かるように Brij 72-LGBA-MLG は冷却・加熱の熱サイクルを 繰り返しても Brij 72-LGBA-MLG からの液体 状 ML の漏出を目視では確認することができ なかった。このことから、Brij 72 の添加により LGBA-MLG の熱的安定性が著しく向上した ことが明らかとなった。



**Figure 14.** Brij 72-LGBA-MLG during thermal cycle testing between -17°C and 40°C.

#### 6. おわりに

本稿では、有機系相転移材料(OPCM)ゲル の潜熱蓄熱材としての可能性について紹介し た。油ゲル化剤によりゲル化された OPCM (OPCM ゲル)は OPCM 単体と同様に融点を 境に固体-液体相転移をする。つまり、 OPCM ゲルは OPCM 単体と同様の熱物性を 有している。さらに、興味深いことに OPCM ゲ ルは OPCM 単体より高い熱保持能力を有して いることが明らかとなった。また、OPCM ゲル は OPCM が融点以上において固体から液体 に相転移しても、ゲル状態を維持していた。 特に、N-2-エチルヘキサノイル-L-グルタミン酸 -ジ-n-ブチルアミド(EGBA)によりゲル化され たヘキサデカンゲル(EGBA-HDG)、ラウリン 酸メチルゲル(EGBA-MLG)は高い熱的安定 性(繰り返し耐性)を有していることが明らかと なった。すなわち、冷却・加熱サイクル後、 OPCM ゲルから液体状 OPCM 漏出しにくいこ とが分かった。さらに、熱的安定性の低い N-ラウロイル-L-グルタミン酸-ジ-n-ブチルアミド (LGBA)によりゲル化されたラウリン酸メチル ゲル(LGBA-MLG)に界面活性剤を添加す ると、熱的安定性が向上することが明らかとな った。特に、非イオン界面活性剤である Brij 72 を LGBA-MLG に混合すると、熱的安定性 が著しく向上することが明らかとなった。Brij 72 を混合した LGBA-MLG は冷却・加熱サイ クルの後、液体状 ML の漏出がほとんど観測 されなかった。このように、油ゲル化剤により 有機系相転移材料(OPCM)をゲル化すること により形状安定性に優れた非流動型有機系 潜熱蓄熱材が実現可能であることが示された。 これにより、今後、OPCM ゲルと建材との複合

化、紙や布との複合化、セメントやレンガとの 複合化が可能となり、蓄熱性を有する材料の 開発へと展開することができる。また、OPCM ゲルのさらなる形状安定化が実現すれば、容 器を必要としない自立型の有機系潜熱蓄熱 材の実現が期待できる。また、蓄熱材以外の 分野(化粧品、医薬品、食品分野など)での応 用も期待できる。今後、有機系相転移材料 (OPCM)ゲル、油性ゲルの多岐にわたる活用 が期待される。

#### 7. 謝辞

本研究は、一般財団法人 信州大学工学部 若里会の平成 27 年度研究助成を受けて行っ たものであり、関係各位に深く感謝いたします。 また、本研究の遂行にあたり、油ゲル化剤を ご提供いただきました味の素株式会社様に深 く感謝申し上げます。

#### 参考文献

1) Kawahata, H.; Yamamoto, H.; Ohkushi, K.; Yokoyama, Y.; Kimoto, K.; Ohshima, H.; Matsuzaki, H., *Quaternary Sci. Rev.* **2009**, *28*, 964-974.

2) 土田修二, *海洋生物環境研究所研 究報告* 2002, 11-66.

 省エネ型の施設園芸を目指して 施 設園芸省エネルギー生産管理マニュアル(改 訂版)、農林水産省生産局、2013.

4) *蓄熱システム/蓄熱材の実用化技術*, 小林敬幸, S&T 出版:東京, 2018.

5) Hadjieva, M.; Kanev, S.; Argirov, J., Sol. Energ. Mater. Sol. Cells **1992**, 27, 181-187.

6) Hong, Y.; Xin-shi, G., Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 2000, 64, 37-44.

7) Xiao, M.; Feng, B.; Gong, K., *Energy Conv. Manag.* **2002**, *43*, 103-108.

8) Sharma, S. D.; Sagara, K., *Int. J. Green Energy* **2005**, *2*, 1-56.

9) Fang, G.; Li, H.; Yang, F.; Liu, X.; Wu, S., *Chem. Eng. J.* **2009**, *153*, 217-221.

10) Zhang, H.; Wang, X.; Wu, D., J.

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.4), 209-218.

*Colloid Interface Sci.* **2010,** *343*, 246-255.

11) Bayes-Garcia, L.; Ventola, L.; Cordobilla, R.; Benages, R.; Calvet, T.; Cuevas-Diarte, M. A., *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1235-1240.

12) Alkan, C.; Sari, A.; Karaipekli, A., *Energy Conv. Manag.* **2011**, *52*, 687-692.

13) Li, M. G.; Zhang, Y.; Xu, Y. H.; Zhang, D., *Polym. Bull.* **2011**, *67*, 541-552.

14) Zhang, X.; Deng, P.; Feng, R.; Song,
J., Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 2011, 95,
1213-1218.

15) Oro, E.; Gracia, A. D.; Castell, A.;
Farid, M. M.; Cabeza, L. F., *Appl. Energy* 2012, 99, 513-533.

16) Zhang, G. H.; Bon, S. A. F.; Zhao, C.Y., *Solar Energy* 2012, *86*, 1149-1154.

17) Rathod, M. K.; Banerjee, J., *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *18*, 246-258.

18) Huang, J.; Wang, T.; P. Zhu, J. X., *Thermochimica Acta* **2013**, *557*, 1-6.

19) Hu, X.; Huang, Z.; Yu, X.; Li, B., *Bioeng. Res.* **2013**, *6*, 1135-1141.

20) Fortuniak, W.; Slomkowski, S.; Chojnowski, J.; Kujata, J.; Tracz, A.; Mizerska, U., *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 725-733.

 高効率蓄熱技術の開発 ~材料開 発・システム開発・熱輸送技術・利用技術~, R&D支援センター2013.

22) Cheng, W. L.; Xie, B.; Zhang, R. M.; Xu, Z. M.; Xia, Y. T., *Appl. Energy* **2015**, *144*, 10-18.

23) Shin, D.; Banerjee, D., *J. Heat Transfer* **2011**, *133*, 024501-1-024501-4.

Pardo, P.; Deydier, A.;
Anxionnaz-Minvielle, Z.; Rouge, S.; Cabassud,
M.; Cognet, P., *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 591-610.

25) N'Tsoukpoe, K. E.; Liu, H.; Pierres,
N. L.; Luo, L., *Renew. Sustain. Energy Rev.*2009, *13*, 2385-2396.

26) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reace,S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D.

G., Chem. Rev. 2010, 110, 6474-6502.

 27) 飯田嘉宏;神本正行;亀山秀雄, 蓄熱技術一理論とその応用一第 II 編一「潜
 熱蓄熱、化学蓄熱」、信山社サイテック 2001.

28) 酒井俊郎; 鈴木慧; 飯嶋浩祐, J. Jpn. Soc. Colour Mater. 2016, 89, 251-257.

29) Li, J. L.; Liu, X. Y., *Adv. Funct. Mater.*2010, 20, 3196-3216.

30) 田原和行; 鈴木宏侑; 本間正男,

*表面* 1981, 19, 37-47.

31) 竹原将博, 油化学 1985, 34, 64-72.

32) Terech, P.; Weiss, R. G., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133-3159.

33) Hanabusa, K.; Shirai, H., Sen-I Gakkaishi **2000**, *56*, P329-P332.

Wang, R. Y.; Liu, X. Y.; Narayanan,
J.; Xiong, J. Y.; Li, J. L., *J. Phys. Chem. B* 2006,
110, 25797-25802.