

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究（B）
 研究期間： 2007～2009
 課題番号： 19340164
 研究課題名（和文）ゼオライトの蓄熱特性と蓄熱材としての結晶化学的材料設計指針の構築
 研究課題名（英文）Heat-exchange ability of zeolites and construction of crystal chemical indication of material design for zeolite heat-absorbents
 研究代表者
 中塚 晃彦（Nakatsuka Akihiko）
 山口大学・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号： 80294651

研究成果の概要（和文）：ヒートポンプ蓄熱材としての結晶化学的材料設計指針を構築するための重要情報を得ることを目的とし、高い蓄熱能力をもつ菱沸石（chabazite）と輝沸石（heulandite）の単結晶 X 線構造解析による結晶化学的研究を行った。これらゼオライトの細孔内に存在する水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置を明らかにし、フレームワーク酸素と水分子の間で形成される水素結合を中心に、原子間相互作用について検討した。脱水に伴う席占有率の変化を追跡し、蓄熱特性に密接な関係がある脱水プロセスを結晶化学的見地から明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Crystal chemical study of chabazite and heulandite by single crystal X-ray diffraction has been conducted to obtain important knowledge for construction of crystal chemical indication of material design for zeolite heat-absorbents in the zeolite-water heat pump system. Crystallographic configurations of water molecules and exchangeable cations in these zeolites have been determined, and the interatomic interactions, especially the hydrogen bonds between framework O atoms and water molecules, have been examined. In terms of crystal chemistry, the dehydration process of chabazite, closely related to its heat-exchange property, has been elucidated by following variation of site occupancy with dehydration.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2008 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：ゼオライト、結晶構造、結晶化学、X 線回折、蓄熱材、省エネルギー

1. 研究開始当初の背景

近年、石油などのエネルギー資源の枯渇化や地球温暖化など、地球規模のエネルギー・環境問題が益々深刻化し、エネルギー利用の高効率化を図るための新たなエネルギーシステムの構築・開発の必要性が叫ばれている。そのためには、地球上に膨大に存在するにもかかわらず、現在ほとんど利用されことなく廃棄されている工場排熱や太陽熱のような 200℃ 以下の比較的低温の熱源を有効利用することが重要である。この観点から、我々は、工場排熱や太陽熱などを有効利用し、電気などのエネルギーを全く必要としない新しい省エネルギーシステムとして、マイクロポーラス結晶の一つであるゼオライトを蓄熱材として利用したゼオライトヒートポンプを開発し、「無電源冷蔵庫」

や「熱リサイクルエアコン」などへの応用と実用化を目指してきた。地球上の大部分の空調・冷蔵システムが無電源化されれば、地球上のエネルギー消費が大きく削減できる。それ故、地球環境保全の救世主とも言えるべき高性能なゼオライトヒートポンプの開発と普及が、将来のエネルギー対策、地球温暖化対策にとって極めて有効となる。そのためには、ゼオライトの低温における蓄熱特性の更なる向上を必要とし、そのための材料設計指針の構築が最重要課題である。

低温熱源で最大限の性能をもつゼオライトヒートポンプの実現には、高い熱交換能力（蓄熱能力）をもつゼオライト化合物、すなわち、含水量が多く、大きな水とエンタルピーをもつゼオライト化合物を蓄熱材として用いる必要がある。我々のこ

れまでの研究から、Mg 交換 A 型ゼオライト・chabazite (菱沸石)・heulandite (輝沸石) が高い熱交換能力をもち、ヒートポンプ蓄熱材として有望であることを見出した。ゼオライトの熱交換能力の大きさは、結晶構造中の細孔内に存在する水分子(ゼオライト水)の吸脱着プロセスに密接に関係していることから、ゼオライトフレームワークと水分子、水分子と水分子、水分子と交換性陽イオンの間で働く原子間相互作用が大きく関与していると予想できる。したがって、蓄熱材としてのゼオライトの特性を解明するために、空孔内に存在する水分子と交換性陽イオンの位置に関する詳細な情報を得て、それらの結晶学的配置と熱交換能力の関係を明らかにすることが極めて重要となる。さらに、このような知見を得ることは、ゼオライトに限らず、ヒートポンプ蓄熱材として有望な高い熱交換能力をもつ新規マイクロポーラス結晶を材料設計するための重要な結晶化学的指針となりうる。しかし、これまでゼオライトの構造研究が精力的に行われてきたにもかかわらず、ほとんど全てのゼオライト化合物において、水分子と交換性陽イオンの位置に関する統一見解は得られていない。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、ヒートポンプ蓄熱材としての結晶化学的な材料設計指針を構築するための一助となることを目指し、ゼオライト中の水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置を明らかにし、ゼオライトの蓄熱特性を支配している要因を結晶化学的見地から解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の目的達成のために、chabazite (菱沸石) と heulandite (輝沸石) を取り上げ、研究期間内 (平成19~21年度) に以下の項目について検討した。

- (1) chabazite と heulandite の細孔中の水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置を明らかにするために、室温において単結晶 X 線構造解析を行った。
- (2) 熱振動を低減させることによって、chabazite のより詳細な位置的情報を得るために、chabazite の低温 (123 K) における単結晶 X 線構造解析を行った。
- (3) chabazite の各水サイトからの脱水挙動を検討するために、異なる温度で脱水処理して得られた含水量の異なる7試料について、室温における単結晶 X 線構造解析を行った。
- (4) chabazite の脱水プロセスのより詳細な情報を得るために、高温下 ($T \leq 423$ K) における水和試料の単結晶 X 線構造解析を行い、各水サイトからの脱水プロセスのその場観察を行った。

4. 研究成果

(1) chabazite の単結晶 X 線構造解析
 ① 水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置
 水分子と交換性陽イオンの位置決定は、フレームワーク構造を初期構造モデルとして、差フーリエ合成法で行った。これらの位置を確かかつ正確に決定するために、席占有率から求めた化学組成が化学分析値と一致するまで、差フーリエ合成で得た電子密度ピークへの原子 assignment を変えながら構造精密化を繰り返した。この際、言うまでもなく、結晶化学的に矛盾のない原子配置になるように配慮した。その結果、5 個の水サイトと 4 個の交換性陽イオンサイトを見出し、構造精

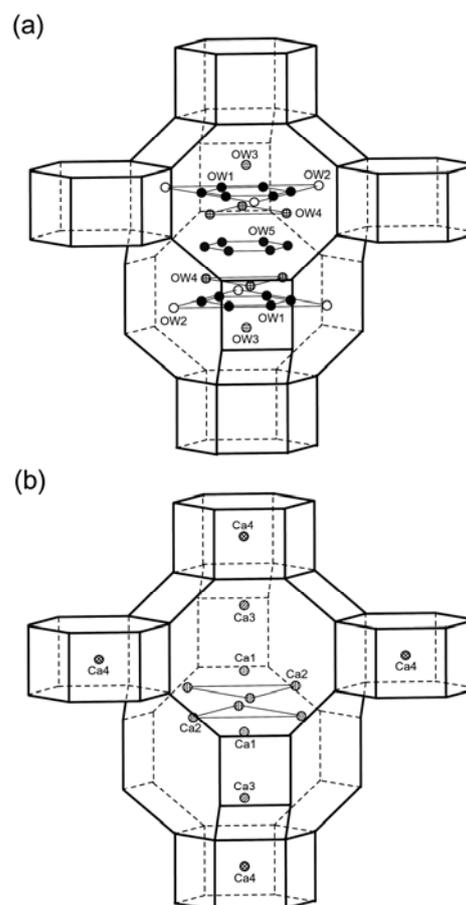


Fig. 1. Arrangements of equivalent positions of (a) water sites and (b) exchangeable-cation sites.

密化の結果、席占有率から求めた化学組成 ($\text{Ca}_{1.50}\text{Na}_{0.47}[\text{Al}_{3.39}\text{Si}_{8.55}\text{O}_{24}]\cdot 12.46\text{H}_2\text{O}$) は化学分析値 ($\text{Ca}_{1.57}\text{Na}_{0.49}[\text{Al}_{3.39}\text{Si}_{8.55}\text{O}_{24}]\cdot 12.47\text{H}_2\text{O}$) と良い一致を示し、最終的な信頼度因子は $R = 0.0283$, $R_w = 0.0276$ に達した。このように、これまでに報告された結果よりも極めて正確かつ精度良く、水分子と交換性陽イオンの位置の決定に成功した。

決定した水サイト (OW1-OW5) と交換性陽イオンサイト (Ca1-Ca4) の位置をそれぞれ Fig. 1a および 1b に示す。これらの席占有率はすべて 1 未満であった。水分子と交換性陽イオンがそれぞれのサイトを低い席占有率で統計分布していることを考慮して、それらの可能な結晶学的配置を Fig. 2a-2d に示す。

② 可能な水素結合

水素結合を形成する際の O-H 伸縮振動に起因する赤外吸収スペクトルのピーク位置とその O...O 距離との関係から、水素結合が関与した O...O 距離は 2.4-3.2 Å の範囲内にあると見積られる。室温における構造解析の結果、この範囲内にある水分子とフレームワーク酸素との距離は、OW1...O1 = 3.18(2) Å, OW2...O3 = 3.1967(12) Å, OW3...O4 = 3.055(9) Å, OW5...O2 = 2.927(10) Å である。これらの距離は、水素結合を形成するための上限に近く、水分子とフレームワーク酸素との間で形成されるすべての水素結合は比較的弱いと考えられる。一方、Fig. 2b および 2d のように、OW1 水分子に隣接する OW5 位置と OW2 位置が水分子によって占有された場合、OW1...OW5 [= 2.49(2) Å] および

OW1...OW2 [= 2.51(2) Å] 水分子間に強い水素結合が存在する可能性がある。

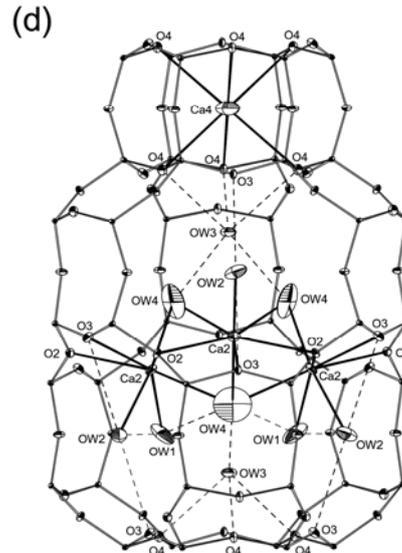
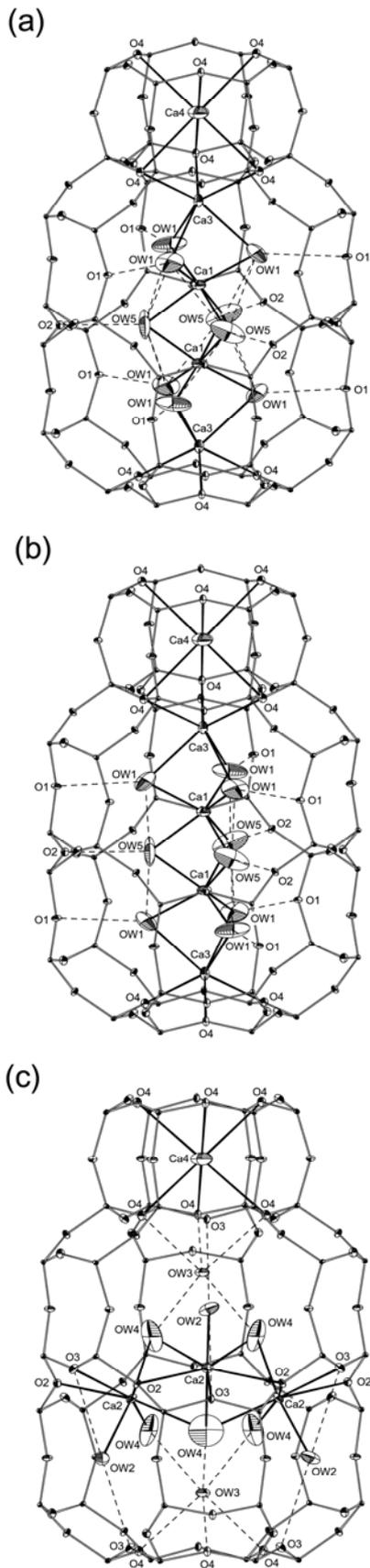


Fig. 2. Crystallographic configurations of O atoms in water molecules (OW1-OW5) and exchangeable cations (Ca1-Ca4) of natural chabazite at room temperature. Atoms are represented as displacement ellipsoids, drawn at 10% probability level. Broken lines represent OW...OW and OW...O separations within 2.4–3.2 Å, which are acceptable O...O distances for hydrogen bonding.

本研究で用いた試料は、200 °C の低温で 623 kJ/kg という比較的高い熱交換能力をもつ。熱交換能力は脱水量に依存することから、上で示した水分子-フレームワーク酸素間の弱い水素結合が高い熱交換能力の一因であると考えられる。

③ 水分子の位置的 disorder

OW2 サイトはこれまで Wyckoff position 3e (原子座標: 0.5, -0.5, 0) に位置すると考えられてきた。しかしながら、123 K における単結晶 X 線構造解析の結果、OW2 サイト近傍の差フーリエ図 (Fig. 3) から、明らかに Wyckoff position 6f (原子座標: $x, -x, 0$) に位置する 2 つの電子密度ピークに分裂していることを見出した。123 K および室温における両データにおいて、OW2 サイトを 6f に割り当て、構造精密化を行った。その結果、両者とも、信頼度因子が有意に改善し、原子座標は 3e 位置からの有意なずれを示した [123 K : (0.4755(5), -0.4755, 0), 室温 : (0.4789(5), -0.4789, 0)]。したがって、本研究において、OW2 サイトは、6f 位置において disorder していることを見出した。

④ 脱水挙動と陽イオン移動

各水サイトからの脱水挙動を検討するために、異なる温度で脱水処理して得られた含水量の異なる 7 試料について単結晶 X 線構造解析を行った。さらに、高温下 ($T \leq 150$ °C) における水和試料の単結晶 X 線構造解析を行った。ここで、脱水率 $W_d = 1 - m_d/m_h$ (m_d は脱水処理試料の含水量, m_h は水和試料の含水量) と定義する。

脱水に伴う各サイトの席占有率の変化から、 $W_d = 0.1$ 付近において、OW1 および OW2 サイトから急激な脱水が起こり、これら脱水した水分子の約 60% が OW4 サイトへ移動し、残り約 40% が構造外へ解放されることがわかった。その後、少なくとも $W_d = 0.1-0.35$ の範囲内において、構造外への水分子の脱離がすべての水サイトにおいて生じ

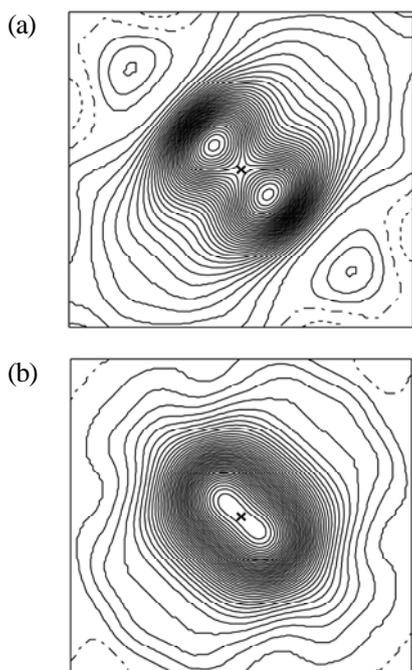


Fig. 3. Electron density distributions around OW2 site at (a) 123 K and (b) room temperature. Contour interval is $0.1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. The crosses represent the $3e$ position. Positive, negative and zero contours are solid lines, dotted lines, and dashed-and-dotted lines, respectively.

ることがわかった。上記に記した原子間距離から判断して、OW1 および OW2 水分子から優先的に脱水するのは、フレームワーク酸素との弱い水素結合と密接に関係していると考えられる。

この脱水プロセスに伴って、交換性陽イオンは以下のプロセスで細孔内を移動することが分った。

1) $W_d = 0.1$ 付近で観測された OW1 からの急激な脱水に伴い、水分子 (OW1, OW5) のみによって配位されている Ca1 イオンは、フレームワーク酸素を配位されている Ca2 サイトおよび Ca3 サイトへ移動することがわかった。このように、配位した水分子の消失による Ca1 イオンの不安定化は、Ca2 サイトおよび Ca3 サイトへの移動によって、配位子が再供給されることによって回避される。特に、OW4 水分子は Ca2 イオンの配位子の1つであるので、Ca1 イオンの Ca2 サイトへの移動は、 $W_d = 0.1$ 付近で観測された OW4 水分子量の急激な増加の原因となっている。

2) その後、脱水が進行すると、Ca1 イオンが Ca3 サイトへ移動し続けながら、Ca2 イオンも Ca3 サイトへ移動し始める。このような Ca2 イオンの移動によって、 $W_d > 0.1$ で観測されるように、OW4 水分子量は減少へ転じる。

3) 最終的に、交換性陽イオンは、フレームワーク酸素のみによって6配位された Ca4 サイトへ移動する。このように、Ca4 サイトへの吸脱着は、小さな6員環窓を通り抜ける必要があるため、最も起こりにくい。

(2) heulanditeの単結晶X線構造解析

$\text{Ca}_{2.94}\text{Sr}_{0.45}\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.24}\text{Al}_{8.80}\text{Si}_{27.42}\text{O}_{72}\cdot 24.50\text{H}_2\text{O}$ という組成をもつ天然 heulandite の単結晶X線構造解析を行った。その結果、A-channel 中に1つの交換性

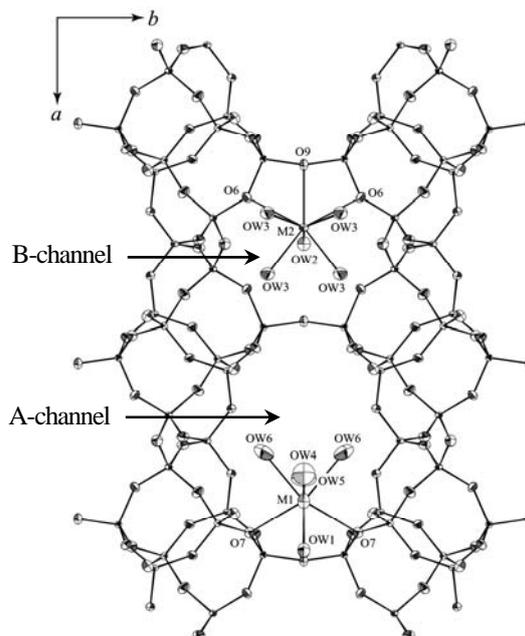


Fig. 4. Displacement ellipsoids projected along [001]. Atoms are drawn at the 25% probability level.

陽イオンサイト (M1) と4つの水サイト (OW1, OW4, OW5, OW6) が存在し、B-channel 中には1つの交換性陽イオンサイト (M2) と2つの水サイト (OW2, OW3) が存在していることがわかった。これら水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置を Fig. 4 に示す。水分子とフレームワーク酸素との距離は、 $2.93 \sim 3.14 \text{ \AA}$ の範囲内にあり、両者の間で形成されるすべての水素結合はかなり弱いと予想される。また、OW2, OW3, OW6 水分子のほとんどすべてが交換性陽イオンと配位している。ところが一方、OW1, OW4, OW5 水分子数は M1 イオンに配位しうる最大許容量よりもかなり多いことがわかった。このように、交換性陽イオンに配位していない多量の水分子は、A-channel 内に存在している。これらの水分子は、弱い水素結合のみによって channel 内で緩く結合していると考えられるので、脱水プロセスの初期段階に重要な役割を果たしている可能性がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

① A. Nakatsuka, N. Iwasa, K. Fujiwara, N. Nakayama, M. Ohkawa and T. Mizota, "Locations of extra-framework sites in a natural hydrated heulandite $\text{Ca}_{2.94}\text{Sr}_{0.45}\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.24}\text{Al}_{8.80}\text{Si}_{27.42}\text{O}_{72}\cdot 24.50\text{H}_2\text{O}$ ", *Topics in Chemistry and Material Science*. (印刷中) (査読有り)

② K. Fujiwara, T. Shiode, H. Sugimoto, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R. P. Nikolova, and V. Kostov-Kytin, "Hydration State of GTS-type Titanosilicate (K, Na, H) $_4\text{Ti}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ Fine Particles", *Topics in Chemistry and Material Science*. (印刷中) (査読有り)

③ A. Yoshiasa, T. Ito, K. Sugiyama, A. Nakatsuka, M. Okube, M. Kurosawa and T. Katsura, "A peculiar site preference of boron in $\text{MgAl}_2\text{B}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.11, \text{ and } 0.13$) spinel under high-pressure and high-temperature", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **636**[3-4], 472-475, 2010.

④Yoshiasa, H. Arima, M. Okube, H. Fukui, A. Nakatsuka, Y. Katayama and O. Ohtaka, "High-pressure XAFS study of bulk and nano size ZrO_2 particles", *Journal of Physics: Conference Series*, **190**, 012119, 2009. (査読有り)

⑤N. Nakayama, A. Satoh, K. Fujiwara, A. Nakatsuka and Y. Ueda, "TEM study of over-stoichiometric $BaRCo_4O_{7.6}$ (R: Y, Dy-Lu)", *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **34**[3], 439-442, 2009. (査読有り)

⑥A. Nakatsuka, H. Okada, K. Fujiwara, N. Nakayama and T. Mizota, "Single-crystal X-ray diffraction study of chabazite at 123 K", *Transactions of Material Research Society of Japan*, **34**[3], 443-446, 2009. (査読有り)

⑦K. Fujiwara, A. Akedo, Y. Tasaki, A. Nakatsuka and N. Nakayama, "Structure and thermal decomposition of $K_nMnO_{2-y}H_2O$ prepared by sol-gel method", *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **34**[3], 447-450, 2009. (査読有り)

⑧A. Nakatsuka, H. Okada, K. Fujiwara, N. Nakayama and T. Mizota, "Structure refinement of a partially dehydrated chabazite $Ca_{1.57}Na_{0.49}Al_{3.39}Si_{8.55}O_{24} \cdot 11.53H_2O$ ", *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **33**[4], 907-910, 2008. (査読有り)

⑨N. Nakayama, H. Tanabe, A. Satoh, Y. Mugita, A. Nakatsuka, S. Hagata and Y. Ueda, "Structural and magnetic properties of Pt/Fe(111) multilayered films containing monolayer-thick Fe layers", *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **33**[4], 893-896, 2008. (査読有り)

⑩M. Okube, Y. Furukawa, A. Yoshiasa, T. Hashimoto, M. Sugahara and A. Nakatsuka, "Oxidation state and effective pair potential of Fe^{2+} ions in perovskite-type $SrFeO_3$ annealed under high oxygen pressure", *Journal of Physics: Conference Series*, **121**, 092004, 2008. (査読有り)

⑪M. Sugahara, A. Yoshiasa, A. Yoneda, T. Hashimoto, S. Sakai, M. Okube, A. Nakatsuka, and O. Ohtaka, "Single-crystal X-ray diffraction study of $CaIrO_3$ ", *American Mineralogist*, **93**[7], 1148-1152, 2008. (査読有り)

⑫中塚晃彦, 「菱沸石の結晶構造精密化 一水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置一」, *日本結晶学会誌* **50**[2], 130-137, 2008. (査読有り)

⑬A. Nakatsuka, H. Okada, K. Fujiwara, N. Nakayama and T. Mizota, "Crystallographic configurations of water molecules and exchangeable cations in a hydrated natural CHA-zeolite (chabazite)", *Microporous and Mesoporous Materials*, **102**[1-3], 188-195, 2007. (査読有り)

⑭T. Hashimoto, A. Yoshiasa, M. Okube, H. Okudera, A. Nakatsuka, "Temperature dependence of XANES spectra for $ATiO_3$, A_2TiO_4 and TiO_2 compounds with structural phase transitions", *AIP Conference Proceedings*, **882**, 428-430, 2007. (査読有り)

[学会発表] (計 34 件)

①中山則昭, 大元克祥, 藤原恵子, 中塚晃彦, 「Bimessite 型 $K_{0.33}MnO_2$ の TEM 観察— 面内規則配列と積層構造」, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム Program and Abstracts (横浜), 2009 年 12 月 8 日.

②藤原恵子, 杉本廣一, 中塚晃彦, 中山則昭, 「GTS 型チタノシリケート(K, Na, H) $_4Ti_4Si_3O_{16} \cdot nH_2O$ 」, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム Program and Abstracts (横浜), 2009 年 12 月 8 日.

③中塚晃彦, 岩佐尚美, 藤原恵子, 中山則昭, 「天然輝沸石の単結晶 X 線構造解析」 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム Program and Abstracts (横浜), 2009 年 12 月 8 日.

④杉本廣一, 藤原恵子, 中塚晃彦, 中山則昭, 藤森宏高, 「(Na, K, H) $Ti_4Si_3O_{16} \cdot yH_2O$ の合成と脱水挙動—アルカリ金属組成依存性—」 第 8 回日本 MRS 山口大学支部研究会講演要旨集 2009 (山口大学), MRSJ-09-Yp-01, 2009 年 11 月 28 日.

⑤吉朝朗, 有馬寛, 奥部真樹, 福井宏之, 中塚晃彦, 片山芳則, 大高理, 「 ZrO_2 ナノ粒子の高圧下での XAFS による研究」日本鉱物科学会 2009 年度年会講演要旨集 (北海道大学), 2009 年 9 月 10 日.

⑥奥部真樹, 吉朝朗, 奥寺浩樹, 中塚晃彦, 宮脇律郎, 「K-T 境界粘土層中の Zn の局所構造解析」日本鉱物科学会 2009 年度年会講演要旨集 (北海道大学), 2009 年 9 月 10 日.

⑦A. Nakatsuka, N. Iwasa, K. Fujiwara, N. Nakayama and T. Mizota, "Crystal structure of intermediate phase between the hydrated heulandite and its heat-collapsed phase (heulandite B)", 3rd International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Albena, Bulgaria, September 8, 2009.

⑧N. Nakayama, K. Fujiwara, T. Shiode, K. Sugimoto, A. Nakatsuka, R.P. Nikolova, V. Kostv-Kytin, "TEM study on the microstructures of GTS-type titanosilicate (K, Na, H) $_4Ti_4Si_3O_{16} \cdot nH_2O$ fine particles", 3rd International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Albena, Bulgaria, September 7, 2009.

⑨K. Fujiwara, T. Shiode, K. Sugimoto, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R.P. Nikolova, V. Kostv-Kytin, "Hydration state of GTS-type titanosilicate (K, Na, H) $_4Ti_4Si_3O_{16} \cdot nH_2O$ fine particles", 3rd International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Albena, Bulgaria, September 7, 2009.

⑩M. Okube, A. Yoshiasa, H. Okudera, A. Nakatsuka and R. Miyawaki, "XAFS study of Zr in K-T boundary clay, XAFS XIV (14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure), Camerino, Italy, July 29, 2009.

⑪A. Yoshiasa, H. Arima, H. Fukui, M. Okube, A. Nakatsuka, Y. Katayama and O. Ohtaka, "High-pressure XAFS study of nano particle and stabilized cubic ZrO_2 ", XAFS XIV (14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure), Camerino, Italy, July 27, 2009.

⑫A. Nakatsuka, K. Uyama, K. Fujiwara, N. Nakayama, T. Mizota, "Low Temperature X-ray Diffraction Study of Chabazite Single-crystal", IUMRS-ICA 2008 (The IUMRS international conference in Asia 2008), Nagoya, Japan, December 11, 2008.

⑬K. Fujiwara, K. Akedo, Y. Tasaki, A. Nakatsuka and N. Nakayama, "Structure and thermal decomposition of $K_nMnO_{2-y}H_2O$ prepared by Sol-Gel method", IUMRS-ICA 2008 (The IUMRS international conference in Asia 2008), Nagoya, Japan, December 11, 2008.

⑭塩出智之, 杉本廣一, 藤原恵子, 中塚晃彦, 中山則昭, R.P.Nikolova, 「GTS 型チタノシリケートの脱水-吸水反応と水和熱」, MRSJ-09-Ya-06, (山口大学), 2008 年 11 月 22 日.

⑮下川真美, 中塚晃彦, 飯石一明, 中山則昭, 吉朝朗, 「カーネットの原子変位に関する研究」, (山口大学), MRSJ-09-Yp-03, 2008 年 11 月 22 日.

⑩S. Sakai, K. Sugiyama, A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, M. Okube, S. Sasaki, E. Ito, "Crystal structure and site occupancy of boron in synthetic high-pressure spinel $MgAl_{2-x}B_xO_4$ ", XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, Abstracts, August 28–29, 2008.

⑪A. Nakatsuka, Akira Yoshiasa and Eiji Ito, "Crystal chemistry of some garnet solid-solutions viewed from neighboring cation-cation repulsion", XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 26–27, 2008.

⑫M. Shimokawa, A. Nakatsuka, T. Kanayama, N. Nakayama, K. Iishi and A. Yoshiasa, "Atomic displacements of tetrahedral cations in garnets", XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 26–27, 2008.

⑬A. Yoshiasa, S. Sakai, H. Maekawa, K. Sugiyama, A. Nakatsuka and E. Ito, "Peculiar site preferences of B and Ga in $MgAl_2O_4$ spinel solid solutions", XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 26–27, 2008.

⑭K. Uyama, A. Nakatsuka, K. Fujiwara, N. Nakayama and T. Mizota, "Single crystal X-ray diffraction study of chabazite at 123 K", XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 26–27, 2008.

⑮中塚晃彦, 岡田裕直, 藤原恵子, 中山則昭, 溝田忠人, 「部分的に脱水した菱沸石の単結晶 X 線構造解析」, 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム Program and Abstracts (日本大学), p. 151, 2007 年 12 月 9 日.

⑯藤原恵子, 山口篤, 中塚晃彦, 中山則昭, 「Buserite 型層状 $Na_xMnO_{2-y} \cdot yH_2O$ の多価イオンによるイオン交換および脱水挙動」, 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム Program and Abstracts (日本大学), p. 145, 2007 年 12 月 9 日.

⑰菅原正彦, 吉朝朗, 中塚晃彦, 橋本崇史, 酒井俊輔, Nathalie Bolfan-Casanova, 「 $MgSiO_3$ perovskite の単結晶構造解析と結晶化学の温度効果」, 日本結晶学会年会講演要旨集 2007 (東京工業大学), p. 21, 2007 年 12 月 1 日.

⑱古川由紀, 吉朝朗, 奥部真樹, 橋本崇史, 菅原正彦, 中塚晃彦, 「ペロブスカイト型 $SrFeO_3$ 中の Fe^{4+} の酸化状態と有効二体間ポテンシャル」, 日本結晶学会年会講演要旨集 2007 (東京工業大学), p. 64, 2007 年 12 月 1 日.

⑲菅原正彦, 吉朝朗, 橋本崇史, 酒井俊輔, 中塚晃彦, 奥部真樹, 米田明, 「ポストペロブスカイト型構造 $CaIrO_3$ の単結晶構造解析」, 第 48 回高圧討論会(鳥取・倉吉パークスクエア), p. 275, 2007 年 11 月 22 日.

⑳山口篤, 藤原恵子, 中塚晃彦, 中山則昭, 「Buserite 型 $Na_xMnO_{2-y} \cdot yH_2O$ 及びそのイオン交換体の合成と脱水挙動」, 第 8 回日本 MRS 山口大学支部研究会講演要旨集 2007 (山口大学), MRSJ-07-Yp-01, 2007 年 11 月 17 日.

㉑米澤邦彦, 山本智康, 藤原恵子, 中塚晃彦, 中山則昭, 上田寛, 「 $BaInCo_4O_{17}$ 及び $Ba(In, Y)Co_4O_{17}$ 固溶体の構造相転移」, 第 8 回日本 MRS 山口大学支部研究会講演要旨集 2007 (山口大学), MRSJ-07-Yp-12, 2007 年 11 月 17 日.

㉒M. Shimokawa, A. Nakatsuka, M. Ohkawa and N. Nakayama, "Temperature dependence of crystal structure

of pyrope garnet", The 8th conference of the Asian Crystallographic Association, Taipei, Taiwan, Programme and Abstracts, p. 212, November 5, 2007.

㉓A. Nakatsuka, H. Okada, K. Fujiwara, N. Nakayama and T. Mizota, "Crystallographic study on dehydration behavior of chabazite", The 8th conference of the Asian Crystallographic Association, Taipei, Taiwan, Programme and Abstracts, p. 211, November 5, 2007.

㉔S. Sakai, A. Yoshiasa, T. Hashimoto, A. Nakatsuka, K. Sugiyama, M. Okube and E. Ito, "Unusual site preference of boron in synthetic $MgAl_{2-x}B_xO_4$ spinel ($x = 0.11$ and 0.13) under high pressure", The 8th conference of the Asian Crystallographic Association, Taipei, Taiwan, Programme and Abstracts, p. 209, November 5, 2007.

㉕M. Sugahara, A. Yoshiasa, T. Hashimoto, S. Sakai, A. Nakatsuka, M. Okube and A. Yoneda, "Crystal structure and habit of $CaIrO_3$ ", The 8th conference of the Asian Crystallographic Association, Taipei, Taiwan, Programme and Abstracts, p. 201, November 5, 2007.

㉖中塚晃彦, 中山則昭, 藤原恵子, 溝田忠人, 「菱沸石の脱水挙動と結晶化学」, 日本鉱物科学会 2007 年度年会講演要旨集 (東京大学), p. 148, 2007 年 9 月 23 日.

㉗菅原正彦, 吉朝朗, 中塚晃彦, 橋本崇史, 酒井俊輔, Nathalie Bolfan-Casanova, 「 $MgSiO_3$ perovskite の単結晶構造解析と結晶化学の温度効果」, 日本鉱物科学会 2007 年度年会講演要旨集 (東京大学), p. 135, 2007 年 9 月 23 日.

㉘菅原正彦, 吉朝朗, 橋本崇史, 酒井俊輔, 中塚晃彦, 米田明, 「 $CaIrO_3$ の単結晶構造解析と結晶化学」, 日本地球惑星科学連合 2007 年大会予稿集 (千葉・幕張メッセ国際会議場), K131-022, 2007 年 5 月 20 日.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://seigyo.amse.yamaguchi-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中塚 晃彦 (Nakatsuka Akihiko)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80294651

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

中山 則昭 (Nakayama Noriaki)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00164369

藤原 恵子 (Fujiwara Keiko)

山口大学・大学院理工学研究科・助手

研究者番号：50253175