

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560846

研究課題名（和文） ヒートポンプ吸着材としてのマイクロポーラスクリスタルの改質と評価

研究課題名（英文） Improvement and Evaluation of Micro-porous Crystals for Heat Pump Absorbents

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：マイクロポーラス構造をもつ GTS 型チタノシリケート $A_xTi_4Si_3O_{16} \cdot yH_2O$ のイオン交換体を合成し、水吸着式ヒートポンプ用吸着材としての特性を評価した。水熱処理合成法により、Na-K 混合型 GTS 微粒子（粒径 8～13 nm）を合成し、Na/K 組成比の効果を調べた。120 °C 以下で加熱脱水した試料の水和エンタルピーは、25 °C における水の蒸発エンタルピー 44 kJ/mol より大きい 55 kJ/mol であり、Na 組成による大きな差はなかった。また、Na-GTS の Co^{2+} イオン交換体（最大交換率 94 %）を水溶液震盪法により調製した。含水量は 20.5 から 24.5 wt. % まで増大した。脱水による DTA 曲線の吸熱ピーク温度は、253 °C から 230 °C まで低下した。

研究成果の概要（英文）：Ion exchanged GTS-type titano-silicates with micro-porous structure have been prepared and their properties as water adsorbents for heat pump system have been investigated. Fine powders of Na-K mixed GTS with the mean size of 8～13 ϕ have been prepared by the hydro-thermal method to investigate the effect of Na/K composition. The hydration enthalpy of the water adsorption below 120 °C was about 55 kJ/mol, which was larger than the evaporation enthalpy of free H_2O at 25 °C, 44 kJ/mol. No apparent dependence on the Na/K atomic ratio was observed. Co^{2+} exchanged Na-GTS samples were obtained by shaking Na-GTS fine powders in Co^{2+} aqueous solution. The maximum ion exchange ratio was 94 %. By Co^{2+} exchange, the water content increased from 20.5 to 24.5 % and the DTA peak temperature due to the dehydration was lowered from 253 to 230 °C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：イオン交換、脱水温度、マイクロポーラス結晶、排熱

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題の解決法の1つとして、200℃以下の排熱を利用するヒートポンプシステムに注目が集まっており、水吸着式ヒートポンプ用の吸着材に対する需要が高まっている。ゼオライトに代表されるマイクロポーラス結晶として、多くの材料が研究されているが、触媒特性やイオン交換能に関するものが多く、水吸着に関する研究は少ない。しかし、国内には、メソ多孔体や粘土鉱物を中心に水和熱の研究を行なっている産総研の鈴木らのグループがある。また、国外には、含水鉱物の熱的特性を旧くから研究している米国のNavrotskyらのグループなどがある。一方、ドイツやベルギーなどの欧州圏では、ゼオライト-水系吸着式ヒートポンプが実用化されつつある。実用化システムの吸着材としてはA型ゼオライトなどが使用されている。また、欧州では地域暖房システムの排熱利用のため、100℃以下の排熱が利用出来るシステムの検討も行なわれている。

2. 研究の目的

益々深刻になる地球規模のエネルギー・環境問題に直面し、現在ほとんど廃棄されている低温排熱や太陽熱の有効利用が重要になっている。エネルギー利用の高効率化を実現するためには、低温(50~200℃)の熱源を有効利用できるシステムが必要である。ゼオライト-水系ヒートポンプは、その最有力候補であり、実用化のためにはより低温で有効に働く水吸着式ヒートポンプ用の吸着材の開発が必要である。申請者の研究グループは、Mg交換A型ゼオライトが、高い能力を持つことを明らかにした。3価の希土類金属によるNa⁺の交換が出来れば、Mg²⁺交換体より含水量は増加すると考え、イオン半径の小さいYb³⁺による交換体の調製を試みる。また、A型ゼオライトに類似した細孔構造を有するGTS型チタノシリケートについて、水和熱及び吸脱水サイクルを検討した。水熱法によりGTS型チタノシリケートを合成し、各種陽イオンによる交換体の物性を検討した。Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺などのアルカリ土類金属およびCs⁺、Sr²⁺などの放射性同位体の吸着特性やイオン交換特性は調べられているが、結晶構造、脱水温度や含水状態についての報告はされていない。また遷移金属であるCo²⁺のイオン交換の報告はされておらず、結晶構造や特性は不明である。Na型GTSを様々な濃度のCo²⁺でイオン交換を行う事で、交換率の異なったCoイオン交換体を調製できれば、結晶構造、含水状態について比較する事が出来る。上記の試料に

ついて、TG-DTA測定及び水和熱の測定を行い、含水量、脱水温度特性、水和熱、熱的安定性などヒートポンプ吸着材としての基本特性を評価する。また、粉末X線回折法および透過電子顕微鏡法を用いた構造評価を行ない、良質で均質な試料の調製法の検討を行なう。

3. 研究の方法

(1) A型ゼオライトのYb³⁺イオン交換

1価の陽イオンを多価の陽イオンで交換すると、電荷バランスを保つために空隙中のイオン数が減り、含水量が増加する。市販のA型ゼオライトNa_{2.1}(Al_{2.0}Si_{2.0})O₈・4.3H₂O(日本化学工業製NA100P、含水率:20.8%)を用いた。0.005~0.05MのYbCl₃水溶液200mLにNa-100P(Na-A)2gを加え、40℃、3時間振とうし、得られた沈殿を分離、洗浄した。この操作を3回繰り返して、沈殿を40℃で24時間乾燥させた。Yb³⁺がpH5.9以上で水和物になるのを防ぐため、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を加えたYbCl₃水溶液(0.005~0.05M)を調製し、同じ条件でYb³⁺イオン交換を行なった。

(2) GTS型チタノシリケートの合成

高分散SiO₂粉末(Merck113126)にNaOH-KOH混合水溶液を加え攪拌した後、塩酸に溶解したTiCl₄(東邦チタニウム1838)を加え、25℃で40分間攪拌した。この混合溶液を25mLまたは100mLの耐圧容器に移し、100℃または200℃で24時間水熱処理を行なった。仕込み組成比はTiO₂/SiO₂=0.32、A₂O/TiO₂=5.6、各々アルカリ組成比はNa/(Na+K)=0, 25, 50, 75, 100%の試料を合成した。得られた沈殿を分離、洗浄し、40℃で2日間乾燥させた。

(3) Na型GTSチタノシリケートのイオン交換

① Mg²⁺、Ca²⁺、Co²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺交換体の調製
合成した単相のNa型GTSチタノシリケート(Na-GTS)1.0gに1.0M MgCl₂、CaCl₂、CoCl₂、SrCl₂、BaCl₂水溶液を各々25mL加え、室温で1時間振とうした。この操作を2回繰り返した後、固液分離-洗浄した。

② Co交換体の調製
Na-GTS 1.0g(1.37×10⁻³mol)に、濃度C_{Co}=0.025~1.0MのCoCl₂水溶液25mL加え、40℃で24時間振とうした後、固液分離-洗浄した。洗液を含む上澄み溶液中のCo濃度を分析した。

(4) 粉末X線回折およびTEM

①粉末X線回折
合成した試料の構造解析および同定には、RINT2000 X線粉末回折装置(RIGAKU社製)を

用いた (条件: 線源Cu($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), 電圧40.0 kV 電圧20.0 mA サンプル間隔 0.02 deg スキャン速度 2.0 deg/min)。

②透過型電子顕微鏡 (TEM)

TEMを用いた構造評価を行なった。TEM画像による粒径及び粒形の評価、電子回折による結晶性の評価、EDXによる局所的な組成分析、格子象による局所構造の評価を行なった。

(5) 化学分析

①フッ酸-塩酸溶解法

Yb^{3+} A型ゼオライト, GTS型チタノシリケートおよび陽イオン交換GTS型チタノシリケートをフッ酸-塩酸(HF-HCl 混酸)で分解して原子吸光法(偏光ゼーマン原子吸光分光光度計)を用いて、各金属を定量した。

②EDTAによるキレート滴定

沈殿を濾過、洗浄し、洗液を含む上澄み溶液にアスコルビン酸溶液を0.7 mL、HT溶液3.3 mL 加え、pH5~6になるように調製した試料溶液に指示薬0.1%XO溶液を加え、EDTA溶液($9.9 \times 10^{-3} \text{ M}$)を用いてキレート滴定を行ない上澄み溶液中のCoを定量した。

(6) TG-DTA および水和熱測定

① TG-DTA

TG-DTA (マックサイエンス TG-DTA2020S) を用いて試料の含水量、脱水温度を測定した。試料の量は約 20 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 $3 \text{ }^\circ\text{C}$ または $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速度 $3 \text{ }^\circ\text{C}$ または $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲 室温~ $800 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。測定には $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 水蒸気圧 14 mmHg の密閉容器内で保存した試料を用いた。

②水和熱測定

断熱型水蒸気水和熱量計を用い、水和熱測定を行なった。水和エンタルピーの温度変化を測定し、ヒートポンプ吸着材としての性能を調べた。

4. 研究成果

(1)A型ゼオライトの Yb^{3+} イオン交換

Na-A (含水率: 20.8%) を Yb^{3+} イオンで交換する時、緩衝溶液を用いて pH をコントロールした場合としなかった場合の Yb^{3+} イオン交換率を比較した。pH コントロールをしなかった時の Yb^{3+} イオン交換率は、0.005 M:29%, 0.01 M:31%, 0.02 M:45%, 0.05 M:51%、pH コントロールを行なった時の Yb^{3+} イオン交換率は、0.005 M:45%, 0.01 M:45%, 0.02 M:44%, 0.05 M:37% となった。TG-DTA 測定より、 Yb^{3+} イオンの交換率が高くなると含水率は増加した (22.7~25.4%)。XRD 測定の結果より非晶質成分の少ない Yb^{3+} イオン交換率 31% の試料について、80, 100, 120 $^\circ\text{C}$ で脱水した時の水和熱測定を行なった。Na-A の水

和エンタルピーより低い値を示し、Na-A より吸着材として劣ることが分かった。

(2)GTS型チタノシリケートの合成

GTS 型チタノシリケート ($(\text{Na}, \text{K}, \text{H})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を、水熱法により合成した (条件: 仕込み組成比 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 0.32$, $\text{A}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 5.6$, 100 $^\circ\text{C}$ または 200 $^\circ\text{C}$, 24 時間)。Na 仕込み組成=0, 25, 50, 60, 75, 100% の GTS 微粒子 (粒径 8~13 nm) が合成できた。XRD パターンは GTS 単相として指数付け出来た (図 1)。

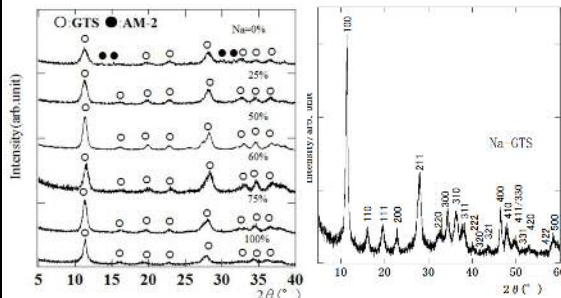


図 1 ($(\text{Na}, \text{K}, \text{H})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の XRD

菱面体晶相として求めた格子定数 a およびシェラーの式から求めた粒径は Na の増加とともに増大した。 α の値は約 89° であるが、Na 組成 50% の時、最も小さくなった (図 2)。

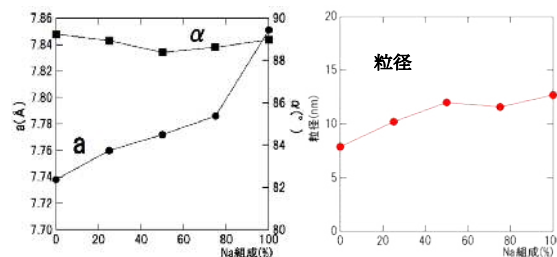


図 2 格子定数および粒径の組成依存性

TEM 観察より直径約 $1 \mu\text{m}$ のナノ結晶集合体が生成されていること、微粒子間の間隙に穴があること、電子回折図より多結晶体になっていることが確認された (図 3)。

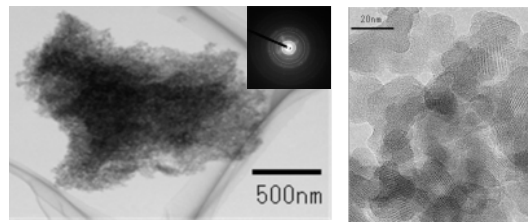


図 3 アルカリ組成比 60% の試料における TEM 像および ED パターン

(3)Na型GTSチタノシリケートのイオン交換

① Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 交換体
水熱合成により得られた単相の Na-GTS に 1.0 M 塩化物水溶液を加え室温で 1 時間浸とうし

た。この操作を2回繰り返した後、固液分離-洗浄し、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} によるイオン交換体を得た。EDX分析による交換率は、 Co^{2+} が約90%、 Sr^{2+} が約70%であった。陽イオン交換体の格子定数 a は、金属元素の6配位のシャノンのイオン半径が大きくなると格子定数は短くなる傾向が見られた(図4)。

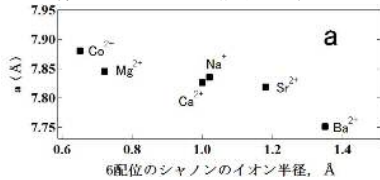


図4 陽イオン交換体の格子定数

② Co 交換体の調製

Na-GTS 1.0 g (1.37×10^{-3} mol)に、濃度 $C_{Co} = 0.025 \sim 1.0$ Mの $CoCl_2$ 水溶液 25 mL 加え、 $40^\circ C$ で24時間振とうした後、固液分離-洗浄した。上澄み溶液のEDTA滴定の結果よりCo交換率 $x = (0.025 C_{Co} - n_{Co}) / 2n_{GTS}$ を求めた。 $0.025 C_{Co}$ は $CoCl_2$ 水溶液 25 mLの物質質量、 n_{Co} は上澄み溶液中に残存する Co^{2+} の物質質量、 n_{GTS} はNa-GTSの物質質量である。 $2Co^{2+} + Na_4Ti_4Si_3O_{16} \rightarrow Co_2Ti_4Si_3O_{16} + 4Na^+$ という交換反応が起こった時、 $x = 1.0$ となる。部分的なイオン交換生成物の組成は $Na_{4(1-x)}Co_{2x}Ti_4Si_3O_{16}$ と表される。 $C_{Co} = 0.5$ Mの時、TEM-EDX分析によるCo交換率 x は約0.9であり、およそ10%のNaが沈殿中に残存していた。また沈殿をHFに溶解して、原子吸光分析法により組成分析を行った結果もTEM-EDX分析の結果にほぼ対応した(図5)。

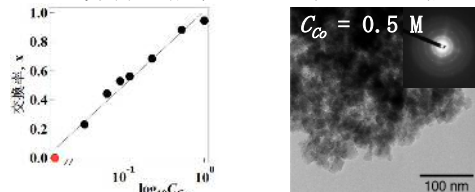


図5 上澄み溶液の分析による Co^{2+} 交換率、 $C_{Co} = 0.5$ Mで処理した試料のTEM像, EDおよびEDXパターン

Na-GTSの回折パターンに比べ、Co交換体のピーク位置は低角度側にシフトし、特に211ピークの幅が約40%狭くなった(図6)。すべてのCo交換体が菱面体晶系の回折パターンを示し、格子定数は $x = 0.88$ の時、 $a = 7.853 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 89.5^\circ$ であった。Na-GTS ($a = 7.81 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 89.06^\circ$)と比較すると、 a は0.6%増大し、 α は 90° に近くなった(図7)。

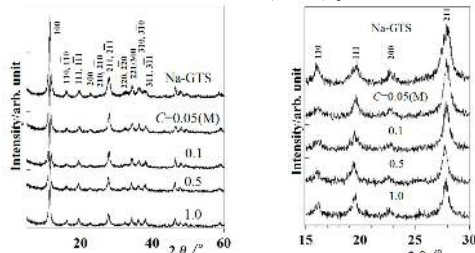


図6 Co^{2+} イオン交換体のXRDパターン

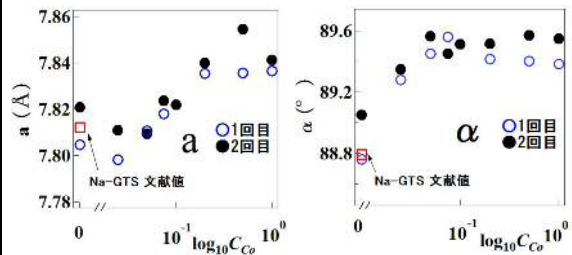


図7 Co^{2+} イオン交換体の格子定数

(4) TG-DTA および水和熱測定

① TG-DTA

Co 交換体の水の状態を検討するため、水蒸気圧 14 mmHg ($25^\circ C$)の密閉容器内で保存した試料について、大気中でTG-DTA測定を行った。室温から $300^\circ C$ 付近まで急激な脱水による重量の変化がみられた。交換率 x の増加に伴い含水率の増加がみられ、最大約4%増加した。DTA曲線には $70^\circ C$ 付近と $250^\circ C$ 付近に大きな吸熱ピークがみられ、 $70^\circ C$ 付近のピークの C_{Co} 依存性はみられないが、 $250^\circ C$ 付近のピークについてはCoイオン交換により最大約 $20^\circ C$ の温度低下がみられた。 $400^\circ C$ まで加熱した試料のXRDパターンは非晶質の生成を示しており、細孔内部の全ての水が脱離すると、骨格構造が非晶質化した(図8)。

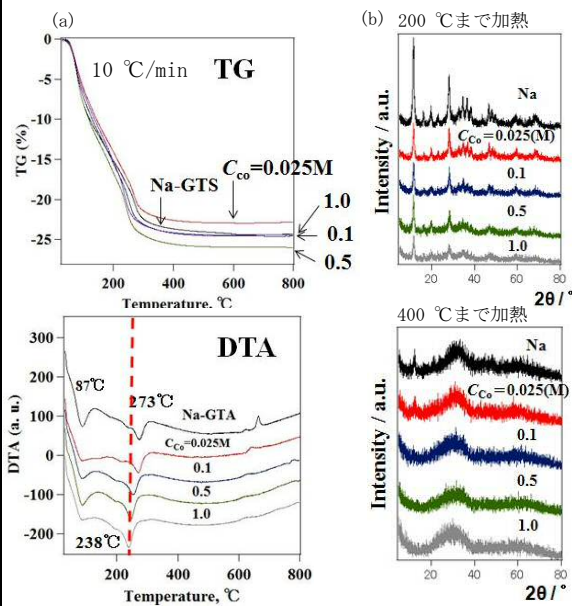


図8 (a) Na-GTS 及び Co^{2+} 交換体の TG-DTA 曲線, (b) $200^\circ C$ および $400^\circ C$ まで加熱した試料の XRD パターン

低温で脱水する水について検討するため、アルカリ組成比 60%の試料について室温 $\sim 200^\circ C$ (大気中)でTG-DTA測定を行った。 $200^\circ C$ まで昇温した試料を14 mmHgの水蒸気圧下($25^\circ C$)で保存すると、約20時間で昇温前の質量に戻った。同様の脱水と吸水の操作を7回繰り返しても、TG曲線に大きな変化はなく結晶構造にも大きな変化はない(図9)。

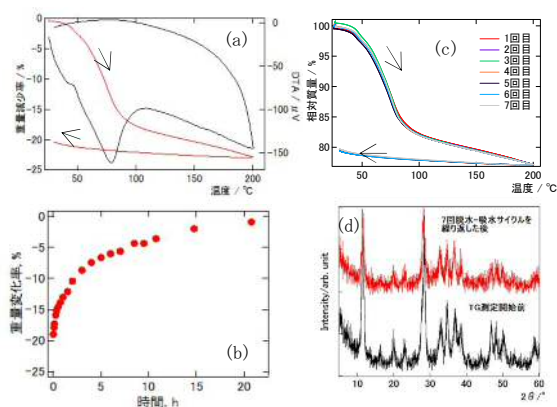


図9 脱水-吸水サイクル
 (a)TG-DTA(昇温及び降温速度, 3 °C/min),
 (b)平衡水蒸気圧 14 mmHg (25 °C) における
 重量変化, (c) 脱水-吸水過程における TG
 曲線, (d)脱水-吸水を 7 回繰返した試料の
 XRD パターン

②水和熱測定

アルカリ組成比 50, 100 %の試料について水和熱測定を行った。120 °C以下で加熱脱水した Na 仕込み組成 = 50, 100 %の試料については、水和エンタルピーは約 55 kJ/mol で、Na 組成による大きな差はなかった。55 kJ/mol という値は、25 °Cにおける水の蒸発エンタルピー44 kJ/mol より大きいが、A 型ゼオライト水の水和エンタルピー63 kJ/mol よりも少し小さい。これより、吸着した水は、表面吸着水ではなく、細孔内に吸着した水と考えられる (図10)。

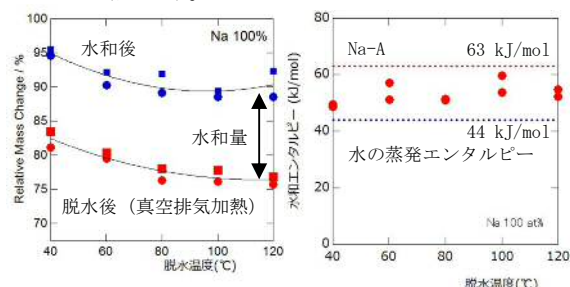


図10 水和熱測定における脱水-水和による
 質量変化および水1分子あたりの水和エンタルピー

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① R. Titorenkova, N. Petrova, V. Kostov-Kytin, R. Nikolova, C. Kishimori, K. Fujiwara, T. Tamaki, A. Nakatsuka, N. Nakayama:” FT-IR and Raman spectroscopic study of GTS-type titanossilicate (H, K, Na)₄Ti₄Si₃O₁₆·nH₂O” *TOPICS IN CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCE* (印刷中), 査読有
- ② N. Nakayama, T. Itoyama, K. Suemoto, K.

Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe, Y. Ueda:” Structural phase transition and microstructures of Li₂CoSiO₄” *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 査読有, 36(3) 2011, 437-440.

- ③ K. Fujiwara, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R. Nikolova, V. Kostov-Kytin:” Hydration State of GTS-type Titanosilicate (K, Na, H)₄Ti₄Si₃O₁₆ · nH₂O Fine Particles” *TOPICS IN CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCE*, 査読有, 4, 2010, 184-190.
- ④ A. Nakatsuka, K. Fujiwara, N. Nakayama:” Locations of Extra-Framework Cations and Water Molecules in a Natural Hydrated Heulandite Ca_{2.94}Sr_{0.45}Na_{0.84}K_{0.24}Al_{8.80}Si_{27.42}O₇₂ · 24.50H₂O” *TOPICS IN CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCE*, 査読有, 4, 2010, 40-50.
- ⑤ N. Nakayama, K. Ohmoto, K. Fujiwara, A. Nakatsuka:” A TEM study of Birnessite-type K_{0.33}MnO₂ — In-plane ordering and Layer stacking” *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 査読有, 35[2], 2010 381-384.
- ⑥ K. Fujiwara, N. Nakayama, A. Nakatsuka:” Structure and Thermal Decomposition of KxMnO₂·yH₂O Prepared by Sol-Gel Method” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 査読有, 2009, 447-450.
- ⑦ N. Nakayama, A. Satoh, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, Y. Ueda:” TEM study of over-stoichiometric BaRCo₄O_{7+δ} (R: Y, Dy-Lu)” *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 査読有, 34[3], 2009 439-442.

[学会発表] (計18件)

- ① 藤原恵子, 玉木達也, 岸森智佳, R. Titorenkova, 中塚晃彦, 中山則昭:”Coイオン交換GTS型チタノシリケートの結晶構造と含水率” 日本化学会 第92春季大会, 2012/3/26, 慶応大学日吉キャンパス, 横浜
- ② 中山則昭, 糸山隆誠, 藤原恵子, 中塚晃彦, 磯部正彦, 上田寛:”Li₂MnSiO₄の構造相転移” 日本化学会 第92春季大会, 2012/3/26, 慶応大学日吉キャンパス, 横浜
- ③ 藤原恵子, 玉木達也, 中塚晃彦, 中山則昭, R. Titorenkova:”Composition Dependence of Crystal Structure and Water Content of Cobalt Exchanged Sodium Titanosilicates with Pharmacosiderites-type Structure” 21th

Academic Symposium of MRS-J, 2011/12/21, 横浜情報文化センター, 横浜

④ R. Titorenkova, C. Kishimori, K. Fujiwara, T. Tamaki, V. Kostov, R. Nikolova, A. Nakatsuka, N. Nakayama: "GTS-type titanosilicate (H, K, Na)₄Ti₄Si₃O₁₆ · nH₂O Raman and FTIR spectroscopy study" 21th Academic Symposium of MRS-J, 2011/12/21, 横浜情報文化センター, 横浜

⑤ 中山則昭, 糸山隆誠, 藤原恵子, 中塚晃彦, 磯部正彦, 上田寛: "Structural Phase Transition of Li₂MnSiO₄" 21th Academic Symposium of MRS-J, 2011/12/21, 横浜情報文化センター, 横浜

⑥ 玉木達也, 藤原恵子, R. Titorenkova, 中塚晃彦, 中山則昭: "Na-GTS 型チタノシリケート Co イオン交換体の構造と含水状態" 第12回日本MRS 山口大学支部研究会講演要旨集, 2011/11/26, 山口大学, 宇部市

⑦ K. Fujiwara, T. Tamaki, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R. Titorenkova: "Crystal Structures and Hydration States of Cobalt Exchanged Sodium Titanosilicates with Pharmacosiderites-type Structure" 4rd International Symposium Advanced micro- and mesoporous materials, 2011/9/9, Riviera hall, Golden Sands, Bulgaria

⑧ R. Titorenkova, N. Petrova, V. Kostov-Kytin, R. Nikolova, C. Kishimori, K. Fujiwara, N. Nakayama: "FT-IR and Raman spectroscopic study of GTS-type titanosilicate (H, K, Na)₄Ti₄Si₃O₁₆ · nH₂O" 4rd International Symposium Advanced micro- and mesoporous materials, 2011/9/9, Riviera hall, Golden Sands, Bulgaria

⑨ 藤原恵子, 玉木達也, 杉本廣一, 中塚晃彦, 中山則昭: "GTS 型チタノシリケート Co²⁺ イオン交換体の合成および脱水挙動" 日本化学会 第 91 春季年会, 2011/3/27, 神奈川大学横浜キャンパス, 横浜

⑩ 中山則昭, 糸山隆誠, 末本健太郎, 藤原恵子, 中塚晃彦, 上田寛: "Li₂CoSiO₄ の構造相転移と微細結晶構造" 日本化学会 第 91 春季年会, 2011/3/27, 神奈川大学横浜キャンパス, 横浜

⑪ 藤原恵子, 玉木達也, 杉本廣一, 中塚晃彦, 中山則昭: "2 価イオン Mg²⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺による GTS 型チタノシリケートイオン交換体の合成" 20th Academic Symposium of MRS-J, 2010/12/21, 横浜市開港記念会館, 横浜

⑫ 中山則昭, 糸山隆誠, 末本健太郎, 藤原恵子, 中塚晃彦, 上田寛: "Structural Phase Transition and Microstructures of Li₂CoSiO₄" 20th Academic Symposium of MRS-J, 2010/12/21, 横浜市開港記念会館, 横浜

⑬ 藤原恵子, 杉本廣一, 中塚晃彦, 中山則昭, 藤森宏高, R. Nikolova, V. Kostov-Kytin: "(Na, K, H)₄Ti₄Si₃O₁₆ · nH₂O の合成と脱水挙動-アルカリ金属組成依存性-" 日本化学会 第 90 春季年会, 2010/3/26, 近畿大学 本部キャンパス, 東大阪市

⑭ 中山則昭, 大元克祥, 藤原恵子, 中塚晃彦: "Birnessite 型 K_{0.33}MnO₂ の TEM 観察-面内規則配列と積層構造" 19th Academic Symposium of MRS-J, 2009/12/8. 横浜市開港記念会館, 横浜

⑮ 藤原恵子, 杉本廣一, 中塚晃彦, 中山則昭, R. Nikolova, V. Kostov-Kytin: "GTS 型チタノシリケート (K, Na, H)₄Ti₄Si₃O₁₆ · nH₂O の合成と結晶構造および含水率の組成依存性" 19th Academic Symposium of MRS-J, 2009/12/8, 横浜市開港記念会館, 横浜

⑯ 杉本廣一, 藤原恵子, 中塚晃彦, 中山則昭, 藤森宏高: "(K, Na, H)₄Ti₄Si₃O₁₆ · nH₂O の合成と脱水挙動-アルカリ金属組成依存性-" 第 10 回日本 MRS 山口大学支部研究会講演要旨集, 2009/11/28, 山口大学, 宇部市

⑰ K. Fujiwara, T. Shiode, K. Sugimoto, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R. Nikolova, V. Kostov-Kytin: "Hydration State of GTS-type Titanosilicate (K, Na, H)₄Ti₄Si₃O₁₆ · nH₂O Fine Particles" 3rd International Symposium Advanced micro- and mesoporous materials, 2009/9/7, Hotel Flamingo Grand, Albena, Bulgaria

⑱ N. Nakayama, K. Fujiwara, T. Shiode, H. Sugimoto, A. Nakatsuka, R. Nikolova, V. Kostov-Kytin: "The Study of The Microstructures of GTS-type Titanosilicate (K, Na, H)₄Ti₄Si₃O₁₆ · nH₂O Fine Particles" 3rd International Symposium Advanced micro- and mesoporous materials, 2009/9/7, Hotel Flamingo Grand, Albena, Bulgaria

[その他]

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

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