天然ナノ物質の合成とそれらを用いた エネルギー有効利用への応用

Synthesis of natural nano-materials and application
for effective utilization of energy by using them

鈴木 正哉 (Masaya SUZUKI)*

Imogolite is nano-sized tubular aluminum silicate and exists in natural soil. It is highly expected that imogolite be applied to various industrial areas, because this material has large specific surface area due to its unique shape, high affinity with water and excellent absorption capability. But imogolite does not exist in natural soil, so we have developed a large-scale synthetic method of Imogolite. In next stage, we have developed amorphous imogolite and HAS-Clay (a new type material) to improve the generation rate and adsorption performance. HAS-Clay is the mixture of two hydro-aluminum-silicates (an amorphous-material and a low-crystalline-clay) and an excellent material adsorbing water-vapor and carbon dioxide efficiently. For application, we have found that these materials can be applied to anti-dewing agent, heat exchange medium for heat pump system, adsorbent for desiccant air-conditioning system and adsorbents for carbon dioxide capture system.

Keywords: Imogolite, HAS-clay, Adsorbent, Heat pump, Desiccant Air-Conditioning, Carbon dioxide capture

1. はじめに

ナノチューブあるいはナノカプセルという言葉からすぐに連想されるのは、カーボンナノチューブや C_{60} など人工的に合成された物質であるが、天然にも無機物質からなるナノチューブやナノカプセルが存在する。それらは、イモゴライトおよびアロフェンという物質であり、軽石や火山灰など火山噴出物に由来する土壌中の風化生成物として存在する。

イモゴライトおよびアロフェンのいずれも区分としては粘土として扱われており、イモゴライトはX線的に弱いながらもピークを有することから鉱物であるが、アロフェンはX線的に非晶質な物質であるため現時点では鉱物とはされていない。イモゴライトは、熊本県入吉地方の火山ガラスに富む火山灰“いもご”に由来する土壌中から発見・命名された鉱物であり、日本で発見されたものである (Yoshinaga and Aomine, 1962)。直径1.8~2.2 nm、長さは数十 nm~数 μ m の中空管状の形態を有した含水アルミニウムケイ酸塩であり、ギブサイトシートの内側に頂

点が水酸基となっている SiO_4 四面体が底面の3個の酸素原子をアルミニウムと共有する形で結合している (Cradwick *et al.*, 1972)。この構造はSi-O-Si結合を含まず、またケイ素と結合したギブサイトシートの酸素原子距離は短くなっており、このミスフィットによりギブサイトシートが湾曲しチューブ状構造体を形成するとされている。その模式図を Fig. 1 に示す (産総研 Today, 2003)。一方、アロフェンは直径3.5~5.0 nm の中空球状の形態をした非晶質アルミニウムケイ酸塩であり、その外壁には水分子が内部へ出入りできる大きさの細孔を有している (Henmi *et al.*, 1976; Wada *et al.*, 1977)。

イモゴライトおよびアロフェンは、ナノサイズの特異な形状による高い比表面積を有するという点のみならず、水との親和性や吸着能力にも非常に優れている。この特性から、生活環境の湿度を自律的に制御する調湿剤 (福水ら, 2005; 鈴木ら, 2003)、天然ガスなどの燃料貯蔵媒体 (Ackerman *et al.*, 1993)、産業廃棄物処理場における有害汚染物質吸着剤、太陽熱や温泉水などの低温熱源を用いて冷媒を作る吸着式ヒートポンプシステム用熱交換

Fig. 1. Structure of imogolite.

剤 (Suzuki *et al.*, 2000; 鈴木ら, 2001a), 高吸脱着応答性の一側面を利用した速乾性乾燥剤 (鈴木ら, 2001b) など, さまざまな応用が期待されている。本稿では, イモゴライトおよびイモゴライト関連物質の合成について紹介するとともに, これらを用いた応用として, 吸着式ヒートポンプシステムやデシカント空調など省エネ型吸着式エネルギーシステムにおける吸着剤としての性能についても紹介を行う。

II. イモゴライト系物質の合成

1. イモゴライトの高濃度合成

イモゴライトの合成が初めてなされたのは, Farmer *et al.* (1977) によってであり, その合成法では, 出発溶液の濃度としてケイ酸濃度 1.4 mmol/L のオルトケイ酸エチル水溶液と, アルミニウム濃度 2.4 mmol/L の塩化アルミニウム水溶液から合成された。当時はイモゴライトの性質を調べることを主な目的としていたが, 近年, 工業的な応用の可能性が提案されるようになってからイモゴライトの高濃度合成が望まれるようになった。イモゴライトが高濃度な条件で合成できないのは共存陰イオンが問題であり, 鈴木ら (2000a) は前駆体生成後の加熱時における塩化物イオン濃度が 25 mmol/L を超えるとイモゴライトが生成されないことを明らかにした。それゆえ, 前駆体生成時において共存イオンとして含まれる Na イオンや塩化物イオンを取り除くため, 前駆体生成後遠心分離により脱塩処理を行い, 塩濃度を下げて高濃度でのイモゴライトを合成するに至った (鈴木ら, 1999; 鈴木ら, 2000b)。

この合成方法では出発溶液の濃度としてケイ酸濃度 60 mmol/L のオルトケイ酸エチル水溶液と, アルミニウム濃度 150 mmol/L の塩化アルミニウム水溶液から合成することができ, 出発時の溶液として従来よりも数十倍程度高い濃度での合成が可能となった。さらに高濃度での合成を可能とすべく, イモゴライト前駆体を加熱すると pH が低くなる性質を利用し, 100 ℃ 弱に保った薄い塩酸溶液に, イモゴライト前駆体を徐々に添加しながら加熱を行なう合成法を見出した (鈴木ら, 2000c)。この方法での薄い塩酸溶液の作成に用いた塩酸の量は, 加熱前の前駆

体懸濁溶液に pH 調整のために加えていた塩酸の添加量よりも少ないため, 陰イオンの濃度をさらに下げての合成が可能となった方法である。

またイモゴライトの高濃度合成に関しては, 高濃度溶液から生成されたイモゴライト前駆体を希釈し加熱することによって, イモゴライトの生成が可能かどうかについての検討も行なった (鈴木ら, 2006)。ケイ素濃度が 0.6 mol/L のオルトケイ酸ナトリウム水溶液とアルミニウム濃度が 1.5 mol/L の塩化アルミニウム水溶液を混合後, 水酸化ナトリウム水溶液を pH が 6 になるまで添加し遠心分離にて脱塩処理を行なう。この後ケイ素濃度が 5 mmol/L となるように純水中に分散させ, さらに pH 調整のため塩酸を添加し 100 ℃ で 2 日間加熱したところ, 純粋なイモゴライトが生成していることが確認された。イモゴライトになりうる前駆体が高濃度な溶液から形成されることが確認されたことは, 加熱過程において陰イオンを除去しながらイモゴライト合成を行なうなど, 高濃度条件下でイモゴライトが合成できる可能性があることを示唆している。

さらにイモゴライトの効率的な回収においては, 100 ℃ 弱での加熱においてその加熱時間を長くすることにより, イモゴライトのチューブ同士の重合が生じることを見出した (鈴木ら, 2007a)。この際, イモゴライト同士の重合により, イモゴライトチューブからなる網目構造が形成され, 粘性やアルカリ溶液添加後のゲル体積などの性質が変化することが確認された。

2. 非晶質イモゴライトの合成

上記のようにイモゴライトの高濃度合成を進めたものの, 加熱後の溶液 1 L あたりのイモゴライトの生成量は, 乾燥重量にして 1 g 程度とごく少量しか生成することができなかった。さらにイモゴライトは合成後透明な溶液となっているように単分散しているため, 効率的に回収・乾燥を行なうには, 合成後アルカリ溶液により pH を弱アルカリ性にしてイモゴライトを凝集させ, 遠心分離をかけて回収した後に乾燥させるなど, かなりの手間がかかるという問題点があった。

そのような背景から, イモゴライトの性能を落とさずにかつ生成率を上げることを目標としたところ, 加熱時の塩濃度をイモゴライトが生成する領域よりも高くして合成を行なうと, X 線的にはイモゴライトは生成していないが, イモゴライトと同じ大きさの細孔を有する物質が合成できることが明らかとなった (鈴木ら, 2002)。この物質は, 窒素吸着による細孔径分布曲線においてイモゴライトの内径に相当する細孔の大きさが同じであること, また水蒸気吸着等温線においてイモゴライトのチューブ内に吸着されるとされている低湿度領域における水蒸気吸着等温線の概形がほぼ同じであることから (Fig. 2a), イモゴライトのチューブ状構造はそれなりに有しているが X 線的にはイモゴライトではないことから (Fig. 2b), 非晶質イモゴライトとした。この非晶質イモゴ

Fig. 2. (a) Water vapor adsorption and desorption isotherms of imogolite and amorphous imogolite. (b) X-ray diffraction pattern of imogolite and amorphous imogolite

ライトの合成により、加熱後の溶液中1Lあたり10g程度回収することができたが、それでも工業的な合成の水準には辿り着かなかった。

3. ハスクレイの合成

上記のような背景から、市販のゼオライトなどと同程度に収率が可能なイモゴライト系材料が合成できないか、再度検討を行なった。その結果、 ^{29}Si 固体 NMR スペクトルにおいてイモゴライトと同じ -78 ppm の位置にピークを有し、かつ -85 ppm 付近に層状粘土鉱物に由来するピークを有する非晶質な水酸化アルミニウムケイ酸塩を

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of HAS·Clay.

合成することができた(鈴木ら, 2007b)。この物質は1Lあたり数十gの合成が可能であり、ようやく工業的な合成が可能なラインに達することができた。またこの物質については、加熱前に前駆体懸濁液を蒸留水で10倍程度希釈しさらに180℃で1日加熱すると、粉末X線回折図形において非晶質な水酸化アルミニウムケイ酸塩(HAS: Hydroxyl Aluminum Silicate)と低結晶性の粘土鉱物からなる複合体が得られることが明らかとなった(鈴木ら, 2007c; 産業技術総合研究所ホームページ, 2008a) (Fig.3)。この物質については、HASと粘土(Clay)から構成されていることから、それぞれの名前に因んでハスクレイと名付けた(鈴木ら, 2008a)。

III. イモゴライト系物質の応用

1. 結露防止剤

現代の住環境は、省エネルギーと快適性の両立を目的としたため、高断熱・高機密化が進められてきた。しかし、日本のような湿潤気候において高断熱・高気密化は、建物内部が高湿度になり結露やアレルギーの原因とされているカビ・ダニの繁殖が問題となる。それゆえエアコン等による除湿や換気によりこれらの問題に対応しているが、電力消費が過多になる等の別の問題が発生する。これら諸問題の解消のために、高湿度領域において水蒸気を繰り返し吸収・放出する自律的な結露防止剤が求められている。

イモゴライトの優れた性質として、Figure 2aに示したように高湿度領域における水蒸気吸着特性が挙げられる。イモゴライトの水蒸気吸着の特徴は、低湿度側と高湿度側に急峻な立ち上がりを示すことであるが、結露防止剤としての利用は高湿度側の吸着性能を利用することである(鈴木ら, 2000d)。相対湿度0~10%の範囲における水蒸気の吸着は、イモゴライトのチューブ内への吸着によるものであり、相対湿度10%以上の領域における吸着は、イモゴライトのチューブとチューブの間隙によって形成される細孔によるものである。中でも相対湿度90%以上の吸着量が非常に多く、相対湿度90~96%における吸着量は40wt%を超えるとともに、吸着された水蒸気は湿度の低下に伴い放出される。このことは結露防止材として最適な材料であることを示している。チャンピオンデー

Fig. 4. Relationship between dehydration temperature and actual heat exchange amount.

タとしては、乾燥重量に対して約2倍の水蒸気吸着および放出が可能である。結露防止材としての利用は、イモゴライトのチューブとチューブの間隙によって形成される細孔を有することによって可能となるが、これはイモゴライトが一軸方向にのみ成長する一次元結晶であること、またフレキシビリティが非常に高いことによるものである。このようにイモゴライトは内側と外側の2種類の異なるサイズの細孔を有するという長所を持つがゆえに、様々な応用に向けた対応の可能性を有している。

2. 吸着式ヒートポンプ熱交換剤

地球温暖化問題における二酸化炭素の排出削減を受け、省エネルギーあるいは新しいエネルギーの利用法が求められている。エネルギーの効率的な利用法としては、燃料電池やコジェネレーションなど様々な熱利用が開発されており、また工場等から排出される廃熱の利用技術も相当進んでいる。しかしながら40～60℃程度の温水廃熱はほとんど利用されていないのが実情である。実際温水廃熱のうち40～60℃のエネルギーとしての割合は約半分近くを占めているため、40～60℃程度の低温廃熱の利用が求められている。以上のような背景から、低温での熱エネルギーを効率的に使用できる吸着式ヒートポンプシステムが着目されている(溝田ら, 2004)。現在では、合成ゼオライト $Mg_{89} \cdot A$ ($Na \cdot A$ 型ゼオライトの交換性陽イオン電荷の89%を Mg^{2+} で置換したもの)が最も熱交換能力が高いとされているが(橋口ら, 2001)、 $Mg \cdot A$ 型ゼオライトは脱水温度が100℃以上でのみ大きな熱交換能力を有するため、低温領域で脱水が可能でかつ大きな熱交換能力をもつ物質の探索が行われている。

上記のような背景の中、吸着式ヒートポンプ用熱交換剤としていくつかの物質を調べた結果、アロフェンやイモゴライトが優れた性能を有することが明らかになった(鈴木ら, 2000e; 鈴木ら, 2000f)。中でもイモゴライトの低温再生性は非常に優れている。アロフェン、イモゴ

Fig. 5. Water vapor adsorption and desorption isotherms of HAS-Clay, Silica gel (B) and Zeolite (A).

イト、非晶質イモゴライトの各脱水処理温度における熱交換可能量を Figure 4 に示す(産総研 Today, 2008)。真空中に引きながら脱水した場合、脱水温度40℃におけるイモゴライトの脱水率は24.9 wt%であり、 $Mg \cdot A$ 型ゼオライトの8.6 wt%やシリカゲルB型の7.3 wt%と比較して、非常に高い脱水率を有している。脱水処理温度40℃におけるイモゴライトの熱交換可能量は405 kJ/kgであり、 $Mg \cdot A$ 型ゼオライトの182 kJ/kgと比較して2.2倍の熱交換能力を有する。また脱水処理温度80℃においても、イモゴライトの熱交換可能量は468 kJ/kgであり、 $Mg \cdot A$ 型ゼオライトは270 kJ/kgと比較して1.7倍の熱交換能力を有する。以上のようにイモゴライトは低温排熱利用のヒートポンプ熱交換材として大いに期待されている。

3. デシカント空調用吸着剤

低温再生型の吸着剤は、吸着式ヒートポンプシステムばかりでなく、デシカント空調における除湿剤としても応用が期待されている。一般の空調で用いられている冷却除湿システムでは、外部から取り入れた空気をその空気の露点温度以下まで冷却し、水分を凝縮して取り除いた後、再度加熱を行い目的の温度湿度空気を得るシステムである。つまり外部から取り入れた空気を設定温度よりも低い温度まで冷却し、再度加熱を行なう必要があるため、余分なエネルギーを必要とするシステムである。一方、デシカント空調は、空気温度を下げる前に水蒸気

を取り除き、湿度を下げた状態から空気を冷やすことにより目的の温度湿度空気を得るシステムであるため、電力消費量の削減が可能である。また付加的な効果として湿度制御を中心に行うことから冷房病を抑制することが可能であるなど、体にやさしい空調システムとされている。このようなデシカント空調を目的とした素材としては、幅広い湿度領域で水蒸気の吸着が可能であること、60～80℃程度の低温で再生(脱水)が可能であること、さらには繰り返し利用が可能であることが挙げられる。そのような状況の中、ハスクレイは相対湿度と吸着量とがほぼ直線的な関係にあり、かつ目標値とされている相対湿度60%における水蒸気吸着量が40 wt%を超える理想的な素材である(鈴木ら, 2007c; 産業技術総合研究所ホームページ, 2008a) (Fig.5)。また再生温度も70℃程度でほとんどの水を脱離させることができる。このような性能を満たすものとして高分子吸着剤があるが、無機材料としてはこのような性能を持つことは不可能であると考えられていた。今回のハスクレイによって、デシカント空調用に適したデシカントローターを無機材料を用いて開発される可能性がある。

4. 二酸化炭素回収剤

地球温暖化が地球規模での問題となっている現代において、二酸化炭素の効率的な回収に始まり、回収した二酸化炭素の固定化あるいは貯留などの技術開発はますますその重要性を増している。二酸化炭素の回収技術は、アミン系の物質を吸収剤として用いた化学吸収法(アミン法)、ゼオライトなどの吸着剤を用いた圧力の上げ下げによって吸脱着を行なう圧力スイング吸着法(PSA: Pressure Swing Absorption)などがある。二酸化炭素の回収に当たっては、その効率性から大気中に拡散した二酸化炭素ではなく、火力発電所や製鉄所など二酸化炭素を大量に発生している箇所から回収することに主眼が置かれている。そのような大規模な発生箇所からの二酸化炭素回収は、現在のところアミン法がよいとされているが、PSA法が勝る可能性も残されている。PSA法の問題点は、吸着剤としてゼオライトを使用していることである。ゼオライトは二酸化炭素吸着量が多く優れているが、脱着においては真空に引く必要があり、その点でエネルギーの効率性が悪いという問題が生じている。ある意味ゼオライトを吸着剤として用いた場合、吸着式ヒートポンプやデシカント空調における水蒸気の吸脱着においても、またPSA法における二酸化炭素の吸脱着においても、どちらも脱着を如何に低エネルギーで行なえるのかにかかっている点は、同様な問題を抱えているということもできる。

以上のような背景から、PSA法においてエネルギー的な効率を上げるために、二酸化炭素の吸着を大気圧以上に加圧することによって行い、大気圧まで戻すことによってその大部分を放出することが可能となる吸着剤を開発することであると考えた(産業技術総合研究所ホームページ, 2008b)。そのような観点から、大気圧以上で吸

脱着が可能な吸着剤の検討を行なったところ、ハスクレイは大気圧以上での二酸化炭素の吸着性能において優れた材料であることが明らかとなった(鈴木ら, 2008b)。大気圧以上の吸脱着量では、ハスクレイはゼオライト13Xの約2.5倍の性能を有していた。今後、二酸化炭素の吸着に関わる重要な要素を明らかにすることにより、さらなる高性能な二酸化炭素吸着剤の開発を行なう予定である。

IV. おわりに

以上のようにイモゴライトおよび非晶質イモゴライト、そしてハスクレイについて、それらの吸着特性や応用について述べたが、現実的には未だにイモゴライト関連の材料を用いた実用化はされていない。その最大の理由はコストにあると思われる。アロフェンは鹿沼土をはじめ、火山灰起源の土壌中に大量に含まれることもあり、天然資源を用いることも可能であるが、イモゴライトは天然に産出する量が少ないため、工業的な大量合成が望まれている。しかしながら、現時点の合成法では最大でも生成率は5 g/L程度であり(中西ら, 2007)、必然的に高価なものになってしまう。イモゴライトの合成においては、メソポーラスシリカを合成する際のようにテンプレートを用いずに合成することが可能であるため、高価な試薬を用いる必要がない。そのメリットを生かすためにも、簡素な工程でなおかつ高濃度な条件でイモゴライトを合成できることが必要不可欠となっている。

そのような中、幸い水蒸気の吸着性能においては、ハスクレイという材料を見出すことができた。この材料においては工業的な生産が可能のため、用途開発が進めば工業用材料として広く使用される可能性が高いと思われる。

謝 辞 この度の紹介記事を執筆させていただく機会を設けていただきました、日本鉱物科学会の関係者の皆様に感謝申し上げます。

引用文献

- Ackerman, W.C., Smith, D.M., Huling, J.C., Kim, Y.-W., Bailey, J.K. and Brinker, C.J. (1993): Gas/vapor adsorption in imogolite: a microporous tubular aluminosilicate. *Langmuir*, **9**, 1051-1057.
- Cradwick, P.D.G., Farmer, V.C., Russell, J.D., Masson, C.R., Wada, K. and Yoshinaga, N. (1972): Imogolite, a hydrated aluminum silicate of tubular structure. *Nature Phys. Sci.*, **204**, 187-189.
- Farmer, V.C., Fraser, A.R. and Tait, J.M. (1977): Synthesis of imogolite: A tubular aluminum silicate polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **13**, 462-463.
- 福水浩史, 横山 茂, 北村和子 (2005): アロフェン系調湿建材に関する研究 調湿建材の材料設計. 環境資源工学, **52**, 128-135.
- 橋口賢治, 中村洋一郎, 藤原恵子, 中山則昭, 溝田忠人 (2001): ヒートポンプ蓄熱材としてのマグネシウム交換 A 型ゼオライト. 資源と素材, **117**, 875-879.

- Henmi, T. and Wada, K. (1976): Morphology and composition of allophane, *Amer. Mineral.* **61**, 379-390.
- 溝田忠人, 中山則昭 (2004): 固体吸着材ヒートポンプ用ナノポーラス・水系吸着材. 日本冷凍空調学会論文集, **21**, 85-96.
- 中西亮介, 和田信一郎, 鈴木正哉, 犬飼恵一 (2007): 急速混合法によって調整した高濃度ヒドロキシアルミニウムシリケート溶液からのイモゴライト生成に及ぼす透析, 及び加熱方法の影響. 粘土科学, **46**, 112-119.
- 産業技術総合研究所ホームページ (2008a): 安価な高性能無機系吸放湿材を開発 省エネルギー空調ができるデシカント空調用の吸放湿材として最適. http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2008/pr20081008_2/pr20081008_2.html.
- 産業技術総合研究所ホームページ (2008b): 二酸化炭素吸着性能に優れ, 生産性に優れた無機多孔質材 大気圧以上でも吸脱着ができ, 効率的な二酸化炭素回収材として最適. http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2008/pr20081204/pr20081204.html.
- 産業技術総合研究所広報誌 (2003): ナノチューブ状アルミニウムケイ酸塩の高濃度合成法. 産総研 Today, **3**, No.11, 36.
- 産業技術総合研究所広報誌 (2008): 低温廃熱を利用した吸着式ヒートポンプシステム. 産総研 Today, **8**, No.11, 24.
- 鈴木正哉 (2003): アロフェン・イモゴライトの性質と応用. 粘土科学, **42**, 144-147.
- 鈴木正哉, 池田智英子, 犬飼恵一, 前田雅喜 (2007b): 中湿度領域において優れた吸放湿特性を有する非晶質アルミニウムケイ酸塩及び吸着剤. PCT/JP2007/053596.
- 鈴木正哉, 犬飼恵一, 前田雅喜 (2008a): HASClay. 商願 2008-060059.
- 鈴木正哉, 犬飼恵一, 前田雅喜 (2006): 無機溶液からのイモゴライトの合成～イモゴライト大量合成に向けた前駆体生成における溶液濃度の影響～. 真空, **49**, 29-33.
- 鈴木正哉, 川端澄子, 池田智英子, 中西亮介, 田尻耕治, 犬飼恵一, 前田雅喜 (2008b): 大気圧以上の圧力に依存して吸着・脱離可能な二酸化炭素吸着剤. 特願 2008-103658.
- 鈴木正哉, 川端澄子, 犬飼恵一, 前田雅喜 (2007c): アルミニウムケイ酸塩複合体及び該複合体からなる高性能吸着剤. 特願 2007-336403.
- 鈴木正哉, 木村辰雄, 犬飼恵一, 前田雅喜 (2002): 非晶質アルミニウムケイ酸塩からなる管状構造体, その製造方法及びそれを用いた吸着剤. 特許第 4113943 号.
- 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治 (1999): 高濃度な無機溶液からのチューブ状アルミニウムケイ酸塩の合成法. 特許第 3146360 号.
- Suzuki, M., Ohashi, F., Inukai, K., Maeda, M., Tomura, S. and Mizota, T. (2000): Hydration enthalpies of inorganic porous materials with different structure. *Mineral. J.*, **22**, 1-10.
- 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治 (2000a): 無機溶液からのアロフェン・イモゴライトの合成～共存イオン濃度と前駆体生成時における中和滴定速度の影響～. 粘土科学, **40**, 1-14.
- 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治 (2000b): 高濃度溶液からのイモゴライトの合成. 名古屋工業技術研究所報告, **49**, 17-20.
- 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治 (2000c): 前駆体連続添加によるチューブ状アルミニウムケイ酸塩の高濃度合成法. 特許第 3163360 号.
- 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治 (2000d): 高湿度条件下において優れた吸水挙動を示す調湿材料. 特許第 3398761 号.
- 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治 (2000e): ミクロな細孔を有する中空繊維状構造体による熱交換材. 特許第 3341045 号.
- 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治 (2000f): ミクロな水蒸気透過性細孔を有する中空球状構造体粒子による熱交換材. 特許第 3629530 号.
- 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治, 溝田忠人 (2001a): アロフェン・イモゴライトの水和エンタルピー測定と熱交換材としての評価. 日本セラミックス協会誌, **109**, 681-685.
- 鈴木正哉, 佐藤久代, 池田智英子, 中西亮介, 犬飼恵一, 前田雅喜 (2007a): イモゴライト合成時の加熱時間による状態変化について～加熱時間による自己組織化とそれに伴う性質の変化～. 粘土科学, **46**, 194-199.
- 鈴木正哉, 鈴木 慎, 前田雅喜, 渡村信治, 溝田忠人 (2001b): 水和熱測定によるアロフェン・イモゴライトの吸水速度について～低温排熱利用熱交換材及び速乾性乾燥剤としての利用～. 日本セラミックス協会誌, **109**, 874-881.
- Yoshinaga, N. and Aomine, S. (1962): Imogolite in some Ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **8**, 114-121.
- Wada, S.-I. and Wada, K. (1977): Density and structure of allophane. *Clay Minerals*, **12**, 289-298.