論文

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*

橋 口 賢 治¹ 中 村 洋 一 郎¹ 藤 原 恵 子²
中 山 則 昭³ 溝 田 忠 人⁴

Mg-exchanged A-zeolite as a Heat Pump Absorbent

by Kenji HASHIGUCHI^a, Youichiro NAKAMURA^a, Keiko FUJIWARA^a,
Noriaki NAKAYAMA^a and Tadato MIZOTA^a

a. Department Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University,
Ube 755-8611, Japan

Various Mg-exchanged A-zeolites have been prepared and tested by the hydration calorimetry to clarify the characteristics as heat absorbents. $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ exchange in zeolites led to the decrease in number of cations to compensate the charge-balance providing space for water molecules in the structure. Various factors such as salt-concentration, temperature and repeating times of cation-exchange were optimized to obtain 89 % Mg-exchange of the Na-A zeolite. The Mg89-A zeolite containing 30.1 % of water was found to have the heat exchange capacity of 1 MJ kg^{-1} , when it was dehydrated at 200°C . The Mg89-A zeolite could be useful as a heat pump absorbent.

KEY WORDS : Zeolite, LTA, Heat Exchanger, Cation Exchange, Heat of Hydration, Zeolitic Water

1. は じ め に

ゼオライトヒートポンプはTchernev(1978, 1980)によって開発され、太陽熱のみによって動き、電気などの他のエネルギーが基本的に要らない夢のシステムとして、脚光を浴びた。しかし、その後見るべき発展が無く、実用化に至らなかった。Kasai et al. (1994) および Mizota et al. (1995) は、断熱型水和熱量計 (溝田・中山, 1998) を用いて 15 % 脱水レベルの Mg 交換 A 型ゼオライトの熱交換能力が、約 530 kJ mol^{-1} (水 1 mol 当たり) であることを見出し、天然ゼオライト (クリノタイロライト, モルデナイト) の 2 倍の能力があると報告した。これを基に、ゼオライトヒートポンプの実用化を目指す研究を行っている (溝田, 1997a, b ; 1998a, b ; 1999a, b, c ; 2000a, b ; 2001)。吸着材としてのゼオライトの能力は、含まれる水 (ゼオライト水) の脱水量に主に依存する。普通、ゼオライト水をすべて脱水するには 500°C 以上の高温が必要で、 200°C 以下の温度では、一部しか脱水されない。ゼオライト水の脱水量には、2 つの表現方法がある。すなわち、1) 飽和水和したゼオライトの全重量に対して、脱水した水の重量百分率で表す。2) 扱うゼオライトの飽和含水量を 100 % とする比率で表す。これらの両方とも用いられるが、2) の表現では、異なるゼオライト間の直接の比較が困難なので、本報告では、1) の方法を用いる。

A 型ゼオライト (LTA: Linde Type A) は、構造式 $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (単位格子体積の 1/8 に相当) として合成される。一般にゼオライトの 1 価のイオンを 2 価のイオンに交換すると、陽イオン数が半分になり、ゼオライトの空隙中に水の入る余地が増え、含水量が増加する。脱水 A 型ゼオライトの水和においては、その

水和エンタルピー (水蒸気 1 mol 水和当たりの発熱エネルギー) の値が、ほぼ -65 kJ/mol の一定値を示すことから、ゼオライトの水和エネルギーの総量は含水量に比例する (Mizota et al., 1995)。したがって Mg 交換率を増やすと、熱交換能力の高い吸着材が得られる可能性がある。以下、A 型ゼオライトの Mg による電荷交換率を次のように表す。すなわち、Mg 交換 A 型ゼオライトの化学構造式を

と表し、以下、これを Mgm-A と略記する。このとき、 $m=200x/6$ であり、電荷の $m(\%)$ を Mg^{2+} で交換したことを示す。ただし、Mg 交換前の Na 端成分は Na-A と表す。我々は、蓄熱能力の大きいゼオライトヒートポンプ吸着材を得るために、より高い Mg 交換率を得る試みを行ってきた。これによると、Mg50-A 付近までは比較的容易に交換できる。交換回数を増やすことにより Mg67-A が得られ (藤原ら, 1998)、さらに、このイオン交換において塩濃度と温度等の最適条件を検討することにより、Mg89-A が得られている (藤原・溝田, 2001)。

本報告では、これらの Mg 交換 A 型ゼオライトの熱交換能力を明らかにするため、Mg 交換量および脱水温度 (脱水率) との関係について検討し、ヒートポンプ用の蓄熱材として Mg 交換 A 型ゼオライトの評価を行った。

2. 実 験 方 法

2・1 試料

Mg 交換 A 型ゼオライト調製のための出発物質には Na-A (日本化学工業製 NA100P) と Mg53-A (同 GA100P) を用いた。陽イオン交換は、加温した所定濃度のマグネシウム塩水溶液で行った。調製方法および化学分析方法の詳細は別報に示した (藤原ら, 1998 ; 藤原・溝田, 2001)。

2・2 水和熱測定

水和熱測定は断熱型水蒸気水和熱量計 (Kasai et al., 1994 ; 溝田・

* 2001 年 4 月 9 日受付 9 月 17 日受理

1. 山口大学大学院 理工学研究科 博士前期課程 機能材料工学専攻

2. 正会員 山口大学教務員 工学部機能材料工学科

3. 理博 山口大学助教授 工学部機能材料工学科

4. 正会員 理博 山口大学教授 工学部機械機能工学科

[著者連絡先] E-mail : mizochue@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp (溝田忠人)

キーワード : ゼオライト, LTA, 熱交換材, 陽イオン交換, 水和熱, ゼオライト水

Table 1 Chemical formula and water content of Mg-exchanged A-zeolites

zeolite	Chemical Formula	Water Content $W / \%$	Mg-exchange Amount $M / \%$
Mg38-A	$\text{Mg}_{2.32}\text{Na}_{7.64}\text{Al}_{11.8}\text{Si}_{12.1}\text{O}_{48}$	30.1H ₂ O	37.7
Mg53-A	$\text{Mg}_{3.48}\text{Na}_{6.28}\text{Al}_{12.1}\text{Si}_{12.5}\text{O}_{48}$	33.8H ₂ O	52.6
Mg68-A	$\text{Mg}_{4.55}\text{Na}_{4.32}\text{Al}_{12.7}\text{Si}_{12.2}\text{O}_{48}$	34.2H ₂ O	67.9
Mg89-A	$\text{Mg}_{5.63}\text{Na}_{1.33}\text{Al}_{11.7}\text{Si}_{12.1}\text{O}_{48}$	38.6H ₂ O	89.4

中山, 1998 ; 溝田, 1998a ; 溝田ら, 1999) を用い, 以下の手順で行った。試料ゼオライト約 0.25 g を熱量計の試料フラスコ中に精秤 ; グリスレスジョイントを用いてニードルバルブを接続 ; 秤量 ; ロータリーポンプで真空引きをしながら所定温度 (脱水温度) で 1 時間加熱脱水 ; バルブを閉めて真空を保持したまま室温に冷却 ; 秤量した後, 熱量計に装着した。脱水処理前後の重さと, 前もって測定した空気の重さを考慮して, 脱水量を求め, これを試料重量で割り脱水率 $W_d(\%)$ を求めた。水と量は, 水と熱測定前後において試料の入ったフラスコにニードルバルブとジョイントを連結した重さを測定し, 差を算出し求めた。秤量は, 0.01 mg まで測定した。熱量測定の詳細は別報に示した (Kasai et al., 1994 ; Mizota et al., 200 ; 溝田・中山, 1998 ; 溝田, 1998a)。熱量測定の際の水和は, 室温の水溜から蒸発した水蒸気を供給して行い, 水和時間 (バルブを開けて水和させる時間) は通常 5 min とした。水と量が大きく水和時間が不足する場合があったので, 適宜水和時間を 10 min, 15 min などに伸ばして測定した。

2・3 TG-DTA

3℃/min の昇温速度による TG が, 実際のヒートポンプの脱水温度におけるゼオライトの脱水率とほぼ一致するので (佐藤・溝田他未発表), ヒートポンプに用いた場合のゼオライトの熱交換能力を TG-DTA (マックスサイエンス TG-DTA2020S) による脱水量測定により, 簡便に評価できる。TG より DTG 曲線を求め, ゼオライト水の状態の推定に用いた。

3. 結果および考察

3・1 Mg 交換 A 型ゼオライトの組成

試料の化学分析により求めた組成 (藤原・溝田, 2001) を Table 1 に示す。Mg 交換率の増加に伴って含水量が増すが, その関係は単調ではない。Mg89-A の含水量は 30.1 % と極めて多くなっている。

3・2 Mg53-A の水和熱測定結果

Mg53-A を用いて, 繰り返し測定を行い, 測定データの信頼性について検討した。

脱水および水と量 : 60℃から 200℃まで 20℃間隔で脱水温度

Fig.1 Dehydration (□) and hydration (■) amount for Mg53-A zeolite.

を変え, 各脱水温度において 3 回から 6 回水と熱測定を行った。各脱水温度における脱水率データは安定した値を示しているが, 水と率 W_h は, 低い場合も見られる (例えば 100℃および 200℃, Fig.1)。脱水量に比べて水と量が, どの温度においても, 系統的に少ない原因は, 水と時間を 5min と短くしたことによる。水と時間を長くすると, 補正困難なベースラインのドリフトの影響が生じる場合がある。また, 水蒸気は, 室温付近においては「凝縮」の問題があり, 長時間水とさせることができず, また他の気体のように吸着速度を上げるために蒸気圧を上げることも困難である。同時に, 本実験の熱量計の水と過程が非平衡で行われていること, 水と量の 0.01 % 以下の微量の混入ガスによっても水とが影響を受ける (溝田, 2001) などの困難もある。したがって, Fig.1 においては, 原因の特定できない水と量の低い場合にも, 水とエンタルピーの値 (Fig.2) が, 測定精度 ($\pm 0.7 \text{ kJmol}^{-1}$) に入っている場合には, 棄却しなかった。したがって, 各脱水温度における, 水と量は Fig.2 のプロットの最大値に近く, 十分水と時間をとった場合には, 脱水量と同じになると仮定した。

水とエンタルピー: Fig.2 に脱水温度 $t_d(^\circ\text{C})$ と水とエンタルピー $\Delta H_h(\text{kJmol}^{-1})$ の関係を示す。ここでいう水とエンタルピーとは, 各温度で脱水した試料について, 熱量計で水とさせたときの発熱量 $q(\text{J})$ をそのときの水と量, $\Delta m_h(\text{mol})$ で割った値, すなわち積分モル水とエンタルピーである。

$$\Delta H_h = \frac{q}{\Delta m_h} \quad \dots\dots\dots (1)$$

これは, 脱水されたゼオライトへ, 水が 1 mol 水としたときの平均の発熱量を表す。発熱は系から出て行くエネルギーとして負で表すので, ΔH_h と q はともに負である。 $-\Delta H_h$ の値は, 水と量の変動にもかかわらず, どの脱水温度においても $63 \sim 67 \text{ kJmol}^{-1}$ の幅に入っており, また各温度における繰返し測定の際のばらつきが最大で $\pm 0.7 \text{ kJmol}^{-1}$ である。

熱交換容量: ゼオライトの熱交換能力を示すために, 含水ゼオライト試料 1 kg 当たりの熱交換容量 $Q(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$ は,

$$Q = \Delta H_h \times \frac{10 \times W_d}{18} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに W_d は脱水量 (%) である。前述のように, 水とは一般に 5 min などの短い時間では完全に行われぬが, 脱水した量が可逆

Fig.2 Hydration enthalpies for Mg53-A dehydrated at various temperatures.

Fig.3 Heat exchange capacity of Mg53-A dehydrated at various temperatures.

Fig.4 Dehydrated amount of Mg-exchanged A zeolites at various temperatures. (○: Mg38-A; □: Mg53-A; △: Mg68-A; ●: Mg89-A)

的に完全に復水（水和）すると仮定したときの値に換算した発熱量の値を Q と定義した (Mizota et al., 1995)。Fig.3 に脱水温度と Q の関係を示す。200 °C 脱水で、 Q は 800 kJ kg^{-1} に達する。

3・3 Mg 交換量の変化と熱交換能力

Mg 交換 A 型ゼオライトは、極めて大きな熱交換能力をもつ (Mizota et al., 1995) が、Mg 交換量によって、その性質が変化する。そこで、Mg38-A、Mg53-A、Mg68-A および Mg89-A について、脱水温度を変えて水和熱測定を行った。

脱水量と脱水温度の関係：この関係を Fig.4 に示す。差は小さいが、低い温度、特に 100 °C 脱水では Mg38-A の脱水率が大きい。しかし、より高温になると Mg 交換率の高いものほど脱水率が増加する。

DTG 曲線のピークは、脱水速度の極値を示し、DTA 曲線と類似し、したがって、ゼオライト水のエネルギー状態を示す。Mg を含まない Na-A の DTG 曲線 (Fig.5) においては、144 °C 付近の単一ピークを持つが、Mg 交換により、90 °C 付近にピークが現れ、Mg 交換量が増えると高温側の脱水ピークが僅かずつ相対的に発達し (Fig.5, Mg53-A に例示)、Mg89-A では、151 °C 付近の単一ピークに近くなる。したがって、Mg 交換量が増すと、まず吸着に関して弱いサイトと強いサイトにはっきり分裂し、次いで、強い吸着サイトが増すと考えられる。このような脱水挙動は、脱水の進行とともに現れたもので、ゼオライトが十分水和しているときに、必ずしも水のエネルギー状態が 2 種あることを意味せず、脱水に伴って残った水分子や交換性陽イオンが再配置して行く過程ででき上がったものである。

積分水和エンタルピーと脱水温度との関係：Fig.6 によると、Mg89-A の 160 °C 以上の脱水を除いて、相互のエンタルピーの差はかなり小さく、 $\pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ の範囲にすべてが入る。しかし、この Mg 組成による差は前述の Mg53-A の各脱水温度における測定

Fig.5 DTG curves for Na-A, Mg53-A and Mg89-A.

Fig.6 Hydration enthalpies of Mg-exchanged A zeolites (○: Mg38-A; □: Mg53-A; △: Mg68-A; ●: Mg89-A) dehydrated at various temperatures.

のばらつきの範囲 ($\pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) より 2 倍程度大きく有意な差である。一方、Mg89-A の 160 ~ 200 °C 脱水試料においては水和エンタルピーが Mg 交換率の低いものより大きくなり、200 °C 脱水では 73 kJ mol^{-1} に達する。これは、DTG 曲線 (Fig.5) において、Mg89-A では、高温側 (151 °C 以上) のピークが相対的に大きくなっていることに対応する。

熱交換容量 Q ：ゼオライトー水系ヒートポンプの蓄熱材として Mg 交換 A 型の大きな蓄熱能力は魅力的である。式 (2) によって求めた、 Q 値を各 Mg 交換組成の試料について脱水温度に対するプロットを Fig.7 に示す。100 °C では、Mg89-A より Mg 交換率の低いものの Q 値が大きい。160 °C 以上の温度の脱水では Mg89-A が大きくなり、200 °C 脱水で 1 MJ kg^{-1} を超え、現在までに調べたゼオライトのうちで最大の Q 値を示した。

熱量計による水和熱測定のための脱水は、ロータリーポンプに

Fig.7 Heat exchange capacities for Mg-exchanged zeolites dehydrated at various temperatures. (○: Mg38-A; □: Mg53-A; △: Mg68-A; ●: Mg89-A)

Fig.8 Dehydration percent of Mg38-A (○) and Mg89-A (●) obtained from TG of the heating rate, $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, at various temperatures.

よる真空加熱なので、実際のヒートポンプ動作中の脱水率と一致しない。昇温速度 $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の TG 測定から求めた各温度の脱水率を Mg53-A と Mg89-A について Fig.8 に比較する。180 $^{\circ}\text{C}$ 以上では、Mg89-A が際立って脱水率が高くなる。これは、Mg53-A では 99 $^{\circ}\text{C}$ と 155 $^{\circ}\text{C}$ の 2 つのピークであるが、Mg89-A では高温側の 151 $^{\circ}\text{C}$ のピークが相対的に大きくなり 200 $^{\circ}\text{C}$ 付近にもステップが現れ (Fig.5), Mg89-A のゼオライト水がより強い吸着サイトにまともまっていることを示している。また、Fig.1 (真空 1 h 脱水) と Fig.8 (3°C/min の TG における脱水) を比較すると 180 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度では、脱水温度が低くなるほど、TG 測定の結果に比べて、真空脱水の場合の脱水率が大きい、180 $^{\circ}\text{C}$ を超すような高温では、余り差がなくなっている。

4. Mg 交換 A 型ゼオライトの蓄熱能力

Mg 交換 A 型ゼオライトの蓄熱能力を、ここでは、アルカリイオン電池および現在実用化されている氷蓄熱と比較する。

アルカリイオン電池との比較：最新の Li イオン二次電池のエネルギー貯蔵密度は、「電池便覧」によると 90 ~ 110 Wh kg^{-1} または 250 ~ 350 Wh dm^{-3} とされ、本報告の単位に換算すると、それぞれ 0.324 ~ 0.396 MJ kg^{-1} または 0.9 ~ 1.26 MJ dm^{-3} となる。Mg89-A の真密度は 2 kg dm^{-3} 程度であるが、ゼオライトヒートポンプ蓄熱材として用いたときの実質かさ密度を 0.8 kg dm^{-3} とし、比較すると、蓄熱密度は 1 MJ kg^{-1} または 0.8 MJ dm^{-3} となり、軽いゼオライトと重いアルカリ電池、また、熱と電気の違い等、単純には比較できないが、エネルギー密度としては、ほぼ同じレベルに達している。

氷蓄熱との比較：氷の蓄熱能力を「0 $^{\circ}\text{C}$ の氷を 25 $^{\circ}\text{C}$ にする熱量」とすると約 8 kJ mol^{-1} である。水 1 kg 当たりに換算すると、0.44 MJ kg^{-1} となる。したがって、Mg89-A ゼオライトのほうが 2 倍近く大きい。

熱量としての比較ではなく、既に実用化されている氷蓄熱装置との比較も可能である。最近、エネルギー問題の解決のため、省エネルギー技術として多くの努力がなされている。例えば、横浜市の「みなとみらい 21」の氷蓄熱システムが、みなとみらい 21 熱供給 (株)、三菱商事、三菱化学エンジニアリングにより STL (Stockage par Chaleur Latente) 蓄熱システムとして開発されている。公表されたカタログデータから、その巨大な規模が分かる。すなわちユニークな STL ノジュールという水を入れたポリエチレン製のボール (径 80 mm) を 300 万個充填した 1,100 m^3 の氷蓄熱槽 (直径 7.3 m, 高さ 28.81 m) を 2 基備え (総水量 1,210 t, 水充填率

55%), 総蓄熱量 30,000 $\text{RT} \cdot \text{h}$, すなわち 416 GJ を持つ巨大な規模である。ゼオライト蓄熱と比較するために、我々のデータからこの蓄熱材としての氷を Mg89-A 型ゼオライトで置き換えた計算値を以下に示す。

Mg89-A ゼオライトの諸条件は、脱水温度: 200 $^{\circ}\text{C}$; 脱・吸水量: 23%; 水の蒸発熱: 44 kJ mol^{-1} とする。ゼオライトを 200 $^{\circ}\text{C}$ で脱水し、室温に冷やしたのち、水蒸気水和させる。このとき 0 $^{\circ}\text{C}$ の水を蒸発させて水蒸気を供給すると仮定し、この氷蓄熱システムの蓄熱総量 416 GJ をこの蒸発熱として得るために必要なゼオライト量を $W_z(\text{g})$ とする。水の分子量を 18 とすると、

$$416 \times 10^9 = 44 \times 10^3 \times \frac{W_z \times 0.23}{18}, \quad \therefore W_z = 740 \times 10^6 \text{ g}$$

すなわち、この氷蓄熱システムと同じ熱量を貯蔵するためには、740 t のゼオライトが必要である。氷蓄熱における水の量 (1,210 t) より重さで 39% 少ない。200 $^{\circ}\text{C}$ 程度の熱源であれば、Mg53-A を用いても、重さで 24% 蓄熱材を少なくできる。

Mg89-A を用いた場合と、氷蓄熱の両者の違いをまとめると、以下のようになる。

- 1) ゼオライト蓄熱は、加熱による脱水で、そのエネルギーは 740 GJ。氷蓄熱では、冷凍機による氷の製造である。氷製造の効率は不明だが、氷の全蓄熱エネルギーは 416 GJ。
- 2) 蓄熱槽の熱交換のために、氷蓄熱ではブラインを循環させるが、ゼオライト蓄熱では、水蒸気が自然の蒸気圧差で移動する。氷蓄熱システムのカatalogによると、氷の製造時および冷熱の取り出し時のブラインの出口と入口における温度差は 3 ~ 4 $^{\circ}\text{C}$ 程度である。これを 4 $^{\circ}\text{C}$ と仮定して、蓄熱全エネルギー (416 GJ) が水が運び出すためには、総量で 24,880 t ブラインを輸送する必要がある。仮に、蓄熱材のノジュール内にある水と同量 (1,210 t) のブラインが循環し、カatalog値の 1 日 6 h 動くとして、ポンプは 1.15 ts^{-1} の送水能力が必要である。ただし、ゼオライトシステムでも、冷却能力を高速に発揮するためには、ブライン輸送が必要であろう。
- 3) ゼオライト蓄熱は、真空容器中で行われる。氷蓄熱は、蓄熱槽自体は常圧下である。
- 4) ゼオライト蓄熱は温熱も取り出せる。蓄熱に際して基本的には断水であり、断熱装置が要らない。氷蓄熱は断熱装置が要る。
- 5) 蓄熱材が水である氷蓄熱は、「ポリエチレンノジュール」を必要とするが安価であろう。

この比較でも明らかなように実用化されていないゼオライトシステムには解決すべき課題が残っている。しかし、冷凍機、ブライン循環システム、断熱装置などが基本的には不要、熱源を選ばない等の大きな利点がある。

5. ま と め

ゼオライトー水系ヒートポンプ蓄熱材としての Mg 交換 A 型ゼオライトの Mg 交換量 89% を合成し、その水蒸気水和熱測定を行い、200 $^{\circ}\text{C}$ 脱水レベルで最大蓄熱量、1 MJ kg^{-1} を得た。これまでにゼオライト水の状態が、 H_2O の独立成分と考えたとき、極めてエントロピーの低いこと (溝田, 2000a; Mizota et al, 2000; Mizota et al, 2001), また、ゼオライトー水系ヒートポンプが真空装置と考えるべきであること (溝田, 2001) を明らかにしてきたが、ここでは、ゼオライトー水系は、蓄熱密度においても、繰り返し使用可能な蓄熱材としては、最新のアルカリイオン電池の蓄熱密度に比肩する高いレベルであることが分かった。

現在、燃料電池、小型ガスタービン発電機などのように近い将来の発電・省エネルギー装置の開発が急がれている。これらの装置の廃熱の有効利用を行い、エネルギー利用の一層の高効率化を

引用文献

実現するためには、より低温 (70 ～ 90 ℃) の熱源を有効利用できるシステムが熱望されている。理論的には、吸着式のヒートポンプシステムがその最有力候補であり、より低温で有効に働く吸着材の開発が望まれている。このような立場から、既に幾つかの研究がなされ、探索が行われている (Suzuki et al., 2000)。また、合成ゼオライトのみでなく、天然に豊富に存在するゼオライトの改質により、有効な熱交換能力を持たせる研究も進んでいる (Petrova et al., 2001)。しかし、200 ℃程度の廃熱も多い。蓄熱能力の高い Mg 交換 A 型ゼオライトを用いた実際の装置はまだ試験機レベルであり、二酸化炭素削減のためにも、その大きな蓄熱能力を用いた廃熱有効利用のための諸装置の開発が望まれる。

謝辞 この研究は、平成 11 年度から 3 年間 NEDO の新エネルギー・産業技術創造型提案公募事業プロジェクトとして進められている。同時に平成 11, 12 年度 (財) 中国技術振興センタープロジェクトとして研究会が組織され、援助された。また (財) 日本鉱業振興会から平成 11 年から 3 年間の研究助成により主として天然ゼオライトの利用に関して研究会を行っている。このような支援の下に、本研究が行われ、研究会に参加されている多くの企業、行政機関、研究所、大学の方々の励ましや、援助に負うところが大きい。研究の一部は、平成 12 ～ 13 年度文部科学省科学研究費補助金、基盤 (C)(2) 課題番号 12640468 によって援助された。併せて感謝する。

- Kasai, T., Maeda, H., Matsui, K., Kurnia, D. F., Nakayama, N. and Mizota, T. (1994) : Mineral. J., Vol. 17, p. 170-180
- 藤原恵子・溝田忠人 : 資源と素材, Vol. 117, p. 743-746 (2001)
- 藤原恵子・溝田忠人・中山則昭 (1998) : 資源と素材, Vol. 114, p. 561-566
- 溝田忠人 (1997a) : 熱測定, Vol. 24, p. 79-89
- 溝田忠人 (1997b) : エネルギー・資源, Vol. 18, p. 427-433
- 溝田忠人 (1998a) : 日本熱測定学会編, 熱測定・熱分析ハンドブック (丸善), p. 219
- 溝田忠人 (1998b) : 資源と素材, Vol. 114, p. 1-5
- 溝田忠人 (1999a) : 資源と素材, Vol. 115, p. 195-196
- 溝田忠人 (1999b) : 鉱物学雑誌, Vol. 28, p. 47-56
- 溝田忠人 (1999c) : 資源処理技術, Vol. 46, p. 225-229
- 溝田忠人 (2000a) : ゼオライト, Vol. 17, p. 108-113
- 溝田忠人 (2000b) : マテリアルインテグレーション, Vol. 13, p. 25-30
- 溝田忠人 (2001) : 伝熱, Vol. 40, p. 18-25
- 溝田忠人・中山則昭 (1998) : 熱測定, Vol. 25, p. 67-72
- 溝田忠人・石川征記・佐藤隆介・田中一成 (1999) : 熱測定, Vol. 26, p. 35-37
- Mizota, T., Satake, N., Fujiwara, K. and Nakayama, N. (2000) : Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry (P. R. Tremaine et al. eds.), Proc. of the 13th IPCWS, NRC Res. Press, p. 623-630
- Mizota, T., Petrova, N. and Nakayama, N. (2001) : J. Therm. Anal. Cal., Vol. 64, p. 211-217
- Mizota, T., Matsui, K., Kasai, T. and Nakayama, N. (1995) : Thermochim. Acta, Vol. 266, p. 331-341
- Petrova, N., Mizota, T. and Fujiwara, K. (2001) : J. Therm. Anal. Cal., Vol. 64, p. 157-166
- Suzuki, M., Ohhashi, F., Inukai, K., Maeda, M., Tomura S. and Mizota, T. (2000) : Mineral. J. Vol. 22, p. 1-10
- Tchernev, D. I. (1978) : Natural Zeolites, L.B. Sand and F. A. Mumpton (eds.), Pergamon P./Oxford, p. 479-485
- Tchernev, D. I. (1980) : Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, L. V. C. Rees, ed., p. 788-794