

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06566

研究課題名(和文) ベンゼンの酸素酸化によるフェノールの一段合成触媒の開発とその高効率化

研究課題名(英文) Development of catalyst for one-step oxidation of benzene with oxygen to phenol and improvement of its catalyst

研究代表者

市橋 祐一 (Ichihashi, Yuichi)

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20362759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：工業的に重要な化合物であるフェノールの新規合成法として、ベンゼンの酸素による気相接触酸化反応触媒の開発を行った。Cu/HZSM-5触媒にAlを添加し反応を行ったところ、Alの添加により著しいフェノール収率の向上が観測され、その原因解明のためFT-IR測定を行った。結果、骨格外のAlがルイス酸としてベンゼンと相互作用をしていることがわかり、このAl種がCu上でのベンゼンの酸化が促進されることが示唆された。このFT-IR測定とDFT計算の結果から、Cu/HZSM-5触媒上でのベンゼンの酸化機構について明らかとした、さらに工業用触媒の開発のため成形体Cu/HZSM-5触媒の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：The gas-phase catalytic oxidation of benzene over copper supported on HZSM-5 added with Al (Cu/Al/HZSM-5) was carried out by using molecular oxygen as an oxidant. Phenol was effectively produced by Al addition to Cu/HZSM-5. It was also found that these catalysts calcined at higher temperature promoted the phenol formation for the benzene oxidation. FT-IR measurements of Cu/HZSM-5 catalysts indicated that the calcination of catalysts at higher temperature led to the formation of extra-framework Al species from zeolite framework and these extra-framework Al functioned as Lewis acid sites. And also, the aluminum addition to Cu/HZSM-5 catalysts caused the increase of extra-framework Al species and led to the increase of these Lewis acid sites. In this work, the detail mechanism of benzene oxidation over Cu/HZSM-5 catalysts was clarified by FT-IR measurements and DFT calculation. Moreover, it became successful to develop the molded Cu/HZSM-5 catalysts as industrial catalysts.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：触媒反応 選択酸化 フェノール合成 Cu/HZSM-5 DFT計算 FT-IR

1. 研究開始当初の背景

フェノールは電子機器製品の製造に欠かせない、フェノール樹脂、ビスフェノール A、カプロラクタム、アニリン等の化成品の原料として、幅広い産業分野から必要とされており、その需要は毎年増加傾向にあり、国内でも毎年新たなプラントが建設されているのが現状である。現在、フェノールのほとんどが、教科書にも載っているクメン法により製造されているが、その理由はフェノール収率(約5%)が低くても、高い選択率(約90%)で得られるためである。しかし、クメン法は多段階反応プロセスであるため、設備費が高く、エネルギー消費が膨大で、また製造プロセス中で多量の酸を使用するため環境負荷の面でも問題が多い製造法である。そのため産業界では新たなフェノールの製造プロセスの開発が切望されているが、クメン法に置き換わる新たな製造法は未だ見つからない。

最も合理的なフェノール合成法はベンゼンの直接酸化により、一段階でフェノールを製造する方法である。この方法であれば製造コストや、使用するエネルギー量は少なく、酸処理等も必要としない。しかし、ベンゼンは構造的に極めて安定で酸素原子を直接導入する事が難しく、高難度酸化反応の一つとして知られている。気相反応でのベンゼンの直接水酸化反応は、亜酸化窒素法が広く知られている。これは、触媒に Fe/ゼオライト、酸化剤に亜酸化窒素を用い、ベンゼンの直接酸化によりフェノールを合成する方法である。この方法は選択率および収率も高いのだが、亜酸化窒素が極めて高価であり、また触媒がすぐに失活するため、工業化は困難とされている。

申請者は H 型 ZSM-5 ゼオライト担体に Cu を担持した触媒を用い、酸素を酸化剤とするベンゼンの気相接触酸化反応によるフェノールの一段合成について検討してきた。これは前述の亜酸化窒素法に比べ、酸化剤に酸素を用いるので極めて安価なフェノール製造法である。しかしながら、得られるフェノール収率は 2~3% とクメン法よりも劣り、さらに選択性が 40~50% ときわめて低く、CO や CO₂ などが多量に生成する問題があった。申請者は、この反応において、酸素分圧を極端に下げること、フェノール生成収率は維持したまま、フェノール生成選択率だけを 90% と劇的に向上させることに成功しており、クメン法に匹敵する製造法をみいだした。また、用いた Cu/HZSM-5 触媒に微量の Ti を添加し、反応条件を最適化することで、その収率が約 6% まで向上し、選択率は約 90% を維持することがわかり、クメン法に変わる新たな触媒系の開発に成功した。さらに、これまで問題であった、反応中の触媒活性の失活も反応原料への水蒸気添加により大幅に抑制できることも明らかとした。

これらの結果を踏まえ、申請者らは当該研

究において、この触媒系のさらなる高活性化を目指し、Ti 以外の金属添加効果についても検討する。また、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた反応経路の推測から、これらの活性発現についても明らかとし、得られた結果を触媒開発及び反応系の改良に応用する。本研究は、これまで広く用いられてきたクメン法に取って代わる革新的なフェノール合成法であり、現在も増産されているフェノールの新たな製造法の開発として、その成果は大いに期待される。

2. 研究の目的

申請者らは当該研究において、この触媒系のさらなる高活性化を目指し、Ti 以外の金属添加効果について検討した。また、FT-IR を用いて、反応物質の吸着状態を検討し、さらに密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた反応経路の推測から、これらの活性発現についても明らかとした。また、水蒸気の添加効果についても検討し、実用化に向けた成形体触媒の調製も行った。

3. 研究の方法

(1) 銅担持 HZSM-5 の調製

Cu を 0.7wt% 担持した銅担持 HZSM-5 (以後 Cu/HZSM-5 と表記する) は、市販の NH₄ZSM-5 (ZEOLYST 社-Si/Al=29) を 773 K、5 h 空気焼成し、得られる HZSM-5 を所定濃度の Cu(CH₃COO)₂ · H₂O (ナカライテスク 特級) 水溶液に浸し、蒸発乾固して得られた固体を 393 K で一昼夜乾燥後、空気流中 (N₂: 100 ml/min、O₂: 25 ml/min)、773 K ~ 1273 K で 5 h 焼成して得た。

(2) アルミニウム担持 HZSM-5 の調製

アルミニウム担持 HZSM-5 (以後 Al/HZSM-5 と表記する) は、HZSM-5 を所定濃度の Al(NO₃)₃ · 9H₂O (ナカライテスク 特級) 水溶液に浸し、蒸発乾固した固体を 393 K で一昼夜乾燥後、空気流中 (N₂: 100 ml/min、O₂: 25 ml/min)、773 K ~ 1273 K で 5 h 焼成して得た。

(3) 銅及びアルミニウム担持 HZSM-5 の調製

Cu/Al/HZSM-5 は、Al/HZSM-5 を所定濃度の Cu(CH₃COO)₂ · H₂O (ナカライテスク 特級) 水溶液に浸し、蒸発乾固して得られた固体を 393 K で一昼夜乾燥後、空気流中 (N₂: 100 ml/min、O₂: 25 ml/min)、773 K ~ 1273 K、5 h 焼成して得た。以後これを Cu/Al/HZSM-5 と表記した。

(4) ベンゼンの気相接触酸化反応

反応は固定床流通管型反応器を用いて行った。反応管は内径 18 mm のパイレックス製を用いた。前処理として触媒を空気流中 773 K で 2 h 焼成後、反応管及び反応ライン中の前処理ガスをパージするため、反応温度 673 K になるまで N₂ パージし (30 min)、O₂、N₂

および、ベンゼンの混合ガスを供給することにより常圧下で反応を行った。生成物及び未反応原料は、反応管出口で冷媒としマロン酸ジエチルを用いて 233 K で液相生成物と気相生成物とに分離し、トラップ管で捕集した。液相生成物は内部標準としてトルエンと 2-プロパノールの混合溶媒で均一に溶解させ、高速液体クロマトグラフにより分析した。気体生成物は中間セル方式により 2 種類のカラムを持つオンラインのガスクロマトグラフで分析した。

(5) ピリジン吸着赤外線分光スペクトル

サンプルに吸着させたピリジンに由来する赤外線分光(FT-IR)スペクトルを透過法により測定した。

サンプルをめのう乳鉢で粉碎した後、40 mg 秤量し円筒型の錠剤成型器に充填。これを油圧プレスにより約 200 kg/cm² で 15 min 加圧し、直径約 13 mm のペレットに成型した。このペレットを試料ホルダーにセット、検出器部分を液体窒素で冷却し、次の手順でスペクトル測定を行った。まず、前処理として 523 K, 2 h 加熱真空脱気し、室温まで降温し、ピリジン吸着前の IR スペクトルを測定した。次に、試料を 373 K に加熱し、ピリジンの蒸気を 2.5 torr 導入し 30 min 吸着後、523 K, 30 min 脱気し、ピリジン吸着後の IR スペクトルを測定した。

(6) Photoluminescence 測定

触媒中の Cu の配位状態を調べるために蛍光スペクトルを観測した。また、ベンゼンとの相互作用を観測するため、ベンゼン導入による消光実験を行った。また、得られたスペクトルはピーク分離により詳細に検討した。ピーク位置、ピーク強度及び半値幅をパラメーターとしたガウス関数で 3 つの分離したピークを表した。3 つの分離したピークの合計と元のピークの残差の 2 乗の和が最少となるよう分離した

(7) DFT 計算

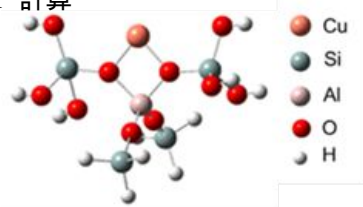


図 1 Cu/HZSM-5 のクラスターモデル

DFT 計算は Gaussian09 ソフトウェアを使用した。計算モデルには 4 個の Si 原子と 1 個の Al 原子を含むクラスターモデルを使用した(図 1)。汎関数として B3LYP を使用し、基底関数は Cu 原子に LANL2DZ、O 原子に 6-31G+, その他の原子に 6-31G を用いた。各反応中間体の構造最適化と遷移状態計算を行い、生成エンタルピーを算出した。

4. 研究成果

ベンゼンの気相接触酸化反応による生成物は、部分酸化生成物であるフェノール、ヒドロキノンと p-ベンゾキノン、CO と CO₂(以後 CO_x と表記)であった。生成物の収率は、最大フェノール収率を得た反応時間での選択率および収率を用いて評価した。表 1 に銅担持量 0.7 wt% の Cu/HZSM-5 へ、種々の原子比で Ti および Al を添加した場合の生成物の収率を示す。Ti 以外にも Al を添加することで、フェノール収率は向上し、Ti の場合 Ti/Cu=0.7 のときに最大となり、Al の場合は Al/Cu=2.0 のときに最大となった。また、Al と Ti の最大収率はほぼ同程度であったが、Al を添加した場合は Ti に比べ CO_x の生成量が多く、フェノール生成選択率が低いことがわかる。以上のことから、Ti 以外にも Al を加えることで、フェノール生成収率が向上することが明らかとなり、それぞれ金属種により最適添加量があることがわかった。

表 1 種々の金属担持 Cu/HZSM-5 触媒上でのベンゼンの酸化反応における生成物分布

Catalyst	Metal/Cu atomic ratio	Yield [%]			
		PhOH	p-BQ	HQ	CO _x
Cu/HZSM-5	-	2.5	0.6	0.2	6.4
Cu/Ti/HZSM-5	0.2	1.9	0.4	0.4	2.5
Cu/Ti/HZSM-5	0.5	2.8	2.4	0.7	1.7
Cu/Ti/HZSM-5	0.7	4.4	3.2	1.2	2.1
Cu/Ti/HZSM-5	1.0	2.2	1.9	0.7	3.3
Ti/HZSM-5	-	0.0	0.0	0.0	1.0
Cu/Al/HZSM-5	1.0	3.3	1.0	0.4	5.8
Cu/Al/HZSM-5	2.0	4.2	1.7	0.6	6.7
Cu/Al/HZSM-5	3.0	3.5	1.3	0.6	6.4
Cu/Al/HZSM-5	5.0	3.1	1.5	0.6	7.9
Al/HZSM-5	-	0.0	0.0	0.0	2.3

次に、Cu/HZSM-5 触媒を高温焼成したところ、1273K までフェノール収率は増加し続け、それ以上の焼成温度では活性が劇的に低下した。Cu/HZSM-5 および Cu/Al/HZSM-5 触媒の XRD 測定を行ったところ、焼成温度を 1273 K まで上昇させても HZSM-5 特有の細孔構造が保たれるが、さらに高温で焼成すると結晶構造が崩壊することがわかった。高温焼成による活性向上の原因として、HZSM-5 の骨格から脱離した Al の影響が考えられる。したがって、表 1 に示した Al の添加効果であるが、Ti の場合とは異なり、高温焼成時に見られる骨格から脱離した Al と同じ挙動を示していることが推測される。

そこで、HZSM-5 上のブレンステッド酸点(B 酸点)およびルイス酸点(L 酸点)について検討するためにピリジン吸着後の FT-IR 測定を行った。図 2 A に焼成温度がそれぞれ 773, 1273 K の Cu/HZSM-5 と、焼成温度 1273 K の Cu/Al/HZSM-5 にピリジンを吸着させた

FT-IR スペクトルを示す。1450 と 1540 cm^{-1} のピークはそれぞれL 酸点とB 酸点に吸着したピリジンに帰属される。焼成温度 1273 K のものは 773 K の場合と比べて B 酸点が減少し、L 酸点が増加していることがわかる。このことから 1273 K では B 酸点を形成していた OH 基が脱水して、L 酸点へと変化したと考えられる。また、Cu/Al/HZSM-5 で、L 酸点量の増加していることから、骨格外の Al は L 酸点として存在していることが示唆された。次に、Al の添加がフェノール生成に及ぼす影響について検討するために、Cu/Al/HZSM-5 触媒にベンゼンを前吸着させ、その後ピリジンを接触させて FT-IR 測定を行った (図 2 B)。ベンゼンを接触させることにより、L 酸点量が減少したことがわかる。このことから触媒中の L 酸点がベンゼンと相互作用していることが示唆された。したがって、添加した Al は L 酸点として機能し、これがベンゼンと相互作用して、Cu 上に吸着した酸素と反応することでフェノールが生成するものと推測される。

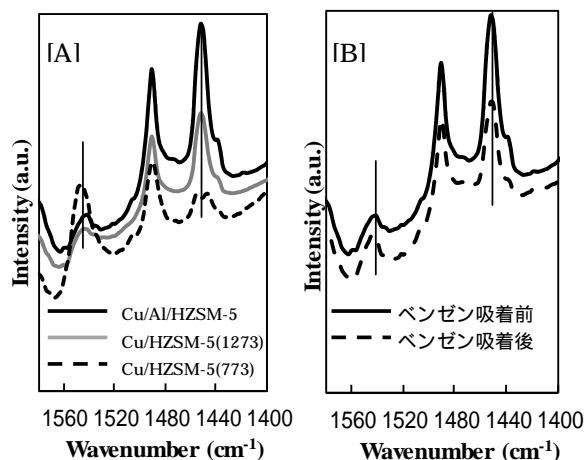


図 2 ピリジンを吸着させた Cu/HZSM-5 および Cu/Al/HZSM-5 の FT-IR スペクトル[A] とベンゼンの吸着後とベンゼンを吸着させていない Cu/Al/HZSM-5 にピリジンを吸着させた FT-IR スペクトル[B]

本反応において、反応中に酸素ガスの供給のみを停止すると、フェノールは生成し続けるものの、 CO_x をはじめ副生成物の生成は速やかに停止することが知られている。これは、フェノールの生成には触媒中の格子酸素が関与し、副生成物である CO_x の生成には気相酸素が直接関与していることが考えられる。そこで、酸素分圧を変化させ、供給酸素量を減少させたときの各生成物の生成挙動を調べた。図 3 に異なる酸素分圧で反応させたときのベンゼンの酸化反応における Cu/Ti/HZSM-5 触媒での各生成物の収率とフェノール生成選択性を示す。酸素分圧を減少させると、フェノール収率は徐々に増加し、

2.5kPa で最大となることが分かる。一方、 CO_x などの副生成物の生成収率は、酸素分圧が減少するとともに減少した。これにともない、フェノール生成選択性は酸素分圧の減少と共に増加し、2.5kPa で最大値 88% を得た。さらに酸素分圧を減少させるとフェノール収率が減少するが、これは酸素供給量が少なすぎ、フェノールの形成における酸素の量論比以下の供給量になるためである。

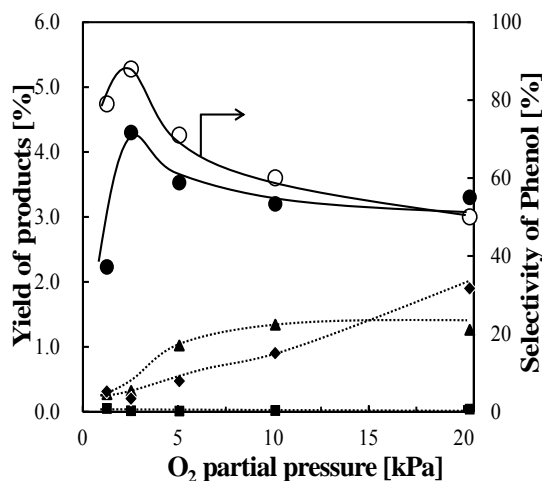


図 3 Cu/Ti/HZSM-5 触媒上でのベンゼンの酸化反応における生成物の酸素分圧依存性。(●)フェノール収率, ヒドロキノン収率(■), p-ベンゾキノン収率(▲), CO_x 収率(○), フェノール選択率(○)

以上の結果より、反応機構を推定すると、図 4 のようになる。

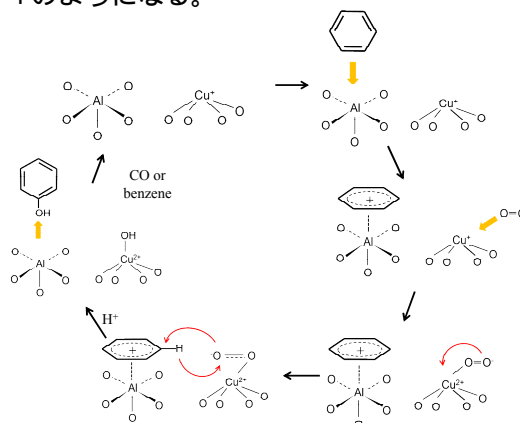


図 4 Cu/HZSM-5 触媒上でのベンゼンの酸化反応によるフェノール生成機構

次により詳細な反応機構を検討するため図 1 に示したクラスターモデルを用い、DFT 計算を行った。ここでは Cu 原子上での O_2 活性化過程を検討した。 O_2 分子が end-on 型で Cu^+ 種に吸着した中間体構造を経る二つの反応経路を DFT 計算により比較した (図 5)。経路 A では O 原子とベンゼンとの間で O-H 結合と C-O 結合の形成が同

時に進行し、遷移状態 TS1 を経て、一段階でフェノール 2a が生成する。この経路の活性化エネルギー E_{a1} は 133 kJ/mol と見積もられた。経路 B では、O-O 結合の開裂と同時に O 原子がベンゼンの C 原子と結合を形成する。その後、ベンゼン分子内での H 原子の移行により反応中間体 2b が形成される。このときの活性化エネルギー E_{a2} は 46.0 kJ/mol と見積もられ、2b 構造から H 原子が O 原子に引き抜かれてフェノールが生成する過程 (TS3) の活性化エネルギー E_{a3} は 233 kJ/mol と見積もられた。経路 A, B のエネルギーダイアグラムを比較すると、経路 A を通じた反応過程がエネルギー的に有利であることが分かる。以上のことから、本研究において、 O_2 分子によるベンゼンの選択的酸化反応は経路 A で進行することが示唆された。

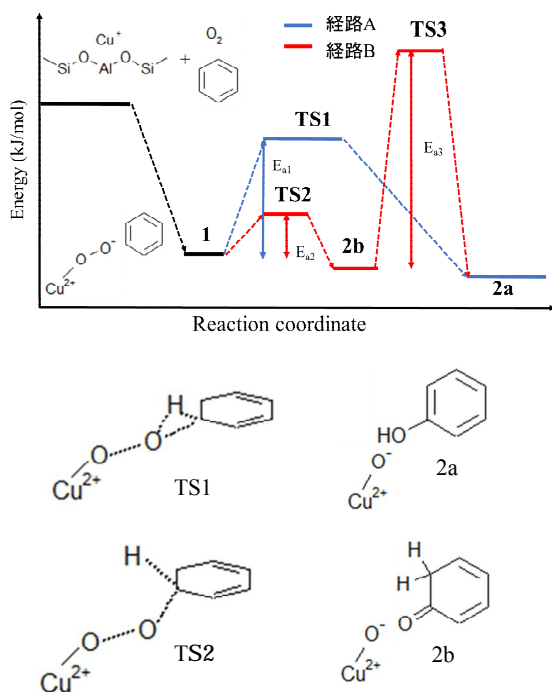


図5 Cu/HZSM-5 触媒上でのベンゼンの酸化反応のエネルギーダイアグラム

反応中への水の添加効果についての検討した。反応ガス中に水蒸気を添加した結果、フェノール収率の向上と失活の抑制がみられた(図6)。この原因を検証するために、まず水蒸気を反応ガス中に添加した場合としていない場合の反応後触媒のコーク蓄積量を比較したところ、反応ガス中に水蒸気を添加した場合の反応後触媒はコーク蓄積が水蒸気を添加していない場合に比べて少なかった。さらに、水蒸気が既に蓄積したコークに作用するかどうかを検討した。反応後触媒を水蒸気を含む空気雰囲気下で処理し、コーク量を測定した。その結果、水蒸気を含まない空気雰囲気下で処理したよりも水蒸気

を含む空気雰囲気下で処理した場合は、蓄積コーク量が減少した。このことから、水蒸気は蓄積したコークの燃焼を補助する作用を持つことが分かる。

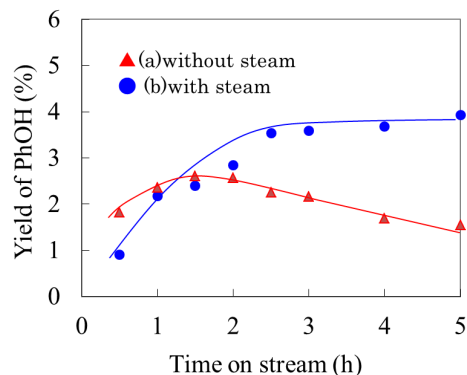


図6 Cu/Ti/HZSM-5 触媒上でのベンゼンの酸化反応における水蒸気添加効果。(●)水蒸気未添加, (▲)水蒸気添加

次にフェノール収率向上の原因を探るために水蒸気の酸化剤としての働きを確認した。酸化剤として働く酸素の供給をせず、水蒸気を反応ガス中に添加することでフェノールの収率を測定した。水蒸気も酸素も供給しない場合と比較して変化は小さかった。水蒸気は酸化剤としての反応への寄与は小さいと考えられる。反応ガス中への水蒸気の添加によるHZSM-5の構造変化を確認するために、水蒸気を含む空気雰囲気下と水蒸気を含まない空気雰囲気下で前処理した場合のXRD測定及び反応による比較を行った。XRD測定では担体構造の変化は確認されず、反応結果にも差がなかった。よって反応ガス中への水蒸気の添加によってHZSM-5の構造は変化せず、担体の構造変化によるフェノール生成への寄与は小さいと考えられる。これらのことから、反応ガス中に水蒸気を添加することでコーク蓄積による失活が抑制され、フェノール収率が低下しなかったことが、活性向上の要因として考えられる。

最後に、実用触媒への検討として、Cu/HZSM-5 触媒の成形体の作成を試みた。方法はキトサンを用いて、キトサンポリマー中に Cu/HZSM-5 触媒を分散させ、焼結させることで、成形体にする方法である。この調製した成形体触媒を用いて、反応を試みたところ、活性は3分の1に減少したが、これまで見られた反応時間と共に起こる活性の劣化は観測されず、コークスの析出はほとんど見られなかった。成形体での反応ではしばしば活性の減少は観測されるが、予想よりも活性の劣化は抑えられており、さらに成形体を用いることで、水蒸気の添加なしに、コークス析出による失活が抑制できた。これらの原因としては、触媒深部へのガス拡散が抑制されることにより、ベンゼンの拡散速度は遅くなるものの酸素分子はベンゼンよりも小さいため拡散速度はそれほど遅くなく、コークス

の形成を抑制できたのではないかと推測される。以上、Cu/HZSM-5 触媒上でのベンゼンの酸化反応機構を解明し、Ti や Al などの添加で活性が増加することを明らかとし、実際の反応においてより効率的に機能する実用触媒の作成に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. A. Okemoto, K. Ueyama, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, "Direct oxidation of benzene with molecular oxygen in liquid phase catalysed by heterogeneous copper complexes encapsulated in Y-type zeolite", *Catalysis Communications*, 査読有り, Vol. 100, 2017, pp. 29-32.
2. A. Okemoto, Y. Tsukano, A. Utsunomiya, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, "Selective catalytic oxidation of benzene over Cu/Ti/HZSM-5 under low oxygen pressure for one step synthesis of phenol", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 査読有り, Vol. 411, 2016, pp. 372-376.
3. A. Okemoto, K. Kato, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, "Study of Benzene Hydroxylation in Liquid Phase Using Mono- and Binuclear Copper Complex Catalysts", *Chemistry Letters*, 査読有り, Vol. 44, 2015, pp. 384-386.

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 荒木 凜, 宇都宮 有咲, 桶本 篤史, 谷屋 啓太, 市橋 祐一, 西山 覚, "銅担持 HZSM-5 を用いたベンゼンの気相接触反応とその反応機構解明", 第 19 回化学工学学会学生発表会, 2017.
2. 上山 耕平, 桶本 篤史, 谷屋 啓太, 市橋 祐一, 西山 覚, "銅二核錯体触媒を用いたベンゼンの液相酸化反応", 第 26 回キャラクタリゼーション講習会, 2016.
3. 上山 耕平, 桶本篤史, 谷屋 啓太, 市橋 祐一, 西山 覚, "銅二核錯体触媒を用いたベンゼンの液相酸化反応によるヒドロキノン一段階合成", 第 46 回石油・石油化学討論会, 2016.
4. Yuichi Ichihashi, Atsushi Okemoto, Syun Watanabe, Keita Taniya, Satoru Nishiyama, "The Study of Reaction Mechanism for Benzene Oxidation over Cu/HZSM-5 Catalysts", International Symposium on Nanostructured Photocatalysts and Catalysts, 2016.
5. Yuichi Ichihashi, Satoru Nishiyama, Kurumi Kato, Atsushi Okemoto, Keita Taniya, "Liquid phase benzene hydroxylation over copper binuclear complex catalysts", 2015 International Chemical Congress of Pacific

Basin Societies, 2015.

6. 橋政宏, 桶本篤史, 谷屋 啓太, 市橋 祐一, 西山 覚, "銅ゼオライト触媒によるベンゼンの気相接触酸化反応への Ti 添加効果", 第 48 回酸化反応討論会, 2015.
7. 加藤久瑠美, 桶本篤史, 谷屋 啓太, 市橋 祐一, 西山 覚, "銅二核錯体触媒を用いたベンゼンの液相酸化反応によるヒドロキノン合成", 第 116 回触媒討論会, 2015.
8. 橋政宏, 桶本篤史, 谷屋 啓太, 市橋 祐一, 西山 覚, "フェノール生成のための気相接触酸化反応における Cu/HZSM-5 への Ti 添加効果", 第 116 回触媒討論会, 2015.
9. Atsushi Okemoto, Kurumi Kato, Arisa Utsunomiya, Keita Taniya, Yuichi Ichihashi, Satoru Nishiyama, "Study on Reaction Mechanism of Benzene Oxidation by Using Metal Complex Catalysts", APCCChE 2015, 2015.
10. Masahiro Tachibana, Atsushi Okemoto, Keita Taniya, Yuichi Ichihashi, Satoru Nishiyama, "Effect of Ti Addition to Cu/HZSM-5 Catalyst on Gas-Phase Oxidation of Benzene", International Symposium of Zeolite and Microporous Crystals 2015, 2015.

〔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

6. 研究組織

(1)研究代表者

市橋 祐一 (ICHIHASHI, Yuichi)
神戸大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 2 0 3 6 2 7 5 9

(2)研究分担者

西山 覚 (NISHIYAMA, Satoru)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 0 0 1 5 6 1 2 6

(3)連携研究者

谷屋 啓太 (TANIYA, Keita)
神戸大学・先端融合研究環・助教
研究者番号: 3 0 6 3 2 8 2 2