

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 25 年 4 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2012

課題番号：22686075

研究課題名（和文） グリーン有機合成・自動車排ガス浄化用新規 Ag 触媒の設計

研究課題名（英文） Design of novel Ag catalysts for green organic synthesis and automotive emission control

研究代表者

清水 研一 (SHIMIZU KEN-ICHI)

北海道大学・触媒化学研究センター・准教授

研究者番号：60324000

研究成果の概要（和文）：環境調和型有機合成反応に対して白金族錯体を上回る性能を示す不均一系 Ag 触媒を開発した。また，白金系固体触媒よりも高い活性とシンタリング耐性を示す自動車排ガス処理用 Ag 触媒を開発した。機構論・構造論的検討により，金属ナノクラスターと酸化物界面の協働効果を鍵とする設計指針を構築した。

研究成果の概要（英文）：I developed heterogeneous Ag catalysts for green organic reactions having higher performance than platinum-group-metal complexes. Also, I developed Ag catalysts for automotive emission control having higher activity and sintering-resistance than platinum-group-metal catalysts. Mechanistic and structural studies established catalyst design concepts on the basis of cooperative catalysis of metal cluster metal oxides at metal-support interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2011 年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	19,800,000	5,940,000	25,740,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：銀ナノクラスター，有機合成，自動車排ガス浄化，白金代替触媒，触媒設計

1. 研究開始当初の背景

白金族系金属資源の代替と有効利用は触媒化学の最重要テーマの1つである。例えば，自動車触媒は白金族金属の需要の過半数を占めるが，中国・インド等における自動車の急激な普及を考慮すると，安価な金属による代替触媒の開発が急務である。また従来，酸化還元型の有機合成触媒は白金族錯体の独壇場

であったが，実用性向上には安価な非白金族を原料とした分離再利用の容易な固体触媒の開発が強く望まれる。従来型触媒の必須要素である白金族を使わずに同等以上の性能を持つ新触媒を開発するためには，触媒構造・反応機構に関する基礎的知見に基づいた新しい触媒設計概念が必要である。我々は，アルミナに担持した銀クラスター（以下，銀アルミ

ナ)が排ガス浄化,有機合成の両分野において,白金族触媒を上回る高性能を示す以下の萌芽的実験結果を見いだしてきた.我々は2009年に銀アルミナがアルコール脱水素を開始反応をする種々のOne-pot合成反応(一級アルコールと二級アルコールによるC-C結合生成,アルコールとアミンからのアミドの直接合成等)を高選択的に進行させることを見出した.上記反応は精密分子設計されたRu, Ir錯体を用いた数例の報告があるのみの高難度触媒反応である.触媒設計指針や反応機構が明確化されれば,白金族元素や有機配位子を用いない有機合成用固体触媒の設計が可能となり,環境調和型ファインケミカルズ合成触媒としての実用展開も期待される.一方,我々は予備実験により銀アルミナが,高温処理後もCO酸化活性を維持することを見いだした.

上記の成果はいずれも萌芽的段階ではあるが,触媒設計指針の確立とそれに基づいた触媒活性,触媒寿命の改善により,実用化を指向した新規銀クラスター触媒の設計に繋がるはずであると考えた.

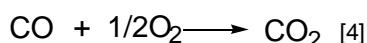
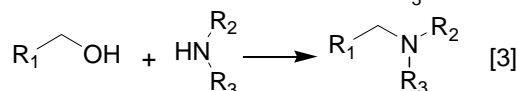
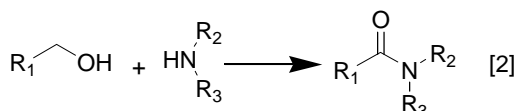
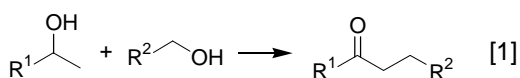
2. 研究の目的

銀のナノクラスター化と担体酸化物の共同効果の利用により,(1)有機合成,(2)自動車排ガス浄化の両分野において,白金族触媒を上回る新規触媒系を構築する.

(1)白金族錯体代替固体触媒の設計を指向した,One-pot有機合成反応

(2)高耐熱性自動車排ガス処理触媒を目指したCO低温燃焼反応

3. 研究の方法



本研究は,有機合成(反応式[1]~[3]),自動車排ガス浄化(反応式[4])において有効な銀ナノクラスター触媒の開発と触媒設計指針の構築を目的として,以下の3つ課題を検討し

た.

(1)活性種構造・反応機構決定

(2)活性制御因子の解明と触媒の改良

(3)新規反応系への展開

触媒反応試験と分光実験より(1)を結論し,これより触媒設計指針を導き,触媒の改良にfeedbackさせた.(3)では(1),(2)の結論をもとに予想した新たな反応系における銀触媒の性能を検討し,新しい触媒機能の発見を試みた.

4. 研究成果

有機合成(反応式[3]),排ガス浄化(反応式[4])を代表例として,研究成果を以下に述べる.なお,成果はAgクラスターが白金族代替触媒として機能することを世界に先駆けて実証するものであり,インパクトファクターの高い複数の雑誌に掲載された.

(1)アルコールによるアミンのN-アルキル化

原子効率の高いアルキルアミン合成法としてアルコールを用いたアミンのN-アルキル化が注目されている.本反応に対してCu触媒が高い性能を示すことが知られているが,高温やH₂加圧の必要性や基質適用範囲の狭さに改善の余地がある.本研究ではCu-Agバイメタル触媒がN-アルキル化反応に対し高い活性と広い適用範囲を示すことを見出した.

種々の1wt% M/Al₂O₃(M= Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au)触媒を用いてbenzyl alcoholとanilineの反応を行ったところ,Cu触媒が最も効率的にN-アルキル化を進行させた.種々の金属(M')を微量(Cu/M'=95/5)ドープしたCuM'/Al₂O₃(M'= Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Pt, Sn)の中でCuAg触媒が最も高活性を示した.CuAg/Al₂O₃におけるCu/Ag比を変化させたところ,95/5の組成比が最も効果的であった.担体を変化させたところ,塩基性(CeO₂, MgO)や酸性の担体(SiO₂-Al₂O₃, SiO₂)に比べて両性担体(Al₂O₃)に担持したCuAgが4倍以上の収率を示した.

CuAg/Al₂O₃(Cu/Al=95/5)は種々のアルコールとアニリンの反応に対し高収率で2級アミンを与えた.1級及び2級の脂肪族アミンとbenzyl alcoholの反応にも良好な収率を示した.触媒が比較的安価であり,触媒の再利用も可能であったことも考慮すると,本系は実用性の高い環境調和型のアルキルアミン合成法である.

(2)自動車排ガス浄化用自己再生型 Ag 触媒
従来型の自動車排ガス浄化触媒は高温での
雰囲気(redox)変動条件下で粒子成長し、活性
が低下する。最近、Pd や Pt がペロブスカイト
やセリウム酸化物上にイオン種として分散・
安定化する現象を利用して粒子成長を抑制
した新規触媒が開発・実用化されたが、資
源量・価格を考慮すると非白金族系金属や安
価な担体材料を用いた代替触媒の開発が望
まれる。d¹⁰金属 (Au, Ag) が微粒子化により
高い CO 酸化能を発現することが知られて
いるが、Pt や Pd に比べて融点が低いため、
高温でのシンタリングによる触媒劣化が問
題である。発表者は銀粉と γ -Al₂O₃ の混
合物から調製した触媒が高い耐熱・耐 redox
安定性を示し、CO 酸化に高い活性を示す
ことを見出した。

粒子径 600nm(結晶子径 25nm)の銀粉
(5wt%)と γ -Al₂O₃ を物理混合させた粉体
(Ag5+Al₂O₃) の各調製過程での構造
(HAADF-STEM, XRD, Ag K-edge EXAFS)
と CO 酸化活性を測定した。未処理の混
合物(試料 A)は触媒活性を全く示さない。
この試料を空气中 1000°C で焼成すると、
金属 Ag の回折線と Ag-Ag 結合に起因する
EXAFS ピークが消え、Ag-O 結合に起因
する EXAFS が現れた。担体は θ -Al₂O₃
に変化した。XANES の結果、および He
中での加熱では金属 Ag が残存したこ
とから、酸化雰囲気下で金属 Ag が Ag⁺
イオンとしてアルミナ上に分散化するこ
とがわかった。同様の実験を銀粉と他
の酸化物 (SiO₂, MgO, Na 添加 Al₂O₃)
や Pt, Pd 粉と Al₂O₃ の混合系で行った
が、金属種の分散化は観測されなかつた。
試料 C を 300°C で水素還元した試料の
STEM 像には 0.8~5nm の Ag クラスター
がみられ、EXAFS の Ag-Ag 配位数(6.0)
より見積もった平均粒子径は 0.9nm で
あった。本試料は CO 酸化反応に高活性
を示した。本試料を 900°C で水素還元
すると、平均粒径 20nm の金属 Ag に粒
子成長し、100°C での CO 酸化活性も
70%から 10%に低下した。試料 E を
空气中 1000°C で焼再成(0.5 h)後、
300°C で水素還元すると、構造(XRD,
EXAFS)が劣化前のクラスター触媒と同
様の状態に戻り、触媒活性も回復した。
含浸法(Pt)または析出沈殿法(Au)で調
製した従来型担持金属触媒についても同
様の検討を行ったところ、熱・redox
処理により金属粒子径が不可逆的に増
加し、活性も劇的に減少した。

以上から、Al₂O₃ と接触した金属 Ag 粒子
が高温酸化雰囲気ですpontaneously銀アル
ミネートへ分散化する現象を利用すること
により、高温シンタリング耐性を有する
低温燃焼触媒の設計が可能であることが
示された。

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 37 件)

1. 清水研一, 銀クラスター触媒による環
境調和型有機合成, ペテロテック, 36,
2013, 12 (査読無)
2. Ken-ichi Shimizu, Kenichi Kon, Katsuya
Shimura, Siddiki S.M.A. Hakim,
Acceptor-free dehydrogenation of
secondary alcohols by heterogeneous
cooperative catalysis between Ni
nanoparticles and acid-base sites of alumina
supports, *J. Catal.* 300, 2013, 242–249 (査
読有), DOI: 10.1016/j.jcat.2013.01.005
3. Ken-ichi Shimizu, Kenichi Kon, Mayumi
Seto, Katsuya Shimura, Hiroshi Yamazaki,
Junko N. Kondo, Heterogeneous cobalt
catalyst for acceptorless dehydrogenation of
alcohols, *Green Chem.*, 15, 2013, 418–424
(査読有), DOI: 10.1039/c2gc36555c
4. Ken-ichi Shimizu, Kenichi Kon, Wataru
Onodera, Hiroshi Yamazaki, Junko N.
Kondo, Heterogeneous Ni catalyst for
Direct Synthesis of Primary Amines from
Alcohols and Ammonia, *ACS Catal.* 3, 2013,
112–117 (査読有),
DOI: 10.1021/cs3007473
5. Ken-ichi Shimizu, Takahiro Kubo, Atsushi
Satsuma, Takashi Kamachi, Kazunari
Yoshizawa, Surface Oxygen Atom as a
Cooperative Ligand in Pd Nanoparticle
Catalysis for Selective Hydration of Nitriles
to Amides in Water: Experimental and
Theoretical Studies, *ACS Catal.* 2, 2012,
2467–2474 (査読有),
DOI: 10.1021/cs3006154
6. Katsuya Shimura, Ken-ichi Shimizu,
Transfer hydrogenation of ketones by
ceria-supported Ni catalyst, *Green Chem.*,
14, 2012, 2983 - 2985 (査読有), DOI:
10.1039/c2gc35836k

7. Ken-ichi Shimizu, Katsuya Shimura, Naomichi Imaiida, Atsushi Satsuma, Heterogeneous Nickel Catalyst for Selective Hydration of Silanes to Silanols, *J. Mol. Catal. A*, 365, 2012, 50–54 (査読有), DOI: 10.1016/j.molcata.2012.08.007
8. Masazumi Tamura, Kenichi Kon, Atsushi Satsuma, Ken-ichi Shimizu, Volcano-Curves for Dehydrogenation of 2-Propanol and Hydrogenation of Nitrobenzene by SiO₂-Supported Metal Nanoparticles Catalysts As Described in Terms of a d-Band Model, *ACS Catal.* 2, 2012, 1904 – 1909 (査読有), DOI: 10.1021/cs300376u
9. Masazumi Tamura, Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satsuma, Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides, *Appl. Catal. A* 433–434, 2012, 135–145 (査読有), DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.008
10. Ken-ichi Shimizu, Yuichi Kamiya, Kaoru Osaki, Hisao Yoshida, Atsushi Satsuma, The average Pd oxidation state in Pd/SiO₂ quantified by L3-edge XANES analysis and its effects on catalytic activity for CO oxidation, *Catal. Sci. Technol.*, 2, 2012, 767–772 (査読有), DOI: 10.1039/c2cy00422d
11. Ken-ichi Shimizu, Keiichiro Ohshima, Yutaka Tai, Masazumi Tamura, Atsushi Satsuma, Size- and support-dependent selective amine cross-coupling with platinum nanocluster catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 2, 2012, 730–738 (査読有), DOI: 10.1039/c2cy00476c
12. Masazumi Tamura, Takuya Tonomura, Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satsuma, CeO₂-catalysed one-pot selective synthesis of esters from nitriles and alcohols, *Green Chem.*, 14, 2012, 984–991 (査読有), DOI: 10.1039/c2gc16424h
13. Ken-ichi Shimizu, Naomichi Imaiida, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, Hydration of nitriles to amides in water by SiO₂-supported Ag catalysts promoted by adsorbed oxygen atoms, *Appl Catal A*, 421–422, 2012, 114–120 (査読有), DOI: 10.1016/j.apcata.2012.02.007
14. Masazumi Tamura, Takuya Tonomura, Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satsuma, Transamidation of amides with amines under solvent-free conditions using a CeO₂ catalyst, *Green Chem.*, 14, 2012, 717–724 (査読有), DOI: 10.1039/c2gc16316k
15. Ken-ichi Shimizu, Takahiro Kubo, Atsushi Satsuma, Surface Oxygen-Assisted Pd Nanoparticle Catalysis for Selective Oxidation of Silanes to Silanols, *Chem. Eur. J.*, 18, 2012, 2226 – 2229 (査読有), DOI: 10.1002/chem.201103088
16. Masazumi Tamura, Takuya Tonomura, Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satsuma, CeO₂-catalyzed one-pot selective synthesis of N-alkyl amides from nitriles, amines and water, *Appl. Catal. A*, 417–418, 2012, 6–12 (査読有), DOI: 10.1016/j.apcata.2011.12.004
17. Ken-ichi Shimizu, Katsuya Shimura, Naoko Tamagawa, Masazumi Tamura, Atsushi Satsuma, Sulfur promoted Pt/SiO₂ catalyzed cross-coupling of anilines and amines, *Appl. Catal. A*, 417–418, 2012, 37–42 (査読有), DOI: 10.1016/j.apcata.2011.12.019
18. Ken-ichi Shimizu, Katsuya Shimura, Kazuo Kato, Naoko Tamagawa, Masazumi Tamura, Atsushi Satsuma, Electronic effect of Na promotion for selective mono-N-alkylation of aniline with di-iso-propylamine by Pt/SiO₂ catalysts, *J. Mol. Catal. A* 353–354, 2012, 171–177 (査読有), DOI: 10.1016/j.molcata.2011.11.021
19. Ken-ichi Shimizu, Tomonori Oda, Yoshinori Sakamoto, Yuichi Kamiya, Hisao Yoshida, Atsushi Satsuma, Quantitative determination of average rhodium oxidation state by a simple XANES analysis, *Appl. Catal. B*, 111–112, 2012, 509–514 (査読有), DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.11.002
20. M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, CeO₂-catalyzed Transformations of Nitriles and Amides, *Chem. Lett.* 2012, 41, 1397–1405 (査読有), DOI: 10.1246/cl.2012.1397
21. 清水研一, 沢邊恭一, 薩摩篤, 自動車排ガス浄化用自己再生型 Ag ナノクラスター触媒, 化学工業, 2012, 63, 312 (査読無)
22. 清水研一, 沢邊恭一, 薩摩 篤, 自動車

- 排ガス浄化用 Ag 触媒：高活性化とシ
ンタリング抑制の方策，触媒，2012，54，
228（査読無）
23. Ken-ichi Shimizu and Atsushi Satsuma, Silver Cluster Catalysts for Green Organic Synthesis, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 54, 2011, 347-360（査読有）
 24. Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satsuma, Toward a rational control of solid acid catalysis for green synthesis and biomass conversion, *Energy Environ. Sci.*, 4, 2011, 3140-3153（査読有），
DOI: 10.1039/c1ee01458g
 25. Kenichi Shimizu, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, Unique catalytic features of Ag nanoclusters for selective NO_x reduction and green chemical reactions, *Catal. Sci. Technol.*, 1, 2011, 331-341（査読有），DOI: 10.1039/c0cy00077a
 26. Kenichi Shimizu, Katsuya Shimura, Masanari Nishimura, Atsushi Satsuma, Direct Synthesis of N-Substituted Anilines from Nitroaromatics and Alcohols under H₂ by Alumina-Supported Silver Cluster Catalyst, *ChemCatChem*, 3, 2011, 1755-1758（査読有），
DOI: 10.1002/cctc.201100171
 27. Kenichi Shimizu, Katsuya Shimura, Masanari Nishimura, and Atsushi Satsuma, Silver Cluster-Promoted Heterogeneous Copper Catalyst for N-Alkylation of Amines with Alcohols, *RSC Advances*, 1, 2011, 1310-1317（査読有），DOI: 10.1039/c1ra00560j
 28. Ken-ichi Shimizu, Katsuya Shimura, Keiichiro Ohshima, Masazumi Tamura Atsushi Satsuma, Selective cross-coupling of amines by alumina-supported palladium nanocluster catalysts, *Green Chem.*, 13, 2011, 3096 - 3100（査読有），DOI: 10.1039/c1gc15835j
 29. Masazumi Tamura, Hiroko Wakasugi, Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satsuma, Efficient and Substrate-Specific Hydration of Nitriles to Amides in Water by CeO₂ Catalyst, *Chem. Eur. J.*, 17, 2011, 11428-11431（査読有），
DOI: 10.1002/chem.201101576
 30. Ken-ichi Shimizu, Makoto Katagiri, Shigeo Satokawa, Atsushi Satsuma, Sintering-resistant and self-regenerative properties of Ag/SnO₂ catalyst for soot oxidation, *Appl. Catal. B*, 108-109, 2011, 39-46（査読有），
DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.08.003
 31. Ken-ichi Shimizu, Hiroshi Kawachi, Shin-ichi Komai, Kaname Yoshida, Yukichi Sasaki, Atsushi Satsuma, Carbon oxidation with Ag/ceria prepared by self-dispersion of Ag powder into nano-particles, *Catal. Today* 175, 2011, 93-99（査読有），DOI: 10.1016/j.cattod.2011.03.053
 32. Ken-ichi Shimizu, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, Self-Regenerative Silver Nanocluster Catalyst for CO oxidation, *ChemCatChem*, 3, 2011, 1290-1293（査読有），DOI: 10.1002/cctc.201100122
 33. Ken-ichi Shimizu, Takumi Yamamoto, Yutaka Tai, Atsushi Satsuma, Selective hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime by alumina-supported gold cluster catalysts, *J. Mol. Catal. A* 345, 2011, 54-59（査読有），
DOI: 10.1016/j.molcata.2011.05.018
 34. Ken-ichi Shimizu, Takumi Yamamoto, Yutaka Tai, Kazu Okumura, Atsushi Satsuma, Addition of olefins to acetylacetone catalyzed by cooperation of Bronsted acid site of zeolite and gold cluster, *Applied Catalysis A*, 400, 2011, 171-175（査読有），
DOI: 10.1016/j.apcata.2011.04.029
 35. Kyoichi Sawabe, Taisuke Hiro, Ken-ichi Shimizu, Atsushi Satsuma, Density functional theory calculation on the promotion effect of H₂ in the selective catalytic reduction of NO_x over Ag-MFI zeolite, *Catalysis Today*, 153, 2010, 90-94（査読有），
DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.078
 36. Ken-ichi Shimizu, Hiroshi Kawachi, Atsushi Satsuma, Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst, *Appl. Catal. B*, 96, 2010, 169-175（査読有），
DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.02.016

37. Ken-ichi Shimizu, Yuji Miyamoto, and Atsushi Satsuma, Size- and support-dependent silver cluster catalysis for chemoselective hydrogenation of nitroaromatics, *J. Catal.* 270, 2010, 86-94 (査読有), DOI: 10.1016/j.jcat.2009.12.009

[学会発表] (計 14 件)

1. Kenichi Shimizu, "Catalysis of metal cluster and nanoparticles for green organic reactions", 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), October 15-17, 2012, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia
2. Kenichi Shimizu, "Metal cluster catalysis for green organic reactions", CRC-FHI Joint Meeting, Complex Surfaces in Material Science, Sept. 20 – 21, 2012, Fritz Haber Institute, Berlin, Germany
3. 清水研一, 非白金族固体触媒を用いたグリーン有機合成, 石油学会北海道支部函館地区学術講演会, 平成24年1月17日, 北海道教育大学函館校
4. 清水研一, 自動車排ガス浄化用自己再生型Agナノクラスター触媒, 第31回表面科学学術講演会 招待講演, 平成23年12月16日, タワーホール船堀
5. 清水研一, 銀クラスター・卑金属ナノ粒子・酸化セリウムを固体触媒に用いた環境調和型有機合成, 新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会・高選択性反応分科会 講演会, 平成23年12月1日, 新化学技術推進協会 (JACI)
6. 清水研一, 自己再生型Ag系燃焼触媒の発見と白金代替触媒の設計を指向した基礎研究, 東京工業大学 資源化学研究所講演, 平成23年11月14日, 東京工業大学
7. Kenichi Shimizu, "Heterogeneous catalysis of Ag nanoclusters for green synthesis", 14th Asian Chemical Congress, 5-8 September 2011, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand
8. Kenichi Shimizu, "Heterogeneous catalysis of Ag nanoclusters for green synthesis", 14ACC-Cambodia Satellite Meeting, 3-5 September 2011, Sofitel Angkor Hotel, SiemReap, Cambodia

9. 清水研一, 担持銀クラスター触媒による環境調和型有機合成, 第5回工業触媒研究会研修会平成23年6月10日, 和光純薬工業湯河原研修所
10. 清水研一, 若手研究者による講演, 触媒学会産学交流サロン, 平成22年12月3日, 中央大学駿河台記念館
11. 清水研一, 有機合成用銀触媒設計のための作業仮説, 第7回触媒相模セミナー, 平成22年11月18日, 公益財団法人相模中央化学研究所
12. 清水研一, 銀クラスター触媒による脱硝および環境調和型有機合成反応に関する研究, 第106回触媒討論会 1 A07 (依頼講演), 平成22年9月15日, 山梨大学
13. Kenichi Shimizu, Yuji Miyamoto, Atsushi Satsuma, Size- and Support-Dependent Silver Cluster Catalysis for Selective Hydrogenation of Nitroaromatics, The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis, July 18-23, 2010, Sapporo Convention Center
14. 清水研一, 銀触媒による環境調和型有機合成における触媒設計の考え方, 平成22年度第1回キャタリストクラブ例会 (講演会) 平成22年5月7日, 大阪科学技術センター

[その他]

ホームページ等

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

清水 研一 (SHIMIZU KEN-ICHI)
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
研究者番号: 60324000

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし