

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560930

研究課題名(和文) 新型多次元細孔ゼオライトの環境調和型酸化触媒への展開

研究課題名(英文) Development of a new zeolite catalyst with multi-dimensional pore system toward environmentally benign oxidation catalyst

研究代表者

窪田 好浩 (Kubota, Yoshihiro)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：30283279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：新型ゼオライトYNU-2およびその前駆体YNU-2Pの欠損部位を足がかりにしたTiの導入と高性能なフェノール酸化触媒への展開を主要目的とした。種々検討の結果、Ti導入温度・時間は250℃・24h、水蒸気分圧は10kPaの時にTiの導入が効率よく起こることが判明した。この知見に基づきTi-YNU-2の触媒性能の向上を図った結果、触媒性能の着実な向上に成功し、高い活性(収率74%)と立体選択性(パラ選択率92%)、極めて高い触媒回転数(TON 923)を実現した。さらに、擬in-situ UV-vis測定により、活性点の局所構造と触媒性能の相関をも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：YNU-2P, a highly crystalline composite of organic structure-directing agent (OSDA) and pure-silica MSE precursor, was synthesized by steam-assisted crystallization (SAC), a form of dry-gel conversion (DGC). The presence of a significant quantity of site defects in the YNU-2P caused the collapse of the MSE framework during calcination, and the defects were partially filled with Si by steaming, thus stabilizing the MSE framework as the microporous pure-silica material YNU-2. The remaining site defects allow atom insertion into the framework. After optimizing the conditions for steaming and vapor phase TiCl₄ treatments, the efficient introduction of Ti into the framework was accomplished to give the new microporous titanosilicate Ti-YNU-2. This material proved to be a high-performance catalyst, exhibiting remarkably enhanced performance compared to Ti-MCM-68, a material already known to show superior performance to TS-1, during phenol oxidation using H₂O₂ as an oxidant.

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：チタノシリケート Ti-YNU-2触媒 フェノール酸化 過酸化水素 スチーミング

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトをはじめとするマイクロポーラス結晶はその結晶性を武器に、メソ多孔体などの隆盛にも関わらず活躍の場を失っていない。例えば触媒用途としては、石油精製の中で重要な役割を果たしている流動接触分解(FCC)プロセスのうち多くの場合、三次元・大細孔(=12員環)のY型ゼオライトを基本とする触媒系がすでに50年近くもの長期間用いられており、ゼオライト類の有用性は疑う余地が無い。原油や残油の重質化への対応や、ファインケミカルズ合成触媒としての用途拡大のために、「多次元大細孔ゼオライト」の重要性はますます高まるものと考えられる。従来技術に加えて新たなブレークスルーの可能性があるとすれば、新規構造の創製・新しい構造修飾法の開発のいずれかもしくは両方による新機能の創生と考えられる。

応用性の高いゼオライトの新規構造としては、「多次元かつ大細孔(=12員環)以上で疎水性・熱安定性が高いもの」が挙げられる。多次元の高シリカゼオライトはこれに当てはまるが、このような物質を合成するために有機の構造規定剤の使用が有効である。Zonesらは1980年代前半から現在までに、複雑な構造の第四級アンモニウム系化合物を構造規定剤として、多くの新規ゼオライトを生み出している(例えば*J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 263)。複雑な構造の構造規定剤は応用の障害ともなり、敬遠されがちであるが、ものづくりの「きっかけ」としては大いに価値がある。因みに窪田は、有機の構造規定剤を駆使して12員環1次元細孔の新規骨格を創製しGUS-1(GON)と名づけたが、これは日本の研究機関で合成された新規骨格で最初の例である(*Chem. Commun.*, **2000**, 2363)。ごく最近では、これまで有機物を用いなければ合成不可能であったいくつかの有用ゼオライトが有機物無しで合成可能な事例が出始めた。我々も別提案でそのようなアプローチを並行して行うが、その際も種結晶を安定供給するには、有機の構造規定剤の研究は当面維持されなければならない。

ところで我々はごく最近、新しい構造規定剤と、乾燥ゲル法という手法を組み合わせ、新しいタイプの多次元細孔をもつゼオライト前駆体(YNU-2P)を得た(特開2008-63195)。これまでの検討によりYNU-2Pは、(i)12員環と10員環が交差したMCM-68類似の高シリカゼオライト前駆体であることと(ii)欠陥が非常に多いことがわかっている。欠陥の多さ故に焼成すると構造が崩壊するが、シリル化によりケイ素を後から導入すると焼成後も構造が保たれるようになり、多孔体YNU-2に導ける(図1の一部および*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1042)。 (iii)さらに条件を選べば、ケイ素の内部移動により欠陥が修復されることもわかっている(*J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 19641)。この挙動は、欠陥部位への各種元素の導入が可能であることを示唆して

おり、チタノシリケート等をはじめとするメタロシリケートとしての展開が大いに期待される。これまでに行ってきた構造要素、特に欠陥部位の精密解析の結果に基づき、「固有の物性に逆らわない構造修飾」による新規触媒開発の機が熟したと考えられるため、本申請を行うに至った。

2. 研究の目的

これまでの精密構造解析で明らかとなった新規結晶構造の空間群、各原子の精密な座標、構造規定剤の位置、欠陥・欠損部位の性質を考慮し、Tiなどの金属元素を欠陥部位に導入するいわゆる「ポスト合成法」を試みる。得られたメタロシリケート YNU-2 の物性と酸化触媒性能(主として芳香環のヒドロキシ化; 酸化剤は環境負荷の小さい過酸化水素)との相関を明らかにする。

合成と構造解析を荷車の両輪としてこれまでに得た基盤的な知見に基づき、今度は触媒反応として有用かつチャレンジングな課題に取り組む。例えば、過酸化水素(副生物が水のため環境負荷が小さい)を酸化剤とするフェノール等の芳香族化合物の酸化プロセスにおいて、高性能なチタノシリケート触媒が求められている。有効な既存触媒であるTS-1(MFIトポロジー)は水熱合成法で調製されるが、Ti原料の種類や混合手順、水熱合成温度などの合成パラメーターの影響を受けて、一定の性能をもつ酸化触媒を再現よく得ることが難しい。これに対し、本研究では「ポスト合成法」と呼ばれる手法を用いて、触媒活性点となるTiをゼオライト骨格に後から導入することで、均質な酸化触媒を再現よく調製できる。具体的には欠損部位をコントロールした新規多孔体YNU-2に対し、 $TiCl_4$ 蒸気によるTi導入処理を施すことで、ゼオライト骨格にTi単核種を導入しTi-YNU-2を得る。YNU-2には酸素12員環マイクロ孔があるので、 $TiCl_4$ がこのマイクロ孔を通じて結晶内部まで拡散でき、高分散にTi導入が可能である。一方、TS-1と骨格が共通のMFI型ゼオライトでは $TiCl_4$ よりも小さな10員環マイクロ孔しかないので、 $TiCl_4$ による結晶内部へのTi導入は困難である。このようにYNU-2のマイクロ孔の特質を活かしてTi修飾を行う点に独創性があり、既存のものに対する新規性・優位性を示すことができる。

3. 研究の方法

(1) 実験計画

高い酸化活性および選択性が期待されるTi-YNU-2を初めて得るための試みをまず行う。その上で(1)YNU-2へのTi導入量のさらなる増加、(2)Ti-YNU-2の疎水性向上、を目指す。この2つの目標の実現には「Ti導入時」および「焼成時」の[温度]と[雰囲気]が重要なファクターであると考えている。本研究ではそれぞれの温度やガス雰囲気を制御することで、Ti-YNU-2の触媒性能の向上を目指す。

具体的な内容として、我々がすでに確立した方法でYNU-2の合成を行う。その際、原料組成比、合成温度、合成時間、pH、添加物、焼成温度・時間等の検討を行い、焼成前後のゼオライト骨格構造の規則性および焼成サンプルの細孔の状態などを確認する。純度・結晶性および安定性が高く、触媒調製に適するサンプルを得る。

次いで、

(a) YNU-2の欠損部位の量を制御するためのシリル化条件の検討、スチーミング条件の検討、酸処理時の「酸濃度」「酸処理温度」「酸処理時間」の検討など；

(b) YNU-2のTiCl₄処理時の「処理温度」「処理時間」「TiCl₄濃度」の検討など；

(c) Ti-YNU-2の焼成処理時の「焼成温度」「焼成温度」「ガス雰囲気（特に水分量）」の検討などを行う。

各条件で調製した Ti-YNU-2 を酸化触媒として、Scheme 1 に示されるフェノールの酸化反応を実施してその性能を調べる。当初、具体的な達成目標としては、

(A) Ti-MCM-68 の Si/Ti 比、70

(B) 二価フェノールの収率、80%以上

(C) パラ体/オルト体の生成比率、4.0 以上

(D) 過酸化水素の有効利用率、80%以上

を想定している。ただし(B)~(D)については既存の触媒で最適化した条件で実施することを前提としたものである。

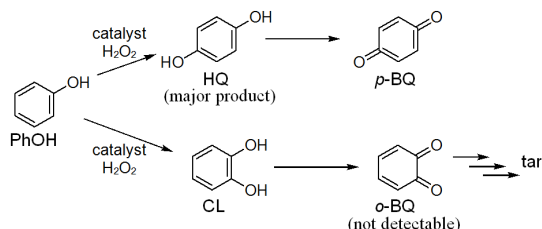
(2) 触媒調製

シリカ源 (fumed SiO₂), R²⁺(OH)₂, NaOH, H₂O を混合し、室温で3時間攪拌後、90°C で乾燥させて dry-gel を得た。出発ゲル組成は 1.0 SiO₂ · 0.1 R²⁺(OH)₂ · 0.15 NaOH とした。得られた dry-gel と水を互いに接触しないようオートクレーブに仕込み、160°C で5日間加熱することで、前駆体[Si]-YNU-2P を得た。[Si]-YNU-2P に対して分圧 *p* kPa (*p* = 10, 30, 50) の水蒸気を含んだ Ar ガスを 40 mL/min で流通させながら、*t* °C (*t* = 250, 300) で24時間スチーミングを行った。これを空气中 450°C で3時間焼成し [Si]-YNU-2_ST(*t*, *p*) を

得た。次いで TiCl₄/Ar を 500°C で1時間流通させて Ti を導入し [Ti]-YNU-2 触媒を得た。

(3) 反応

フェノールに 31wt% H₂O₂ aq. と得られた触媒を加え、耐圧容器中 100°C で10分間反応させた。反応後、反応液をアセチル化処理し GC で分析した。未反応の H₂O₂ はヨウ素滴定により定量した。



Scheme 1

Assumed reaction pathways of phenol oxidation with H₂O₂ over a titanasilicate catalyst

4. 研究成果

(1) スチーミングによる骨格構造の安定化とフェノールの酸化触媒性能

それぞれのスチーミング条件で得られた [Ti]-YNU-2 の性能を検討した (Table 1)。処理温度 250°C、水蒸気分圧 10 kPa のスチーミングで得られた [Ti]-YNU-2 がフェノールの酸化において TON 923、パラ選択率 92% と特に高い値を示した。また、スチーミング条件を厳しくするほど触媒活性およびパラ選択率は低下する傾向が見られた。250 または 300°C のスチーミングで得られた [Si]-YNU-2_ST(*t*, *p*) の窒素吸脱着等温線では、水蒸気分圧を 30 kPa ないし 50 kPa のように高くした一部の試料について、相対圧 0.4 ~ 0.9 の範囲でヒステリシスループが明瞭に現れ、メソ孔の存在が強く示唆された。スチーミング条件を厳しくすることで、Si migration が活発化し、メソ孔の形成に至ったと考えられる。²⁹Si MAS NMR では、スチーミング温度や水蒸気分圧の上昇に伴う Q³/(Q³+Q⁴) 比の減少傾向および Q⁴ ピークの僅かな先鋭化

Table 1 Oxidation of phenol with H₂O₂ over various titanasilicate catalyst^a

entry	catalyst	steaming conditions		Ti-content ^b /mmol (g-cat.) ⁻¹	TON ^c	yield (%) ^d				para-sel. ^e (%)	H ₂ O ₂	
		<i>t</i> /°C	<i>p</i> /kPa			total	HQ	CL	<i>p</i> -BQ		conv. (%)	eff. (%) ^f
1	Ti-YNU-2(250, 10)	250	10	0.18	923	74.3	58.4	6.1	9.8	92	89.4	83.2
2	Ti-YNU-2(250, 30)	250	30	0.16	786	59.2	45.2	7.4	6.7	88	82.9	71.5
3	Ti-YNU-2(250, 50)	250	50	1.16	704	53.0	38.4	6.5	8.1	88	90.3	58.7
4	Ti-YNU-2(300, 10)	300	10	0.2	444	42.2	27.5	4.6	10.1	89	67.8	62.2
5	Ti-YNU-2(300, 30)	300	30	0.1	127	5.7	2.6	1.4	1.7	76	20.1	28.2
6	Ti-YNU-2(300, 50)	300	50	0.07	118	4.1	1.5	1.0	1.7	76	14.2	29.1
7	Ti-MCM-68-cal	-	-	0.25	272	32.3	22.2	8.3	1.8	74	63.3	51.1
8	Ti-MCM-68	-	-	0.25	150	17.1	11.1	5.5	0.5	68	34.0	50.1
9	TS-1	-	-	0.36	50	8.4	4.7	3.7	0.0	56	25.2	33.4

a. Reaction conditions: phenol (PhOH), 21.25 mmol; catalyst, 40 mg; H₂O₂, 4.25 mmol; temperature, 100°C; time, 10 min. b. Determined by ICP analysis. c. Turnover number (moles of [hydroquinone (HQ) + catechol (CL) + *p*-benzoquinone (*p*-BQ)] per mole of Ti site). d. Product yields based on added H₂O₂ after exhaustive acetylation of the products with excess (CH₃CO)₂O-K₂CO₃; the derivatized products were analyzed by GC (0.25 mm × 30 m × 1.00 μm DB-1 column, internal standard: anisole, detector:FID). e. Selectivity to *para*-isomers of dihydroxybenzenes and quinones (moles of [HQ + *p*-BQ] per moles of [HQ + CL + *p*-BQ]). f. Efficiency of H₂O₂ utilization (moles of [HQ + CL + *p*-BQ] per mole of H₂O₂ converted).

がみられ、欠損の減少と骨格の規則性向上による安定化が示唆された。以上の結果から、[Si]-YNU-2P のスチーミング条件によって、後に Ti が導入される欠損サイトやその分布が異なり、触媒性能に影響したものと推測する。

(2) [Ti]-YNU-2 の Ti の配位環境の観測

スチーミング条件を厳しくするほど触媒性能は低下したものの、[Ti]-MCM-68 をはじめとするその他のチタノシリケートと比較しても、多くの場合で[Ti]-YNU-2 は優れた触媒性能を示した (Table 1)。その原因を探るため、スチーミング温度 250°C、水蒸気分圧 10 kPa で得られた[Ti]-YNU-2 と[Ti]-MCM-68、TS-1 の UV-vis スペクトルを比較した (Figs. 1 and 2)。400°C、2 時間真空加熱をしたのち UV-vis 測定を行うと、いずれのチタノシリケートにおいても 210 nm 付近に 4 配位 Ti 種に帰属されるピークが観測された。しかし、[Ti]-YNU-2 については 210 nm に加えて 250 nm 付近にもピークがみられた (Fig. 1)。また、それぞれのチタノシリケートに 31 wt% H₂O₂ aq を添加した系での *in situ* UV-vis 測定では、4 配位 Ti 種や 5, 6 配位 Ti 種由来のピークとともに、300~380 nm 付近にも吸収が観測された (Fig. 2)。これは、H₂O や H₂O₂ が Ti に配位したものであると推測される。それぞれの UV ピークの相対的な強度を比較すると H₂O、H₂O₂ 存在下で[Ti]-YNU-2 は、[Ti]-MCM-68 や TS-1 と比較して長波長領域 (>300 nm) のピーク強度に特徴がみられた。骨格に導入された Ti が反応系内で活性なモードとなりやすい局所的な構造要因を有することなどが原因となり、[Ti]-YNU-2 が特に優れた酸化触媒能を発現したと推測している。

当初目標の(B) 二価フェノールの収率 80% 以上は達成できていないが、これに迫る値は得られており、その他の目標値はすべて達成できているので、本研究自体の達成度は高い。

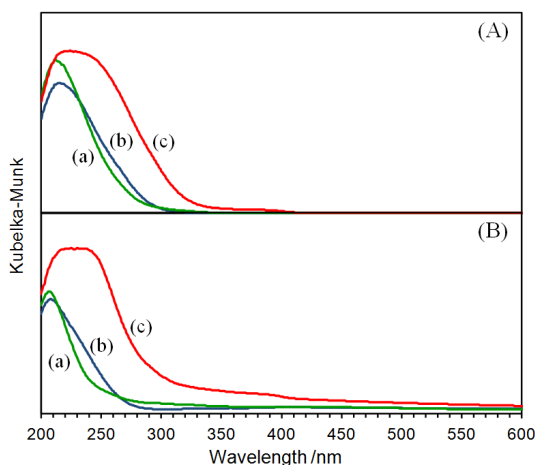


Figure 1

DR UV-vis spectra of various titanasilicate catalysts (A) before and (B) after evacuation taken by using a pseudo-in situ cell. Samples are (a) TS-1, (b) Ti-MCM-68, and (c) Ti-YNU-2. Evacuation was carried out at 400°C for 2 h.

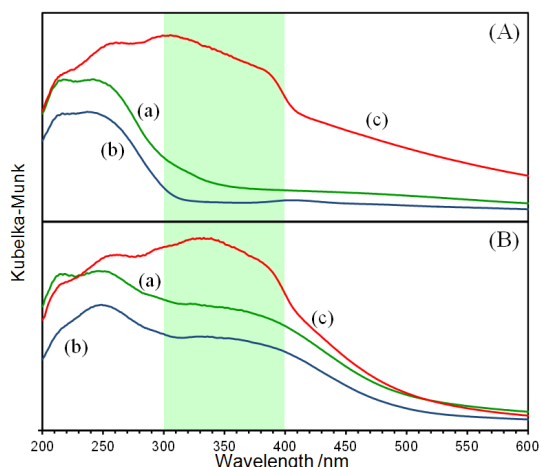


Figure 2.

DR UV-vis spectra of various titanasilicate catalysts taken by using a pseudo-in situ cell after addition of (A) H₂O or (B) 30% aqueous solution of H₂O₂ to the evacuated samples as in Figure 2B. Samples are (a) TS-1, (b) Ti-MCM-68, and (c) Ti-YNU-2.

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 5 件)

Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda, T. Okubo, Effective Fabrication of Catalysts from Large-Pore, Multidimensional Zeolites Synthesized without Using Organic Structure-Directing Agents, *Chemistry of Materials*, 査読有 26, 2014, 1250-1259.

Y. Kubota, S. Inagaki, K. Takechi, Hexane cracking catalyzed by MSE-type zeolite as a solid acid catalyst, *Catalysis Today*, 査読有 226, 2014, 109-116.

S. Inagaki, Y. Tsuboi, Y. Nishita, T. Syahylah, T. Wakihara Y. Kubota, Rapid synthesis of an Al-rich MSE-type zeolite via the hydrothermal conversion of an FAU-type zeolite, *Chemistry- A European Journal*, 査読有 19, 2013, 7780-7786.

S. Inagaki, I. Kawamura, Y. Sasaki, K. Yoshida, Y. Kubota, A. Naito, Drastic sensitivity enhancement in ²⁹Si MAS NMR of zeolites and mesoporous silica materials by paramagnetic doping of Cu²⁺, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有 15, 2013, 13523-13531.

K. Sato, T. Wakihara, S. Kohara, J. Tatami, S. Inagaki, Y. Kubota, K. Komeya, T. Meguro, Effect of the atomic arrangement of amorphized zeolite on the recrystallization behavior to crystalline zeolite, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有 119, 2011, 605-608.

〔学会発表〕(計 22 件)

Y. Kubota, S. Inagaki, Influence of synthetic method on the catalytic performance of MSE-type zeolite, The 247th ACS National Meeting, 2014年3月17日, Dallas Convention Center

佐々木麻希子, MSE型チタノシリケートを触媒としたフェノールの過酸化水素酸化, 第29回ゼオライト研究発表会, 2013年11月27日, 東北大学(仙台)

間宮康太, フェノール酸化における酸素12員環ミクロ孔を有するチタノシリケート触媒の細孔構造の影響, 第29回ゼオライト研究発表会, 2013年11月27日, 東北大学(仙台)

佐々木麻希子, [Ti]-YNU-2調製過程におけるスチーミング処理とフェノールの酸化触媒性能, 第112回触媒討論会, 2013年9月20日, 秋田大学(秋田)

稲垣怜史, Ti-MCM-68を触媒としたフェノールの過酸化水素酸化でのヒドロキノンの選択生成, 第112回触媒討論会, 2013年9月18日, 秋田大学(秋田)

S. Inagaki, Selective formation of hydroquinone in the phenol oxidation with H₂O₂ over Ti-MCM-68 zeolite catalyst, 17th International Zeolite Conference (IZC17), 2013年7月18日, Moscow

Y. Kubota, Synthesis of MSE-type zeolite without using organic structure-directing agent and its catalytic application, 17th International Zeolite Conference (IZC17), 2013年7月12日, Moscow

S. Inagaki, Effect of additives on the phenol oxidation with hydrogen peroxide over Ti-MCM-68 catalyst, 2013年5月30日, 東工大蔵前会館(東京)

佐々木麻希子, スチーミング処理によるYNU-2ゼオライトの骨格構造の安定化, 第28回ゼオライト研究発表会, 2012年11月30日, タワーホール船堀(東京)

坪井靖之, Al含量の多いMSE型ゼオライトの新規合成法, 第28回ゼオライト研究発表会, 2012年11月29日, タワーホール船堀(東京)

Y. Kubota, Catalyst Preparation from Highly Defective Zeolite Precursor YNU-2P, 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials-2012 (ICEAN-2012), 2012年10月25日, Mercure

Hotel, Brisbane

佐々木麻希子, MSE型チタノシリケートTi-YNU-2の酸化触媒性能とTiの配位環境, 第110回触媒討論会, 2012年9月25日, 九州大学(福岡)

坪井靖之, Ti-MCM-68を触媒としたフェノール酸化における溶媒添加におけるパラ選択率の向上, 第110回触媒討論会, 2012年9月25日, 九州大学伊都キャンパス(福岡)

Y. Kubota, Stabilization and dealumination of beta zeolite that is synthesized without organic structure-directing agent, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2012), 2012年7月30日, (広島)

S. Inagaki, Catalytic performance of Ti-YNU-2 with an MSE topology in the phenol oxidation with H₂O₂, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2012), 2012年7月30日, (広島)

Y. Kubota, On the Stabilization of Some Defective Zeolites, Pre-symposium of ZMPC2012, Recent Progress in Zeolite Synthesis, 2012年7月27日, Coop Inn Kyoto(京都)

佐々木麻希子, チタン含有ゼオライト[Ti]-YNU-2の合成と酸化触媒性能, 第1回JACI/GSCシンポジウム(第12回GSCシンポジウム), 2012年6月13日, ベルサール神田(東京)

坪井靖之, Ti-MCM-68触媒を用いたフェノール酸化における溶媒添加の影響, 第27回ゼオライト研究発表会, 2011年12月2日, 関西大学(大阪)

佐藤裕哉, [Ti]-YNU-2ゼオライト触媒の調製過程におけるスチーミングの影響, 第27回ゼオライト研究発表会, 2011年12月1日, 関西大学(大阪)

坪井靖之, 脱アルミニウムしたMCM-68のミクロ孔内への選択的Ti導入, 第108回触媒討論会, 2011年9月22日, 北見工業大学(北見)

①佐藤裕哉, フェノール酸化における[Ti]-YNU-2の触媒特性, 第108回触媒討論会, 2011年9月22日, 北見工業大学(北見)

②Y. Kubota, Synthesis of YNU-2 Zeolite and Si Migration in The Framework, Joint Conference of 5th International

Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC5) and 2nd International Conference on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMD12), 2011年6月23日, Mielparque-Yokohama (横浜)

〔図書〕(計 2 件)

著者名：窪田好浩 他
出版社：技術情報協会
書名：触媒の設計・反応制御事例集
発行年：2013年
総ページ数：827頁

著者名：窪田好浩 他
出版社：NTS
書名：触媒調製ハンドブック
発行年：2011年
総ページ数：804頁

〔産業財産権〕
出願状況(計3件)

名称：ゼオライト及びその製造方法並びにパラフィンの接触分解触媒
発明者：窪田好浩, 稲垣怜史, 小松来太, 板橋慶治, 大久保達也, 稗田豊彦
権利者：日本化学工業, 横浜国立大学, 東京大学
種類：特許出願
番号：2013-184816
出願年月日：2013年9月6日
国内外の別：国内

名称：ゼオライト及びその製造方法並びにパラフィンの接触分解触媒
発明者：窪田好浩, 稲垣怜史, 小松来太, 板橋慶治, 大久保達也, 稗田豊彦
権利者：横浜国立大学
種類：特許出願
番号：2012-255811
出願年月日：2012年11月22日
国内外の別：国内

名称：ベータ型ゼオライトの製造方法
発明者：窪田好浩, 稲垣怜史, 小松来太, 板橋慶治, 大久保達也
権利者：日本化学工業, 横浜国立大学, 東京大学
種類：特許出願

番号：2011-258328
出願年月日：2011年11月25日
国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.kubota.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

窪田 好浩 (KUBOTA YOSHIHIRO)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号：30283279

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：