科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 28 年 5 月 28 日現在

機関番号: 14301

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2013~2015

課題番号: 25289285

研究課題名(和文)太陽光とメタンを用いた水素製造のための高品質微結晶光触媒の高度精密設計

研究課題名(英文) Design of highly active crystal photocatalysts for photocatalytic steam reforming

of methane to produce hydrogen

研究代表者

吉田 寿雄 (Yoshida, Hisao)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・教授

研究者番号:80273267

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文):太陽光を用いて,常温でメタンと水から水素を取り出す光触媒反応(常温メタン水蒸気反応)のための高活性な光触媒の開発するために,高品質な結晶からなる光触媒の開発を試みた.結晶を得られやすい方法として知られる溶融塩法を採用し,チタン酸塩やタンタル酸塩の微結晶を合成し,助触媒として白金を添加して光触媒を調製し,光触媒の構造と光触媒活性との相関を検討した.その結果,従来の固相反応法によるものよりも高活性な光触媒を得ることに成功した.また,多結晶体を構成する最小単位の単結晶である結晶子が大きな方がより高活性であるという相関関係を見出し,今後の光触媒を設計するうえでの大きな指針を得ることに成功した.

研究成果の概要(英文): In order to develop highly active photocatalysts for photocatalytic steam reforming of methane at low temperature, we examined to prepare some kinds of photocatalysts consisting of crystals such as titanates and tantalates. We employed a molten salt method, which is known as a good method to synthesize crystals, to prepare the photocatalysts with crystals and evaluate the photocatalytic activity and discuss the relationship between them. As a result, we successfully prepared photocatalysts having higher activity. In addition, we clarified a clear relationship between the crystallites size and the photocatalytic activity, which will widely contribute to the development of photocatalysis preparation in many reactions.

研究分野: 触媒化学・光触媒化学

キーワード: 光触媒 結晶 融剤法 フラックス メタン 水素 水

1.研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現のためには、再生可能な資源と自然エネルギーを有効利用することが重要である.現在最も注目を集めている太陽エネルギーは理想的なエネルギー源であるが、そのままでは蓄積できないデメリットがあるので、水素等の高エネルギーな化学物質に変換することが望ましい.水素は使けいクリーンエネルギーであり、太陽エネルギーを使って水素を製造するプロセスの開発が切望されるところである.

光エネルギーにより水を分解し水素を得る技術は,本多・藤島効果(A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 1972, 37)の発見以来,太陽電池・光触媒等の分野において様々な角度から検討され続けている。この光触媒反応系内に有機物等の犠牲還元剤(電子供与剤)を共存させるとこれらは消費されるものの水素生成が容易になることは古くから知られており,活性炭や炭化水素(メタン以外),アルコール,炭水化物など,様々な犠牲還元剤が報告されてきた(T. Kawai and T. Sakata, Nature, 282, 1979, 283 など).

我々は以前から 、犠牲還元剤としてバイオ ガスの主成分であるメタンに着目した.メタ ンは最も安定な炭化水素であり, その化学的 変換には通常では高温での触媒変換が必要 であるが, 光触媒反応は熱力学的平衡を超え て進行する可能性を秘めておりその応用が 期待されている.我々は,白金添加酸化チタ ン光触媒に室温で光を照射しながらメタン と水蒸気を流通させると,式1の様に,メタ ンは水により二酸化炭素にまで完全酸化さ れ、同時にメタン及び水に含まれる水素原子 から継続的に水素分子が得られることを世 界で初めて見出し,光触媒的メタン水蒸気改 質反応 (Photocatalytic Steam Reforming of Methane, PSRM) と名付けた.(H. Yoshida, et al., Chem. Lett., 36, 2007, 430; J. Phys. Chem., 112, 2008, 5542, 特許公開 2005-230645).

$$CH_4 + 2 H_2O \xrightarrow{hv} CO_2 + 4 H_2$$
 (1)

本反応は光照射下で触媒的に長時間継続して進行する.式1は熱力学的に困難な反応($\Delta G^o_{298K}=113~{\rm kJ/mol}$)であり,すなわち光エネルギーを水素エネルギーに変換できることが特徴である.また,本反応ではメタンは消費されて二酸化炭素になるが,二酸化炭素は光合成により植物に取り込まれ,植物は成長しバイオマスとなり,バイオマスは嫌気性発酵によりメタンに変換可能であるので、メタンは再生可能な資源であると認識されている.したがって本反応は,大変に魅力的な反応である.

その後,白金添加ランタンドープタンタル酸ナトリウム光触媒(Pt/NaTaO₃:La)がより高活性であることを見出し(K. Shimura, *et*

al., J. Phys. Chem. C, **114**, 2010, 3493), 一般に 貴金属を助触媒として添加した半導体光触 媒が有効であろうという光触媒設計の作業 仮説を立てた.

この光触媒システムは ,メタンの化学ポテンシャルを利用するため ,水の光触媒的完全分解システムよりも高効率である . 現状の反応装置でも , Pt/NaTaO₃:La 光触媒を用いて水素発生速度 6.6 ml/h ,メタン転化率 0.6 %を記録し ,240-270nm の波長領域の光における量子収率は 30%と見積もられた . さらに ,熱力学的平衡を超えて本反応が進行することを確認できたので ,光触媒の最大の特徴を活かした反応系である .

本光触媒反応系は、現在研究されている光触媒システムと比較すれば十分優秀なグループに属するものの、まだまだ実用レベルには遠く、飛躍的な光触媒活性の向上が必要である。これまでに研究されてきた光触媒の多くが、酸化チタンなどの半導体微粒子では粒子にとに着目すると、微粒子光触媒では粒子形状・構造が制御されておらず、表面の酸化・還元サイトが近接しているため、無駄な逆反応や電子・正孔の再結合が頻発し活性を下げていると予想された。

2. 研究の目的

そこで本研究では 表面が特定の結晶面で 構成され酸化面・還元面を明白に区別できる ような高品質な微結晶を合成し,それぞれに 適した助触媒を添加した高度に構造制御さ れた光触媒(Fig. 1)を設計し高活性化を目指 すこととした.

本稿では、上述の白金添加ランタンドープタンタル酸ナトリウム光触媒($Pt/NaTaO_3:La$)を、、溶融塩法を用いて様々な条件で微結晶を調製し、その構造を解析し、光触媒活性との相関を整理し検討した結果を示す(A. Yamamoto、 et al.、Appl. Catal. A, DOI: 10.1016/j.apcata.2015.10.031). 溶融塩法(もしくは、融剤法、フラックス法ともいう)は、しばしば単結晶の合成にも使われる方法であり、近年、光触媒の研究にも利用されるようになってきた方法である.

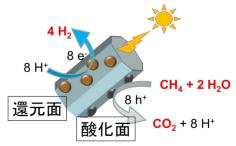


Fig. 1 Semiconductor crystal photocatalyst.

3. 実験方法

触媒の調製は,溶融塩法によって行った.

また比較のため,固相法を用いた試料も調製した.溶融塩として NaCl を用い,原料である Ta_2O_5 , La_2O_3 , Na_2CO_3 と共に Pt るつぼに加え,任意の保持温度で溶融加熱を行った. Na_2CO_3 と Ta_2O_5 は,モル比で 1:1,La 添加率は 0-5 mol%とした.溶融塩の量は以下の式 2 に従い溶質濃度 x が 5-100 mol%となるように設定した.

 $x \text{ mol}\% = (\text{NaTaO}_3)/(\text{NaTaO}_3 + \text{NaCl}) \times 100$ (2)

助触媒の Pt は,塩化白金酸を前駆体とし, 光析出法にて添加した.以降,試料名は,溶 融塩加熱の際の溶質濃度 (x mol%),保持温度 (T K), La添加率 (y mol%) と, Pt添加 率 ($z \mod \%$) を用いて $Pt(z)/NaTaO_3:La(x, T, y)$ と表記する. 調製した触媒のキャラクタリゼーションは, XRD (X 線回折法), 窒素吸着測定, UV-Vis DRS(拡散反射紫外可視分光法), XRF (X 線蛍光分析法), SEM (走査型電子顕微鏡)により行った.

光触媒反応には,固定床流通型反応装置を用いた.石英セル(50 mm × 20 mm × 1 mm)に触媒 0.5 g と石英砂 1.2 g を加え,反応ガス(25%CH₄,0.75%H₂O,Ar balance)を流速 50 mL min⁻¹で流通させた.光照射は 300 W Xe ランプを用いて行い,光量は 14 mW cm $^{-2}$ (245 ± 10 nm で測定)とした.生成物の同定・定量は,TCD-GC により行った.

Table 1. Physical and optical properties of the NaTaO₃:La samples prepared by the flux method and the photocatalytic activity.

Entry	T^{a}	Solute conc., x b	La do	oping, ol%)	(XRD) ^e	$D (SEM)^f$	$S_{ m BET}{}^g$	BG h	Pt loading, z	r ⁱ /
	/ K	(mol%)	added	$X_d^{\mathbf{R}}$ F	/ nm	/ nm	$/ m^2 g^{-1}$	/ eV	(wt%)	$\mu mol \; min^{-1}$
1	1073	70	1	_	_ j	_	_	_	0.2	0.12
2	1173	70	1	_	72	_	4.7	_	0.2	1.2
3	1273	70	1	_	69	_	3.5	_	0.2	1.4
4	1323	70	1	_	80	-	3.5	-	0.2	1.2
5	1373	70	1	_	77	-	2.0	-	0.2	1.3
6	1473	70	1	_	76	-	2.0	-	0.2	1.0
7	1273	5	2	1.9	54	195	5.2	-	0.03	0.60
8	1273	30	2	2.1	56	210	4.6	4.16	0.03	0.56
9	1273	50	2	2.2	62	160	5.0	4.16	0.03	0.78
10	1273	70	2	2.2	71	210	3.5	4.14	0.03	1.2
11	1273	90	2	2.0	68	216	2.4	4.13	0.03	1.1
12	1273	100	2	2.1	76	315	2.1	4.12	0.03	0.85
13	1273	70	0	_	84	733	0.92	4.10	0.03	0.22
14	1273	70	2	2.2^{k}	71 ^k	210^{k}	3.5^{k}	4.14^{k}	0	0.26
15	1273	30	0	_	88	-	0.5	4.06	0.03	0.02
16	1273	30	1	1.1	65	-	4.9	4.14	0.03	1.2
17	1273	30	5	4.6	50	_	5.5	4.15	0.03	0.55

^a Hold temperature during the preparation in the flux method, ^b Solute concentration in the flux. ^c Introduced amount in preparation. ^d Doping amount of La measured with XRF. ^e Average crystallite size of NaTaO₃:La calculated from a line width in the XRD patterns. ^f Average particle size of NaTaO₃:La estimated from the SEM images. Relative standard deviations were ca. 60 %. ^g Specific surface area calculated from the BET method. ^h Band gap determined by UV-vis adsorption spectra. ⁱ The hydrogen production rate was evaluated at 4 h later from the start of photoirradiation. ^j NaTaO₃ was not formed. ^k The same data as those in the entry 10.

4. 研究成果

(1) キャラクタリゼーション

XRF 測定により,各試料中の La ドープ率 を見積もった (Table 1). いずれの試料においても,加えた量の La が試料中に存在することが確認された.

溶融塩加熱時の保持温度を変えて調製した試料の XRD パターンを Fig. 2 に示す .1073 K での溶融塩加熱では,未反応の Ta_2O_5 由来の回折線が観察されたが,1173 K 以上の温度では, $NaTaO_3$ に由来する回折パターンのみが観察された.今回の溶融塩加熱条件においては,1173 K 以上の温度で溶融を行う必要があることがわかった.また,式 2 で定義した溶質濃度を変化させ,1273 K にて溶融塩加熱を行ったところ,いずれの条件においても, $NaTaO_3$ が単相で得られることを確認した.

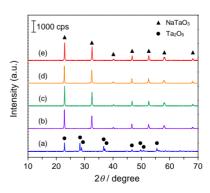


Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of the Pt(0.2)/NaTaO₃:La(70, *T*, 1) samples prepared by the flux method at various hold temperatures of (a) 1073, (b) 1173, (c) 1273, (d) 1373, and (e) 1473 K.

2 = 22.8 。付近の回折線の半値幅から Scherrer の式を用いて見積もった $NaTaO_3$ の結 晶子径を Table 1 に示す、保持温度を変化さ せても結晶子径に違いは見られなかった (Entries 2-6). 一方で, 溶質濃度が増加する につれて,結晶子径は増加し(Entries 7-12), 溶融塩を用いることなく調製した場合で最大 (76 nm)となった. また, La ドープ率を 0-5 mol%の範囲で増加させた場合,結晶子径は 88 nm から 55 nm と大きく減少した. La ドープによる結晶子径の低下は, 固相法により NaTaO₃:La を調製した場合でも報告されて おり (H. Kato, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2003, 3082), 溶融塩法で調製した場合においても同様の現象が観察されたことになる.

溶質濃度を変化させて調製した各触媒の紫外可視吸収スペクトルを測定し, Tauc プロットよりバンドギャップを算出した(Table 1). Entries 8, 15-17 から La を添加することにより, バンドギャップの増大が確認され,この傾向は固相法の場合で観察されたものと同様である(K. Shimura, et al., J. Phys. Chem. C, 114, 2010, 3493). また,溶融塩加熱の際の溶質濃度の増加に伴って,バンドギャップはわずかに減少した(Entries 7-12).

溶質の濃度を変化させた試料に対して SEM 観察を行った .溶融塩法を用いて調製し た試料 Fig. 3a-d では ,いずれも平坦な面を有 する立方体に近い形状の粒子が観察された. 一方で,溶融塩を用いなかった試料では,比 較的球状に近い粒子が観察された (Fig. 3e). また 溶質濃度を 70 mol%として La をドープ せずに調製した試料においては,溶融塩を用 いたにもかかわらず、丸みを帯びた粒子が観 察された (Fig. 3f). 以上の結果より, La を ドープした試料で,溶融塩加熱を行うことに より,平坦な面を有する立方体に近い形状の 粒子が得られることがわかった .SEM 像から 粒子サイズを見積もり、平均粒子径として Table 1 に示した. XRD の半値幅から計算し た結晶子径に比べて、SEM で観察された粒子 サイズが大きいことから、SEM で観察された 粒子は,複数の結晶子から構成されているこ とが示唆された.

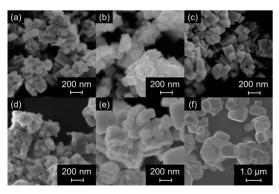


Fig. 3 SEM images of the NaTaO₃:La samples prepared by the flux method at various solute concentrations of (a) 5, (b) 30, (c) 70, (d) 90, and (e) 100 mol%, and (f) the NaTaO₃ sample without La doping.

(2) 光触媒活性評価

Pt(0.2)/NaTaO3:La(70, 1273, 1)を用い

た際の反応の経時変化を Fig. 4 に示す $.H_2$ および CO_2 の生成速度は反応時間に伴って徐々に向上し, やがてほぼ一定の速度となった . 反応開始から 210 分後における生成した CO_2 に対する H_2 の比は 3.8 であり、式 1 の化学量論比で反応が進行していることを確認した .

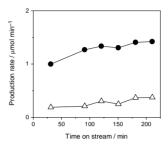


Fig. 4 Time course of the production rate of H₂ (closed circles) and CO₂ (open triangles) on the Pt(0.2)/NaTaO₃:La(70, 1273, 1) sample.

溶融塩加熱の際の保持温度を変化させた 場合の触媒活性を Fig. 5 に示す . 1073 K で調 製した試料は,それよりも高温で調製した試 料に比べて,著しく低活性であった.XRDの 結果 (Fig. 2) を考慮すると 1073 K で調製し た試料では、NaTaO3が十分に形成していない ために活性が低いものと考えられる.1173 K 以上で調製した試料では,活性に大きな違い は見られなかった. また La 量に対しては, 1 mol%で活性が最大となった (Fig. 5B). Pt の 添加率を変化させたところ, Pt 非添加の場合 では ,H2の生成速度は 0.26 μmol min-1 と低活 性であったが (Table 1, Entry 14), 0.03-0.2 wt%の Pt を添加することで,活性が飛躍的に 向上した. さらに添加率を1 wt%まで増やす と,活性は大幅に低下した(Fig. 5C).溶質 濃度を変化させた試料で活性調査を行った ところ,溶質濃度が70 mol%の際に最大の活 性が得られた (Fig. 5D). その時の活性は, 溶融塩を用いずに調製した溶質濃度 100 mol%の場合よりも高く、溶融塩を用いること で,不使用の場合よりも高い活性が得られる ことがわかった.

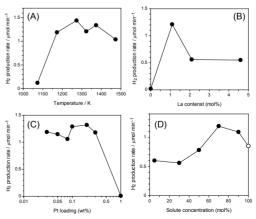


Fig. 5 Effect of (A) the hold temperature, (B) La content, (C) Pt loading and (D) solute concentration on the hydrogen production rate in the photocatalytic steam reforming of methane.

(3) 活性支配因子の検討

得られた構造・物性パラメータと光触媒活 性との相関を検討した.溶質濃度を変化させ た試料において,触媒活性を SEM から見積 もった粒子径や,バンドギャップに対してプ ロットを行ったが,相関は見られなかった. これらに対し,溶質濃度を変化させた試料の 場合では,XRDから見積もった結晶子径と触 媒活性との間に強い正の相関が見られた (Fig. 6,○).また La 量を変化させた試料 (△), および保持温度を変化させた試料 (□) をこ のプロットに追加しても,ある程度のばらつ きはあるものの概ね溶質濃度を変化させた 試料の傾向と一致した . 結晶子径が大きくな るにつれて触媒活性が向上した理由は,結晶 子径が大きくなることにより, 粒子の内部に 対する表面の割合が減少し , 表面での再結合 が抑制されたためであると考えられる. ある いは,結晶子が大きいと光を吸収する確率が 高くなり,多電子を必要とするであろう本反 応にとっては有利であるとも考察される。

一方で,フラックスを用いずに調製した試料()では,フラックスを用いて調製した同じ結晶子径の試料に比べて活性が低いこれを用いる。SEM像から,フラックスを用いたの間料では,立方体に近い粒子が得ったのでは,球形に近い粒子の方が観察活性である。また,フラックスを用いたである。また,フラックスを明いたである。また,のアルカリがことの調料ではる欠陥の生成を防ぐことの調りりの蒸発によったが,フラく生成し,活性が低った可能性が考えられる。

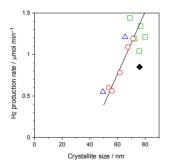


Fig. 6 Correlation between the hydrogen production rate and the crystallite size. Open circles: $Pt(0.03)/NaTaO_3$:La (x, 1273, 2), x = 5-90 mol%, open squares: $Pt(0.2)/NaTaO_3$:La (70, T, 1), T = 1173-1473 K, open triangles: $Pt(0.03)/NaTaO_3$:La (30, 1273, y), y = 1 and 5, and a closed diamond: $Pt(0.03)/NaTaO_3$:La (100, 1273, 2) photocatalysts prepared without the flux.

また, La をドープした試料では, 未ドープの試料に比べ, 飛躍的に高い活性が得られた(Fig. 5B). これは, La ドープによって光励起キャリアの寿命が長くなるためであると考えられる. 一方で, La 量を増やすにつれて結晶子径の減少も確認された. 今回の結果から

結晶子径の減少は活性低下を招くものと考えられる. すなわち,活性に対する La 添加効果として,キャリアの寿命の増加という正の効果と結晶子径の減少という負の効果が存在するため,La 量に対して山形の依存性を示すものと考えられる.

(4) まとめ

本研究では、溶融塩法を用いて様々な条件でランタンドープタンタル酸ナトリウム光触媒を調製し、白金を添加しメタンの低温水蒸気改質反応における活性評価を行った・中程度の溶質濃度、高温で溶融塩処理を行い、適度な量の La および Pt を添加した場合に最大の活性が得られた・調製した触媒の構造・物性と光触媒活性との間に強い正の相関関係が認められた・また、同程度の結晶子径と触媒活性との間に強い正の相関関係が認められた・家融塩を用いた試料では、不使用の試料と比較して高活性であったことから、溶融塩の存在により欠陥の少ない試料を合成可能であることが示唆された・

ここで得られた知見は,本反応系のみならず,多くの光触媒系に応用できる基礎的な知見であると期待される.

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 4 件)

A. Yamamoto, S. Mizuba, Y. Saeki, <u>H. Yoshida</u>, Platinum loaded sodium tantalate photocatalysts prepared by a flux method for photocatalytic steam reforming of methane, *Appl. Catal. A*, accepted.

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0926860X15302088 / DOI: 10.1016/j.apcata.2015.10.031, 查読有

H. Yoshida, L. Zhang, M. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, T. Sekito, S. Matsumoto, H. Hirata, Calcium titanate photocatalyst prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water, *Catal. Today*, 251 (2015) 132–139, http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs105 63-014-9165-z / DOI:

10.1016/j.cattod.2014.10.039, 查読有

K. Shimura, <u>H. Yoshida</u>, Semiconductor photocatalysts for non-oxidative coupling, dry reforming and steam reforming of methane, *Catal. Surv. Asia*, **18** (2014) 24–33. http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs105 63-014-9165-z / DOI: 10.1007/s10563-014-9165-z, 查読有

H. Yoshida, M. Takeuchi, M. Sato, L. Zhang, T.

Teshima, M. G. Chaskar, Potassium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for water splitting, Catal. Today, 232 (2014)158–164. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S092058611300521X / DOI:

10.1016/j.cattod.2013.10.046, 查読有

[学会発表](計 12 件)

K. Fujiwara, S. Mizuba, A. Yamamoto, H. Yoshida, Photocatalytic steam reforming of methane on calcium titanate, 日本化学会 第 96 春季年会,2016/3/24-27,同志社大学京田辺キ ャンパス

山本 旭,水場 翔大,佐伯 百合菜,吉田寿 雄,低温メタン水蒸気改質反応におけるタン タル酸ナトリウム光触媒の構造活性相関,第 117 回触媒討論会,2016/3/21-22,大阪府立大

Photocatalytic production of H. Yoshida, hydrogen and reduction of carbon dioxide with metal loaded semiconductor crystals, International Conference on 'Functional Materials **Eco-friendly** Smart Emerging (FESEM)', March 10-12, 2016, Yashwantrao Chavan Academy of Development Administration, Pune, India

水場 翔大,吉田 寿雄,チタン酸ナトリウム 光触媒によるメタン水蒸気改質,平成27年 度第2回キャタリストクラブ例会 2015/10/30, 関西大学

S. Mizuba, Y. Saeki, H. Yoshida, Photocatalytic Steam Reforming of Methane with Sodium Tantalate Prepared by a Flax Method, Photocatalysis 1,2015/09/03-04,東京理科大学

藤原 研司 ,水場 翔大 ,山本 旭 ,<u>吉田 寿雄</u> , チタン酸カルシウム光触媒を用いたメタン 水蒸気改質反応,第13回触媒化学ワークシ ョップ,2015/8/2-4,徳島大学およびともにと くぎんプラザ

水場 翔大, 佐伯 百合菜, 吉田 寿雄 メタン水蒸気改質のためのタンタル酸ナト リウム光触媒の高活性化,第115回触媒討論 会,2015/03/23-24,成蹊大学

水場 翔大, 佐伯 百合菜, 吉田 寿雄, 融剤 法による高活性タンタル酸ナトリウム光触 媒の調製,第24回キャラクタリゼーション 講習会, 2014/10/24, 香川大学

吉田 寿雄 , 光触媒的常温メタン水蒸気改質 第 114 回触媒討論会 ,2014/9/25-27 ,広島大学

水場 翔大, 佐伯 百合菜, 吉田 寿雄, フラ

ックス法により調製したタンタル酸ナトリ ウム光触媒によるメタン水蒸気改質,第 114 回触媒討論会,2014/9/25-27,広島大学

水場 翔大, 吉田 寿雄, フラックス法で調製 したタンタル酸ナトリウム光触媒によるメ タン水蒸気改質 第8回 触媒道場 2014/9/1-2, 北九州

水場 翔太, 佐伯 百合菜, 吉田 寿雄, フラ ックス法で調製したタンタル酸ナトリウム 光触媒を用いたメタンの水蒸気改質,第 12 回触媒化学ワークショップ,2014/8/3-5,福井 県国際交流会館

[図書](計 1 件)

K. Shimura, H. Yoshida, Hydrogen production from biomass derivatives over heterogeneous photocatalysts, in "Biomass for sustainable applications", (Eds.) S. Gaspard, M. C. Ncibi, Ch. 8, pp.335-365, Royal Society of Chemistry, (2013).

http://www.rsc.org/shop/books/2013/9781849736 008.asp / ISBN: 978-1-84973-600-8

[産業財産権]

- ○出願状況(計 0 件)
- ○取得状況(計 0 件)
- 6. 研究組織
- (1) 研究代表者

吉田 寿雄 (YOSHIDA, Hisao) 京都大学・大学院人間・環境学研究科

研究者番号:80273267

- (2) 研究分担者 なし
- (3) 連携研究者

吉田 朋子 (YOSHIDA, Tomoko) 大阪市立大学・複合先端研究機構・教授 研究者番号:90283415